

Synergistischer Effekt von Keton und Hydroperoxid in Brønsted-Säure-katalysierten oxidativen Kupplungen**

Bertrand Schweitzer-Chapat, Abhishek Sud, Áron Pintér, Stefanie Dehn, Philipp Schulze und Martin Klussmann*

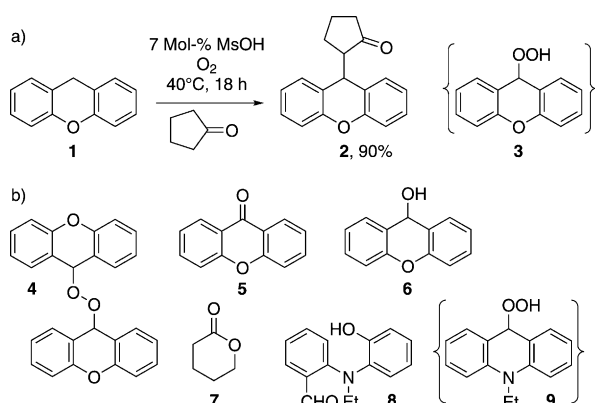
Die Funktionalisierung von C-H-Bindungen durch oxidative Kupplungen hat in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erlangt.^[1] Diese Reaktionen bieten mehrere Vorteile, besonders durch die Verwendung nichtfunktionalisierter Ausgangsverbindungen, was dazu beiträgt, die entsprechenden Synthesen zu vereinfachen. Oft werden Übergangsmetalle zusammen mit Peroxiden verwendet, aber auch metallfreie und organokatalytische oxidative Kupplungen sind bekannt.^[2–4]

Wir berichteten kürzlich über eine oxidative Kupplung von Xanthen (**1**) und verwandten Verbindungen mit C-Nucleophilen, welche ausschließlich eine einfache Brønsted-Säure als Katalysator und elementaren Sauerstoff als Oxidationsmittel benötigt.^[5] Ein repräsentatives Beispiel stellt die Kupplung von Xanthen mit Cyclopentanone unter Verwendung von Methansulfonsäure (MsOH) dar, die das Produkt **2** ergibt (Schema 1a). Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur ab, wurde aber für einen schnelleren Umsatz normalerweise bei 40 °C durchgeführt. Die Abwe-

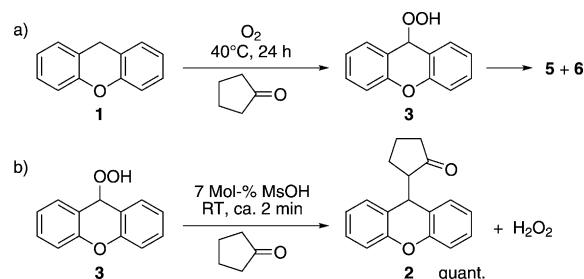
senheit eines redoxaktiven Katalysators ist bemerkenswert, und es wurde angenommen, dass die Reaktion über ein durch Autoxidation entstehendes Hydroperoxid **3** verläuft; daher die Bezeichnung „autoxidative Kupplung“.^[6] Hier stellen wir nun die Ergebnisse einer mechanistischen Untersuchung vor.

Obwohl wir unter Standardreaktionsbedingungen keine Peroxide detektieren konnten, gelang es uns, in einigen Reaktionen die Nebenprodukte **4–8** nachzuweisen, welche auf Autoxidationsprozesse hinweisen (Schema 1b). So sind beispielsweise Peroxid **4** (unter Verwendung von CF₃CO₂H als Katalysator)^[5a] und Xanthon **5** – das in fast allen Reaktionen mit Xanthen beobachtet wurde – höchstwahrscheinlich sekundäre Produkte aus **3**. Es wurde bis zu 25 % Valerolacton **7** (basierend auf **1**) beobachtet, welches offensichtlich aus Cyclopentanone und einem Hydroperoxid durch Baeyer-Villiger-Oxidation gebildet wird. Bei Verwendung von Acridanen konnten wir **8** isolieren, welches auf die Umlagerung^[7] der entsprechenden Hydroperoxide **9** hinweist. Die mögliche Beteiligung von Übergangsmetallverunreinigungen wurde auf Basis von Spurenelementanalysen als unwahrscheinlich abgetan.^[5a]

