

Carbohydroxylierungen

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201601656
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201601656

Thermisch induzierte Carbohydroxylierung von Styrolen mit Aryldiazoniumsalzen

Stephanie Kindt, Karina Wicht und Markus R. Heinrich*

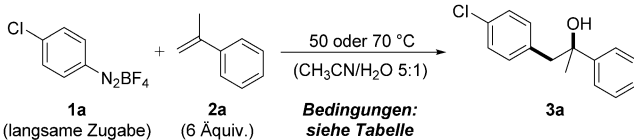
Abstract: Die radikalische Carbohydroxylierung von Styrolen mit Aryldiazoniumsalzen konnte unter milden thermischen Bedingungen durchgeführt werden. Ein breites Spektrum von Aryldiazoniumsalzen war einsetzbar, und das auf einem gemischt radikalisch-ionischen Mechanismus basierende Reaktionsprinzip ließ 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] Angeregt durch neue Carboaminierungsreaktionen^[9] untersuchten wir, ob basische Bedingungen, die bisher vorwiegend in

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

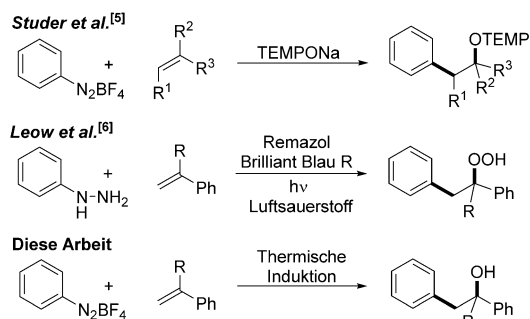
Die Ergebnisse einer Reihe von Optimierungsversuchen mit 4-Chlorphenyldiazoniumtetrafluorborat (**1a**) und α -Methylstyrol (**2a**) sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Um den Angriff von Arylradikalen auf noch nicht umgesetzte Diazoniumionen zu vermeiden, wurde die langsame Zugabe von

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen.



Nr.	Reaktionsbedingungen ^[a]	Ausb. 3a [%] ^[b]
1	Na ₂ CO ₃ , 50 °C	60
2	Na ₂ CO ₃ , 50 °C, unter Sauerstoff	56
3	Na ₂ CO ₃ , 70 °C	72
4	Na ₂ CO ₃ , 70 °C, 2a (3 Äquiv.)	61
5	Na ₂ CO ₃ , 70 °C, 2a (12 Äquiv.)	58
6	KOAc, 70 °C	85 (82) ^[c]
7	KOAc, CH ₃ CN/H ₂ 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 CH₃CN/H₂O (5:1, 4 mL) über 5 min zu einer Mischung der Base (1.5 mmol) und **2a** (3–12 mmol) in CH₃CN/H₂O (5:1, 5 mL) unter Luftsauerstoff. [b] Ausbeute bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit Dimethylterephthalat als internem Standard. [c] Ausbeute nach Reinigung durch Säulenchromatographie.



Schema 1. Meerwein-artige Carboxygenierungen.

[*] 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.

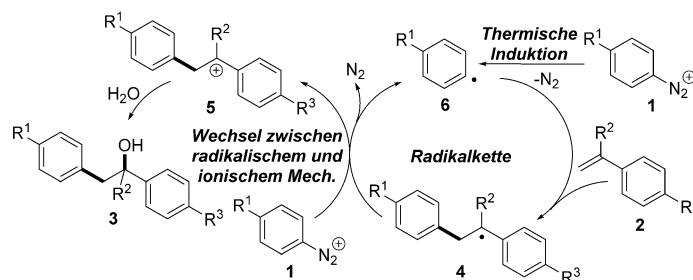
© 2016 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß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

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 Carboxygenierungen 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

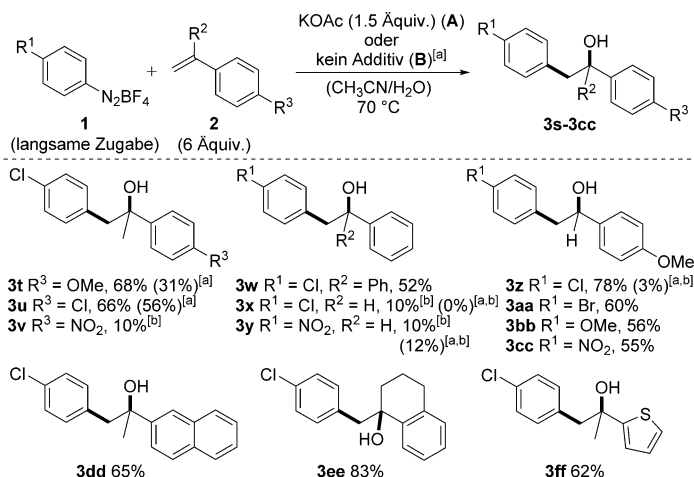
in Aryldiazotate bewirkt,^[11d] ergab niedrige Ausbeuten im Bereich von 16–41 % (siehe Hintergrundinformationen). Dies legt nahe, dass eine gewisse Menge freier Diazoniumionen für den gewünschten Reaktionsverlauf notwendig ist. Die in einem abschließenden Kontrollversuch in Abwesenheit einer Base erhaltene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

