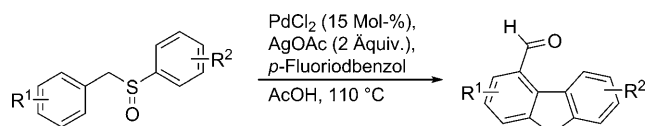


# C-H-Funktionalisierung

## Palladium-katalysierte, Sulfoxid-dirigierte doppelte C-H-Aktivierung zur Synthese von Dibenzothiophenen\*\*

Rajarshi Samanta und Andrey P. Antonchick\*

Die C-H-Funktionalisierung ist ein nachhaltiger und direkter Ansatz zur Synthese von komplexen Substanzen.<sup>[1]</sup> Eine Reihe praktikabler Methoden zur Bildung von C-C-, C-N- und C-O-Bindungen durch direkte C-H-Aktivierung unter Übergangsmetallkatalyse wurde entwickelt. Die Aktivierung der C(sp<sup>2</sup>)-H-Bindungen aromatischer Verbindungen öffnet den Zugang zu Schlüsselstrukturen von Naturstoffen, Arzneimitteln und Werkstoffen. Die doppelte C-H-Aktivierung ist eine anspruchsvolle und sehr ökonomische Methode, um C-C-Biarylbindungen zu bilden.<sup>[2,3]</sup> Nachteilig an den entwickelten Methoden sind jedoch ihre fehlende Selektivität bezüglich der substituierten Biarylprodukte sowie die Notwendigkeit, einen Kupplungspartner in hohem Überschuss einzusetzen. Um diese Probleme zu lösen, wurde eine Reihe von carbonylbasierten oder stickstoffhaltigen Funktionen als dirigierende Gruppen eingesetzt. Die Entwicklung effizienter Methoden zur Synthese komplexer Moleküle mithilfe von doppelter C-H-Aktivierung stellt eine große Herausforderung dar. Hier berichten wir über eine Palladium-katalysierte doppelte C-H-Aktivierung mit einer Sulfoxid-Funktion als einer neuen, spurlos entfernbaren, dirigierenden Gruppe. Außerdem stellen wir die Anwendung dieses Prozesses in einer hoch regioselektiven Reaktionskaskade unter Bildung mehrfach substituierter Dibenzothiophene vor (Schema 1).



**Schema 1.** Sulfoxid-dirigierte Synthese von Dibenzothiophenen.

Dibenzothiophen ist eine Schlüsselstruktur pharmazeutisch aktiver Verbindungen. Außerdem haben seine Derivate vielfältige Anwendungen als Farbstoffe, Agrochemikalien, Flüssigkristalle, photoaktive Verbindungen und leitfähige Polymere gefunden.<sup>[4,5]</sup> Mehrere direkte Synthesemethoden

wurden bisher publiziert.<sup>[6]</sup> Diese Methoden sind mehrstufig, erfordern halogenierte oder metallhaltige Verbindungen, sind weder atom- noch zeitökonomisch und nicht umweltverträglich. Die Anwendung von Übergangsmetallkatalysatoren wird durch den bekannten vergiftenden Effekt von Schwefel erschwert.<sup>[7,8]</sup> Daher ist die Entwicklung eines effizienten Zugangs zu diesen heterocyclischen Verbindungen erforderlich.

Die Reaktionsbedingungen wurden anhand der Modelltransformation von Sulfoxid **1a** (Tabelle 1) optimiert. Erste Versuche führten in Gegenwart von Pd(OAc)<sub>2</sub> und AgOAc

**Tabelle 1:** Optimierung der Reaktionsbedingungen.<sup>[a]</sup>

Nr.	Katalysator	Kat. [Mol-%]	Additiv	t [h]	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	25	–	20	18
2	Pd(OAc) <sub>2</sub>	25	NIS	16	< 20
3	Pd(OAc) <sub>2</sub>	25	PhI(OAc) <sub>2</sub> <sup>[c]</sup>	20	46
4	Pd(OAc) <sub>2</sub>	25	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	20	55
5	Pd(OAc) <sub>2</sub>	25	PhI	20	65
6	Pd(OAc) <sub>2</sub>	25	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	20	77
7	[PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]	25	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	20	62
8	[PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	25	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	20	45
9	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	25	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	20	< 15
10	PdCl <sub>2</sub>	25	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	20	78
11	PdI <sub>2</sub>	25	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	16	67
12	<b>PdCl<sub>2</sub></b>	<b>15</b>	<b>4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I</b>	<b>40</b>	<b>74</b>
13	PdCl <sub>2</sub>	10	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	90	66

