



# Farbselektive Photokatalyse: kontrollierte Bindungsaktivierung durch Redoxpotentialregulation über die Anregungslichtfarbe

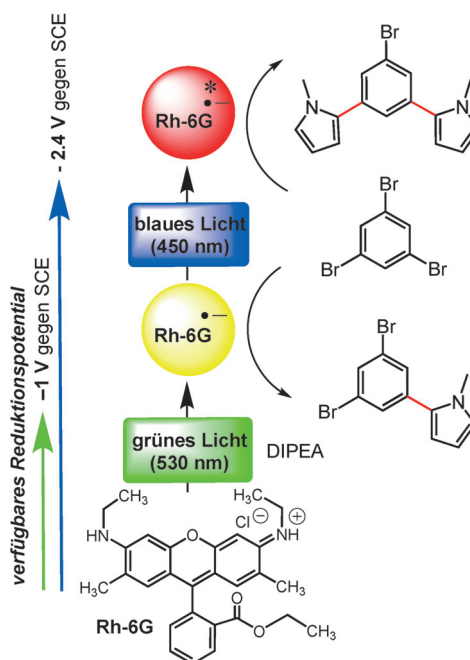
Indrajit Ghosh\* und Burkhard König\*

**Abstract:** Katalysatoren, deren Aktivität und Selektivität durch externe Stimuli reguliert wird, können die effiziente mehrstufige Synthese von komplexen Molekülen und Pharmazeutika ermöglichen. Hier wird über die Regulation des Redoxpotentials eines Photokatalysators zur kontrollierten Aktivierung von chemischen Bindungen durch die Farbe des Anregungslichts berichtet. Die Lichtfarbenregulation der Redoxkraft eines Photokatalysators ergänzt die Photoredoxkatalyse um einen neuen Selektivitätsparameter: Anstatt den Katalysator oder die Liganden auszutauschen, reicht der Wechsel der Anregungslichtfarbe aus, um die Selektivität einer chemischen Transformation zu ändern. Auf Grundlage dieses Prinzips gelingen die selektive Aktivierung von Aryl-Halogen-Bindungen für C-H-Arylierungen und die sequenzielle Umwandlung von funktionellen Gruppen mit unterschiedlichem Reduktionspotential durch verschiedene Lichtfarben zur Anregung desselben Photokatalysators.

Die selektive Aktivierung von Bindungen in chemischen Transformationen ist von großer Bedeutung für die effiziente Herstellung von Feinchemikalien und Pharmazeutika.<sup>[1]</sup> In der Enzymkatalyse wird diese Selektivität durch die definierte molekulare Umgebung im aktiven Zentrum gewährleistet, während in der homogenen Übergangsmetallkatalyse das zentrale Metallion sowie die elektronischen und sterischen Einflüsse der Liganden die Selektivität beeinflussen.<sup>[1,2]</sup> Die sequenzielle Aktivierung von chemischen Bindungen erfordert aber typischerweise verschiedene Katalysatoren, die sich in Reaktivität und Selektivität<sup>[3]</sup> unterscheiden, oder multifunktionale Katalysatoren, deren Reaktivität durch veränderte Reaktionsbedingungen, z.B. durch Additive, Temperatur- oder pH-Wert-Wechsel, beeinflusst werden kann. In den letzten Jahren wurde gezeigt, dass extern ausgelöste Strukturänderungen (z.B. durch lichtinduzierte Isomerisierung von Liganden)<sup>[4–10]</sup> die partielle Veränderung der Katalysatorreaktivität und -funktion ermöglichen. Dies erfordert aber ein spezielles Ligandendesign. Wir schlagen statt der Änderung der molekularen Struktur des Katalysators die Veränderung des Redoxpotentials durch ein externes Signal zur Kontrolle der Reaktivität vor. Von den verschiedenen externen Einflussgrößen, wie Temperatur oder Magnetfelder,

ist sichtbares Licht besonders interessant, da es leicht erzeugt und angewendet werden kann. Wir berichten hier über ein neues Konzept zur Kontrolle der Reaktivität eines redoxaktiven Photokatalysators durch die Regulation seines Redoxpotentials mit verschiedenen Lichtfarben. Die Erzeugung von verschiedenen redoxaktiven Spezies durch Anregung des Photokatalysators mit verschiedenfarbigem Licht ermöglicht die selektive und sequenzielle katalytische Umwandlung von Aryl-Halogen-Bindungen in präparativ wertvollen C-H-Arylierungsreaktionen.

