

Trifluormethylchlorsulfonylierung von Alkenen – Hinweise auf einen Innensphärenmechanismus eines Kupferphenanthrolin-Photoredoxkatalysators**

Dattatraya B. Bagal, Georgiy Kachkovskyi, Matthias Knorn, Thomas Rawner,
Bhalchandra M. Bhanage und Oliver Reiser*

Henri Brunner zum 80. Geburtstag gewidmet

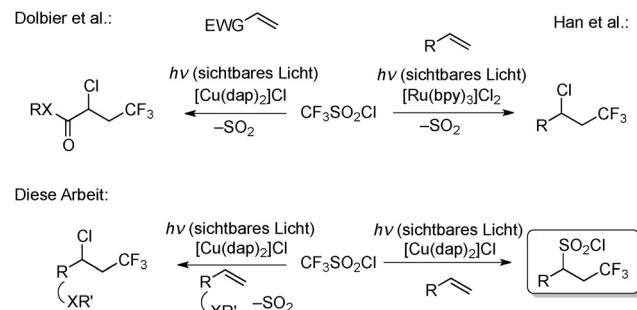
Abstract: Die Trifluormethylchlorsulfonierung von Alkenen gelingt durch die Kombination von sichtbarem Licht und $[Cu(dap)_2]Cl$ als Photoredoxkatalysator. Im Gegensatz dazu katalysieren $[Ru(bpy)_3]Cl_2$, $[Ir(ppy)_2(dtbbpy)]PF_6$ oder Eosin Y eine Trifluormethylchlorierung. $[Cu(dap)_2]Cl$ spielt in diesem Prozess eine zweifache Rolle: Einerseits agiert es als Elektronentransferreagens, andererseits koordiniert es die Reagentien für die Bindungsbildung.

Die Einführung von Trifluormethylgruppen in organische Verbindungen führt in der Regel zu einer Verbesserung der chemischen und metabolischen Stabilität von Wirkstoffen.^[1–3] Eine Vielzahl von Protokollen und Reagentien wurde hierzu entwickelt,^[4] unter anderem photokatalytische Methoden mit sichtbarem Licht.^[5] Ruthenium- und Iridium-Komplexe spalten effektiv CF_3I ,^[6] Tognis Reagens,^[7] Umemotos Reagens^[8] oder Trifluormethylsulfonylchlorid (Triflylchlorid, TfCl).^[9] Die Rolle solcher Photoredoxkatalysatoren in diesen Umsetzungen liegt in deren Elektronentransfer zum Reagens in einem Außensphärenmechanismus, der CF_3 -Radikale entstehen lässt, die weitere Transformationen eingehen.

Wir berichten hier über die mit sichtbaren Licht getriebene Trifluormethylchlorsulfonierung von nicht-aktivierten Alkenen in Gegenwart von $[Cu(dap)_2]Cl$ ^[10] (-1.43 V vs. SCE; dap = 2,9-Bis(*para*-anisy)-1,10-phenanthrolin) als Katalysator. Hierfür schlagen wir einen Innensphärenmechanismus vor, der die Reaktion über den Photoelektronentransfer

hinaus steuert. Im Gegensatz dazu wird mit Ruthenium- oder Iridium-Komplexen oder mit Eosin Y eine Trifluormethylchlorierung unter Verlust von Schwefeldioxid erhalten. Dies steht im Einklang mit einem Außensphären-Elektronentransfer, der üblicherweise für photoredoxkatalysierte Atomtransferradikaladditionen (ATRA) angenommen wird.^[11]

Die durch $[Ru(Ph_3P)_2Cl_2]$ katalysierte thermische Spaltung von Triflylchlorid wurde von Kamigata et al.^[12] für die Trifluormethylchlorierung von Alkenen berichtet. Han et al. zeigten, dass der gleiche Prozess photochemisch in Gegenwart von $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ erreicht werden kann (Schema 1).^[9b]



Schema 1. Trifluormethylierungen von Alkenen durch Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht.

