

Cobalt(III)-katalysierte dirigierte C-H-Kupplung mit Diazoverbindungen: einfacher Zugang zu ausgedehnten  $\pi$ -Systemen\*\*

Dongbing Zhao,\* Ju Hyun Kim, Linda Stegemann, Cristian A. Strassert und Frank Glorius\*

Professor Günther Wilke zum 90. Geburtstag gewidmet

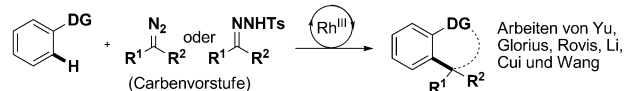
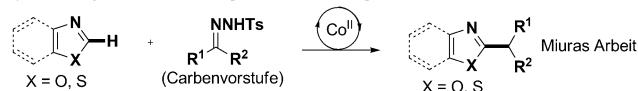
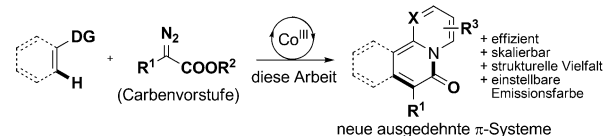
**Abstract:** Die erste hocheffiziente und skalierbare Cobalt-katalysierte dirigierte C-H-Funktionalisierung mit Carbenvorstufen wird vorgestellt. Diese Methode ermöglicht einen modularen Zugang zu einer neuen Klasse konjugierter polycyclischer Kohlenwasserstoffe mit einstellbarer Emissionswellenlänge in Lösung und im Festkörper.

Konjugierte polycyclische Kohlenwasserstoffe haben in den letzten Jahren aufgrund ihrer interessanten und vielfältigen elektronischen, optoelektronischen und magnetischen Eigenschaften großes Interesse erregt.<sup>[1]</sup> Design und Synthese neuartiger anellierter polycyclischer Kohlenwasserstoffe mit attraktiven elektronischen Strukturen und Stapeleigenschaften im Festkörper sind demnach wünschenswert. Die direkte  $\pi$ -Verlängerung einfacher Arene durch C-H-Aktivierung ist eine der schnellsten, effizientesten und praktischsten Möglichkeiten, diverse anellierte  $\pi$ -konjugierte polycyclische Kohlenwasserstoffe aufzubauen.<sup>[2]</sup>

In den vergangenen Jahren trat die edelmetallkatalysierte dirigierte C-H-Funktionalisierung als vielseitiger Ansatz in der organischen Synthese hervor.<sup>[3]</sup> Aufgrund vergleichsweise hoher Kosten dieser Edelmetalle erfährt die Entwicklung alternativer Katalysatoren der günstigeren Metalle der ersten Übergangsreihe in der dirigierten C-H-Aktivierung immer mehr Aufmerksamkeit.<sup>[4]</sup> In wegweisenden Arbeiten von Nakamura, Ackermann und Yoshikai zur Co<sup>II</sup>-katalysierten C-H-Aktivierung wurden beispielsweise kürzlich Transfor-

mationen realisiert, die bislang durch Rh, Ru und Pd katalysiert werden.<sup>[5,6]</sup> Darüber hinaus können Katalysatoren aus der ersten Übergangsmetallreihe spezifische, von edelmetallbasierten Katalysatoren abweichende Reaktivität zeigen und so das Spektrum der dirigierten C-H-Aktivierung erweitern.

Die Carbenoidinsertion in C-H-Bindungen ist eine etablierte Methode zur C-H-Funktionalisierung,<sup>[7]</sup> die dirigierte C-H-Funktionalisierung über C-H-Metallierung, Metallcarbenbildung und migratorische Insertion ist jedoch bislang kaum beschrieben worden.<sup>[8]</sup> Yu demonstrierte 2012 die erste *ortho*-Alkylierung von Arenen mit dirigierenden Gruppen durch Diazomalonate und einen Rh<sup>III</sup>-Katalysator (Schema 1 a).<sup>[9]</sup> Kürzlich gelang es Rovis, Li, Glorius, Wang und Cui, Diazoverbindungen in der Rh<sup>III</sup>-katalysierten C-H-Funktionalisierung einzusetzen (Schema 1 a).<sup>[10]</sup> Obwohl

a) Rh<sup>III</sup>-katalysierte dirigierte C-H-Bindungsfunktionalisierung mit Carbenvorstufen:b) Co<sup>II</sup>-katalysierte C-H-Bindungsfunktionalisierung von Azolen mit Carbenvorstufen:c) Co<sup>III</sup>-katalysierte dirigierte C-H-Bindungsfunktionalisierung mit Carbenvorstufen:

**Schema 1.** Dirigierte C-H-Bindungsfunktionalisierung mit Carbenvorstufen.

Cobalt in größeren Mengen verfügbar und günstiger ist als Rhodium, wurde die Cobalt-katalysierte dirigierte C-H-Funktionalisierung mit Carbenvorstufen noch nicht vorgestellt, lediglich die C-H-Funktionalisierung von 1,3-Azolen wurde beschrieben (Schema 1 b).<sup>[11]</sup>

Kanai, Ackermann, Ellman und Glorius demonstrierten kürzlich, dass Cp\*Co<sup>III</sup> etablierte Reaktionen des Cp\*Rh<sup>III</sup>-Katalysators zu den gleichen Produkten katalysieren kann.<sup>[12]</sup> Kanais Bericht über die spezifische Reaktivität von Cp\*Co<sup>III</sup> im Vergleich zur entsprechenden Cp\*Rh<sup>III</sup>-Spezies aufgrund des großen Unterschiedes der Elektronegativitäten beider Metalle ist noch interessanter und verdeutlicht die potenzielle

[\*] Dr. D. Zhao,<sup>[†]</sup> Dr. J. H. Kim,<sup>[†]</sup> Prof. Dr. F. Glorius  
Organisch-Chemisches Institut  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
E-Mail: dongbing.zhao@uni-muenster.de  
glorius@uni-muenster.de

L. Stegemann, Dr. C. A. Strassert  
Physikalisches Institut und Center for Nanotechnology (CeNTech)  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zur Arbeit beigetragen.

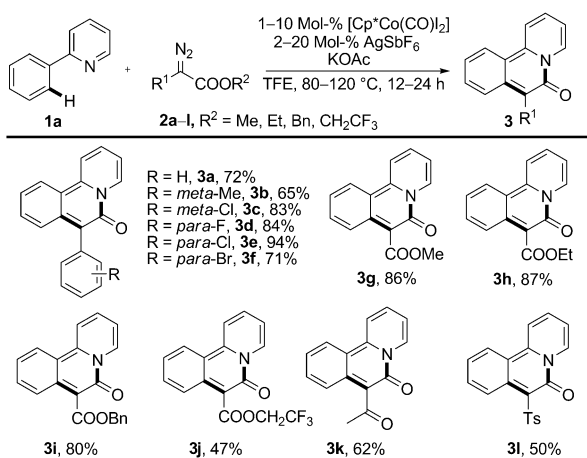
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Alexander von Humboldt-Stiftung (D.Z.), der Korea Research Foundation (NRF-2014R1A6A3A03057520, J.H.K.), dem Europäischen Forschungsrat im Zuge des Siebten Rahmenprogramms der Europäischen Gemeinschaft (FP7 2007–2013)/ERC-Fördernummer 25936 und der DFG (Leibniz-Preis, F.G.) unterstützt. Wir danken Dr. Constantin G. Daniliuc für Röntgenkristallstrukturanalyse sowie Prof. Shigehiro Yamaguchi (Nagoya University), Dr. Chang Guo, Dr. Matthew Hopkinson und Tobias Gensch (alle WWU Münster) für wertvolle Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411994> zu finden.

Nützlichkeit der  $\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}$ -Katalyse.<sup>[13]</sup> Auf diesen Ergebnissen und unserer vorangegangenen Arbeit aufbauend, wollten wir ergründen, ob ein  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Katalysator auch die dirigierte C-H-Funktionalisierung mit Carbenvorstufen ermöglichen kann, um zu anderen Produkten zu gelangen als mit vergleichbaren  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Systemen. Wir stellen hier die erste Cobalt-katalysierte dirigierte C-H-Funktionalisierung mit Carbenvorstufen vor. Diese hocheffiziente und skalierbare Reaktion öffnet einen modularen Zugang zu einer interessanten Klasse strukturell vielfältiger konjugierter polycyclischer Kohlenwasserstoffe mit variierbarer Emissionswellenlänge sowohl in Lösung als auch im Festkörper (Schema 1 c).

