

# Iridium-katalysierte *ortho*-Arylierung von Benzoesäuren mit Aryldiazoniumsalzen

Liangbin Huang, Dagmar Hackenberger und Lukas J. Gooßen\*

**Abstract:** Benzoesäuren reagieren in Anwesenheit katalytischer Mengen  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  und  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  mit Aryldiazoniumsalzen unter milden Bedingungen, mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  als Base und Aceton als Lösungsmittel, zu den entsprechenden Diaryl-2-carboxylaten. Diese C-H-Arylierung ist auf ein breites Spektrum von extrem elektronenarmen bis hin zu elektronenreichen Substraten anwendbar. Die dirigierende Carbonsäuregruppe ist breit verfügbar und kann im Anschluss an die Reaktion rückstandslos entfernt oder für weitere Funktionalisierungen genutzt werden. Durch den Einsatz von Diazoniumsalzen, die selbst in Gegenwart von Iodsubstituenten gekuppelt werden können, wird eine Orthogonalität zu klassischen Kreuzkupplungen mit Arylhalogeniden erreicht.

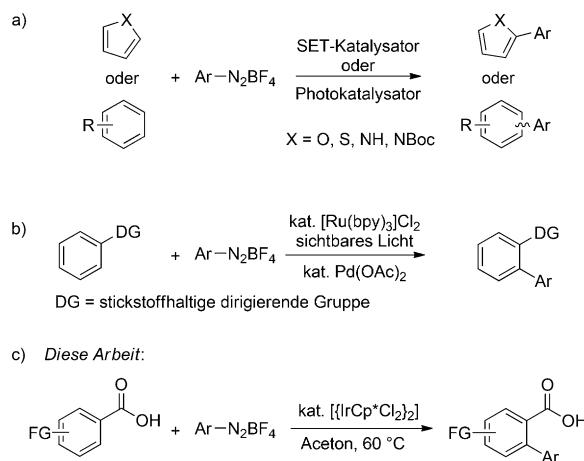
Die Entwicklung effizienter Synthesemethoden für Biaryle ist aufgrund des breiten Vorkommens dieses Strukturmotivs in Arzneimitteln, Agrochemikalien und Funktionswerkstoffen von großem Interesse.<sup>[1]</sup> Die Ullmann-Reaktion, katalytische Kreuzkupplungen präformierter Organometallverbindungen sowie decarboxylierende Kupplungen sind Beispiele etablierter Methoden, die den Zugang zu solchen Strukturen ermöglichen.<sup>[2,3]</sup>

Als Alternative zu diesen intrinsisch regioselektiven Kupplungsreaktionen wurden Reaktionen mit C-H-Arylierung eingehend untersucht, da diese an sich keine Präfunktionalisierungsschritte erfordern. Die Regioselektivität der C-H-Arylierung kann durch verschiedene dirigierende Gruppen gesteuert werden.<sup>[4]</sup> Diese müssen jedoch in zusätzlichen Reaktionsschritten erst eingeführt und später wieder entfernt werden, was die Komplexität der Synthesesequenz insgesamt erhöht.

Die Verwendung von Carboxylaten als dirigierende Gruppen stellt einen enormen Fortschritt auf diesem Gebiet dar.<sup>[5]</sup> Benzoesäuren sind breit und in großer struktureller Vielfalt verfügbar. Nach erfolgter *ortho*-Arylierung kann die Carboxylgruppe rückstandslos entfernt<sup>[6]</sup> oder durch decarboxylierende Kreuzkupplungen in andere Funktionalitäten überführt werden.<sup>[7]</sup> Die geringe Koordinationsfähigkeit dieser Gruppe stellt jedoch erhebliche Herausforderungen bezüglich der Reaktivität und Selektivität des C-H-Aktivierungsschritts dar. Maßgebliche Fortschritte auf diesem Gebiet wurden in den Gruppen von Yu,<sup>[8]</sup> Daugulis,<sup>[9]</sup> Larrosa,<sup>[6d,f,10]</sup>

Su<sup>[6g]</sup> und anderen<sup>[6h,11]</sup> erzielt, die carboxylatdirigierte Arylierungen mit Arylhalogeniden, Arylboronsäuren und (Hetero)Arenen als Arylquellen entwickelten. Die Anwendbarkeit dieser Synthesemethoden ist jedoch durch hohe Reaktionstemperaturen, vergleichsweise teure Substrate, Beschränkung auf spezifische Substratklassen oder Substitutionsmuster oder die Verwendung stöchiometrischer Mengen an Silbersalzen als Halogenidfänger und/oder Oxidationsmittel eingeschränkt.