Für weitere mechanistische Studien wählten wir die Kupplung von Xanthen (**1**) und Cyclopentanone bei 40 °C als Modellreaktion (Schema 1a). Wurde **1** den Reaktionsbedingungen ohne Säurezusatz ausgesetzt, führte dies zur Umsetzung in oxygenierte Produkte innerhalb von 24 Stunden (Schema 2a). Anfänglich ist Hydroperoxid **3** das Hauptpro-



Schema 1. a) Autoxidative Kupplung von Xanthen und Cyclopentanone, die Modellreaktion dieser Studie. b) Nebenprodukte **4–8**, welche in dieser oder verwandten Reaktionen isoliert wurden.



Schema 2. a) Autoxidation von Xanthen in Cyclohexanon. b) Umsetzung von Hydroperoxid **3** zum Kupplungsprodukt **2**.

dukt, welches sich mit der Zeit zu den Sekundärprodukten Xanthon (**5**) und Xanthidrol (**6**) zersetzt (siehe die Hintergrundinformationen, Abschnitt S2.4).

Wurde das Hydroperoxid **3** den Reaktionsbedingungen ausgesetzt, entstand das Kupplungsprodukt **2** nach kurzer Zeit in praktisch quantitativer Ausbeute (Schema 2b). Wie erwartet, entstand auch Wasserstoffperoxid, welches unmit-

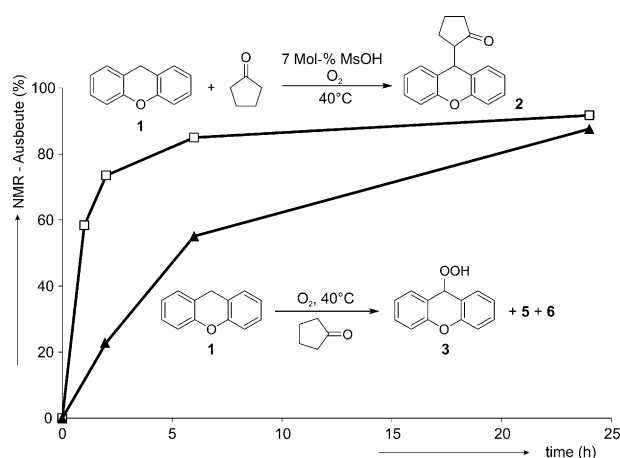
[*] B. Schweitzer-Chapat, Dr. A. Sud, Dr. Á. Pintér, S. Dehn, Dr. P. Schulze, Dr. M. Klussmann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: klusi@mpi-muelheim.mpg.de
Homepage: <http://www.kofo.mpg.de>

[**] Finanzielle Unterstützung seitens der DFG (Heisenberg-Stipendium an M.K., KL 2221/4-1; KL 2221/3-1), des MPI für Kohlenforschung und Prof. Benjamin List wird dankend anerkannt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306752> zu finden.

telbar nach der Reaktion mit UV/Vis-Spektroskopie detektiert wurde (siehe Abschnitt S2.14). Unter den gleichen Bedingungen ergab Xanthidol **6** nicht **2**, sondern durch Disproportionierung gleiche Mengen von **1** und **5**,^[8] sodass es als Schlüsselintermediat ausgeschlossen werden kann (siehe Abschnitt S2.8). Während der Autoxidation sowie der oxidativen Kupplung wurde ein Mol Sauerstoff pro Mol umgesetztes Xanthen verbraucht (siehe Abschnitt S2.9).

