

Arinchemie

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201509329
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201509329

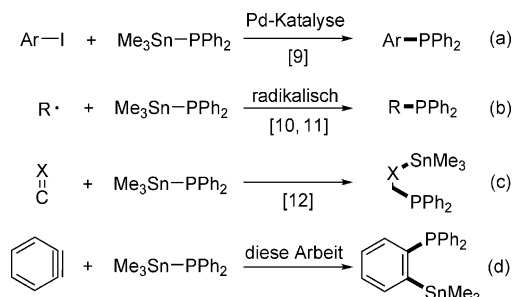
Ortho-Trialkylstannylarylphosphane über C-P- und C-Sn-Bindungsknüpfung in Arinen

Yuanming Li, Shyamal Chakrabarty, Christian Mück-Lichtenfeld und Armido Studer*

Abstract: Wir beschreiben eine neue und effiziente Methode zur Synthese von ortho-Trialkylstannylarylphosphanen durch Insertion von in situ erzeugten Arinen in die Sn-P-Bindung von stannylierten Phosphanen (R_3Sn-PR_2). Die simultan ablaufenden C-P- und C-Sn-Bindungsknüpfungen ergeben die stannylierten Produkte in hohen Ausbeuten. Diese lassen sich leicht in synthetisch wertvolle ortho-substituierte Arylphosphane überführen. Die Reaktion verläuft hoch effizient, mit guten Regioselektivitäten und ist praktisch in der Durchführung.

Während der letzten vierzig Jahre fanden Phosphane weitreichende Anwendungen in der organischen Synthese,^[1] der Polymerchemie^[2] und in der Entwicklung von funktionellen Materialien.^[3] Eine besonders wichtige Rolle spielen Arylphosphane mit ortho-Substituenten in der homogenen Katalyse.^[4] Die Entwicklung neuer Methoden zur Herstellung von substituierten Arylphosphanen ist trotz erzielter Fortschritte von großer Bedeutung. Die bislang veröffentlichten Prozesse erfordern teilweise harsche Reaktionsbedingungen oder sind wenig breit anwendbar. Auch kommen häufig teure Übergangsmetalle zum Einsatz.^[5] Entsprechend könnte die Insertion von Arinen in die Sn-P-Bindung von stannylierten Phosphanen (R_3Sn-PR_2) eine vielversprechende Alternative zu ionischen und übergangsmetallvermittelten Reaktionen für die Synthese von ortho-substituierten Arylphosphanen darstellen.

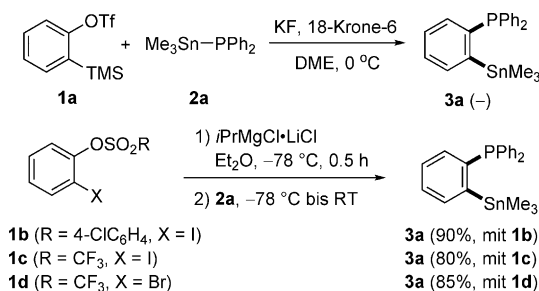
Ogbleich stannylierte Phosphane schon seit 50 Jahren bekannt sind,^[6,7] fanden sie wenig Anwendung in der Synthese.^[8] Stille und Tunney berichteten in diesem Zusammenhang über unsymmetrische Triarylphosphane, die mittels Me_3SnPPh_2 in Pd-katalysierten C-P-Kupplungen aus Arylhalogeniden gewonnen wurden (Schema 1 a).^[9] Ein weiteres Beispiel lieferten Schmidt und Mitarbeiter mit der radikalischen Insertion von Mehrfachbindungen in die Sn-P-Bindung von Me_3SnPPh_2 .^[10] Kürzlich veröffentlichten wir eine milde und hoch effiziente radikalische Phosphanylierung von C-Radikalen, in der stannylierte Phosphane als Radikalakzeptoren dienten (Schema 1 b).^[11] Des Weiteren addieren Zinn-Phosphor-Bindungen an einige C=X-Bindungen (Schema 1 c).^[12]



Schema 1. Diverse Reaktionen unter Beteiligung von $Me_3Sn-PPh_2$.