Wir sind davon überzeugt, dass der Gebrauch von Aryldiazoniumsalzen als Arylektrophile diesem Gebiet erheblich zugute kommen wird. Diese Substrate sind ausgehend von kostengünstigen Anilinen in großer struktureller Vielfalt verfügbar und zeigen selbst bei niedrigen Temperaturen eine hohe intrinsische Reaktivität.<sup>[12]</sup> Pschorr,<sup>[13]</sup> Gomberg und Bachmann<sup>[14]</sup> leisteten Pionierarbeit bei der Nutzung von Diazoniumsalzen in C-H-Arylierungen. Die Gruppen von Heinrich, König, Felpin und Martín entwickelten moderne Varianten nichtdirigierter (Hetero)Arylierungen (Schema 1a). Die einzigen dirigierten *ortho*-Arylierungen



**Schema 1.** Direkte C-H-Arylierung von (Hetero)Arenen mit Aryldiazoniumsalzen.

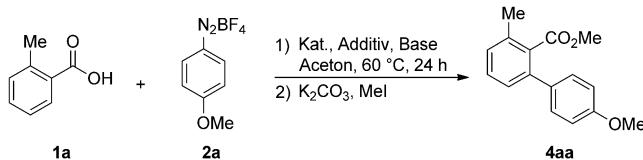
wurden von Sanford et al. beschrieben, die Pyridine und ähnliche stickstoffbasierte Gruppen in Photoredox-/palladiumkatalysierten Reaktionen verwendeten (Schema 1b),<sup>[16]</sup> sowie von Chang et al., die elektronenarme Aryldiazoniumsalze zur Arylierung von *tert*-Butylamiden nutzten.<sup>[17]</sup>

Um zu untersuchen, ob sich eine C-H-Arylierung von Benzoesäuren mit Aryldiazoniumsalzen in die *ortho*-Position der schwach koordinierenden Carboxylgruppe dirigieren lässt, wurde 2-Methylbenzoesäure (**1a**) mit 4-Methoxyben-

[\*] Dr. L. Huang, D. Hackenberger, Prof. Dr. L. J. Gooßen  
FB Chemie – Organische Chemie  
Technische Universität Kaiserslautern  
Erwin-Schrödinger-Str. Geb. 54, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)  
E-Mail: goossen@chemie.uni-kl.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505769> zu finden.

Tabelle 1: Optimierung der *ortho*-Arylierung.<sup>[a]</sup>



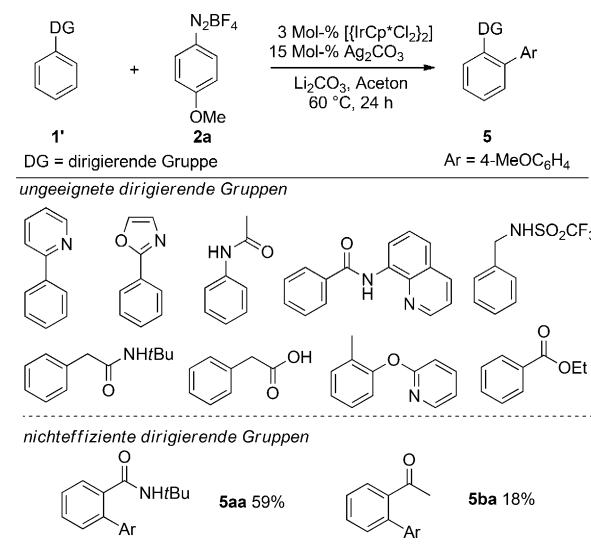
Nr.	Katalysator	Additiv (Äquiv.)	Base (Äquiv.)	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1	$[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (1.0)	–	n.d.
2	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (1.0)	–	n.d.
3	$[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (1.0)	–	n.d.
4	$[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (1.0)	–	80
5	$[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (0.15)	–	21
6	$[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (0.15)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (1.0)	74
7	$[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (0.15)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (0.5)	82 (83)
8	$[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (0.15)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (0.3)	76
9	$[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$	–	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (0.5)	n.d.
10	$[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$	$\text{TI}_2\text{CO}_3$ (0.15)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (0.5)	10
11	–	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (0.15)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (0.5)	n.d.
12	$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (0.15)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (0.5)	n.d.
13 <sup>[c]</sup>	$[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (0.15)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (0.5)	73
14 <sup>[d]</sup>	$[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (0.15)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (0.5)	78 (83)

