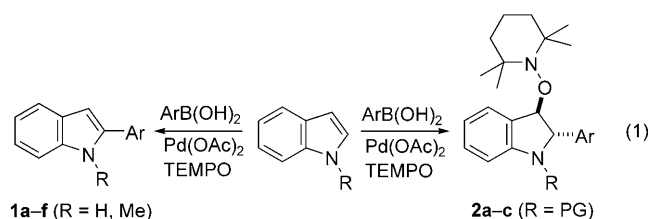


Stereoselektive Pd-katalysierte Carboaminoxilylierung von Indolen mit Arylboronsäuren und TEMPO**

Sylvia Kirchberg, Roland Fröhlich und Armido Studer*

Die wichtige Substanzklasse der Indole findet sich häufig in Naturstoffen und Pharmazeutika.^[1] Große Beachtung fand in letzter Zeit die übergangsmetallkatalysierte Modifizierung von Indolen, besonders die direkte C(2)-H- oder C(3)-H-Arylierung. Häufig findet Palladium in diesem Zusammenhang Verwendung.^[2–7] Wir präsentieren hier unsere ersten Ergebnisse zur direkten C-H-Arylierung von Indolen mit Arylboronsäuren und dem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl-Radikal (TEMPO)^[8] als externem und mildem Oxidationsmittel (\rightarrow **1a–f**) [Gl. (1)]. Von größerer Bedeutung ist die Erkenntnis, dass durch Anbringen einer Schutzgruppe (PG) am Indol-N-Atom das Produkt einer hoch stereoselektiven, oxidativen Arylcarboaminoxilylierung^[9] erhalten wird (\rightarrow **2a–c**). Nach unserem Kenntnisstand war die Metall-katalysierte Arylierung von Indolen über oxidativ abgefangene, kationische Intermediate zuvor unbekannt.^[10]



Kürzlich hatten wir demonstriert, dass TEMPO als externes Oxidationsmittel bei Palladium-katalysierten C-H-Arylierungen von Arenen unter Verwendung von Arylboronsäuren eingesetzt werden kann,^[11] und entschieden uns nun, diese Methode auf Indole auszuweiten. Dabei reagierte Indol unter direkter C(2)-Arylierung mit Phenylboronsäure in Gegenwart von Pd(OAc)₂ (10 Mol-%), KF (4 Äquiv.) und TEMPO (4 Äquiv.) in Propionsäure unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, 1 h) in 81 % Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 1); als Nebenprodukt wurde 3-Phenylindol in 10 % Ausbeute gebildet. Überraschenderweise wurden in Essigsäure nur Spuren von **1a** erhalten (Dünnschichtchromatographie; Tabelle 1, Nr. 2). Die Reaktion in Buttersäure lieferte **1a**

Tabelle 1: Direkte Arylierung von Indol (R=H) mit Arylboronsäuren [siehe Gl. (1)].^[a]

| Nr. | Solvens | Kat. ^[b] | Ar | Produkt | Ausb. [%] ^[c] |
|-------------------|------------------------------|---|---|--------------------------|--------------------------|
| 1 | EtCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | C ₆ H ₅ | 1a | 81 (10) |
| 2 | MeCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | C ₆ H ₅ | 1a | < 2 (n.b.) |
| 3 | <i>n</i> PrCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | C ₆ H ₅ | 1a | 64 (n.b.) |
| 4 | EtCO ₂ H | Pd(O ₂ CCF ₃) ₂ | C ₆ H ₅ | 1a | 75 (n.b.) |
| 5 | EtCO ₂ H | [Pd(acac) ₂] | C ₆ H ₅ | 1a | 62 (n.b.) |
| 6 | EtCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ | 1b | 73 (10) |
| 7 | EtCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | 4-FC ₆ H ₄ | 1c | 78 (9) |
| 8 | EtCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | 3-CH ₃ C ₆ H ₄ | 1d | 71 (10) |
| 9 | EtCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | 3-ClC ₆ H ₄ | 1e | 67 (2) |
| 10 ^[d] | EtCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | C ₆ H ₅ | 1f ^[e] | 68 (9) |

