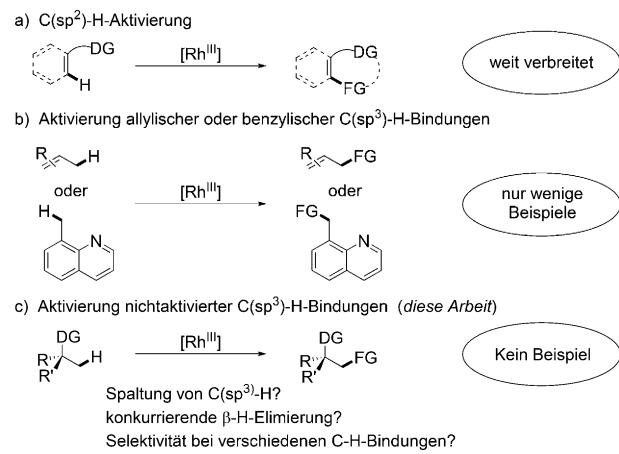


Cp<sup>\*</sup>Rh<sup>III</sup>-katalysierte Arylierung von C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen\*\*

Xiaoming Wang, Da-Gang Yu und Frank Glorius\*

**Abstract:** Die erste Cp<sup>\*</sup>Rh<sup>III</sup>-katalysierte Arylierung nichtaktivierter C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen wird vorgestellt. Nichtaktivierte primäre C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen von 2-Alkylpyridinen können mit Rh<sup>III</sup> aktiviert und mit Triarylboroxinen umgesetzt werden, um neue C(sp<sup>3</sup>)-Aryl-Bindungen zu knüpfen. Die entwickelte Methode erlaubt auch die einfache Synthese unsymmetrischer Triarylmethane durch Rh<sup>III</sup>-katalysierte C(sp<sup>3</sup>)-H-Arylierung von Diarylmethanen.

Angespornt vom Ziel, den Zugang zu wertvollen Synthesebausteinen und komplexen Molekülen zu vereinfachen, wurde die Übergangsmetallkatalysierte C-H-Aktivierung zu einem wichtigen Teil der organischen Synthese.<sup>[1]</sup> Die Cp<sup>\*</sup>Rh-katalysierte C-H-Aktivierung erwies sich als besonders attraktiv aufgrund ihrer Effizienz, Selektivität und Toleranz funktioneller Gruppen.<sup>[2]</sup> Während bereits zahlreiche spannende Errungenschaften der Rh<sup>III</sup>-katalysierten C(sp<sup>2</sup>)-H-Funktionalisierung beschrieben worden sind (Schema 1a), erfuhr die Aktivierung von C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen vergleichsweise geringe Aufmerksamkeit. So wurden bislang nur wenige erfolgreiche Funktionalisierungen von aktivierten allylischen und benzylichen C-H-Bindungen mittels Rh<sup>III</sup>-Katalyse beschrieben (Schema 1b).<sup>[4]</sup> Die direkte Funktionalisierung nichtaktivierter C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen ist deutlich schwieriger zu realisieren. Problematisch sind die inhärent geringe Reaktivität von C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen, das Fehlen benachbarter Heteroatome oder π-Systeme für Metallkoordination und die Gefahr geringer Selektivität aufgrund der Vielzahl von C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen in den meisten organischen Molekülen.<sup>[5,6]</sup> Darüber hinaus könnten Nebenreaktionen infolge von β-Hydrideliminierungen die Umsetzungen beeinträchtigen.



**Schema 1.** C-H-Bindungstypen in der Rh<sup>III</sup>-katalysierten C-H-Aktivierung.

Die selektive katalytische Funktionalisierung nichtaktivierter (also nicht benzylierer, allylischer oder neben einem Heteroatom befindlicher) C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen von Alkanen bleibt deshalb eine große Herausforderung im Feld der Rh<sup>III</sup>-katalysierten C-H-Aktivierung (Schema 1c).<sup>[2]</sup> Hier beschreiben wir die erste erfolgreiche Cp<sup>\*</sup>Rh<sup>III</sup>-katalysierte Funktionalisierung nichtaktivierter C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen zur selektiven Arylierung von 2-Alkylpyridin-Derivaten. Ähnliche Bedingungen können auch zur Aktivierung sekundärer benzylierer C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen genutzt werden, um wichtige Triarylmethanstrukturen aufzubauen.