[a] Reaktionsbedingungen: **1a** (0.5 mmol), **2a** (0.5 mmol), Katalysator (3 Mol-%), Additiv, Base und Aceton (1 mL), 60 °C, 24 h. [b] GC-Ausbeuten nach Veresterung mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2 Äquiv.) und MeI (5 Äquiv.) in MeCN und *n*-Tetradecan als internem Standard; Ausbeuten an isolierten Produkten in Klammern. [c] 0.6 mmol **1a**. [d] 0.6 mmol **2a**.

zoldiazoniumtetrafluoroborat (**2a**) zur Reaktion gebracht (Tabelle 1).<sup>[18]</sup> Bei einer Reaktionstemperatur von nur 60 °C erwiesen sich in dieser anspruchsvollen Transformation selbst Katalysatoren wie  $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ ,<sup>[19]</sup>  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,<sup>[8,9]</sup> und  $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ ,<sup>[20]</sup> die verbreitet bei *ortho*-Arylierungen eingesetzt werden, als inaktiv (Nr. 1–3).<sup>[4]</sup> Nur mit  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , ein System ähnlich dem, das bereits in C-H-Aminierungen, -Alkenylierungen und -Alkinylierungen Anwendung fand,<sup>[21]</sup> konnte die gewünschte 2-Arylbenzoësäure **3** erhalten werden. Nach weiteren Optimierungsschritten lieferte die Reaktion auch im umweltverträglichen Lösungsmittel Aceton hohe Ausbeuten (Nr. 4). Dies hebt die neue Methode von vielen anderen C-H-Aktivierungen ab, die nur in ökologisch bedenklichen halogenierten Lösungsmitteln wie DCE oder HFIP durchgeführt werden können.<sup>[17,21c–f,h,j]</sup>

Die Menge an Silbercarbonat kann durch Zusatz einer weiteren Carbonatbase auf katalytische Mengen reduziert werden (Nr. 5–8). In diesem Zusammenhang ist  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  besonders effektiv. Eine gewisse Silbermenge ist erforderlich, um durch Abstraktion von koordiniertem Chlorid freie Koordinationsstellen am Iridium zu schaffen. Ohne Silbersalz entsteht kein Zielprodukt. Interessanterweise werden nur mäßige Ausbeuten erhalten, wenn Thallium als Chloridfänger verwendet wird, was eine komplexere Rolle des Silbers in dieser Reaktion vermuten lässt (Nr. 9 und 10). Ohne den Iridium(I)-Komplex erfolgt keine Reaktion (Nr. 12).<sup>[22]</sup>

Die Substrate **1a** und **2a** sind am besten im Verhältnis 1:1 einzusetzen. Ein Überschuss an Diazoniumsalz führt nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute, während ein Überschuss an Benzoësäure die Ausbeute leicht verringert (Nr. 13,14).

