

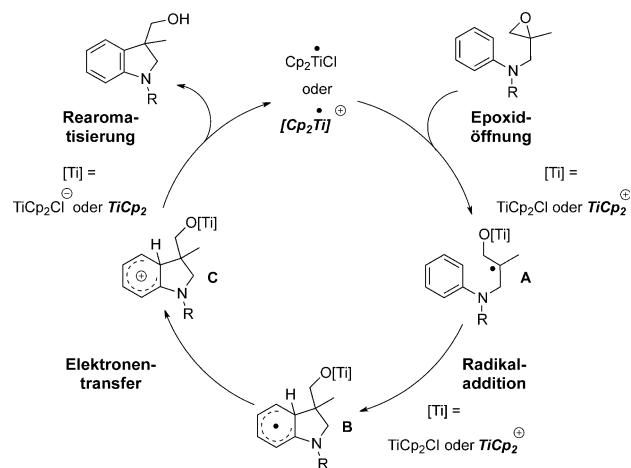
# Kationische Titanocen(III)-Komplexe für die Katalyse in Ein-Elektronen-Schritten\*\*

Andreas Gansäuer,\* Sven Hildebrandt, Antonius Michelmann, Tobias Dahmen,  
Daniel von Laufenberg, Christian Kube, Godfred D. Fianu und Robert A. Flowers II\*

**Abstract:** Durch gezielte Ausnutzung von Lösungsmittel- und Anioneneffekten wurden  $[Cp_2Ti]^{+}$ -Komplexe für die atomökonomische Katalyse in Ein-Elektronen-Schritten entwickelt und zum ersten Mal eingesetzt. Die kationischen Komplexe stellen besonders robuste und aktive Katalysatoren für die radikalische Arylierung von Epoxiden dar. Anhand von Cyclovoltammetrie und In-situ-IR-Spektroskopie wurden Katalysatorzusammensetzungen und Reaktionskinetiken bestimmt.

Die Katalyse in Ein-Elektronen-Schritten<sup>[1]</sup> hat sich in jüngster Zeit zu einem neuartigen Konzept zur Durchführung von Radikalreaktionen entwickelt. Das Konzept vereint die bekannten Vorteile der klassischen Radikalchemie, wie gute Tolerierung funktioneller Gruppen und hohe Reaktivität in der Knüpfung von C-C-Bindungen,<sup>[2,3]</sup> mit den Konzepten der Übergangsmetallkatalyse. Als besonders nützlich erwiesen hat sich dabei das  $[(C_5H_4R)_2TiCl]/[(C_5H_4R)_2TiCl_2]$ -Redoxpaar, das leicht zwischen den Oxidationsstufen + III und + IV wechselt kann und daher effizient oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen in Ein-Elektronen-Schritten vermitteln kann.<sup>[4]</sup> Die Effizienz dieser Schlüsselschritte der Katalyse und der erfolgreichen Regenerierung des Katalysators wurde bisher durch die Einführung elektronenziehender Substituenten am Cyclopentadienylring gesteuert.

Hier wird gezeigt, dass die Verwendung von  $[Cp_2Ti]^{+}$  ( $Cp$ =Cyclopentadienyl) durch die Ausnutzung von Lösungsmittel- und Anioneneffekten einen effizienteren Weg bietet, um die Katalysatorstabilität und -reakтивität zu variieren. Die Arylierung von Epoxiden (Schema 1) ist gut geeignet, die Eigenschaften von  $[Cp_2Ti]^{+}$  mit  $[Cp_2TiCl]$  und ringsubstituierten Titanocenderivaten zu vergleichen,<sup>[1f,5]</sup> da sowohl die radikalische Epoxidöffnung zu **A** als auch die



**Schema 1.** Katalysezyklus der radikalischen Arylierung mit kationischem Titanocen(III)-Katalysator  $[Cp_2Ti]^{III+}$  oder neutralem  $[Cp_2TiCl]$ .

Oxidation von **B** zu **C** durch Elektronentransfer zum Titanocenkatalysator von den Redoxeigenschaften des Katalysators abhängen. Die Oxidation des radikalischen  $\sigma$ -Komplexes **B** ist für  $[Cp_2TiCl]$  endotherm und geschwindigkeitsbestimmend, weshalb sich elektronenärmere Katalysatoren als  $[Cp_2TiCl]$ , wie z. B.  $[(C_5H_4Cl)_2TiCl]$  als effizientere Katalysatoren herausgestellt haben.<sup>[1f,5b]</sup> Im Vergleich zu den neutralen Komplexen sollte der an **B** gebundene kationische Komplex  $[OTiCp_2]^+$  die Oxidation zu **C** wesentlich erleichtern.