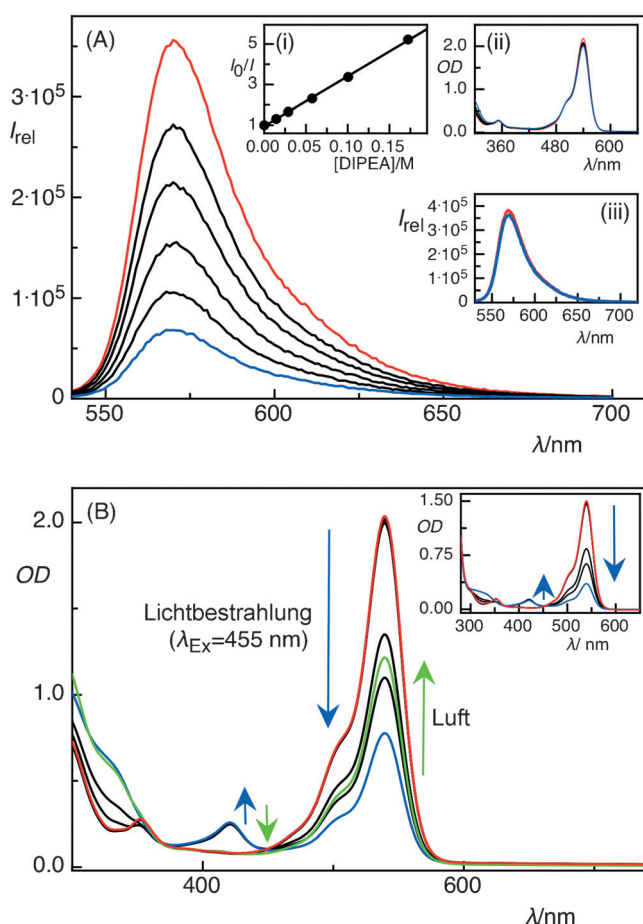
Rhodamin 6G (Rh-6G) ist ein häufig verwendeter fluoreszierender Xanthenfarbstoff,<sup>[11]</sup> der ein stabiles Radikalanion Rh-6G<sup>•−</sup><sup>[12,13]</sup> unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Gegenwart von *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA, fungiert hier als Elektronendonator; Abbildung 1) bildet. Die Absorptionsspektren von Rh-6G und Rh-6G<sup>•−</sup> unterscheiden sich signifikant (Abbildung 2):<sup>[12,13]</sup> Rh-6G absorbiert sowohl im grünen als auch im blauen Bereich des sichtbaren Lichtspektrums, während Rh-6G<sup>•−</sup> nur im blauen Bereich eine stärkere Absorption zeigt (siehe Abbildung 2 und Abbildung SI-2 der Hintergrundinformationen).<sup>[12,13]</sup> Dies eröffnet einen selektiven Zugang zu verschiedenen Redoxstufen von Rh-6G mit externer Kontrolle:



**Abbildung 1.** Lichtfarbenselektive Erzeugung redoxaktiver Zustände von Rh-6G<sup>•−</sup> und Rh-6G<sup>•−•</sup> mit stark unterschiedlichen Redoxpotentialen für die Photokatalyse.

[\*] Dr. I. Ghosh, Prof. Dr. B. König  
Universität Regensburg  
Fakultät für Chemie und Pharmazie  
93040 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: burkhard.koenig@ur.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201602349> zu finden.



