

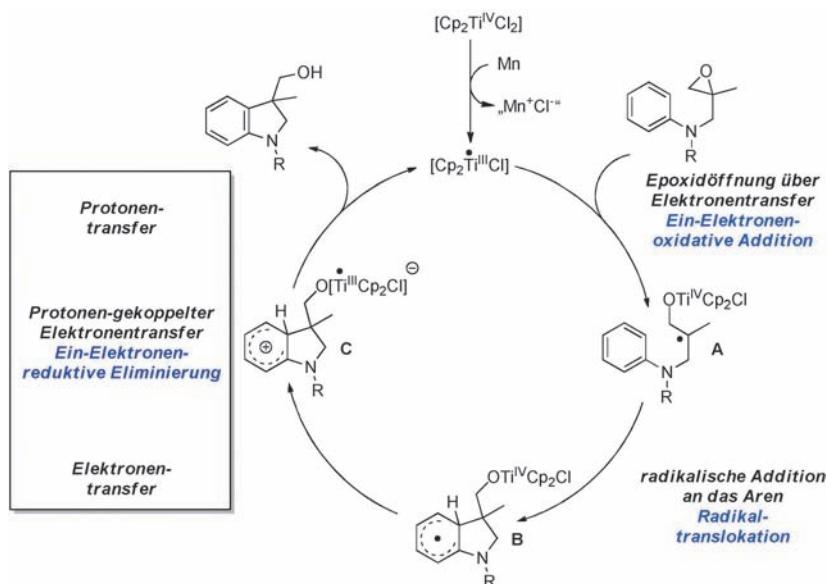
# Katalytische, atomökonomische radikalische Arylierung von Epoxiden\*\*

Andreas Gansäuer,\* Maike Behlendorf, Daniel von Laufenberg, André Fleckhaus, Christian Kube, Dhandapani V. Sadasivam und Robert A. Flowers II\*

Die Entwicklung effizienter katalytischer Reaktionen ist von zentraler Bedeutung in der Chemie allgemein und wohl der wichtigste Aspekt bei der Einführung neuer zukunftsfähiger Prozesse.<sup>[1]</sup> Auf Radikalen basierende Transformationen zählen zu den vielversprechendsten Methoden in der Katalyse, da Radikale leicht zugänglich sind, eine hohe Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen und hohe Selektivität bei der C-C-Bindungsknüpfung aufweisen.<sup>[2]</sup>

Hier stellen wir mit unserer atomökonomischen Titanocen-katalysierten<sup>[3]</sup> intramolekularen Arylierung von aus Epoxiden generierten Radikalen einen solchen Prozess vor. Dabei wird die Fähigkeit des Titanocen(III)/(IV)-Redoxpaars genutzt, reversible Elektronentransferreaktionen eingehen zu können.<sup>[4]</sup> Dies ermöglicht, sowohl eine oxidative Addition als auch eine reduktive Eliminierung in Ein-Elektronen-Schritten in den Katalysezyklus zu integrieren. Als Schlüsselschritt unserer Methode wird ein Protonen-gekoppelter Elektronentransfer (proton coupled electron transfer, PCET) angenommen.<sup>[5]</sup> Dieser PCET ermöglicht die für die Reaktion essenzielle reduktive Eliminierung in einem Ein-Elektronen-Schritt und liefert die Triebkraft für die Rearomatisierung des radikalischen  $\sigma$ -Komplexes. Zudem macht er die Verwendung von zusätzlichen Reduktions- oder Oxidationsmitteln überflüssig, die sonst in Radikal-basierten Kettenreaktionen oder katalytischen Prozessen eingesetzt werden.<sup>[6]</sup> Dies ist z.B. bei Minisci-Reaktionen der

Fall,<sup>[7]</sup> wo die Addition eines Radikals an elektronenarme Arene oftmals nur unter Verwendung stöchiometrischer Mengen von Metallsalzen (Fe, Ag) sowie stöchiometrischer Mengen eines Oxidationsmittels möglich ist. Ein signifikanter Fortschritt hin zu einer nachhaltigeren radikalischen Arylierung wurde von Heinrich et al. beschrieben,<sup>[8]</sup> die Aryldiazoniumsalze als Radikalvorstufen verwendeten. Trotzdem müssen stöchiometrische Mengen  $TiCl_3$  in einem sauren Medium (wässr. HCl) eingesetzt werden, um die Radikale zu generieren.