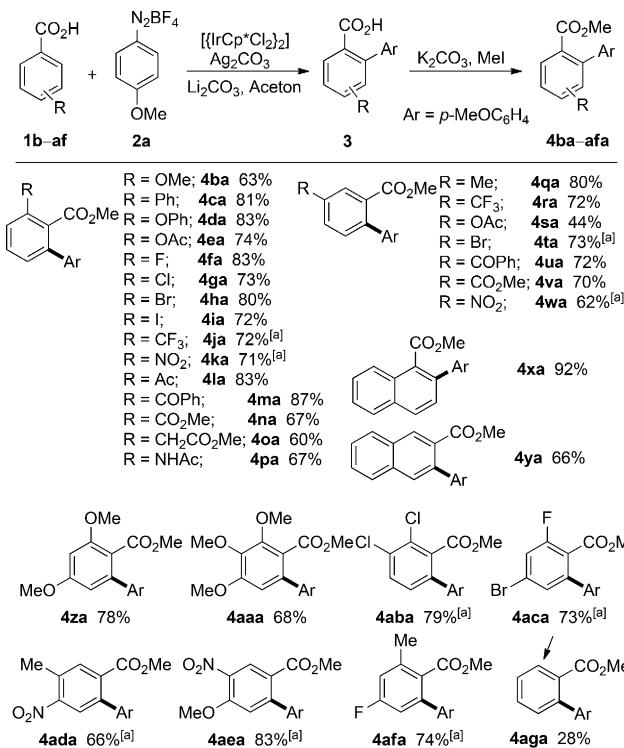


Schema 2. Untersuchung anderer dirigierender Gruppen für die selektive *ortho*-Arylierung mit Aryldiazoniumsalzen. Reaktionsbedingungen: **1'** (0.5 mmol), **2a** (0.5 mmol),  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  (3 Mol-%),  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (0.15 Äquiv.),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (0.5 Äquiv.), Aceton (1 mL), 60 °C, 24 h. Ausbeute an isoliertem Produkt.

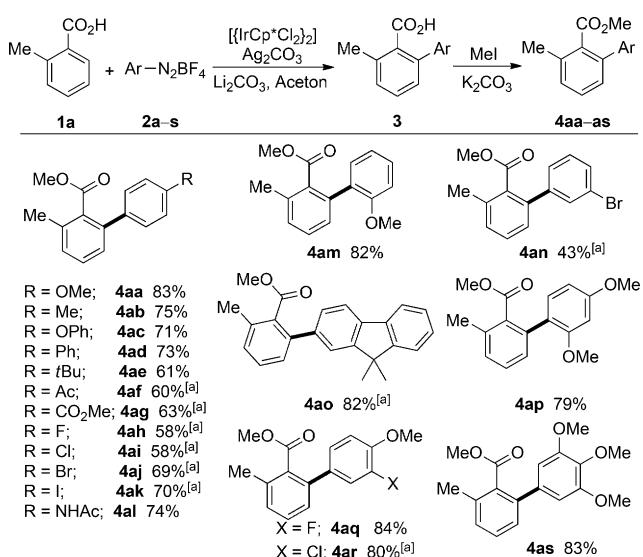
Unter den optimierten Bedingungen ist die freie Carboxylgruppe nicht nur die einfachste und attraktivste, sondern auch die effektivste dirigierende Gruppe. Andere häufig verwendete, aber komplexere dirigierende Gruppen erwiesen sich in diesem Zusammenhang als inaktiv, darunter neben Methylencarboxylaten, Aniliden und Amiden sogar die stark koordinierenden Pyridingruppen und Daugulis-Amidgruppen (Schema 2). Schwach koordinierende Gruppen wie Carboxamide und Ketone lieferten geringe bis moderate Ausbeuten. Dieser Befund stimmt mit einer gerade erschienenen Publikation von Chang et al. überein:<sup>[17]</sup> Die dort beschriebene Arylierung von Benzoësäure-*tert*-butylamiden ist trotz Verwendung fluorierter Lösungsmittel und einer größeren Menge an Ir-Katalysator auf bestimmte elektronenarme Diazoniumsalze beschränkt.

Meta-substituierte Benzoësäuren werden selektiv an der sterisch weniger anspruchsvollen *ortho*-Position monoaryliert (**4qa–wa**, Schema 3). Verschiedenste funktionelle Gruppen, wie Halogenide, Ester-, Acyl-, Carboxyl- und sogar Acetamidogruppen werden toleriert. Besonders bemerkenswert ist die Verträglichkeit mit Acetamidogruppen, die in Verbindung mit anderen Katalysatoren gute dirigierende Gruppen sind, da sie Möglichkeiten für orthogonale Difunktionalisierungen eröffnet.<sup>[16]</sup> Die beschriebene Transformation ist ebenfalls orthogonal zu herkömmlichen Kreuzkupplungen, da auch Iod- und Bromsubstituenten unverändert bleiben. Bei der Umsetzung unsubstituierter Benzoësäure wird das mono- und diarylierte Produkt (**4aga**) in nahezu gleichen Anteilen erhalten. Interessanterweise zeigen zweifach *meta*-substituierte Benzoësäuren keinen Umsatz, was den starken Einfluss sterischer Faktoren auf diese Reaktion illustriert. Auch Zimtsäure zeigte keinen Umsatz zum C-H-Arylierungsprodukt.<sup>[17]</sup>

Die Reaktion ist auch auf ein breites Spektrum von Diazoniumsalzen anwendbar (Schema 4). *ortho*-Tolylsäure



