

Negishi-Kreuzkupplung

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201510665
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201510665

Milde Cobalt-katalysierte Negishi-Kreuzkupplungen von (Hetero-)Arylzinkreagentien mit (Hetero-)Arylhalogeniden

Diana Haas⁺, Jeffrey M. Hammann⁺, Ferdinand H. Lutter und Paul Knochel*

Abstract: Ein katalytisches System bestehend aus 5 Mol-% $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{LiCl}$ und 50 Mol-% HCO_2Na ermöglicht Kreuzkupplungen verschiedener N-heterozyklischer Chloride und Bromide sowie aromatischer, halogenierter Ketone mit verschiedenen elektronenreichen und -armen Arylzinkreagentien. Die Reaktionen zeigen bei 25 °C innerhalb weniger Stunden eine vollständige Umsetzung.

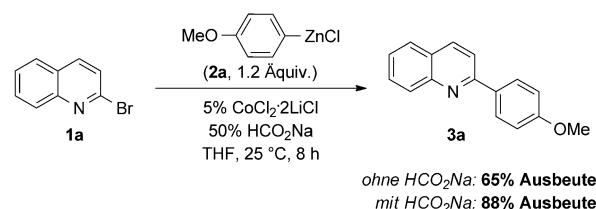
Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen sind wertvolle Methoden zur Knüpfung neuer $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-C}_{\text{sp}}^2$ -Bindungen und dadurch für die Synthese biologisch aktiver Moleküle von großem Interesse.^[1] Besonders Negishi-Kreuzkupplungen sind wegen der Verfügbarkeit einer großen Vielfalt polyfunktioneller Zinkreagentien^[2] interessant, und Transmetallierungen mit Übergangsmetallkatalysatoren verlaufen schnell und effizient. Zumeist werden Pd- und Ni-Katalysatoren zur Durchführung von $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-C}_{\text{sp}}^2$ -Kreuzkupplungen verwendet, jedoch geben Preis^[3] und Toxizität^[4] Anlass zur Suche nach alternativen Metallen, wie Cobalt^[5,6] und Eisen.^[7] Bedford et al. wiesen nach, dass Eisen(I)-Komplexe Negishi-Kreuzkupplungen mit hoher Effizienz ermöglichen.^[8] Gossmini und Bégin-Roy zeigten, dass Organozinkreagentien in situ in einem Eintopfverfahren generiert und mit Heteroarylhalogeniden gekuppelt werden können.^[9] Yoshikai und Mitarbeiter berichteten von beeindruckenden metallorganischen Kaskadenreaktionen, in denen Arylzinkreagentien unter Co-Katalyse generiert und in Gegenwart eines Pd-Katalysators mit Aryliodiden gekuppelt werden.^[10] Des Weiteren berichteten Hayashi et al. von Cobalt-katalysierten asymmetrischen $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-C}_{\text{sp}}^3$ -Kreuzkupplungen.^[11]

Kürzlich zeigten wir, dass Arylzinkreagentien, die über direkte Metallierung generiert werden, effiziente $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-C}_{\text{sp}}^3$ -Kreuzkupplungen mit primären und sekundären Alkyhalogeniden eingehen.^[12] Diese Methode verläuft zwar unter milden Bedingungen, ist aber eingeschränkt hinsichtlich der Beschaffenheit des Arylzinkreagens, wodurch sich die Erweiterung dieser Methode auf $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-C}_{\text{sp}}^2$ -Kupplungen schwierig gestaltete.

