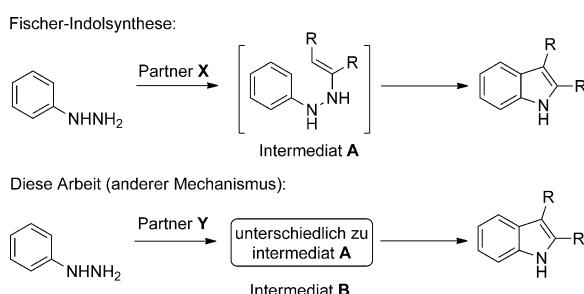


Indolsynthese durch Rhodium(III)-katalysierte Hydrazin-dirigierte C-H-Aktivierung: redoxneutral und spurlos durch N-N-Bindungsspaltung**

Dongbing Zhao, Zhuangzhi Shi und Frank Glorius*

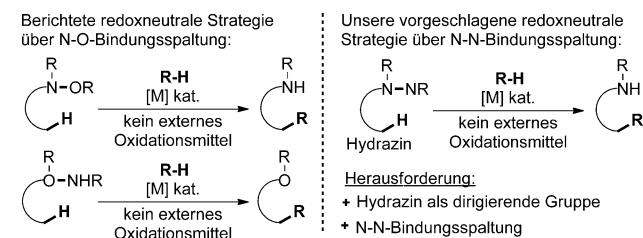
Indol ist eines der häufigsten Motive in biologisch aktiven Naturstoffen, Medikamenten und anderen funktionellen Molekülen.^[1] Daher existiert ein kontinuierliches Interesse an der Entwicklung von einfachen und zugleich generellen Synthesemethoden, um dieses Strukturmotiv aufzubauen.^[2] Unter den vielen entwickelten Methoden hat sich die Fischer-Indolsynthese als eines der am meisten genutzten Protokolle etabliert.^[3] In der klassischen Fischer-Indolsynthese reagiert ein aromatisches Hydrazin mit einem Aldehyd oder Keton über Enhydrazin-Intermediat A (Schema 1). In der Vergangenheit lag der Fokus der Forschung auf der Entdeckung

In den letzten Jahren wurde die Übergangsmetallkatalysierte dirigierte C-H-Aktivierung als eine leistungsstarke und direkte Synthesemethode entwickelt, um komplexe Moleküle aus gering funktionalisierten Substraten aufzubauen.^[5] Wegen des oxidativen Charakters dieser Reaktionen, ist der Gebrauch eines externen Oxidationsmittels notwendig. Als eine Alternative dazu hat sich die Verwendung einer dirigierenden und gleichzeitig oxidierenden Gruppe (DG^{ox}), eines internen Oxidationsmittels, für die C-H-Aktivierung entwickelt.^[6-9] Oxidierende dirigierende Gruppen für Übergangsmetallkatalysierte C-H-Funktionalisierung enthalten typischerweise eine N-O-Bindung (Schema 2, links). Die Oxidation eines niedervalenten Metalls durch diese internen



Schema 1. Inspiriert von der Fischer-Indolsynthese.

neuer Herstellungsverfahren für *N*-Aryl-Hydrazone bzw. -Enhydrazine, um den Anwendungsbereich der Fischer-Indolsynthese zu verbessern, etwa durch Hydrohydrazinierung.^[4] Die Untersuchung von Hydrazin ausgehenden Alternativen zur Fischer-Indolsynthese ist unseres Wissens nach weitgehend unerforscht (Schema 1).



Schema 2. Redoxneutrale C-H-Aktivierungsstrategien.

Oxidationsmittel resultiert für gewöhnlich aus der Spaltung der N-O-Bindung. Üblicherweise kann ein internes Oxidationsmittel zu verbesserter Reaktivität und Selektivität führen, sowie einem größeren Anwendungsbereich im Vergleich zum Gebrauch von externen Oxidationsmitteln. Die Entwicklung innovativer oxidierender dirigierender Gruppen, welche neuartige Transformationen für die Herstellung wertvoller Strukturen unter milden und praktikablen Reaktionsbedingungen ermöglichen, sind besonders erstrebenswert. Obwohl einige Beispiele in der organischen Synthese eindeutig belegen, dass die Spaltung der N-N-Bindung auftragen kann,^[10] scheint es keine Berichte über die Verwendung einer DG^{ox} in der C-H-Aktivierung zu geben, welche den Schritt der N-N-Bindungsspaltung nutzt (Schema 2, rechts).