Es hatte den Anschein, als ob diese Experimente den Mechanismus hinreichend erklärten: Eine geschwindigkeitsbestimmende Autoxidation generiert Hydroperoxid **3**, welches über eine schnelle, säurekatalysierte Substitution der Hydroperoxidgruppe mit Cyclopentanon **2** und H₂O₂ bildet. Jedoch konnten wir weder während noch am Ende der Reaktion Wasserstoffperoxid detektieren. Zudem stellten wir bei näherer Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeiten überrascht fest, dass die Autoxidation langsamer ist als die Gesamtreaktion (Schema 3). Dieses Ergebnis deutete auf



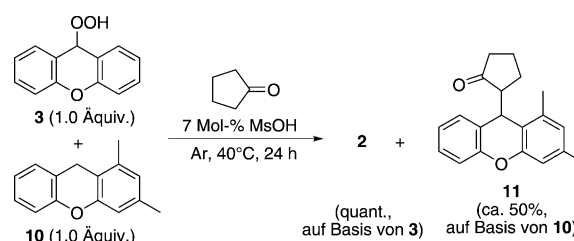
Schema 3. Repräsentatives Umsatzprofil der Kupplung (Quadrate) und der Autoxidation (Dreiecke, Summe der Produkte **3**, **5** und **6**).

einen anderen Faktor, der die Autoxidation beeinflusste, einen von uns übersehenen sekundären Reaktionspfad oder einen gänzlich anderen Mechanismus hin.

Zunächst untersuchten wir die Autoxidation von **1** separat und stellten eine starke Lösungsmittelabhängigkeit fest. Ketone reagierten am schnellsten und ergaben die höchsten Ausbeuten, wobei Cyclopentanon mit am effektivsten war. Mit allen anderen getesteten Lösungsmitteln wurden niedrige bis moderate Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet (siehe Abschnitt S2.10). Dies erklärt unsere Schwierigkeiten, mit anderen Nucleophilen außer Ketonen hohe Ausbeuten zu erzielen,^[5] und die Lösungsmittelleffekte einer verwandten Reaktion.^[6a] Die Autoxidation organischer Verbindungen ist ein bekanntes Phänomen,^[9] und über eine Beschleunigung durch Ketone ist für Cyclohexan bei 145°C berichtet worden,^[10] aber die Geschwindigkeit, mit welcher **1** bei Raumtemperatur umgesetzt wird, ist dennoch bemerkenswert. Es gibt nur wenige Berichte zu Säureeffekten auf die Geschwindigkeit von Autoxidationen.^[11] Um zu untersuchen, ob die Autoxidation in Schema 2a durch Brønsted-Säuren beschleunigt wird, setzten wir schwächere Säuren ein,

welche die Substitution des Hydroperoxids nicht oder kaum herbeiführen, da der Effekt von starken Säuren nicht von der Substitutionsreaktion aus Schema 2b getrennt werden kann. Diese Experimente ergaben keine Anzeichen einer Beschleunigung der Autoxidation durch katalytische Mengen Säure (siehe Abschnitte S2.7, S2.11 und S2.12). Darüber hinaus blieb die Frage ungeklärt, warum kein H₂O₂ detektiert werden kann.

Obwohl Wasserstoffperoxid üblicherweise Übergangsmetalle für oxidative Kupplungen benötigt,^[3] fragten wir uns, ob es über einen anderen Weg reagieren könnte. Die Verwendung von wässrigem oder wasserfreiem H₂O₂ war aufgrund von Löslichkeits- bzw. Reproduzierbarkeitsproblemen erfolglos. Um unseren Reaktionsbedingungen so nahe wie möglich zu bleiben, untersuchten wir den Effekt von in situ erzeugtem H₂O₂. Hydroperoxid **3**, substituiertes Xanthen **10**^[12] und MsOH wurden in Cyclopentanon unter Argon gemischt, um aerobe Autoxidation auszuschließen. Nach mehreren Stunden war ca. 50% von **10** zu **11** umgesetzt (Schema 4).

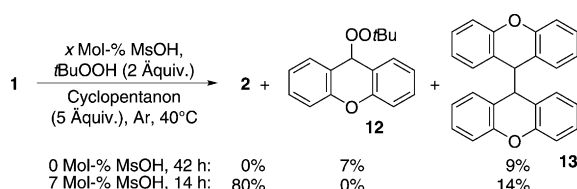


Schema 4. Oxidative Kupplung von **10** durch in situ erzeugtes Wasserstoffperoxid als Koppelprodukt der Reaktion von **3**.