Da die Arylierung nichtaktivierter C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen eine wünschenswerte Transformation zur Synthese von Wirk- und Naturstoffen ist,<sup>[7]</sup> war unser Ziel, die Rh<sup>III</sup>-katalysierte Reaktion von 2-Alkylpyridin-Derivaten<sup>[8]</sup> mit Arylborreatgentien zur effektiven Knüpfung neuer C(sp<sup>3</sup>)-Aryl-Bindungen zu entwickeln. Dies bringt jedoch zusätzliche Herausforderungen mit sich, da nur wenige Anwendungen von Arylborverbindungen in der Rh<sup>III</sup>-katalysierten C-H-Aktivierung bekannt sind<sup>[9]</sup> und die Homokupplung<sup>[10]</sup> dieser Reagentien der gewünschten sp<sup>3</sup>-Funktionalisierung zuvorkommen könnte.

In ersten Versuchen wurde in benzylierer Stellung doppelt butyliertes 2-Ethylpyridin (**1a**) als Standardsubstrat gewählt. In diesem Molekül könnten viele C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen funktionalisiert werden, sodass die Kontrolle über die Selektivität eine Herausforderung darstellt. Eine erste Reaktion wurde mit [Cp<sup>\*</sup>Rh(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (5.0 Mol-%), Ag<sub>2</sub>O (1.5 Äquiv.) und PhBF<sub>3</sub>K (3.0 Äquiv.) in DMF bei 100 °C für 24 h durchgeführt (Schema 2). Es wurde jedoch kein gewünschtes Produkt gebildet. Unter den getesteten Arylborokupplungspartnern erwies sich Triphenylboroxin als der beste, mit einer Ausbeute des Produkts **3a** von 79%. In weiteren Experimenten zur Optimierung der Lösungsmittel

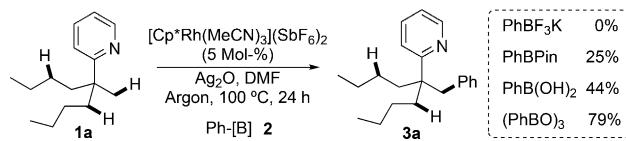
[\*] Dr. X. Wang,<sup>[+]</sup> Dr. D.-G. Yu,<sup>[+]</sup> Prof. Dr. F. Glorius  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Organisch-Chemisches Institut  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
E-Mail: glorius@uni-muenster.de  
Homepage: <http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/glorius/index.html>

Dr. D.-G. Yu<sup>[+]</sup>  
Neue Adresse:  
College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu (China)

[+] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Europäischen Forschungsrat im Zuge des Siebten Rahmenprogramms der Europäischen Gemeinschaft (FP7 2007-2013)/ERC Förderung 25936 und der Alexander von Humboldt-Stiftung (X.W., D.-G.Y.) unterstützt. Wir danken Dr. Matthew N. Hopkinson für wertvolle Diskussionen und Karin Gottschalk für experimentelle Unterstützung.

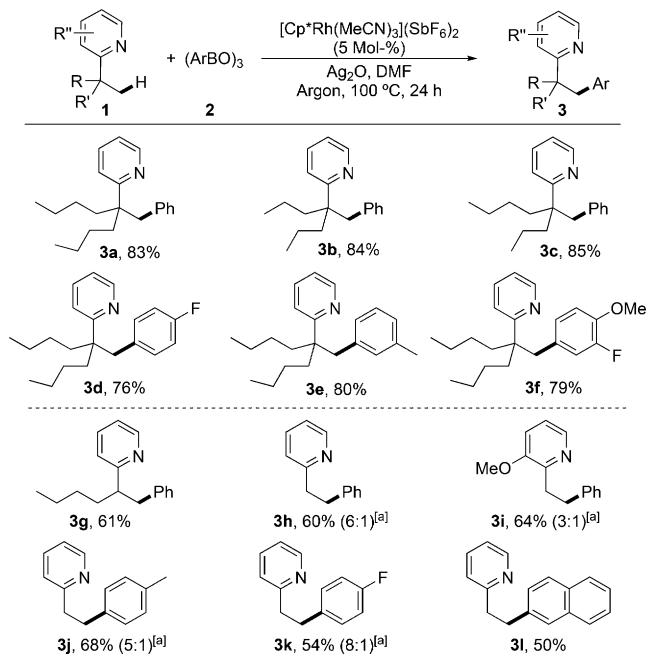
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201503888> zu finden.