Die Rh^{III}-katalysierte C-H-Aktivierung von Arenen mit Hilfe von oxidierenden dirigierenden Gruppen und Kupplung mit Alkinen wurde umfassend in der Synthese von Heteroarenen eingesetzt.^[8,11] Jedoch wurde die Rh^{III}-katalysierte oxidierende dirigierte C-H-Anellierung noch nicht benutzt um das Indolgerüst aufzubauen.^[12] Wir postulierten, dass die Rh^{III}-katalysierte Reaktion von leicht zugänglichen Arylhydrazinen mit unterschiedlichen Alkinen eine neue Route für die regioselektive Synthese diverser N-H-Indole ohne jegli-

[*] Dr. D. Zhao,^[+] Dr. Z. Shi,^[+] Prof. Dr. F. Glorius
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Organisch-Chemisches Institut
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: glorius@uni-muenster.de
Homepage: <http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/glorius/index.html>

[+] Beide Autoren haben in gleichem Ausmaß beigetragen.

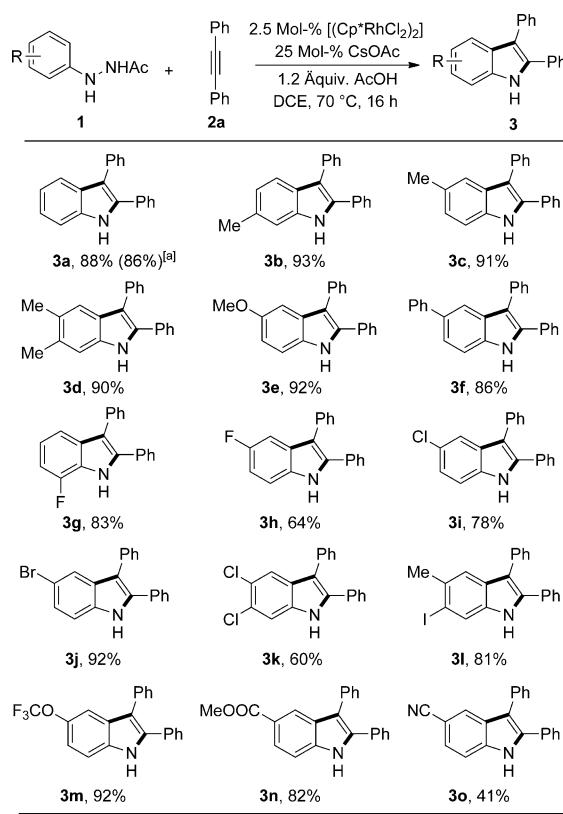
[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom Europäischen Forschungsrat mit dem Siebten EU-Forschungsrahmenprogramm (FP7 2007–2013)/ERC Grant agreement no. 25936, der Alexander von Humboldt-Stiftung (D.Z. und Z.S.) und der DFG (Leibniz-Preis). Die Forschung von F.G. wurde unterstützt von dem Alfried Krupp Preis für Junge Hochschullehrer von der Alfried Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306098> zu finden.

ches externes Oxidationsmittel darstellt, falls Arylhydrazine als oxidierende dirigierende Gruppen genutzt werden können. Hierbei muss ein zur Fischer-Indolsynthese abweichender Mechanismus durchlaufen werden. Dadurch sehen wir uns folgenden Herausforderungen gegenübergestellt: 1) Die Arylhydrazine scheinen noch nicht als dirigierende Gruppen in der Übergangsmetallkatalysierten dirigierenden C-H-Aktivierung genutzt worden zu sein; 2) für gewöhnlich benötigt die N-N-Spaltung harsche Reaktionsbedingungen, und sie wurde noch nie in redoxneutralen Reaktionen eingesetzt. Hier bewältigen wir diese Herausforderungen und verwenden erfolgreich 2-Acetyl-1-arylhydrazin als oxidierende dirigierende Gruppe um diverse N-H-Indole ohne jegliches externes Oxidationsmittel herzustellen.