[a] Bedingungen: ArB(OH)₂ (4 Äquiv.), TEMPO (4 Äquiv.), KF (4 Äquiv.) in RCOOH bei RT für 1 h. [b] Katalysator (10 Mol-%). [c] In Klammern: Ausbeute an isoliertem 3-aryliertem Indol (n.b. = nicht bestimmt). [d] Mit *N*-Methylindol. [e] 1-Methyl-2-phenyl-1*H*-indol (R = Me).

hingegen in 64 % Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 3). Pd(O₂CCF₃)₂ und [Pd(acac)₂] (acac = Acetylacetonat) erwiesen sich als etwas ineffizientere Präkatalysatoren (Tabelle 1, Nr. 4, 5). Die Arylgruppe konnte leicht durch Veränderung der Boronsäure variiert werden (Tabelle 1, Nr. 6–9). Bei allen getesteten Boronsäuren bildete sich das 3-arylierte Indol als Nebenprodukt. (Viele Boronsäuren sind übrigens kommerziell erhältlich.) Des Weiteren wurden *N*-Alkylgruppen toleriert, wie die Reaktion von *N*-Methylindol zu 1-Methyl-2-phenylindol (**1f**) belegte (68 %; Tabelle 1, Nr. 10).

Anschließend testeten wir *N*-acylierte und *N*-carbamoylierte Indole in der direkten C-H-Arylierung. Überraschenderweise ergab die einstündige Umsetzung von *N*-Acetylindol in Essigsäure mit Phenylboronsäure, KF und TEMPO in Gegenwart von Pd(OAc)₂ (10 Mol-%) bei Raumtemperatur das Carboaminoxilylierungsprodukt **2a** (Ar = Ph) in moderater Ausbeute (55 %; Tabelle 2, Nr. 1). Wesentlich ist dabei die hoch diastereoselektive Bildung von **2a** (d.r. > 99:1; HPLC-Analyse). Die relative *trans*-Konfiguration wurde eindeutig durch Kristallstrukturanalyse belegt (Abbildung 1).^[12] In CF₃CO₂H unter sonst identischen Bedingungen bildete sich **2a** jedoch nicht (Tabelle 2, Nr. 2). Mit Propionsäure erzielten wir ein deutlich besseres Ergebnis (85 %; Tabelle 2, Nr. 3), Buttersäure und Valeriansäure lieferten schlechtere Ausbeuten (Tabelle 2, Nr. 4, 5). Noch schlechtere Ausbeuten wurden in aprotischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Dichlorethan erzielt (Tabelle 2, Nr. 6, 7). Wie bereits bei der oben diskutierten direkten C-H-Arylierung erwiesen sich Pd(O₂CCF₃)₂ und [Pd(acac)₂] auch bei dieser Reaktion als etwas ineffizientere Präkatalysatoren (Tabelle 2, Nr. 8, 9). Die Verwendung von 5 Mol-% Katalysator ergab eine ähnliche Ausbeute wie bei Einsatz von 10 Mol-% (Tabelle 2,

[*] S. Kirchberg, Dr. R. Fröhlich, Prof. Dr. A. Studer
Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-83-36523
E-Mail: studer@uni-muenster.de

[**] Wir danken dem Internationalen Graduiertenkolleg Münster/
Nagoya für die Finanzierung. A.S. dankt der Novartis Pharma AG für
finanzielle Unterstützung (Novartis Young Investigator Award).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.200901072> zu finden.