**Schema 2.** Optimierung der Rh<sup>III</sup>-katalysierten Arylierung von Alkylpyridin **1a**.

und Oxidationsmittel wurden DMF und Ag<sub>2</sub>O als beste Wahl gefunden. Das System  $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2]/\text{AgSbF}_6$  wurde auch als Katalysator getestet, stellte sich aber als wirkungslos heraus.<sup>[11]</sup> Da die unerwünschte Homokupplung sowohl Oxidationsmittel als auch das Arylborreagens verbrauchte, führten Erhöhungen der Ag<sub>2</sub>O-Menge auf 2.5 Äquiv. und der Triphenylboroxin-Menge auf 2.0 Äquiv. zu einer besseren Ausbeute (83 %, siehe die Hintergrundinformationen). In allen Untersuchungen wurde nur das arylierte Produkt **3a** gebildet, was die ausgesprochen hohe Selektivität der Funktionalisierung primärer C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen gegenüber sekundären C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen und allen anderen C-H-Bindungen im Substrat verdeutlicht.

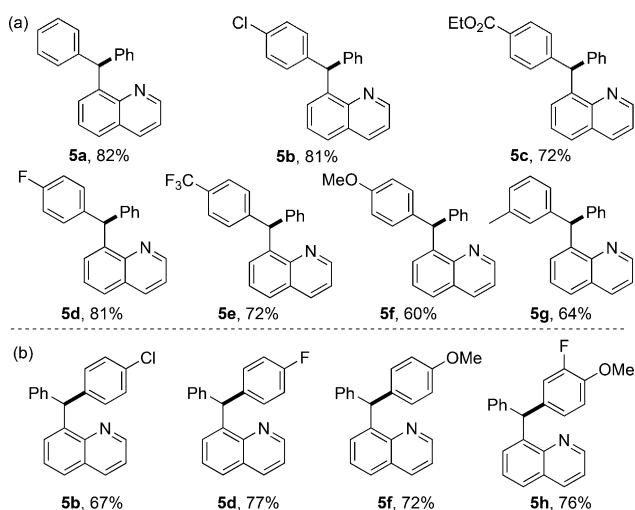
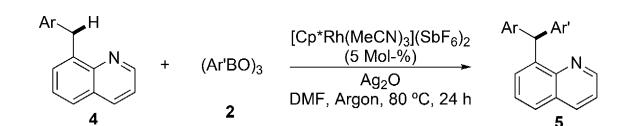
Eine Untersuchung der Substratbreite durch Umsetzung verschiedener Triarylboroxine mit 2-Ethylpyridin-Derivaten ergab eine Reihe arylierter Produkte in moderaten bis guten Ausbeuten (Schema 3). Die Methode ist mit einigen wichtigen funktionellen Gruppen am Phenylring des Boroxins und am Pyridin kompatibel, zum Beispiel Fluor- oder Methoxy-substituenten, was weitere Transformationen ermöglichen könnte. Die Reaktionen ergaben die gewünschten Produkte (**3a–3c**) der in benzylischer Stellung doppelt alkylierten