**Abbildung 2.** Spektroskopische Messungen: A) Änderungen im Fluoreszenzspektrum (Intensitätsänderungen,  $\lambda_{\text{ex}} = 455 \text{ nm}$ ) von Rh-6G nach Zugabe von DIPEA in DMSO. In den Einschüben sind die Stern-Volmer-Emissionslöschungsauftragung von Rh-6G in Gegenwart von DIPEA (i) sowie die Änderung des Absorptions- (ii) und des Fluoreszenzspektrums (iii) von Rh-6G in Gegenwart von DIPEA und 4-Brombenzonitril (als Modellschubstanz) gezeigt. Die unveränderten Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Rh-6G in Gegenwart von DIPEA und entsprechend 4-Brombenzonitril zeigen, dass sich Rh-6G $^{\bullet-}$  nur in Gegenwart von DIPEA unter Bestrahlung in der Reaktionsmischung anreichert. B) Bildung des Rh-6G-Radikalanions durch Bestrahlung ( $\lambda_{\text{ex}} = 455 (\pm 15) \text{ nm}$ ) in Gegenwart von DIPEA in DMSO unter Stickstoff. Im Einschub ist die Erzeugung des Rh-6G-Radikalanions durch Bestrahlung mit grünem Licht der Wellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 530 (\pm 15) \text{ nm}$  gezeigt. In den Hintergrundinformationen sind die Daten weiterer spektroskopischer Untersuchungen und vergrößerte Abbildungen der Einschübe zu finden.

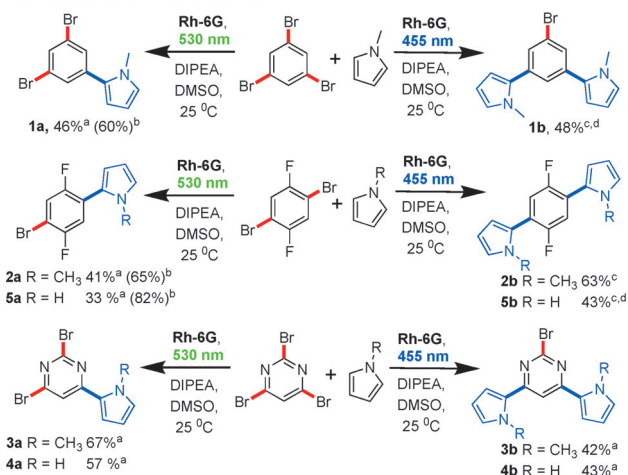
- I) Der angeregte Zustand von Rh-6G (Rh-6G $^*$ ) hat ein Reduktionspotential von ca.  $-0.8 \text{ V}$  gegen SCE (siehe Hintergrundinformationen) in Abwesenheit von Elektronendonoren bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht unabhängig von der Anregungswellenlänge.
- II) Das Grundzustandsreduktionspotential des Rh-6G $^{\bullet-}$ -Radikalanions, das bei Bestrahlung mit grünem Licht in Gegenwart eines Elektronendonors (z.B. DIPEA) gebildet wird, entspricht ca.  $-1.0 \text{ V}$  gegen SCE.<sup>[14]</sup>
- III) Das Reduktionspotential des Radikalanions im angeregten Zustand Rh-6G $^{\bullet-*}$  bei Bestrahlung mit blauem Licht<sup>[12,13]</sup> erreicht Werte  $\geq -2.4 \text{ V}$  gegen SCE.

Eine solche Wellenlängen-abhängige Anregung verschiedener Redoxzustände von Farbstoffen, besonders der Xanthenfarbstoffe, hat wichtige Anwendungen in der Biologie gefunden, unter anderem für die Kontrolle nichtfluoreszierender „Dunkelzustände“ und fluoreszierender Zustände von Farbstoffen in der biomolekularen Bildgebung.<sup>[12,13,15–17]</sup> Nach unserem Wissen wurde das Prinzip aber bislang nicht zur Kontrolle der selektiven Aktivierung chemischer Bindungen in der Photokatalyse<sup>[18–20]</sup> mit sichtbarem Licht angewendet.

