

Synthese von *meta*-Terphenyl-2,2''-diolen durch anodische C-C-Kreuzkupplungen

Sebastian Lips, Anton Wiebe, Bernd Elsler, Dieter Schollmeyer, Katrin M. Dyballa, Robert Franke und Siegfried R. Waldvogel*

Abstract: Die anodische C-C-Kreuzkupplung ist eine vielseitig einsetzbare Transformation, die eine gezielte Synthese von Biphenolen und arylierten Phenolen ermöglicht. Wir berichten über einen ebenfalls elektrosynthetischen, metallfreien Ansatz, der einen Zugang zu symmetrischen und nichtsymmetrischen *meta*-Terphenyl-2,2''-diolen in guten Ausbeuten und hoher Selektivität ermöglicht. Symmetrische Derivate können durch eine direkte Synthese in einer ungeteilten Zelle gewonnen werden, wohingegen nichtsymmetrische *meta*-Terphenyl-2,2''-diole zwei elektrochemische Stufen benötigen. Die milde Methode ist einfach durchzuführen und skalierbar. Außerdem konnte erstmalig eine breite Substratvariabilität aufgezeigt werden, die eine Vielzahl funktioneller Gruppen toleriert. Die erhaltenen Strukturen könnten als [OCO]³⁻-Pincerliganden genutzt werden.

Seit den ersten Publikationen, die sich mit der Synthese und Anwendung von Pincerliganden beschäftigten, ist das Interesse an diesen Verbindungen in den letzten vierzig Jahren stetig gestiegen.^[1] Dabei wurden ihre Eigenschaften als Liganden in katalytischen Reaktionen untersucht.^[2,3] Die dreizählige Koordination an Metalle führt zu hoch stabilen Komplexen,^[2,3] und eine zusätzliche Stabilisierung, die eine Verwendung unter drastischen Reaktionsbedingungen ermöglicht, erfolgt durch das Einbeziehen der Metall-Kohlenstoff-Bindung und der damit verbundenen Entstehung von Metallacyclen.^[2,3] Außerdem ermöglichen strukturelle Variationen von Substituenten am Liganden eine Kontrolle der Eigenschaften am Metallzentrum. Besonders interessant sind OCO-Pincerkomplexe, die strukturell auf *meta*-Terphenyl-2,2''-diolen basieren. Als Metalle können Cr,^[4-6] Mo,^[7,8] W,^[9-11] Ti,^[12,13] Zr,^[13,14] Ta,^[15] Sm^[16] und Yb^[17,18] genutzt

werden. Erfolgreiche Anwendungen der *meta*-Terphenyl-2,2''-diole als Pincerliganden wurde bereits für Sauerstoff-^[4] und Stickstoffübertragungsreaktionen,^[19] Polymerisation von Acetylenen^[9,11] und Olefinen,^[20] Alkenisomerisation,^[21] Nitren-^[22] und Carbengruppenübertragungen,^[23] O₂-^[5] und C-H-Aktivierung,^[24] Disulfidreduktionen^[25] und aerobe Oxidationen^[6] nachgewiesen. Sie können ebenfalls für die Synthese von Kronenethern,^[26] modernen Gassensoren, molekularen Schaltern^[3] und Photosensibilisatoren^[3] genutzt werden.