**Schema 3.** Anwendungsbreite hinsichtlich der Benzoesäuren. Reaktionsbedingungen: **1b-af** (1 mmol), **2a** (1 mmol),  $[\{\text{IrCp}^*\text{Cl}_2\}_2]$  (3 Mol-%),  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (0.15 Äquiv.),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (0.5 Äquiv.), Aceton (2 mL),  $60^\circ\text{C}$ , 24 h. Ausbeuten an isolierten Produkten. [a]  $\text{AgOTf}$  (0.2 Äquiv.),  $\text{AgOAc}$  (0.3 Äquiv.),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (0.3 Äquiv.).

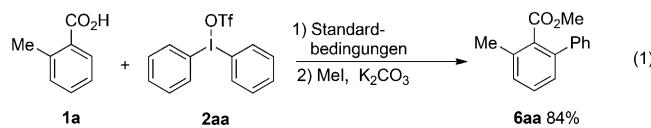


**Schema 4.** Anwendungsbreite hinsichtlich der Aryldiazoniumsalze. Reaktionsbedingungen: **1a** (1 mmol), **2a-s** (1 mmol),  $[\{\text{IrCp}^*\text{Cl}_2\}_2]$  (3 Mol-%),  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (0.15 Äquiv.),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (0.5 Äquiv.), Aceton (2 mL),  $60^\circ\text{C}$ , 24 h. Ausbeuten an isolierten Produkten. [a]  $\text{AgOTf}$  (0.2 Äquiv.),  $\text{AgOAc}$  (0.3 Äquiv.),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (0.3 Äquiv.).

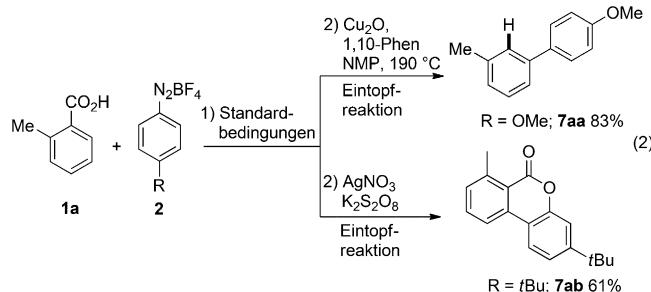
wurde sowohl mit elektronenreichen als auch mit elektronenarmen Aryldiazoniumsalzen erfolgreich gekuppelt. Dabei wird eine Fülle von Funktionalitäten in *para*-, *ortho*- oder

*meta*-Position toleriert. Sogar reaktive Iodsubstituenten führen nicht zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Die Protodediazotierung ist die einzige Nebenreaktion, die gelegentlich zu beobachten ist. Bedauerlicherweise konnten Heteroaryldiazoniumsalze bislang nicht umgesetzt werden.

Kontrollexperimente bestätigten, dass Aryl triflate, -tosylate und -halogenide unter den Reaktionsbedingungen als Kohlenstoffelektrophile inaktiv sind. Diaryliodoniumsalze können hingegen ebenfalls als Elektrophile in der C-H-Arylierung verwendet werden [Gl. (1)].

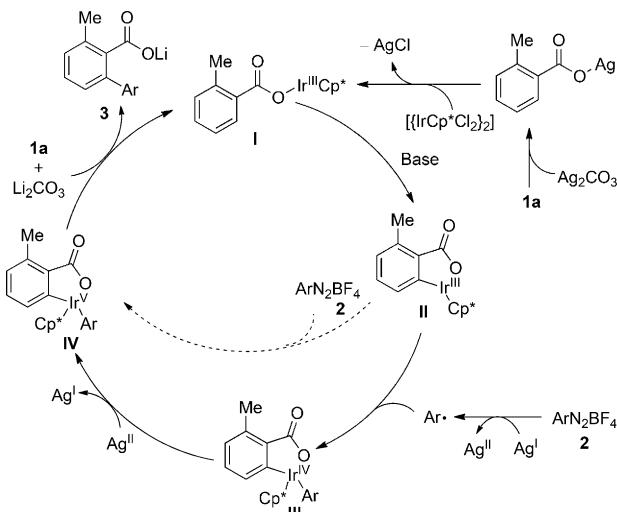


Um ihre chromatographische Aufreinigung zu erleichtern, wurden die Produkte aus Schema 3 und 4 in die entsprechenden Ester überführt. Die Carbonsäure kann aber auch in unmodifizierter Form isoliert werden. Eine optionale In-situ-Protodecarboxylierung führt zum Biaryl, wohingegen eine oxidative Cyclisierung den Zugang zu strukturell interessanten Lactonen ermöglicht [Gl. (2)].<sup>[23]</sup> Beide Reaktionen sind mit der Arylierung in praktischen Eintopf-Verfahren kombinierbar.



