

# C-H-Funktionalisierung von Phenolen durch kombinierte Ruthenium- und Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht: In-situ-Erzeugung des Oxidationsmittels\*\*

David C. Fabry, Meria A. Ronge, Jochen Zoller und Magnus Rueping\*

**Abstract:** Eine Kombination von Ruthenium- und Photoredoxkatalysatoren ermöglicht die *ortho*-Olefinierung von Phenolen. Mithilfe von sichtbarem Licht kann die direkte C-H-Funktionalisierung von *o*-(2-Pyridyl)phenolen erfolgen, wobei diverse Phenolether in guten Ausbeuten erhalten werden. Die Regenerierung des Rutheniumkatalysators erfolgt durch einen photoredoxkatalysierten oxidativen Prozess.

Phenole stellen ein häufiges Strukturmotiv in Naturstoffen und organischen Materialien dar. So ist es nicht verwunderlich, dass die Zahl an Publikationen zum Aufbau oder zur Modifikation von Phenolen oder Phenolethern in den vergangenen Jahren zugenommen hat. Im Bereich der Materialwissenschaften spielt das Phenolmotiv eine wichtige Rolle für den Aufbau von Polyphenolethern sowie für deren Modifikationen, um makroskopische Eigenschaften, wie Schmelz- und Glastemperaturen, von Polymeren anwendungsspezifisch einzustellen zu können.<sup>[1]</sup>

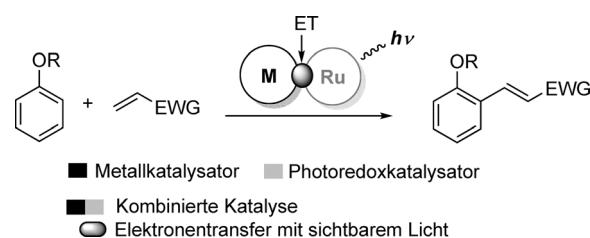
Im Bereich der Naturstoffe oder biologisch aktiven Verbindungen konnten in den letzten Jahren elegante Totalsynthesen mit Phenolen/Phenolethern als Strukturmotiv entwickelt werden, die häufig in dem Bereich der C-H-Aktivierung angesiedelt waren.<sup>[2]</sup>

Daher spielt die C-H-Funktionalisierung eine immer größere Rolle in der Methodenentwicklung, da eine Vorfunktionalisierung durch Halogene entfällt und Reaktivitätsprobleme mit leichteren Halogenen ausbleiben. Neben oxidativen C-H-Funktionalisierungen mit Palladium<sup>[3]</sup> oder Rhodium<sup>[4]</sup> in der Fujiwara-Moritani-Reaktion wurden nun auch erste Beispiele mit Ruthenium vorgestellt. So konnte die Gruppe um Satoh und Miura zeigen, dass Pyrazole sich hervorragend als dirigierende Gruppe (DG) eignen, um *ortho*-Olefinierungen an 1-Phenylpyrazolen durchzuführen.<sup>[5]</sup> Das Katalysatorsystem bestehend aus 5 Mol-%  $[\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2]_2$  und 2 Äquiv.  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  als Kooxidationsmittel vermittelte die effiziente Kupplung des Biarylgerüsts mit gängigen Acrylaten. Die Verwendung großer Mengen an

Kupfersalzen ist für diese Art von Reaktionen typisch, da der *in situ* erzeugte Metallkomplex reoxidiert werden muss, bevor ein weiterer Katalysezyklus gestartet werden kann. In den vergangenen Jahren wurden viele Varianten entwickelt, die Erweiterungen sowohl bezüglich der Olefinkomponente als auch der dirigierenden Gruppen mit sich brachten. Wang und Jegannmohan konnten nicht nur zeigen, dass sich Carbamate mit einer großen Substratbreite für Olefinierungen eignen,<sup>[6]</sup> sondern auch, dass Azoxybenzole<sup>[7]</sup> und einfache aromatische Ketone,<sup>[8]</sup> Ester<sup>[9]</sup> und Amide<sup>[10]</sup> als dirigierende Gruppen dienen können.