Hier berichten wir über eine Reihe neuer Reaktionsbedingungen, die eine effiziente Kreuzkupplung verschiedener Arylzinkreagentien mit Aryl- und Heteroarylchloriden und

bromiden innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur ermöglicht. So setzten wir in ersten Experimenten 2-Bromchinolin (**1a**) mit *p*-Anisylzinkchlorid (**2a**; 1.2 Äquiv.) in Gegenwart von 5 Mol-% $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{LiCl}$ um und beobachteten die Bildung des gewünschten Kreuzkupplungsprodukts (**3a**) in 65% Ausbeute. Außer der erwünschten Kreuzkupplung fanden allerdings auch umfangreiche Nebenreaktionen statt, einschließlich Homokupplung. Zur Verbesserung des Results griffen wir auf die jüngsten Arbeiten von Miller et al. zurück, die die wichtige Rolle des Zusatzes von Natriumformiat bei Suzuki-Reaktionen aufgezeigt hatten.^[13] Wir vermuteten, dass dieses Salz eine selektivere Cobaltspezies mit gleicher oder höherer katalytischer Aktivität generieren könnte.

In der Tat führte der Zusatz von HCO_2Na (50 Mol-%) zu einer verbesserten Ausbeute an isoliertem Produkt von 88% (Schema 1). Erste kinetische Untersuchungen zeigten, dass HCO_2Na hauptsächlich die Nebenreaktionen stark verringert. Zudem ermöglicht es, wie vorhergesagt, selektivere



Schema 1. Cobalt-katalysierte Kreuzkupplung von 2-Bromchinolin (**1a**) und *p*-Anisylzinkchlorid (**2a**) mit und ohne Zusatz von Natriumformiat.

Kreuzkupplungsreaktionen.^[14] Dieser Effekt erwies sich als vielfältig nutzbar. Weiteres Screening der Reaktionsbedingungen unter Verwendung von 2-Brompyridin (**1b**), dargestellt in Tabelle 1, ergab, dass Cobalthalogenide,^[6f] $\text{Co}(\text{acac})_2$ oder $\text{Co}(\text{acac})_3$ ^[6c] gute Ergebnisse lieferten (Tabelle 1, Nr. 1–5). Bei Verwendung von THF-löslichem $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{LiCl}$ ^[15] und in Gegenwart von HCO_2Na wurde das Produkt **3b** in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten (Tabelle 1, Nr. 7). Ähnlich effizient verlief die Reaktion bei der Verwendung von Na-triumpivalat ($t\text{BuCO}_2\text{Na}=\text{PivONa}$) als Zusatz. Dies zeigt, dass HCO_2Na nicht als Reduktionsmittel, sondern vielmehr als Ligand fungiert.^[16] Kontrollexperimente mit hochreinem CoCl_2 (99.99 %) bestätigten, dass Co-Salze und nicht andere Metallverunreinigungen die katalytisch aktive Spezies bilden (vergleiche mit Tabelle 1, Nr. 2). Polare Lösungsmittel wie Dimethylpropylethanol (DMPU)^[6b] oder typische Additive wie *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA)^[6b]

[*] M. Sc. D. Haas,^[+] M. Sc. J. M. Hammann,^[+] B. Sc. F. H. Lutter, Prof. Dr. P. Knochel

Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13, Haus F, 81377 Munich (Deutschland)
E-Mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

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

[‡] Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201510665> zu finden.

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Co-katalysierte $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ -Kreuzkupplung von 2-Brompyridin (**1b**).

Nr.	Kat. [Mol-%]	Additiv [Mol-%]	Homokupplung [%]	Ausb. [%] ^[b]
1	CoCl ₂ (5)	–	14	82
2	CoCl ₂ (5) ^[c]	–	24	76
3	CoBr ₂ (5)	–	14	78
4	Co(acac) ₂ (5)	–	10	72
5	Co(acac) ₃ (5)	–	14	80
6	CoCl ₂ ·2LiCl (5)	–	13	83 (79) ^[d]
7	CoCl ₂ ·2LiCl (5)	HCO ₂ Na (50)	12	94 (87) ^[d]
8	CoCl ₂ ·2LiCl (5)	PivONa (50)	14	96
9	CoCl ₂ ·2LiCl (5)	DMPU (50)	12	84
10	CoCl ₂ ·2LiCl (5)	TMEDA (50)	7	51
11	Co(acac) ₃ (5)	HCO ₂ Na (50)	16	89
12	–	HCO ₂ Na (50)	–	–
13	CrCl ₂ (5)	–	Spuren	Spuren
14	FeCl ₂ (5)	–	Spuren	17

