

- [13] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 891–894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 843–846.
 [14] J. Kepler, *Mysterium Cosmographicum* **1596**; siehe auch: M. Kemp, *Nature* **1998**, *393*, 123.
 [15] Es besteht darüber hinaus eine weitere, wenn auch nur vage Beziehung zu Keplers Vermutung von 1611, daß es keine Packung von Sphären gibt, die dichter ist als die flächenzentrierte kubische, die z. B. bei kristallinem **1** auftritt – eine Vermutung, die erst jetzt bestätigt werden konnte; N. J. A. Sloane, *Nature* **1998**, *395*, 435–436.

Basenkatalysierte Synthese von N-(2-Arylethyl)anilinen und basenvermittelte Dominosynthese von 2,3-Dihydroindolen**

Matthias Beller,* Claudia Breindl, Thomas H. Riermeier, Martin Eichberger[†] und Harald Trauthwein

Professor Klaus Kühlein zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Hydroaminierung von Olefinen zu Aminen ist die hinsichtlich Atomökonomie effizienteste und synthetisch eleganste Methode zur Herstellung von Aminen.^[1] Von besonderem Interesse sind Hydroaminierungen von Styrolen zu 2-(Arylethyl)aminen, da diese Substanzklasse von großer Bedeutung als Pharmaleitstruktur für Psychodysleptika, starke Analgetika, Analeptika, Antihistaminika und Anorektika ist.^[2] Zu den zahlreichen Pharmaproducten, die eine $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ -Struktureinheit aufweisen, gehören beispielsweise Fentanyl, Fenfluramin, Dimetinden und Doxapram. Trotz der grundsätzlichen Vorteile von Hydroaminierungen – wie Preis, Verfügbarkeit der Edukte und Vermeidung von Abfallstoffen – sind nur wenige basenkatalysierte^[3] und in jüngerer Zeit metallkatalysierte Aminierungen^[4] von aromatischen Olefinen bekannt geworden. Wir haben daher untersucht, inwieweit bis dato nicht eingesetzte Basen die Hydroaminierung von Styrol und funktionalisierten Styrolen katalysieren. Darüber hinaus galt unser Interesse der Anwendung von Hydroaminierungen als Teil von neuen Dominoprozessen.^[5]

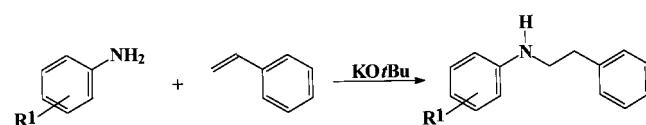
[*] Prof. M. Beller
 Institut für Organische Katalyseforschung (IfOK)
 an der Universität Rostock e.V.
 Buchbinderstraße 5-6, D-18055 Rostock
 Fax: (+49) 381-4669324
 E-mail: Matthias.Beller@ifok.uni-rostock.de

C. Breindl
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie
 der Technische Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
 Fax: (+49) 89-289-13473

Dr. T. H. Riermeier, Dr. H. Trauthwein
 Aventis Research and Technologies
 Industriepark Höchst G830, D-65926 Frankfurt

[**] Anti-Markownikow-Funktionalisierungen von ungesättigten Verbindungen, 4. Mitteilung. Wir danken Dr. J. Herwig (Celanese) für hilfreiche Diskussionen und Ratschläge. – 3. Mitteilung: M. Beller, C. Breindl, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6359.

Zunächst waren wir an der Umsetzung von substituierten Anilinen mit Styrol zu *N*-(2-Phenethyl)anilinen interessiert (Schema 1), da die Produkte vergleichsweise einfach zu



Schema 1. Basenkatalysierte Hydroaminierung von Styrol mit substituierten Anilinen.

interessanten Heterocyclen weiterreagieren können.^[6] Auch sind *N*-(2-Phenethyl)aniline als Pharmaka – z. B. Tromaril, das entzündungshemmende Wirkung aufweist – von aktueller Bedeutung. Basenkatalysierte Umsetzungen von Anilin und Styrol wurden bereits von Wegeler und Pieper^[3a] sowie von Schlott et al.^[3c] untersucht. Während unter den „typischen“ Reaktionsbedingungen (5–10 Mol-% *n*BuLi oder Lithiumamid; THF, Rückfluß) basenkatalysierter Hydroaminierungen von Styrol mit aliphatischen Aminen keinerlei Reaktionen auftreten, erhält man in Gegenwart von 5–15 Mol-% Natrium bei 180–185°C einen Umsatz an Anilin von 70%. Mit β -Methylstyrol bildet sich das Hydroaminierungsprodukt unter diesen Reaktionsbedingungen nur in 10% Ausbeute.

