

Rh^{III}-katalysierte C-H-Aktivierung mit Pyridotriazolen: direkter Zugang zu Fluorophoren zur Metallerkennung**

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

Abstract: Die erste C-H-Aktivierung mit Pyridotriazolen als Kupplungspartner wurde mit einem Rh^{III}-Katalysator verwirklicht. Die Pyridotriazole können dabei als neue Carbenvorstufen in der C-H-Aktivierung genutzt werden, um gezielt neue fluoreszierende Strukturen zu synthetisieren. Diese Fluorophore mit wählbaren Eigenschaften können zur Detektion von Metallionen genutzt werden.

Molekulare Fluorophore erregen wegen ihrer Anwendungsmöglichkeiten bei der biologischen Fluoreszenzbildung,^[1] in organischen LEDs^[2] und als Chemosensoren zur Erkennung von Metallionen und biologisch relevanten Spezies^[3] großes Interesse. In den letzten Jahrzehnten sind zahlreiche fluoreszierende Strukturmodule entwickelt worden, z. B. Naphthalimide, Fluoresceine, Rhodamine und BODIPY.^[4] Organische Fluoreszenzfarbstoffe sind im Allgemeinen aus ausgedehnten konjugierten Ringsystemen aufgebaut, die mobile Elektronen aufweisen, um eine Änderung der Fluoreszenzeigenschaften durch Wechselwirkungen mit Bindern zu erreichen.^[5] Übergangsmetallkatalysierte C-H-Aktivierung wird weithin zur Synthese diverser π -konjugierter polycyclischer Systeme genutzt, selten jedoch zur Synthese von Farbstoffen.^[6] In dieser Hinsicht sind neuartige Designs und direkte Synthesen neuer fluoreszierender Analoga durch C-H-Aktivierung erstrebenswert.

Migratorische Carbeninsertion ist bereits mit Reaktionen verbunden worden, die durch C-H-Metallierung eingeleitet

werden.^[7] Diazoverbindungen^[8] und *N*-Tosylhydrazone^[9] wurden dabei als Carbenvorstufen eingesetzt. Diazoverbindungen sind vielseitige Reagentien zur Synthese komplexer Produkte, können aber explosiv und in industriellem Maßstab schwierig zu handhaben sein.^[10] Trotz erheblicher Fortschritte ist die Entwicklung neuer, stabiler Carbenvorstufen weiterhin anspruchsvoll. Übergangsmetallkatalysierte denitrogenierende Umsetzungen von Triazolen oder Tetrazolen wurden kürzlich zur Synthese verschiedener N-heterocyclischer Verbindungen genutzt.^[11] Es wurde dabei gezeigt, dass 1,2,3-Triazole wegen eines Gleichgewichtes aus geschlossener und offener Struktur Charakteristika mit Diazoverbindungen teilen.^[12] Trotz bemerkenswerter Fortschritte mit Rh^{II}-, Ni⁰- oder Cu^I-Katalysatoren^[13] wurde C-H-Metallierung mit anschließender Metallcarbeninsertion bislang nicht mit Triazolen beschrieben. Reaktionen mit 1,2,3-Triazolen sind auf dem Gebiet der C-H-Aktivierung bisher auf ihre Anwendung als dirigierende Gruppe beschränkt (Schema 1 a).^[14,15]

