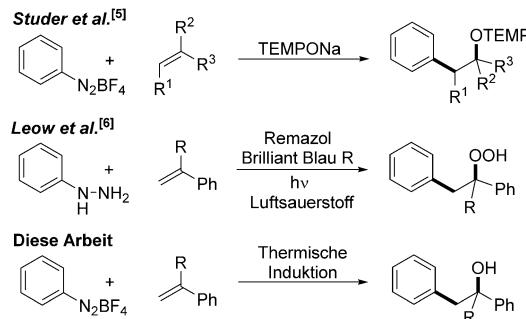


Thermisch induzierte Carbohydroxylierung von Styrolen mit Aryldiazoniumsalzen

Stephanie Kindt, Karina Wicht und Markus R. Heinrich*

Abstract: Die radikalische Carbohydroxylierung von Styrolen mit Aryldiazoniumsalzen konnte unter milden thermischen Bedingungen durchgeführt werden. Ein breites Spektrum von Aryldiazoniumsalzen war einsetzbar, und das auf einem gemischt radikalisch-ionischen Mechanismus basierende Reaktionsprinzip ließ sich auf eine Carboveretherung sowie auf eine zweistufige, metallfreie Variante der Meerwein-Arylierung ausdehnen, die zu Stilbenen führt.

Im letzten Jahrzehnt wurde aus der Meerwein-Arylierung ein breit anwendbarer Reaktionstyp zur Funktionalisierung von Alkenen.^[1] Das Produktspektrum erweiterte sich durch die Einführung neuer Radikalabfänger und Arylradikalquellen. Zusätzlich wurden die Reaktionsbedingungen durch die Entwicklung katalytischer,^[2] photokatalytischer^[3] und metallfreier Versionen verbessert.^[4] Bedeutende Beispiele sind die TEMPO-Natrium-vermittelte Carboaminohydroxylierung nach Studer et al.^[5] und die Remazol-katalysierte Hydroperoxyarylierung nach Leow et al. (Schema 1).^[6-8] Angegriff durch neue Carboaminierungsreaktionen^[9] untersuchten wir, ob basische Bedingungen, die bisher vorwiegend in



Schema 1. Meerwein-artige Carbooxygenierungen.

[*] M. Sc. S. Kindt, K. Wicht, Prof. Dr. M. R. Heinrich
Department Chemie und Pharmazie, Pharmazeutische Chemie
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Schuhstraße 19, 91052 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: Markus.Heinrich@fau.de

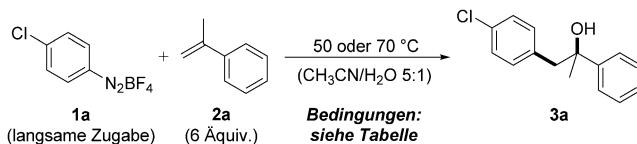
✉ Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601656> zu finden.

© 2016 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs Lizenz, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

Gomberg-Bachmann-Reaktionen eingesetzt wurden,^[1e,10,11] nicht auch geeignet wären, Meerwein-artige Carbohydroxylierungen noch attraktiver zu machen.

Die Ergebnisse einer Reihe von Optimierungsversuchen mit 4-Chlorphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**1a**) und α -Methylstyrol (**2a**) sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Um den Angriff von Arylradikalen auf noch nicht umgesetzte Diazoniumionen zu vermeiden, wurde die langsame Zugabe von

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen.



Nr.	Reaktionsbedingungen ^[a]	Ausb. 3a [%] ^[b]
1	Na_2CO_3 , 50°C	60
2	Na_2CO_3 , 50°C, unter Sauerstoff	56
3	Na_2CO_3 , 70°C	72
4	Na_2CO_3 , 70°C, 2a (3 Äquiv.)	61
5	Na_2CO_3 , 70°C, 2a (12 Äquiv.)	58
6	KOAc, 70°C	85 (82) ^[c]
7	KOAc, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1)	81
8	KOAc, unter Stickstoff	78
9	ohne Base, 70°C	83 (86) ^[c]