In ersten Experimenten wurde primäres Phenylhydrazin mit $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2]$ (2.5 Mol-%), CsOAc (25 Mol-%), und Diphenylacetylen (**2a**, 1.1 Äquiv.) in 1,2-Dichlorehthan (1 mL) bei 70 °C für 16 h umgesetzt und war dabei völlig unreaktiv (Tabelle S1, Nr. 1). Weiterführend untersuchten wir den Einfluss von verschiedenen Substituenten am Stickstoffatom des Phenylhydrazins (Tabelle S1). Wenn wir 2-Acetyl-1-phenylhydrazin als dirigierende Gruppe nutzten, konnten wir das Produkt **3a** in 12% erhalten ohne jegliche Zugabe externen Oxidationsmittels. Nach der Untersuchung verschiedener Parameter konnte die C-H-Anellierung zwischen 2-Acetyl-1-phenylhydrazin und Diphenylacetylen (**2a**) reibungslos mit einer Ausbeute von 88% ablaufen, in der Anwesenheit von $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2]$ (2.5 Mol-%), CsOAc (25 Mol-%) und HOAc (1.2 Äquiv.) in DCE bei 70 °C für 16 h (Tabelle S1, Nr. 5). In der Folge untersuchten wir den Anwendungsbereich von 2-Acetyl-1-arylhydrazin-Verbindungen, indem wir Diphenylacetylen als internes Alkin nutzten. Wie in Schema 3 gezeigt, wurde eine Serie von Indolen mit Substituenten in der 5-, 6- und/oder 7-Position in guten bis exzellenten Ausbeuten synthetisiert, unabhängig davon, ob die 2-Acetyl-1-arylhydrazine elektronenreich, elektronenarm oder sterisch anspruchsvoll waren (Schema 3, **3a–o**). Es ist wichtig zu betonen, dass die Reaktionen bevorzugt an der sterisch besser erreichbaren Position abliefen, wenn ein *meta*-Substituent am Phenylring der Hydrazinverbindungen vorhanden war (Schema 3, **3b**). Diese Methode war bemerkenswert kompatibel zu einer Vielzahl von wichtigen funktionellen Gruppen am Phenylring der Hydrazine, wie etwa Halogene (F, Cl, Br und I) sowie Ester-, Nitril- und Methoxygruppen, welche für weitere Transformationen genutzt werden können (Schema 3, **3e** und **3g–o**). Außerdem ist es erwähnenswert, dass unsere Methode nicht nur für diverse einfach substituierte 2-Acetyl-1-arylhydrazine geeignet ist, sondern auch für zweifach substituierte 2-Acetyl-1-arylhydrazine sehr gut funktionieren kann (Schema 3, **3d**, **3k** und **3l**). Schließlich konnten wir zeigen, dass diese Reaktion ohne wesentlichen Ausbeuteverlust auch leicht im Gramm-Maßstab durchgeführt werden kann (2.3 g **3a**, 86%).

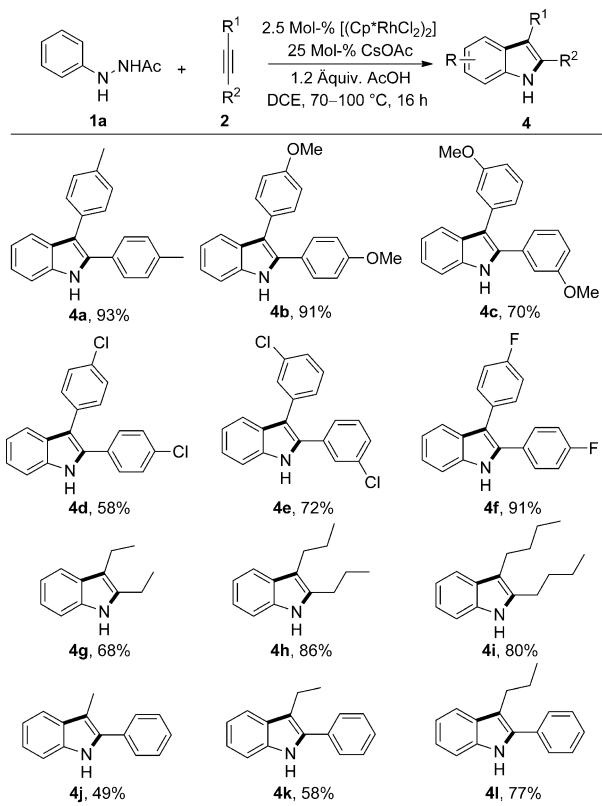
Als nächstes untersuchten wir den Anwendungsbereich von internen Alkinen in der redoxneutralen C-H-Bindungsanellierung (Schema 4). Insgesamt waren wir erfreut über die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode. Verschiedene interne Alkine reagierten reibungslos und lieferten die gewünschten 2,3-disubstituierten Indole in zufriedenstellenden Ausbeuten.