Wir haben kürzlich eine Co^{III}-katalysierte C-H-Funktionalisierung mit Diazoverbindungen vorgestellt, die den Zugang zu einer neuen Familie fluoreszierender, ausgedehnter π -Systeme eröffnet (Schema 1 b).^[16] Von unseren vorangegangenen Arbeiten inspiriert, nahmen wir an, dass C-H-Aktivierung, gefolgt von der Insertion von aus 1,2,3-Triazolen generierten Diazoverbindungen als Kupplungspartnern, möglich ist, wenn die Diazoiminform vorliegt. In Anbetracht der Strukturunterschiede zwischen Triazolen und Diazoverbindungen müssen neue 1,2,3-Triazolanaloga erkundet werden, welche die offene Diazoiminform des Triazoles begünstigen. Pyridotriazole sind in dieser Hinsicht besonders vielversprechend wegen der einfachen Bildung der Diazoiminform, die mit metallorganischen Verbindungen abgefangen werden kann, um ein Pyridylcarbenintermediat zu bilden.^[11c,12,17] Die Pyridylgruppe dieser neuen Klasse fluoreszierender Produkte könnte darüber hinaus die Möglichkeit zur Metallbindung bieten, was die Anwendung als Metallionensensor ermöglichen kann (Schema 1 c). Wir beschreiben die erste C-H-Aktivierung mit Pyridotriazolen als innovative Carbenvorstufen, mit [Cp*Rh^{III}] (Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl) als Katalysator. Dies eröffnet den Zugang zu neuartigen fluoreszierenden Strukturen für die selektive Metallionendetektierung. Bei dieser Reaktion gilt es einige Hürden zu überwinden:

1) Die Lage des Gleichgewichtes zwischen cyclischem Triazol und offenem Diazoimin wird von Substitution, Lösungsmittelpolarität und Temperatur beeinflusst.^[17a] Wenngleich bekannt ist, dass N-anellierte Triazole die Diazoiminform stärker begünstigen, liegt das Gleichgewicht dennoch stets auf der Seite der bicyclischen Form.

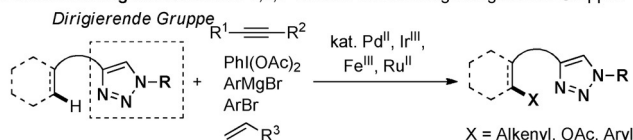
[*] Dr. J. H. Kim, T. Gensch, Dr. D. Zhao, Prof. Dr. F. Glorius
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: glorius@uni-muenster.de

L. Stegemann, Priv.-Doz. Dr. C. A. Strassert
Physikalisches Institut und
Center for Nanotechnology (CeNTech)
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Heisenbergstraße 11, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: ca.s@uni-muenster.de

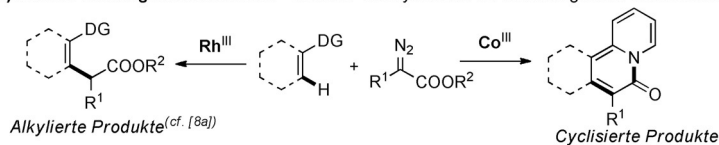
[**] Diese Arbeit wurde von der Korea Research Foundation (NRF-2014R1A6A3A03057520, J.H.K.), dem Europäischen Forschungsrat im Zuge des Siebten Rahmenprogramms der Europäischen Gemeinschaft (FP7 2007-2013)/ERC-Fördernummer 25936, der Alexander von Humboldt-Stiftung (D.Z.) und der DFG (SFB-TTR 61, Projekt C07) unterstützt. Wir danken Dr. Constantin G. Daniliuc für die Röntgenkristallstrukturanalyse, Daniel Paul für wertvolle NMR-spektroskopische Experimente sowie Dr. Wei Li, Dr. Matthew Hopkinson und Suhelen Vázquez-Céspedes (alle WWU Münster) für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504757> zu finden.

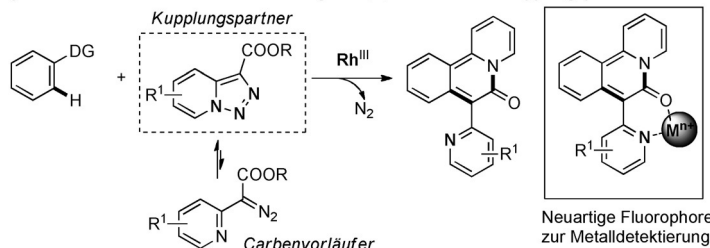
a) C-H-Aktivierung mit Triazolen: 1,2,3-Triazole als vielseitige dirigierende Gruppen



b) Unsere vorherigen Arbeiten: Co^{III}- und Rh^{III}-katalysierte C-H-Aktivierungen mit Diazoverbindungen^[16]



c) Diese Arbeit: Die erste C-H-Aktivierung mit 1,2,3-Triazolen als Kupplungspartnern



Schema 1. Dirigierte C-H-Aktivierung mit Carboenvorstufen. DG = dirigierende Gruppe.