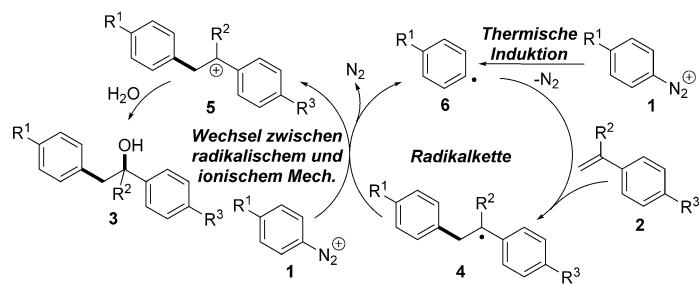
[a] Allgemeine Reaktionsbedingungen: langsame Zugabe von **1a** (1.0 mmol) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (5:1, 4 mL) über 5 min zu einer Mischung der Base (1.5 mmol) und **2a** (3–12 mmol) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (5:1, 5 mL) unter Luftsauerstoff. [b] Ausbeute bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie mit Dimethylterephthalat als internem Standard. [c] Ausbeute nach Reinigung durch Säulenchromatographie.

1a mit erhöhten Reaktionstemperaturen kombiniert, da beide Maßnahmen zuverlässig die Konzentration von **1a** in der Reaktionsmischung absenken. Die Base Kaliumacetat^[10b] (Tabelle 1, Nr. 6–8) stellte sich als besser geeignet als Natriumcarbonat heraus (Tabelle 1, Nr. 1–5), wobei die Reaktionsführung unter Stickstoff eine geringfügig niedrigere Ausbeute des Alkohols **3a** ergab als die unter Luftsauerstoff (Tabelle 1, Nr. 6 und 8). Die geringere, unter Sauerstoff erhaltene Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 2) deutete in einem frühen Stadium darauf hin, dass ein Radikalabfang durch Sauerstoffmoleküle – wie er in vielen Carbooxygenierungen auftritt^[6,7g,k] – zumindest nicht den hauptsächlichen Reaktionsweg darstellt. Die doppelte Menge des Alkens **2a** (12 Äquivalente) führte zu keiner weiteren Verbesserung der Ausbeute, da die Reaktion durch Phasentrennung erschwert wurde (Tabelle 1, Nr. 5). Die starke Base Natriumhydroxid, die eine weitgehende Umwandlung der Aryldiazoniumionen

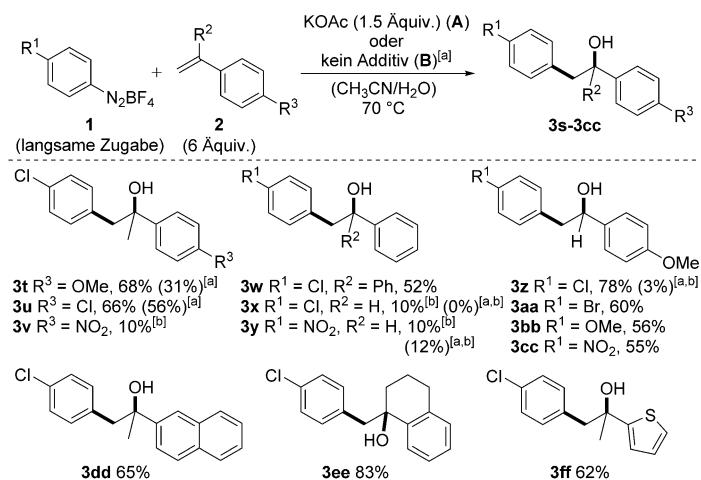
in Aryldiazotate bewirkt,^[11d] ergab niedrige Ausbeuten im Bereich von 16–41% (siehe Hintergrundinformationen). Dies legt nahe, dass eine gewisse Menge freier Diazoniumionen für den gewünschten Reaktionsverlauf notwendig ist. Die in einem abschließenden Kontrollversuch in Abwesenheit einer Base erhaltene Ausbeute von 86% an **3a** zeigte, dass eine rein thermische Initiation eine brauchbare Alternative zu schwach basischen Bedingungen bietet (Tabelle 1, Nr. 9).^[1e]