Aufbauend auf unseren bisherigen Studien zur Arin-Chemie^[13] beschlossen wir, die Reaktion von R_3Sn-PR_2 mit Arinen zur Synthese von wertvollen 1,2-difunktionalisierten Arenen zu untersuchen (Schema 1 d). Arine finden weitreichende Anwendung in der organischen Synthese.^[14] So gelang es den Gruppen von Yoshida,^[15] Larock,^[16] Stoltz^[17] und weiteren,^[18] Arine in eine Vielzahl von σ -Bindungen (C-N, C-O, C-Si, N-Si, N-P, O-Si, F-Sn, B-H, ...) zu insertieren.^[19] Die Insertion eines Arins in eine Sn-P-Bindung ist unseres Wissens bisher nicht untersucht.

Zunächst wandten wir uns der Reaktion von 2-(Trimethylsilyl)phenyltriflat (**1a**) als Arin-Vorstufe mit KF, 18-Krone-6 und dem Phosphan **2a** in DME zu. Die Bildung von **3a** konnte nicht beobachtet werden, weil das Phosphan **2a** vermutlich unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil ist (Schema 2). Als geeignet erwiesen sich von Knochel und Mitarbeitern vorgestellte Bedingungen zur Erzeugung von Arinen^[20] mit Zugabe von $iPrMgCl \cdot LiCl$ (1.7 Äquiv.) zu **1b** (1.5 Äquiv.) in Et_2O ($-78^\circ C$). Für den Mg-I-Austausch wurde die Lösung während 0.5 h bei $-78^\circ C$ gerührt, **2a** (1.0 Äquiv.) wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Das Produkt **3a** wurde in exzellenter Ausbeute (90%) erhalten;^[21] etwas geringere aber immer noch gute Ausbeuten lieferten die Arin-Vorstufen **1c** und **1d**.^[20]

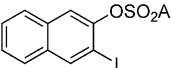
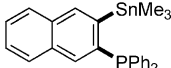
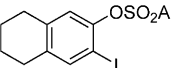
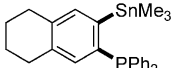
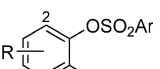
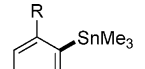
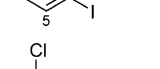
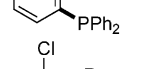
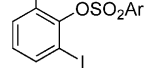
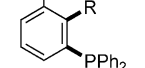
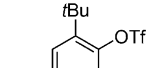
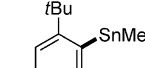
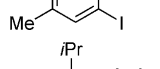
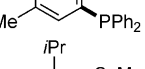
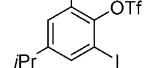
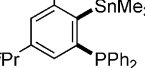
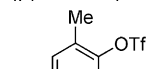
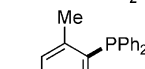
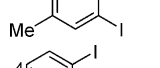
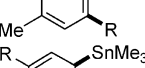
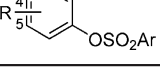
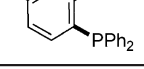
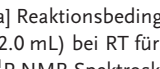
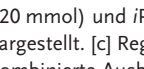


Schema 2. Testreaktionen mit verschiedenen Arin-Vorstufen.

*] Y. Li, Dr. S. Chakrabarty, Dr. C. Mück-Lichtenfeld, Prof. Dr. A. Studer
 Westfälische Wilhelms-Universität
 Organisch-Chemisches Institut
 Corrensstraße 40, 48149 Münster (Germany)
 E-Mail: studer@uni-muenster.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509329> zu finden.

Tabelle 1: Stannylphosphanylierung der Arin-Vorstufen **1e–p** (Ar = 4-ClC₆H₄).^[a]

$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OSO}_2\text{R}')(\text{I}) \xrightarrow[\text{2) } \mathbf{2a} \text{ oder } \text{Bu}_3\text{SnPPh}_2 \text{ (2b)}]{\text{1) } i\text{PrMgCl}\cdot\text{LiCl}, \text{Et}_2\text{O}, -78^\circ\text{C}, 0.5 \text{ h}} \text{R}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{PPh}_2)(\text{SnR}'_3)$			
Vorstufe		Produkt ^[b]	Ausb. [%] ^[d]
	1e		55
	1f		71
	1g (R = 2-OMe)		44
	1h (R = 5-OMe)		52
	1i (R = 5-F)		50
	1j		62
	1k		90
	1l		72
	1m		75
	1n (R = 4-OMe)		88
	1o (R = 5-CF ₃)		62
	1p (R = 4-CO ₂ Me)		48

[a] Reaktionsbedingungen: **1** (0.30 mmol), **2** (0.20 mmol) und *i*PrMgCl·LiCl (0.34 mmol) in Et₂O (2.0 mL) bei RT für 2 h. [b] Hauptregioisomer dargestellt. [c] Regioisomenverhältnis bestimmt durch ³¹P-NMR-Spektroskopie des Rohproduktes [d] Kombinierte Ausbeute beider Regioisomere (isoliert).