Der Zusatz stöchiometrischer Mengen an TEMPO als Radikalfänger inhibiert die Reaktion vollständig, was vermuten lässt, dass sie über Einelektrontransfer-Schritte verläuft (siehe die Hintergrundinformationen).

Ein plausibler Katalysezyklus für diesen Prozess ist in Schema 5 skizziert.<sup>[17]</sup> Die katalytisch aktive Spezies **I** wird aus der  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Vorstufe durch Austausch eines Chlorids gegen ein Benzoat erzeugt. In Anwesenheit der Carbonatbase ist die Bildung des cyclometallierten  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplexes **II** wahrscheinlich, der anschließend durch oxidative Addition des Diazoniumsalzes zur  $\text{Ir}^{\text{V}}$ -Spezies **IV** reagieren könnte. Allerdings ist bekannt, dass die Oxidation von  $\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplexen über Zwielektronenprozesse schwierig ist,<sup>[24]</sup> sodass ein stufenweiser Verlauf über Einelektrontransfer-Schritte möglicherweise vorteilhaft ist. Dies würde den Einfluss des Radikalfängers und den Unterschied zwischen Silber und Thallium als Cokatalysator erklären.<sup>[25]</sup> Das Biaryl 3 wird anschließend durch reduktive Eliminierung und Salzmetathese mit einem Benzoat, in der die  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Spezies **I** regeneriert wird, freigesetzt. Eingehende mechanistische Studien zur Aufklärung des Reaktionspfades sind in Arbeit.



**Schema 5.** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Ir<sup>III</sup>-katalysierte *ortho*-Arylierung von Benzoesäuren mit Aryldiazoniumsalzen.

Insgesamt ermöglicht die carboxylatdirigierte *ortho*-Arylierung von Benzoesäuren mit Aryldiazoniumsalzen die einfache Synthese einer breiten Vielfalt an Diarylcarboxylaten unter bemerkenswert milden Bedingungen. In Anwesenheit eines Cp\*Ir<sup>III</sup>-Katalysators sind einfache Carboxylgruppen die effizientesten dirigierenden Gruppen, sodass selbst Substrate mit Funktionalitäten, die in Kombination mit anderen Katalysatoren ebenfalls als leistungsstarke dirigierende Gruppe fungieren können, selektiv das *ortho*-arylierte Benzoat liefern. Die Carboxylgruppe kann anschließend als Abgangsgruppe in einer Vielzahl decarboxylierender Kupplungen eingesetzt werden. Die Verwendung von Diazoniumsalzen, die bislang nur selten Anwendung in C-H-Aktivierungen fanden, verleiht dem beschriebenen Prozess Orthogonalität zu Kupplungen mit Arylhalogeniden.

### Experimentelles

In einem trockenen 20-mL-Reaktionsgefäß mit teflonbeschichtetem Rührfisch wurden  $[(\text{IrCp}^*\text{Cl}_2)_2]$  (23.9 mg, 0.03 mmol, 3 Mol-%),  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (41.2 mg, 0.15 mmol, 15 Mol-%),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (40 mg, 0.50 mmol, 50 Mol-%), die Benzoesäure **1** (1 mmol) und das Aryldiazoniumsalz **2** (1 mmol) vorgelegt. Nach drei alternierenden Vakuum-Stickstoff-Zyklen wurde entgastes Aceton (2 mL) mit einer Spritze zugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde 24 h bei 60°C gerührt. Das Gemisch wurde auf RT abkühlen gelassen.  $\text{MeCN}$  (3 mL),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (414 mg, 3 mmol) und  $\text{MeI}$  (310  $\mu\text{L}$ , 5 mmol) wurden hinzugegeben und die Mischung 2 h bei 50°C gerührt. Das Gemisch wurde auf RT abkühlen gelassen, mit gesättigter wässriger  $\text{NaCl}$ -Lösung (20 mL) versetzt und anschließend mit Ethylacetat ( $3 \times 20$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , Ethylacetat/Hexan-Gradient) aufgereinigt, wodurch die Diarylbenzoesäure in Form des Methylesters erhalten wurde.