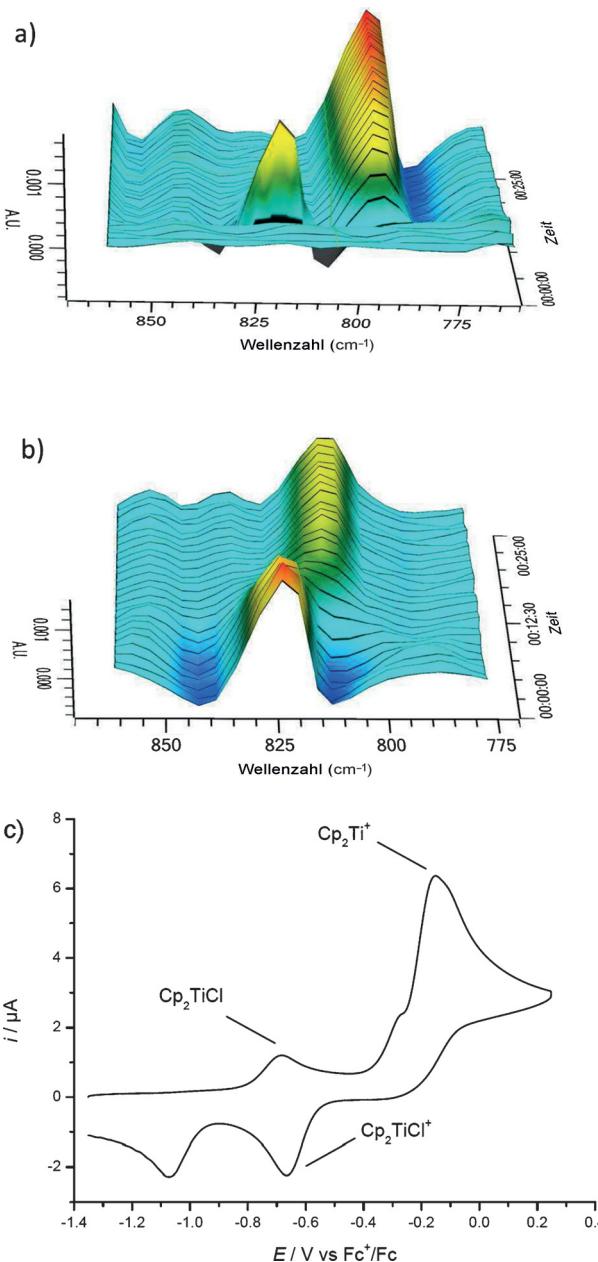
Stephan et al. haben gezeigt, dass aus Zn-reduzierten Lösungen von  $[Cp_2TiCl_2]$  (nachfolgend Zn- $Cp_2TiCl_2$ ) in CH<sub>3</sub>CN die Salze des Kations  $[Cp_2Ti(NCCH<sub>3</sub>)_2]^+$  kristallisiert werden können.<sup>[6]</sup> Zur Aufklärung der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Ti<sup>III</sup>-Komplexes in Acetonitrillösung wurden In-situ-IR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie (CV) eingesetzt und Zn- $Cp_2TiCl_2$  in Acetonitril mit der Reaktion in THF verglichen (Abbildung 1). In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, dass die C-H-Schwingung des Cp-Liganden von der Oxidationsstufe des Metalls abhängt.<sup>[5b]</sup> Reduktion von  $[Cp_2TiCl_2]$  in THF durch Zn oder Mn resultiert dabei in einer Verschiebung von 821 cm<sup>-1</sup> nach 798 cm<sup>-1</sup>. Die Erzeugung von Ti<sup>III</sup> in CH<sub>3</sub>CN führt zur Verschiebung der C-H-Schwingung nach 813 cm<sup>-1</sup>, was auf eine kationischen Spezies  $[Cp_2Ti]^+$  hindeutet.