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen untersuchten wir zunächst die Reaktivität von **2a** gegenüber diversen in situ erzeugten Arinen (Tabelle 1). Die von **1e** und **1f** abgeleiteten symmetrischen Arine lieferten die 1,2-difunktionalisierten Arene **3b** und **3c** in moderaten bis guten Ausbeuten. Mit den unsymmetrisch substituierten Arinen aus **1g** und **1i** wurden aufgrund elektronischer Effekte des 3-Methoxy- bzw. 3-Fluor-Substituenten die Arene **3d** und **3e** hoch regioselektiv erhalten. Die distale Position des MeO- bzw. F-Substituenten zum P-Substituenten lässt auf eine nucleophile Addition des Phosphor-Atoms von **2a** an das Arin schließen.^[15a] Entsprechend lieferte die regioisomere Arin-Vorstufe **1h** ebenfalls **3d** mit gleicher Regioselektivität wie **1g**. 3-Chlor-1,2-didehydrobenzol (aus **1j**) reagierte mit geringerer Selektivität. Geringfügig höhere Selektivität resultierte bei Verwendung des anspruchsvolleren Phosphans **2b** (vgl. **3g**). 3-Alkyl-substituierte Arine (aus **1k** und **1l**) wurden mit guten bis exzellenten Selektivitäten umgesetzt. Das *tert*-Butyl-Derivat reagierte vollständig regioselektiv zu

3h, und auch das sterisch weniger anspruchsvolle 3-Isopropyl-1,2-didehydrobenzol ergab **3i** mit einer Regioselektivität von immerhin 5.5:1 (Zuordnung der Isomere durch NOE-Experimente). Die Selektivität lässt sich mit sterischer Abstoßung des Alkylsubstituenten im Arin mit dem Reagens **2a** erklären. Überraschenderweise zeigte das Methyl-Derivat die umgekehrte Selektivität (vgl. **3j**). Der Wechsel zu Tributylstannylphosphan **2b** ergab keine signifikante Änderung (siehe **3k**).

Meta-substituierte Arine wie 4-Methoxy-1,2-didehydrobenzol (aus **1n**), 4-Trifluormethyl-1,2-didehydrobenzol (aus **1o**) und 4-Methoxycarbonyl-1,2-didehydrobenzol (aus **1p**) zeigten wie erwartet nur geringe bis keine Selektivitäten (siehe **3l** bis **3n**) und stützen damit die Annahme der Bildung eines Arin-Intermediats. Die Reaktion von **1b** zu **3a** im Gramm-Maßstab (85 %, 1.8 g) verdeutlicht die Anwendbarkeit unseres Ansatzes.

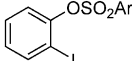
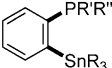

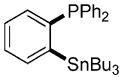
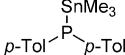
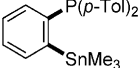
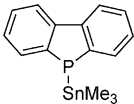
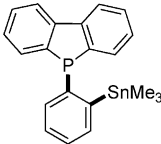
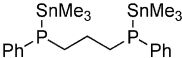
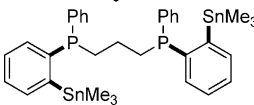
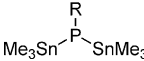
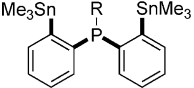
Wir untersuchten anschließend die Substratbreite der Reaktion, indem wir das stannylierte Phosphan bei gleichbleibender Arin-Vorstufe (**1b**) variierten (Tabelle 2). Die Phosphane **2b** und **2c** lieferten **3o** und **3p** in hohen Ausbeuten, eine etwas niedrigere Ausbeute lieferte das Phosphol **2d** (**3q**, 50 %). Das Produkt **3r** konnte nach doppelter Arin-Funktionalisierung aus dem Bisphosphan **2e** in guter

Ausbeute gewonnen werden. Es ist hervorzuheben, dass bei dieser Reaktion vier σ-Bindungen geknüpft werden. Analog wurden auch die Produkte **3s**, **3t** und **3u** nach doppelter Arin-Insertion aus den distannylierten Phosphanen **2f–2h** gewonnen.