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 reagiert unter den Bedingungen **A** eher im Sinne einer nukleophilen aromatischen Substitution als über eine Radikalreaktion,^[12] sodass eine gute Ausbeute nur unter basenfreien Bedingungen **B** erreichbar war. Reaktionen unsubstituierter Phenyl Diazoniumionen, ähnlich der zum Alkohol **3k**, werden unter bestimmten Bedingungen durch Sondereffekte wie Aggregation erschwert.^[13] Die niedrige Ausbeute an **3i** kann durch den zugrundeliegenden Mechanismus erklärt werden (Schema 3). Mit dem donorsubstituierten 4-Methoxyphenyldiazoniumion (**1**, R¹ = OMe) versagt dabei die effektive Erhaltung der Radikalkette durch Oxidation des Radikals **4** zum Kation **5**.^[14] In einer Tandemreaktion aus Carboxyhydroxylierung 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).

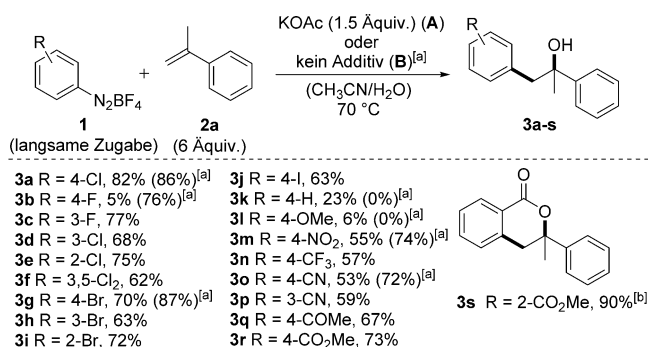
Der angenommene Wechsel von einem radikalischen zu einem ionischen Mechanismus (Schema 3),^[15] wobei essenziell ein Elektron als Katalysator fungiert, um ein neues Arylradikal **6** zu bilden,^[16] wurde durch weitere Resultate unter Variation des Styrols unterstützt (Schema 4). Substituenten, die zu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



Schema 3. Plausibler Reaktionsmechanismus.

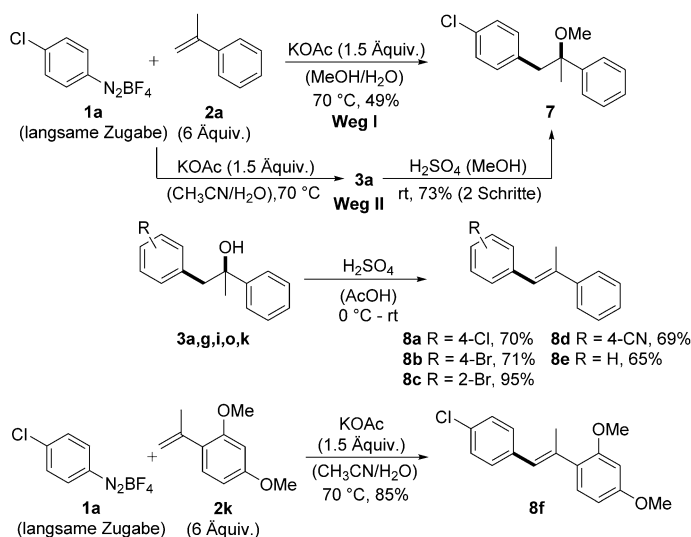


Schema 4. Carboxyhydroxylierung: Variation des Alkens. Allgemeine Vorschriften **A** und **B**: siehe experimenteller Teil. Ausbeute bestimmt nach Reinigung durch Säulenchromatographie. [a] Ausbeute unter basenfreien Bedingungen **B**. [b] Ausbeute bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.