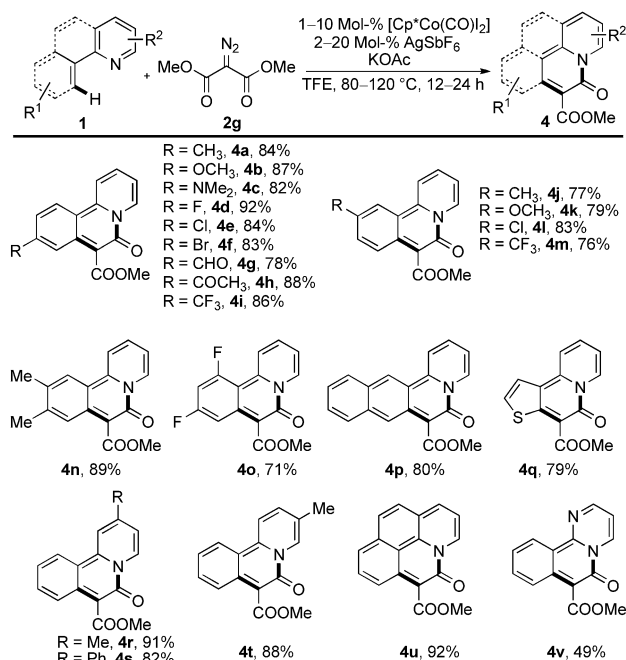
In ersten Versuchen wurde 2-Phenylpyridin **1a** mit  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2]$  (5 Mol-%),  $\text{AgSbF}_6$  (10 Mol-%), KOAc (20 Mol-%) und dem Diazoester **2a** (1.5 Äquiv.) in Methanol (1 mL) 24 h bei 100 °C gerührt. Da unter diesen Bedingungen kein Kupplungsprodukt beobachtet werden konnte, wurden verschiedene Lösungsmittel getestet (Tabelle S1). Mit 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) wurde das Produkt **3a** schließlich in 33 % Ausbeute erhalten. Wir führten die Reaktion auch mit  $\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}$ -Spezies in An- und Abwesenheit von KOAc durch, doch es wurden nur die alkylierten Produkte als Hauptprodukte erhalten (Nr. 5–8, Tabelle S1).<sup>[9]</sup> Erhöhen der Menge von  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2]$  und der Reaktionstemperatur auf 120 °C verbesserte die Ausbeute von **3a** auf 72 % (siehe die Hintergrundinformationen).

Anschließend wurde die Substratbreite für Diazoester mit 2-Phenylpyridin **1a** als Substrat untersucht. Wie in Schema 2 gezeigt, wurde eine Reihe von 6H-Pyrido[2,1-a]isochinolin-6-onen mit diversen Substituenten an der C7-Position in guten bis exzellenten Ausbeuten synthetisiert. Hervorzuheben ist, dass die Reaktionen mit Diazomalonaten nur mit  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2]$  (2.5 Mol-%) sowie  $\text{AgSbF}_6$  (5 Mol-%) und KOAc (10 Mol-%) als Kokatalysatoren in TFE glatt verliefen (Schema 2, **3g–i**). Für die Kupplung von 2-Phenylpyridin **1a** und Dimethyldiazomalonat **2g** konnte die Katalysatormenge ohne signifikante Ausbeuteverluste (81 %) auf 1 Mol-% gesenkt werden. Die Struktur von **3f** wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt.<sup>[14]</sup> Die Reaktion kann zudem im Gramm-Maßstab durchgeführt werden (1 g **3g**, 82 % Ausbeute).