Die Verschiebung des Gleichgewichtes ist essenziell, um ungewollte Nebenreaktionen zu vermeiden.

- Pyridine und 1,2,3-Triazole sind stark koordinierende dirigierende Gruppen, die zu konkurrierenden, unerwünschten C-H-Aktivierungen führen können.^[14,15,18]
- Die Pyridingruppen im Substrat und Produkt können darüber hinaus das Metallzentrum binden und somit den Katalysator vergiften.^[19]

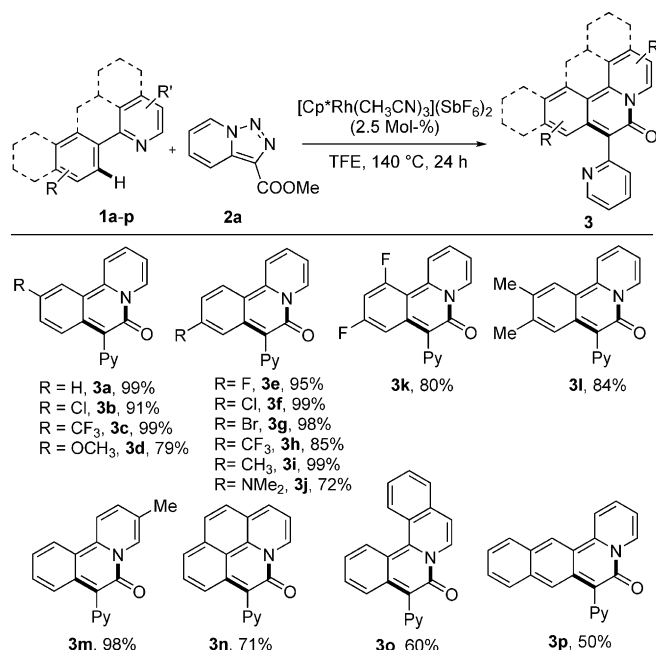
Wir begannen unsere Untersuchung mit 2-Phenylpyridin (**1a**) und Pyridotriazol **2a** als Testsubstrate. In Anlehnung an unsere vorangegangene Arbeit testeten wir [Cp*Co^{III}]-Katalysatoren für diese Reaktion, aber es konnten weder cyclisierte noch alkylierte Produkte beobachtet werden (Tabelle S1 der Hintergrundinformationen). Mit der Kombination [[Cp*RhCl₂]₂]/AgOAc oder [Cp*Rh(CH₃CN)₃](SbF₆)₂ in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) erhielten wir das gewünschte Produkt **3a** in 96 bzw. 87% Ausbeute, ohne alkyliertes Nebenprodukt (Schema 1b). Es ist bemerkenswert, dass der Rh^{III}-Katalysator die Cyclisierung bei dieser Reaktion ermöglicht, was auf eine besondere Rolle der Pyridingruppe bei der Cyclisierung schließen lässt. Eine weitere Verbesserung der Ausbeute (99%) wurde mit 2.5 Mol-% [Cp*Rh(CH₃CN)₃](SbF₆)₂ bei 140°C erzielt. Die Struktur von **3a** wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt.^[20] Die Reaktion kann im Grammaßstab ohne Ausbeuteverlust durchgeführt werden (1 g **3a**, 97% Ausbeute).

Unter den optimierten Bedingungen untersuchten wir die Substratbreite mit verschiedenen 2-Arylpyridinen (Schema 2). Mono- oder disubstituierte Substrate, sowohl mit elektronenschiebenden (R = Me, OMe, NMe₂) als auch mit -ziehenden (R = Cl, Br, F, CF₃) Gruppen am Aren, gehen die Reaktion ein und ergeben die Produkte **3b–3l** in guten bis exzellenten Ausbeuten (72–99%). Auch die Reaktion mit einem Methylsubstituenten am Pyridin verlief glatt und ergab **3m** in hoher Ausbeute. Die Reaktion ist nicht auf Benzol-

systeme beschränkt, sondern kann mit einer nur etwas erhöhten Katalysatorbeladung auf die ausgedehnten π -Systeme **1n–1p** erweitert werden.