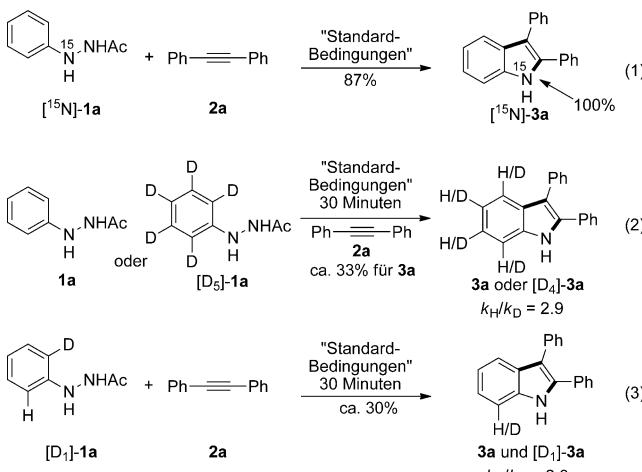
Schema 3. Die Reaktion von diversen 2-Acetyl-1-arylhydrazinen mit Diphenylacetylen. Reaktionen wurden mit $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2]$ (2.5 Mol-%), CsOAc (25 Mol-%), AcOH (1.2 Äquiv.), 2-Acetyl-1-arylhydrazin (0.2 mmol), und Diphenylacetylen (0.22 mmol) in DCE (1 mL) bei 70 °C unter einer Argon-Atmosphäre für 16 h durchgeführt. Ausbeute des isolierten Produktes ist angegeben. [a] Reaktion im 10-mmol-Maßstab.

lenden Ausbeuten. Eine Vielzahl von symmetrisch substituierten Diarylalkinen konnte effizient in die entsprechenden Produkte umgewandelt werden, mit nahezu vernachlässigbaren elektronischen Effekten der Substituenten (Schema 4, **4a–f**). Symmetrische aliphatische Alkine, wie etwa 3-Hexin, 4-Octin und 5-Decin, reagierten ebenso mit 2-Acetyl-1-phenylhydrazin und lieferten die gewünschten Produkte in moderaten bis guten Ausbeuten, wenn die Reaktionstemperatur auf 100 °C erhöht wurde (Schema 4, **4g–l**). Zusätzlich zu den symmetrischen Alkinen konnten auch unsymmetrische Alkine die gewünschten Produkte liefern, eindrucksvollerweise mit vollständiger Regioselektivität. Für verschiedene Alkyl-Phenyl-Acetylene wurde nur ein einziges Regioisomer erhalten (Schema 4, **4j–l**).

Für die Untersuchung des Reaktionsmechanismus wurde eine Serie von Isotopenmarkierungs- und Deuterierungsexperimenten durchgeführt (Schema 5). Zuerst führten wir das Experiment mit dem ^{15}N -markierten Substrat ^{15}N -**1a** und Diphenylacetylen **2a** unter den Standardbedingungen durch und erhielten ohne Komplikationen das Produkt ^{15}N -**3a** in 87% Ausbeute. ^{15}N -NMR- und ESI-MS-Analyse bestätigten, dass das Indol-Stickstoffatom von dem Hydrazin-Stickstoffatom direkt am aromatischen Ring abstammt [Schema 5, Gl. (1)]. Ein separates Experiment mit einem pentadeutierierten Substrat $\text{D}_5\text{-1a}$ wurde durchgeführt, um unabhängig



Schema 4. Die Reaktionen von 2-Acetyl-1-phenylhydrazin mit diversen internen Alkinen. Reaktionen wurden durchgeführt mit $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2]$ (2.5 Mol-%), CsOAc (25 Mol-%), AcOH (1.2 Äquiv.), 2-Acetyl-1-phenylhydrazin (0.2 mmol), und internen Alkinen (0.22 mmol) in DCE (1 mL) für 16 h bei 70°C unter einer Argon-Atmosphäre. Ausbeute des isolierten Produktes ist angegeben. Für **4d** und **4g–l** wurde die Reaktions-temperatur auf 100°C erhöht. Die geringe Ausbeute von **4j–l** ist dem unvollständigen Verbrauch von 2-Acetyl-1-phenylhydrazin geschuldet; es wurde lediglich die Bildung eines Regioisomers beobachtet.