Für beide Varianten wird ein Ru^{2+}/Ru^{3+} -Zyklus und Elektronentransfer auf Triflylchlorid angenommen, wodurch dessen Spaltung in $\cdot CF_3$ und Cl^- durch den irreversiblen Verlust von SO_2 ausgelöst wird.

Ausgehend von unseren Arbeiten^[13] über mit sichtbarem Licht und $[Cu(dap)_2]Cl$ getriebenen ATRA-Reaktionen, untersuchten wir diesen Komplex für Trifluormethylierungen von Alkenen. Überraschenderweise beobachteten wir, dass Allylbenzol (**1a**) und Triflylchlorid (2 Äquiv.) in Acetonitril unter Bestrahlung mit grünem Licht (LED 530 nm) in Gegenwart von 1 Mol-% $[Cu(dap)_2]Cl$ eine ATRA-Reaktion ohne SO_2 -Verlust eingeht, wobei **2a** in moderater Ausbeute (Tabelle 1, Eintrag 1) erhalten wurde. Hingegen wurde das erwartete Produkt **3a** nur in Spuren beobachtet. Durch die Gegenwart einer Base (K_2HPO_4) konnte die Ausbeute von **2a** signifikant erhöht werden, sodass es in 86% (1 Mol-% $[Cu(dap)_2]Cl$) oder 63% (0.5 Mol-% $[Cu(dap)_2]Cl$) Ausbeute

[*] D. B. Bagal, Dr. G. Kachkovskyi,^[†] M. Knorn, T. Rawner, Prof. Dr. O. Reiser

Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: oliver.reiser@chemie.uni-regensburg.de

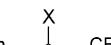
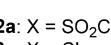
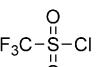
D. B. Bagal, Prof. Dr. B. M. Bhanage
Department of Chemistry, Institute of Chemical Technology Matunga, Mumbai-400 019 (Indien)

[†] Aktuelle Adresse: Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Science of Ukraine Murmanska str. 1, 02660, Kyiv (Ukraine)

[**] Die Autoren danken der DFG (GRK 1626, Photocatalysis), dem DAAD und der Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung sowie Sabine Stempfhuber, Universität Regensburg, für die Röntgenstrukturanalyse von **5d** und Prof. R. D. Little, UC St. Barbara, für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201501880> zu finden.

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsparameter für die Trifluormethylchlorierung von Alkenen.^[a]

