

Heterocyclensynthese

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201600961
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201600961

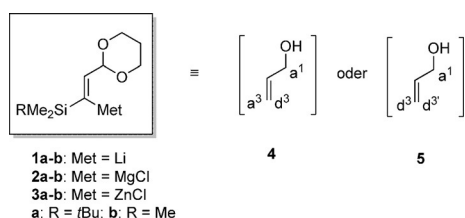
Polyfunktionelle Lithium-, Magnesium- und Zinkalkenyl-Reagentien als Grundbausteine für die Synthese komplexer Heterocyclen

Zhi-Liang Shen⁺, Vasudevan Dhayalan⁺, Andreas D. Benischke⁺, Robert Greiner,
Konstantin Karaghiosoff, Peter Mayer und Paul Knochel*

Professor Manfred Heuschmann gewidmet

Abstract: Neue konjunktive β -silylierte organometallische Li-, Mg- und Zn-Reagentien wurden hergestellt und für den Aufbau einer Vielzahl von polyfunktionalisierten 5-, 6- und 7-gliedrigen Heterocyclen wie Furane, Pyrrole, Chinoline, Benzo[b]thieno[2,3-b]pyridin, Naphthyridine, kondensierte Pyrazole und 2,3-Dihydrobenzo[c]azepine verwendet. Die endständige Silylgruppe konnte in den meisten Heterocyclenklassen in neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen umgewandelt werden.

Polyfunktionelle metallorganische Reagentien^[1] der Hauptgruppenelemente Lithium,^[2] Magnesium^[3] und Zink^[4] fanden bisher vielseitige synthetische Anwendungen. Die Anwesenheit elektrophiler funktioneller Gruppen in unmittelbarer Nähe zu einer reaktiven Kohlenstoff-Metall-Bindung eröffnet zahlreiche Möglichkeiten für die Durchführung von Cyclisierungen und ermöglicht somit den Aufbau neuer Heterocyclen, welche für die pharmazeutische und agrochemische Industrie von großem Interesse sind.^[5] Im Folgenden berichten wir über die Synthese neuer konjunktiver Reagentien **1–3** (Met = Li, MgCl, ZnCl).^[6] Diese β -metallierten, β -silylierten ungesättigten Acetale bieten einen Zugang zu wichtigen funktionalisierten 5-, 6- und 7-gliedrigen Heterocyclen und stellen die synthetischen Äquivalente der zwei allylischen konjunktiven Synthons^[8] **4** und **5** dar (Schema 1).



Schema 1. Die konjunktiven Reagentien **1–3** (Met = Li, MgCl und ZnCl).

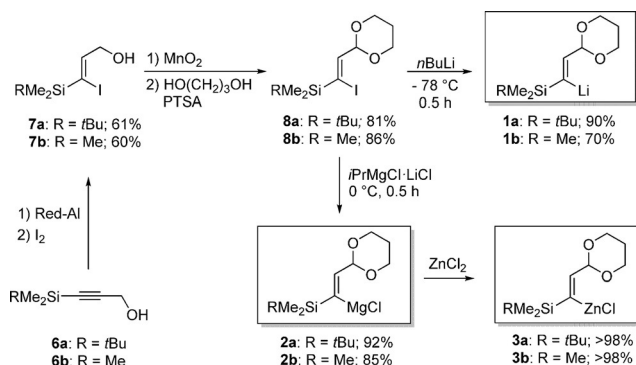
[*] Dr. Z.-L. Shen,^[+] Dr. V. Dhayalan,^[+] M. Sc. A. D. Benischke,^[+] M. Sc. R. Greiner, Prof. Dr. K. Karaghiosoff, Dr. P. Mayer, Prof. Dr. P. Knochel
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13, Haus F, 81377 München (Deutschland)
E-Mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201600961> zu finden.

Diese Reagentien kombinieren eine elektrophile Acetalfunktion mit zwei 1,1-bimetallischen^[9] nukleophilen Einheiten von gut differenzierter Reaktivität. Des Weiteren kann die Silylgruppe in mehreren Fällen in neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen überführt werden.