Als Modellsystem für den Einsatz alternativer Basenkatalysatoren untersuchten wir die Umsetzung von Styrol mit Anilin genauer (Tabelle 1). Dabei wurde eine 1:1-Mischung der Ausgangsverbindungen in einem Ace-Druck-

Tabelle 1. Variation des Basenkatalysators bei der Reaktion von Styrol **2** mit Anilin **1**.^[a]

Nr.	Base	Kat. [Mol-%]	T [°C]	Amin: Olefin	Ausb. ^[b] [%]
1	<i>n</i> BuLi	10	100	1:1	–
2	<i>n</i> BuLi/K ₂ CO ₃	10/10	120	1:1	69
3	KOtBu	10	120	1:1	85
4	LiOtBu	10	100	1:1	–
5	NaOtBu	10	100	1:1	–
6	K ₂ CO ₃	10	100	1:1	–
7	KOtBu	10	120	5:1	99
8	KOtBu	5	120	2:1	96

[a] Alle Reaktionen wurden in Ace-Druckrohren durchgeführt; Lösungsmittel THF; Reaktionszeit 20 h. [b] Ermittelt durch GC-Analyse mit Hexadecan als internem Standard.

rohr in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel in Gegenwart von 10 Mol-% eines Basenkatalysators bei 120°C zur Reaktion gebracht. Nach einigen Stunden kühlte man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ab und brach sie durch die Zugabe von Wasser ab.

In Übereinstimmung mit Literaturergebnissen^[3c] tritt in Gegenwart von 5–10 Mol-% *n*BuLi oder Lithiumamid in THF unter Rückfluß keine Umsetzung der Edukte ein. Selbst die Durchführung der Reaktion bei 120°C Reaktionstemperatur unter Druck führt zu keiner Produktbildung (Tabelle 1, Nr. 1). Es ist anzunehmen, daß die im Vergleich zu aliphatischen Amiden geringere Nucleophilie der Lithiumanilide für einen Angriff auf die Doppelbindung des Styrols nicht mehr ausreicht. Wir verfolgten daher das Konzept, *in situ* ionischere und damit reaktivere Kaliumanilide herzustellen,

um die Reaktivität des Amids zu erhöhen. Da der direkte Einsatz von Kaliumaniliden wegen der Empfindlichkeit der Substanzen wenig praktikabel ist, untersuchten wir, inwieweit durch Zusatz von Kaliumsalzen zur oben beschriebenen Reaktionsmischung eine Aminierung erzielt werden kann. In der Tat reagieren Styrol und Anilin in Gegenwart von 10 Mol-% *n*BuLi und 10 Mol-% Kaliumcarbonat regioselektiv zu *N*-(2-Phenethyl)anilin in 69 % Ausbeute. Wir erklären diesen Befund mit einer im Spurenbereich stattfindenden Ummetallierung der Lithiumanilide zu den reaktiveren Kaliumaniliden, wobei die Bildung gemischter Lithium-Kalium-Anilide wahrscheinlich ist.^[7] In einem nachfolgenden Screening von Basenkatalysatoren zeigte sich überraschenderweise, daß insbesondere Kalium-*tert*-butylalkoholat als Katalysator für die Hydroaminierung von Styrol mit Anilin geeignet ist (Tabelle 1). So erhält man mit 10 Mol-% KOtBu in THF bei 120 °C regioselektiv (>99.9 %) das entsprechende *N*-(2-Phenethyl)anilin **3** in 85 % Ausbeute neben Spuren des doppelt alkylierten Anilins (Tabelle 1, Nr. 3). Verwendet man Anilin im Überschuß (2–5 Äquivalente bezogen auf Styrol), so wird **3** in 96–99 % Ausbeute und mit >99 % Selektivität gebildet (Tabelle 1, Nr. 7, 8). Die Katalysatormenge kann ohne Einbuße der Produktausbeute auf 5 Mol-% verringert werden. Ein besonderer Vorteil des neuen Verfahrens im Vergleich zu den klassischen nucleophilen Substitutionen von Phenethylhalogeniden mit primären Aminen ist die ausgezeichnete Chemoselektivität mit der das sekundäre Aminprodukt **3** erhalten wird. So ist mit 5 Äquivalenten Anilin (bezogen auf Styrol) kein tertiäres Aminierungsprodukt selbst im Spurenbereich nachweisbar.