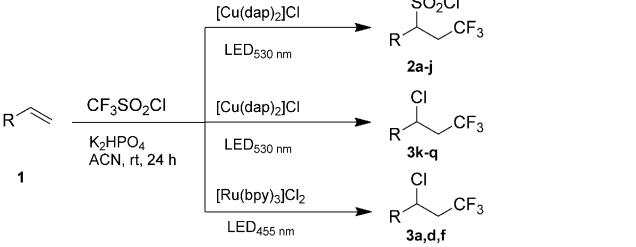
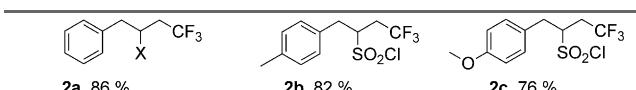
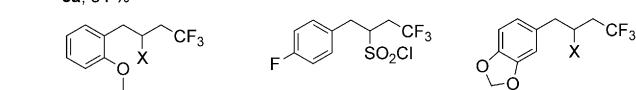
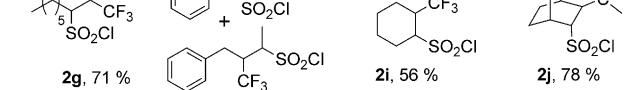
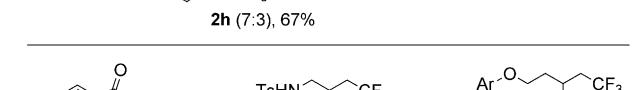
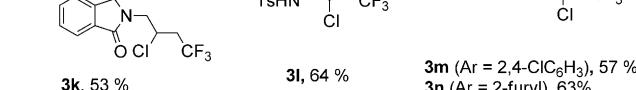
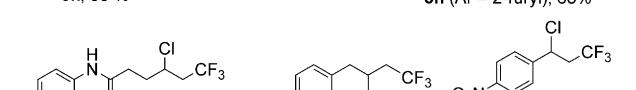
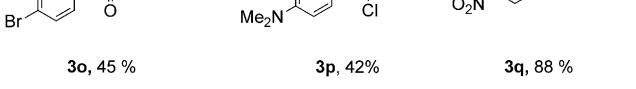
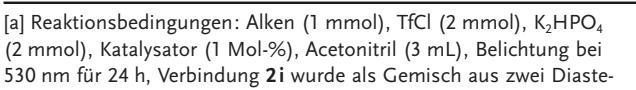
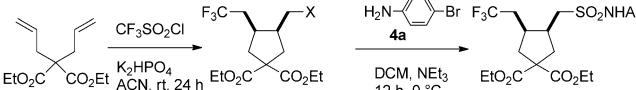
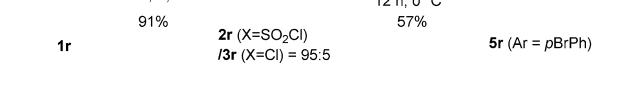
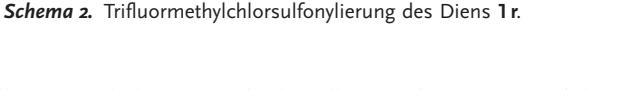
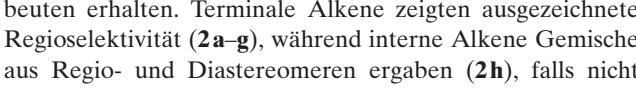
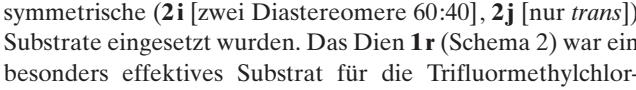
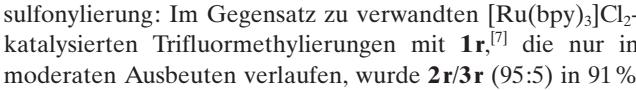
Eintrag	Katalysator ^[g]	Lösungs- mittel ^[g]	Selektivität (2a : 3a)	Ausb. [%]	Katalysator K_2HPO_4		Lösungsmittel LED-Belichtung	Ph		
					1					
1 ^[b]	$[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$	MeCN	96:4	46						
2	$[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$	MeCN	95:5	86						
3 ^[c]	$[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$	MeCN	96:4	63						
4	$[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$	DCM	93:7	73						
5	$[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$	DMF	54:46	71						
6 ^[d]	$[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$	MeCN	99:1	10						
7	$[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	MeCN	15:85	7						
8 ^[d]	$[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	MeCN	14:86	6						
9	dap (2 Mol-%)	MeCN	0:100	11						
10	kein Katalysator	MeCN	—	k.R.						
11	$\text{CuOAc}/1,10\text{-phen}$	MeCN	—	k.R.						
12	$\text{CuCl}/1,10\text{-phen}$	MeCN	40:60	20						
13 ^[d,e,f]	CuCl/AIBN	MeCN	0:100	35						
14	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$	MeCN	4:96	84						
15	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$	MeCN	11:89	75						
16	Eosin Y	MeCN	3:97	80						

[a] Reaktionsbedingungen: Alken (0.5 mmol), TfCl (1 mmol), K_2HPO_4 (1 mmol), Katalysator (1 Mol-%), Lösungsmittel (3 mL), Bestrahlung bei 530 nm (Einträge 1–14) oder 455 nm (Einträge 14–16), 24 h. [b] Ohne K_2HPO_4 . [c] Katalysatorbeladung 0.5 Mol-%, [d] Dunkelreaktion, [e] AIBN (10 Mol-%), [f] 100 °C. [g] bpy = 2,2'-Bipyridin, ppy = 4-Pyrrolidinopyridin, dtbbpy = 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-dipyridyl; DCM = Dichlormethan, DMF = *N,N*-Dimethylformamid, k.R. = keine Reaktion.