**Schema 1.** Postulierter Katalysezyklus. Cp = Cyclopentadienyl, M = Metall.

[\*] Prof. Dr. A. Gansäuer, M. Behlendorf, D. von Laufenberg, A. Fleckhaus, C. Kube

Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

E-Mail: andreas.gansaeuer@uni-bonn.de

Dr. D. V. Sadasivam, Prof. R. A. Flowers II

Department of Chemistry, Lehigh University  
Bethlehem, PA 18015 (USA)

E-Mail: rof2@lehigh.edu

Homepage: <http://www.lehigh.edu/~rof2/>

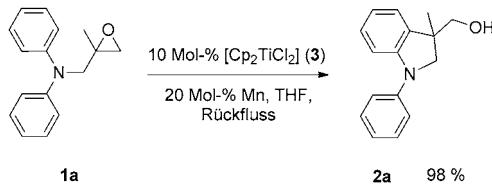
[\*\*] Wir danken der National Science Foundation (CHE 1123815) sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 813 „Chemistry at Spin Centers“) für finanzielle Unterstützung sowie Todd A. Maisano für erste kinetische Studien

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200431> zu finden.

Unser Katalysezyklus ist in Schema 1 dargestellt. Beginnend mit der Ein-Elektronen-oxidativen Addition von  $[Cp_2TiCl]$  an das Substrat wird zunächst das Intermediat **A** gebildet. Addition des Radikals an das in räumlicher Nähe befindliche Aren führt zur Bildung des radikalischen  $\sigma$ -Komplexes **B** und somit zu einer Translokation des Radikals. Die Ein-Elektronen-reduktive Eliminierung von  $[Cp_2TiCl]$  wird durch einen intramolekularen Elektronentransfer vom Aren in **B** auf das Titanocen unter Bildung der Spezies **C** erreicht. Anschließender Protonentransfer auf die Titanocen(III)-gebundene Alkoxygruppe liefert das Produkt und setzt den aktiven Katalysator wieder frei. Somit ist der Katalysezyklus gänzlich atomökonomisch und benötigt keine stöchiometrischen Mengen einer zusätzlichen Säure, um die Ti-O-Bindung zu protonieren, oder eines Oxidationsmittels

(wie O<sub>2</sub>), um die Spezies **B** zum kationischen σ-Komplex zu oxidieren. Es wird ausschließlich die Menge des Metallpulvers zugegeben, die nötig ist, um die aktive Spezies einmal aus der Katalysatorvorstufe [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] zu generieren.<sup>[9]</sup>

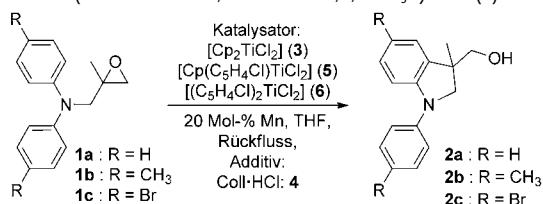
Mit 10 Mol-% **3** wurde das Substrat **1a** in siedendem THF innerhalb von 30 min vollständig zu **2a** umgesetzt und konnte mit einer Ausbeute an isoliertem Produkt von 98% erhalten werden (Schema 2). Dieser Befund zeigt deutlich, dass weder



Schema 2. Atomökonomische aromatische Substitution von **1a**.

ein externes Oxidationsmittel noch eine Säure für das Gelingen der Katalyse notwendig ist. Mangan dient lediglich zur Generierung des aktiven Katalysators, da in Abwesenheit von [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] keine Reaktion stattfindet. Dennoch ist die Katalysatorbeladung mit 10 Mol-% relativ hoch. Um diese Hürde zu überwinden, wurde der Einfluss sowohl der Reaktionsbedingungen als auch von Additiven auf die Katalysatorbeladung untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Atomökonomische, katalytische, radikalische aromatische Substitution (Sub. = Substrat, Coll-HCl = 2,4,6-Me<sub>3</sub>Py-HCl (**4**)).