Ferner untersuchten wir, ob der Stannyl-Substituent des Phosphans durch eine Silylgruppe ersetzt werden kann. Dazu setzten wir Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan (Me₃SiPPh₂, **4**) unter den optimierten Reaktionsbedingungen mit **1b** um und erhielten *ortho*-Trimethylsilylphenyldiphenylphosphan (**5**) in 64 % Ausbeute (siehe die Hintergrundinformationen).

Die Ergebnisse der Reaktion von 3-Methoxy-1,2-didehydrobenzol mit **2a** zu **3d** als einzigem Produkt-Regioisomer deuten auf einen ionischen Mechanismus hin, in dem zunächst das Phosphor-Atom am Arin angreift.^[22] Ob der Transfer des Stannyl-Substituenten vom Phosphor auf das sich bildende Aryl-Anion konzertiert über eine asynchrone, Cycloadditions-artige Reaktion abläuft, in der das Aryl-Anion nicht als Intermediat auftritt, ist damit noch nicht ge-

Tabelle 2: Reaktion von **1b** mit diversen stannylierten Phosphanen.^[a]

 <p>1b (Ar = 4-ClC₆H₄)</p>	<p>1) <i>i</i>PrMgCl·LiCl Et₂O, -78 °C, 0.5 h</p> <p>2) R₃SnPR'' (2b–h) -78 °C bis RT</p>	 <p>3o–u</p>	
R ₃ SnPR''		Produkt	Ausb. [%] ^[b]
 <p>2b</p>		 <p>3o</p>	80 ^[c]
 <p>2c</p>		 <p>3p</p>	83 ^[c]
 <p>2d</p>		 <p>3q</p>	50 ^[c]
 <p>2e</p>		 <p>3r</p>	62 ^[d]
<p>2f (R = Ph) 2g (R = <i>n</i>Oct) 2h (R = Fc)</p> 		<p>3s (R = Ph) 3t (R = <i>n</i>Oct) 3u (R = Fc)</p> 	<p>49^[d,e] 36^[d] 48^[d]</p>

[a] Reaktionsbedingungen: **1** (0.30 oder 0.60 mmol), **2b-h** (0.20 mmol) und *i*PrMgCl·LiCl (0.34 oder 0.68 mmol) in Et₂O (2.0 mL) bei RT für 2 h. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] **1c** als Arin-Vorstufe. [d] **1b** als Arin-Vorstufe. [e] Reaktion durchgeführt bei -40°C für 16 h. Fc = Ferrocenyl.

klärt. Um diese Frage zu beantworten, führten wir DFT-Rechnungen durch (PW6B95-D3//TPSS-D3/def2-TZVP, Details siehe die Hintergrundinformationen). Versuche, Übergangszustände der Reaktion von **2a** mit 1,2-Didehydrobenzol aufzufinden, scheiterten selbst beim Einsatz unterschiedlicher Funktionalen. Eine Optimierung des Reaktionspfades, angefangen bei der Annäherung einer der Reaktion vorausgehenden Struktur ($d(\text{P-C}) \approx 3 \text{ \AA}$) bis zum Produkt, bestätigte, dass im Additionsschritt keine energetische (enthalpische) Barriere vorliegt (Abbildung 1). Die Bildung von **3a** ist