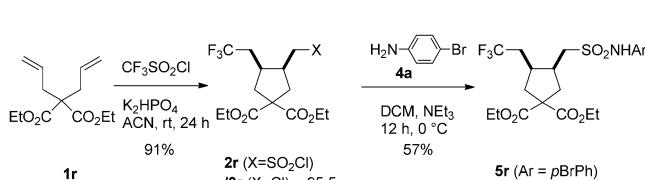
isoliert wurde (Einträge 2 und 3). Variation des Lösungsmittels (Einträge 4 und 5) verringerte die Ausbeute etwas, wobei die Verwendung von DMF zu einem Gemisch von **2a** und **3a** in nahezu gleichem Verhältnis führt. Die Kombination von Licht, Kupfer(I) und dem Liganden dap ist notwendig für den effektiven Ablauf der Reaktion. Lässt man eine dieser Komponenten weg, erhält man **2a** bestenfalls in niedrigen Ausbeuten (Einträge 6–10). Da $[\text{Cu}(\text{Phenanthrolin})\text{CF}_3]$ ein Schlüsselintermediat in stöchiometrischen Trifluormethylierungen von Arylhalogeniden darstellt,^[14] testeten wir $\text{CuOAc}/1,10\text{-phen}$, was aber zu keiner Umsetzung der Ausgangsverbindungen führte (Eintrag 11). Die Kombination von $\text{CuCl}/1,10\text{-phen}$ führte zu einem moderatem Umsatz der Ausgangsverbindungen, jedoch wurden **2a** oder **3a** nicht selektiv gebildet (Eintrag 12). Initiiert man die Reaktion mit CuCl/AIBN (2,2'-Azobisisobutyronitril) unter thermischen Bedingungen erhält man ausschließlich **3a** in geringer Ausbeute (Eintrag 13). Etablierte Photoredoxkatalysatoren wie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ oder Eosin Y bei einer Bestrahlung in der Nähe ihrer Absorptionsmaxima (455 nm, Einträge 14–16) führten dagegen zu einer Nettoaddition von CF_3Cl .

Unter den optimierten Bedingungen untersuchten wir die Anwendungsbreite der Reaktion (Tabelle 2, Schema 2). Moderate Donoren oder Akzeptoren im Aromaten des Allylbenzols abseits von der reagierenden Doppelbindung beeinflussten die Reaktion nicht, und **2a–f** wurden in guten Aus-

Tabelle 2: Substratbreite für die Kupfer-katalysierte Trifluormethylchlorierung von Alkenen.^[a]

	
	
	
	 2a, 86 %  3a, 84 %
	 2b, 82 % 
	 2c, 76 % 
	 2d, 80 %  3d, 82 %
	 2e, 64 % 
	 2f, 87 %  3f, 85 %
	 2g, 71 %  3g, 71 %
	 2h (7:3), 67 % 
	 2i, 56 % 
	 2j, 78 % 
	 2k, 53 % 
	 2l, 64 % 
	 2m (Ar = 2,4-CIC6H3), 57 %  3m (Ar = 2-furyl), 63 %
	 2n, 45 % 
	 2o, 42 % 
	 2p, 88 % 

[a] Reaktionsbedingungen: Alken (1 mmol), TfCl (2 mmol), K_2HPO_4 (2 mmol), Katalysator (1 Mol-%), Acetonitril (3 mL), Belichtung bei 530 nm für 24 h, Verbindung **2i** wurde als Gemisch aus zwei Diastereomeren erhalten (60:40).