Die Untersuchung einer Lösung von 2 mm Zn- $Cp_2TiCl_2$  in 0.2 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>CN mittels CV<sup>[7]</sup> zeigt dabei ebenso die ausschließliche Bildung von  $[Cp_2Ti]^+$ . Geringe Mengen von  $[Cp_2TiCl]$  wurden als Folge eines Chloridtransfers zu  $[Cp_2Ti]^+$  in der Diffusionsschicht der Elektrode beobachtet. Die Dif-

[\*] Prof. Dr. A. Gansäuer, S. Hildebrandt, A. Michelmann, T. Dahmen, Dr. D. von Laufenberg, Dr. C. Kube  
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)  
E-Mail: andreas.gansaeuer@uni-bonn.de  
G. D. Fianu, Prof. R. A. Flowers II  
Department of Chemistry, Lehigh University  
Bethlehem, PA 18015 (USA)  
E-Mail: rof2@lehigh.edu

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 813 „Chemistry at Spin Centers“) und der National Science Foundation (CHE-1123815) für finanzielle Unterstützung. S.H. und T.D. danken der Jürgen-Manchot-Stiftung und A.M. der Hans-Böckler-Stiftung für Promotionsstipendien.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201501955> zu finden.



**Abbildung 1.** a) Verschiebung der C-H-Schwingung des Cp-Liganden nach Zugabe von Zink zu [Cp<sub>2</sub>TiCl] in THF. b) Verschiebung der C-H-Schwingung des Cp-Liganden nach Zugabe von Zink zu [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] in Acetonitril. CV von 2 mm Zn-Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> in 0.2 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>CN bei einer Vorschubrate von 0.2 Vs<sup>−1</sup>.

ferenz der Oxidationspotentiale von [Cp<sub>2</sub>TiCl] und [Cp<sub>2</sub>Ti]<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN beträgt 0.53 V. Zudem lässt sich die Reduktion von [Cp<sub>2</sub>Ti<sup>IV</sup>Cl]<sup>+</sup> beobachten. Dies legt nahe, dass der kationische Komplex [OTiCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> von **B** in CH<sub>3</sub>CN gebildet werden kann.

Die Ergebnisse der radikalischen Arylierung mit Zn-Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Für **1** ist der Umsatz mit und ohne Verwendung von Coll-HCl vollständig, und die Ausbeuten sind hoch, weshalb [Cp<sub>2</sub>Ti]<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN grundsätzlich einen effizienten Katalysator darstellt. Dennoch ist bei Reaktionen mit einer langsamen Oxidation von **B** nach **C**, wie z.B. **2**, die Stabilisierung des Katalysators

**Tabelle 1:** Radikalische Arylierung unter Verwendung von Zn-[Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] in CH<sub>3</sub>CN in An- und Abwesenheit von Coll-HCl.

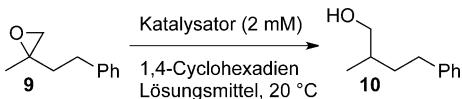
$\xrightarrow[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 \text{ (Mol-\%)}]{\text{Zn} \text{ (20 Mol-\%)}}$ $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN, Rückfluss, 2 h}]{\text{Coll-HCl} \text{ (20 Mol-\%)}}$	$\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{O}-\text{Ti}(\text{Cp}_2)\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 \text{ (Mol-\%)} \text{ Zn (20 Mol-\%)}} \text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
$\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{O}-\text{Ti}(\text{Cp}_2)\text{Cl}_2$ $\xrightarrow[10 \text{ Mol-\%}, 99\%]{10 \text{ Mol-\%}, 91\%^{[a]}} \text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	$\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ $\xrightarrow[10 \text{ Mol-\%}, 87\%]{10 \text{ Mol-\%}, 54\%^{[a]}} \text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
$\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{O}-\text{Ti}(\text{Cp}_2)\text{Cl}_2$ $\xrightarrow[5 \text{ Mol-\%}, 99\%]{5 \text{ Mol-\%}, 99\%} \text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	$\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ $\xrightarrow[10 \text{ Mol-\%}, 99\%]{10 \text{ Mol-\%}, 99\%} \text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
$\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{O}-\text{Ti}(\text{Cp}_2)\text{Cl}_2$ $\xrightarrow[10 \text{ Mol-\%}, 58\%]{10 \text{ Mol-\%}, 58\%} \text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	$\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ $\xrightarrow[10 \text{ Mol-\%}, 36\%]{10 \text{ Mol-\%}, 36\%} \text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

[a] Ohne Coll-HCl (Collidin-Hydrochlorid).