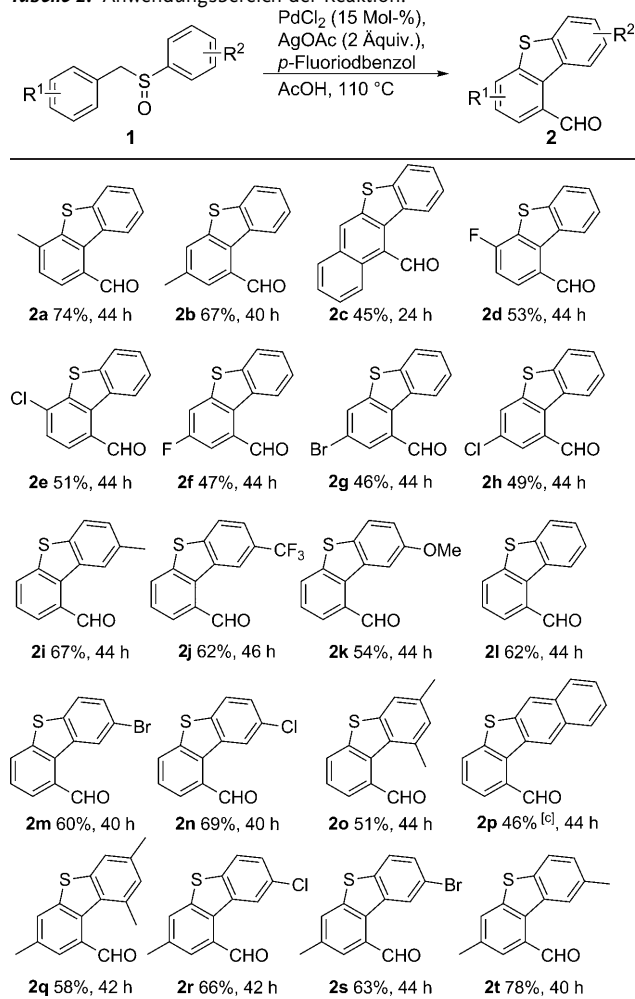
[a] Bedingungen: **1a** (0.2 mmol), Pd-Katalysator (0.03 mmol), AgOAc (0.4 mmol), Additiv (0.4 mmol) in AcOH (1 mL) bei 110 °C. NIS = N-Iodosuccinimid. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] 0.2 mmol Additiv eingesetzt.

zur stöchiometrischen Bildung von Dibenzothiophen **2a**, es wurde jedoch keine katalytische Aktivität von Pd<sup>II</sup> beobachtet (siehe die Hintergrundinformationen, Tabelle S1). Daher wurden in den folgenden Experimenten verschiedene andere Additive untersucht. Dabei fanden wir heraus, dass die Reaktion durch den Zusatz von Iodarenen unterstützt werden kann (Tabelle 1, Nr. 3–6). Die Anwendung von *p*-Fluoriodbenzol führte zum gewünschten Produkt in 77 % Ausbeute. Anschließend wurde der Einsatz verschiedener Katalysatoren und Oxidationsmittel untersucht. Schließlich waren wir in der Lage, die Menge an Pd<sup>II</sup>-Katalysator zu reduzieren und zu zeigen, dass verschiedene Ag<sup>+</sup>-Quellen in der Reaktion eingesetzt werden können (Tabelle S1).

[\*] Dr. R. Samanta, Dr. A. P. Antonchick  
Max-Planck-Institut für Molekulare Physiologie  
Abteilung Chemische Biologie  
Otto-Hahn-Straße 11, 44227 Dortmund (Deutschland)  
Fax: (+49) 231-133-2499  
E-Mail: andrey.antonchick@mpi-dortmund.mpg.de

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. H. Waldmann für seine großzügige Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100775> zu finden.