**Schema 2.** Substratbreite der Diazoester. Reaktionsbedingungen siehe die Hintergrundinformationen.

Als nächstes untersuchten wir die Substratbreite der N-Heteroarene in der C-H-Anellierung (Schema 3). Verschiedene 2-Arylpyridine reagierten in zufriedenstellenden Ausbeuten, unabhängig von der elektronischen Situation der Substrate (Schema 3, **4a–t**). Weiterhin ist unsere Methode neben monosubstituierten 2-Arylpyridinen auch für disubstituierte geeignet (Schema 3, **4n–p**). Ebenso ist man nicht auf Benzolderivate beschränkt: Heteroarene reagieren mit

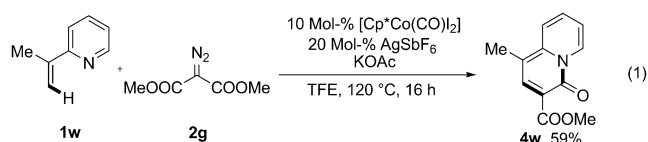


**Schema 3.** Substratbreite der (Hetero-)Arenen in der Tandem-C-H-Bindungsaktivierung/Anellierung. Reaktionsbedingungen siehe die Hintergrundinformationen.

der gleichen exzellenten Regioselektivität (Schema 3, **4q**). Verschiedene Substitutionen der Pyridylgruppe werden ohne großen Einfluss auf die Katalyseeffizienz toleriert (Schema 3, **4r–t**). Auch Benzo[*h*]chinolin zeigte hohe Reaktivität in dieser Transformation (Schema 3, **4u**). Auch Pyrimidin kann als dirigierende Gruppe genutzt werden, um das entsprechende cyclische Produkt **4v** zu erhalten. Dagegen wurden mit 1-(Pyrimidin-2-yl)-1H-indolen lediglich die alkylierten Produkte **5** in hohen Ausbeuten erhalten (siehe Schema S1).

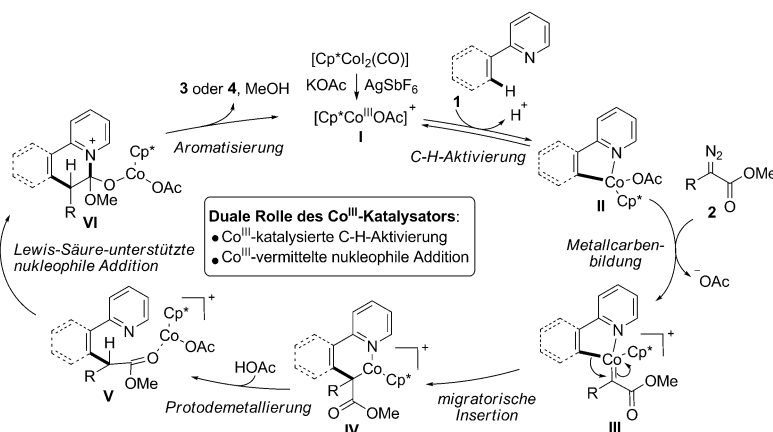
Die C-H-Kupplung mit Diazoverbindungen verläuft nicht nur mit (Hetero-)Arenen, sondern auch mit Olefinen infolge von Alkenyl-C-H-Aktivierung. 2-(Propenyl)pyridin **1w** zeigte gute Reaktivität in dieser Reaktion und ergab selektiv die 4H-Chinolin-4-on-Struktur, die als Schlüsselpharmakophor für eine Reihe biologischer Ziele identifiziert wurde [Gl. (1)].<sup>[15]</sup>

Eine Reihe von Experimenten wurde durchgeführt, um den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Der Einfluss elektronischer Substitution wurde durch Konkurrenzexperimente ermittelt. Als *p*-Cl-Phenylpyridin **1e** in Konkurrenz mit **1a** zur Reaktion gebracht wurde, fand die Bildung von **3g** im Verhältnis von 3.15:1 bevorzugt statt, was auf eine elektrophile C-H-Aktivierung deutet. Mit einem deuterierten Co-solvens wurde gezeigt, dass die C-H-Aktivierung reversibel



ist. Der Wert von  $k_H/k_D = 1.0$  aus zwei parallelen Reaktionen legt nahe, dass die C-H-Metallierung nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Elektronisch verschiedene Diazoverbindungen wurden ebenso einem Konkurrenzversuch ausgesetzt. Das Ergebnis deutet auf eine Bevorzugung elektronenarmer Diazosubstrate in der migratorischen Insertion hin (siehe die Hintergrundinformationen).