durch Coll-HCl nötig.<sup>[7g]</sup> Deshalb wurden in den weiteren Versuchen durchweg 20 Mol-% Coll-HCl zugesetzt. Die Bildung von **2** mit Mn-Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> in THF ist nicht effizient, weshalb in früheren Arbeiten Mn-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> eingesetzt wurde. Dies war ebenso für die Bildung von **2**, **3**, **4**, **5** und **8** der Fall.<sup>[1f]</sup> Die Verwendung von CH<sub>3</sub>CN zur Feinjustierung der Katalysatoreigenschaften macht die Ligandensubstitution demnach überflüssig, auch wenn die Ausbeuten für **3**, **7** und **8** noch nicht völlig befriedigen.

Um diese Reaktionen besser zu verstehen, wurde eine kinetische Analyse der Arylierung mit [Cp<sub>2</sub>Ti]<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN bei unterschiedlichen Katalysator- und Substratkonzentrationen durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Reaktion zu **1** jeweils erster Ordnung in Katalysator und Substrat ist. Im Vergleich zu Mn-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>-Coll-HCl in THF ist die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  in CH<sub>3</sub>CN allerdings deutlich geringer ( $0.032 \pm 0.008 \text{ min}^{-1}$  bei 90°C in CH<sub>3</sub>CN gegenüber  $0.79 \pm 0.09 \text{ min}^{-1}$  bei 60°C in THF).

Um dieses Ergebnis einordnen zu können, wurde die Epoxidöffnung von **9** untersucht und deren bimolekulare Geschwindigkeitskonstante bestimmt (Tabelle 2). Die Daten wurden durch Beobachtung der Abnahme der Ti<sup>III</sup>-Konzentration (800 nm) in Abhängigkeit von der Konzentration an **9** bestimmt (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[5b,7f]</sup> Die Reduktion von **9** durch Zn-Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN ist etwa 600-mal langsamer als durch [Cp<sub>2</sub>TiCl] in THF und liegt in derselben Größenordnung wie die Arylierung von **1**. Demnach ist die Epoxidöffnung (die Bildung von **A** in Schema 1) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Arylierung mit Zn-Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN. Sehr wahrscheinlich inhibiert die Koordination von [Cp<sub>2</sub>Ti]<sup>+</sup> durch CH<sub>3</sub>CN die Bindung des Epoxids und damit dessen Öffnung.

**Tabelle 2:** Geschwindigkeitskonstanten für die Öffnung von **9**.

Eintrag	Katalysator	Lösungsmittel	Geschwindigkeitskonstante [M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]
1	[Cp <sub>2</sub> Ti <sup>III</sup> Cl] <sup>[a]</sup>	THF	36 ± 6
2	[Cp <sub>2</sub> Ti <sup>III</sup> Cl] <sup>[b]</sup>	CH <sub>3</sub> CN	0.06 ± 0.01
3	[Cp <sub>2</sub> Ti <sup>III</sup> OTf] <sup>[c]</sup>	THF	3.2 ± 0.4

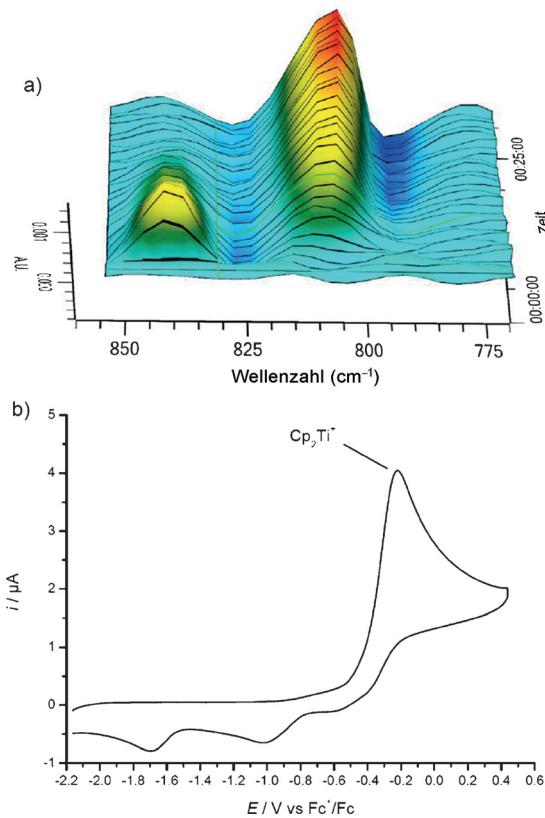
[a] [9]=20–50 mM, [CHD]=80–200 mM (Reaktion in Anwesenheit von 4 mM Coll·HCl durchgeführt). [b] [9]=40–160 mM, [CHD]=160–640 mM. [c] [9]=20–80 mM, [CHD]=80–320 mM. CHD=1,4-Cyclohexadien.