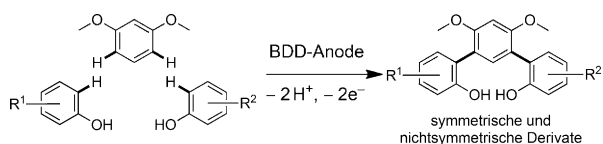
Üblicherweise benötigen die zur Synthese notwendigen Kupplungsreaktionen teure Übergangsmetalle, Abgangsfunktionalitäten oder große Mengen an Oxidationsmittel.^[27,28] Vor kurzem haben Kita et al. die Synthese eines *ortho*,*ortho*-diarylierten Phenols unter Nutzung einer Iod(III)-katalysierten Kupplung entwickelt.^[29] Kürti et al. beschrieben eine Synthese von Biphenolen durch [3,3]-sigmatrope Umlagerung eines Chinon- oder Iminochinonacetals mit Phenolen und Naphtholen.^[30] Jeganmohan et al. berichteten über eine oxidative Route zu nichtsymmetrischen Biphenolen.^[31] Die oxidative Kupplung von Kita et al. ermöglicht auch die Synthese von *para*-gekuppelten Biphenolen und von Biarylen auf Basis von Naphthalin- und Benzolderivaten.^[32,33] Die Synthese von *meta*-Terphenyl-2,2''-diolen ist durch die Notwendigkeit von mehrerer Kupplungsschritte wesentlich aufwendiger. Trotz erfolgreicher Arbeiten werden dennoch Abgangsgruppen und kostenintensive katalytische Systeme benötigt.^[27,28] Außerdem ist nur der Zugang zu symmetrischen *meta*-Terphenyl-2,2''-diolen in Ausbeuten bis zu 30 % möglich. Es ist nicht verwunderlich, dass die Synthese nichtsymmetrischer Derivate noch herausfordernder sein wird. Dadurch ist eine Methode, die einen besseren Zugang zu diesen Produkten ermöglicht, äußerst wünschenswert.

Bereits bekannt ist, dass Arylierungen von Phenolen auch durch anodische Kreuzkupplungen gelingen.^[34] Solche Kupplungen sind allerdings herausfordernde Umsetzungen, da durch Nebenreaktionen oft komplexe Produktgemische entstehen.^[35,36] Um dieses Problem zu umgehen, entwickelten Yoshida et al. die „Cation-pool“-Methode und damit einen elektroorganischen Zugang zu Biarylen.^[37] Unsere Gruppe zeigte, dass anodische Kreuzkupplungen die Synthese von 2,2'-Biphenolen und Phenol-Arenen ermöglicht.^[38,39] Sie sind leicht zu skalieren,^[40,41] und die Reaktion kann durch An- und Abschalten des Stromes kontrolliert werden. Die Möglichkeit, Lösungsmittel und im Überschuss eingesetzte Ausgangsverbindungen zurückzugewinnen, macht die Methode unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten zusätzlich interessant.^[42,43]

Wir berichten nun über eine Synthese symmetrischer und nichtsymmetrischer *meta*-Terphenyl-2,2''-diole, die ohne

[*] S. Lips, A. Wiebe, Dr. B. Elsler, Dr. D. Schollmeyer, Prof. Dr. S. R. Waldvogel
Institut für Organische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: waldvogel@uni-mainz.de
A. Wiebe, Prof. Dr. S. R. Waldvogel
Max Planck Graduate Center
Staudinger-Weg 9, 55128 Mainz (Deutschland)
Dr. K. M. Dyballa, Prof. Dr. R. Franke
Evonik Performance Materials GmbH
Paul-Baumann-Straße 1, 45772 Marl (Deutschland)
Prof. Dr. R. Franke
Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)

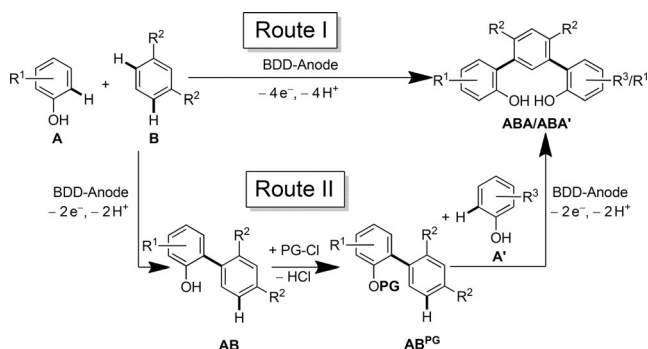
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605865> zu finden.



Schema 1. Allgemeine elektroorganische Synthese von *meta*-Terphenyl-2,2''-diolen.