Schemata 2. Trifluormethylchlorierung des Dien **1r**.

beuten erhalten. Terminale Alkene zeigten ausgezeichnete Regioselektivität (**2a–g**), während interne Alkene Gemische aus Regio- und Diastereomeren ergaben (**2h**), falls nicht symmetrische (**2i** [zwei Diastereomere 60:40], **2j** [nur *trans*]) Substrate eingesetzt wurden. Das Dien **1r** (Schema 2) war ein besonders effektives Substrat für die Trifluormethylchlorierung: Im Gegensatz zu verwandten $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ -katalysierten Trifluormethylierungen mit **1r**,^[7] die nur in moderaten Ausbeuten verlaufen, wurde **2r**/**3r** (95:5) in 91 % Ausbeute erhalten. Die labilen Sulfonylchloride **2** wurden mit

Anilinen **4** zu trifluormethylierten Sulfonamiden **5** (Schema 2 und Hintergrundinformationen) umgesetzt, wodurch deren Konstitution (Röntgenstruktur von **5d**) zweifelsfrei aufgeklärt wurde, was aber auch aufgrund der Bedeutung von Sulfonamiden für die medizinische Chemie^[20] von Interesse ist.

Ein Donoratom in der Nähe der reagierenden Doppelbindung verändert den Reaktionsweg hin zur Nettoaddition von Trifluormethylchlorid (**3k-o**). Ebenfalls wurde ausschließlich **3p** aus dem mit einem starken Donor ausgestatteten Alken **1p** gebildet. In all diesen Fällen verlief die Reaktion deutlich langsamer: Auch nach 24 h konnten noch größere Mengen nicht abreaktiver Ausgangsverbindungen nachgewiesen werden. Styrole werden ebenfalls trifluormethylchloriert, wobei jedoch Gemische mit dehydrochlorierten Folgeprodukten gebildet werden. Eine Ausnahme bildet das elektronenarme *para*-Nitrostyrol, welches ausschließlich zu **3q** in hoher Ausbeute umgesetzt werden konnte. Bemerkenswerterweise konnten bislang generell keine Styrole in ATRA-Reaktionen des hier beschriebenen Typs erfolgreich umgesetzt werden. Kürzlich berichteten Dolbier et al. über $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ -katalysierte Additionen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ an α,β -ungesättigte Amide und Ester (Heteroatom enthaltende Alkene in direkter Nachbarschaft zur reagierenden C,C-Doppelbindung), für die ebenfalls ausschließlich Trifluormethyl- und Chloridaddition beobachtet wurde,^[15] was im Einklang mit unseren Ergebnissen ist. Zum Vergleich wurde $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ als Katalysator für eine repräsentative Auswahl an Allylbenzolen getestet: Ausschließlich die Nettoaddition von CF_3/Cl wurde in allen Fällen beobachtet (**3a**, **3d**, **3f**; Tabelle 2), ebenfalls im Einklang mit jüngsten Berichten.^[9b]

Der markante Unterschied zwischen $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ und Ruthenium-, Iridium- oder Eosin-Y-Katalysatoren deutet auf eine für den hier berichteten Gesamtprozess essentielle Rolle des Kupfers hin. Vermutlich wird $\text{SO}_2\text{Cl}^{[16,17]}$ koordiniert und stellt es so als reaktives Intermediat zur Verfügung. Die Quantenausbeute dieses Prozesses wurde mit 12 % bestimmt, was einen Radikalkettenmechanismus ausschließt. Wir nehmen daher an, dass photoangeregtes $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}^*$ mittels einer Einelektronenübertragung Triflylchlorid reduziert, wobei Cu^{I} zu Cu^{II} oxidiert und **A** gebildet wird (Abbildung 1).