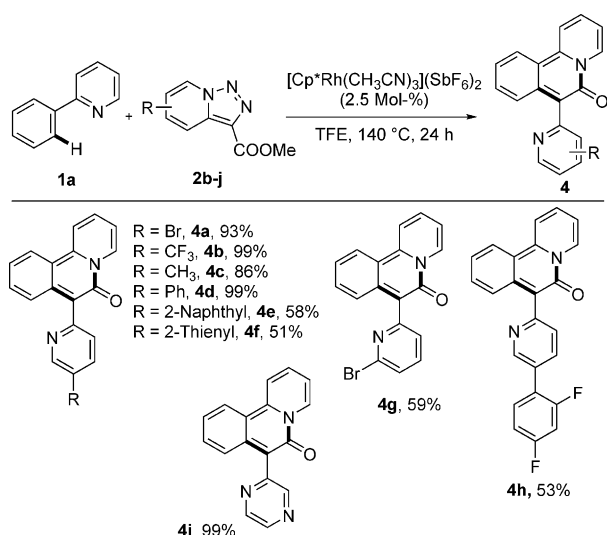
Zahlreiche Pyridotriazole wurden als Kupplungspartner untersucht. Wie in Schema 3 gezeigt, verläuft die Reaktion von 2-Phenylpyridin (**1a**) mit substituierten Pyridotriazolen **2** zu den Produkten **4** in moderaten bis exzellenten Ausbeuten.

Wir führten einige Experimente zur Aufklärung des Mechanismus durch (siehe Hintergrundinformationen). Konkurrenzreaktionen zwischen den Arylpyridinen **1a** und **1j** offenbarten, dass das elektronenreiche Substrat dem elektronenarmen gegenüber in einem Verhältnis von 3:1 bevorzugt reagierte, was auf eine elektrophile Natur der C-H-Aktivierung schließen lässt. Die Konkurrenzreaktion zweier elektronisch differenzierter Triazole ergibt keinen nennenswerten Reaktivitätsunterschied. Ein H/D-Aus-



Schema 2. Substratbreite verschiedener 2-Arylpyridine. Reaktionsbedingungen siehe Hintergrundinformationen.

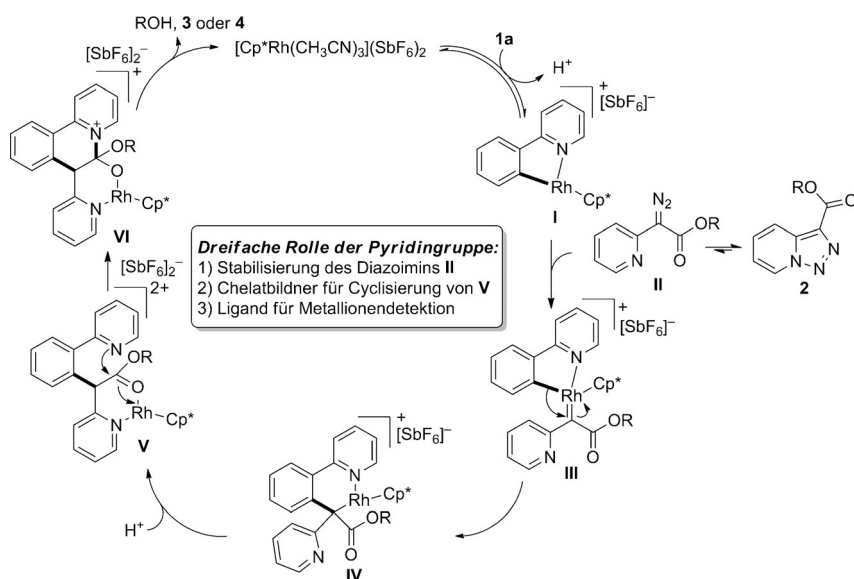
tauschversuch zeigte, dass die C-H-Aktivierung unter den Reaktionsbedingungen reversibel ist. Der kinetische Isotopeneffekt ($k_H/k_D = 1.7$) aus zwei parallelen Reaktionen deutet darauf hin, dass die C-H-Aktivierung nicht im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt. Um die Reaktionsfolge zu entschlüsseln, wurden stöchiometrische Reaktionen mit ¹H-NMR-Spektroskopie und ESI-MS untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass C-H-Aktivierung und Bildung des Rhodacyclus mit Phenylpyridin **1a** schon bei Raumtem-