Tabelle 2: Arylcarboaminoxilylierung von Indolen (Ar = Ph) [siehe Gl. (1)].^[a]

| Nr. | Solvens | Kat. ^[b] | PG | Produkt | Ausb. [%] |
|-------------------|-----------------------------------|---|-----|-----------|-----------|
| 1 | MeCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | Ac | 2a | 55 |
| 2 | CF ₃ CO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | Ac | 2a | – |
| 3 | EtCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | Ac | 2a | 85 |
| 4 | <i>n</i> PrCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | Ac | 2a | 72 |
| 5 | <i>n</i> BuCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | Ac | 2a | 41 |
| 6 | CH ₂ Cl ₂ | Pd(OAc) ₂ | Ac | 2a | 20 |
| 7 | (ClCH ₂) ₂ | Pd(OAc) ₂ | Ac | 2a | 18 |
| 8 | EtCO ₂ H | Pd(O ₂ CCF ₃) ₂ | Ac | 2a | 76 |
| 9 | EtCO ₂ H | [Pd(acac) ₂] | Ac | 2a | 73 |
| 10 ^[c] | EtCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | Ac | 2a | 83 |
| 11 ^[d] | EtCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | Ac | 2a | 61 |
| 12 ^[e] | EtCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | Ac | 2a | 52 |
| 13 ^[f] | EtCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | Ac | 2a | 61 |
| 14 | EtCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | Bz | 2b | 91 |
| 15 | EtCO ₂ H | Pd(OAc) ₂ | Boc | 2c | 82 |

[a] Bedingungen: PhB(OH)₂ (4 Äquiv.), TEMPO (4 Äquiv.) und KF (4 Äquiv.) bei RT für 1 h. [b] Katalysator (10 Mol-%). [c] Mit 5 Mol-% Pd(OAc)₂. [d] Mit 2 Mol-% Pd(OAc)₂. [e] Mit 1 Äquiv. PhB(OH)₂ und 1 Äquiv. KF. [f] Mit 2 Äquiv. TEMPO.

Nr. 10). 2 Mol-% Pd(OAc)₂ führten hingegen zu einem signifikant schlechteren Ergebnis (Tabelle 2, Nr. 11). Eine Verringerung der Menge an PhB(OH)₂ (Tabelle 2, Nr. 12) oder TEMPO (Tabelle 2, Nr. 13) verschlechterte die Ausbeuten ebenfalls. Als nächstes wurde die N-Schutzgruppe variiert. Indol mit einer Benzoyl(Bz)-Gruppe ergab dabei die höchste Ausbeute (→ **2b**, Ar = Ph, 91 %; Tabelle 2, Nr. 14), und auch mit *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-geschütztem Indol erhielten wir ein gutes Ergebnis (→ **2c**, Ar = Ph, 82 %; Tabelle 2, Nr. 15). Bei beiden Reaktionen bildete sich ausschließlich das *trans*-Isomer (HPLC-Analyse). Die relative *trans*-Konfiguration von **2b** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse nachgewiesen (Abbildung 1) und für **2c** in Analogie zu **2a,b** zugeordnet. Wegen einer oxidativen Homokupplung der Phenylboronsäure wurde bei diesen Arylcarboaminoxilylierungen Biphenyl als Nebenprodukt gebildet.^[13]

Unter optimierten Bedingungen wurden verschieden geschützte Indole mit unterschiedlichen Arylboronsäuren arylcarboaminoxilyliert [Gl. (2)]. Sämtliche Reaktionen liefen dabei hoch diastereoselektiv ab (HPLC-Analyse). Die relative *trans*-Konfiguration wurde in Analogie zu **2a,b** zugeordnet. *para*-Substituierte Arylboronsäuren mit elektronenschiebenden oder -ziehenden Substituenten ergaben das Carboaminoxilylierungsprodukt in guter Ausbeute