Während das grundsätzliche Ergebnis dieses Versuchs reproduzierbar war, variierte die Ausbeute des oxidativ gebildeten Produkts zwischen 15 und 46% nach drei bis fünf Stunden. In Gegenwart von BHT als Radikalinhibitor fand die Substitution des Hydroperoxids in **3** durch Cyclopentanon statt, die oxidative Kupplung jedoch nicht. Diese Experimente zeigen deutlich, dass das als Koppelprodukt gebildete H₂O₂ einen alternativen Radikalmechanismus induziert, welcher die Geschwindigkeitserhöhung relativ zur Autoxidation erklären könnte (für Details siehe Abschnitt S2.13). Obwohl bereits gezeigt wurde, dass die Oxidationskraft von H₂O₂ unter sauren Bedingungen erhöht werden kann, waren die vorgeschlagenen Mechanismen ionisch.^[13]

Für weitere Experimente wählten wir *tert*-Butylhydroperoxid in Decan als leicht verfügbare und sichere Quelle eines wasserfreien Hydroperoxids. Rühren von Xanthen, Cyclopentanon und zwei Äquivalenten *t*BuOOH unter Argonatmosphäre ergab nur einen geringen Umsatz von Xanthen. Das Produkt **2** wurde nicht gebildet, stattdessen entstanden geringe Mengen des gemischten Peroxids **12** und des Dimers **13** (Schema 5). In Gegenwart von 7 Mol-% MsOH wurde vollständiger Umsatz von Xanthen zu 80% des Kupplungsprodukts **2** sowie 14% **13** erreicht.

Die Gegenwart von **13** legt die zwischenzeitliche Bildung eines Xanthenylradikals nahe, was erneut auf den radikalischen Charakter des Wasserstoff-/Hydroperoxid-vermittelten

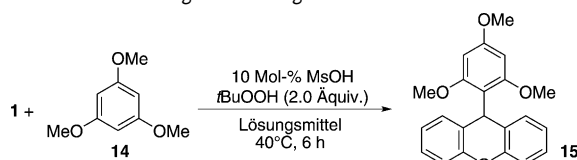


Schema 5. Anaerobe Reaktion von **1** mit *t*BuOOH in Cyclopentanone.

Reaktionspfades hinweist. Interessanterweise konnten wir das Peroxid **12**, anders als das reaktivere Hydroperoxid **3**, ¹H-NMR-spektroskopisch als Intermediat beobachten, ebenso wie einen vollständigen Umsatz von *t*BuOOH zu *tert*-Butanol. In Dichlormethan statt Cyclopentanone trat beinahe kein Umsatz von Xanthen auf. In anderen Lösungsmitteln fand meist ein geringer Umsatz zu nichtidentifizierten Produkten statt (siehe Abschnitt S2.16).

Um die Aspekte von Lösungsmittel und Nucleophil zu trennen, verwendeten wir **14** als nucleophilen Zusatz (Tabelle 1). Die Reaktionen wurden für 6 Stunden in geschlossenen Gefäßen aber ohne vollständigen Ausschluss von Sau-

Tabelle 1: Untersuchung von Lösungsmittelleffekten.^[a]



Nr.	Lösungsmittel	1 [%] ^[b]	15 [%] ^[b]	13 [%] ^[b]
1	Aceton	7	92	<1
2	Cyclopentanone	52	48	<1
3	CH ₃ CN	73	27	<1
4	MeOH	78	21	1
5	AcOEt	79	17	1
6	CHCl ₃	81	18	1
7	CH ₃ NO ₂	84	15	1
8	DMSO	90	7	0
9	Toluol	90	8	1
10	MTBE	93	5	1

[a] **1** (0.25 mmol), **14** (0.25 mmol), Lösungsmittel (0.25 mL), *t*BuOOH (0.5 mmol, in Decan), MsOH (0.025 mmol). [b] Durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmte Ausbeuten.

erstoff durchgeführt. Durch Rühren von Xanthen, *t*BuOOH, **14** und katalytischen Mengen von MsOH in Aceton wurde beinahe vollständige Umwandlung zum Kupplungsprodukt **15** erzielt (Nr. 1). In Cyclopentanone war die Reaktivität geringer, und etwa 50 % von **15** entstand (Nr. 2). Im Vergleich hierzu kann die aerobe Bildung von **15** nur unter drastischen Bedingungen durchgeführt werden (70°C, 10 bar Sauerstoffpartialdruck, 24 h).^[5b] In allen anderen untersuchten Lösungsmitteln erreichten die Ausbeuten nur 5–27 % (Nr. 3–10). Die Lösungsmittelleffekte können nicht auf Basis der Polarität erklärt werden; beispielsweise ergeben sowohl DMSO als auch Toluol sehr geringe Umsätze (Nr. 8 und 9).