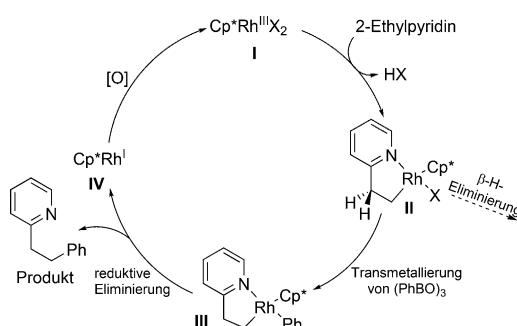
**Schema 3.** Reaktionen verschiedener 2-Alkylpyridine mit (ArBO)<sub>3</sub>. Die Reaktionen wurden mit  $[(\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$  (5.0 Mol-%), Ag<sub>2</sub>O (2.5 Äquiv.), **1** (0.2 oder 0.4 mmol) und (ArBO)<sub>3</sub> (2.0 Äquiv.) in DMF für 24 h bei 100 °C durchgeführt. [a] Gemeinsame Ausbeute an isolierten mono- und diarylierten Produkten. Das Verhältnis von Mono- zu Diarylierung ist in Klammern angegeben.

Substrate in guten Ausbeuten (83–85 %), die Katalyse ist also mit verschiedenen Alkylketten an der benzylischen Position kompatibel. Ein- und zweifach *para*- und *meta*-substituierte Triarylboroxine ergaben die entsprechenden Produkte **3d–3f** in 76–80 % Ausbeute. In allen soweit besprochenen Beispielen könnte die Gegenwart der zusätzlichen Alkylsubstituenten an der benzylischen Position des Pyridins die Reaktion beschleunigen, indem sterische Abstoßung die primäre C-H-Bindung zum koordinierten Metall ausrichtet und den Ringschluss durch C-H-Aktivierung begünstigt (Thorpe-Ingold-Effekt).<sup>[12]</sup> Wir untersuchten deshalb schwierigere Substrate mit geringerer benzylischer Substitution. Die Reaktion eines Substrates mit nur einer Butylkette an der benzylischen Position des Pyridins führte in 61 % Ausbeute zum gewünschten Produkt **3g**. Darüber hinaus können auch einfache oder substituierte 2-Ethylpyridine eingesetzt werden (**3h–3i**). Diese reagieren auch mit einigen verschiedenen substituierten Triarylboroxinen glatt, zum Beispiel methylierten oder fluorierten Triphenylboroxinen oder  $\beta$ -Naphthylboroxin, was auf die mögliche Anwendbarkeit der Methode zur Arylierung von nicht  $\beta$ -substituierten Substraten deutet. In einigen Reaktionen mit 2-Ethylpyridin wurden diarylierte Produkte beobachtet, vermutlich aufgrund der geringen sterischen Hinderung der monoarylierten Produkte. Die Reaktion zwischen Substrat **1a** und Trimethylboroxin ergab unter den Standardbedingungen kein gewünschtes Produkt.

Aufgrund der attraktiven biologischen Eigenschaften funktionalisierter Chinoline<sup>[13]</sup> wurde auch die direkte Arylierung der C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindung von 8-Benzylchinolin untersucht. Auch wenn einige wenige Beispiele zur Aktivierung der primären C-H-Bindung am 8-Methylchinolin existieren,<sup>[4c,d]</sup> wurde unseres Wissens nach noch kein Bericht über die Rh<sup>III</sup>-katalysierte Aktivierung sekundärer C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen mit Chinolin als dirigierender Gruppe veröffentlicht. Triaryl methane und ihre Derivate finden breite Anwendung in den Materialwissenschaften und der medizinischen Chemie,<sup>[14]</sup> allgemeine Synthesen<sup>[15,16]</sup> unsymmetrischer Triaryl methane durch Arylierung sekundärer C-H-Bindungen sind jedoch nicht verbreitet.<sup>[17]</sup> Deshalb interessierte uns, ob die vorgestellte Reaktion zur zügigen Synthese von Triaryl methaneen durch Rh<sup>III</sup>-katalysierte C(sp<sup>3</sup>)-H-Aktivierung von Diarylmethanen **4** genutzt werden könnte. Erfreulicherweise ergab die Reaktion das Produkt **5a** in 82 % Ausbeute bei einer niedrigeren Temperatur (80 °C) und geringerer Beladung von Triarylboroxin und Oxidationsmittel. Wie in Schema 4a gezeigt, verläuft die Reaktion für Substrate mit zahlreichen wichtigen funktionellen Gruppen am Phenylring glatt. So werden Halogene (Fluor und Chlor), Ester, CF<sub>3</sub> und Methoxygruppen toleriert, und die entsprechenden Produkte **5a–5g** entstehen in 64–82 % Ausbeute. Die Ergebnisse zeigen, dass Substrate mit elektronenarmen Arenen in der Triaryl methansynthese bevorzugt reagieren, möglicherweise aufgrund der erhöhten C(sp<sup>3</sup>)-H-Acidität und damit Tendenz zur C-H-Aktivierung. Die Reaktionen zur Substratbreite der Triarylboroxine verliefen ebenso zufriedenstellend (Schema 4b). Nützliche Substituenten in den Substraten oder Triarylboroxinen ermöglichen den direkten Zugang zu funktionalsierten Produkten und weiterführende Modifizierungen der Triaryl methane.