**Tabelle 2:** Anwendungsbereich der Reaktion.<sup>[a,b]</sup>


[a] Bedingungen: **2** (0.1 mmol), PdCl<sub>2</sub> (0.015 mmol), AgOAc (0.2 mmol), *para*-Fluoriodbenzol (0.2 mmol) in AcOH bei 110 °C in der angegebenen Zeit. [b] Angegeben wurde die Ausbeute nach der Isolierung. [c] Kombinierte Ausbeute (Mischung zweier Diastereomere im Verhältnis 10:1 gemäß <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Analyse; abgebildet ist das Hauptisomer).

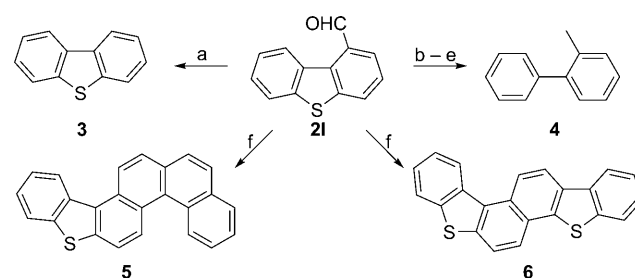
Unter diesen optimierten Bedingungen wurde der Anwendungsbereich der Reaktion untersucht (Tabelle 2). Eine große Auswahl von Sulfoxiden **1** wurde in der Reaktion eingesetzt, und die entsprechenden Produkte wurden in moderater bis guter Ausbeute mit ausgezeichneter Toleranz für funktionelle Gruppen isoliert.

Im Allgemeinen wurde beobachtet, dass Sulfoxide mit elektronenziehenden wie auch mit elektronenschiebenden Gruppen am Thiophenolteil mit guten Ausbeuten zu den Dibenzothiophenen reagierten (**2i–p** in Tabelle 2). Diese Transformationen erfolgten unproblematisch, wenn der Thiophenolteil der Sulfoxide in *meta*- und *para*-Position substituiert war, z. B. durch Halogen-, Alkyl-, Trifluormethyl- oder Methoxygruppen. Die Reaktionen von *ortho*-substituierten Verbindungen führten jedoch nur zu Spuren der Produkte. Dies wurde durch sterische Wechselwirkungen zwischen der Sulfoxidgruppe und dem *ortho*-Substituenten hervorgerufen. Ein Alkylsubstituent im Benzylteil des Sulfoxids

ergab gute Ausbeuten. Eine Reihe weiterer Substituenten in *meta*- oder *para*-Position wurde toleriert. Dabei wurden die Produkte in Ausbeuten von 45–74 % erhalten (Verbindungen **2a–h** in Tabelle 2). Auch eine *ortho*-Substitution im Benzylteil des Sulfoxids war unproblematisch für die Produktbildung (siehe Beispiel **2c** in Tabelle 2). Im Allgemeinen bieten Phenylbenzylsulfoxide mit substituierten elektronenreichen und -armen Phenyl- und Benzylgruppen einen Zugang zu den gewünschten Dibenzothiophenen.

Als wir den Anwendungsbereich der Reaktion um Substanzen mit Substitutionen in beiden Teilen des Sulfoxids erweiterten, waren wir in der Lage, die entsprechenden Dibenzothiophene in guten Ausbeuten zu isolieren (**2q–t** in Tabelle 2). Schließlich führten wir ein Experiment im größeren Maßstab mit 5 mmol Sulfoxid durch. Das Dibenzothiophen **2i** wurde in 67 % Ausbeute isoliert.