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

sierung des Kations **5** führen, wie R³ = OMe (**3t**), R³ = Cl (**3u**) oder R² = Ph (**3w**), ermöglichen die Produktbildung. Im Unterschied dazu führen destabilisierende Substituenten wie R³ = NO₂ (**3v**) oder R² = H (**3x**) zu niedrigen Ausbeuten. Das Fehlen der Methylgruppe in R² wird dabei nicht durch ein reaktiveres Diazoniumion ausgeglichen (**3y**, R¹ = NO₂), jedoch durch einen Donorsubstituenten R³ (**3z–3cc**, R³ = OMe). Die Donorsubstitution (R³ = OMe) erlaubt dann sogar eine Reaktion des elektronenreichen 4-Methoxyphenyldiazoniumsalzes (R¹ = 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**, R³ = OMe) über ihre entsprechenden Kationen **5** zersetzen können. Säurestabile Alkohole **3**, wie sie in Schema 2 zusammengefasst sind, profitieren von den basenfreien 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 Kettentr\u00e4ger fungieren, waren bisher nur f\u00fcr Enolether, Enolester und einige aromatische Systeme bekannt.^[17] In verwandten Carboaminierungen von Styrolen nach K\u00f6nig et al.^[7e] wird zus\u00e4tzlich ein Photokatalysator ben\u00f6tigt.^[3d]

Eine Ausweitung des Reaktionsprinzips auf das Carboveretherungsprodukt **7**^[7f] war auf zwei Wegen m\u00f6glich. Entweder kann das Kosolvens Acetonitril durch Methanol (Weg I; Schema 5) ersetzt werden, oder man setzt den Alkohol **3a** mit katalytischen Mengen S\u00e4ure 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 \u00dcbergangsmetall-katalysierten^[19] und radikalischen Reaktionen ist,^[3d,20] konnte nach Optimierung durch Schwefels\u00e4ure in Essigs\u00e4ure erreicht werden.^[21] Ausgehend vom doppelt donorsubstituierten Styrol **2k** wurde das Stilben **8f** direkt unter den Bedingungen der Carbohydroxylierung erhalten.

Wir haben hier gezeigt, dass die Carbohydroxylierung von Styrolen \u00fcber 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, \u00fcber welche die Methode auf Carboveretherungen sowie auf die Synthese von Stilbenen ausgedehnt werden kann. Betrachtet man die vielf\u00e4ltigen Substitutionsmuster am Diazoniumion, so bietet diese Strategie eine wertvolle Alternative zu Reaktionen benzyliischer Organometallverbindungen mit Benzophenonen.^[22]

Experimentelles

Allgemeine Vorschriften **A** und **B** zur Carbohydroxylierung von Styrolen mit Aryldiazoniumtetrafluoroboraten: Eine auf 70 °C erw\u00e4rmte, ger\u00fchrte L\u00f6sung von Styrol **2** (6.00 mmol) und KOAc (147 mg, 1.50 mmol, nur f\u00fcr Bedingungen **A**, keine Basenzugabe unter den Bedingungen **B**) in CH₃CN/H₂O (5:1, 5 mL) wird \u00fcber

5 min tropfenweise mit einer L\u00f6sung des Aryldiazoniumtetrafluoroborats **1** (1.00 mmol) in CH₃CN/H₂O (5:1, 4 mL) versetzt. Nach weiterem R\u00fchren \u00fcber 10 min bei 70 °C wird die Reaktionsmischung mit Wasser (10 mL) verd\u00fcnt, auf Raumtemperatur abgek\u00fchlt und mit Diethylether (3 \u00d7 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit w\u00e4ssrigem Acetatpuffer (nur f\u00fcr Bedingungen **B**) und ges\u00e4ttigter w\u00e4ssriger Natriumchloridl\u00f6sung (30 mL) gewaschen und \u00fcber Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernung der L\u00f6sungsmittel unter vermindertem Druck erfolgt die Reinigung des Produkts mittels Chromatographie an Kiesegel.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) f\u00fcr finanzielle Unterst\u00fctzung sowie den Gutachtern f\u00fcr ihre wertvollen Kommentare.

Stichw\u00f6rter: Carbohydroxylierungen \u00b7 Diazoniumionen \u00b7 Meerwein-Arylierungen \u00b7 Radikalreaktionen \u00b7 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. Gans\u00e4uer, 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. Bl\u00fchel, M. P. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 89–95; b) P. Mastrolilli, 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. K\u00f6nig, *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. K\u00f6nig, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5334–5337; d) P. Schroll, D. Hari, B. K\u00f6nig, *Chem. Open* **2012**, *1*, 130–133; e) D. P. Hari, P. Schroll, B. K\u00f6nig, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2958–2961; f) C.-J. Yao, Q. Sun, N. Rastogi, B. K\u00f6nig, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2935–2938.
- [4] P. M. Gorbouvo, 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] \u00c4hnliche Radikalreaktionen: a) M. R. Heinrich, A. Wetzl, 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. H\u00f6fling, M. R. Heinrich, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1520–1532; e) D. Prasad Hari, T. Hering, B. K\u00f6nig, *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 Carboxygenierungen: 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