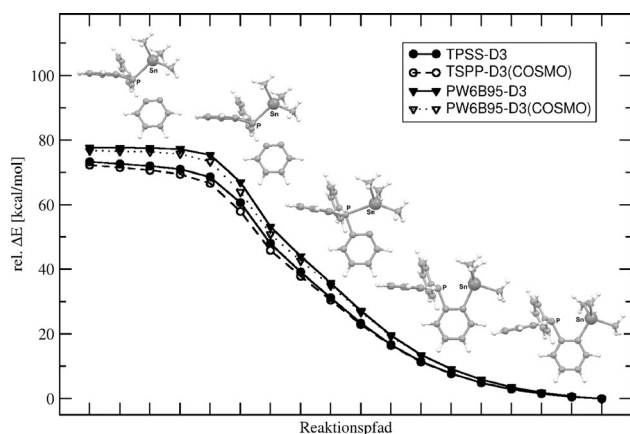
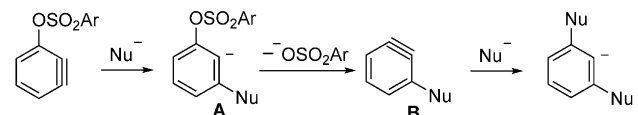
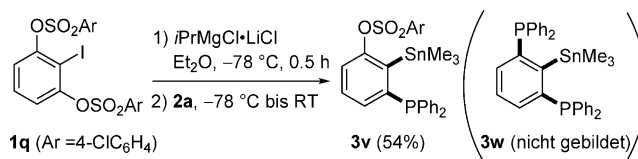


Abbildung 1. Optimierter Reaktionspfad (TPSS-D3) der Addition von **2a** an 1,2-Benz-in. PW6B95-D3-Energien (Dreiecke) und lösungsmittelabhängige (Et₂O) Reaktionspfade mit COSMO-Modell (gestrichelte Linien) sind Einzelpunktwerte für die TPSS-D3-Strukturen. In allen Rechnungen wurde def2-TZVP als Basissatz verwendet.



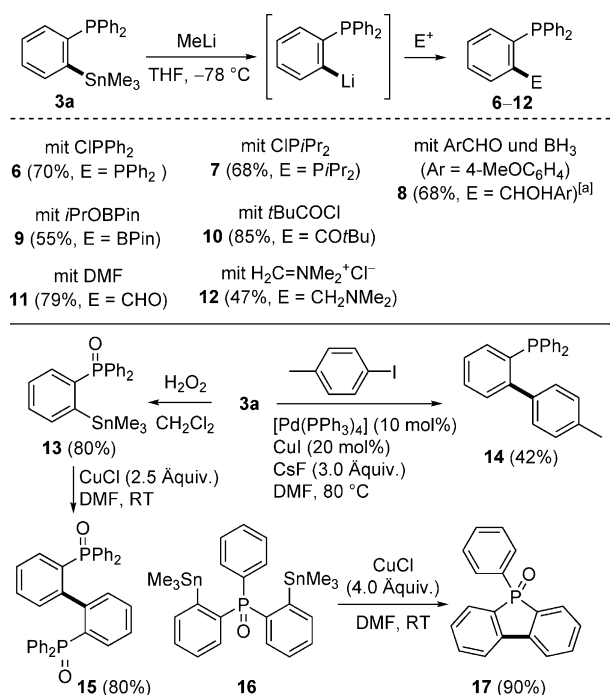
Schema 3. Stannylphosphanylierung von **1q**.

und **2a** ohne Bildung von **3w** kann als zusätzlicher Beleg für einen konzertierten Cycloadditions-artigen Mechanismus gedeutet werden (Schema 3). Das Arin aus **1q** sollte mit Nucleophilen in einer Dominoreaktion reagieren.^[23] Das zunächst durch nucleophile Addition gebildete Arylanion **A** sollte eine erneute β -Sulfonat-Eliminierung zu Arin **B** vollziehen, das mit einem weiteren Äquivalent des Nucleophils reagieren könnte. Da das Produkt **3w** jedoch nicht erhalten wurde, scheint die Stannylphosphanylierung von Arinen nicht über langlebige Arylanionen des Typs **A** abzulaufen.

Wir führten einige Folgereaktionen mit **3a** durch, um den Nutzen unserer Methode in der Synthese aufzuzeigen.^[24] Aufgrund der großen Bedeutung *ortho*-substituierter Arylphosphane untersuchten wir die Lithiierung und das anschließende Abfangen des Intermediates mit unterschiedlichen Elektrophilen (Schema 4). Die Bisphosphane **6** und **7** konnten nach Sn-Li-Austausch von **3a** mit MeLi in THF und