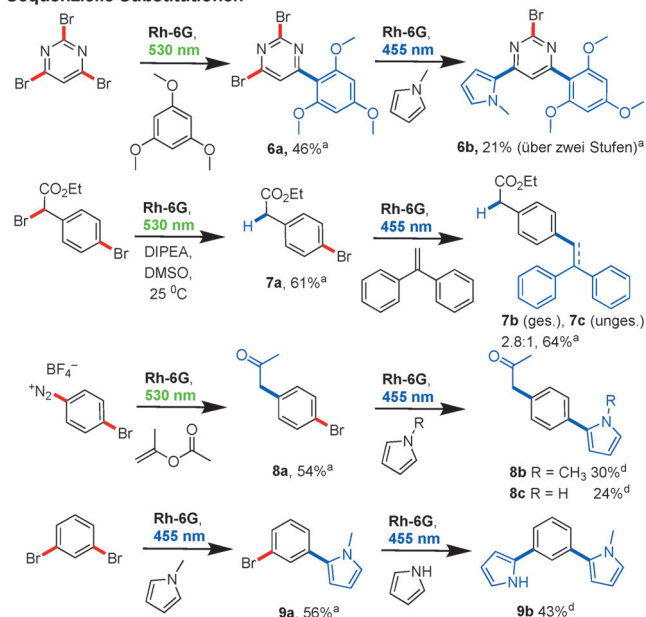
Eine Anwendung dieses photokatalytischen Systems ist die sequenzielle Aktivierung von Kohlenstoff-Brom-Bindungen (Abbildung 1) in aromatischen und heteroaromatischen Molekülen für C-H-Arylierungsreaktionen. Die Bestrahlung von 1,3,5-Tribrombenzol oder 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol, beides Bromarene mit mehreren Bromsubstituenten, in DMSO in Gegenwart von Rh-6G und DIPEA (2.2 Äquivalente) als Elektronendonator mit grünem Licht ( $\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$ ) liefert die entsprechenden Radikalanionen, die ein Bromidion abspalten und Arylradikale liefern.<sup>[21,22]</sup> Das Abfangen der reaktiven Intermediate durch *N*-Methylpyrrol und die nachfolgende Rearomatisierung liefern die einfach substituierten Produkte **1a** und **2a** in guter Ausbeute. Das Reduktionspotential von Rh-6G (ca.  $-1.0 \text{ V}$  gegen SCE) unter diesen Reaktionsbedingungen reicht auch bei größerer Katalysatormenge nicht aus, um die verbliebenen Bromsubstituenten zu aktivieren. Wird die Reaktionsmischung aber mit blauem Licht ( $\lambda_{\text{ex}} = 455 \text{ nm}$ ) bestrahlt, erhöht sich das Reduktionspotential des Photokatalysators auf ca.  $-2.4 \text{ V}$  gegen SCE, und die Reaktion verläuft weiter zu den zweifach substituierten Produkten **1b** und **2b**. Die zweifach substituierten Produkte werden ebenfalls bei ausschließlicher Bestrahlung der Reaktionsmischung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 455 \text{ nm}$  erhalten. In Schema 1 sind repräsentative Beispiele derartiger sequenzieller C-H-Arylierungen mit kommerziell verfügbaren Bromarenen und verschiedenen Abfangreagentien gezeigt. Wird vor dem Wechsel der Bestrahlungswellenlänge ein neues Abfangreagens zugegeben, gelingt die kontrollierte sequenzielle Substitution mit zwei verschiedenen Substituenten in einem Reaktionsgefäß (Schema 1, sequenzielle Substitutionen). Das kommerziell verfügbare 2,4,6-Tribrompyrimidin mit einer Grundstruktur, die auch in einigen biologisch aktiven Verbindungen oder Medikamenten<sup>[23]</sup> zu finden ist, wurde selektiv in Abhängigkeit von der Lichtfarbe funktionalisiert. Durch Kontrollexperimente wurde zudem bestätigt, dass Rh-6G, DIPEA und Belichtung notwendig sind, damit die katalytische C-H-Arylierung abläuft (siehe Tabellen SI-S1 und SI-S2 in den Hintergrundinformationen).