Erst kürzlich konnten Ackermann und Mitarbeiter das Substratspektrum auf geschützte Phenole erweitern.<sup>[11]</sup> Mithilfe einer 2-Pyridyl-Schutzgruppe (Pyr) gelang die selektive *ortho*-Olefinierung einer Vielzahl von aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen. Auch in diesem Protokoll konnte auf den Einsatz überstöchiometrischer Mengen an  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Salzen nicht verzichtet werden. Im Zuge von Bestrebungen, diese Reaktionen umweltverträglicher zu gestalten, stellten Wang und Mitarbeiter ein Protokoll unter Verwendung eines internen Oxidationsmittels vor.<sup>[12]</sup> *N*-Methoxybenzamide eigneten sich dabei hervorragend für die *ortho*-Olefinierung, in deren Folge die Methoxygruppe abgespalten wird und dabei den Ru-Komplex regeneriert. Während dabei auf den Einsatz von Kupfersalzen verzichtet werden konnte, ist die Anwendbarkeit dieser Herangehensweise erheblich begrenzt, da die zuvor etablierte Auswahl an dirigierenden Gruppen wieder enorm eingeschränkt wird.

Da die Regenerierung des Metallkomplexes über eine Elektronenübertragung verläuft, stellen wir uns die Frage, ob die notwendigen Reoxidationen nicht über einen Photoredoxprozess mithilfe von sichtbarem Licht erfolgen könnte (Schema 1). Hier berichten wir nun erstmals über die Olefinierung von Phenolethern durch eine Kombination aus Metall- und Photoredoxkatalyse<sup>[13–15]</sup> unter Verwendung von  $[\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2]_2/\text{AgSbF}_6$  und  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ .



**Schema 1.** Kombination von Photoredox- und  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Katalyse in der *ortho*-Olefinierung.

[\*] M. Sc. D. C. Fabry, B. Sc. M. A. Ronge, Dipl.-Chem. J. Zoller, Prof. Dr. M. Rueping  
Institut für Organische Chemie, RWTH Aachen  
Landoltweg 1, 52074 Aachen (Deutschland)  
E-Mail: magnus.rueping@rwth-aachen.de

[\*\*] Die Forschung, die zu diesen Ergebnissen führte, wurde unter anderem mit Mitteln des Europäischen Forschungsrates (Siebtes Rahmenprogramm der Europäischen Union; FP/2007-2013)/ERC Grant Agreement 617044 (SunCatChem) finanziert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408891> zu finden.

Aufbauend auf Arbeiten von Ackermann führten wir erste Experimente durch, wobei wir statt der stöchiometrischen Mengen an  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  nur 1 Mol-% eines Photoredoxkatalysators verwendeten. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion prinzipiell zu Umsätzen des Substrates **1a** führen kann. Bei einem Lösungsmittelscreening mit den gängigen Photoredoxkatalysatoren  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ , wurde die besten Ausbeuten von 60% für das Produkt **3a** erhalten, wenn der Iridiumkatalysator in Dimethylacetamid verwendet wird. Interessanterweise konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Lösungsmitteleigenschaften und der Ausbeute hergestellt werden. So sind zwar die Ausbeuten mit dem entsprechenden Ir-Photokatalysator generell leicht höher als mit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , allerdings trifft dies sowohl für polar-aprotische als auch für unpolar-aprotische Lösungsmittel zu (Tabelle 1).

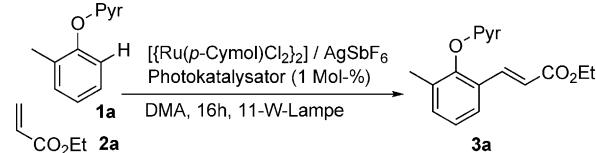
**Tabelle 1:** Screening der Reaktionsbedingungen in der kombinierten C-H-Aktivierung.<sup>[a]</sup>

Nr.	Photokatalysator	Lösungsmittel	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	DMF	11
2	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	PhCl	35
3	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	DCE	0
4	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	MeCN	0
5	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	DMPU	0
6	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	DMA	56
7	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	TMU	0
8	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	DMF	49
9	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	PhCl	42
10	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	DCE	0
11	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	MeCN	0
12	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	DMPU	0
13	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	DMA	<b>60</b>
14	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	TMU	0

[a] 0.1 mmol **1a**, 2 Äquiv. Acrylat, 1 Mol-% Photoredoxkatalysator, 5 Mol-% Ru-Katalysator und 0.2 Äquiv.  $\text{AgSbF}_6$  in entsprechendem Lösungsmittel bei 120 °C mithilfe von 11-W-Lampen, Pyr: 2-Pyridyl. [b] Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung. DMPU: 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinon, TMU: Tetramethylharnstoff.