Schema 3. Substratbreite von Pyridotriazolen. Reaktionsbedingungen siehe die Hintergrundinformationen.

peratur schnell erfolgen. Das Intermediat nach der Carbeninsertion aus der Reaktion des cyclometallierten Phenylpyridins mit Pyridotriazol **2a** wurde ebenso charakterisiert.

Auf der Grundlage dieser Beobachtungen und vorangegangener Veröffentlichungen^[8,16,21] schlagen wir den Mechanismus in Schema 4 vor. Die Reaktion wird durch Koordination des Substrates an einen kationischen Rhodiumkomplex eingeleitet, woraufhin der reversible C-H-Bruch zum Rhodacyclus **I** erfolgt. Im Anschluss wird das Rh^{III}-Carben **III**



Schema 4. Mechanismusvorschlag.

durch N₂-Verdrängung aus dem in situ gebildeten Diazoimin **II** erhalten. Der Rhodacyclus **IV** entsteht anschließend durch migratorische Insertion des Carbens. Nach Protodemetalierung zu **V** kann eine nucleophile Addition an die Carboxylatgruppe erfolgen, die durch [Cp*Rh] als Lewis-Säure aktiviert wird. Eliminierung eines Alkohols aus Inter-

mediat **VI** führt schließlich zum Produkt **3** oder **4** und zur Regenerierung des Katalysators. Beachtenswert ist, dass die Pyridingruppe hier die Reaktion ermöglicht, anstatt den Katalysator zu vergiften. Die Chelatisierung des Rhodiumzentrums zwischen den Pyridin- und Esterfunktionen in **V** sorgt vermutlich für die nötige Aktivierung des Carboxylates zur nucleophilen Cyclisierung.

Die Pyridin- und Carbonylgruppen der Produkte bieten Bindungsstellen für Kationen, sodass sie zweizählige Lumiphore darstellen, die zur Erkennung genutzt werden können. Um die Fähigkeit zur Unterscheidung zwischen Metallionen zu zeigen, verfolgten wir die Änderungen der UV/Vis-Absorptions- und -Emissionsspektren in Gegenwart von Cu^{II} und Zn^{II}, die hohe Bindungsaffinitäten zu Sauerstoff- oder Stickstoffdonoren aufweisen.^[22]

Die Absorptionsmaxima werden durch Zugabe von Zn(ClO₄)₂ sichtbar blauverschoben. Dieser Effekt ist mit Cu(ClO₄)₂ noch ausgeprägter, das eine stärkere hypsochrome Verschiebung bewirkt (Abbildungen 1a,c und S1–S10 sowie Tabelle S3). Diese Beobachtung kann durch eine elektrostatische Stabilisierung des Grundzustandes infolge der Komplexierung erklärt werden, was durch den offenschalen Charakter von Cu^{II} (d⁹-Konfiguration) gegenüber der geschlossenschalen Struktur von Zn^{II} (d¹⁰-Konfiguration), welche die Kernladung effektiver abschirmt, begünstigt wird. Die Zugabe von Zn(ClO₄)₂ führt zu erhöhten Fluoreszenzintensitäten und leicht blauverschobenen Emissionsspektren gegenüber denen des freien Liganden, wohingegen Cu(ClO₄)₂ eher als Löscher fungiert, ohne die Emissionswellenlängen zu beeinflussen (Abbildungen 1b,d und S1–S10 sowie Tabelle S3). Koordination an Zn^{II} erhöht vermutlich die Starrheit des emittierenden Zustands und somit die Quantenausbeute. Das ungepaarte Elektron von Cu^{II} verringert die Quantenausbeute jedoch durch strahlungslose Desaktivierung trotz der starrereren Komplexe.