Funktionelle Gruppen mit unterschiedlichem Reduktionspotential können durch Rh-6G in Gegenwart von DIPEA bei Verwendung verschiedener Lichtfarben selektiv aktiviert werden. Die Reaktion von Ethyl-2-brom(4-bromphenyl)acetat<sup>[24]</sup> zum Benzylradikal erfordert das Reduktionspotential von Rh-6G $^{\bullet-}$ <sup>[14]</sup> und verläuft mit grünem Licht, wogegen die nachfolgende Aktivierung der Aryl-Brom-Bindung die Bestrahlung mit blauem Licht benötigt (siehe Tabelle SI-S3 in den Hintergrundinformationen). Vergleichbar lassen sich Arylradikale selektiv durch die Aktivierung der Diazonium-

## Ein- und Zweifachsubstitutionen



## Sequenzielle Substitutionen

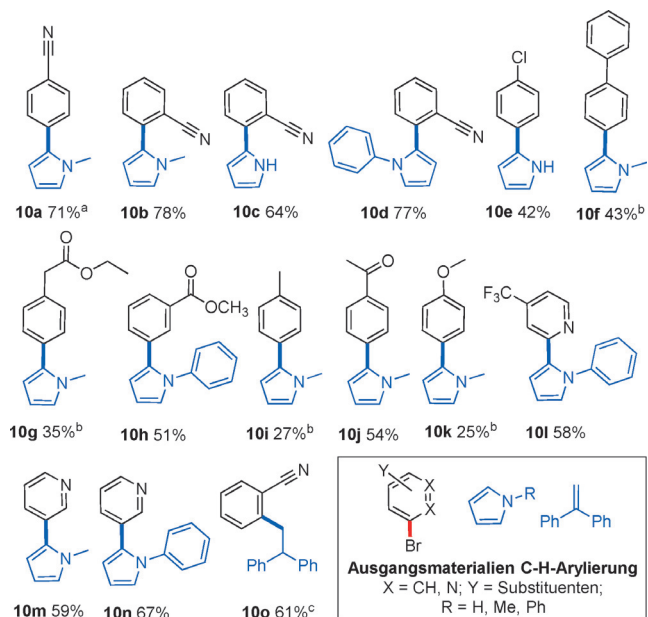


**Schema 1.** Farbselaktive ein- und zweifache oder sequenzielle Substitutionsreaktionen. [a] Ausbeute an isoliertem Produkt. [b] Ausbeute in Klammern basiert auf der Menge an umgesetzttem Ausgangsmaterial; zurückgewonnenes Ausgangsmaterial wurde berücksichtigt. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt über zwei Stufen in einem Reaktionsgefäß; das Ausgangsmaterial wurde vollständig umgesetzt, aber auch einfach substituiertes Produkt isoliert (27% für **1b** und 33% für **5b**). [d] Unvollständiger Umsatz der einfach substituierten Zwischenstufe. In den Synthesen von **7b**, **8b,c** und **9b** wurden die Zwischenstufen **7a**, **8a** und **9a** isoliert. Alle anderen Reaktionen wurden in einem Reaktionsgefäß nur unter Wechsel der Lichtquelle durchgeführt.

gruppe (Reduktionspotential ca. 0 V gegen SCE)<sup>[25]</sup> von 4-Brombenzoldiazonium-tetrafluoroborat in DMSO mit angeregtem Rh-6G\* ohne Basenzusatz generieren; die Aryl-Brom-Bindung bleibt dabei erhalten. Die Reaktion des 4-Bromarylradikals mit Isopropenylacetat liefert 1-(4-Bromphenyl)propan-2-on.<sup>[26]</sup> Nachfolgende Bestrahlung von Rh-6G mit blauem Licht in Gegenwart von DIPEA ermöglicht die Aktivierung des verbliebenen Bromsubstituenten. Das erhaltene Arylradikal reagiert mit Pyrrolderivaten unter C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>)-Bindungsbildung zu den Produkten **8b** und **8c**. Das Redoxpotential von Rh-6G im angeregten Zustand