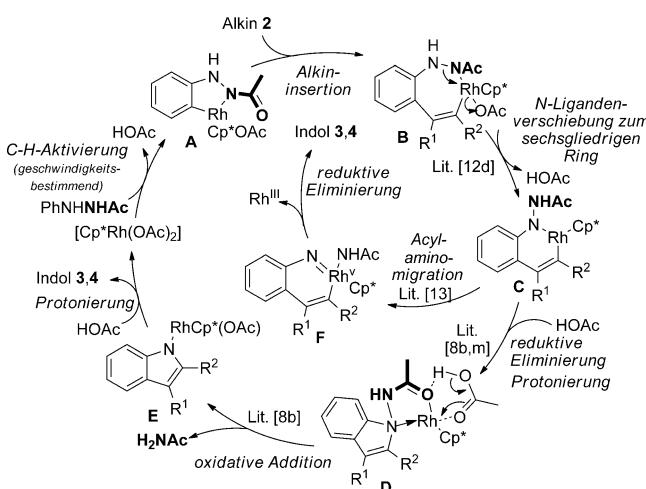


Schema 5. Isotopenmarkierungs- und Deuterierungsexperimente für die Untersuchung des kinetischen Isotopen Effektes.

die Reaktionsgeschwindigkeit für *ortho*-C-H und *ortho*-C-D zu vergleichen. Ein Verhältnis von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.9$ deutet darauf hin, dass die C-H-Bindungsspaltung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [Schema 5, Gl. (2)]. Der intramoleku-

lare KIE wurde mit $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.3$ bestimmt, durch Behandlung von $[\text{D}_1]\text{-1a}$ mit **2a** [Schema 5, Gl. (3)], was zusätzliche Hinweise bezüglich des Reaktionsmechanismus gibt.

Im Vergleich zu dem $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2]/\text{CsOAc}$ -System wurden ähnliche Ausbeuten mit $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{OAc})_2]$ als Katalysator erhalten, was nahelegt, dass $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{OAc})_2]$ der aktive Katalysator sein könnte. Auf Basis der Deuterierungsexperimente und Literaturpräzedenz,^[8] schlagen wir als ersten Schritt eine dirigierte C-H-Bindungsspaltung zur Bildung von Intermediat **A** vor, welchem eine Alkininsertion folgt, die dadurch den siebengliedrigen Rhodacyclus **B** liefert (Schema 6). Der resultierende siebengliedrige Metallacyclus lagert sich vermutlich zu einem stabileren sechsgliedrigen Rhodiumkomplex **C** um (Schema 6).^[12d]



Schema 6. Vorgeschlagener Mechanismus für die Hydrazin-dirigierte redoxneutrale C-H-Anellierung.

Komplex **C** könnte mithilfe von Essigsäure eine reduktive Eliminierung, Protonierung und oxidative Addition zum Bruch der N-N-Bindung durchlaufen, um Intermediat **E** zu bilden. Abschließende Protonierung durch die Essigsäure liefert das gewünschte Indol und regeneriert den Katalysator.^[8b,m] Alternativ könnte der Komplex **C** zu einem cyclischen Rh^{V} -Nitren-Intermediat **F** über einer Acylamino-Migration führen,^[13] das eine einfache reduktive Eliminierung vollführt, um den gewünschten Heterocyclo zu liefern, und den Rh^{III} -Katalysator regeneriert (Schema 6).