Um die praktische Handhabung von Kalium-*tert*-butylalkoholat als Hydroaminierungskatalysator zu untersuchen, wurde die Umsetzung von Anilin mit Styrol im 50-g-Maßstab drucklos in einem Glaskolben ohne weitere Optimierung in Toluol als Lösungsmittel unter Rückfluß bei 24 h Reaktionszeit durchgeführt. Nach Destillation erhielt man **3** in 62 % Ausbeute (59 g).

Die Anwendungsbreite des neuen Basenkatalysators für Hydroaminierungen zeigt sich bei der Reaktion von verschiedenen ring- und doppelbindungsfunktionalisierten Styrolen mit substituierten Anilinen (Tabelle 2).

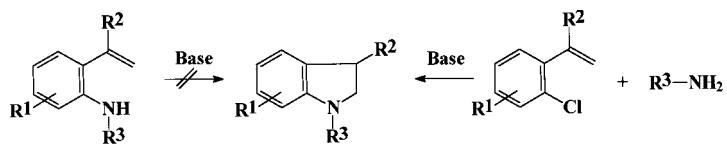
Anilin (Tabelle 2, Nr. 1) und substituierte Aniline mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten, selbst in der kritischen *ortho*-Position (Tabelle 2, Nr. 2, 3) reagieren in guten Ausbeuten (75–85 %) zu den gewünschten Produkten. Interessanterweise gelingt auch die Hydroaminierung von α -Methylstyrol und β -*trans*-Methylstyrol (Tabelle 2, Nr. 5, 6), obwohl die Ausbeuten (34 bzw. 50 %) hier noch nicht optimiert sind.

Neben der intermolekularen basenkatalysierten Hydroaminierung verfolgten wir die Entwicklung von intramolekularen Varianten der Methode. Wie in Schema 2 gezeigt, wird so ein neuer Zugang zur Substanzklasse der 2,3-Dihydroindole (Indoline) ermöglicht. Die Teilstruktur des Indols und des Indolins findet sich in zahlreichen Naturstoffen und pharmakologisch aktiven Substanzen wie Bufotenin oder Lysergid.^[2] Einfache und praktikable Syntheserouten zu derartigen Substanzen sind daher von allgemeinem Interesse.^[8] Erste Versuche zur Realisierung unseres Konzeptes am

Tabelle 2. KOtBu-katalysierte Hydroaminierung von Arylolefinen mit substituierten Anilinen.^[a]

Nr.	Amin R ¹	Olefin R ²	Olefin R ³	Ausb. ^[b] [%]	Produkt
1	H	H	H	85	3
2	4-F	H	H	75	4
3	2-OMe	H	H	85	5
4	H	4-Cl	H	72	6
5 ^[c]	H	H	Me	34	7
6 ^[c]	H	H	Me	50	8

[a] Reaktionsbedingungen: 0.011 mol Amin, 0.011 mol Olefin und 10 Mol-% KOtBu (0.12 g) wurden in 10 mL THF bei 120 °C 20 h in einem Ace-Druckrohr erhitzt. [b] Ermittelt durch GC-Analyse mit Hexadecan als internem Standard. [c] Reaktionstemperatur 160 °C.



Schema 2. Basenkatalysierte und basenvermittelte Cyclisierungen zu 2,3-Dihydroindolen. R² = H, CH₃; R³ = H, Aryl.

Beispiel der Cyclisierung von 2-Isopropenylanilin in Gegenwart verschiedener Basen verliefen jedoch enttäuschend, so daß wir einen alternativen Weg verfolgten: Bei Einsatz von 2-Halogenstyrolen sollte nach Hydroaminierung der Doppelbindung durch nucleophile Substitution der geeignet plazierten Abgangsgruppe am Aren oder durch palladiumkatalysierte C-N-Bindungsbildung^[9] ein Ringschluß möglich sein. In der Tat führt die Cyclisierung von 2-Chlorstyrol mit Anilin (1.5 Äquiv.) in Gegenwart von 3 Äquivalenten Kalium-*tert*-butylalkoholat in Toluol bei 135 °C im Druckrohr zum *N*-Phenyl-2,3-dihydroindol in 53 % Ausbeute! Unter diesen nicht optimierten Reaktionsbedingungen lassen sich eine Reihe von substituierten Anilinen umsetzen (Tabelle 3). Elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten am Anilin werden ohne Veränderung der Ausbeute toleriert. Strukturvariationen sind auch am Styrol möglich, so erhält man *N*-(4-Fluorphenyl)-4-chlor-2,3-dihydroindol durch die Umsetzung von kommerziell erhältlichem 2,6-Dichlorstyrol und 4-Fluoranilin in 50 % Ausbeute (isoliertes Produkt, Tabelle 3, Nr. 4). Um Nebenreaktionen des Chlorsubstituenten unter den Reaktionsbedingungen zu minimieren

Tabelle 3. Domino-Hydroaminierungs-Arin-Cyclisierungs-Reaktion zu *N*-Arylindolinen.