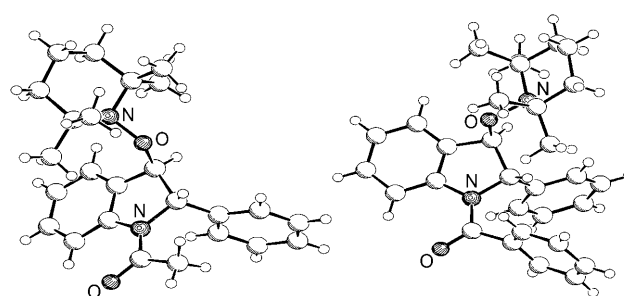
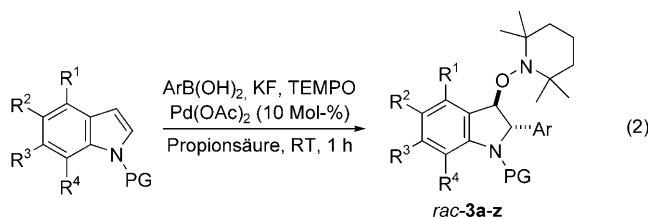


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2a** (links) und **2b** (rechts).



(Tabelle 3). Dies zeigte sich für N-acetylierte (Tabelle 3, Nr. 1–3), N-benzoylierte (Tabelle 3, Nr. 5–7) und auch für N-Boc-geschützte Indole (Tabelle 3, Nr. 9–11). Ähnliche Resultate erhielten wir mit *meta*-substituierten Arylboronsäuren (Tabelle 3, Nr. 8, 12, 13). Mit *ortho*-Methylphenylboronsäure wurden jedoch, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, deutlich niedrigere Ausbeuten erzielt (Tabelle 3, Nr. 4, 14).

Tabelle 3: Arylcarboaminoxilylierung von N-geschützten Indolen mit verschiedenen Arylboronsäuren.^[a]

| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Ar | PG | Produkt | Ausb. [%] |
|-----|----------------|-----------------|--------------------|----------------|--|-----|-----------|-----------|
| 1 | H | H | H | H | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ | Ac | 3a | 73 |
| 2 | H | H | H | H | 4-CH ₃ OC ₆ H ₄ | Ac | 3b | 59 |
| 3 | H | H | H | H | 4-FC ₆ H ₄ | Ac | 3c | 80 |
| 4 | H | H | H | H | 2-CH ₃ C ₆ H ₄ | Ac | 3d | 35 |
| 5 | H | H | H | H | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ | Bz | 3e | 69 |
| 6 | H | H | H | H | 4-FC ₆ H ₄ | Bz | 3f | 91 |
| 7 | H | H | H | H | 4-BrC ₆ H ₄ | Bz | 3g | 52 |
| 8 | H | H | H | H | 3-CH ₃ C ₆ H ₄ | Bz | 3h | 76 |
| 9 | H | H | H | H | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ | Boc | 3i | 80 |
| 10 | H | H | H | H | 4-BrC ₆ H ₄ | Boc | 3j | 72 |
| 11 | H | H | H | H | 4-FC ₆ H ₄ | Boc | 3k | 78 |
| 12 | H | H | H | H | 3-CH ₃ C ₆ H ₄ | Boc | 3l | 79 |
| 13 | H | H | H | H | 3-ClC ₆ H ₄ | Boc | 3m | 77 |
| 14 | H | H | H | H | 2-CH ₃ C ₆ H ₄ | Boc | 3n | 31 |
| 15 | H | Me | H | H | C ₆ H ₅ | Ac | 3o | 78 |
| 16 | H | Br | H | H | C ₆ H ₅ | Ac | 3p | 68 |
| 17 | H | H | Cl | H | C ₆ H ₅ | Ac | 3q | 48 |
| 18 | H | Me | H | H | C ₆ H ₅ | Bz | 3r | 91 |
| 19 | H | CH ₃ | H | H | C ₆ H ₅ | Boc | 3s | 97 |
| 20 | H | OMe | H | H | C ₆ H ₅ | Boc | 3t | 99 |
| 21 | H | Br | H | H | C ₆ H ₅ | Boc | 3u | 85 |
| 22 | H | H | Cl | H | C ₆ H ₅ | Boc | 3v | 92 |
| 23 | H | H | CO ₂ Me | H | C ₆ H ₅ | Boc | 3w | 99 |
| 24 | OMe | H | H | H | C ₆ H ₅ | Boc | 3x | 96 |
| 25 | H | H | H | Me | C ₆ H ₅ | Boc | 3y | 94 |
| 26 | H | H | H | Cl | C ₆ H ₅ | Boc | 3z | 93 |