Zusammengefasst haben wir eine effiziente und milde Rhodium(III)-katalysierte redoxneutrale C-H-Aktivierung/Cyclisierung von 2-Acetyl-1-arylhodrazinen mit Alkinen zur Synthese von ungeschützten Indolen entwickelt. Die Reaktion braucht kein externes Oxidationsmittel, und die dirigierende Gruppe hinterließ aufgrund Spaltung einer N-N-Bindung keine Spuren im Produkt (Verlust von NHAc). Das katalytische Verfahren war zudem hoch regioselektiv bei Verwendung von einigen unsymmetrischen internen Alkinen. Ausgehend von Hydrazinen stellt dies nun eine Alternative zur Fischer-Indolsynthese dar. Berücksichtigt man die wertvolle Struktur des Produktes und die gute Toleranz gegenüber

funktionellen Gruppen, sollte diese Reaktion von Nutzen für Synthesen sein.

Eingegangen am 12. Juli 2013

Online veröffentlicht am 25. September 2013

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Heteroarene · Indole · Oxidierende dirigierende Gruppe · Rhodium-Katalyse

[1] a) R. J. Sundberg, *Indoles*, Academic Press, San Diego, **1996**; b) T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Syntheses, and Applications*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; c) M. Somei, F. Yamada, *Nat. Prod. Rep.* **2004**, *21*, 278; d) M. Somei, F. Yamada, *Nat. Prod. Rep.* **2005**, *22*, 73; e) T. Kawasaki, K. Higuchi, *Nat. Prod. Rep.* **2005**, *22*, 761; f) A. J. Kochanowska-Karamyan, M. T. Hamann, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4489; g) M. Inman, C. J. Moody, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 29.

[2] Aktuelle Aufsätze über Indolsynthesen: a) G. W. Gribble, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 1045; b) S. Cacchi, G. Fabrizi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2873; c) G. R. Humphrey, J. T. Kuethe, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2875; d) L. Ackermann, *Synlett* **2007**, 0507; e) K. Krüger (née Alex), A. Tillack, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2153; f) S. Cacchi, G. Fabrizi, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, PR215; g) R. Vicente, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6469; h) D. F. Taber, P. K. Tirunahari, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 7195; i) M. Shiri, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3508.

[3] Aufsätze über die Fischer-Indolsynthese: a) B. Robinson, *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 373; b) B. Robinson, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 227; c) B. Robinson, *The Fischer Indole Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, **1982**; d) D. L. Hughes, *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, *25*, 607.

[4] Einige aktuelle Beispiele: a) S. Wagaw, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6621; b) M. Wolter, A. Klaps, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3803; c) C. Cao, Y. Shi, A. L. Odom, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2853; d) A. Tillack, H. Jiao, I. G. Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2409; e) K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2304; f) L. Jiang, X. Lu, H. Zhang, Y. Jiang, D. Ma, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4542; g) M. Inman, C. J. Moody, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 788; h) B. A. Haag, Z.-G. Zhang, J.-S. Li, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9703; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9513; i) M. Inman, A. Carbone, C. J. Moody, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1217.

[5] Aktuelle Aufsätze über C-H-Aktivierung: a) L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792; b) X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094; c) M. Lautens, P. Thansandote, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5874; d) T. Kitamura, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *1111*; e) R. Giri, B.-F. Shi, K. M. Engle, N. Maugel, J.-Q. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3242; f) O. Daugulis, H.-Q. Do, D. Shabashov, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1074; g) R. Jazzaar, J. Hitce, A. Renaudat, J. Sofack-Kreutzer, O. Baudoin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2654; h) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147; i) C.-L. Sun, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 677; j) „C–H Activation“: *Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: J.-Q. Yu, Z.-J. Shi), Springer, Heidelberg, **2010**; k) S. H. Cho, J. Y. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068; l) J. Wencel-Delord, T. Dröge, F. Liu, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740; m) T. Newhouse, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3362; n) L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315; o) L. McMurray, F. O'Hara, M. J. Gaunt, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1885; p) C. S. Yeung, V. M. Dong, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215; q) M. C. White, *Science* **2012**, *335*, 807; r) K. M. Engle, T.-S. Mei, M. Wasa, J.-Q. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788; s) J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960; t) S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 936; u) N. Kuhl, M. N. Hopkinson, J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10236; v) L. Ackermann, *Acc. Chem. Res.* **2013**, DOI: 10.1021/ar3002798; w) J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 369.

[6] Highlight: F. W. Patureau, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1977.