Einsatz von Abgangsfunktionalitäten oder Oxidationsmitteln auskommt. Wie in Schema 1 gezeigt, sind die Dirole über eine doppelte anodische Oxidation von zwei Phenolen und einem Aren zugänglich. Für die anodische Kupplung nutzen wir die leistungsfähige Kombination aus bordotiertem Diamant (BDD) als Elektrodenmaterial und 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol (HFIP), die ebenfalls für die Synthese der Biphenole und den Phenol-Arenen eingesetzt wurde.^[38,39] Die Verwendung von HFIP ergibt insbesondere einen starken Stabilisierungseffekt auf die entstehenden Radikale. Außerdem ist HFIP hoch stabil bei Elektrolysen,^[44] und es entkoppelt die Nukleophilie vom Oxidationspotential der beteiligten Verbindungen.^[45] Zusätzlich kann es sehr leicht destillativ zurückgewonnen werden.

Für die Synthese der *meta*-Terphenyl-2,2''-dirole wurden zwei allgemeine Syntheserouten entwickelt (Schema 2).



Schema 2. Anodische Syntheserouten zu symmetrischen und nicht-symmetrischen *meta*-Terphenyl-2,2''-diolen. PG = Schutzgruppe.

Route **I** ermöglicht den direkten Zugang zu symmetrischen *meta*-Terphenyl-2,2''-diolen. Dabei werden Phenol **A** und Aren **B** in einer elektroorganischen Eintopfsynthese gekuppelt. Route **II** wurde für die Synthese nichtsymmetrischer *meta*-Terphenyl-2,2''-dirole entwickelt, bei der in einer ersten elektrochemischen Kreuzkupplung ein Phenol-Aren **AB** synthetisiert und dann isoliert wird. Anschließend erfolgt die Einführung einer Schutzgruppe (zu **AB^{PG}**), die für eine erfolgreiche Kreuzkupplung entscheidend ist. Anfängliche Kupplungsversuche, bei denen das ungeschützte Phenol-Aren **AB** verwendet wurde, führten zu moderaten Ausbeuten (maximal 17 %). Wir vermuten, dass das ungeschützte System mehrere Nebenreaktionen, insbesondere Überoxidationen, eingeht, die durch die Schutzgruppeneinführung umgangen werden können. Das geschützte Phenol-Aren **AB^{PG}** wird dann für die zweite Kreuzkupplung mit einem anderem Phenol **A'** eingesetzt, die zum gewünschten Zielmolekül

führt. Um den nukleophilen Angriff von **AB^{PG}** an das Phenoxylradikal von **A'** zu begünstigen, wird das geschützte Phenol-Aren im 2.5- bis 3.0-fachen molaren Überschuss eingesetzt. Außerdem können dadurch zusätzlich Nebenreaktionen und die unkontrollierte Entstehung von Oligomeren verringert werden. Detailliertere Aspekte zum postulierten Mechanismus sind in den Hintergrundinformationen nachzulesen.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der direkten Synthese der symmetrischen Produkte. Wie sich gezeigt hat, eignen sich für die Synthese der symmetrischen Produkte insbesondere Phenole mit Alkylgruppen, wie Methyl oder *tert*-Butyl, oder elektronenschiebende Methoxygruppen in den Positionen 2 oder 4. Entsprechend kann die Synthese der symmetrischen Produkte in einer Eintopfsynthese, mit der zusätzlichen Option, nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen zurückzugewinnen, sehr einfach durchgeführt werden. Insbesondere beim Vergleich mit den erwähnten konventionellen Synthesen,^[27,28] bei denen die Einführung von Schutz- und Abgangsgruppen am Phenol notwendig ist, wird die Konkurrenzfähigkeit dieser Route hinsichtlich Ausbeute, Aufwand und Nachhaltigkeit deutlich.