Sub.	Mol-%, Kat.	Mol-% <b>4</b>	t	1/2	Ausb. [%]
<b>1a</b>	10, <b>3</b>	—	30 min	0:100	98 <sup>[a]</sup>
<b>1a</b>	5, <b>3</b>	—	30 min	25:75 <sup>[a]</sup>	—
<b>1a</b>	5, <b>3</b>	10	30 min	0:100 <sup>[a]</sup>	—
<b>1a</b>	1, <b>3</b> <sup>[b]</sup>	5	2 h	0:100	96 <sup>[c]</sup>
<b>1b</b>	1, <b>3</b> <sup>[b]</sup>	5	2 h	0:100	91 <sup>[c]</sup>
<b>1c</b>	10, <b>3</b>	—	30 min	87:13 <sup>[d]</sup>	—
<b>1c</b>	5, <b>6</b>	—	30 min	40:60 <sup>[d]</sup>	—
<b>1c</b>	5, <b>5</b>	20	2 h	0:100	92 <sup>[d]</sup>
<b>1c</b>	5, <b>6</b>	20	2 h	0:100	93 <sup>[d]</sup>

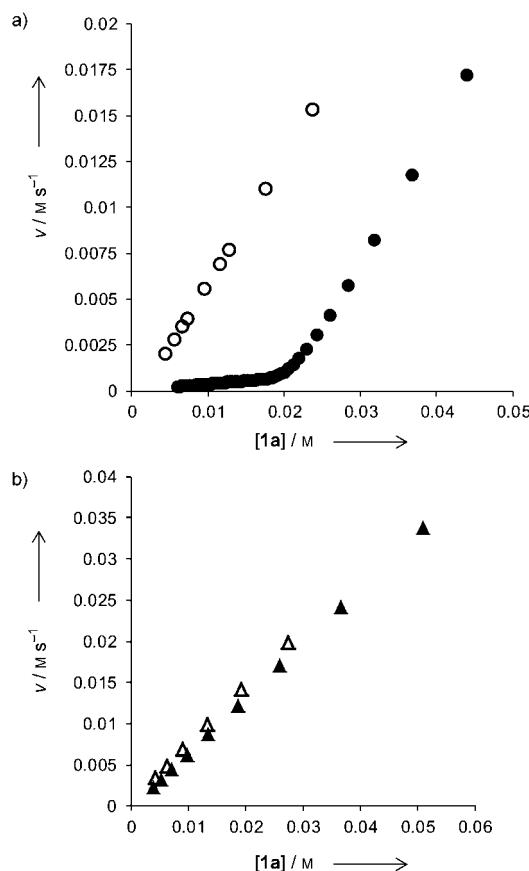
[a] 0.1 M. [b] 10 Mol-% Mn. [c] 0.5 M. [d] 0.03 M. Alle Konzentrationen bezogen auf **1**.

Ein Absenken der Katalysatorbeladung auf 5 Mol-% **3** führt zu unvollständigem Umsatz. Allerdings hat **4** einen drastischen Effekt auf die Reaktion. Hiermit ist es möglich, einen vollständigen Umsatz von **1a** zu **2a** mit einer minimalen Katalysatorbeladung von 1 Mol-% **3**, 5 Mol-% **4** und 10 Mol-% Mn zu erreichen und das isolierte Produkt in einer Ausbeute von 96% zu erhalten. Somit ist Mn-reduziertes **3** in

Kombination mit **4** ein hoch effizientes Katalysatorsystem für die Umsetzung von **1a** zu **2a**. Dieselben Ergebnisse wurden erhalten, wenn überschüssiges Mangan vor der Reaktion abfiltriert wurde. Die praktikabelste Methode zur Durchführung der Reaktionen besteht jedoch aus der Zugabe von Substrat, **3**, **4** und einem geringen Überschuss an Mangan zu THF und anschließendem Refluxieren der Mischung bis zum vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindung. Weder MnCl<sub>2</sub> noch die protische Säure **4** noch [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] alleine ist in der Lage, die Reaktion einzuleiten. Somit ist die unwahrscheinliche kationische Öffnung der Epoxide ausgeschlossen.