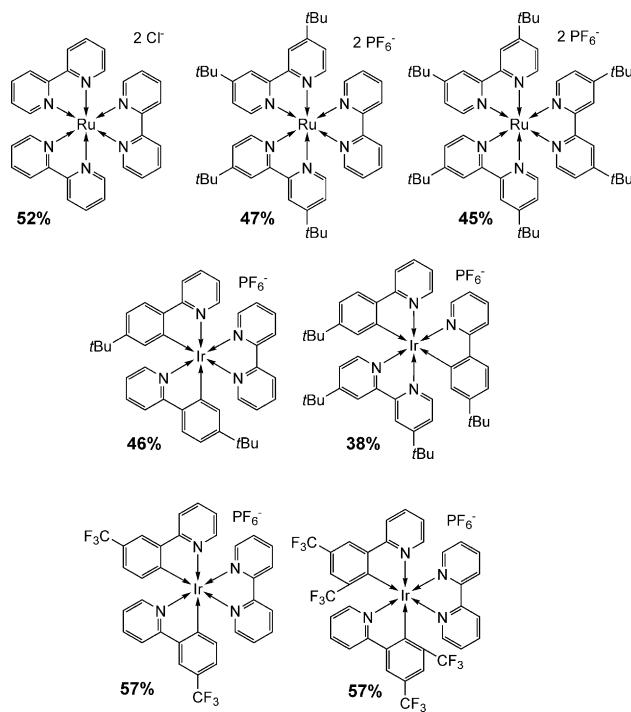
Um zunächst zu evaluieren, welche Komponenten einen entscheidenden Einfluss auf die Katalyse haben, wurde die Reaktion ohne das Rutheniumdimer durchgeführt (Tabelle 2, Nr. 2). Dabei konnte kein Umsatz beobachtet werden; demnach ist das Silbersalz nicht in der Lage, die C-H-Bindung der Arylkomponente zu aktivieren, sondern es dient lediglich zur Ausfällung der Chloridliganden. Zum Nachweis dieser Hypothese wurde nur das Ru-Dimer ohne Silbersalz eingesetzt (Tabelle 2, Nr. 3), was erwartungsgemäß zu keinem Umsatz führte. Als nächstes wurde die Rolle des Photoredoxkatalysators näher beleuchtet. Wurde die Reaktion ohne Photokatalysator durchgeführt (Tabelle 2, Nr. 4), wurden nur Spuren des gewünschten Produkts **3a** isoliert. Dies zeigt, dass kein

**Tabelle 2:** Screening von Reaktionsbedingungen für die Olefinierung.<sup>[a]</sup>



Nr.	Katalysator	Photokatalysator	Bedingungen	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1	$[\text{Ru}]/\text{AgSbF}_6$	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	Luft	60
2	$\text{AgSbF}_6$	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	Luft	0
3	$[\text{Ru}]$	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	Luft	0
4	$[\text{Ru}]/\text{AgSbF}_6$	–	Luft	4
5	–	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	Luft	0
6	$[\text{Ru}]/\text{AgSbF}_6$	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	$\text{O}_2$	64
7	$[\text{Ru}]/\text{AgSbF}_6$	–	$\text{O}_2$	6
8	$[\text{Ru}]/\text{AgSbF}_6$	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	Argon	0
9	$[\text{Ru}]/\text{AgSbF}_6$	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	Argon	38 <sup>[c]</sup>
10	$[\text{Ru}]/\text{AgSbF}_6$	–	1 Äquiv. $\text{KO}_2/\text{Argon}$	39
11	$[\text{Ru}]/\text{AgSbF}_6$	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	Luft	65 <sup>[d]</sup>
12	$[\text{Ru}]/\text{AgSbF}_6$	$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$	$\text{O}_2$	65 <sup>[d]</sup>

[a] 0.1 mmol **1a**, 2 Äquiv. Acrylat, 1 Mol-% Photoredoxkatalysator, 5 Mol-% Ru-Katalysator und 0.2 Äquiv.  $\text{AgSbF}_6$  in entsprechendem Lösungsmittel bei 120 °C mithilfe von 11-W-Lampen. [b] Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung. [c] 100 Mol-% Photoredoxkatalysator. [d] 3 Mol-% Photoredoxkatalysator.  $[\text{Ru}]$ :  $[\{\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2\}_2]$ .