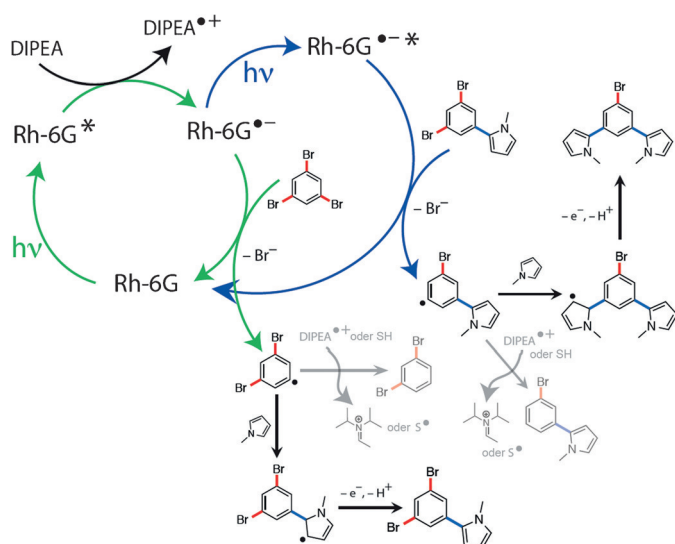
(siehe Hintergrundinformationen für die Abschätzung des Reduktionspotentials von Rh-6G im angeregten Zustand)<sup>[14]</sup> reicht für die Reduktion des Diazoniumsalzes,<sup>[27]</sup> aber nicht für die des Bromarens<sup>[21]</sup> aus (siehe Kontrollreaktionen in Tabelle SI-S3 in den Hintergrundinformationen). Die Umsetzung von 1,3-Dibrombenzol in das entsprechende Arylradikal erfordert die Reduktionskraft des angeregten Radikal-anions Rh-6G<sup>•-</sup>. Da aber die Aktivierung des zweiten Bromsubstituenten im Zwischenprodukt **9a** wegen des erhöhten Reduktionspotentials<sup>[21]</sup> langsamer abläuft, ist eine schrittweise sequenzielle Substitution mit *N*-Methylpyrrol und mit Pyrrol möglich.

Weitere Beispiele für C-H-Arylierungen mit Rh-6G-Photokatalyse unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht und Verwendung von stabilen Halogenarenen sind in Schema 2 gezeigt. Biologisch wichtige Pyrrol- und Styrolderivate sind geeignete Reaktionspartner für Bromarene mit elektronenziehenden (z.B. CN, CO<sub>2</sub>Et, COMe, CF<sub>3</sub>, Cl), aber auch elektronenschiebenden Substituenten (z.B. Me, Ph, OMe). Die Reduktionspotentiale von Bromarenen mit mehreren elektronenschiebenden Gruppen sind zu hoch für die Photoreduktion<sup>[21]</sup> und definieren die Grenze der Methode. Die C-H-Arylierung von *N*-Methylpyrrol durch 4-Bromanisol gelingt noch, allerdings nur in niedriger Ausbeute an isoliertem Produkt. Alkaloide wie  $\beta$ -Nicotyrin und seine Derivate (**10m,n** in Schema 2) werden in guten Ausbeuten durch einfaches Vermischen von käuflichem 3-Brompyridin, dem Abfangreagens, Rh-6G und DIPEA sowie Belichtung mit sichtbarem Licht unter Stickstoff erhalten.