[7] Zur Anwendung von oxidierenden dirigierenden Gruppen in der Palladium-katalysierten C-H-Funktionalisierung: a) J. Wu, X. Cui, L. Chen, G. Jiang, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13888; b) Y. Tan, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3676.

[8] Zur Anwendung von oxidierenden dirigierenden Gruppen in der Rhodium-katalysierten C-H-Funktionalisierung: a) N. Guimond, C. Gouliaras, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6908; b) N. Guimond, S. I. Gorelsky, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6449; c) S. Rakshit, C. Grohmann, T. Besset, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2350; d) H. Wang, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7318; e) P. C. Too, Y.-F. Wang, S. Chiba, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5688; f) P. C. Too, S. H. Chua, S. H. Wong, S. Chiba, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6159; g) X. Zhang, D. Chen, M. Zhao, J. Zhao, A. Jia, X. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 719; h) T. K. Hyster, T. Rovis, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11846; i) X. Xu, Y. Liu, C.-M. Park, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9372; j) T. K. Hyster, L. Knorr, T. R. Ward, T. Rovis, *Science* **2012**, *338*, 500; k) B. Ye, N. Cramer, *Science* **2012**, *338*, 504; l) H. Wang, C. Grohmann, C. Nimpfius, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19592; m) J. M. Neely, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 66; n) T. K. Hyster, K. E. Ruhl, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5364; o) G. Liu, Y. Shen, Z. Zhou, X. Lu, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6033.

[9] Zur Anwendung von oxidierenden dirigierenden Gruppen in der Ruthenium-katalysierten C-H-Funktionalisierung: a) B. Li, H. Feng, S. Xu, B. Wang, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12573; b) L. Ackermann, S. Fenner, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6548; c) C. Kornhaas, J. Li, L. Ackermann, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9190; d) R. K. Chinnagolla, S. Pimparkar, M. Jeganmohan, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3032.

[10] Einige Beispiele für die N-N-Spaltung in Hydrazinen: a) H. Feuer, F. Brown, Jr., *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1468; b) D. Evans, T. Britton, R. Dorow, J. Dellaria, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6397; c) C. Genari, L. Colombo, G. Bertolini, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6394; d) S. E. Denmark, O. Nicaise, J. P. Edwards, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6219; e) Y. Hsieh, G. Lee, Y. Wang, T. Luh, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1484; f) G. K. Friestad, H. Ding, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4491; g) D. Enders, K. Funabiki, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1575; h) R. Fernández, A. Ferrete, J. M. Llera, A. Magrì, E. Martín-Zamora, E. Díez, J. M. Lassaletta, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 737; i) Q. Tang, C. Zhang, M. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5840.

[11] Aufsätze über Rh^{III}-Katalyse: a) J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1013; b) D. A. Colby, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624; c) J. Bouffard, K. Itami, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *292*, 231; d) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212; e) D. A. Colby, A. S. Tsai, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 814; f) G. F. Wang, X. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3651; g) F. W. Patureau, J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Aldrichimica Acta* **2012**, *45*, 31.

[12] Rh^{III}-katalysierte dirigierende C-H-Bindungsaktivierung zu Indolen mit stöchiometrischen externen Oxidationsmittel: a) D. R. Stuart, M. Bertrand-Laperle, K. M. N. Burgess, K. Fagnou, J.

Am. Chem. Soc. **2008**, *130*, 16474; b) D. R. Stuart, P. Alsabeh, M. Kuhn, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18326; c) M. P. Huestis, L. N. Chan, D. R. Stuart, K. Fagnou, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1338; d) C. Wang, H. Sun, Y. Fang, Y. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5795. Einige entsprechende Palladium-katalysierte Indol-synthesen: e) S. Würtz, S. Rakshit, J. J. Neumann, T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7340; *Angew. Chem. Int. Ed.*

2008, *47*, 7230; f) Z. Shi, C. Zhang, S. Li, D. Pan, S. Ding, Y. Cui, N. Jiao, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4572; g) J. J. Neumann, S. Rakshit, T. Dröge, S. Würtz, F. Glorius, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7298; h) Y. Wei, I. Deb, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9098.
[13] L. Xu, Q. Zhu, G. Huang, B. Cheng, Y. Xia, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3017.