Stattdessen deuten die Resultate aus Schema 5 und Tabelle 1 darauf hin, dass eine Kombination aus Säure, Hydroperoxid und Keton optimal sind, um einen hohen Umsatz des

Xanthen zu den Kupplungsprodukten **2** oder **15** zu erzielen. Möglicherweise bilden sich in Gegenwart von Wasserstoffperoxid oder *tert*-Butylhydroperoxid unter Brønsted-Säure-Katalyse Peroxyhalbketale, Perketale oder verwandte Verbindungen wie **16–19** (Abbildung 1) und durchlaufen dann

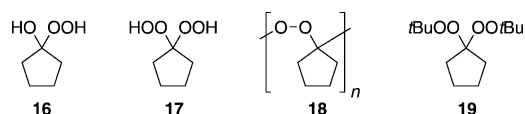


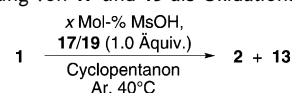
Abbildung 1. In situ gebildete mögliche Radikalstarter.

eine homolytische O-O-Bindungsspaltung. Diese Vermutung wird auch dadurch gestützt, dass die Reaktion mit Di-*tert*-butylperoxid, welches solche Verbindungen nicht bilden kann, ausbleibt, während wässriges *t*BuOOH oder Cumylhydroperoxid effektiv sind (siehe Abschnitt S2.18).

Es wurde berichtet, dass Cyclohexanon bei 145°C die O-O-Bindungsspaltung durch H-Atomtransfer unterstützt, allerdings war in dieser Studie keine Säure zugegen.^[10] Perketale oder Perhalbketale sind als labile Verbindungen bekannt, welche sich zu Radikalen zersetzen.^[14] Solyanikov und Mitarbeiter untersuchten sogar den synergistischen Effekt von Keton und starker Säure auf die Zersetzung von Hydroperoxiden.^[15] Sie schlugen die Beteiligung von Peroxyhalbketalen vor, der Mechanismus wurde aber nicht weiter untersucht, und ihre Ergebnisse wurden nicht für Anwendungen in der Synthese genutzt.

Um das mögliche Vorkommen solcher Verbindungen weiter zu beurteilen, synthetisierten wir **17** und **19** unter Säurekatalyse aus Cyclopentanone.^[16] Beim Rühren von Xanthen und Cyclopentanone mit diesen Verbindungen unter striktem Sauerstoffausschluss trat keine Reaktion ein (Tabelle 2, Nr. 1 und 2). In Gegenwart von MsOH hingegen

Tabelle 2: Beurteilung von **17** und **19** als Oxidationsmittel.^[a]



Nr.	Mol-% MsOH	t [h]	Oxidationsmittel	2 [%] ^[b]	13 [%] ^[b]
1	0	12	17	0	0
2	0	12	19	0	0
3	7	1	17	4	5
4	7	1	19	25	35

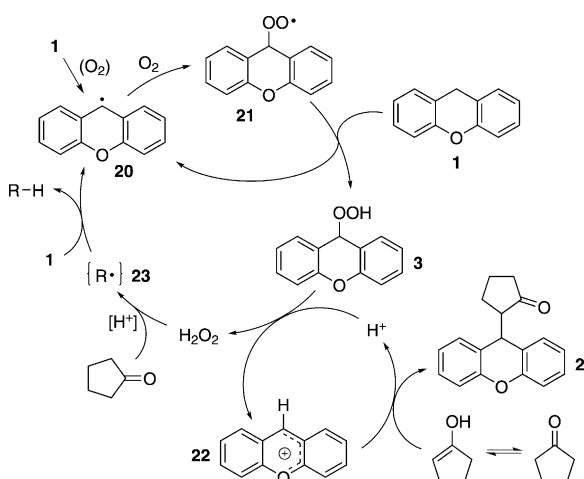
[a] **1** (0.5 mmol), **17/19** (0.5 mmol) Cyclopentanone (2.0 mmol), MsOH (0.035 mmol), unter Ar. [b] Durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmte Ausbeuten.