Obwohl sich unser Ansatz,  $[(C_5H_4Cl)_2TiCl]$  durch  $[Cp_2Ti]^+$  zu ersetzen, grundsätzlich als erfolgreich erwiesen hat, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für schwierige Substrate durch die starke Koordination durch CH<sub>3</sub>CN nicht zufriedenstellend, sodass eine Katalysatorstabilisierung durch Coll·HCl benötigt wird.

Daher wurde  $[Cp_2Ti(OTf)_2]$  als Präkatalysator ausgewählt, da eine Dissoziation der schwach koordinierenden Triflatanionen von Ti<sup>III</sup> in THF wahrscheinlich ist. Cp<sub>2</sub>TiOTf wurde nach Lulinstra durch Reduktion von  $[Cp_2Ti(OTf)_2]$  mit NaBH<sub>4</sub> in THF hergestellt.<sup>[8]</sup> Auf diese Weise wurde nach 2 h eine blaue Lösung erhalten, deren Farbe die Bildung von  $[Cp_2Ti]^+$  anzeigen. Die In-situ-IR- und CV-Analyse der Lösung bestätigt, dass ausschließlich  $[Cp_2Ti]^+$  vorliegt (Abbildung 2). Die C-H-Schwingung der Cp-Liganden von  $[Cp_2Ti(OTf)_2]$  erscheint in THF bei höherer Energie ( $843\text{ cm}^{-1}$ ), die von  $[Cp_2Ti]^+$  jedoch bei gleicher Energie ( $813\text{ cm}^{-1}$ ) wie in CH<sub>3</sub>CN.

Die Ergebnisse der radikalischen Arylierung mit NaBH<sub>4</sub>– $[Cp_2Ti(OTf)_2]$  sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Alle Substrate werden durch NaBH<sub>4</sub>–Cp<sub>2</sub>Ti(OTf)<sub>2</sub> als Vorläufer für  $[Cp_2Ti]^+$  in THF mit einer Katalysatorbeladung von 5 Mol-% zu den entsprechenden Produkten mit hervorragenden Ausbeuten umgesetzt. Die Bildung von **1** deutet an, dass die Katalysatorbeladung sogar noch weiter herabgesetzt werden kann. Substrate, die mit Zn-[Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] in CH<sub>3</sub>CN mäßige Ausbeuten an Produkt (**2**, **3**, **7** und **8**) lieferten, werden mit [Cp<sub>2</sub>TiOTf] in hohen Ausbeuten erhalten. Demnach lässt sich mit dem NaBH<sub>4</sub>–Cp<sub>2</sub>Ti(OTf)<sub>2</sub>-System die Verwendung von substituierten Titanocenen sowie die Verwendung von Additiven vermeiden. Gleichzeitig ist es effizienter und stabiler als Zn-Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN und Mn-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>TiCl-Coll·HCl in THF.

Die kinetische Analyse der  $[Cp_2Ti]^+$ -katalysierten Bildung von **1** in THF ergibt ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung in Katalysator und Substrat. Im Vergleich zu Zn-Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN ist die Epoxidöffnung von **9** durch [Cp<sub>2</sub>TiOTf] schneller ( $3.2 \pm 0.4\text{ M}^{-1}\text{ min}^{-1}$  vs.  $0.06 \pm 0.01\text{ M}^{-1}\text{ min}^{-1}$ , Tabelle 2). Zudem ist  $k_{\text{obs}}$  der radikalischen Arylierung höher ( $0.11 \pm 0.01\text{ min}^{-1}$  bei 60 °C gegenüber  $0.032 \pm 0.008\text{ min}^{-1}$  bei 90 °C). Da die Epoxidöffnung für [Cp<sub>2</sub>TiOTf] schneller verläuft als die Gesamtreaktion der radikalischen Arylierung ist der geschwindigkeitsbestim-



**Abbildung 2.** a) In-situ-IR-Spektren von NaBH<sub>4</sub>–Cp<sub>2</sub>Ti(OTf)<sub>2</sub> in THF. b) CV von 2 mM NaBH<sub>4</sub>–Cp<sub>2</sub>Ti(OTf)<sub>2</sub> in 0.2 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/THF bei einer Vorschubrate von 0.2 Vs<sup>-1</sup>.