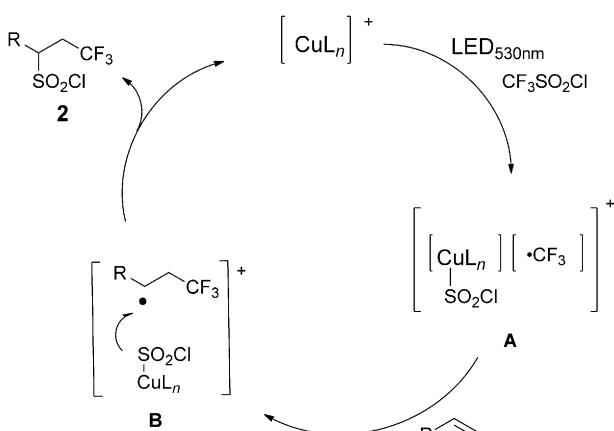


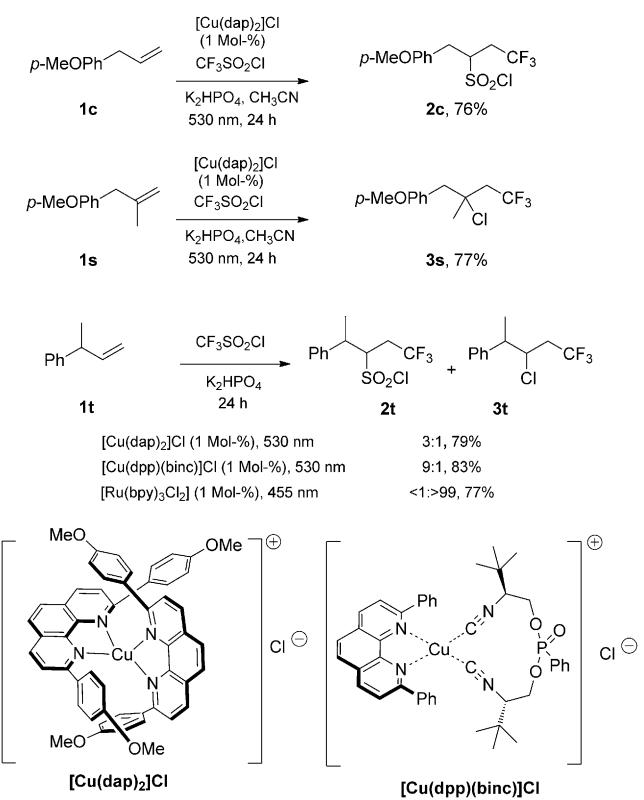
Abbildung 1. Postulierter Mechanismus für die $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ -katalysierte Trifluormethylchlorosulfonylierung.

Addition des Trifluormethylradikals an das Alken führt zu **B**, und abschließende Übertragung von SO_2Cl vom Kupferzentrum an das resultierende Radikalintermediat ergibt **2**. Mitani et al. spekulierten bereits für UV-vermittelte ATRA-Reaktionen in Gegenwart von CuCl -Katalysator, dass Kupfer als substratkoordinierendes Zentrum fungiert. Die photoinduzierte oxidative Addition von R-Cl an Cu^{I} zu $[\text{RCu}^{\text{III}}\text{Cl}]^+$ wurde als Alternative zu einem Radikalmechanismus vorgeschlagen.^[18] Die hier gemachte Entdeckung der Trifluormethylchlorosulfonylierung zeigt klar die Rolle von Kupfer für die Substratbindung im Lichte der bekannten Instabilität von freiem SO_2Cl^- , das rasch zu SO_2 und Cl^- zerfällt.^[19] Die Bildung von *cis/trans*-**2i** und *trans*-**2j** belegt ebenfalls die Beteiligung von CF_3 -Radikalen anstelle eines Cu^{III} -Intermediats $[\text{CF}_3\text{CuSO}_2\text{Cl}]^+$, von dem man eine *cis*-Addition an ein Alken erwartet würde. Somit erscheinen **A** und **B** für den hier berichteten Prozess am plausibelsten. Die Bindung von SO_2Cl^- an Kupfer scheint allerdings schwach zu sein, wodurch die Beobachtung, dass die Trifluormethylchlorierung mit donorhaltigen Alkenen verständlich wird: Donoren könnten rasch SO_2Cl^- am Kupfer substituierten, wodurch die irreversible Eliminierung von SO_2 initiiert wird.