konnte binnen Stunden die Umwandlung zum Kupplungsprodukt **2** und Dimer **13** beobachtet werden, wobei **19** effizienter war als **17** (Nr. 3 und 4). Wiederum wurden starke Säuren benötigt: Salpetersäure war nur mit **17** wirksam, und Trifluoressigsäure war sowohl mit **17** als auch **19** inaktiv (siehe Abschnitt S2.19 und S2.20).

Während diese Experimente offenlassen, ob **17** und **19** tatsächlich Intermediate der untersuchten Reaktion sind,

stützen sie die vorgeschlagenen Rollen von Säure, Keton und Hydroperoxid. Die Säure erfüllt zwei Rollen: Sie katalysiert die Bildung von Perketalen oder verwandter Verbindungen und deren Zersetzung zu Radikalen. Um den exakten Mechanismus dieser Brønsted-Säure-katalysierten Radikalbildung und die Struktur der beteiligten Radikale aufzuklären, sind weitere Studien nötig.

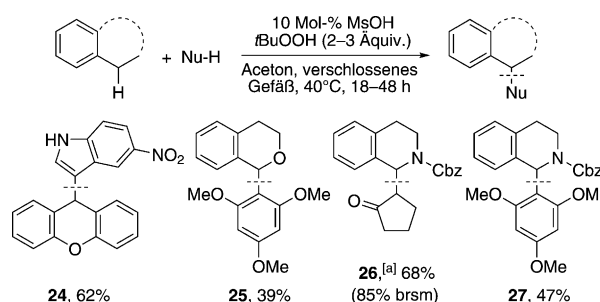
Im Einklang mit den obigen Ergebnissen schlagen wir für die autoxidative Kupplung den in Schema 6 gezeigten Mechanismus vor. In Gegenwart von Sauerstoff verläuft die



Schema 6. Mechanismusvorschlag für die autoxidative Kupplung von Xanthen **1** mit Cyclopentanone zu **2** einschließlich des autoinduktiven Effekts von H_2O_2 auf die Bildung von Hydroperoxid **3**.

Autoxidation von **1** über die Radikale **20** und **21** zu Hydroperoxid **3**, welches unter Katalyse durch starke Brønsted-Säuren H_2O_2 und das stabilisierte Carbokation **22** bildet. Die Reaktion mit der nucleophilen Enolform des Ketons gibt das Reaktionsprodukt **2**. Durch das Freiwerden von H_2O_2 wird ein weiterer Reaktionspfad zugänglich: In Gegenwart von Keton und Brønsted-Säure bilden sich Radikale bisher unbekannter Struktur („**23**“), vermutlich über Intermediate wie **16** oder **17**. Diese abstrahieren ein Wasserstoffatom von Xanthen, was zu dem Radikal **20** führt, welches schnell von Sauerstoff abgefangen wird und so in denselben Pfad wie die aerobe Autoxidation mündet. Der autoinduktive Effekt des Koppelprodukts Wasserstoffperoxid erklärt den beschleunigten Umsatz von Xanthen unter Reaktionsbedingungen im Vergleich zur Autoxidation allein und das Verschwinden von H_2O_2 . In Abwesenheit von Sauerstoff ist die Lebensdauer von Radikal **20** lang genug, um die Dimerisierung zu **13** zu gestatten, was unter Standardreaktionsbedingungen nicht beobachtet wird.