**Tabelle 3:** Radikalische Arylierung unter Verwendung von NaBH<sub>4</sub>–Cp<sub>2</sub>Ti(OTf)<sub>2</sub> in THF.

	$Cp_2TiOTf$ (Mol-%)	1,2	
	5 Mol-%, 99% <sup>[a]</sup>		5 Mol-%, 96%
	2 Mol-%, 99%		5 Mol-%, 98%
	5 Mol-%, 99%		5 Mol-%, 99%
	5 Mol-%, 99%		5 Mol-%, 99%
	5 Mol-%, 99%		5 Mol-%, 99%
	5 Mol-%, 81% <sup>[b]</sup>		
	5 Mol-%, 77%		

[a] 0.5 h. [b] 1 h.

mende Schritt wieder der Elektronentransfer von **B** nach **C** (Schema 1).

Prinzipiell besteht die Möglichkeit einer Lewis-Säure-vermittelten Bildung von **1**. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurde das Substrat für **1** in Anwesenheit von 5 Mol-% [ $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OTf})_2$ ] in THF erhitzt, was zur Zersetzung des Substrats ohne Bildung von **1** führte. Wird die Reaktion zur Bildung von **1** mit stöchiometrischen Mengen [ $\text{Cp}_2\text{TiOTf}$ ] in Anwesenheit von *tert*-Butylacrylat durchgeführt, wird neben **1** ebenso das entsprechende Acrylatadditionsprodukt isoliert (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[5b]</sup> Diese Beobachtungen bestätigen den vorgeschlagenen radikalischen Mechanismus (Schema 1).

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$  ein stabiler und effizienter Katalysator für die radikalische Arylierung von Epoxiden durch Katalyse in Ein-Elektronenschritten ist. Durch die Nutzung von Lösungsmittel- und Anioneneffekten ist die Stabilisierung des Katalysators durch Additive und die Einstellung der Redoxeigenschaften durch Substitution der Cp-Liganden überflüssig geworden.  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$  in THF ist das bessere System für die Arylierung von Epoxiden, da in  $\text{CH}_3\text{CN}$  die Epoxidöffnung durch starke Koordination des Metalls inhibiert wird. Demnach beeinflusst die Koordination des Titanocens durch Lösungsmittelmoleküle die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung auf das Substrat.<sup>[9]</sup>