weiteres Oxidationsmittel in der Reaktion vorhanden ist und auch nicht während der Reaktion unabhängig vom Photoredoxkatalysator gebildet wird. Um auch hier eine potenzielle C-H-Aktivierung durch den Photoredoxkatalysator auszuschließen, wurde die Reaktion ohne die Ru/Ag-Komponente durchgeführt, was zu keinem Umsatz führte (Tabelle 2, Nr. 5). Da bereits zuvor berichtet wurde, dass Oxo- oder Peroxo-species, wie sie durchaus durch Photoredoxprozesse<sup>[16]</sup> gebildet werden können, zur Reoxidation des Metallkomplexes

genutzt werden können, führten wir die Olefinierung unter Sauerstoffatmosphäre durch. Dabei zeigte sich keine nennenswerte Verbesserung an Ausbeute (Tabelle 2, Nr. 6). Wurde unter Sauerstoffatmosphäre der Photokatalysator weggelassen, fand keine Reoxidation und somit stöchiometrischer Umsatz bezogen auf die Ru/Ag-Komponente statt (Tabelle 2, Nr. 7). Dies veranschaulicht, dass molekularer Sauerstoff nicht als Reoxidationsmittel herangezogen werden kann und auch in Abwesenheit des Photokatalysators nicht in eine aktive Spezies überführt wird. Daher sind vermutlich Peroxospezies an der Reaktion beteiligt.

Um genau diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurde die Standardreaktion mit 1 Mol % oder 100 Mol % Photoredoxkatalysators unter Argonatmosphäre durchgeführt (Tabelle 2, Nr. 8 bzw. 9). Die Tatsache, dass mit 1 Mol % kein Umsatz beobachtet werden konnte, weist nach, dass der Photoredoxkatalysator selbst ohne die Sauerstoffkomponente nicht als Oxidationsmittel dienen kann, da keine Regenerierung stattfinden kann. Wurden aber 100 Mol % des Photoredoxkatalysators eingesetzt, so konnte das gewünschte Produkt in 38 % Ausbeute erhalten werden (Tabelle 2, Nr. 9). Da pro Photoredoxzyklus maximal ein Elektron übertragen werden kann, zeigt die durchgeführte Reaktion, dass der Photoredoxkatalysator selbst auch als Oxidationsmittel dienen kann.

Als letzten Nachweis der Hypothese wurde  $\text{KO}_2$  als anorganisches Superoxid-Anion direkt anstelle des Photoredoxkatalysators in der Reaktion unter Argonatmosphäre eingesetzt (Tabelle 2, Nr. 10). Hierbei wurde das Produkt in 39 % Ausbeute isoliert; somit war der Katalysezyklus wieder geschlossen, und die Peroxospezies wurde als aktives Oxidationsmittel identifiziert. Die verringerten Ausbeuten mit  $\text{KO}_2$  lassen sich auf die Instabilität des anorganischen Salzes zurückführen, das sich vermutlich bei den Reaktionstemperaturen von 120 °C teilweise zersetzt, bevor es zur Reoxidation des Metallkomplexen genutzt werden kann. Dies zeigt darüber hinaus auch die anwenderfreundliche Nutzung des Photoredoxprozesses auf: Es kann auf brandfördernde und potenziell explosive Reagentien verzichtet werden, da photoredoxkatalytische Regenerierungsprozesse höhere Ausbeuten liefern. Wurde nun die Katalysatormenge an  $[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$  auf 3 Mol-% erhöht (Tabelle 2, Nr. 11), so konnten Ausbeuten von 65 % des gewünschten Produkts **3a** erhalten werden, die ebenfalls im Bereich der kupferbasierten Protokolle liegen.

Um einen detaillierten Einblick in die Teilregenerierungsprozesse durch das Hyperoxidanion und den Photoredoxkatalysator zu gewinnen, wurden Zeit-Ausbeute-Studien mit den jeweiligen Oxidationsmitteln durchgeführt (Abbildung 1). Die jeweiligen Regenerierungsprozesse zur Oxidation getrennt betrachtet – entweder nur mit  $\text{KO}_2$  (2 Äquiv.) oder Photoredoxkatalysator (2 Äquiv.) unter Argon-Atmosphäre – verliefen wesentlich langsamer als die unter Standardbedingungen (3 Mol-% Photoredoxkatalysator unter Luft) und führten somit zu geringeren Ausbeuten nach 24 Stunden.