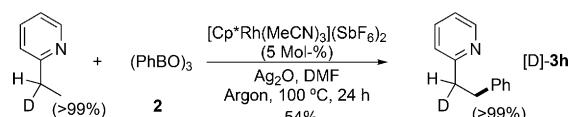
**Schema 4.** Reaktionen verschiedener **4** mit  $(Ar'BO)_3$ . Die Reaktionen wurden mit  $[Cp^*\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$  (5.0 Mol-%),  $\text{Ag}_2\text{O}$  (1.5 Äquiv.), **4** (0.4 mmol) und  $(Ar'BO)_3$  (0.4 mmol) in DMF (2 mL) für 24 h bei 80 °C durchgeführt.



**Schema 5.** Mechanismusvorschlag.

Auf unseren Ergebnissen und vorherigen Studien basierend, schlagen wir den folgenden Mechanismus mit 2-Ethylpyridin als Beispiel vor (Schema 5). Nach Koordination von  $\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}$  (**I**) an 2-Ethylpyridin wird durch Aktivierung einer primären  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindung der Rhodacyclus **II** gebildet. Transmetallierung von Triphenylboroxin mit **II** führt zum Komplex **III**. Alternativ könnte das Intermediat **III** durch Transmetallierung mit **I** und anschließende C-H-Aktivierung entstehen. Reduktive Eliminierung aus **III** führt zum gewünschten Produkt und zur  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Spezies **IV**. Reoxidation zu  $\text{Rh}^{\text{III}}$  schließt dann den Katalysezyklus. Bei Substraten mit  $\beta$ -Wasserstoffatomen ergibt sich jedoch eine andere mögliche Sequenz. Der Rhodacyclus **II** könnte durch  $\beta$ -Hydrideliminierung ein 2-Vinylpyridin erzeugen, das in einen in situ gebildeten Rh-Ar-Komplex insertieren könnte. Protonierung des Benzylrhodium-Intermediates ergäbe dann das Produkt.

Wir führten eine Reaktion unter Standardbedingungen mit in benzylischer Stellung monodeuteriertem 2-Ethylpyridin durch, um den Mechanismus zu erkunden. Wie in



**Schema 6.** Reaktion von in benzylischer Stellung deuteriertem 2-Ethylpyridin mit  $(\text{PhBO})_3$ .

Schema 6 gezeigt, ist die Deuterierung im Produkt **[D]-3h** die gleiche wie im Substrat, sodass eine  $\beta$ -Hydrideliminierung ausgeschlossen werden kann und die Arylierung der 2-Ethylpyridin-Derivate durch direkte Funktionalisierung einer nichtaktivierten  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindung erfolgt. Die effizienten Reaktionen mit in benzylischer Stellung doppelt butylierten Substraten und den Diarylmethanen **4** (alle ohne  $\beta$ -H) legen dies ebenso nahe.  $\beta$ -Hydrideliminierung aus **II** ist vermutlich aufgrund der starken Koordination an Pyridin langsam und schnelle Transmetallierung/reduktive Eliminierung ermöglichen die Funktionalisierung des Intermediates **II**.<sup>[18]</sup>