Als erstes wurden die Trialkylsilyl-substituierten^[10] propargylischen Alkohole (**6a–b**) mit Natrium-bis(2-methoxyethoxy)aluminiumdihydrid (Red-Al)^[11] hydroaluminiert, und eine darauffolgende Iodolyse lieferte die Z-allylischen Alkohole **7a–b** in 60–61 % Gesamtausbeute (Schema 2). Nach

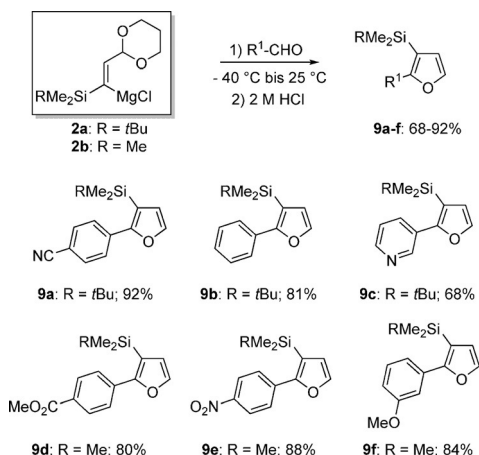


Schema 2. Synthese der Acetal-haltigen metallorganischen Reagentien **1–3** ausgehend von den Trialkylsilyl-substituierten propargylischen Alkoholen **6a–b**.

Oxidation^[12] mit MnO₂ und standardmäßiger Acetalbildung^[13] wurden die Z-Alkenyliodide **8a–b** in Ausbeuten von 81–86 % erhalten. Die Reaktion von **8a–b** mit nBuLi (1.1 Äquiv., THF, –78 °C, 0.5 h) ergab die erwarteten Lithiumreagentien **1a–b** in 70–90 %. Die Reaktion von **8a–b** mit iPrMgCl·LiCl^[14] (1.2 Äquiv., THF, 0 °C, 0.5 h) ergaben die entsprechenden Magnesiumreagentien **2a–b** in Ausbeuten von 85–92 %. Weitere Transmetallierung von **2a–b** mit ZnCl₂ führte zu den Alkenylzink-Reagentien **3a–b** in > 98 % Ausbeute.^[15] Mit diesen sechs zur Verfügung stehenden alkenylmetallischen Reagentien **1a/b–3a/b** haben wir eine Reihe nützlicher Heterocyclen hergestellt.

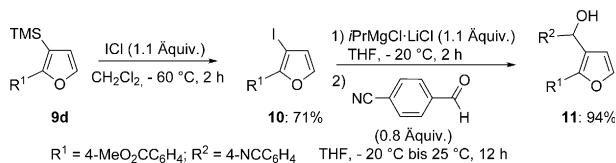
Um unser Konzept zu testen, haben wir einige 1,2-disubstituierte Furane und Pyrrole hergestellt. Dementsprechend beobachteten wir eine spontane Cyclisierung nachdem die Alkenylmagnesium-Reagentien (**2a–b**) mit einer Vielzahl an Aryl- und Heteroarylaldehyden, welche entweder elektron-schiebende oder elektronenziehende Substituenten trugen,

umgesetzt wurden. Nach abschließender saurer Deacetalisierung wurde eine Auswahl an 1,2-disubstituierten Furanen^[16] **9a–f** in Ausbeuten von 68–92 % erhalten (Schema 3).