Die optimierten Bedingungen **A** (Tabelle 1, Nr. 6) und **B** (Tabelle 1, Nr. 9) wurden zunächst zu einer Untersuchung der Substratbreite bezüglich des Substitutionsmusters am Diazoniumsalz eingesetzt (Schema 2). Mit wenigen Ausnahmen wurden gute bis hohe Ausbeuten der racemischen Alkohole **3** erhalten. Das zur Synthese von **3b** verwendete 4-Fluorphenyldiazoniumsalz reagierte unter den Bedingungen **A** eher im Sinne einer nukleophilen aromatischen Substitution als über eine Radikalreaktion,^[12] sodass eine gute Ausbeute nur unter basisfreien Bedingungen **B** erreichbar war. Reaktionen unsubstituierter Phenyldiazoniumionen, ähnlich der zum Alkohol **3k**, werden unter bestimmten Bedingungen durch Sondereffekte wie Aggregation erschwert.^[13] Die niedrige Ausbeute an **3l** kann durch den zugrundeliegenden Mechanismus erklärt werden (Schema 3). Mit dem donorsubstituierten 4-Methoxyphenyldiazoniumion (**1**, $R^1 = \text{OMe}$) versagt dabei die effektive Erhaltung der Radikalkette durch Oxidation des Radikals **4** zum Kation **5**.^[14] In einer Tandemreaktion aus Carbohydroxylierung und Lactonisierung entstand aus dem 2-Methoxycarbonyl-substituierten Diazoniumsalz direkt das Isochromanon **3s**. Eine Wiederholung der Synthese von **3a** in größerem Maßstab (10 mmol, Bedingungen **A**) ergab eine Ausbeute von 66% (1.39 g).

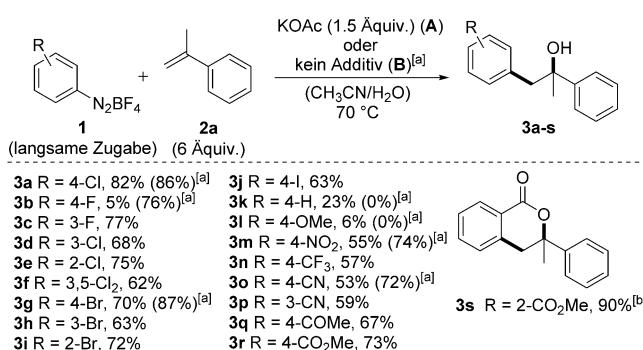
Der angenommene Wechsel von einem radikalischen zu einem ionischen Mechanismus (Schema 3),^[15] wobei essenziell ein Elektron als Katalysator fungiert, um ein neues Arylradikal **6** zu bilden,^[16] wurde durch weitere Resultate unter Variation des Styrols unterstützt (Schema 4). Substituenten, die zu einer vergleichbaren oder verbesserten Stabi-



Schema 3. Plausibler Reaktionsmechanismus.

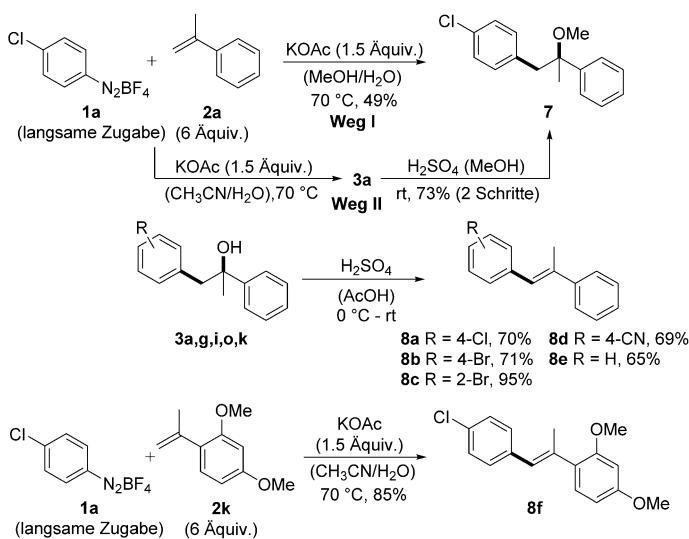


Schema 4. Carbohydroxylierung: Variation des Alkens. Allgemeine Vorschriften **A** und **B**: siehe experimenteller Teil. Ausbeute bestimmt nach Reinigung durch Säulenchromatographie. [a] Ausbeute unter basisfreien Bedingungen **B**. [b] Ausbeute bestimmt mittels ^1H -NMR-Spektroskopie.