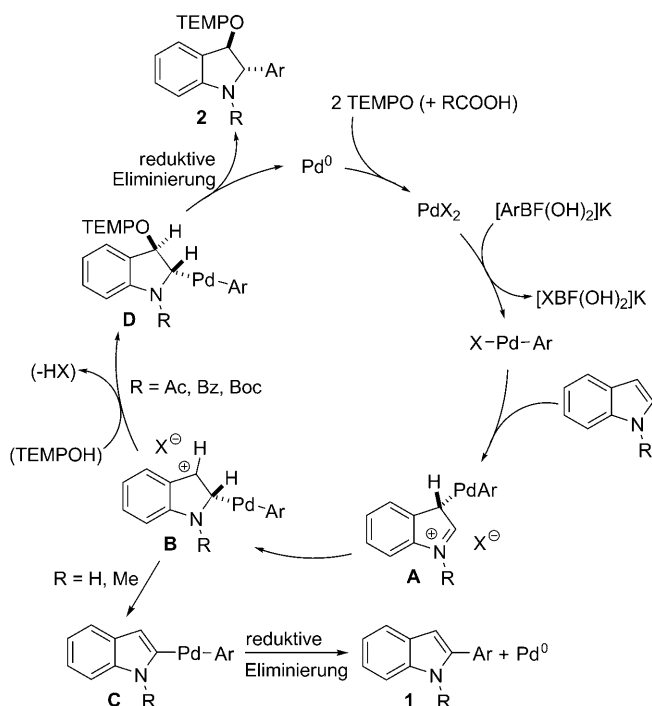
[a] Bedingungen: ArB(OH)₂ (4 Äquiv.), TEMPO (4 Äquiv.), KF (4 Äquiv.) und Pd(OAc)₂ (10 Mol-%) in Propionsäure bei RT für 1 h.

Arylbromide, die leicht durch Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen weiter transformiert werden können, wurden unter diesen Reaktionsbedingungen toleriert. Um die Anwendungsbreite unserer Methode zu untersuchen, wurden schließlich verschiedene N-geschützte, substituierte Indol-derivate unter den optimierten Bedingungen mit Phenylboronsäure umgesetzt. In den Positionen 4–7 des Indolgerüsts wurden elektronenschiebende wie auch -ziehende Substituenten toleriert (Tabelle 3, Nr. 15–26). Die entsprechenden Produkte bildeten sich in befriedigenden bis exzellenten Ausbeuten (48–99%). Boc-geschützte Indole lieferten dabei die besten Ergebnisse (85–99%; Tabelle 3, Nr. 19–26). So bildete sich bei der Umsetzung von Boc-geschütztem 6-(Methoxycarbonyl)indol das Produkt **3w** unter Standardbedingungen in quantitativer Ausbeute (Tabelle 3, Nr. 23). Mit 1.5 Äquivalenten PhB(OH)_2 , 1.5 Äquivalenten KF , 3 Äquivalenten TEMPO und 5 Mol-% Pd(OAc)_2 konnte **3w** ebenso in guter Ausbeute (90%) erhalten werden.