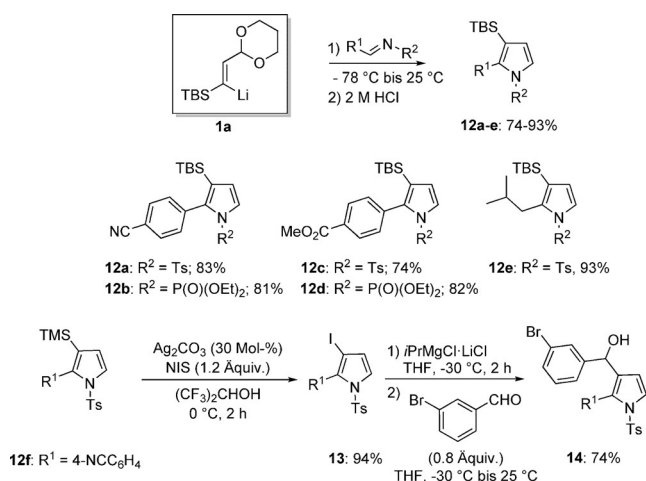
Schema 3. Herstellung der Furane **9a–f** mithilfe der alkenylmetallischen Reagentien **2a–b**.

Zudem konnte die in Verbindung **9d** vorhandene TMS-Gruppe (TMS = SiMe₃) durch eine Reaktion mit ICl problemlos in das gewünschte 3-Iodfuran (**10**) in 71 % Ausbeute umgewandelt werden. Nach einem I/Mg-Austausch mit *i*PrMgCl·LiCl^[14] und dem dadurch intermediär entstehenden Grignard-Reagens wurde nach Zugabe eines zweiten Aldehyds das hydroxyarylierte Produkt **11** in 94 % Ausbeute erhalten (Schema 4).



Schema 4. Umwandlung des 3-TMS-Furans (**9d**) zu 3-Iodfuran (**10**) und anschließender I/Mg-Austausch.

Des Weiteren konnte unsere Methode zur Synthese von Pyrrolen durch den Gebrauch des Li-konjugierten Reagens **1a** anstelle von **2a–b** erweitert werden.^[17] Folglich addiert das Alkenyllithium-Reagens **1a** an eine Reihe von *N*-Sulfonylaldiminen oder *N*-(Diethoxyphosphoryl)aldiminen bei -78 °C , was nach saurer Deacetalisierung und spontanem Ringschluss zu diversen 1,2-disubstituierten Pyrrolen (**12a–e**) in 74–93 % Ausbeute führt. Zusätzlich konnte das 3-TMS-Pyrrol **12f** (welches ausgehend von **1b** in 52 % Ausbeute hergestellt wurde)^[10] mittels *N*-Iodsuccinimid (NIS) und Ag₂CO₃ ((CF₃)₂CHOH, 0 °C, 2 h) in das gewünschte Iodid überführt werden.^[18] Nach einem I/Mg-Austausch und Addition an 3-Brombenzaldehyd wurde das Pyrrol **14** in 74 % Ausbeute erhalten (Schema 5). Ebenso erwiesen die Reagentien **1–3** vielseitigen Nutzen in der Synthese von anellierten 6-gliedrigen Heterocyclen wie Chinolinen, einem Benzo[*b*]thieno[2,3-*b*]pyridin und Naphthyridinen,^[19] welche

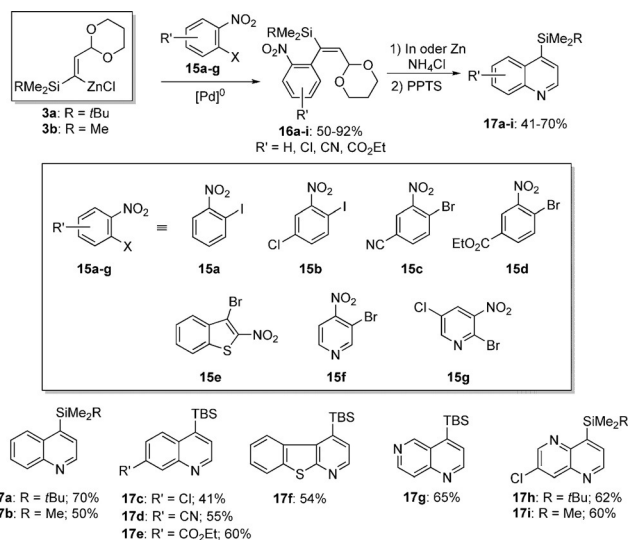


Schema 5. Herstellung der Pyrrole **12a–f** mithilfe der alkenylmetallischen Reagentien **1a–b** und weitere Funktionalisierung.