[a] MgCl₂ und LiCl sind nicht gezeigt. [b] GC-Ausbeute; C₁₁H₂₄ wurde als interner Standard verwendet. [c] 99.99% Reinheit. [d] Ausbeute an isoliertem Produkt.

bewirkten keine Verbesserung der Reaktion (Tabelle 1, Nr. 9 und 10). Die Verwendung von Co(acac)₃ anstelle von CoCl₂·2LiCl war nicht förderlich (Tabelle 1, Nr. 11). Des Weiteren konnten wir bestätigen, dass HCO₂Na alleine nicht die Kupplung durch zusätzliche Metallverunreinigungen katalysiert (Tabelle 1, Nr. 12). Zusätzliche Kontrollexperimente zeigten, dass Cr^[17] und Fe-Salze^[18] keine guten Katalysatoren für diese Transformation darstellen (Tabelle 1, Nr. 13 und 14).

Der Anwendungsbereich dieser Kreuzkupplung erwies sich als recht umfangreich: Es konnten 2-halogenierte, funktionalisierte Aceto- und Benzophenone (**1c-j**) mit einer Reihe von Aryl- und Heteroarylzinkreagentien (**2a-h**) unter Co-Katalyse zu den jeweiligen Ketonen (**4a-k**) in 61–98 % Ausbeute umgesetzt werden (Tabelle 2). Die Reaktion von 2-Chlor- oder 2-Bromacetophenon (**1c,d**) mit verschiedenen substituierten Zinkreagentien führte zu den erwarteten Produkten (**4a-c**) in Ausbeuten von 65–74 % (Tabelle 2, Nr. 1 und 2). Zinkreagentien mit einer Dimethylamininfunktion oder einer Nitrilgruppe waren kompatibel mit den Reaktionsbedingungen und reagierten mit 2-Chlorbenzophenon (**1e**) zu den Produkten **4d** und **4e** in 73 bzw. 98 % Ausbeute (Tabelle 2, Nr. 3 und 4). Verschiedene 2-chlorierte, aromatische Ketone (**1f-j**) kuppelten erstaunlicherweise mit elektronenreichen wie auch -armen substituierten Arylzinkreagentien, wodurch die gewünschten Produkte in 61–89 % Ausbeute erhalten wurden (Tabelle 2, Nr. 5–10). Das heterozyklische Zinkreagens **2h** führte zu den neuen Ketonen **4i** und **4k** in 61 bzw. 62 % Ausbeute (Tabelle 2, Nr. 8 und 10).

Zusätzlich konnte eine Reihe von 2,3-disubstituierten N-heterozyklischen Chloriden problemlos mit dem Verfahren umgesetzt werden (Tabelle 3, Nr. 1–4). *p*-MeOC₆H₄ZnCl (**2a**) kuppelte effizient mit 2-Chlornicotinsäureethylester (**1k**) zu

Tabelle 2: Co-katalysierte Kreuzkupplungen von 2-chlorierten aromatischen Ketonen mit Arylzinkreagentien.

Nr.	Elektrophil	Zinkreagens	Produkt ^[a]
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

einem 2,3-disubstituierten Pyridin **3c** in 70 % Ausbeute (Tabelle 3, Nr. 1). Die Kreuzkupplung der elektronenreichen Arylzinkreagentien **2i** und **2d** mit 2-Chlornicotinsäuremethylester (**1l**) führte zu den Pyridinderivaten **3d** und **3e** in 71 bzw. 91 % Ausbeute (Tabelle 3, Nr. 2 und 3). Ebenso ergab die Kreuzkupplung von 2-Chlornicotinonitril (**1m**) und einer

Tabelle 3: Co-katalysierte Kreuzkupplungen von 2-Chlorpyridinen mit Arylzinkreagentien.