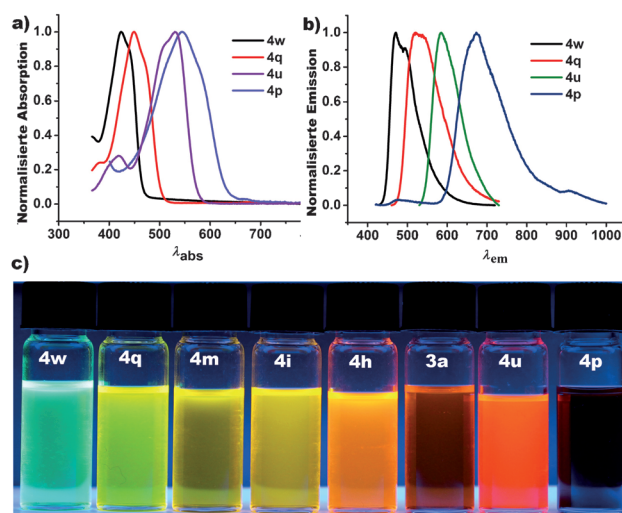
Auf vorangegangenen Berichten<sup>[9,10,12,13]</sup> und ersten mechanistischen Experimenten basierend, schlagen wir einen dirigierten reversiblen C-H-Bindungsbruch zum Cobaltacyclus **II** als ersten Schritt nach der Bildung des aktiven  $\text{Cp}^*\text{Co}$ -Katalysators **I** vor. Anschließend Reaktion mit der Diazoverbindung kann dann das Metallcarbenintermediat **III** durch Dediazonierung bilden (Schema 4). Daraufhin entsteht Cobaltacyclus **IV** nach einer migratorischen Insertion des Cobaltcarbens, was von Protodemetallierung und einer Lewis-Säure-vermittelten nukleophilen Addition zum Intermediat



**Schema 4.** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus.

**VI** gefolgt wird. Schlussendlich ergibt Aromatisierung das Produkt und setzt die aktive Spezies **I** wieder frei. Die doppelte Rolle von Cobalt als Übergangsmetall- und Lewis-Säure-Katalysator könnte essenziell für den Erfolg der C-H-Aktivierung und anschließenden Cyclisierung in dieser Umsetzung sein.

Alle synthetisierten Verbindungen fluoreszieren intensiv. Um die photophysikalischen Eigenschaften der beteiligten elektronischen Anregungszustände zu ergründen, wurden repräsentative Derivate in Lösung bei RT, in einer gefrorenen Glasmatrix bei 77 K und im Festkörper (Pulver) charakterisiert. Absorptions- und Emissionsmaxima, molare Absorptionskoeffizienten ( $\epsilon$ ), Photolumineszenzmaxima (PL) und Quantenausbeute ( $\Phi_F$ ) sowie die Lebensdauern der angeregten Zustände ( $\tau_F$ ) dieser Verbindungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung, gefrorenen Matrices und im Festkörper sind in Tabellen S2



**Abbildung 1.** Absorptions- (a) und Emissionsspektren (b) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei RT ( $10^{-5}$  M). Beobachtete Fluoreszenz bei UV-Anregung (365 nm) (c).

und S3 aufgeführt, die entsprechenden Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren sind in den Abbildungen 1 und S1–S4 gezeigt. Die PL deckt das gesamte sichtbare Spektrum ab, mit einer breiten Palette von Farben sowohl in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\lambda_{\text{em}}$ : 471–727 nm, Tabelle S2 und Abbildung 1c), als auch im Festkörper ( $\lambda_{\text{em}}$ : 567–714 nm, Tabelle S3). Die meisten dieser Verbindungen zeigen hohe  $\epsilon$ -Werte ( $\approx 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) für die niedrigsten elektronischen Übergänge. Ausweitung des konjugierten  $\pi$ -Systems führt zu signifikanten bathochromen Verschiebungen der Emission (**4u** und **4p**, Tabelle S2 und Abbildung 1).<sup>[16]</sup>