relevante Bausteine für pharmazeutische Anwendungen darstellen.^[20] Somit ergaben Pd-katalysierte Negishi-Kreuzkupplungen^[21] der Alkenylzink-Reagentien (**3a–b**) mit 1-Halogen-2-nitroarenen (**15a–g**) die entsprechenden alkenylierten Nitroarene von Typ **16**, welche nach Indium- oder Zink-vermittelter Reduktion^[22] und saurer Acetalspaltung die anellierten Pyridine **17a–i** in 41–70 % Ausbeute lieferten (Schema 6).

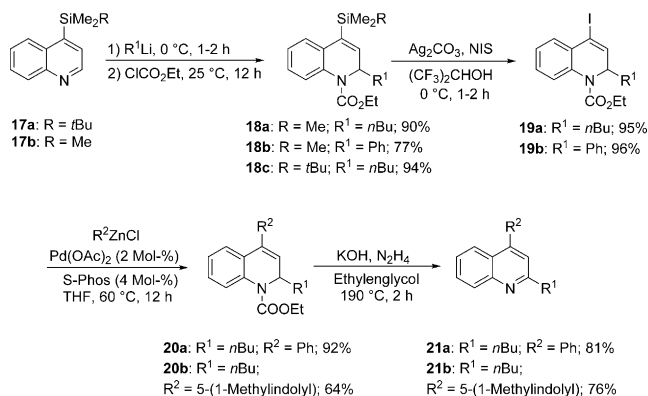
Die Verwendung von 3-Brom-2-nitrobenzo[*b*]thiophen oder Bromnitropyridinen als Kupplungsreagens ermöglichte einen direkten Zugang zum nützlichen Benzo[*b*]thieno[2,3-*b*]pyridin (**17f**) in 54 % Ausbeute und den 1,5- bzw. 1,6-Naphthyridinen (**17g–i**) in 60–65 % Ausbeute.^[23]

Die Durchführung eines I/Si-Austausches an den Chinolinen **17a–b** erwies sich sowohl am 4-TMS-substituierten als auch am 4-TBS-substituierten Chinolin aufgrund des elektronenarmen Charakters dieser heterocyclischen Ringsysteme



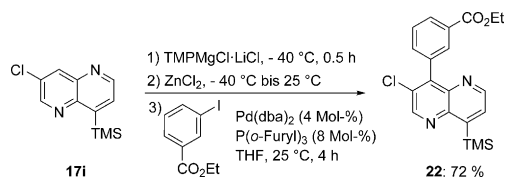
Schema 6. Pd-katalysierte Kreuzkupplungen der Alkenylzink-Reagentien **3a–b** mit 1-Halogen-2-nitroarenen **15a–g** zur Synthese der anellierten Pyridine **17a–i**.

me als schwierig. Dennoch führte die Dearomatisierung dieser N-Heterocyclen (**17a–b**) mittels 1,2-Addition einer Organolithiumspezies (*n*BuLi oder PhLi) und anschließender Reaktion mit ClCO₂Et zu den Alkenylsilanen (**18a–c**) in 77–94 % Ausbeute. Anschließende Iodierung von **18a–c** mit NIS und Ag₂CO₃^[18] lieferte die 4-Iod-Derivate (**19a–b**) in 95–96 % Ausbeute.^[10] Negishi Kreuzkupplung mit Phenylzinkchlorid oder 1-Methyl-1*H*-indol-5-ylzinkbromid ergab die erwünschten Kupplungsprodukte **20a–b** in 64–92 %. Rearomatisierung von **20a–b** mittels KOH/N₂H₄ in Ethylenglykol (190 °C, 2 h) führte zu den 2,4-difunktionalisierten Chinolinen **21a–b** in 76–81 % Ausbeute (Schema 7). Des Weiteren er-