Nr.	Elektrophil	Zinkreagens	Produkt ^[a]
1			 70% yield
2			 71% yield
3			 91% yield
4			 60% yield
5			 89% yield
6			 88% yield
7			 86% yield
8			 73% yield
9			 84% yield
10			 84% yield

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. Bn = Benzyl.

OMOM-substituierten Organozinkverbindung das gewünschte Pyridin **3f** in 60 % Ausbeute (Tabelle 3, Nr. 4). Des Weiteren zeigten sich 2,5-disubstituierte N-heterozyklische Chloride als gute Substrate für die Herstellung diarylierter Pyridine **3g–l** (73–89 %; Tabelle 3, Nr. 5–10).

Ebenso erwiesen sich auch halogenierte Chinoline, Pyrimidine und Triazine als gute Substrate für diese Kreuzkupplung (Tabelle 4). Substituierte Chinoline wie 2-Bromchinolincarbonitril (**1q**) und 2-Bromchinolin-4-carbonsäureethylester (**1r**) kuppelten schnell mit den Organozinkverbindungen **2f** und **2a** zu den arylierten Chinolinen in 92 bzw. 65 % Ausbeute (**3m,n**; Tabelle 4, Nr. 1 und 2). Pyrimidine, ein häufiges Grundgerüst von Pharmazeutika,^[19] konnten durch Kupplung von 2-Chlor- oder 2-Brompyrimidin (**1s–v**) in 65–92 % Ausbeute erhalten werden (Tabelle 4, Nr. 3–6). Auch Triazine spielen eine wichtige Rolle als Baustein für Mate-

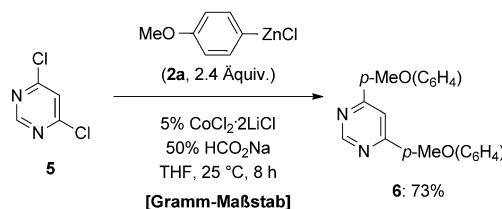
Tabelle 4: Co-katalysierte Kreuzkupplungen von N-heterozyklischen Halogeniden mit Arylzinkreagentien.

Nr.	Elektrophil	Zinkreagens	Produkt ^[a]
1			 92% yield
2			 65% yield
3			 92% yield
4			 86% yield
5			 76% yield
6			 65% yield
7			 61% yield

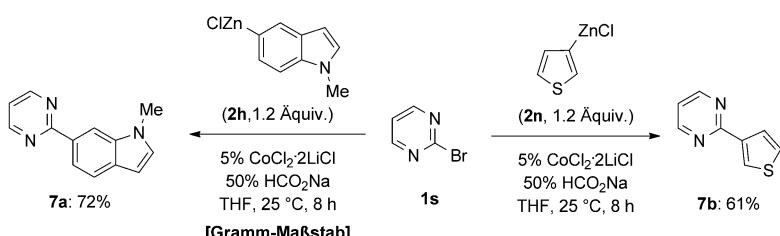
[a] Ausbeute an isoliertem Produkt.

rialien und Agrochemikalien.^[20] Die Kreuzkupplung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin (**1w**) mit der Arylzinkspezies **2m** führte zum gewünschten Produkt **3s** in 61 % Ausbeute (Tabelle 4, Nr. 7). 4,6-Dichlorpyrimidin (**5**) ging eine Kupplungsreaktion mit *p*-MeOC₆H₄ZnCl (**2a**; 2.4 Äquiv.) ein und lieferte das Produkt **6** in 73 % Ausbeute im Gramm-Maßstab (Schema 2).