Wir haben eine  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -katalysierte Arylierung von  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindungen entwickelt, einschließlich der Aktivierung schwieriger nichtaktivierter homobenzylischer  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindungen und sekundärer benzylischer  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindungen. Verschiedene 2-Alkylpyridin-Derivate können mit diversen Triarylboroxinen umgesetzt werden, um neue  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Aryl-Bindungen zu knüpfen und funktionalisierte Pyridinderivate zu erhalten. Wir haben darüber hinaus eine einfache Methode zur Synthese unsymmetrischer Triarylmethane mittels  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -katalysierter  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindungsaktivierung von Diarylmethanen entwickelt.

**Stichwörter:** Arylierungen · Boroxine ·  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Katalyse ·  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Aktivierung · Triarylmethane

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10280–10283  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10419–10422

- [1] Aktuelle Übersichtsartikel zur C-H-Aktivierung: a) O. Daugulis, H.-Q. Do, D. Shabashov, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1074; b) D. A. Colby, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624; c) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147; d) T. Newhouse, P. S. Baran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3362; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3422; e) L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315; f) L. McMurray, F. O'Hara, M. J. Gaunt, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1885; g) C. S. Yeung, V. M. Dong, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215; h) C.-L. Sun, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293; i) S. H. Cho, J. Y. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068; j) N. Kuhl, M. N. Hopkinson, J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10236; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10382; k) K. M. Engle, T.-S. Mei, M. Wasa, J.-Q. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788; l) J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9092; m) C. Zhu, R. Wang, J. R. Falck, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1502; n) J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 369; o) C. Zheng, S.-L. You, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 6173.
- [2] Übersichtsartikel zur  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -katalysierten C-H-Aktivierung: a) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212; b) G. Song, F. Wang, X. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3651; c) F. W. Patureau, J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Aldrichimica Acta* **2012**, *45*, 31; d) D. A. Colby, A. S. Tsai, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 814; e) N. Kuhl, N. Schröder, F. Glorius,

*Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1443; f) G. Song, X. Li, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1007; g) B. Ye, N. Cramer, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1308.

- [3] Ausgewählte aktuelle Beispiele von Rh<sup>III</sup>-katalysierter C(sp<sup>2</sup>)-H-Funktionalisierung: a) D. R. Stuart, P. Alsabeh, M. Kuhn, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18326; b) K. Morimoto, M. Itoh, K. Hirano, T. Satoh, Y. Shibata, K. Tanaka, M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5359; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5455; c) B. Ye, N. Cramer, *Science* **2012**, *338*, 504; d) X. Tan, B. Liu, X. Li, B. Li, S. Xu, H. Song, B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16163; e) Y. Lian, R. G. Bergman, L. D. Lavis, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7122; f) A. Seoane, N. Casanova, N. Quiñones, J. L. Mascareñas, M. Gulías, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 834; g) T. Piou, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11292; h) R. B. Dateer, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4908; i) S. Yu, S. Liu, Y. Lan, B. Wan, X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1623; j) Y. Cheng, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, DOI: 10.1002/anie.201501583; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, DOI: 10.1002/ange.201501583; k) N. Schröder, F. Lied, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1448; l) X.-S. Zhang, Y.-F. Zhang, Z.-W. Li, F.-X. Luo, Z.-J. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5478; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5568.
- [4] a) S. Rakshit, F. W. Patureau, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9585; b) T. Cochet, V. Bellosta, D. Roche, J.-Y. Ortholand, A. Greiner, J. Cossy, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10745; c) B. Liu, T. Zhou, B. Li, S. Xu, H. Song, B. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4191; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4275; d) N. Wang, R. Li, L. Li, S. Xu, H. Song, B. Wang, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5379.
- [5] Übersichtsartikel zu übergangsmetallkatalysierten C(sp<sup>3</sup>)-H-Funktionalisierungen: a) R. Jazzar, J. Hitce, A. Renaudat, J. Sofack-Kreutzer, O. Baudoin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2654; b) H. Li, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 191. Siehe auch Lit. [1a,c].
- [6] a) A. R. Dick, M. S. Sanford, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2439; b) K. Godula, D. Sames, *Science* **2006**, *312*, 67; c) H. Y. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995.
- [7] a) M. Wasa, K. M. Engle, J.-Q. Yu, *Isr. J. Chem.* **2010**, *50*, 605; b) O. Baudoin, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4902.
- [8] a) D. Shabashov, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3657; b) X. Chen, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12634; c) K. J. Stowers, C. Fortner, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6541; d) S. Kawamorita, R. Murakami, T. Iwai, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2947.
- [9] a) K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5198; b) T. Fukutani, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2867; c) J. Karthikeyan, R. Haridharan, C.-H. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12343; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12509; d) J. Zheng, Y. Zhang, S. Cui, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3560; e) S. Xu, K. Chen, H. Chen, J. Yao, X. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16442; f) H. Wang, S. Yu, Z. Qi, X. Li, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2812.
- [10] a) H. Yoshida, Y. Yamaryo, J. Ohshita, A. Kunai, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1541; b) T. Vogler, A. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1963; c) K. Sato, Y. Inoue, T. Mori, A. Sakaue, A.