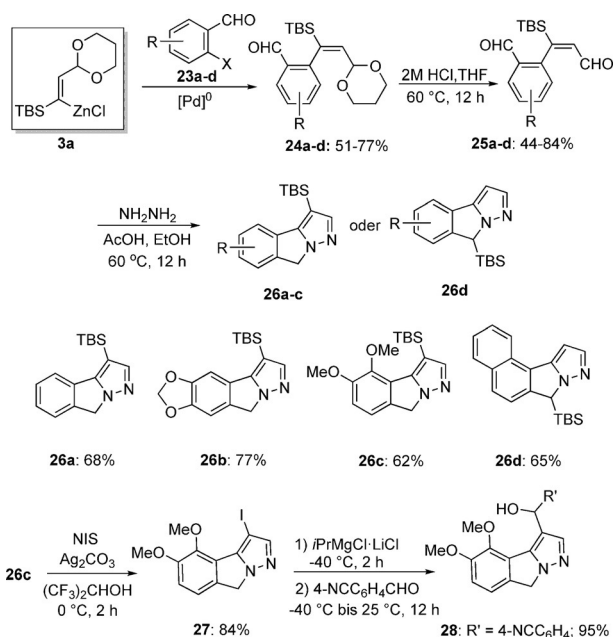
Scheme 7. I/Si-Austausch der Chinoline **17a–b**, Negishi-Kreuzkupplung und Rearomatisierung zur Herstellung der funktionalisierten Chinoline **21a–b**.

folgte eine direkte Metallierung des Naphthyridins **17i** mit TMPMgCl-LiCl (–40 °C, 0.5 h).^[24] Abschließende Negishi-Kreuzkupplung mit 3-Iodbenzoesäureethylester lieferte das 4-substituierte Naphthyridin **22** in 72 % Ausbeute (Schema 8).

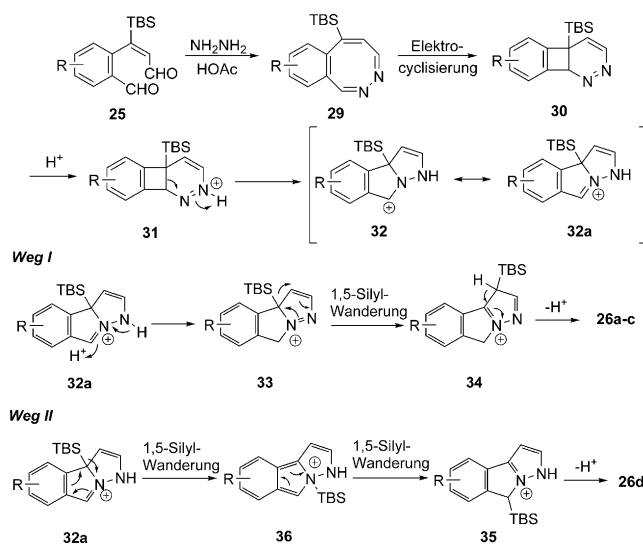


Scheme 8. Direkte Metallierung des 1,5-Naphthyridins **17i** und anschließende Negishi-Kreuzkupplung.

Das konjektive Reagens **3a** eignete sich auch für die Synthese neuartiger Heterocyclen. Folglich ergab die Kreuzkupplung von **3a** mit den 2-Halogenbenzaldehyden (**23a–d**) die polyfunktionalisierten Arene **24a–d** in 51–77 % Ausbeute. Nach saurer Hydrolyse wurden die 1,6-Dialdehyde (**25a–d**) in 44–84 % Ausbeute erhalten (Schema 9). Bemerkenswerterweise beobachteten wir eine spontane Cyclisierung der 1,6-Dialdehyde (**25a–c**) durch Zugabe von Hydrazin-Monohydrat in einer 1:4-Mischung von Essigsäure und Ethanol, welche zu den tricyclischen Pyrazolen **26a–c** in 62–77 % Ausbeute führte, anstatt zum zu erwartenden 8-gliedrigen Ringsystem von Typ **29** (Schema 10). Interessanterweise



Scheme 9. Synthese der fusionierten Pyrazole von Typ **26** mithilfe des konjektiven Reagens **3a** und weitere Funktionalisierung.