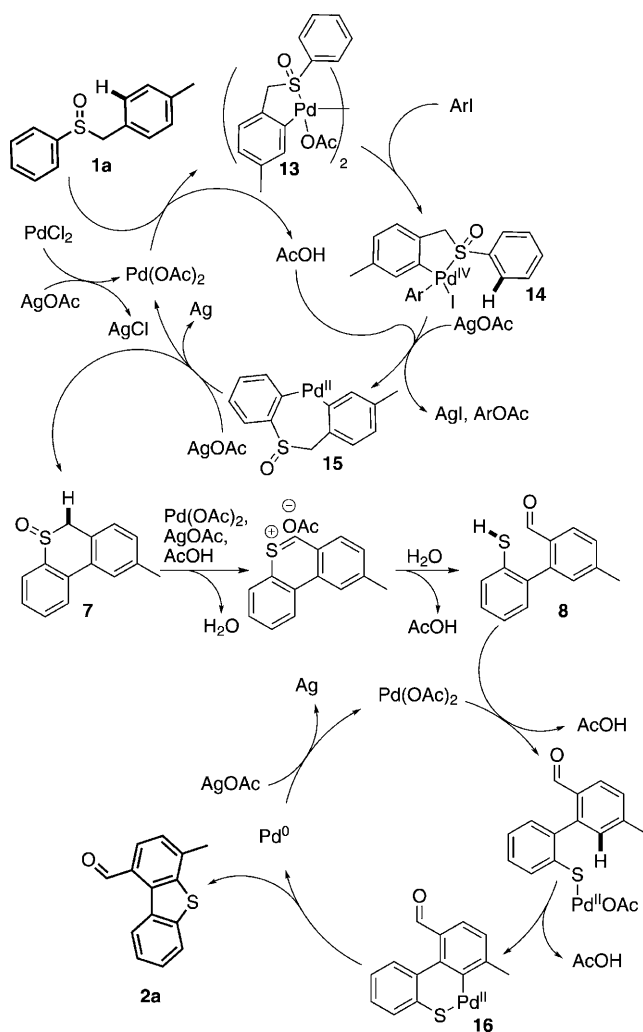
Um die Anwendbarkeit der neu entwickelten Reaktion weiter auszuloten, untersuchten wir einige Transformationen eines Dibenzothiophen-Produkts. Die Carbonylgruppe von **2i** wurde durch Umsetzung mit dem Wilkinson-Katalysator entfernt (Schema 2). 2-Methylbiphenyl (**4**) wurde durch Reduktion der Carbonyl- zur Methylgruppe und Desulfurierung erhalten. Weiterhin wurde das Dibenzothiophen **2i** in zwei Schritten in die polycyclischen aromatischen Verbindungen **5** und **6** umgewandelt, die zur Herstellung von organischen Transistoren verwendet werden.<sup>[9c]</sup>



**Schema 2.** Umwandlungen von Dibenzo[*b,d*]thiophen-1-carbaldehyd (**2i**). Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], Toluol, Rückfluss, 36 h, 68%; b) NaBH<sub>4</sub>, MeOH, 0 °C, 0.5 h, 90%; c) TsCl, Et<sub>3</sub>N, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 3 h; d) LiAlH<sub>4</sub>, THF, RT, 3 h, 65% in 2 Schritten; e) [Ni(cod)<sub>2</sub>], Bipy, LiAlH<sub>4</sub>, THF, 48 h, Rückfluss, 92%; f) siehe Lit. [9]. DMAP = 4-Dimethylaminopyridin, Bipy = 2,2'-Bipyridin.

Wir nehmen an, dass der erste Schritt im Mechanismus unserer Dibenzothiophen-Synthese eine doppelte C-H-Aktivierung von **1a** ist, die durch die Sulfoxidgruppe dirigiert wird und das cyclische Sulfoxid **7** ergibt (Schema 3). Die folgende Pummerer-Reaktion<sup>[10]</sup> führt zum Mercaptoaldehyd **8**. S-H- und C-H-Aktivierungen, gefolgt von der Bildung einer neuen C-S-Bindung, liefern das gewünschte Produkt **2a**.

Um die Rollen der Reagentien in der Reaktion zu untersuchen, wurde eine Reihe von Kontrollexperimenten durchgeführt. Interessanterweise findet die Pummerer-Umlagerung unter den Reaktionsbedingungen nur am cyclischen Sulfoxid **7** und nicht am Ausgangssulfoxid **1a** statt. Die Zugabe von bekannten Aktivatorn der Pummerer-Reaktion, wie Essigsäureanhydrid, führte zur selektiven Bildung von Thiophenol und Toluolaldehyd; Dibenzothiophen **2a** wurde



Schema 3. Möglicher Reaktionsmechanismus.