### Danksagung

Wir danken Umicore für großzügige Chemikalienspenden sowie der DFG (SFB/TRR-88, „3 MET“), der Alexander von

Humboldt-Stiftung (Stipendium für L.H.) und der Stipendienstiftung Rheinland-Pfalz (Stipendium für D.H.) für finanzielle Unterstützung.

**Stichwörter:** Benzoesäure · Biarylsynthese · C-H-Arylierung · Diazoniumsalze · Iridium

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12607–12611  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12798–12802

- [1] D. A. Horton, G. T. Bourne, M. L. Smythe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 893–930.
- [2] a) *Synthesis of Biaryls* (Hrsg.: I. Cepanec), Elsevier Science, Oxford, **2004**, S. 1–349; b) P. E. Fanta, *Chem. Rev.* **1946**, *38*, 139–196; c) G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 977–991; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1006–1019; d) C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062–5085; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5150–5174; e) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483; f) V. B. Phapale, D. J. Cárdenas, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1598–1607; g) E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340–348; h) W. I. Dzik, P. P. Lange, L. J. Gooßen, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2671–2678.
- [3] Ausgewählte Referenzen zu Biarylsynthesen: a) C.-L. Sun, Z.-J. Shi, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9219–9280; b) L. T. Ball, G. C. Lloyd-Jones, C. A. Russell, *Science* **2012**, *337*, 1644–1648.
- [4] a) L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792–9826; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9976–10011; b) H. Bonin, M. Sauthier, F.-X. Felpin, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 645–671; c) I. Hussain, T. Singh, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1661–1696; d) G. P. Chiusoli, M. Catellani, M. Costa, E. Motti, N. Della Ca', G. Maestri, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 456–469.
- [5] a) K. M. Engle, T.-S. Mei, M. Wasa, J.-Q. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788–802; b) Y.-H. Zhang, B.-F. Shi, J.-Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6097–6100; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6213–6216; c) R. Giri, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14082–14083; d) T.-S. Mei, R. Giri, N. Maugel, J.-Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5215–5219; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5293–5297.
- [6] a) P. Mamone, G. Danoun, L. J. Gooßen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6704–6708; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6836–6840; b) S. Bhadra, W. I. Dzik, L. J. Gooßen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2959–2962; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3031–3035; c) S. Mochida, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5776–5779; d) J. Cornell, M. Righi, I. Larrosa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9429–9432; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9601–9604; e) J. Luo, S. Preciado, I. Larrosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4109–4112; f) J. Luo, S. Preciado, I. Larrosa, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3127–3130; g) Y. Zhang, H. Zhao, M. Zhang, W. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3817–3821; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3888–3892; h) X. Qin, D. Sun, Q. You, Y. Cheng, J. Lan, J. You, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1762–1765.
- [7] a) L. J. Gooßen, G. Deng, L. M. Levy, *Science* **2006**, *313*, 662–664; b) A. Fromm, C. van Wüllen, D. Hackenberger, L. J. Gooßen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10007–10023; c) P. P. Lange, L. J. Gooßen, P. Podmore, T. Underwood, N. Sciammetta, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3628–3630; d) L. J. Goossen, T. Knauber, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8631–8634.
- [8] a) R. Giri, N. Maugel, J.-J. Li, D.-H. Wang, S. P. Breazzano, L. B. Saunders, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3510–3511; b) D.-H. Wang, T.-S. Mei, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17676–17677; c) K. M. Engle, P. S. Thuy-Boun, M. Dang, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18183–18193.
- [9] H. A. Chiong, Q.-N. Pham, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9879–9884.