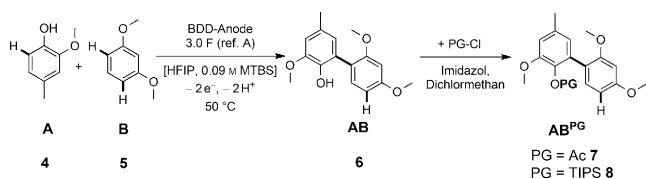
Tabelle 1: Hergestellte symmetrische *meta*-Terphenyl-2,2''-dirole.^[a]

Nr.	Produkt	Zugeführte Ladung	Ausbeute ^[b]
1		4.0 F	38 %
2		4.0 F	41 %
3		3.5 F	28 %

[a] Elektrolysebedingungen: 50 °C, Stromdichte ($j = 2.8 \text{ mA cm}^{-2}$), BDD-Anode, Nickelnetz-Kathode, ungeteilte Zelle, Lösungsmittel: 33 mL HFIP, 1.02 g Methyltributylammonium-Methylsulfat [b] Ausbeute der isolierten Produkte.

Voraussetzung für die Synthese nichtsymmetrischer Produkte ist die Synthese eines arylierten Phenols, das durch einen einfachen Aufarbeitungsprozess in zufriedenstellender Ausbeute isolierbar ist. Hierfür eignet sich das Phenol-Aren-System, das durch die anodische Kreuzkupplung von 4-Methylguajakol und 1,3-Dimethoxybenzol zugänglich ist. Das Produkt ist durch Aufarbeitung mittels Kurzwegdestillation mit einer akzeptablen Ausbeute von 29 % isolierbar. Dabei können die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen und das Lösungsmittel vollständig zurückgewonnen werden. Die Elektrolyse kann in einer einfachen Becherglaszelle mit einem Stapel aus zehn BDD-Elektroden galvanostatisch durchgeführt werden (siehe Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen).

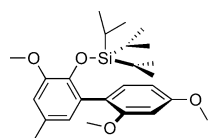
Der nächste Schritt bestand nun in der Etablierung einer Schutzgruppe, die die gewählten elektrochemischen Parameter toleriert und dabei keine Abspaltungstendenzen aufweist. Erste Versuche wurden mit Schutzgruppen auf Basis von Silylethern durchgeführt (Schema 3). Diese können üb-



Schema 3. Synthese des Phenol-Arens mit anschließender Schutzgruppeneinführung.

licherweise unter milden Bedingungen in quantitativen Ausbeuten erhalten werden und zeigen eine ausreichende Stabilität an der Anode während der Elektrolyse.^[46] Gemäß unserer Erfahrungen bei der Synthese der teilgeschützten nichtsymmetrischen Biphenole, wurden die besten Ergebnisse bei Verwendung der TIPS-

Gruppe gefunden.^[47] Diese Gruppe fungiert als sterisch anspruchsvolle und unpolare Struktureinheit, die zu einer Verdrillung der entstandenen Biarylachse führt, wodurch beide π -Systeme nicht in Konjugation stehen und deshalb elektronenziehend wirken (Schema 4).^[47]



Schema 4. Geschütztes Phenol-Aren mit sterisch anspruchsvoller TIPS-Gruppe.

Ein anderer Punkt, der berücksichtigt werden muss, ist die gute Solvata-tion des geschützten Phenol-Arens in HFIP, bedingt durch die elektronenschiebenden Methoxygruppen.^[47,48] Die dadurch verringerte Nukleophilie verhindert Kupplungsreaktionen als potenzielle Folgereaktionen.

Um möglichst schnell und materialsparend geeignete Elektrolysebedingungen und Kupplungspartner zu finden, wurde eine Reihe von Screeningexperimenten durchgeführt.^[49] Die Entstehung gewünschter Kreuzkupplungsprodukte wurde anschließend mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie überprüft. Alle elektrochemischen Umsetzungen geeigneter Kupplungspartner wurden dann in einer ungeteilten Zelle mit BDD-Anode und einer Nickelnetz-Kathode durchgeführt (siehe Abbildung S1). Als Elektrolyt wurde 0.09 M Methyltributylammonium-Methylsulfat (MTBS) in HFIP verwendet.