Wir haben ferner untersucht, ob die Brønsted-Säure-katalysierte Radikalbildung eine breitere Nützlichkeit für Synthesen aufweist (Schema 7). Die Verbindungen **24–27** entstanden durch oxidative Kupplung von Xanthen, Isochroman bzw. carbamatgeschütztem Tetrahydroisochinolin mit einem hinzugefügten Nucleophil (siehe Abschnitte S3.10–S3.13). Diese Verbindungen waren zuvor durch oxidative Kupplung



Schema 7. Anwendung der Brønsted-Säure-katalysierten Radikalbildung. Neue Bindungen sind jeweils mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet. brsm: auf Basis von zurückgewonnenem Edukt berechnet. [a] Cyclopentanone als Lösungsmittel/Nucleophil.

bei Temperaturen über 100°C oder durch Übergangsmetallkatalyse synthetisiert worden.^[17]

Zusammenfassend hat die Untersuchung der aeroben oxidativen Kupplung von Xanthen mit Cyclopentanone unter Katalyse durch Methansulfonsäure den ursprünglich vorgeschlagenen Mechanismus bestätigt, aber auch einen zweiten Reaktionspfad aufgedeckt. Das Koppelprodukt Wasserstoffperoxid zeigt einen autoinduktiven Effekt, es induziert seine eigene Nachbildung und beschleunigt die Bildung des Endproduktes. Dieser radikalbildende Prozess wird durch die Anwesenheit von Ketonen und starken Brønsted-Säuren vermittelt und verläuft vermutlich über Perketale oder verwandte Verbindungen. Hierdurch inspiriert konnten wir diese Brønsted-Säure-katalysierte oxidative Kupplung unter Verwendung von *tert*-Butylhydroperoxid auch auf andere Substrate ausweiten. Diese Entdeckungen weisen auf die Möglichkeit hin, weitere säurekatalysierte Radikalreaktionen zu entwickeln und könnten Implikationen für andere Mechanismen haben.^[18]

Eingegangen am 1. August 2013

Online veröffentlicht am 22. Oktober 2013

Stichwörter: Autoxidation · Organokatalyse · Oxidative Kupplung · Peroxide · Reaktionsmechanismen

- [1] a) W.-J. Yoo, C.-J. Li, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *292*, 281–302; b) C. J. Scheuermann, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 436–451; c) M. Klussmann, D. Sureshkumar, *Synthesis* **2011**, 353–369; d) C. Liu, H. Zhang, W. Shi, A. Lei, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1780–1824; e) C. S. Yeung, V. M. Dong, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215–1292.
- [2] Beispiele mit Übergangsmetallen und organischen Peroxiden: a) M. S. Kharasch, A. Fono, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 72–78; b) D. H. R. Barton, T.-L. Wang, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1011–1032; c) F. Minisci, F. Fontana, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1427–1430; d) Z. Li, D. S. Bohle, C.-J. Li, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 8928–8933; e) H. A. Wegner, S. Ahles, M. Neuburger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11310–11313.
- [3] Beispiele mit Übergangsmetallen und H_2O_2 : a) S. Sharma, N. Barooah, J. B. Baruah, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *229*, 171–176; b) S.-I. Murahashi, N. Komiyama, H. Terai, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7091–7093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6931–6933; c) Y. Shen, Z. Tan, D. Chen, X. Feng, M. Li, C.-C. Guo, C. Zhu, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 158–163; d) X.-F. Wu, C. Darcel, *Eur. J. Org.*