Zusammenfassend haben wir das erste Beispiel einer Rh^{III}-katalysierten C-H-Aktivierung und nachfolgenden Carbeninsertion mit Pyridotriazolen als Carbenvorstufen beschrieben. Die Pyridingruppe der Pyridotriazole spielt drei wesentliche Rollen:

- 1) zur Stabilisierung der in situ gebildeten Diazoiminform,
- 2) als Chelator für die Katalysatorkoordination,
- 3) als Ligand für die Metallionendetektion mit den Produkten.

Mechanistische Untersuchungen zeigten, dass C-H-Aktivierung der erste Schritt vor der Rhodiumcarbenbildung

ist. Wir haben demonstriert, dass die Produkte duale Sensoren für Cu²⁺- und Zn²⁺-Ionen sind, da sowohl Absorptionswellenlängen als auch Fluoreszenzintensitäten stark von der Komplexierung beeinflusst werden. Aufgrund der Vorteile der leichten Visualisierung und einfach wählbaren Eigenschaften kann diese neue Klasse von Fluorophoren für eine

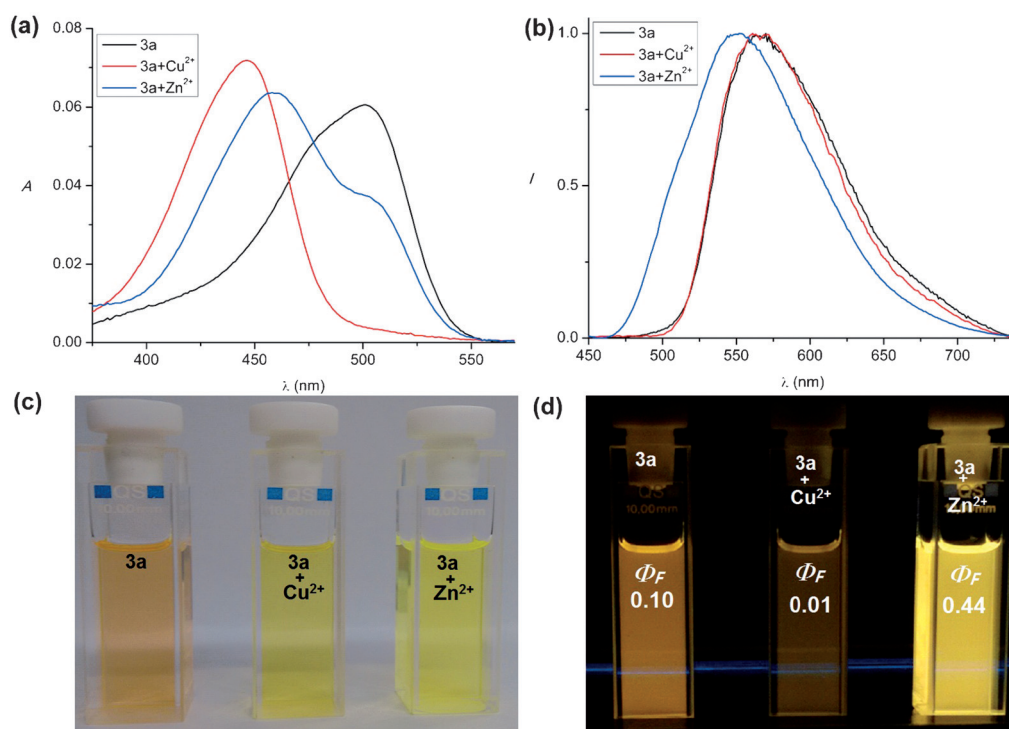


Abbildung 1. a) Absorptions- und b) Emissionsspektren von **3a** in Gegenwart von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ oder $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$. Fotos von **3a** in CH_2Cl_2 mit $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ in c) Raumlicht und d) UV-Licht. Detaillierte Bedingungen siehe die Hintergrundinformationen.