Nr.	R	Ar	Ausb. [%]	Produkt
1	H	C ₆ H ₅	53	9
2	H	4-FC ₆ H ₄	54	10
3	H	2-MeOC ₆ H ₄	58	11
4	6-Cl	4-FC ₆ H ₄	50	12

ren, wurde bei dieser Reaktion die Menge des Amins auf 1.2 Äquivalente (bezogen auf 2,6-Dichlorstyrol) und die der Base auf 1.5 Äquivalente (bezogen auf 2,6-Dichlorstyrol) verringert. Bei allen Dominoreaktionen werden bis zu 10% des entsprechenden dehydrierten Reaktionsproduktes (*N*-Arylindol) als Nebenprodukt eindeutig identifiziert. Der für diese Dehydrierung notwendige Wasserstoffacceptor scheint das eingesetzte Styrol zu sein. Durch In-situ-Dehydrierung der Indoline mit einem geeigneten Oxidationsmittel^[10] sind die entsprechenden Indole in >50% Gesamtausbeute zugänglich.^[11]

Hinsichtlich des Mechanismus verläuft die neue Dominoreaktion über eine basenkatalysierte Hydroaminierung und eine anschließende intramolekulare Arinreaktion. Anhand des Vergleichs der Reaktionen von 2- und 3-Chlorstyrol mit Anilin konnte gezeigt werden, daß die Cyclisierung tatsächlich über Arinintermediate verläuft. Beide Chlorstyrole bilden das gleiche Arinintermediat, so daß man unabhängig von der Stellung des Halogensubstituenten *N*-Phenyl-2,3-dihydroindol **9** in Ausbeuten zwischen 50 und 55% erhält.

Ein Vergleich der neuen Domino-Hydroaminierungs-Arin-Cyclisierungs-Reaktion mit bekannten Cyclisierungen von 2-(2-Chlorphenyl)ethylaminen^[11] macht die Überlegenheit der neuen Methode deutlich. Die erzielten Ausbeuten der Indolinprodukte sind den beschriebenen Werten etwa um den Faktor 3 überlegen.

KO*t*Bu-katalysierte Hydroaminierungen von aromatischen Olefinen mit Anilinen machen pharmakologisch interessante *N*-(2-Arylethyl)aniline zu 100% atomökonomisch und besonders praktikabel in guten bis exzellenten Ausbeuten zugänglich. Die ausgezeichneten Chemo- und Regioselektivitäten sind ein wichtiger Vorteil gegenüber klassischen Synthesen von *N*-substituierten Anilinen. Durch Verwendung von 2- oder 3-substituierten Halogenstyrolen als Edukten gelingt die Synthese von *N*-substituierten Indolinen durch eine neuartige Dominoreaktion. Jüngste Versuche ergaben, daß diese Reaktion nicht auf Aniline beschränkt ist, sondern auch aliphatische Amine analoge Reaktionen eingehen.^[12]

Experimentelles

Synthese von *N*-Phenyl-2,3-dihydroindol **9**: In einem Ace-Druckrohr (38 mL) werden unter Argon 0.28 g (2.0 mmol) 2-Chlorstyrol und 0.28 g (3.0 mmol) Anilin in 10 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0.67 g (6.0 mmol) Kalium-*tert*-butylalkoholat wird das verschlossene Reaktionsgefäß in ein auf 135°C vorgeheiztes Ölbad gegeben und die Reaktionsmischung gut gerührt. Nach 36 h läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt unter Rühren 20 mL Wasser zu. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Hexan als Elutionsmittel abgetrennt. **9** wird in 53% (0.21 g) Ausbeute erhalten. ¹H-NMR (360 MHz, 25°C, CDCl₃): δ = 7.32 (dd, ³J(H,H) = 8.0, 7.1 Hz, 2H, *m*-Ph-H), 7.21 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2H, *o*-Ph-H), 7.14 (d, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 1H, Ar), 7.12 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1H, Ar), 7.05 (dd, ³J(H,H) = 8.0, 7.5 Hz, 1H, Ar), 6.94 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 1H, *p*-Ph-H), 6.73 (dd, ³J(H,H) = 7.5, 7.1 Hz, 1H, Ar), 3.92 (t, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, NCH₂), 3.10 (t, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, CH₂); ¹³C{¹H}-NMR (90 MHz, 25°C, CDCl₃): δ = 147.1 (quart. Ph), 144.2 (quart. Ar-C-N), 131.2 (quart. Ar-C), 129.1 (*m*-Ph), 127.1 (Ar), 125.0 (Ar), 120.9 (Ar), 118.8 (Ar), 117.7 (*o*-Ph), 108.2 (*p*-Ph), 52.1 (NCH₂), 28.2 (CH₂); MS (70 eV): *m/z* (%): 195 (5) [M⁺], 165 (70), 116, 91 (100), 77.