Schema 2. Carbohydroxylierung: Variation der Substituenten am Aryldiazoniumsalz. Allgemeine Vorschriften **A** und **B**: siehe experimenteller Teil. Ausbeuten bestimmt nach Reinigung durch Säulenchromatographie. [a] Ausbeute unter basisfreien Bedingungen **B**. [b] Reaktionszeit: 18 h.

sierung des Kations **5** führen, wie $R^3 = \text{OMe}$ (**3t**), $R^3 = \text{Cl}$ (**3u**) oder $R^2 = \text{Ph}$ (**3w**), ermöglichen die Produktbildung. Im Unterschied dazu führen destabilisierende Substituenten wie $R^3 = \text{NO}_2$ (**3v**) oder $R^2 = \text{H}$ (**3x**) zu niedrigen Ausbeuten. Das Fehlen der Methylgruppe in R^2 wird dabei nicht durch ein reaktiveres Diazoniumion ausgeglichen (**3y**, $R^1 = \text{NO}_2$), jedoch durch einen Donorsubstituenten R^3 (**3z-3cc**, $R^3 = \text{OMe}$). Die Donorsubstitution ($R^3 = \text{OMe}$) erlaubt dann sogar eine Reaktion des elektronenreichen 4-Methoxyphenyldiazoniumsalzes ($R^1 = \text{OMe}$) zum Alkohol **3bb**. Des Weiteren konnte die Produktpalette auf das substituierte Naphthalin **3dd**, das Tetrahydronaphthalin **3ee** und das Thiophen **3ff** ausgedehnt werden. Vergleicht man die Bedingungen **A** und **B**, so scheint der wesentliche Vorteil von Kaliumacetat (Bedingungen **A**) in der Verträglichkeit mit säurelabilen Alkoholen **3** zu liegen. Reaktionsmischungen in Abwesenheit einer Base (Bedingungen **B**) wiesen nach beendeter Zugabe von **1** sehr niedrige pH-Werte von etwa 1 auf, wodurch sich donorsubstituierte Alkohole (z. B. **3t**, **3z**, $R^3 = \text{OMe}$) über ihre entsprechenden Kationen **5** zersetzen können. Säurestabile Alkohole **3**, wie sie in Schema 2 zusammengefasst sind, profitieren von den basisfreien Bedingungen **B**, da in diesem Fall mehr freie Diazoniumionen **1** zur Erhaltung des Kettenmechanismus zur Verfügung stehen.^[10a]



Schema 5. Carboveretherung und Synthese von Stilbenen.

Radikalische Arylierungen, in denen einzig die Diazoniumionen als Kettenträger fungieren, waren bisher nur für Enolether, Enolester und einige aromatische Systeme bekannt.^[17] In verwandten Carboaminierungen von Styrolen nach König et al.^[7e] wird zusätzlich ein Photokatalysator benötigt.^[3d]

Eine Ausweitung des Reaktionsprinzips auf das Carboveretherungsprodukt 7^[7f] war auf zwei Wegen möglich. Entweder kann das Kosolvens Acetonitril durch Methanol (Weg I; Schema 5) ersetzt werden, oder man setzt den Alkohol 3a mit katalytischen Mengen Säure in Methanol um (Weg II).^[18] Die zweite Sequenz erfordert keine zwischenzeitliche Reinigung des Alkohols 3a. Die Synthese der Stilbene 8a-e, die eine vielversprechende Alternative zu bekannten Übergangsmetall-katalysierten^[19] und radikalischen Reaktionen ist,^[3d, 20] konnte nach Optimierung durch Schwefelsäure in Essigsäure erreicht werden.^[21] Ausgehend vom doppelt donorschützten Styrol 2k wurde das Stilben 8f direkt unter den Bedingungen der Carbohydroxylierung erhalten.