nur in Spuren gebildet. Erhitzen des cyclischen Sulfoxids **7** unter sauren Bedingungen ergab eine Mischung der Verbindungen **9** und **10** (siehe die Hintergrundinformationen, Schema S1), jedoch konnte die Bildung des gewünschten Produkts **21** aus **7** in Gegenwart von  $\text{Pd}^{\text{II}}$  und  $\text{AgOAc}$  in Essigsäure erreicht werden. Die Transformation verlief problemlos, und die Bildung von Intermediaten konnte nicht nachgewiesen werden. Für eine erfolgreiche Umsetzung sind sowohl  $\text{Pd}^{\text{II}}$  als auch  $\text{AgOAc}$  zwingend erforderlich; fehlte eine dieser Substanzen, so erfolgte keine Bildung von **21**. Bei der Umsetzung mit  $\text{AgOAc}$  wurde außer den Produkten **9** und **10** auch ein Disulfid als Resultat der Oxidation des Pummerer-Umlagerungsprodukts erhalten. Weiterhin führte die Umsetzung des cyclischen Sulfoxids **7** mit  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{AgOAc}$  in DMF zu einer deutlich niedrigeren Ausbeute an **21**. Der Zusatz von Aryliodiden zur Reaktionsmischung war nicht notwendig für die katalytische Aktivität von  $\text{PdCl}_2$ .

Danach konzentrierten wir uns auf die C-S-Verknüpfung durch die Aktivierung der S-H- und der C-H-Bindung unter Verwendung von 2-Mercaptobiphenyl (**11**) als Modells substrat (Schema S1). Die Bildung von Dibenzothiophen (**12**) wurde nicht beobachtet, wenn  $\text{Pd}^{\text{II}}$  in Essigsäure eingesetzt wurde.

Dagegen wurde das Produkt **12** in Gegenwart von  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  in Essigsäure ohne Zugabe von  $\text{AgOAc}$  aus **11** in 15 % Ausbeute gebildet. Die Zugabe von  $\text{AgOAc}$  führte zur Verstärkung der katalytischen Aktivität von  $\text{Pd}^0$  und  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . Die beste Ausbeute an **12** wurde durch Einsatz von  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{AgOAc}$  in Essigsäure erzielt (Schema S1). Die Zugabe von Aryliodiden führte zu einer geringeren Ausbeute an **12** und zur Bildung von Nebenprodukten durch S-Arylierung von **11**. Interessanterweise reagierte das Disulfid, das durch Oxidation von **11** gebildet wurde, unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur in Spuren zu **12**.

Basierend auf diesen Resultaten nehmen wir den folgenden Reaktionsverlauf an (Schema 3): Zuerst führt der elektrophile Angriff von  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , dirigiert durch die Sulfoxid-Funktion, zur Bildung der zweikernigen Spezies **13**. Die folgende oxidative Addition von Aryliodid ergibt den Komplex **14**, der erst eine reduktive Eliminierung und dann die nächste C-H-Aktivierung eingeht, wodurch der Palladacyclus **15** und Arylacetat gebildet werden. Es ist interessant, dass Aryliodide, die als Arylierungsreagentien bekannt sind, die Bildung von **15** förderten. Die Bildung von arylierten Sulfoxiden durch reduktive Eliminierung aus dem  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplex **14** unter C-C-Verknüpfung wurde nicht beobachtet. Die Dibenzothiophene können jedoch auch ohne Aryliodide durch den Einsatz stöchiometrischer Mengen  $\text{Pd}^{\text{II}}$  erhalten werden (siehe die Hintergrundinformationen). Die anschließende reduktive Eliminierung führte zur Bildung des cyclischen Sulfoxids **7** und  $\text{Pd}^0$ , das durch  $\text{AgOAc}$  wieder zu  $\text{Pd}^{\text{II}}$  oxidiert wird. Im nächsten Zyklus ist das Sulfoxid **7** an der durch  $\text{AgOAc}$  und Essigsäure geförderten Pummerer-Umlagerung beteiligt, durch die der Mercaptoaldehyd **8** gebildet wird. Danach führen die Koordination von  $\text{Pd}^{\text{II}}$  am Schwefelatom und die nachfolgende C-H-Aktivierung zur Bildung von Palladacyclus **16**. Die reduktive Eliminierung von **16** produziert das gewünschte Dibenzothiophen **2a** durch Bildung einer C-S-Bindung und  $\text{Pd}^0$ , das durch  $\text{AgOAc}$  erneut oxidiert werden kann.