Die Kombination beider Prozesse in den Standardreaktionsbedingungen, bei denen sowohl der Photoredoxprozesse als auch die Schritte mit den in situ gebildeten Superoxidanionen zeitgleich ablaufen können, steigerte jedoch die Reaktivität und ergab höhere Ausbeuten. Dies kann damit be-

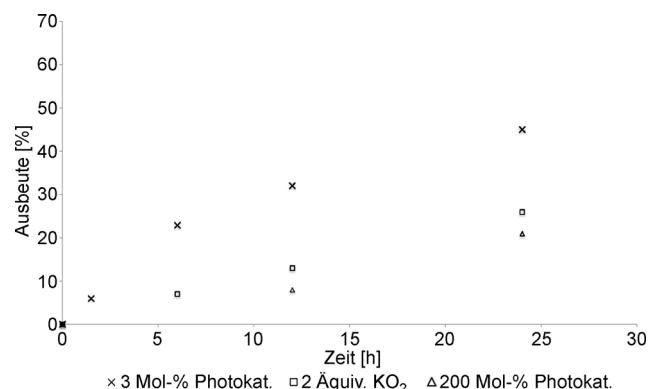
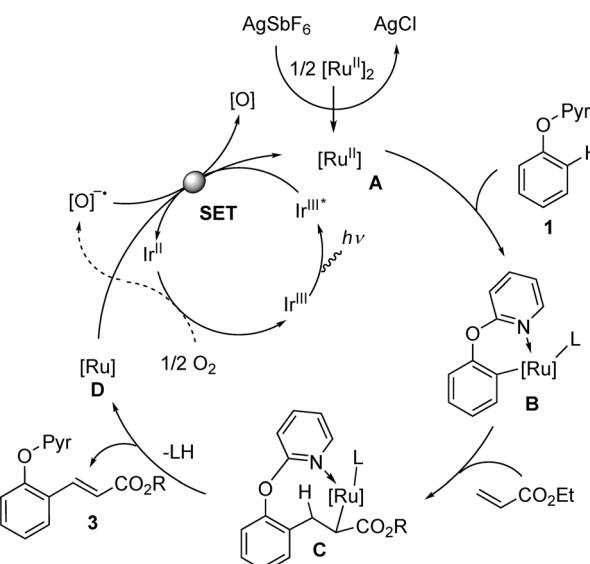


Abbildung 1. Ausbeute-Zeit-Korrelation der Olefinierung.

grünert werden, dass durch den Photoredoxprozess immer nur geringe Mengen an hochreaktiven Superoxidanionen gebildet werden, die in der Folge zügig reagieren können und dadurch nie im Überschuss vorliegen. Werden allerdings größere Mengen auf einmal zur Verfügung gestellt, kommt es aufgrund von Neben- oder Folgereaktionen zu geringeren Ausbeuten des gewünschten Produkts.

Mit den erhaltenen Ergebnissen lässt sich nun der folgende Reaktionsmechanismus postulieren (Schema 2): Nach



Schema 2. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die kombinierte Olefinierung.

Erzeugung des aktiven  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Katalysators **A** durch Ausfällen der Chloridliganden am Ru-Dimer findet die *ortho*-C-H-Aktivierung des Substrates **1** zu **B** mithilfe der dirigierenden Pyridingruppe statt. Anschließende Insertion der Olefinkomponente ergibt **C** und reduktive Eliminierung des Produktes **3** ergibt den Rutheniumkomplex **D**. Der mit sichtbarem Licht angeregte Photoredoxkatalysator  $\text{Ir}^{\text{III}*}$  ist nun in der Lage, durch Elektronenübertragung die katalytisch aktive Ru-Spezies **A** zu regenerieren. Der dadurch erhaltene  $\text{Ir}^{\text{II}}$ -Komplex wird nun durch molekularen Sauerstoff wieder zu

$\text{Ir}^{\text{III}}$  oxidiert, wodurch ein Hyperoxidanion erzeugt wird. Dieses kann selbst wiederum durch Elektronenaufnahme den Rutheniumkomplex oxidiieren.