Tarui, M. Omote, I. Kumadaki, A. Ando, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3756.

- [11] a) T. Kang, Y. Kim, D. Lee, Z. Wang, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4141; b) T. Kang, H. Kim, J. G. Kim, S. Chang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12073.
- [12] a) R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc. Trans. 1915*, *107*, 1080; b) M. E. Jung, G. Piuzzi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1735.
- [13] P. S. Kharkar, M. N. Deodhar, V. M. Kulkarni, *Med. Chem. Res.* **2009**, *18*, 421.
- [14] Übersichtsartikel dazu: a) D. F. Duxbury, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 381; b) M. S. Shchepinov, V. A. Korshun, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 170; c) V. Nair, S. Thomas, S. C. Mathew, K. G. Abhilash, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6731; d) S. Mondal, G. Panda, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 28317.
- [15] Ausgewählte Friedel-Crafts-artige Reaktionen zur Synthese von Triarylmethanen: a) I. Alonso, J. Esquivias, R. Gomez-Arrayas, J. C. Carretero, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6401; b) J. Esquivias, R. G. Arrayas, J. C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 629; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 645.
- [16] Ausgewählte Beispiele zu Kreuzkupplungen in der Synthese von Triarylmethanen: a) B. L. H. Taylor, M. R. Harris, E. R. Jarvo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7790; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7910; b) Q. Zhou, H. D. Srinivas, S. Dasgupta, M. P. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3307; c) S. Tabuchi, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5401; d) S. C. Matthew, B. W. Glasspoole, P. Eisenberger, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5828.
- [17] a) D. Kalyani, N. R. Deprez, L. V. Desai, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7330; b) T. Niwa, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2373; c) Y. Z. Li, B. J. Li, X. Y. Lu, S. Lin, Z. J. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3817; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3875; d) M. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8935; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9097; e) G. I. McGrew, J. Temaismithi, P. J. Carroll, P. J. Walsh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5541; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5673; f) X. Zhao, G. Wu, Y. Zhang, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3296; g) G. Song, Y. Su, X. Gong, K. Han, X. Li, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1968; h) J. Zhang, A. Bellomo, A. D. Creamer, S. D. Dreher, P. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13765; i) Y. Xia, F. Hu, Z. Liu, P. Qu, R. Ge, C. Ma, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1784; j) J. Zhang, A. Bellomo, N. Trongsirivat, T. Jia, P. J. Carroll, S. D. Dreher, M. T. Tudge, H. Yin, J. R. Robinson, E. J. Schelter, P. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6276. Siehe auch Lit. [15b].
- [18] a) B. Clique, C.-H. Fabritius, C. Couturier, N. Monteiro, G. Balme, *Chem. Commun.* **2003**, 272; b) L. V. Desai, K. L. Hull, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9542.

Eingegangen am 29. April 2015  
Online veröffentlicht am 19. Juni 2015