Beim Einsatz des TIPS-geschützten Phenol-Aren-Systems **8** wurden die beiden Produkte **9** und **10** erhalten. Wir waren überrascht zu sehen, dass die Schutzgruppe bei der Elektrolyse zwar nicht vom Phenol-Aren **8**, aber vollständig vom gewünschten Produkt abgespalten wird, sobald dieses entstanden ist. Das Produkt **10** wurde zum Vergleich unter Verwendung des ungeschützten Phenol-Arens **6** synthetisiert. Dabei wurde eine deutlich geringere Ausbeute von 17 % erhalten. Entsprechend konnte durch die Schutzgruppenetablierung eine Ausbeutesteigerung von 250 % erreicht werden. Produkt **10** wurde nach demselben Prinzip mit einer Ausbeute

von 43 % isoliert. Da die Einführung der TIPS-Gruppe als wenig nachhaltig und kostenintensiv angesehen werden muss, wurden Screeningversuche zu weiteren Schutzgruppen durchgeführt. Dabei führte insbesondere die Einführung eines Essigsäureesters zu vielversprechenden Ergebnissen. Entsprechend wurden nun die nichtsymmetrische Produkte **11**, **12**, **13**, **14** und **15** isoliert (Tabelle 2). Zum Vergleich wurde

Tabelle 2: Hergestellte nichtsymmetrische *meta*-Terphenyl-2,2''-diole.^[a]

Nr.	Bed. ^[b]	Produkt	Ausbeute ^[c]
1	I		40 %
2	I		43 %
3	II		65 %
4	II		63 %
5	II		21 %
6	II		84 %
7	II		16 %

[a] Elektrolysebedingungen: 50 °C, Stromdichte ($j = 2.8 \text{ mA cm}^{-2}$), BDD-Anode, Nickelnetz-Kathode, ungeteilte Zelle, Lösungsmittel: 33 mL HFIP, 1.02 g Methyltributylammonium-Methylsulfat. [b] $Q = znF$, PG; I: 2.0 F (**A**), **AB**^{TIPS}, 3.0 Äquiv.; II: 2.2 F (**A**), **AB**^{Ac}, 2.5 Äquiv. [c] Ausbeute der isolierten Produkte.

Produkt **9** erneut unter Verwendung des acetylgeschützten Phenol-Arens **7** synthetisiert, wodurch eine Ausbeutesteigerung von 25 % mit der kostengünstigeren Schutzgruppe erreicht werden konnte. Außerdem wurde die Menge des geschützten Phenol-Arens von 3.0 Äquivalenten **8** auf 2.5 Äquivalente **7** verringert, wobei keine Verminderung der Ausbeute festgestellt wurde. Die zugeführte Ladungsmenge wurde ebenfalls von 2.0 F auf 2.2 F optimiert.

Die höchste Ausbeute von 84 % wurde bei Verwendung von 2,3,4-Trimethoxyphenol erhalten. Ähnlich wie bei den symmetrischen Produkten konnten Phenole mit Alkyl- oder elektronenschiebenden Gruppen in den Positionen 2 oder 4 als geeignete Kupplungspartner identifiziert werden. Insbesondere Substrate mit *tert*-Butylgruppen erwiesen sich als brauchbar, welche für eine spätere Anwendung in der Katalyse entscheidend sind. In geringeren Ausbeuten konnten auch Phenole mit Chlor- oder Bromsubstituenten in Position 2 gekuppelt werden. Speziell Bromsubstituenten in Position 2 ermöglichen durch beispielsweise klassische Kreuzkupplungen die Nutzung des acetylgeschützten Phenol-Arens **7** können durch die Erhöhung des Oxidationspotentials erklärt werden (siehe die Hintergrundinformationen). Gemäß unseres postulierten Mechanismus ist es wichtig, dass im ersten Schritt die Oxidation des Phenols und dadurch die Entstehung des Phenoxyradikals stattfindet. Erst dann soll der nukleophile Angriff der Phenol-Aren-Spezies erfolgen. Zyklovoltammetrische Messungen zeigen, dass das Oxidationspotential des ungeschützten Phenol-Arens ähnlich dem vieler Phenole ist, sodass deren vorangige Oxidation nicht sichergestellt ist. Möglich wird dies durch das erhöhte Oxidationspotential des acetylgeschützten Phenol-Arens.