- Chem.* **2009**, 1144–1147; e) B. Guo, Q. Zhang, G. Li, J. Yao, C. Hu, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1880–1883.
- [4] Metallfreie Reaktionen: a) R. Rohlmann, O. G. Mancheño, *Synlett* **2013**, *24*, 6–10; b) M. Uyanik, K. Ishihara, *ChemCat-Chem* **2012**, *4*, 177–185; c) J. Santamaria, D. Herlem, F. Khuong-Huu, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2389–2392; d) T. Dohi, A. Maruyama, M. Yoshimura, K. Morimoto, H. Tohma, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6349–6352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6193–6196; e) M. Ochiai, Y. Takeuchi, T. Katayama, T. Sueda, K. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12244–12245; f) K. R. Reddy, C. U. Maheswari, M. Venkateshwar, M. L. Kantam, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3619–3622; g) M. Uyanik, H. Okamoto, T. Yasui, K. Ishihara, *Science* **2010**, *328*, 1376–1379; h) A. P. Antonchick, R. Samanta, K. Kulikov, J. Lategahn, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8764–8767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8605–8608; i) D. P. Hari, B. König, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3852–3855; j) Y. Pan, C. W. Kee, L. Chen, C.-H. Tan, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2682–2685; k) T. Froehr, C. P. Sindlinger, U. Kloeckner, P. Finkbeiner, B. J. Nachtsheim, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3754–3757.
- [5] a) Á. Pintér, A. Sud, D. Sureshkumar, M. Klussmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5124–5128; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5004–5007; b) Á. Pintér, M. Klussmann, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 701–711.
- [6] Verwandte Fälle: a) B. Zhang, S.-K. Xiang, L. H. Zhang, Y. Cui, N. Jiao, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5212–5215; b) M. Brasse, J. A. Ellman, R. G. Bergman, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5019–5021; c) Y.-C. Wong, M.-T. Hsieh, P. K. Amancha, C.-L. Chin, C.-F. Liao, C.-W. Kuo, K.-S. Shia, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 896–899; d) C. G. Piscopo, S. Buhler, G. Sartori, R. Maggi, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 2449–2452; e) N. Jiao, B. Zhang, Y. Cui, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4498–4500; f) H. Gunduz, V. Kumbaraci, N. Talinli, *Synlett* **2012**, *23*, 2473–2476; g) L. Liu, Z. Wang, X. Fu, C.-H. Yan, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5692–5695; h) Q. Lu, J. Zhang, G. Zhao, Y. Qi, H. Wang, A. Lei, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11481–11484.
- [7] H. Hock, S. Lang, *Berichte* **1944**, *77*, 257–264.
- [8] F. G. Kny-Jones, A. M. Ward, *J. Chem. Soc.* **1930**, 535–542.
- [9] a) N. A. Milas, *Chem. Rev.* **1932**, *10*, 295–364; b) I. Hermans, J. Peeters, P. A. Jacobs, *Top. Catal.* **2008**, *50*, 124–132.
- [10] I. Hermans, P. A. Jacobs, J. Peeters, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4229–4240.
- [11] a) L. Valgimigli, R. Amorati, S. Petrucci, G. F. Pedulli, D. Hu, J. J. Hanthorn, D. A. Pratt, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8498–8501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8348–8351; b) L. Dulog, K. Tsobanidis, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, *2*, 407–410; c) A. P. ter Borg, R. van Helden, A. F. Bickel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1962**, *81*, 164–176; d) A. P. ter Borg, H. R. Gersmann, A. F. Bickel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1966**, *85*, 899–918.
- [12] E. Böß, T. Hillringhaus, J. Nitsch, M. Klussmann, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1744–1748.
- [13] a) Á. M. Leere Øiestad, A. C. Petersen, V. Bakken, J. Vedde, E. Uggerud, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1345–1349; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1305–1309; b) G. A. Olah, D. G. Parker, N. Yoneda, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 962–984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 909–931.
- [14] „Oxidation: G. Franz, R. A. Sheldon in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [15] a) L. V. Petrov, T. I. Drozdova, L. Y. Lyuta, V. M. Solyanikov, *Russ. Chem. Bull.* **1990**, *39*, 226–232; b) L. V. Petrov, V. M. Solyanikov, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 340–345.
- [16] a) A. O. Terent'ev, A. V. Kutkin, N. A. Troizky, Y. N. Ogibin, G. I. Nikishin, *Synthesis* **2005**, 2215–2219; b) D. Azarifar, K. Khosravi, F. Soleimane, *Molecules* **2010**, *15*, 1433–1441.
- [17] a) W. Hanefeld, I. Hunz, *Arch. Pharm.* **1993**, *326*, 323–329; b) M. Ghobrial, M. Schnürch, M. D. Mihovilovic, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8781–8793; c) B. Schweitzer-Chaput, M. Klussmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 666–671.
- [18] a) Y. He, C. R. Goldsmith, *Synlett* **2010**, 1377–1380; b) Y. Fujiwara, J. A. Dixon, R. A. Rodriguez, R. D. Baxter, D. D. Dixon, M. R. Collins, D. G. Blackmond, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1494–1497; c) A. Khazaei, M. A. Zolfigol, M. Mokhesi, F. D. Panah, S. Sajjadifar, *Helv. Chim. Acta* **2012**, *95*, 106–114.