**Stichwörter:** Cyclovoltammetrie · Elektronentransfer · Homogene Katalyse · Radikalreaktionen · Titan

**Zitierweise:** Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 7003–7006  
Angew. Chem. 2015, 127, 7109–7112

- [1] a) A. Gansäuer, B. Rinker, M. Pierobon, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3687–3690; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3815–3818; b) B. M. Trost, H. C. Shen, J. P. Surivet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12565–12579; c) D. Leca, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4220–4222; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4316–4318; d) A. Gansäuer, B. Rinker, N. Ndene-Schiffer, M. Pierobon, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2337–2351; e) A. Gansäuer, A. Fleckhaus, M. Alejandre Lafont, A. Okkel, K. Kotsis, A. Anoop, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16989–16999; f) A. Gansäuer, M. Behlendorf, D. von Laufenberg, A. Fleckhaus, C. Kube, D. V. Sadasivam, R. A. Flowers II, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4739–4742; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4819–4823; g) A. Gansäuer, M. Klatte, G. M. Brändle, J. Friedrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8891–8894; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9021–9024.
- [2] a) S. Z. Zard, *Radical Reactions in Organic Synthesis*, Oxford University Press, Oxford, **2003**; b) P. Renaud, M. P. Sibi, *Radicals in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; c) D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [3] a) U. Jahn, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *320*, 121–189; b) U. Jahn, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *320*, 191–322; c) U. Jahn, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *320*, 323–451.
- [4] Weitere Anwendungen von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  in der Synthese: a) J. Streuff, *Synthesis* **2013**, 281–307; b) J. Justicia, L. Á. de Cienfuegos, A. G. Camapaña, D. Miguel, V. Jakoby, A. Gansäuer, J. M. Cuerva, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3525–3537; c) J. M. Cuerva, J. Justicia, J. L. Oller-López, J. E. Oltra, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *264*, 63–92; Epoxid-Öffnungen: d) T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 986–997; e) A. Gansäuer, H. Bluhm, M. Pierobon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12849–12859; f) A. Gansäuer, M. Pierobon, *Synlett* **2000**, 1357–1359; g) J. Justicia, A. Rosales, E. Buñuel, J. L. Oller-López, M. Valdivia, A. Haidour, J. E. Oltra, A. F. Barrero, D. J. Cárdenas, J. M. Cuerva, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1778–1788; h) J. Justicia, J. L. Oller-López, A. G. Camapaña, J. E. Oltra, J. M. Cuerva, E. Buñuel, D. J. Cárdenas, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14911–14921; i) A. Gansäuer, D. Worgull, K. Knebel, I. Huth, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8882–8885; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9044–9047; j) A. Gansäuer, L. Shi, M. Otte, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11858–11859; k) S. P. Morcillo, D. Miguel, S. Resa, A. Martín-Lasanta, A. Millán, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. García-Ruiz, A. J. Mota, J. Justicia, J. M. Cuerva, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6943–6951; Allylierungen und verwandte Reaktionen: l) R. E. Estévez, J. Justicia, B. Bazdi, N. Fuentes, M. Paradas, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. García-Ruiz, R. Robles, A. Gansäuer, J. M. Cuerva, J. E. Oltra, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2774–2791; m) A. Millán, A. G. Camapaña, B. Bazdi, D. Miguel, L. A. de Cienfuegos, A. M. Echavarren, J. M. Cuerva, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3985–3994; n) J. B. Gianino, B. L. Ashfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18217–18220; o) L. M. Fleury, A. D. Kosla, J. T. Masters, B. L. Ashfeld, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 253–269; p) S. P. Morcillo, Á. Martínez-Peragón, V. Jakoby, A. J. Mota, C. Kube, J. Justicia, J. M. Cuerva, A. Gansäuer, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2211–2213; q) J. Muñoz-Bascón, C. Hernández-Cervantes, N. M. Padial, M. Alvarez-Corral, A. Rosales, I. Rodríguez-García, J. E. Oltra, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 801–810; Redox-Umpolung: r) J. Streuff, M. Feurer, P. Bichovski, G. Frey, U. Gellrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8661–8664; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8789–8792; s) G. Frey, H.-T. Luu, P. Bichovski, M. Feurer, J. Streuff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7131–7134; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7271–7274; t) M. Feurer, G. Frey, H.-T. Luu, D. Kratzert, J. Streuff, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5370–5372.
- [5] a) A. Gansäuer, M. Seddiqzai, T. Dahmen, R. Sure, S. Grimme, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1620–1629; b) A. Gansäuer, D. von Laufenberg, C. Kube, T. Dahmen, A. Michelmann, M. Behlendorf, R. Sure, M. Seddiqzai, S. Grimme, D. V. Sadasivam, G. D. Fianu, R. A. Flowers II, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 280–289.
- [6] P. A. Seewald, G. S. White, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 1147–1152.
- [7] a) R. J. Enemærke, G. H. Hjøllund, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup, *R. Acad. Sci.* **2001**, *4*, 435–438; b) R. J. Enemærke, J. Larsen, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *Organometallics* **2004**, *23*, 1866–1874; c) R. J. Enemærke, J. Larsen, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7853–7864; d) R. J. Enemærke, J. Larsen, G. H. Hjøllund, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *Organometallics* **2005**, *24*, 1252–1262; e) J. Larsen, R. J. Enemærke, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *Organometallics* **2006**, *25*, 2031–2036; f) A. Gansäuer, A. Barchuk, F. Keller, M. Schmitt, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, K. Daasbjerg, H. Swith, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1359–1371; g) A. Gansäuer, C. Kube, K. Daasbjerg, R. Sure, S. Grimme, G. D. Fianu, D. V. Sadasivam, R. A. Flowers II, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1663–1671.
- [8] a) K. Berhalter, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 53–56; b) G. A. Luinstra, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 209–215.
- [9] T. V. Cheiuk, G. Hilmersson, R. A. Flowers II, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9441–9443.

Eingegangen am 2. März 2015

Online veröffentlicht am 29. April 2015