Wir haben eine innovative Synthese für symmetrische und nichtsymmetrische *meta*-Terphenyl-2,2''-diole über elektrochemische C-C-Kreuzkupplungen entwickelt. Durch die Verwendung unterschiedlich substituierter Phenole wurden neue Verbindungen mit einer breiten Strukturvariabilität erzeugt. Deutlich verbesserte Ausbeuten konnten durch die Einführung von Schutzgruppen erreicht werden, die entweder zur Verdrillung des Biaryls oder zu einer Erhöhung des Oxidationspotentials führen. Symmetrische Produkte können einfach und direkt in guten Ausbeuten synthetisiert werden, während die Synthese der nichtsymmetrischen Produkte zwei Kupplungsschritte benötigt. Vorteilhaft ist ebenfalls die Möglichkeit, dass Lösungsmittel und nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen zurückgewonnen werden können. Durch diese innovativen und nachhaltigen Eigenschaften kann die Methode unter dem Begriff der grünen Chemie eingeordnet werden.

Danksagung

S.R.W. dankt der DFG (Wa1278/14-1) für die Unterstützung. A.W. dankt dem Max Planck Graduate Center für die Gewährung eines Stipendiums.

Stichwörter: C-C-Kreuzkupplung · Elektrochemie · *meta*-Terphenylverbindungen · OCO-Pincerliganden · Schutzgruppen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10872–10876
Angew. Chem. **2016**, *128*, 11031–11035

- [1] a) C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024; b) G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 250–252; c) G. van

- Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 233–245; d) C. S. Creaser, W. C. Kaska, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, L325.
- [2] a) J. Choi, A. H. Roy, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761–1779; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; c) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610–641; d) A. R. Dick, M. S. Sanford, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2439–2463; e) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792.
- [3] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866–3898.
- [4] M. E. O'Reilly, T. J. Del Castillo, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2237–2246.
- [5] M. E. O'Reilly, T. J. Del Castillo, J. M. Falkowski, V. Ramachandran, M. Pati, M. C. Correia, K. A. Abboud, N. S. Dalal, D. E. Richardson, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13661–13673.
- [6] M. E. O'Reilly, J. M. Falkowski, V. Ramachandran, M. Pati, K. A. Abboud, N. S. Dalal, T. G. Gray, A. S. Veige, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10901–10903.
- [7] M. T. Jan, S. Sarkar, S. Kuppaswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4079–4089.
- [8] S. Sarkar, A. R. Carlson, M. K. Veige, J. M. Falkowski, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1116–1117.
- [9] S. Sarkar, K. P. McGowan, S. Kuppaswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4509–4512.
- [10] S. Kuppaswamy, A. J. Peloquin, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Organometallics* **2010**, *29*, 4227–4233.
- [11] K. P. McGowan, M. E. O'Reilly, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1145–1155.
- [12] S. R. Golisz, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2010**, *29*, 5026–5032.
- [13] S. R. Golisz, J. E. Bercaw, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8751–8762.
- [14] S. Kuppaswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Organometallics* **2010**, *29*, 6711–6722.
- [15] T. Agapie, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2007**, *26*, 2957–2959.
- [16] G. W. Rabe, M. Zhang-Presse, F. A. Riederer, J. A. Golen, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7587–7592.
- [17] G. W. Rabe, M. Zhang-Presse, F. A. Riederer, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3527–3533.
- [18] G. W. Rabe, C. D. Bérubé, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4780–4784.
- [19] S. Sarkar, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16128–16129.
- [20] K. P. McGowan, A. S. Veige, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *711*, 10–14.
- [21] K. P. McGowan, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Organometallics* **2011**, *30*, 4949–4957.
- [22] A. F. Heyduk, R. A. Zarkesh, A. I. Nguyen, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9849–9863.
- [23] R. A. Zarkesh, A. F. Heyduk, *Organometallics* **2009**, *28*, 6629–6631.
- [24] M. E. O'Reilly, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11185–11195.
- [25] J. L. Wong, R. H. Sanchez, J. G. Logan, R. A. Zarkesh, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1906–1910.
- [26] R. S. Grewal, H. Hart, T. K. Vinod, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2721–2726.
- [27] M. M. Gruza, J.-C. Chambron, E. Espinosa, E. Aubert, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6318–6827.
- [28] M. E. O'Reilly, S. S. Nadif, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Organometallics* **2014**, *33*, 836–839.
- [29] K. Morimoto, K. Sakamoto, T. Ohshika, T. Dohi, Y. Kita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3652–3656; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3716–3720.