Reihe von Anwendungen nützlich sein, z.B. als Chemo-/Biosensoren.

Stichwörter: Carbene · C-H-Aktivierung · Fluorophore · Rhodium · Triazole

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10975–10979
Angew. Chem. **2015**, 127, 11126–11130

- [1] Ausgewählte Übersichtsartikel und Veröffentlichungen: a) J. Chan, S. C. Dodani, C. J. Chang, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 973; b) F. Wang, Y. Zhu, L. Zhou, L. Pan, Z. Cui, Q. Fei, S. Luo, D. Pan, Q. Huang, R. Wang, C. Zhao, H. Tian, C. Fan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7349; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 7457; c) X. Li, X. Gao, W. Shi, H. Ma, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 590; d) S. W. Yun, N. Y. Kang, S. J. Park, H. H. Ha, Y. K. Kim, J. S. Lee, Y.-T. Chang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1277.
- [2] a) K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light Emitting Devices, Synthesis Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; b) N. J. Lundin, A. G. Blackman, K. C. Gordon, D. L. Officer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2582; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2644.
- [3] Ausgewählte Übersichtsartikel und Veröffentlichungen: a) M. H. Lee, J. S. Kim, J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 4185; b) X. Qian, Z. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 4487; c) S. T. Manjare, Y. Kim, D. G. Churchill, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2985; d) J. Peng, W. Xu, C. L. Teoh, S. Han, B. Kim, A. Samanta, J. C. Er, L. Wang, L. Yuan, X. Liu, Y.-T. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2336; e) Y. Guo, X. Feng, T. Han, S. Wang, Z. Lin, Y. Dong, B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15485.
- [4] Aktuelle Übersichtsartikel: a) T. Kowada, H. Maeda, K. Kikuchi, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 4953; b) B. Le Guennic, D. Jacquemin, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 530; c) H. Lu, J. Mack, Y. Yang, Z. Shen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 4778; d) A. M. Breul, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5366.
- [5] a) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1440; b) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1267; c) S. W. Thomas III, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1339.
- [6] Ausgewählte Übersichtsartikel und Veröffentlichungen: a) Y. Segawa, T. Maekawa, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 66; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 68; b) Y. Huang, D. Wu, J. Huang, Q. Guo, J. Li, J. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 12158; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 12354; c) 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; d) J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 369.
- [7] Aktuelle Übersichtsartikel: a) F. Hu, Y. Xia, C. Ma, Y. Zang, J. Wang, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7986; b) 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.
- [8] Ausgewählte Veröffentlichungen: a) W.-W. Chan, S.-F. Lo, Z. Zhou, W.-Y. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13565; b) T. K. Hyster, K. E. Ruhl, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5364; 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) B. Ye, N. Cramer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7896; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 8030; f) Y. Xia, Z. Liu, S. Feng, Y. Zhang, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 223; g) X. G. Li, M. Sun, K. Liu, Q. Jin, P. N. Liu, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2380; h) J.-Y. Son, S. Kim, W. H. Jeon, P. H. Lee, *Org. Lett.* **2015**, 17, 2518; i) S. Yu, S. Liu, Y. Lan, B. Wan, X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1623.
- [9] a) X. Zhao, G. Wu, Y. Zhang, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3296; b) T. Yao, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 775; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 799; c) Q. Xiao, L. Ling, F. Ye, R. Tan, L. Tian, Y. Zhang, Y. Li, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 3879; d) P.-X. Zhou, L. Zheng, J.-W. Ma,