Zur Erklärung dieser chemodivergenten Reaktion schlagen wir folgenden Mechanismus vor (Schema 1): Die Transmetallierung von Bor auf Palladium durch Reaktion von

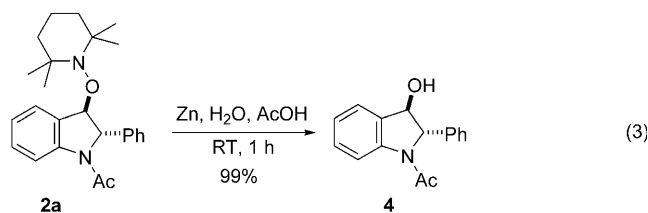
und Pd^0 reagiert. Das Gegenion X^- agiert als Base und kann entweder EtCO_2^- oder TEMPO^- sein. Für $\text{R} = \text{Ac}$, Bz oder Boc kann das Intermediat **B** über eine $\text{C}=\text{O}$ -Pd-Wechselwirkung zusätzlich stabilisiert werden. Die Deprotonierung wird dadurch wahrscheinlich verlangsamt und somit **B** hoch diastereoselektiv mit X^- *trans*-selektiv zu **D** abgefangen. Eine reduktive Eliminierung führt schließlich zu **2** und Pd^0 . Da keine Bildung von elementarem Palladium beobachtet wurde, vermuten wir, dass die vorgeschlagene Pd^0 -Spezies während der Reaktion durch TEMPO oder TEMPOH stabilisiert wird. Durch Oxidation von Pd^0 mit TEMPO (2 Äquiv.) wird das Pd^{II} -Salz regeneriert. Wir schließen eine Heck-Addition von TEMPO-Pd-Aryl an das Indol mit nachfolgender Oxidation zur entsprechenden Pd^{IV} -Spezies und reduktiver Eliminierung aus, da in diesem Fall TEMPO und die Arylgruppe *syn*-orientiert sein müssten. Unwahrscheinlich ist auch eine Reaktion über Koordination der X-Pd-Ar -Spezies an das geschützte Indol, gefolgt von einer *anti*-Oxypalladierung zu Intermediat **D**, da wegen der Polarisierung des Indols und der Elektrophilie der X-Pd-Ar -Spezies das andere Regioisomer gebildet werden sollte.

Der biologisch eher uninteressante TEMPO -Substituent kann als geschützte Hydroxygruppe betrachtet werden. Die einstündige Umsetzung von **2a** mit Zn in $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOH}$ (3:1) bei Raumtemperatur lieferte hoch stereospezifisch das 3-Hydroxydihydroindol **4** in quantitativer Ausbeute [Gl. (3)].^[14]



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus der chemodivergenten Reaktion.

PdX_2 mit $[\text{ArBF(OH)}_2]\text{K}$ ergibt eine X-Pd-Ar -Spezies, die an der 3-Position des Indols angreift und in einem literaturbekannten^[3b,4b,6c,7a] Prozess das Intermediat **A** bildet. Eine 1,2-Metallwanderung erzeugt das Intermediat **B**. An ähnlichen Systemen wurde bereits gezeigt, dass die Deprotonierung von **A** unter sauren Bedingungen langsamer verläuft als die 1,2-Metallwanderung.^[7a] Das von freiem Indol oder *N*-Methylindol abgeleitete Intermediat **B** führt nach Deprotonierung zu **C**, das in einer reduktiven Eliminierung schließlich zu **1**



Wir haben hier Palladium-katalysierte, chemodivergente Modifizierungen von verschiedenen Indolen mit kommerziell erhältlichen Arylboronsäuren und dem ebenfalls käuflichen, milden Oxidationsmittel TEMPO vorgestellt. Abhängig vom Substituenten am Indol-N-Atom fand eine direkte C(2)-Arylierung ($\text{R} = \text{H}$, Me) oder eine hoch diastereoselektive Arylcarboaminoxilylierung ($\text{R} = \text{Ac}$, Bz , Boc) statt. Die zweite Reaktion ist nach unserem Kenntnisstand neuartig und liefert biologisch interessante Verbindungen. Hervorzuheben ist, dass die Reaktionen unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) in kurzer Zeit (1 h) ablaufen.