Epoxid **1b** mit zwei *p*-Methylsubstituenten ist ebenfalls ein exzellentes Substrat. Die Ausbeute an isoliertem **2b** liegt unter identischen Bedingungen zu denen im Fall von **1a** bei 91%. Substrat **1c** allerdings erwies sich in Kombination mit **3** als ungeeignet. Zwar ist die oxidative Addition an das Epoxid in der Regel unproblematisch, jedoch wird angenommen, dass bei **1c** der Elektronentransfer, der **B** in die Spezies **C** überführen würde, gehindert ist. Für diesen Fall sollten Titanocene, die stärkere Oxidationsmittel als [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] sind, bessere Katalysatoren sein. Eine entsprechende Abstimmung der Redoxeigenschaften gelang durch Einführung eines Elektronen-ziehenden Substituenten am Cyclopentadienyl-Liganden. Tatsächlich sind die Chlor-substituierten Komplexe [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Cl)CpTiCl<sub>2</sub>] (**5**) und [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] (**6**) deutlich bessere Katalysatoren und ermöglichen beide einen vollständigen Umsatz von **1c** zu **2c** mit einer Katalysatorladung von 5 Mol-% innerhalb von zwei Stunden. Die Ausbeuten an isoliertem Produkt betragen 92 bzw. 93%. Das Potential der Oxidation von [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Cl)CpTiCl<sub>2</sub>] ist um 120 mV und das von [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] um 290 mV höher als jenes von [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>]. Schon die relativ kleine Änderung des Potentials von **5** (gegenüber dem von **3**) reicht somit aus, um die Ausbeute an **2c** signifikant zu verbessern. Es wird jedoch auch deutlich, dass für noch anspruchsvollere Substrate die Verwendung von **6** sinnvoll ist. Die Zugabe von **4** sorgt auch hier für eine Verbesserung der Reaktion und ermöglicht eine Katalysatorbeladung von 5 Mol-% sowohl für **5** als auch für **6**.

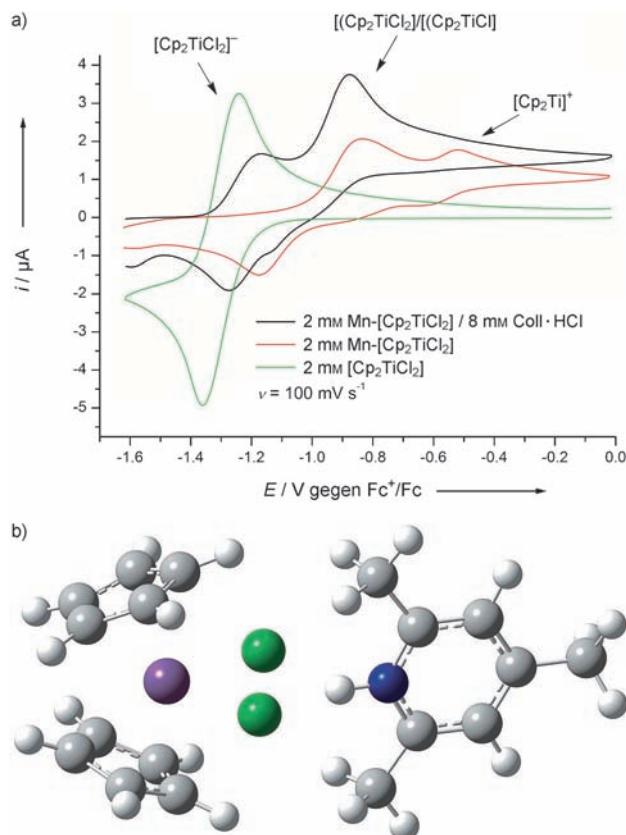
Um Erkenntnisse über den Mechanismus und die Rolle des Katalysators zu gewinnen, wurden kinetische Reaktionsfortschrittsanalysen (Reaction Progress Kinetic Analyses, RPKAs) durchgeführt.<sup>[10,11]</sup> Im Idealfall sollte die Konzentration des Katalysators während der Reaktion konstant bleiben. Eine mögliche Desaktivierung des Katalysators im Verlauf der Reaktion kann so über „same excess“-Experimente festgestellt werden. Die Messreihen 1 und 2 sind so konzipiert, dass 2 bei 50% der Konzentration von 1 startet. Dass die Geraden nicht übereinander liegen, lässt auf eine Desaktivierung des Katalysators unter den gegebenen Reaktionsbedingungen schließen (Abbildung 1). Außerdem wurde eine Induktionsperiode bei der Reduktion von **3** mit Manganpulver beobachtet. Um Mangan zu aktivieren, wurde **4** zugesetzt, wodurch die Induktionszeit stark verkürzt werden konnte (siehe Hintergrundinformationen). Des Weiteren zeigen die „same excess“-Experimente, dass ein doppelter Überschuss an Coll-HCl (basierend auf [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>]) den Umsatz begünstigt. Die „same excess“-Experimente 3 und 4 zeigen Deckungsgleichheit und damit eine konstante Katalysatorkonzentration.