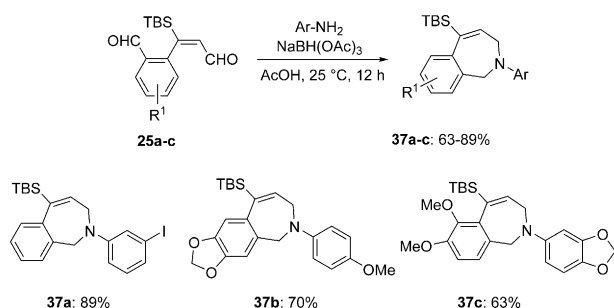
Scheme 10. Vorgeschlagener Mechanismus für die Entstehung der Heterocyclen **26**.

ergab diese Reaktion unter Verwendung des 1,6-Dialdehyds **25d** ein ähnliches Pyrazolgerüst **26d** in 65 % Ausbeute, in welchem die TBS-Gruppe formal von der Position am Pyrazolring zu einer benzyllischen Position gewandert ist. Die Strukturen von **26c–d** wurden mittels Einkristallstrukturanalyse zweifelsfrei bestätigt.^[23] Die C-Si-Bindung dieser fusionierten Pyrazole konnte ebenso leicht innerhalb von zwei Schritten in eine neue C-C-Bindung umgewandelt werden. So lieferte ein I/Si-Austausch von **26c** mittels NIS und Ag₂CO₃ das Iodid **27** in 84 % Ausbeute. Ein I/Mg-Austausch mit *i*PrMgCl-LiCl^[14] und anschließender 1,2-Addition an 4-Cyanobenzaldehyd führte zum Pyrazolderivat **28** in 95 % Ausbeute.

Ein vorläufiger Mechanismus für die Entstehung der Verbindungen **26** beinhaltet die eventuelle Bildung eines 8-gliedrigen Rings von Typ **29**, welcher eine Elektrocyclisierung zum tricyclischen Ringsystem **30** eingeht. Säurevermittelte Umlagerung von **30** ergibt das Iminiumintermediat **32a**, welches zur Bildung der Produkte **26a–c** oder **26d** führt (Schema 10).

Folglich geht das Iminiumion **32a** eine Protonenwanderung zur Zwischenstufe **33** ein, sodass nach einer 1,5-Silyl-Wanderung^[25] zunächst Intermediat **34** entsteht und nach Aromatisierung die gewünschten Produkte **26a–c** gebildet werden. Ist andererseits ein sperriger Substituent (anellierter Ring) im Intermediat **32a** vorhanden, wird durch die sterische Hinderung eine doppelte 1,5-Silyl-Wanderung begünstigt, welche über das Silylammoniumion **36** zum Intermediat **35** führt. Abschließend erhält man nach Protonenverlust das erwünschte Silylderivat **26d**.

Darüber hinaus konnten die 1,6-Dialdehyde **25a–c** ebenso in Benzo[c]azepin-Derivate von Typ **37** mittels doppelter reduktiver Aminierung^[26] überführt werden. Die Verwendung von NaBH(OAc)₃ und einem Anilin-Derivat lieferte die entsprechenden 2,3-Dihydrobenzo[c]azepine^[27] **37a–c** in 63–89% Ausbeute (Schema 11).



Schema 11. Reduktive Aminierung der 1,6-Dialdehyde (**25a–c**) für die Synthese der 7-gliedrigen N-Heterocyclen **37a–c**.

Zusammengefasst haben wir die Synthese neuer konjunktiver Li-, Mg- und Zn-Alkenylreagentien (**1–3**) beschrieben, welche zusätzlich eine endständige Aldehydfunktion und eine Silylgruppe für weitere Funktionalisierung beinhalten. Diese nützlichen Bausteine erlauben die Herstellung einer Vielzahl von wichtigen Heterocyclenklassen (darunter Furane, Pyrrole, Chinoline, ein Benzo[b]thieno[2,3-b]pyridin, ein 1,5-Naphthyridin und ein 1,6-Naphthyridin) und ebenso die Synthese von 2,3-Dihydrobenzo[c]azepinen und anellierten Pyrazolen. Zudem haben wir die Nützlichkeit einer Silylgruppe durch weiterführende Funktionalisierungen in mehreren Fällen aufgezeigt.