- [10] C. Arroniz, A. Ironmonger, G. Rassias, I. Larrosa, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 910–913.
- [11] a) H. Gong, H. Zeng, F. Zhou, C.-J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5718–5721; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5810–5813; b) X. Qin, X. Li, Q. Huang, H. Liu, D. Wu, Q. Guo, J. Lan, R. Wang, J. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7167–7170; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7273–7276; c) Z. Wu, S. Chen, C. Hu, Z. Li, H. Xiang, X. Zhou, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2839–2842.
- [12] a) C. Galli, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 765–792; b) A. Roglans, A. Pla-Quintana, M. Moreno-Mañas, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4622–4643; c) F. Mo, G. Dong, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1582–1593; d) L. He, G. Qiu, Y. Gao, J. Wu, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6965–6971; e) D. P. Hari, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4734–4743; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4832–4842.
- [13] R. Pschorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 496–501.
- [14] M. Gomberg, W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 2339–2343.
- [15] a) D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2958–2961; b) A. Wetzel, V. Ehrhardt, M. R. Heinrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9130–9133; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9270–9273; c) F. P. Crisóstomo, T. Martín, R. Carrillo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2181–2185; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2213–2217; d) A. Honraedt, M.-A. Raux, E. L. Grogne, D. Jacquemin, F.-X. Felpin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5236–5238.
- [16] D. Kalyani, K. B. McMurtrey, S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18566–18569.
- [17] K. Shin, S.-W. Park, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8584–8592.
- [18] Siehe auch Tabelle S2 in den Hintergrundinformationen.
- [19] Dieser Katalysator wurde zudem für zweifach C–H-aktivierende dehydrierende Kupplungen verwendet: a) J. Wencel-Delord, C. Nimpfius, H. Wang, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13001–13005; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13175–13180; b) J. Wencel-Delord, C. Nimpfius, F. W. Patureau, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2247–2251; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2290–2294; c) N. Kuhl, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8230–8234; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8354–8358; d) Y. Shang, X. Jie, H. Zhao, P. Hu, W. Su, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 416–419; e) X. Qin, H. Liu, D. Qin, Q. Wu, J. You, D. Zhao, Q. Guo, X. Huang, J. Lan, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1964–1969; f) J. Dong, Z. Long, F. Song, N. Wu, Q. Guo, J. Lan, J. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 580–584; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 608–612; g) M. Itoh, K. Hirano, T. Satoh, Y. Shibata, K. Tanaka, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1365–1370; h) K. Morimoto, M. Itoh, K. Hirano, T. Satoh, Y. Shibata, K. Tanaka, M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5359–5362; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5455–5458.
- [20] L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315–1345.
- [21] a) K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5362–5367; b) K. L. Engelmann, Y. Feng, E. A. Ison, *Organometallics* **2011**, *30*, 4572–4577; c) J. Ryu, J. Kwak, K. Shin, D. Lee, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12861–12868; d) H. Kim, K. Shin, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5904–5907; e) J. Kim, S. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2203–2207; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2235–2239; f) T. Kang, Y. Kim, D. Lee, Z. Wang, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4141–4144; g) Y. Quan, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15513–15516; h) F. Xie, Z. Qi, S. Yu, X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4780–4787; i) D. Lee, S. Chang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5364–5368; j) C. Suzuki, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1597–1600; k) D. A. Frasco, C. P. Lilly, P. D. Boyle, E. A. Ison, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2421–2429; l) Y. Xia, Z. Liu, S. Feng, Y. Zhang, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 223–236.
- [22] a) K.-I. Fujita, M. Nonogawa, R. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2004**, 1926–1927; b) B. Join, T. Yamamoto, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3644–3647; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3698–3701.
- [23] Ausgewählte Beispiele zur Funktionalisierung von 2-Phenylbenzoësäure: a) Y. Wang, A. V. Gulevich, V. Gevorgyan, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15836–15840; b) C. Wang, S. Rakshit, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14006–14008; c) J. Gallardo-Donaire, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9350–9353; d) D.-B. Zhou, G.-W. Wang, *Org. Lett. Org. Lett.* **2015**, *17*, 1260–1263; e) T. Fukuyama, S. Maetani, K. Miyagawa, I. Ryu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3216–3219.
- [24] L. S. Park-Gehrke, J. Freudenthal, W. Kaminsky, A. G. Di-Pasquale, J. M. Mayer, *Dalton Trans.* **2009**, 1972–1983.
- [25] a) M. C. Lehman, D. R. Pahls, J. M. Meredith, R. D. Sommer, D. M. Heinekey, T. R. Cundari, E. A. Ison, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3574–3584; b) J. Kan, S. Huang, J. Lin, M. Zhang, W. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2199–2203; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2227–2231.

Eingegangen am 23. Juni 2015

Online veröffentlicht am 3. September 2015