**Abbildung 1.** Geschwindigkeit gegen Konzentration des Epoxids bei „same excess“-Experimenten mit und ohne Coll-HCl. a) Messreihe 1 bei 100% ohne Coll-HCl (●), Messreihe 2 bei 50% ohne Coll-HCl (○). b) Messreihe 3 bei 100% mit Coll-HCl (▲), Messreihe 4 bei 50% mit Coll-HCl (△).

Der Einfluss von **4** auf die Katalysatorstabilität kann nicht ausschließlich auf den Protonentransfer beschränkt werden, da es in substöchiometrischen Mengen eingesetzt wird. Um genauere Kenntnisse über die Rolle von **4** zu erhalten, wurde das System mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Das Cyclovoltammogramm von Mn-reduziertem **3** zeigt Signale, die dem  $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2]/[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ -Paar und  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ , das durch Folgereaktionen im Verlauf der Potentialänderung gebildet wird, zugeordnet werden können.<sup>[12]</sup> Bei Zugabe von **4** erscheint eine zusätzliche Oxidationsstromwelle bei  $-1.25 \text{ V}$ , die auf die Entstehung von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^-$  schließen lässt. Diese Spezies ist für ihr Unvermögen bekannt, Epoxide zu öffnen.<sup>[12]</sup> Zusätzlich wird die Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$  vollständig unterdrückt. Somit führt der Zusatz von **4** zur Einstellung eines Gleichgewichts zwischen  $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2]$ ,  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$  und  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^-$ . Üblicherweise führt die Zugabe von Chloridsalzen zur alleinigen Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^-$  (Abbildung 2).

Um dies näher zu analysieren, wurden DFT-Rechnungen mit Gaussian03 durchgeführt.<sup>[13]</sup> Geometrieeoptimierungen aller Strukturen wurden durch Verwendung des B3LYP-Funktionalen<sup>[14,15]</sup> und des def2-TZVP-Basisatzes erhalten.<sup>[16]</sup> Die Rechnungen zeigen die Bildung eines Komplexes zwischen Titan(III)-Zentrum und Hydrochloridsalz auf, der nach der ZPVE-Korrektur um  $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler ist als die



**Abbildung 2.** a) Cyclovoltammogramme zur Verdeutlichung der Wirkung von **4** auf Ti-basierte Intermediate des Redoxprozesses. Fc = Ferrocen. b) Berechneter Gasphasenkomplex zwischen **3** und **4** (lila Ti, grün Cl, blau N, grau C, weiß H).