Im Gegensatz dazu verlaufen Reaktionen mit Ruthenium- und Iridium-Katalysatoren sowie Eosin Y über einen Außensphärenmechanismus, wobei nach Elektronentransfer zu $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ letzteres unter Eliminierung von Schwefeldioxid fragmentiert. Das resultierende Trifluormethylradikal und Chlorid reagieren dann nach einem Radikalmechanismus, wie er für photoredoxkatalysierte ATRA-Reaktionen etabliert ist.

Die maßgebliche Rolle einer Kupferligandenumgebung für den Ablauf der Reaktion wird ebenfalls deutlich, wenn unfunktionalisierte, aber sterisch gehinderte Alkene eingesetzt werden (Schema 3). Das 1,1-disubstituierte Alken **1s** bildet ausschließlich das Chloraddukt **3s**, während im Gegensatz zum Reaktionsverlauf mit dem terminalen Alken **1c** das entsprechende Sulfonylchlorid **2s** nicht beobachtet wird. Mit dem verzweigt substituierten Alken **1t** wurde ein Gemisch aus chlorsulfonyliertem und chloriertem Addukt **2t/3t** (3:1) beobachtet, wenn $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ als Katalysator verwendet wurde. Wenn der sterisch weniger gehinderte Komplex $[\text{Cu}(\text{dpp})(\text{binc})]\text{Cl}$ verwendet wird, steigt das Verhältnis zugunsten des chlorsulfonylierten Produkts deutlich an (**2t/3t** 9:1). Offensichtlich benachteiligt sterische Hinderung sowohl im Substrat wie auch im Katalysator die Chlorsulfonierung, was erneut plausibel macht, dass diese Gruppe zum Alken über ein $\text{Cu}-\text{SO}_2\text{Cl}$ -Intermediat transferiert wird, aber auch dessen Labilität für SO_2 -Eliminierung unterstreicht.

Zusammenfassend haben wir eine vorher unbekannte, durch sichtbares Licht getriebene Trifluormethylchlorosulfonylierung von nicht aktivierten Alkenen mit Triflylchlorid entwickelt. $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ wurde als geeigneter Katalysator für diese Transformation identifiziert, das im Gegensatz zu anderen Photoredoxkatalysatoren die SO_2 -Eliminierung unterbindet und somit neue Bausteine mit einem β -Trifluormethylethansulfonylchlorid-Gerüst entstehen. Unsere Studie lässt darauf schließen, dass Kupfer-katalysierte Photoredoxprozesse in der Metall-Liganden-Sphäre ablaufen können, die gleichzeitig als Elektronenübertragungsreagens



Schema 3. Sterischer Einfluss von Substraten und Katalysatoren auf die Trifluormethylchlorierung oder Trifluormethylchlorierung von Alkenen.

dient. Hierdurch könnte die Entwicklung von asymmetrischen kupfer- und photokatalysierten ATRA-Reaktionen möglich werden.^[21]

Stichwörter: Atomtransferradikaladditionen (ATRA) · Chlorsulfonylierung · Kupfer · Photokatalyse · Trifluormethylierung

Zitierweise: Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 6999–7002
Angew. Chem. 2015, 127, 7105–7108