- [30] H. Gao, Q.-L. Xu, C. Keene, M. Yousufuddin, D. H. Ess, L. Kürti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 566–571; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 576–581.
- [31] Y. M. Nagnath, M. Jeganmohan, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3042–3045.
- [32] K. Morimoto, K. Sakamoto, Y. Ohnishi, T. Miyamoto, M. Ito, T. Dohi, Y. Kita, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8726–8731.
- [33] T. Dohi, M. Ito, I. Itani, N. Yamaoka, K. Morimoto, H. Fujioka, Y. Kita, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6208–6211.
- [34] S. R. Waldvogel, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *81*, 1055–1063.
- [35] a) J. Barjau, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1415–1419; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1451–1455; b) J. Barjau, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Synthesis* **2011**, 2054–2061; c) J. Barjau, J. Fleischhauer, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14785–14791; d) J. Barjau, P. Königs, O. Kataeva, S. R. Waldvogel, *Synlett* **2008**, 2309–2311; e) I. M. Malkowsky, C. E. Rommel, K. Wedeking, R. Fröhlich, K. Bergander, M. Nieger, C. Quaiser, U. Griesbach, H. Pütter, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 241–245.
- [36] a) A. Kirste, S. Hayashi, G. Schnakenburg, I. M. Malkowsky, F. Stecker, A. Fischer, T. Fuchigami, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14164–14169; b) I. M. Malkowsky, U. Griesbach, H. Pütter, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7482–7488.
- [37] T. Morofuji, A. Shimizu, J.-i. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7259–7262; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7371–7374.
- [38] A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 971–975; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 983–987.
- [39] B. Elsler, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5210–5213; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5311–5314.
- [40] H. Lund, O. Hammerich in *Organic Electrochemistry*, 4. Aufl, Marcel Dekker, New York, **2000**, S. 1259–1309.
- [41] E. Steckhan in *Electrochemistry III*, Bd. 148 von *Topics in Current Chemistry*, Springer, Heidelberg, **1988**, S. 1–95.
- [42] E. Steckhan, T. Arns, W. R. Heinemann, G. Hilt, D. Hoormann, J. Jörissen, L. Kröner, B. Lewall, H. Pütter, *Chemosphere* **2001**, *43*, 63–73.
- [43] E. J. Horn, B. R. Rosen, P. S. Baran, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 302–308.
- [44] a) L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1735; b) M. Lucarini, V. Mugnaini, G. F. Pedulli, M. Guerra, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8318–8329.
- [45] B. Elsler, A. Wiebe, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12321–12325.
- [46] a) D. S. Mortensen, S. M. Perrin-Ninkovic, R. Harris, B. G. S. Lee, G. Shevlin, M. Hickman, G. Khambatta, R. R. Bisonette, K. E. Fultz, S. Sankar, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 6793–6799; b) P. Magnus, K. D. Marks, A. Meis, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 3872–3877; c) A. Kamal, S. R. Vangala, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 4442–4448; d) E. M. Phillips, T. Mesganaw, A. Patel, S. Duttwyler, B. Q. Mercado, K. N. Houk, J. A. Ellman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12044–12048; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12212–12216.
- [47] A. Wiebe, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, DOI: 10.1002/anie.201604321R1; *Angew. Chem.* **2016**, DOI: 10.1002/ange.201604321R1.
- [48] M. Schubert, P. Franzmann, A. Wünsche von Leupoldt, K. Koszinowski, K. Heinze, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1156–1159; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1168–1172.
- [49] C. Gütz, B. Klöckner, S. R. Waldvogel, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 26–32.

Eingegangen am 17. Juni 2016

Online veröffentlicht am 4. August 2016