Danksagung

Wir danken dem ERC (European Research Council) für finanzielle Unterstützung, der BASF SE (Ludwigshafen) und der Rockwood Lithium GmbH (Hoechst) für die Bereitstellung von Chemikalien sowie Prof. Dr. M. Heuschmann für die hilfreichen Diskussionen.

Stichwörter: Konjunktive Reagentien · Lithium · Magnesium · N-Heterocyclen · Zink

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5332–5336
Angew. Chem. **2016**, *128*, 5418–5422

- [1] a) P. Knochel, *Handbook of Functionalized Organometallics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; b) B. Haag, M. Mosrin, H. Ila, V. Malakhov, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9794; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9968.
- [2] a) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879; b) M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256; c) Z. Rappoport, I. Marek, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Wiley, New York, **2004**; d) R. Chinchilla, C. Nájera, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2667; e) Z. Xi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1021; f) F. Foubelo, M. Yus, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2620; g) Z. Xi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1342; h) D. I. Coppi, A. Salomone, F. M. Perna, V. Capriati, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7532; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7650; i) R. Mansueto, V. Mallardo, F. M. Perna, A. Salomone, V. Capriati, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10160; j) V. Mallardo, R. Rizzi, F. C. Sassone, R. Mansueto, F. M. Perna, A. Salomone, V. Capriati, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8655; k) R. Luisi, V. Capriati, *Lithium Compounds in Organic Synthesis: From Fundamentals to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**; l) F. C. Sassone, F. M. Perna, A. Salomone, S. Florio, V. Capriati, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9459; m) E. J. Cochrane, L. A. Hassall, I. Coldham, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5964; n) F. M. Perna, A. Salomone, V. Capriati, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2016**, *118*, 91; o) J. D. Firth, P. O'Brien, L. Ferris, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 651.
- [3] a) P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4302; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4438; b) Z. Rappoport, I. Marek, *The Chemistry of Organomagnesium Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [4] a) T. Klatt, J. T. Markiewicz, C. Sämann, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4253; b) G. Dagousset, C. Francois, T. León, R. Blanc, E. Sansiaume-Dagousset, P. Knochel, *Synthesis* **2014**, *46*, 3133.
- [5] J. Alvarez-Builla, J. J. Vaquero, J. Barluenga, *Modern Heterocyclic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [6] a) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 453; b) B. M. Trost, D. M. T. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6429; c) B. M. Trost, J. E. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5680; d) D. Seebach, P. Knochel, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 261; e) B. D. Chandler, J. T. Roland, Y. Li, E. J. Sorensen, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2746; f) X. Jia, D. A. Petrone, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9870; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10008.
- [7] a) M. Lautens, P. H. M. Delanghe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *33*, 2448; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2557; b) S. E. Denmark, M. Xie, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7050; c) S. E. Denmark, J. H.-C. Liu, J. M. Muhuhi, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 201; d) S. A. Tymonko, R. C. Smith, A. Ambrosi, S. E. Denmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6192.
- [8] D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 239; *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 259.
- [9] I. Marek, J.-F. Normant, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3241.
- [10] Siehe Hintergrundinformationen.
- [11] a) J. R. Hwu, P. S. Furth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8834; b) K. D. Kim, P. A. Magriotis, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6137.
- [12] M. Shimizu, H. Okimura, N. Manabe, I. Hachiya, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 28.
- [13] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **2014**.
- [14] a) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396; b) L. Shi, Y. Chu, P. Kno-