Die Synthese von Heteroaryl-Heteroaryl-Kreuzkupplungsprodukten ist eine Herausforderung. Bei der Verwendung von Pd- oder Ni-Katalysatoren kommt es aufgrund von Chelatisierung oft zu einer Desaktivierung der katalytisch

**Schema 2:** Co-katalysierte Kreuzkupplung von 4,6-Dichlorpyrimidin (**5**) und *p*-MeOC₆H₄ZnCl (**2a**).

aktiven Spezies.^[21] Allerdings ermöglicht die mit THF-löslichem $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{LiCl}$ katalysierte Reaktion (5 Mol-%) unter Zusatz von Natriumformiat (50 Mol-%) eine Kreuzkupplung von 2-Brompyrimidin (**1s**) mit (1-Methyl-1*H*-indol-5-yl)zinkchlorid (**2h**) oder Thiophen-3-ylzinkchlorid (**2n**), und man erhält die Heteroarylsubstanzen **7a** und **7b** in 72 bzw. 61 % Ausbeute (Schema 3).



Schema 3. Heteroaryl-Heteroaryl-Kreuzkupplungen von 2-Brompyrimidin (**1s**) mit Heteroarylzinkverbindungen.

Zusammenfassend haben wir eine neue, praktische Co-katalysierte, durch Natriumformiat begünstigte $C_{sp^2}\text{-}C_{sp^2}$ -Kreuzkupplung zwischen N-heterozyklischen Chloriden und Bromiden sowie halogenierten aromatischen Ketonen mit verschiedenen Heteroaryl- oder Arylzinkreagentien entwickelt. Die Verwendung von Natriumformiat war der Schlüssel für die hohe Effizienz dieser Co-katalysierten Kreuzkupplungen. Mechanistische Untersuchungen werden derzeit durchgeführt.

Danksagung

Wir danken Prof. Konstantin Karaghiosoff herzlich für hilfreiche Diskussionen. Wir bedanken uns bei der DFG (SFB749, B2) für die finanzielle Unterstützung und bei Rockwood Lithium GmbH für die großzügige Bereitstellung von Chemikalien.

Stichwörter: Cobalt · Heteroarene · Heterozyklen · Kreuzkupplungen

Zitierweise: Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 3809–3812
Angew. Chem. **2016**, *128*, 3873–3877

- [1] a) N. Miyaura, *Cross-Coupling Reactions. A Practical Guide*, Springer, Berlin, **2002**; b) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, A. de Meijere), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; c) *Organotransition Metal Chemistry* (Hrsg.: J. F. Hartwig), University Science Books, Sausalito, California, **2010**.
- [2] *Handbook of Functionalized Organometallics: Applications in Synthesis* (Hrsg.: P. Knochel), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [3] a) Weltmarktpreis für Pd: \$770 pro Pfund; b) Weltmarktpreis für Co: \$13 pro Pfund; 11.02.2015.
- [4] a) *Handbook on the Toxicology of Metals* (Hrsg.: L. Friberg, G. F. Nordberg, V. B. Vouk), Elsevier, Amsterdam, **1986**; b) M. N. Hughes, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1987**, S. 643–648; c) *Nickel and the Skin: Absorption, Immunology, Epidemiology, and Metallurgy* (Hrsg.: J. J. Hostynek, H. I. Maibach), CRC, Boca Raton, **2002**.