Wir haben hier gezeigt, dass die Carbohydroxylierung von Styrolen über eine milde, thermisch induzierte Meerwein-Arylierung erreicht werden kann, in der Diazoniumionen selbst als Oxidationsmittel die Radikalkette erhalten. Durch Abfangen mit Wasser liefert die Reaktion direkt die entsprechenden Alkohole, über welche die Methode auf Carboveretherungen sowie auf die Synthese von Stilbenen ausgedehnt werden kann. Betrachtet man die vielfältigen Substitutionsmuster am Diazoniumion, so bietet diese Strategie eine wertvolle Alternative zu Reaktionen benzylischer Organometallverbindungen mit Benzophenonen.^[22]

Experimentelles

Allgemeine Vorschriften **A** und **B** zur Carbohydroxylierung von Styrolen mit Aryldiazoniumtetrafluoroboraten: Eine auf 70°C erwärmte, gerührte Lösung von Styrol 2 (6.00 mmol) und KOAc (147 mg, 1.50 mmol, nur für Bedingungen **A**, keine Basenzugabe unter den Bedingungen **B**) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (5:1, 5 mL) wird über

5 min tropfenweise mit einer Lösung des Aryldiazoniumtetrafluoroborats **1** (1.00 mmol) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (5:1, 4 mL) versetzt. Nach weiterem Rühren über 10 min bei 70°C wird die Reaktionsmischung mit Wasser (10 mL) verdünnt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Diethylether (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wässrigem Acetatpuffer (nur für Bedingungen **B**) und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (30 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung der Lösungsmittel unter verminderter Druck erfolgt die Reinigung des Produkts mittels Chromatographie an Kieselgel.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung sowie den Gutachtern für ihre wertvollen Kommentare.

Stichwörter: Carbohydroxylierungen · Diazoniumionen · Meerwein-Arylierungen · Radikalreaktionen · Styrole

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8744–8747
Angew. Chem. **2016**, *128*, 8886–8889

- [1] a) M. R. Heinrich, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 820–833; b) A. Studer, M. Bossart in *Radicals in Organic Synthesis* eds. P. Renaud, M. Sibi, 2. Aufl., Wiley-VCH **2001**; c) G. Pratsch, M. R. Heinrich, *Top. Curr. Chem.* Vol. 320, Hrsg.: A. Gansäuer, M. R. Heinrich, Springer **2012**; d) S. E. Vaillard, B. Schulte, A. Studer in *Modern Arylation Methods* (Hrsg. L. Ackermann), Wiley-VCH **2009**; e) C. Galli, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 765–792; f) S. Kindt, M. R. Heinrich, *Synthesis* **2016**, *48*, 1597–1606.
- [2] a) H. Brunner, C. Blüchel, M. P. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 89–95; b) P. Mastorilli, C. F. Nobile, N. Taccardi, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4759–4762; c) N. D. Obushak, A. I. Lesyuk, Y. I. Gorak, V. S. Matiichuk, *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 1375–1381; d) T. Taniguchi, H. Zaimoku, H. Ishibashi, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4307–4312.
- [3] a) D. P. Hari, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4734–4743; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4832–4842; b) F. Mo, G. Dong, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1582–1593; c) H. P. Hari, T. Hering, B. König, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5334–5337; d) P. Schroll, D. Hari, B. König, *Chem. Open* **2012**, *1*, 130–133; e) D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2958–2961; f) C.-J. Yao, Q. Sun, N. Rastogi, B. König, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2935–2938.
- [4] P. M. Gorbovoi, G. N. Tulaidan, B. D. Grishchuk, *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, *78*, 133–135.
- [5] M. Hartmann, Y. Li, A. Studer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16516–16519.
- [6] Y.-H. Chen, M. Lee, Y.-Z. Lin, D. Leow, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1618–1621.
- [7] Ähnliche Radikalreaktionen: a) M. R. Heinrich, A. Wetzel, M. Kirschstein, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3833–3835; b) Y. Li, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8221–8224; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8345–8348; c) T. Taniguchi, Y. Sugiura, H. Zaimoku, H. Ishibashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10154–10157; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10352–10355; d) H. Jasch, S. B. Höfling, M. R. Heinrich, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1520–1532; e) D. Prasad Hari, T. Hering, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 725–728; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 743–747; f) C. Chatalova-Sazepin, Q. Wang, G. M. Sammis, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5443–5446; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5533–5536; g) Y. Su, X. Sun, G. Wu, N. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9808–9812; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9990–9994; h) M. Hart-