isolierten Komponenten (siehe Hintergrundinformationen). Die Ergebnisse aus den Cyclovoltammogrammen und den Rechnungen zeigen, dass **4** den Katalysator durch das Bilden einer Wasserstoffbrücke stabilisiert. Auf den ersten Blick scheint es paradox, dass die Effizienz der Reaktion durch Verringerung der Konzentration des aktiven Katalysators gesteigert wird; allerdings zeigen unsere Messergebnisse deutlich, dass die Zersetzung von  $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2]/[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$  bei erhöhter Temperatur verhindert wird, indem mit der Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^-$  dem Katalysator ein stabiler Zustand zugänglich ist.<sup>[17]</sup> Daher ermöglicht die Verwendung von **4** eine Verringerung der Katalysatorbeladung.

Um die Anwendungsbreite unserer Reaktion zu erweitern, wurden die in Tabelle 2 zusammengefassten, aromatischen Substitutionen durchgeführt. Fünf- und Sechsringe und sogar gespannte Ringsysteme (Tabelle 2, Nr. 2 und 6) können in kurzer Zeit und hohen Ausbeuten erhalten werden, und sogar hohe Diastereoselektivitäten werden erzielt (Tabelle 2, Nr. 7). Des Weiteren können die Substrate zahlreiche funktionelle Gruppen enthalten. Selbst Elektronen-ziehende Gruppen am Aren, wie Ester oder Nitrile, die den PCET-erschweren, werden toleriert.

Die homolytische aromatische Substitution erlebt in der organischen Synthesechemie eine Renaissance, da sie eine nützliche und potenziell deutlich milder Alternative zur klassischen elektrophilen aromatischen Substitution ist. Vor

**Tabelle 2:** Anwendungsbreite der atomökonomischen katalytischen aromatischen Substitution mit Radikalen bei 5 Mol-% **6** und 20 Mol-% **4**.

Nr.	Substrat	t [h]	Produkt
1		2	
	X= Cl (7); Br (9); CO <sub>2</sub> Me (11)		X= Cl (8), 91%; Br (10), 92%; CO <sub>2</sub> Me (12), 77%
2		2	
	X= H (13); Br (15); CN (17)		X= H (14), 70%; Br (16), 81%; CN (18), 72%
3		1	
	19		20, 93%
4		1	
	21		22, 94%
5		1	
	23		24, 83%
6		2	
	25		26, 84%
7		2	
	27		28, 82%

Kurzem haben mehrere Gruppen die Bildung von Biarylverbindungen unter Verwendung von Organokatalysatoren beschrieben.<sup>[18]</sup> In einem kürzlich veröffentlichten Essay wurde diskutiert, dass diese Reaktionen über Basen-vermittelte homolytische aromatische Substitution verlaufen.<sup>[19]</sup> Die besondere Eigenschaft dieser Reaktionen besteht darin, dass sie über einen radikalischen Kettenmechanismus ablaufen. Dies macht allerdings eine stöchiometrische Verwendung von Reagentien, die entweder die Radikale generieren oder den σ-Komplex deprotonieren, unausweichlich.

Das neue Merkmal des hier vorgestellten Prozesses liegt in der katalytischen Rolle von Titan(III), das durch einen intramolekularen Elektronentransfer-Protonentransfer-Mechanismus zurückgebildet wird. Dies macht den stöchiometrischen Einsatz externer Reagenzien unnötig. Zudem ermöglicht es die Anpassung der Reaktivität des Katalysators durch Wahl geeigneter Cyclopentadienyl-Liganden.

Zusammenfassend haben wir eine konzeptionell neue Methode für eine katalytische Reaktion vorgestellt, die mit Hilfe oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung in Ein-Elektronen-Schritten abläuft. Für den Erfolg der radikal-

schen aromatischen Substitution ist eine Abstimmung der Stabilität und der elektronischen Eigenschaften des Katalysators von entscheidender Bedeutung. Zurzeit untersuchen wir intermolekulare Reaktionen und die Additionen von Radikalen, die aus anderen funktionellen Gruppen über Ein-Elektronen-Reduktion gebildet werden, um die Anwendbarkeit unseres Konzeptes zu prüfen.