**Schema 2.** Photokatalytische C-H-Arylierungen. Das Ausgangsmaterial ist in allen Fällen das entsprechende Bromaren (0.1–0.6 mmol); Rh6G (10–15 Mol-%), DIPEA, DMSO, 25 °C,  $\lambda_{ex}$  = 455 nm; Reaktionszeit 20–96 h; 5–25 Äquivalente des Arylradikal-Abfangreagens. Die Menge ändert sich mit der Reaktivität des Reagens; 1,1-Diphenylethylen ist reaktiver als Pyrrole. Die genauen Reaktionsbedingungen sind in den Hintergrundinformationen beschrieben. [a] Ausbeute für 0.6-mmol-Maßstab (76%). [b] Unvollständiger Umsatz des Ausgangsmaterials. [c] Additionsprodukt; das ungesättigte Substitutionsprodukt wurde in nur 7% Ausbeute erhalten.





**Abbildung 3.** Vorgeschlagener Mechanismus der photokatalytischen Aktivierung von Bromarenen durch den Grundzustand und den angeregten Zustand des Radikalanions von Rh-6G bei Bestrahlung mit grünem oder blauem Licht.

Auf Grundlage unserer spektroskopischen und experimentellen Befunde sowie der aktuellen Literatur schlagen wir einen Mechanismus für den photokatalytischen Zyklus mit Rh-6G<sup>•-</sup> und Rh-6G<sup>•-\*</sup> als redoxaktiven Intermediaten vor (Abbildung 3). Die Radikalreaktion der Bromarene liefert die Produkte **7b,c** und **10o** mit dem Radikalfänger 1,1-Diphenylethylen.<sup>[28]</sup> Das Rh-6G<sup>•-</sup>-Radikalanion ist in Gegenwart von Sauerstoff nicht stabil (Abbildung 2),<sup>[12,13]</sup> wodurch die C-H-Arylierung unterbunden wird (Eintrag 6 in den Tabellen SI-S1 und SI-S2). Nach Anregung mit grünem oder blauem Licht nimmt Rh-6G ein Elektron von DIPEA auf und bildet ein Radikalanion-Radikalkation-Paar: Rh-6G<sup>•-</sup> und DIPEA<sup>•+</sup>. Das Radikalanion Rh-6G<sup>•-</sup> kann im Grundzustand Bromarene aktivieren, die relativ leicht reduzierbar sind. Wird als Bestrahlungswellenlänge aber  $\lambda_{\text{ex}} = 455 \text{ nm}$  genutzt, erfolgt die erneute Anregung von Rh-6G<sup>•-</sup>,<sup>[12,13]</sup> und es gelingt auch die Reduktion von Bromarenen mit deutlich höherem Reduktionspotential<sup>[21]</sup> (z. B. von Brom-substituierten Biarylen oder 4-Bromanisol). Dabei werden die Arylradikalvorstufen gebildet (Ar-Br<sup>•-</sup>) und das neutrale Rh-6G zurückgebildet, was den Katalysezyklus schließt. Die Fragmentierung des Ar-Br<sup>•-</sup>-Radikalanions führt zu Arylradikalen, die mit ungesättigten Verbindungen nach Reoxidation und Protonenabspaltung C-C-Kupplungsprodukte liefern. Ein konkurrierender Reaktionsweg ist die Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch das Arylradikal. Als Wasserstoffdonoren fungieren entweder DIPEA<sup>•+</sup> (siehe Abschnitt 6 in den Hintergrundinformationen) oder das Lösungsmittel DMSO, wodurch Reduktionsprodukte und Diisopropylamin gebildet werden, das durch gaschromatographisch-massenspektrometrische (GC-MS-)Analyse der unbehandelten Reaktionsmischung nachgewiesen wurde (siehe Abbildung SI-S28 in den Hintergrundinformationen).<sup>[22,29]</sup>

Zusammenfassend konnten wir das Reduktionspotential des Xanthenfarbstoffs Rh-6G über einen Bereich von ca. 2.4 V durch Variation der Anregungswellenlänge verändern.