Wir haben eine Cobalt(III)-katalysierte Kupplung von Diazoverbindungen mit Arenen und Heteroarenen durch C-H-Aktivierung entwickelt. Der beobachtete Unterschied der katalytischen Reaktivität von  $\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}$ -Komplexen deutet auf eine Doppelrolle der Cobaltspezies als Übergangsmetall- und Lewis-Säure-Katalysator hin. Weiterhin resultierte diese einfache Synthesestrategie in der Entwicklung einer neuen Klasse ausgedehnter  $\pi$ -Systeme. Die meisten dieser Verbindungen haben breite und intensive Absorptions- und Emissionsbanden und zeigen hohe Extinktionskoeffizienten und Stokes-Verschiebungen.

**Stichwörter:** Carbene · C-H-Aktivierung · Cobalt · Heterocyclen ·  $\pi$ -Systeme

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4508–4511  
*Angew. Chem.* **2015**, 127, 4591–4594

- [1] Aktuelle Bücher und Übersichtsartikel: a) R. G. Harvey, *Poly-cyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**; b) *Carbon-Rich Compounds* (Hrsg.: M. M. Haley, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; c) V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Science* **2004**, 303, 1644; d) M.



- Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891; e) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028; f) J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460; g) S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4138; h) C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2208; i) M. Watanabe, K.-Y. Chen, Y. J. Chang, T. J. Chow, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1606; j) J. Mei, Y. Diao, A. L. Appleton, L. Fang, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6724; k) Z. Sun, Z. Zeng, J. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2582.
- [2] Neuester Übersichtsartikel: a) Y. Segawa, T. Maekawa, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 66; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 68. Ausgewählte Beispiele: b) Y. Kawamata, S. Tokui, H. Yoritomi, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8867; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9029; c) W. Yue, A. Lv, J. Gao, W. Jiang, L. Hao, C. Li, Y. Li, L. E. Polander, S. Barlow, W. Hu, S. D. Motta, F. Negri, S. R. Marder, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5770; d) S.-Y. Liu, M.-M. Shi, J.-C. Huang, Z.-N. Jin, X.-L. Hu, J.-Y. Pan, H.-Y. Li, A. K. Y. Jen, H.-Z. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2795; e) J. Zhang, W. Chen, A. J. Rojas, E. V. Jucov, T. V. Timofeeva, T. C. Parker, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16376; f) K. Ozaki, H. Zhang, H. Ito, A. Lei, K. Itami, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3416; g) J. Dong, Z. Long, F. Song, N. Wu, Q. Guo, J. Lan, J. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 580; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 608; h) X. Huang, J. Huang, C. Du, X. Zhang, F. Song, J. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12970; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13208; i) Y. Huang, D. Wu, J. Huang, Q. Guo, J. Li, J. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12158; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12354.
- [3] Ausgewählte aktuelle Übersichtsartikel über C-H-Aktivierung: a) L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9976; b) X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5196; c) R. Giri, B.-F. Shi, K. M. Engle, N. Maugel, J.-Q. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3242; d) R. Jazzar, J. Hitce, A. Renaudat, J. Sofack-Kreutzer, O. Baudoin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2654; e) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212; f) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147; g) J. Wencel-Delord, T. Dröge, F. Liu, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740; h) S. H. Cho, J. Y. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068; i) L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315; j) C. S. Yeung, V. M. Dong, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215; k) D. A. Colby, A. S. Tsai, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 814; l) G. Song, F. Wang, X. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3651; m) J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9092; n) S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 936; o) L. Ackermann, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 281; p) J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 369; q) S. A. Girard, T. Knauber, C.-J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 74; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 76.
- [4] Übersichtsartikel: a) A. A. Kulkarni, O. Daugulis, *Synthesis* **2009**, 4087; b) E. Nakamura, N. Yoshikai, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6061; c) C.-L. Sun, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293; d) A. E. Wendlandt, A. M. Suess, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11062; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11256; e) C. Zhang, C. Tang, N. Jiao, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3464; f) J. Yamaguchi, K. Mito, K. Itami, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *19*; g) J. J. Mousseau, A. B. Charette, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 412.