## Experimentelles

Epoxid **1a** (956 mg, 4 mmol, 1 Äquiv.), Katalysator **3** (10 mg, 40 μmol, 1 Mol-%), Coll-HCl (31.9 mg, 0.202 mmol, 5.1 Mol-%) und Mangan (21.9 mg, 0.399 mmol, 0.1 Äquiv.) werden in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben gegeben, mit 5 mL THF versetzt und in einer Argonatmosphäre zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Chromatographie (Alox, Eluent CH/EA/TEA 80:20:0.01; CH = Cyclohexan, EA = Ethylacetat, TEA = Triethylamin) liefert 915.5 mg (96 %) von **2a**.

Eingegangen am 17. Januar 2012  
Online veröffentlicht am 27. März 2012

**Stichwörter:** Elektronentransfer · Katalyse · Radikale · Reaktionsmechanismen · Titan

- [1] a) B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471–1477; b) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- [2] a) S. Z. Zard, *Radical Reactions in Organic Synthesis*, Oxford University Press, Oxford, **2003**; b) P. Renaud, M. P. Sibi, *Radicals in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; c) D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [3] a) A. Gansäuer, T. Lauterbach, S. Narayan, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5714–5731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5556–5573; b) J. M. Cuerva, J. Justicia, J. L. Oller-López, J. E. Oltra, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *264*, 63–92; c) A. Gansäuer, C.-A. Fan, J. Justicia, D. Worgull, F. Piestert, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *279*, 25–52.
- [4] a) A. Gansäuer, B. Rinker, M. Pierobon, S. Grimm, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3815–3818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3687–3690; b) B. M. Trost, H. C. Shen, J. P. Surivet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12565–12579; c) A. Gansäuer, B. Rinker, N. Ndene-Schiffer, M. Pierobon, S. Grimm, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2337–2351; d) D. Leca, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4316–4318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4220–4222; e) A. Gansäuer, A. Fleckhaus, M. Alejandre Lafont, A. Okkel, K. Kotsis, A. Anoop, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16989–16999.
- [5] a) M. H. V. Huynh, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5004–5064; b) J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961–7001; c) J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36–46.
- [6] A. L. J. Beckwith, V. W. Bowry, W. R. Bowman, E. Mann, J. Parr, J. M. D. Storey, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 97–100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 95–98.
- [7] a) F. Minisci, A. Citterio, C. Giordano, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 27–32; b) M. A. J. Dunston, *Med. Chem. Commun.* **2011**, *2*, 1135–1161.
- [8] A. Wetzel, G. Pratsch, R. Kolb, M. R. Heinrich, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2547–2556.
- [9] P. Wipf, J. P. Maciejewski, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4383–4386.

- [10] a) D. G. Blackmond, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4374–4393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4302–4320; b) J. S. Mathew, M. Klassmann, H. Iwamura, F. Valera, A. Futran, E. A. C. Emanuelsson, D. G. Blackmond, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4711–4722.
- [11] J. J. Devery III, J. C. Conrad, D. W. MacMillan, R. A. Flowers II, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6242–6246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6106–6110.
- [12] R. J. Enemærke, J. Larsen, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7853–7864.
- [13] M. J. Frisch et al., Gaussian03, revisionE.01 Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [15] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [16] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [17] T. Chivers, E. D. Ibrahim, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 241–246.
- [18] a) C.-L. Sun, H. Li, D.-G. Yu, M. Yu, X. Zhou, X.-Y. Lu, K. Huang, S.-F. Zheng, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 1044–1049; b) E. Shirakawa, K. i. Itoh, T. Higashino, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15537–15539; c) W. Liu, H. Cao, H. Zhang, H. Zhang, K. H. Chung, C. He, H. Wang, F. Y. Kwong, A. Lei, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16737–16740.
- [19] A. Studer, D. P. Curran, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5122–5127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5018–5022.