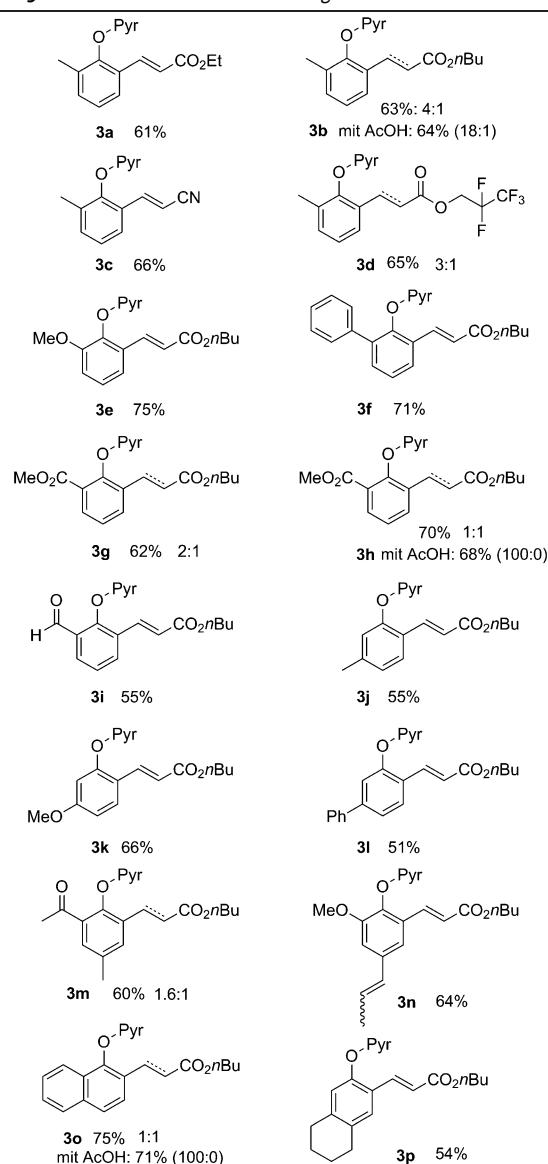
Anschließend begannen wir, die Substratbreite der neu entwickelten Methode zu evaluieren. Dabei wurde zunächst die Acrylat-Komponente variiert. Es zeigte sich, dass diese nur geringen Einfluss auf die Reaktion hatte und die Produkte in vergleichbar guten Ausbeuten erhalten werden konnten (Tabelle 3, Zeilen 1 und 2). Elektronenschiebende Substituenten in *ortho*-Position verbesserten sogar die Ausbeute auf 75 % für eine OMe-Gruppe (Tabelle 3, Zeile 3). Auch die elektronenarmen Verbindungen **3g–i** konnten erfolgreich in der Olefinierung eingesetzt werden. Die Toleranz gegenüber Aldehyden, Ketonen und Estern unterstreicht die

Vielseitigkeit der Reaktion. Im Weiteren konnten auch *meta*-substituierte Substrate und Substrate mit komplexeren Substitutionsmustern erfolgreich olefiniert werden (Tabelle 3, Zeilen 5–8). Unabhängig vom elektronischen und sterischen Charakter der Substrate wurde eine partielle Hydrierung der Doppelbindung beobachtet. Diese Folgehydrierung durch den Ruthenium-Hydrid-Komplex führte dann zu einer Mischung des olefinierten und des hydrierten Produkts. Diese Reaktivität von Rutheniumkomplexen wurde bereits von anderen Gruppen in unterschiedlichen Zusammenhängen beschrieben.<sup>[17]</sup>

Um zu ermitteln, ob das Verhältnis von Olefin- zu Alkan-Komponenten gesteuert werden kann, wurde das Naphthyl-derivat **1o** als Modellsubstrat gewählt und verschiedene Additive unter den Standardbedingungen für die Substratbreite getestet (Tabelle S1). Da es sich um eine Folgereaktion unter Teilnahme eines Hydrids handelt, entschieden wir uns, Säuren mit unterschiedlichen Säuregraden als Additive zu untersuchen. Durch Zusatz der mittelstarken Essigsäure konnten nicht nur vergleichbare Ausbeuten wie zuvor für das Produkt **3o** erzielt werden, sondern die Folgehydrierung wurde auch komplett unterdrückt (Tabelle S1). Wurde die starke Säure TsOH eingesetzt, lag das Verhältnis von Olefin zu Alkan lediglich bei 6:1 bei einer Ausbeute von 46 %. Andere schwache Säuren wie ein Benzoësäurederivat oder Diphenylphosphat lieferten zwar auch eine 100 %ige Selektivität für das Olefin, führten aber zu schlechteren Ausbeuten als Essigsäure. Die Zugabe von Wasser als Kosolvans führte zu einer schlechten Ausbeute von 23 % mit einem Olefin/Alkan-Verhältnis von 2:1. Essigsäure erwies sich auch bei den repräsentativen Substraten **3b** und **3h** als geeignetes Additiv zur Unterdrückung der Folgehydrierung bei gleichbleibenden Ausbeuten.