Eingegangen am 12. Mai 1998 [Z11845]

Stichwörter: Aminierungen • Arine • Cyclisierungen • Dominoreaktionen • Kalium

- [1] Übersichtsartikel: a) T. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675; b) J.-I. Brunet, D. Neubecker, F. Niedercorn, *J. Mol. Catal.* **1989**, 49, 235; c) D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1; d) D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **1986**, 26, 349.
- [2] E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, 7. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **1996**.
- [3] R. Wegler, G. Pieper, *Chem. Ber.* **1950**, 83, 1; b) N. Imai, T. Narita, T. Tsuruta, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 38, 3517; c) R. J. Schlott, J. C. Falk, K. W. Narducy, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 4243; d) T. Narita, T. Yamaguchi, T. Tsuruta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 3825; e) T. Narita, N. Imai, T. Tsuruta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 1242; f) T. Fujita, K. Suga, S. Watanabe, *Aust. J. Chem.* **1974**, 27, 531.
- [4] a) B. Åkermark, J. E. Bäckvall, L. S. Hegedus, K. Zetterberg, *J. Org. Chem.* **1974**, 72, 127; b) L. S. Hegedus, J. M. McKearin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2444; c) A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6738; d) M. Deeba, M. E. Ford, T. A. Johnson, D. W. in *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York, **1990**, S. 241; e) D. Selent, D. Scharfenberg-Pfeiffer, G. Reck, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 415, 417; f) M. R. Gagné, L. Brad, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, 11, 2003; g) A. L. Seligson, W. C. Trogler, *Organometallics* **1993**, 12, 744; h) Y. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, 15, 3770; i) R. C. Larock, T. R. Hightower, L. A. Hasvold, K. P. Peterson, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3584; j) R. Dorta, P. Egli, F. Zurcher, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10857.
- [5] Ausgewählte Übersichten über Dominoreaktionen: L. F. Tietze, U. Beifuß, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131; b) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115.
- [6] a) D. Lesieur, S. Yous, P. Depreux, J. Andrieux, G. Adam, D. H. Caignard, B. Guardiola (ADIR et Cie., Frankreich), EP-B 527687 A2, **1992** [*Chem. Abstr.* **1993**, 118, 254750e]; b) Z. Budai, P. Benko, L. Pallós (Egyesült Gyógyszer, Ungarn), HU-B 155783 [*Chem. Abstr.* **1969**, 71, 21854n]; c) J. G. Berger, W. K. Chang, J. A. Kozlowski, G. Zhou (Schering Corp., USA), US-A 5530125 A, **1992** [*Chem. Abstr.* **1994**, 120, 134315m].
- [7] a) L. Lochmann, J. Trekoval, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 179, 123; b) P. G. Williard, J. G. MacEwan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7671; c) F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4721.
- [8] a) B. Robinson, *The Fischer Indole Synthesis*, Wiley-Interscience, New York **1982**; b) L. S. Hegedus, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1113; c) G. W. Gribble, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, 1, 145; d) R. J. Sundberg, *Indoles*, Academic Press, San Diego, **1996**.
- [9] a) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5969; b) J. F. Hartwig, S. Richards, D. Barañano, F. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3626; c) M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7217; d) J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7010; e) J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7215; f) N. P. Reedy, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4807; g) M. Beller, T. H. Riermeier, C.-P. Reisinger, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2073; h) M. S. Driver, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1997**, 16, 5706; i) S. Wagaw, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8451; j) M. Beller, T. H. Riermeier, A. Zapf, *Top. Catal.* **1997**, 4, 301; k) R. A. Singer, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 213; l) D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9722.
- [10] a) K. Aoki, A. J. Peat, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3068; b) M. Beller, C. Breindl, T. H. Riermeier, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] a) R. Huisgen, H. König, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 203; b) R. Huisgen, H. König, N. Bleeker, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 424; c) H. König, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 429; d) H. Iida, S. Aoyagi, C. Kibayashi, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1975**, 2502.
- [12] M. Beller, C. Breindl, unveröffentlichte Ergebnisse.