- [5] Ausgewählte Übersichtsartikel über Cobalt-katalysierte Reaktionen: a) C. Gosmini, J.-M. Bégoüin, A. Moncomble, *Chem. Commun.* **2008**, 3221; b) G. Cahiez, A. Moyeux, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1435.
- [6] Repräsentative Beispiele: a) H. Ohmiya, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1240; b) T. J. Korn, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2947; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3007; c) T. Hatakeyama, S. Hashimoto, K. Ishizuka, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11949; d) J.-M. Bégoüin, M. Rivard, C. Gosmini, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5972; e) O. M. Kuzmina, A. K. Steib, D. Flubacher, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4945; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5045; f) C. E. I. Knappke, S. Grupe, D. Gärtner, M. Corpet, C. Gosmini, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6828; g) M. Corpet, X.-Z. Bai, C. Gosmini, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2937; h) B. Barré, L. Gonnard, R. Campagne, S. Reymond, J. Marin, P. Ciapetti, M. Brellier, A. Guérinot, J. Cossy, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6160; i) O. M. Kuzmina, A. K. Steib, S. Fernandez, W. Boudot, J. T. Markiewicz, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8242; j) J. Li, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8551; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8671; k) M. Moselage, N. Sauerma, S. C. Richter, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6352; l) J. Wu, N. Yoshikai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 336; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 344.
- [7] Ausgewählte Übersichtsartikel über Eisen-katalysierte Reaktionen: a) C. Bolm, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 420; b) A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1364; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1390; c) W. M. Czaplik, M. Mayer, J. Cvengroš, A. Jacobi von Wangelin, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 396; d) E. Nakamura, N. Yoshikai, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6061.
- [8] Repräsentative Beispiele: a) C. J. Adams, R. B. Bedford, E. Carter, N. J. Gower, M. F. Haddow, J. N. Harvey, M. Huwe, M. Ángeles Cartes, S. M. Mansell, C. Mendoza, D. M. Murphy, E. Neeve, J. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10333; b) R. B. Bedford, E. Carter, P. M. Cogswell, N. J. Gower, M. F. Haddow, J. N. Harvey, D. M. Murphy, E. C. Neeve, J. Nunn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1285; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1323.
- [9] J.-M. Bégoüin, C. Gosmini, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3221.
- [10] B.-H. Tan, J. Dong, N. Yoshikai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9610; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9748.
- [11] a) T. Sawano, K. Ou, T. Nishimura, T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6106; b) T. Sawano, K. Ou, T. Nishimura, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8986.
- [12] J. M. Hammann, D. Haas, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4478; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4560.
- [13] W. D. Miller, A. H. Fray, J. T. Quattroche, C. D. Sturgill, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 359.
- [14] Nähere Angaben siehe Hintergrundinformationen.
- [15] a) J. M. Hammann, A. K. Steib, P. Knochel, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6500; b) G. Cahiez, C. Chaboche, C. Duplais, A. Giulliani, A. Moyeux, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1484.
- [16] Wir schlagen vor, dass die Halogenidliganden in $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{LiCl}$ durch Carboxylatliganden (HCO_2^-) ersetzt werden und somit einen selektiveren Cobaltkatalysator bilden. In der Tat führen Halogenidliganden häufig zu einer tetraedrischen Koordination (Beispiele: N. S. Gill, F. B. Taylor, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 136), wohingegen Carboxylatliganden eine oktaedrische Koordination bewirken (Beispiele: a) A. Kaufmann, C. Afshar, M. Rossi, D. E. Zacharias, J. P. Glusker, *Struct. Chem.* **1993**, *4*, 191; b) G. Aromí, A. S. Batsanov, P. Christian, M. Helliwell, A. Parkin, S.

- Parsons, A. A. Smith, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5142). Des Weiteren zeigt eine Lösung von $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{LiCl}$ in THF eine blaue Farbe, wohingegen die Zugabe von Natriumformiat zu einem Farbwechsel nach Pink führt. Dies ist ein typisches Anzeichen für eine Veränderung der Koordination am Zentralmetall.
- [17] A. K. Steib, O. M. Kuzmina, S. Fernandez, D. Flubacher, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15346.
- [18] O. M. Kuzmina, A. K. Steib, D. Flubacher, P. Knochel, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4818.
- [19] M. E. Welsch, S. A. Snyder, B. R. Stockwell, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 347.
- [20] a) H. Zhong, H. Lai, Q. Fang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2423; b) R. V. Patel, Y.-S. Keum, S. W. Park, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2014**, *14*, 768.
- [21] a) C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553; b) *Comprehensive Coordination Chemistry II, Bd. 1* (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Oxford, **2004**.

Eingegangen am 17. November 2015,
veränderte Fassung am 11. Januar 2016
Online veröffentlicht am 16. Februar 2016