Zusammenfassend haben wir über eine neue Kombination von Photoredox- und Metallkatalyse in einer Olefinierung von Phenolen mittels C-H-Aktivierung berichtet. Das Zusammenspiel von Metall- und Photoredoxkatalyse ermöglicht die gezielte Reoxidation des Katalysators. Mechanistische Untersuchungen zeigen, dass eine Maximierung der Regierungsreaktion erzielt werden kann, wenn durch Photoredoxprozesse geringe Mengen an Superoxidanionen gebildet werden, die ebenfalls als Oxidationsmittel dienen können. Da nur geringe Mengen an Oxidationsmittel erzeugt werden, kommt es nicht zu Nebenreaktionen von Substrat und Produkt, sodass oxidationsempfindliche Verbindungen umgesetzt werden können. Aufbauend auf mechanistischen Untersuchungen konnten wir zeigen, dass mithilfe eines sauren Additivs die selektive Synthese der olefinierten Phenolderivate in guten Ausbeuten möglich ist. Da die Ausbeuten der hier vorgestellten kombinierten Katalyse mit denen von Reaktionen unter Einsatz stöchiometrischer Kupfermengen vergleichbar sind, ist eine Erweiterung auf andere C-H-Funktionalisierungen durchaus denkbar und erstrebenswert. Zudem sollte die Kombination von Metall- und Photoredoxprozessen auch auf viele andere C-H-Funktionalisierungen übertragbar sein.

**Tabelle 3:** Substratbreite der Olefinierung.<sup>[a]</sup>



[a] 0.2 mmol Substrat **1**, 1 Äquiv. AcOH, 2 Äquiv. Olefin, 3 Mol-%  $[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ , 5 Mol-% Ru-Katalysator/20 Mol-%  $\text{AgSbF}_6$  in DMA bei 120 °C mithilfe einer 11-W-Lampe, Ausbeuten nach säulenchromatographischer Aufreinigung.