- [1] a) K. Müller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, *317*, 1881–1886; b) M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 214–231; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 218–234.
- [2] a) P. Kirsch in *Modern Fluoroorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) K. Uneyama, *Organofluorine Chemistry*, Blackwell, Oxford, **2006**; c) J.-P. Bégué, D. Bonnet-Delpont, *Bioorganic and Medicinal Chemistry of Fluorine*, Wiley, Hoboken, **2008**.
- [3] a) S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320–330; b) K. L. Kirk, *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 305–321; c) W. K. Hagmann, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4359–4369.
- [4] Neuere Übersichten für Trifluormethylierungen: a) H. Liu, Z. Gu, X. Jiang, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 617–626; b) Y. Ye, M. S. Sanford, *Synlett* **2012**, *23*, 2005–2013; c) O. A. Tomaschenko, V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4475–4521; d) T. Furuya, A. S. Kamlet, T. Ritter, *Nature* **2011**, *473*, 470–477; e) T. Besset, C. Schneider, D. Cahard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5048–5050; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5134–5136; f) T. Liu, Q. Shen, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 6679–6687; g) A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8950–8958; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9082–9090.
- [5] Übersichten: a) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363; b) J. M. R. Narayanan, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–113.
- [6] a) D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10875–10877; b) P. V. Pham, D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6119–6122; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6243–6246; c) Y. Ye, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9034–9037; d) C.-J. Wallentin, J. D. Nguyen, P. Finkbeiner, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8875–8884.
- [7] S. Mizuta, S. Verhoog, K. M. Engle, T. Khotavivattana, M. O’Duill, K. Wheelhouse, G. Rassias, M. Médebielle, V. Gouverneur, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2505–2508.
- [8] a) L.-S. Zhang, K. Chen, G. Chen, B.-J. Li, S. Luo, Q.-Y. Guo, J.-B. Wei, Z.-J. Shi, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 10–13; b) D.-F. Luo, J. Xu, Y. Fu, Q.-X. Guo, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2769–2772; c) S. Noritake, N. Shibata, Y. Nomura, Y. Huang, A. Matsnev, S. Nakamura, T. Toru, D. Cahard, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3599–3604.
- [9] a) D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2011**, *480*, 224–228; b) S. W. Oh, Y. R. Malpani, N. Ha, Y.-S. Jung, S. B. Han, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1310–1313.
- [10] a) J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 546–548; b) C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 503–512.
- [11] J. D. Nguyen, J. W. Tucker, M. D. Konieczynska, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4160–4163.
- [12] a) N. Kamigata, T. Fukushima, M. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1559–1560; b) N. Kamigata, T. Fukushima, Y. Terakawa, M. Yoshida, H. Sawada, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 627–633.
- [13] a) M. Pirtsch, S. Paria, T. Matsuno, H. Isobe, O. Reiser, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7336–7340; b) S. Paria, M. Pirtsch, V. Kais, O. Reiser, *Synthesis* **2013**, *45*, 2689–2698; Übersicht über Kupfer in der Photokatalyse: S. Paria, O. Reiser, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2477–2483.
- [14] H. Morimoto, T. Tsubogo, N. D. Litvinas, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3793–3798; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3877–3882.
- [15] X.-J. Tang, W. R. Dolbier, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4246–4249; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4320–4323.
- [16] Cu¹-katalysierte Chlorsulfonylierungen von Diazoniumsalzen (Meerwein-Chlorsulfonierung) sind bekannt: P. J. Hogan, B. G. Cox, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 875–879, zit. Lit.
- [17] Die Palladium-katalysierte Chlorsulfonylierung von Boronsäuren wurde beschrieben, für die ein Pd-SO₂Cl-Intermediat vorgeschlagen wurde: J. R. DeBergh, N. Niljianskul, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10638–10641.
- [18] M. Mitani, I. Kato, K. Koyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6719–6721.
- [19] J.-M. Saveant in *Advances in Physical Organic Chemistry* (Hrsg.: D. Bethel), Academic Press, **1990**, S. 115–129.
- [20] F. Carta, A. Scozzafava, C. T. Supuran, *Expert Opin. Ther. Pat.* **2012**, *22*, 747–758. zit. Lit.
- [21] Kürzlich wurde ein asymmetrischer, Iridium-katalysierter Photoredoxprozess beschrieben, der in der Metall-Liganden-Koordinationsphäre abläuft: H. Huo, X. Shen, C. Wang, L. Zhang, P. Röse, L.-A. Chen, K. Harms, M. Marsch, G. Hilt, E. Meggers, *Nature* **2014**, *515*, 100–103.

Eingegangen am 27. Februar 2015
Online veröffentlicht am 29. April 2015