hoch exotherm ($\Delta H(\text{Et}_2\text{O}) = -75.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) und verläuft somit diffusionskontrolliert. Des Weiteren offenbart der Reaktionspfad den asynchronen Charakter der Addition. So wird die P-C-Bindung deutlich früher gebildet als die C-Sn-Bindung, obgleich die Bildung eines intermediären Ionenpaares durch einen konzertierten Mechanismus ausgeschlossen wird. Die hohe Regioselektivität bei der Bildung von **3d** lässt sich so nur mit einem bevorzugten nucleophilen Angriff von **2a** in C1-Position des reaktiven Intermediates erklären. Eine geringfügig positivere Partialladung sowie ein größerer LUMO-Koeffizient in der C1-Position des aus **1g/1h** hervorgehenden Arins weisen auf einen größeren elektrophilen Charakter dieses Atoms hin, und dies erklärt die beobachtete Selektivität (siehe die Hintergrundinformationen).

Die ausschließliche Bildung von **3v** (54 %) aus der Arin-Vorstufe **1q**



Schema 4. Folgereaktionen. [a] Isoliert als BH_3 -Addukt.

anschließender Umsetzung mit Chlordiarylphosphanen in guten Ausbeuten gewonnen werden. Auch die Abfangreaktionen der intermediären Li-Spezies mit *p*-Anisaldehyd (**8**), die Borylierung (**9**), Acylierung (**10**), Formylierung (**11**) und Aminomethylierung (**12**) liefen in guten Ausbeuten ab. Des Weiteren ließ sich das Phosphor-Atom in **3a** leicht oxidativ mit H_2O_2 schützen (**13**, 80%). Buchwald-Liganden waren über Stille-Reaktion von **3a** in moderaten Ausbeuten zugänglich (siehe **14**). Hinsichtlich der Bedeutung von BINAP-Liganden ist die CuCl -vermittelte Homokupplung des Phosphanoxids **13** zum Bisarylphosphanoxid **15** als eine wichtige Folgereaktion zu sehen. In Analogie konnte nach Oxidation von **3s** das Phosphanoxid **16** in exzellenten Ausbeuten in das Phospholoxid **17** überführt werden.

Zusammenfassend haben wir durch Insertion von Arinen in die P-Sn- σ -Bindung von Stannylphosphanen und damit der simultanen Bildung einer C-P- und einer C-Sn-Bindung eine direkte Syntheseroute für funktionalisierte stannylierte Arylphosphane entwickelt. Die Produkte werden in hohen Ausbeuten und in manchen Fällen mit hohen Regioselektivitäten gebildet. Computerstudien geben Einblick in den Mechanismus der Stannylphosphanylierung der Arine. Eine Serie von Folgereaktionen verdeutlicht den Wert unserer Arbeit für Synthesen. Des Weiteren wurde an einem Beispiel gezeigt, dass die hier vorgestellte Reaktion auch auf silylierte Phosphane übertragen werden kann.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch das China Scholarship Council finanziell unterstützt (Stipendium für Y.L.). Wir danken Dr. Klaus Bergander für die NMR-spektroskopischen Untersu-

chungen und Dr. Tobias Greulich für die Bereitstellung von **2g**.

Stichwörter: Arine · Liganden · Phosphane · Synthesemethoden · Zinn

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 802–806
Angew. Chem. **2016**, 128, 813–817