Die Lichtfarben-kontrollierte Bildung verschiedener Redoxzustände von Rh-6G ermöglicht farbselektive C-H-Arylierungen von käuflichen und stabilen Ausgangsmaterialien zu funktionalisierten Arenen und Heteroarenen. Die Reaktionsbedingungen sind außerordentlich mild, und die Reaktionen sind einfach auszuführen. Die Methode toleriert die Gegenwart vieler funktioneller Gruppen. Der Photokatalysator Rh-6G kann in Kilogrammengen erworben werden und ermöglicht die Synthese komplexer Moleküle oder die späte Funktionalisierung von Pharmazeutika ohne die Verwendung von Metallen durch eine ökonomische Photoredoxkatalyse.

## Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (GRK 1626) für finanzielle Unterstützung und Dr. R. Vasold und Frau R. Hoheisel für GC-MS- und CV-Messungen.

**Stichwörter:** C-H-Arylierungen · Farbstoffe/Pigmente · Photokatalyse · Radikalanionen · Radikale

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7676–7679  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 7806–7810

- [1] S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 936–946.
- [2] B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2921–2943.
- [3] S. Suzuki, Y. Segawa, K. Itami, J. Yamaguchi, *Nat. Chem.* **2015**, 7, 227–233.
- [4] J. B. Wang, B. L. Feringa, *Science* **2011**, 331, 1429–1432.
- [5] D. P. Zhao, T. M. Neubauer, B. L. Feringa, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6652.
- [6] M. V. Peters, R. S. Stoll, A. Kuehn, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5968–5972; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6056–6060.
- [7] R. S. Stoll, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5054–5075; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5176–5200.
- [8] B. M. Neilson, C. W. Bielawski, *ACS Catal.* **2013**, 3, 1874–1885.
- [9] A. Nojiri, N. Kumagai, M. Shibasaki, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 4628–4630.
- [10] U. Lüning, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8163–8165; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8285–8287.
- [11] O. Valdes-Aguilera, D. C. Neckers, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 171–177.
- [12] S. van de Linde, A. Löschberger, T. Klein, M. Heidebreder, S. Wolter, M. Heilemann, M. Sauer, *Nat. Protoc.* **2011**, 6, 991–1009.
- [13] S. van de Linde, I. Krstić, T. Prisner, S. Doose, M. Heilemann, M. Sauer, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, 10, 499–506.
- [14] S. Doose, H. Neuweiler, M. Sauer, *ChemPhysChem* **2009**, 10, 1389–1398.
- [15] M. Heilemann, E. Margeat, R. Kasper, M. Sauer, P. Tinnefeld, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3801–3806.
- [16] M. Heilemann, S. van de Linde, M. Schüttelpelz, R. Kasper, B. Seefeldt, A. Mukherjee, P. Tinnefeld, M. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6172–6176; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6266–6271.
- [17] M. Bates, B. Huang, G. T. Dempsey, X. W. Zhuang, *Science* **2007**, 317, 1749–1753.
- [18] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322–5363.
- [19] T. P. Yoon, M. A. Ischay, N. J. Du, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 527–532.

- [20] J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 102–113.
- [21] C. Costentin, M. Robert, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16051–16057.
- [22] I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. Koenig, *Science* **2014**, 346, 725–728.
- [23] V. Ralevic, G. Burnstock, *Pharmacol. Rev.* **1998**, 50, 413–492.
- [24] M. Neumann, S. Fuldner, B. Koenig, K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 951–954; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 981–985.
- [25] D. P. Hari, P. Schroll, B. Koenig, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2958–2961.
- [26] T. Hering, D. P. Hari, B. Koenig, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 10347–10352.
- [27] Diazoniumsalze zersetzen sich in Gegenwart von Aminen.
- [28] W. Liu, H. Cao, H. Zhang, H. Zhang, K. H. Chung, C. He, H. Wang, F. Y. Kwong, A. Lei, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16737–16740.
- [29] Die Menge des Reduktionsprodukts ist abhängig vom Halogenaren. Substrate mit elektronenziehenden Gruppen liefern hauptsächlich C-H-arylierte Produkte, während Substrate mit elektroneschiebenden Substituenten die Reduktionsprodukte in erkennbarer Menge ergeben.

Eingegangen am 7. März 2016

Online veröffentlicht am 20. Mai 2016