Eingegangen am 8. September 2014  
Online veröffentlicht am 21. Januar 2015

**Stichwörter:** Alkenylierungen · C-H-Funktionalisierung · Photoredoxkatalyse · Sichtbares Licht · Superoxid

- [1] Überblick über Phenole in der Polymerchemie: a) S. R. Marder, B. Kippelen, A. K. Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* **1997**, *388*, 845–851; b) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *37*, 402–428; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416–443; c) Y. M. Syah, N. S. Aminah, E. H. Hakim, N. Aimi, M. Kitajima, H. Takayama, S. A. Achmad, *Phytochemistry* **2003**, *63*, 913–917; d) A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897–1091.
- [2] Beispiele von Phenolen als biologisch aktive Verbindungen oder in Totalsynthesen: a) W. Kurosawa, A. T. Kan, T. Fukuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8112–8113; b) T. Yoshinari, K. Ohmori, M. G. Schrems, A. Pfaltz, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 881–885; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 893–897; c) L. Ackermann, J. Pospech, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4153–4155; d) B. Xiao, T.-J. Gong, Z.-J. Liu, J.-H. Liu, D.-F. Luo, J. Xu, L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9250–9253.
- [3] Ausgewählte Publikationen zur oxidativen Pd<sup>II</sup>-katalysierten C-H-Aktivierung: a) I. Moritani, Y. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1119–1121; b) Y. Fujiwara, I. Moritani, S. Danno, R. Asano, S. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7166–7169; c) K. Mikami, M. Hatano, M. Terada, *Chem. Lett.* **1999**, 55–56; d) H. M. Zhang, E. M. Ferreira, B. M. Stoltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6144–6148; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6270–6274; e) W. Rauf, J. M. Brown, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4228–4230; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4296–4298; f) J. A. Schiffner, T. H. Woeste, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 174–182; g) D. H. Wang, K. M. Engle, B.-F. Shi, J.-Q. Yu, *Science* **2010**, *327*, 315–319; h) K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14137–14151; i) D. Mc Cartney, P. J. Guiry, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5122–5150; j) W. Jianquan, Y. Zhiqin, Z. Guofu, *Prog. Chem.* **2012**, *24*, 523–544; k) R. D. Baxter, D. Sale, K. M. Engle, J.-Q. Yu, D. G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4600–4606.
- [4] Ausgewählte Publikationen zur Rh-katalysierten Aren-ortho-C-H-Aktivierung/Olefinierung: a) F. W. Patureau, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9982–9983; b) F. W. Patureau, T. Besset, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1064–1067; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1096–1099; c) T.-J. Gong, B. Xiao, Z.-J. Liu, J. Wan, J. Xu, D.-F. Luo, Y. Fu, L. Liu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3235–3237; d) C. Feng, T.-P. Loh, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10458–10460; e) S. H. Park, J. Y. Kim, S. Chang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2372–2375; f) N. Schröder, T. Besset, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 579–583; g) C. Wang, H. Chen, Z. Wang, J. Chen, Y. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7242–7245; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7354–7357; h) B. Liu, Y. Fan, Y. Gao, C. Sun, C. Xu, J. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 468–473.
- [5] Y. Hashimoto, T. Ueyama, T. Fukutani, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1165–1166.
- [6] a) M. C. Reddy, M. Jeganmohan, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1150–1157; b) B. Li, J. Ma, Y. Liang, N. Wang, S. Xu, H. Song, B. Wang, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1950–1962.
- [7] H. Li, X. Xie, L. Wang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4218–4221.
- [8] K. Padala, M. Jeganmohan, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6144–6147.
- [9] a) K. Graczyk, W. Ma, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4110–4113; b) K. Padala, S. Pimparkar, P. Madasamy, M. Jeganmohan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7140–7142.
- [10] a) K.-H. Kwon, D. W. Lee, C. S. Yi, *Organometallics* **2010**, *29*, 5748–5750; b) P. Zhao, R. Niu, F. Wang, K. Han, X. Li, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4166–4169; c) J. Qi, L. Huang, Z. Wang, H. Jiang, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 8009–8013.
- [11] W. Ma, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13925–13928.
- [12] B. Li, J. Ma, N. Wang, H. Feng, S. Xu, B. Wang, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 736–739.
- [13] Ein Übersichtsartikel zur kombinierten Photoredox- und Metalkatalyse: N. Hoffmann, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 352–371.
- [14] Ausgewählte Übersichtsartikel zur Photokatalyse: a) N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052–1103; b) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26–58; c) M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albini, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2725–2756; d) D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1999–2011; e) *Handbook of Synthetic Photochemistry* (Hrsg.: A. Albini, M. Fagnoni), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; f) *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: A. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. Ghetti), CRC Press, Boca Raton, FL, **2012**; g) D. Ravelli, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 97–113; h) *Chemical Photocatalysis* (Hrsg.: B. König), de Gruyter, Berlin, **2013**; i) M. Reckenthaler, A. Griesbeck, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 2727–2744.
- [15] Jüngste Beispiele kombinierter Übergangsmetall- und Photoredox-Katalyse: a) Y. Ye, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9034–9037; b) S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3517–3522; c) M. Rueping, R. M. Koenigs, K. Poscharny, D. C. Fabry, D. Leonori, C. Vila, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5170–5174; d) B. Sahoo, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5505–5508; e) D. C. Fabry, J. Zoller, S. Raja, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10228–10231; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10392–10396; f) J. Du, K. L. Skubi, D. M. Schultz, T. P. Yoon, *Science* **2014**, *344*, 392–396; g) Z. Zho, D. T. Ahneman, L. Chu, J. A. Terrett, A. G. Doyle, D. W. C. MacMillan, *Science* **2014**, *345*, 437–440; h) J. C. Tellis, D. N. Primer, G. A. Molander, *Science* **2014**, *345*, 433–436; i) J. Zoller, D. C. Fabry, M. A. Ronge, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13264–13268; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13480–13484.
- [16] Ausgewählte Publikationen zu durch Photoredoxprozesse erzeugten Peroxospezies: a) Y. Pan, C. W. Kee, L. Chen, C.-H. Tan, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2682–2685; b) S. Zhu, M. Rueping, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11960–11962; c) Y. Q. Zou, J. R. Chen, X. P. Liu, L. Q. Lu, R. L. Davis, K. A. Jørgensen, W.-J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 784–788; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 808–812; d) S. Zhu, A. Das, L. Bui, H. Zhou, D. P. Curran, M. Rueping, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1823–1829; e) S. P. Pitre, C. D. McTiernan, H. Ismaili, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13286–13289.
- [17] Beispiele für Ruthenium-katalysierte Hydrierungen von Olefinen: S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201–2237; C. S. Yi, D. W. Lee, *Organometallics* **1999**, *18*, 5152–5156; J. P. Lee, Z. Ke, M. A. Ramírez, T. B. Gunn, T. R. Cundari, P. D. Boyle, J. L. Petersen, *Organometallics* **2009**, *28*, 1758–1775.