- chel, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 202; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 208; c) L. Shi, Y. Chu, P. Knochel, H. Mayr, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3502; d) L. Shi, Y. Chu, P. Knochel, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2760.
- [15] Konzentrationsbestimmung mittels Iodolyse (Lit. [10]).
- [16] Ausgewählte Beispiele aus dem Gebiet der Furansynthese: a) X. L. Hou, H. Y. Cheung, T. Y. Hon, P. L. Kwan, T. H. Lo, S. Y. Tong, H. N. C. Wong, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1955; b) S. F. Kirsch, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2076; c) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180; d) T. J. Donohoe, J. F. Bower, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 3373; e) C. Winter, N. Krause, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1994; f) E. L. Fisher, S. M. Wilkerson-Hill, R. Sarpong, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9946; g) N. Kuhl, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8230; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8354; h) C. He, S. Guo, J. Ke, J. Hao, H. Xu, H. Chen, A. Lei, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5766; i) A. V. Gulevich, A. S. Dudnik, N. Chernyak, V. Gevorgyan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3084; j) J. J. Hirner, D. J. Faizi, S. A. Blum, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4740; k) T. Wang, S. Shi, M. M. Hansmann, E. Rettenmeier, M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3715; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3789.
- [17] Ausgewählte Beispiele aus dem Gebiet der Pyrrolsynthese: a) D. H. R. Barton, S. Z. Zard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1098; b) D. H. R. Barton, J. Kervogret, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7587; c) D. J. Gorin, N. R. Davis, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11260; d) C. Schmuck, D. Rupprecht, *Synthesis* **2007**, 3095; e) B. M. Trost, J.-P. Lumb, J. M. Azzarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 740; f) W. Geng, W.-X. Zhang, W. Hao, Z. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20230; g) T. S. A. Heugebaert, B. I. Roman, C. V. Stevens, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5626; h) M. Gao, C. He, H. Chen, R. Bai, B. Cheng, A. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6958; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7096; i) M. Zhang, X. Fang, H. Neumann, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11384; j) E. E. Schultz, R. Sarpong, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4696; k) Z. Shi, M. Suri, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4892; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4992; l) Y. Lian, T. Huber, K. D. Hesp, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 629; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 657; m) G.-Q. Chen, X.-N. Zhang, Y. Wei, X.-Y. Tang, M. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8492; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8632.
- [18] M. Sidera, A. M. Costa, J. Vilarrasa, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4934.
- [19] Übersichtsartikel über Chinoline und Naphthyridine: a) S. Madapa, A. Tusi, S. Batra, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1116; b) J. Marco-Contelles, E. Perez-Mayoral, A. Samadi, M. C. Carreiras, E. Soriano, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2652.
- [20] B. Schaefer, *Natural Products in the Chemical Industry*, Springer, Heidelberg, **2014**.
- [21] a) E.-i. Negishi, L. F. Valente, M. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3298; b) E.-i. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340; c) J. Nasielski, N. Hadei, G. Achonduh, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, A. Lough, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10844.
- [22] a) M. R. Pitts, J. R. Harrison, C. J. Moody, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, 955; b) R. J. Sundberg, W. J. Pitts, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3048.
- [23] CCDC 1057175 (**17f**), 1057174 (**17h**), 1057176 (**26c**) und 1057173 (**26d**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [24] a) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3024; b) C. J. Rohbogner, S. H. Wunderlich, G. C. Clososki, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **2009**, *11*, 1781; c) Z. Dong, G. C. Clososki, S. H. Wunderlich, A. Unsinn, J. Li, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 457.
- [25] a) M. Kira, T. Iwamoto, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Bd. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2003**, Kap. 16, S. 853–948; b) J. Ohshita, J. Morioka, H. Kawamoto, H. Kobayashi, A. Kunai, A. Naka, *Organometallics* **2008**, *27*, 5423.
- [26] A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C. A. Maryanoff, R. D. Shah, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3849.
- [27] a) Z. Dong, C.-H. Liu, Y. Wang, M. Lin, Z.-X. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14157; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14407; b) J.-M. Yang, C.-Z. Zhu, X.-Y. Tang, M. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5142; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5242.

Eingegangen am 27. Januar 2016

Online veröffentlicht am 16. März 2016