Zusammenfassend haben wir eine hocheffiziente doppelte C-H-Aktivierung dirigiert durch die Sulfoxidgruppe entwickelt. Die Methode wurde in einer praktikablen Synthese von Dibenzothiophenen aus einfachen Benzylphenylsulfoxiden angewendet. Die Produkte wurden durch die Abstraktion von vier Wasserstoffatomen in einer Reaktionskaskade gebildet. Die Methode ist hoch regioselektiv durch eine strikt definierte Reaktionssequenz. Eine eindrucksvolle Funktion von Aryliodiden wurde vorgeschlagen. Weitere Untersuchungen sind momentan im Gange.

Eingegangen am 30. Januar 2011

Online veröffentlicht am 19. April 2011

**Stichwörter:** Arylierungen · C-H-Aktivierung · Dibenzothiophene · Palladium · Pummerer-Umlagerung

- [1] Ausgewählte neuere Beispiele: a) L. Ackermann, R. Born, P. Alvarez-Bercedo, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6364; b) M. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8935; c) Y. Yang, B. Li, X. Wan, Z. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*,

- 6066; d) X. Zhao, C. S. Yeung, V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5837; e) K. L. Hull, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9651; f) N. R. Deprez, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11234; g) B. Xiao, Y. Fu, J. Xu, T.-J. Gong, J.-J. Dai, J. Yi, L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 468; h) T. Nishikata, A. R. Abela, S. Huang, B. H. Lipshutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4978; i) O. Daugulis, H.-Q. Do, D. Shabashov, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1074; j) J.-J. Li, T.-S. Mei, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6552; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6452; k) Y.-H. Zhang, B.-F. Shi, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5072; l) D.-H. Wang, K. M. Engle, B.-F. Shi, J.-Q. Yu, *Science* **2010**, *327*, 315; m) B.-F. Shi, Y.-H. Zhang, J. K. Lam, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 460; n) M. Wasa, K. M. Engle, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3680; o) A. Larivée, J. J. Mousseau, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 52; p) J. J. Mousseau, F. Vallée, M. M. Lorion, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14412; q) J. Jordan-Hore, C. Johansson, M. Gulias, E. Beck, M. Gaunt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16184; r) J. J. Neumann, S. Rakshit, T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6892; s) N. Chernyak, A. S. Dudnik, C. Huang, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8270; t) C. Huang, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10844; u) S. Ranjit, X. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1105; v) B. Liu, X. Qin, K. Li, X. Li, Q. Guo, J. Lan, J. You, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11836.
- [2] Beispiele für oxidative Kreuzkupplungen mit doppelter C-H Funktionalisierung: a) D. R. Stuart, K. Fagnou, *Science* **2007**, *316*, 1172; b) D. R. Stuart, E. Villemure, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12072; c) K. L. Hull, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11904; d) P. Gandeepan, K. Parthasarathy, C. H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8569; e) B.-J. Li, S.-L. Tian, Z. Fang, Z.-J. Shi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1131; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1115; f) G. Brasche, J. García-Fortanet, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2207; g) S. H. Cho, S. J. Hwang, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9254; h) T. A. Dwight, N. R. Rue, D. Charyk, R. Josselyn, B. DeBoef, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3137; i) S. Potavathri, A. S. Dumas, T. A. Dwight, G. R. Naumiec, J. M. Hammann, B. DeBoef, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4050; j) J.-B. Xia, S.-L. You, *Organometallics* **2007**, *26*, 4869; k) R. Li, L. Jiang, W. Lu, *Organometallics* **2006**, *25*, 5973; l) C. Y. He, S. Fan, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12850; m) Y. Wei, W. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16377; n) C. S. Yeung, X. Zhao, N. Borduas, V. M. Dong, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 331; o) P. Xi, F. Yang, S. Qin, D. Zhao, J. Lan, G. Gao, C. Hu, J. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1822; p) For a review, see: X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094; q) eine Übersicht über weitere oxidative Kupplungen: J. A. Ashenhurst, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 540.