- [5] Übersichtsartikel: a) K. Gao, N. Yoshikai, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1208; b) L. Ackermann, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8948. Repräsentative Beispiele: c) K. Gao, P.-S. Lee, T. Fujita, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12249; d) J. Y. Kim, S. H. Cho, J. Joseph, S. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9899; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10095; e) L. Ilies, Q. Chen, X. Zeng, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5221; f) P.-S. Lee, T. Fujita, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17283; g) B. Li, Z.-H. Wu, Y.-F. Gu, C.-L. Sun, B.-Q. Wang, Z.-J. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1109; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1141; h) Z. Ding, N. Yoshikai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4698; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4776; i) T. Andou, Y. Saga, H. Komai, S. Matsunaga, M. Kanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3213; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3295; j) H. Lu, C. Li, H. Jiang, C. L. Lizardi, X. P. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7028; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7148; k) L. Grigorjeva, O. Daugulis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10209; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10373; l) T. M. Figg, S. Park, J. Park, S. Chang, D. G. Musaev, *Organometallics* **2014**, *33*, 4076; m) L.-B. Zhang, X.-Q. Hao, S.-K. Zhang, Z.-J. Liu, X.-X. Zheng, J.-F. Gong, J.-L. Niu, M.-P. Song, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 272; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 274; n) J. V. Obligation, S. P. Semproni, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4133.
- [6] a) Q. Chen, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 428; b) W. Liu, H. Cao, J. Xin, L. Jin, A. Lei, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3588; c) H. Li, C.-L. Sun, M. Yu, D.-G. Yu, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3593; d) W. Song, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8251; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8376; e) K. Gao, P.-S. Lee, C. Long, N. Yoshikai, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4234; f) B. Punji, W. Song, G. Shevchenko, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10605; g) K. Gao, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9279.
- [7] Aktuelle Übersichtsartikel: a) M. P. Doyle, R. Duffy, M. Ratnikov, L. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 704; b) H. M. L. Davies, J. R. Manning, *Nature* **2008**, *451*, 417.
- [8] Ein Übersichtsartikel: Z. Liu, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10024.
- [9] W.-W. Chan, S.-F. Lo, Z. Zhou, W.-Y. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13565.
- [10] a) T. K. Hyster, K. E. Ruhl, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5364; b) X. Yu, S. Yu, J. Xiao, B. Wan, X. Li, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5444; c) Z. Shi, D. C. Koester, M. Bouladakis-Arapinis, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12204; d) S. Cui, Y. Zhang, D. Wang, Q. Wu, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3912; e) F. Hu, Y. Xia, F. Ye, Z. Liu, C. Ma, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1364; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1388; f) Y. Xia, Z. Liu, S. Feng, Y. Zhang, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 223.
- [11] T. Yao, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 775; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 799.
- [12] a) T. Yoshino, H. Ikemoto, S. Matsunaga, M. Kanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2207; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2263; b) T. Yoshino, H. Ikemoto, S. Matsunaga, M. Kanai, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9142; c) B. Sun, T. Yoshino, S. Matsunaga, M. Kanai, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1491; d) J. Li, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, DOI: 10.1002/anie.201409247; *Angew. Chem.* **2014**, DOI: 10.1002/ange.201409247; e) D.-G. Yu, T. Gensch, F. de Azambuja, S. Vásquez-Céspedes, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17722; f) J. R. Hummel, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 490.
- [13] H. Ikemoto, T. Yoshino, K. Sakata, S. Matsunaga, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5424.
- [14] CCDC-1038977 (**3f**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [15] a) S. D. Kuduk, C. N. Di Marco, WO 2010042347, **2010**; b) S. D. Kuduk, R. K. Chang, C. N. Di Marco, W. J. Ray, L. Ma, M. Wittmann, M. A. Seager, K. A. Koeplinger, C. D. Thompson, G. D. Hartman, M. T. Bilodeau, *ACS Med. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 263.
- [16] Eine detailliertere Diskussion der photophysikalischen Daten ist den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

Eingegangen am 14. Dezember 2014  
Online veröffentlicht am 20. Februar 2015