- Y.-Y. Ye, X.-Y. Liu, P.-F. Xu, Y.-M. Liang, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6745.
- [10] S. T. R. Müller, T. Wirth, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 245.
- [11] Aktuelle Übersichtsartikel: a) H. M. L. Davies, J. S. Alford, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5151; b) A. V. Gulevich, V. Gevorgyan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1371; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1411; c) B. Chattopadhyay, V. Gevorgyan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 862; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 886.
- [12] a) G. L'Abbé, F. Godts, S. Toppet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 589; b) G. L'Abbé, I. Luyten, S. Toppet, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 713.
- [13] Ausgewählte Beispiele Rh^{II}-katalysierter Transanellierungen: a) B. T. Parr, S. A. Green, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4716; b) S. Chuprakov, S. W. Kwok, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4652; c) T. Miura, Y. Funakoshi, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2272; d) S. W. Kwok, L. Zhang, N. P. Grimster, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3452; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3520; e) D. J. Jung, H. J. Jeon, J. H. Kim, Y. Kim, S. Lee, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2208; f) H. Shang, Y. Wang, Y. Tian, J. Feng, Y. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5662; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5768; g) D. J. Lee, H. S. Han, J. Shin, E. J. Yoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11606; Cu^{II}-katalysierte Transanellierungen: h) X. Zhao, Y. Zhang, J. Wang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10162; i) E. Lourdasamy, L. Yao, C.-M. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7963; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8135; j) R. Liu, M. Zhang, G. Winston-McPherson, W. Tang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4376; Ni⁰-katalysierte Transanellierungen: k) T. Miura, M. Yamauchi, M. Murakami, *Chem. Commun.* **2009**, 1470; l) T. Miura, K. Hiraga, T. Biyajima, T. Nakamuro, M. Murakami, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3298.
- [14] Ausgewählte Veröffentlichungen: a) L. Ackermann, R. Vicente, A. Althammer, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2299; b) L. Ackermann, R. Vicente, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4922; c) L. Ackermann, R. Jayachandran, H. K. Potukuchi, P. Novák, L. Büttner, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2056; d) Q. Tian, X. Chen, W. Liu, Z. Wang, S. Shi, C. Kuang, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 7830; e) X. G. Li, K. Liu, G. Zou, P. N. Liu, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 7878; f) Y. Yang, M.-B. Zhou, X.-H. Ouyang, R. Pi, R.-J. Song, J.-H. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6595; g) R. Srinivasan, R. S. Kumaran, N. S. Nagarajan, *Catal. Commun.* **2015**, *58*, 187.
- [15] a) X. Ye, Z. He, T. Ahmed, K. Weise, N. G. Akhmedov, J. L. Petersen, X. Shi, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3712; b) Q. Gu, H. H. Al Mamari, K. Graczyk, E. Diers, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3868; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3949; c) H. H. Al Mamari, E. Diers, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9739.
- [16] D. Zhao, J. H. Kim, L. Stegemann, C. A. Strassert, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4508; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4591.
- [17] a) W. Dehaen, V. A. Bakulev, *Chemistry of 1,2,3-triazoles*, Springer, **2015**; b) V. Helan, A. V. Gulevich, V. Gevorgyan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1928; c) S. Chuprakov, F. W. Hwang, V. Gevorgyan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4757; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4841.
- [18] Ausgewählte aktuelle Veröffentlichungen: a) F. Xie, Z. Zhang, X. Yu, G. Tang, X. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7405; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7513; b) J. Wippich, I. Schnapperelle, T. Bach, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3166; c) Y. Park, K. T. Park, J. G. Kim, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4534; d) K. Parthasarathy, A. R. Azcargorta, Y. Cheng, C. Bolm, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2538; e) F. Xie, Z. Qi, X. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11862; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12078; f) X. Li, S. Yu, F. Wang, B. Wan, X. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2577; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2637; g) Q.-Z. Zheng, P. Feng, Y.-F. Liang, N. Jiao, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4262.
- [19] Y.-J. Liu, H. Xu, W.-J. Kong, M. Shang, H.-X. Dai, J.-Q. Yu, *Nature* **2014**, *515*, 389.
- [20] CCDC 1402347 (**3a**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [21] a) Y. Li, X.-S. Zhang, H. Li, W.-H. Wang, K. Chen, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1634; b) T. Zhou, W. Guo, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9209.
- [22] S.-P. Wu, K.-J. Du, Y.-M. Sung, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4363.

Eingegangen am 26. Mai 2015

Online veröffentlicht am 23. Juli 2015