- [3] Übersichten zur direkten Arylierung: a) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174; b) B.-J. Li, S.-D. Yang, Z.-J. Shi, *Synlett* **2008**, 949; c) L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792; d) L. Ackermann, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *24*, 35; e) G. P. McGlacken, L. M. Batemann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2447; f) I. V. Seregin, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1173; g) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147.
- [4] a) M. D. Andrews, *Sci. Synth.* **2000**, *10*, 211; b) C. M. Rayner, M. A. Graham, *Sci. Synth.* **2000**, *10*, 155; c) T. L. Gilchrist, S. J. Higgins, *Sci. Synth.* **2000**, *10*, 185.
- [5] Übersichten zu modernen Aspekten von S-substituierten aromatischen Verbindungen und S-Heterocyclen: M. Gingras, J.-C. Raimundo, I. M. Chabre, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1686.
- [6] a) I. Nakamura, T. Sato, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4473; b) R. Sanz, Y. Fernández, M. P. Castroviejo, A. Pérez, F. J. Fañanás, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6291; c) K. Sadorn, W. Sinananwanich, J. Areephong, C. Wongma, C. Nerungsi, C. Pakawatchai, T. Thongpanchang, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4519; d) Q. Zhao, L. Li, Y. Fang, D. Sun, C. Li, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 459; e) K. Inamoto, Y. Arai, K. Hiroya, T. Doi, *Chem. Commun.* **2008**, 5529; f) T. Dahl, C. W. Tornøe, B. Bang-Andersen, P. Nielson, M. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1726; g) P. P. Singh, A. K. Yadav, H. Ila, H. Junjappa, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5496; h) O. Goyot, M. Gingras, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1977; i) J. T. Henssler, A. J. Matzger, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3144; j) M. Kienle, A. Unsinn, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4751; k) T. H. Jepsen, M. Larsen, M. Jørgensen, K. A. Solanko, A. D. Bond, A. Kadziola, M. B. Nielsen, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 53.
- [7] a) C. S. Bryan, J. A. Braunger, M. Lautens, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7064; b) J.-Y. Lee, P. H. Lee, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7413; c) M. A. Fernández-Rodríguez, Q. Shen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2180; d) C. Mispelaere-Canivet, J.-F. Spindler, S. Perrio, P. Beslin, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5253; e) M. Murata, S. L. Buchwald, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7397.
- [8] a) H. Morita, A. Tatami, T. Maeda, B. J. Kim, W. Kawashima, T. Yoshimura, H. Abe, T. Akasaka, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7159; b) F. Y. Kwong, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3517; c) T. Otsubo, Y. Kono, N. Hozo, H. Miyamoto, Y. Aso, F. Ogura, T. Tanaka, M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2033; d) C. G. Bates, P. Saejueng, M. Q. Doherty, D. Venkataraman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 5005; e) S. L. Buchwald, Q. Fang, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2793; f) M. Black, J. I. Cadogan, H. McNab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 395; g) V. H. Rawal, R. J. Jones, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 19; h) T. Qi, W. Qiu, Y. Liu, H. Zhang, X. Gao, Y. Liu, K. Lu, C. Du, G. Yu, D. Zhu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4638; i) J. L. Huppertz, W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* **1964**, *17*, 1406.
- [9] a) H. Kudo, M. L. Tedjamulia, R. N. Castle, M. L. Lee, *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 1833; b) M. L. Tedjamulia, H. Kudo, R. N. Castle, M. L. Lee, *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 321; c) „Organic transistor“: M. Nakatsuka, (Mitsui Chemicals Inc., Japan), Patent No JP 2009267134, **2009**.
- [10] a) R. Pummerer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 228; b) R. Pummerer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1401; c) S. K. Bur, A. Padwa, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2401; d) K. S. Feldman, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5003; e) S. Akai, Y. Kita, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *274*, 35; f) L. H. S. Smith, S. C. Coote, H. F. Sneddon, D. J. Procter, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5832.
- [11] a) M. Calligaris, O. Carugo, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 83; b) R. Rüger, W. Rittner, P. G. Jones, W. Isenberg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 382; c) J. L. García-Ruano, A. M. González, I. López-Solera, J. R. Masaguer, C. Navarro-Ranninger, P. R. Raithby, J. H. Rodríguez, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1351; d) D. R. Evans, M. Huang, W. M. Seganish, J. C. Fetting, T. L. Williams, *Organometallics* **2002**, *21*, 893.