- [1] a) V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1629–1662; b) H. Fernández-Pérez, P. Etayo, A. Panossian, A. Vidal-Ferran, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2119–2176.
- [2] T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4681–4727.
- [3] A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3643–3649.
- [4] a) R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1461–1473; b) X. Wang, P. Guo, Z. Han, X. Wang, Z. Wang, K. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 405–411.
- [5] I. P. Beletskaya, M. A. Kazankova, *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, 38, 1391–1430.
- [6] W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 227–231.
- [7] a) H. Schumann, H. Köpf, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 2395–2399; b) I. G. M. Campbell, G. W. A. Fowles, L. A. Nixon, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1389–1396.
- [8] R. A. Rossi, S. E. Martín, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 575–601.
- [9] S. E. Tunney, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 748–753.
- [10] H. Schumann, P. Jutzi, M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 869–869; *Angew. Chem.* **1965**, 77, 912–912.
- [11] a) S. E. Vaillard, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6533–6536; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6653–6656; b) A. Bruch, A. Ambrosius, R. Fröhlich, A. Studer, D. B. Guthrie, H. Zhang, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11452–11454; c) M.-C. Lamas, A. Studer, *Org. Lett.* **2011**, 13, 2236–2239.
- [12] H. Schumann, P. Jutzi, M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 787–788; *Angew. Chem.* **1965**, 77, 812–812.
- [13] a) S. Chakrabarty, I. Chatterjee, L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2968–2971; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3041–3044; b) F. Sibbel, C. G. Daniliuc, A. Studer, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 4635–4644.
- [14] a) H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 502–528; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 518–546; b) D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3579–3581; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3659–3661; c) R. Sanz, *Org. Prep. Proced. Int.* **2008**, 40, 215–291; d) H. Yoshida, J. Ohshita, A. Kunai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, 83, 199–219; e) C. M. Gampe, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3766–3778; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3829–3842; f) A. Bhunia, S. R. Yetra, A. T. Biju, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3140–3152; g) Y. Zeng, G. Li, J. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10773–10777; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 10923–10927.
- [15] a) C.-N: H. Yoshida, E. Shirakawa, Y. Honda, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3247–3249; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3381–3383; b) Sn-S: H. Yoshida, T. Terayama, J. Ohshita, A. Kunai, *Chem. Commun.* **2004**, 1980–1981; c) N-Si: H. Yoshida, T. Minabe, J. Ohshita, A. Kunai, *Chem. Commun.* **2005**, 3454–3456; d) P-C: H. Yoshida, M. Watanabe, J. Ohshita, A. Kunai, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1538–1539; e) C-Cl: H. Yoshida, Y. Mimura, J. Ohshita, A. Kunai, *Chem. Commun.* **2007**, 2405–2407; f) F-Sn: H. Yoshida, R. Yoshida, K. Takaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8629–8632; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8791–8794.
- [16] C-N: Z. Liu, R. C. Larock, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13112–13113.

- [17] C-C: U. K. Tambar, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5340–5341.
- [18] a) Si-O: T. R. Hoye, B. Baire, D. Niu, P. H. Willoughby, B. P. Woods, *Nature* **2012**, *490*, 208–212; b) P-N: C. Shen, G. Yang, W. Zhang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5722–5725; c) C-N: B. Rao, X. Zeng, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 314–317; d) B-H: T. Taniguchi, D. P. Curran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13150–13154; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13366–13370; e) B-H: T. Watanabe, D. P. Curran, T. Taniguchi, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3450–3453.
- [19] a) Si-Si: H. Yoshida, J. Ikada, M. Shudo, J. Ohshita, A. Kunai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6638–6639; b) Sn-Sn: H. Yoshida, K. Tanino, J. Ohshita, A. Kunai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5052–5055; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5162–5165; c) I-CF₃: Y. Zeng, L. Zhang, Y. Zhao, C. Ni, J. Zhao, J. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2955–2958.
- [20] a) I. Sapountzis, W. Lin, M. Fischer, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4364–4366; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4464–4466. Siehe auch: b) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333–3336; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396–3399; c) A. Frischmuth, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10084–10088; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10268–10272.
- [21] Nach zusätzlicher Addition von *para*-Methoxybenzaldehyd in Kombination mit **2a** bei –78 °C (0.5 h nach Zugabe von *i*PrMgCl·LiCl) konnte ausschließlich der sekundäre Benzylalkohol, der durch die Abfangreaktion der *ortho*-magnesiumierten Spezies entsteht, identifiziert werden. So kann davon ausgegangen werden, dass die Arin-Bildung während des Aufwärmens der Reaktionsmischung, bei höheren Temperaturen eintritt. Die erfolgreiche Bildung von **3a** zeigt, dass **2a** bei niedrigen Temperaturen gegenüber dem *ortho*-magnesiumierten Aren stabil ist.
- [22] a) P. M. Tadross, C. D. Gilmore, P. Bugga, S. C. Virgil, B. M. Stoltz, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1224–1227; b) S. M. Bronner, J. L. Mackey, K. N. Houk, N. K. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13966–13969.
- [23] J. Shi, D. Qiu, J. Wang, H. Xu, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5670–5673.
- [24] N. Lassauque, P. Gualco, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13827–13834.

Eingegangen am 8. Oktober 2015

Online veröffentlicht am 3. Dezember 2015