Eingegangen am 24. Februar 2009
Online veröffentlicht am 4. Mai 2009

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Chemodivergente Reaktionen · Homogene Katalyse · Asymmetrische Synthesen · Übergangsmetalle

- [1] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079; S. Cacchi, G. Fabrizi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2873; G. R. Humphrey, J. T. Kuethe, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2875; L. Ackermann, *Synlett* **2007**, 0507.
- [2] Übersichtsartikel über direkte C-H-Arylierungen: J.-Q. Yu, R. Giri, X. Chen, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4041; L.-C. Campeau, D. R. Stuart, K. Fagnou, *Aldrichimica Acta* **2007**, *40*, 35; D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174; T. Satoh, M. Miura, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 200; I. V. Seregin, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1173; F. Kakiuchi, T. Kochi, *Synthesis* **2008**, 3013.
- [3] Pd-katalysierte C-H-Arylierung von Indolen mit Aryliodiden: a) C. Bressy, D. Alberico, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13148; b) B. S. Lane, M. A. Brown, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8050; c) B. B. Touré, B. S. Lane, D. Sames, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1979; d) X. Wang, D. V. Gribkov, D. Sames, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1476; e) F. Bellina, F. Benelli, R. Rossi, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5529; f) N. Lebrasseur, I. Larrosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2926.
- [4] Pd-katalysierte C-H-Arylierung von Indolen mit Aryl-Bor-Derivaten: a) S.-D. Yang, C.-L. Sun, Z. Fang, B.-J. Li, Y.-Z. Li, Z.-J. Shi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1473; b) J. Zhao, Y. Zhang, K. Cheng, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7428.
- [5] Pd-katalysierte C-H-Arylierung von Indolen mit Bisaryliodoniumsalzen: N. R. Deprez, D. Kalyani, A. Krause, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4972.
- [6] Pd-katalysierte C-H-Arylierung von Indolen mit Arylen: a) D. R. Stuart, E. Villemure, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12072; b) D. R. Stuart, K. Fagnou, *Science* **2007**, *316*, 1172; c) T. A. Dwight, N. R. Rue, D. Charyk, R. Josselyn, B. DeBoef, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3137; d) S. Potavathri, A. S. Dumas, T. A. Dwight, G. R. Naumiec, J. M. Hammann, B. DeBoef, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4050.
- [7] Pd-katalysierte Vinylierung von Indolen: a) N. P. Grimster, C. Gauntlett, C. R. A. Godfrey, M. J. Gaunt, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3125; b) E. Capito, J. M. Brown, A. Ricci, *Chem. Commun.* **2005**, 1854; c) A. Maehara, H. Tsurugi, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1159. Siehe auch: E. M. Ferreira, H. Zhang, B. M. Stoltz, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5987; J. A. Schiffner, A. B. Machotta, M. Oestreich, *Synlett* **2008**, 2271.
- [8] Übersichtsartikel: T. Vogler, A. Studer, *Synthesis* **2008**, 1979. Siehe auch: T. Vogler, A. Studer, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 129; J. Guin, S. De Sarkar, S. Grimme, A. Studer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8727; M. S. Maji, T. Pfeifer, A. Studer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9547.
- [9] Radikalische Carboaminoxilylierung: A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1159; A. Studer, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 267; A. Studer, T. Schulte, *Chem. Rec.* **2005**, *5*, 27.
- [10] D. Kalyani, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2150. Siehe auch: K. H. Jensen, M. S. Sigman, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 4083.
- [11] S. Kirchberg, T. Vogler, A. Studer, *Synlett* **2008**, 2841.
- [12] CCDC 717395 und 717394 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [13] T. Vogler, A. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1963.
- [14] M. Seiler, A. Schumacher, U. Lindemann, F. Barbosa, B. Giese, *Synlett* **1999**, 1588; G. Cremonesi, P. D. Croce, F. Fontana, C. La Rosa, *Heterocycles* **2007**, *73*, 873.