- mann, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8180–8183; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8319–8322; i) G. Fumagalli, S. Boyd, M. F. Greaney, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4398–4401; j) M. Hartmann, Y. Li, C. Mück-Lichtenfeld, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3485–3490; k) S. Kindt, H. Jasch, M. R. Heinrich, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6251–6255.
- [8] Neuere Übergangsmetall-katalysierte, intermolekulare Carbo-oxygenierungen: a) S. Kirchberg, R. Fröhlich, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6877–6880; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7029–7032; b) A. D. Melhado, W. E. Brenzovich, A. D. Lackner, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8885–8887; c) C. Zhu, J. R. Falck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6626–6629; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6756–6759; d) I. Taisuke, M. Takumi, S. Yohei, K. Motomu, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15955–15959; e) M. N. Hopkinson, B. Sahoo, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2794–2800.
- [9] S. Kindt, K. Wicht, M. R. Heinrich, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6122–6125.
- [10] a) R. Bolton, G. H. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 261–289; b) J. R. Beadle, S. H. Korzeniowski, D. E. Rosenberg, B. J. Garcia-Slanga, G. W. Gokel, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1594–1603.
- [11] Neuere Entwicklungen im Bereich der Basen-vermittelten radikalischen Aryl-Aryl-Kupplung: a) A. Dewanji, S. Murarka, D. Curran, A. Studer, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6102–6105; b) M. E. Budén, J. F. Guastavino, R. A. Rossi, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1174–1177; c) J. Hofmann, H. Jasch, M. R. Heinrich, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2314–2320; d) G. Pratsch, T. Wallaschkowski, M. R. Heinrich, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11555–11559.
- [12] A. Hantzsch, J. S. Smythe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 505–522.
- [13] D. Hofmann, J. Hofmann, L. Hofmann, L.-E. Hofmann, M. R. Heinrich, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 2075–2084.
- [14] R. M. Elofson, F. F. Gadallah, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 854–857.
- [15] Übersichtsartikel und neuere Beispiele: a) J. A. Murphy in *Radicals in Organic Synthesis* (Hrsg.: P. Renaud, M. P. Sibi), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; b) I. Ryu, *Chem. Rec.* **2002**, *2*, 249–258; c) E. Godineau, Y. Landais, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3044–3055; d) K. A. Hollister, E. S. Conner, M. L. Spell, K. Deveaux, L. Maneval, M. W. Beal, J. R. Ragains, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7837–7841; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7948–7952; e) M. Majek, A. J. Wangelin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2270–2274; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2298–2302; f) J. F. Franz, W. B. Kraus, K. Zeitler, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8280–8283.
- [16] a) A. Studer, D. P. Curran, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 765–773; b) A. Studer, D. P. Curran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5018–5022; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5122–5127.
- [17] a) C. Molinaro, J. Mowat, F. Gosselin, P. D. O'Shea, J.-F. Marcoux, R. Angelaud, I. W. Davies, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1856–1858; b) D. Kosynkin, T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4846–4855; c) F. Minisci, F. Coppa, F. Fontana, G. Pianese, L. Zhao, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3929–3933.
- [18] E. S. Wallis, P. I. Bowman, *J. Org. Chem.* **1936**, *1*, 383–392.
- [19] a) F.-X. Felpin, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, E. Fouquet, O. Ibarguren, J. Laudien, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5191–5204; b) E. W. Werner, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9692–9695; c) K. Kanagaraj, K. Pitchumani, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14425–14431.
- [20] a) C. D. McTiernan, S. P. Pitre, J. C. Scaiano, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4034–4039; b) C.-L. Sun, Y.-F. Gu, B. Wang, Z.-J. Shi, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10844–10847; c) E. Shirakawa, X. Zhang, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4671–4674; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4767–4770; d) M. Kojima, K. Oisaki, M. Kanai, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9718–9721.
- [21] C. F. Koelsch, A. G. White, *J. Org. Chem.* **1941**, *6*, 602–609.
- [22] N. Youhei, A. Kyohei, U. Hirokazu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18006–18007.

Eingegangen am 16. Februar 2016,
veränderte Fassung am 21. April 2016
Online veröffentlicht am 8. Juni 2016