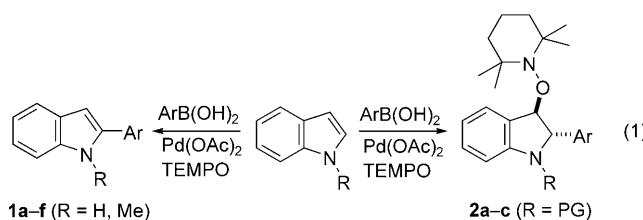


Stereoselektive Pd-katalysierte Carboaminoxylierung von Indolen mit Arylboronsäuren und TEMPO**

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 ($\rightarrow \mathbf{1a-f}$) [Gl. (1)]. Von größerer Bedeutung ist die Erkenntnis, dass durch Anbringen einer Schutzgruppe (PG) am Indol-N-Atom das Produkt einer hoch stereoselektiven, oxidativen Arylcarboaminoxylierung^[9] erhalten wird ($\rightarrow \mathbf{2a-c}$). 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 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (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 ($\text{R}=\text{H}$) mit Arylboronsäuren [siehe Gl. (1)].^[a]

Nr.	Solvans	Kat. ^[b]	Ar	Produkt	Ausb. [%] ^[c]
1	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	C_6H_5	1a	81 (10)
2	MeCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	C_6H_5	1a	<2 (n.b.)
3	$n\text{PrCO}_2\text{H}$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	C_6H_5	1a	64 (n.b.)
4	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$	C_6H_5	1a	75 (n.b.)
5	EtCO_2H	$[\text{Pd}(\text{acac})_2]$	C_6H_5	1a	62 (n.b.)
6	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1b	73 (10)
7	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$4\text{-FC}_6\text{H}_4$	1c	78 (9)
8	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1d	71 (10)
9	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$3\text{-ClC}_6\text{H}_4$	1e	67 (2)
10 ^[d]	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	C_6H_5	1f^[e]	68 (9)

[a] Bedingungen: $\text{ArB}(\text{OH})_2$ (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 ($\text{R}=\text{Me}$).

hingegen in 64 % Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 3). $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ und $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ (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 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (10 Mol-%) bei Raumtemperatur das Carboaminoxylierungsprodukt **2a** ($\text{Ar}=\text{Ph}$) 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 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 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 $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ und $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ 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: Arylcarboaminoxylierung von Indolen ($\text{Ar} = \text{Ph}$) [siehe Gl. (1)].^[a]

Nr.	Solvans	Kat. ^[b]	PG	Produkt	Ausb. [%]
1	MeCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ac	2a	55
2	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ac	2a	—
3	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ac	2a	85
4	$n\text{PrCO}_2\text{H}$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ac	2a	72
5	$n\text{BuCO}_2\text{H}$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ac	2a	41
6	CH_2Cl_2	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ac	2a	20
7	$(\text{ClCH}_2)_2$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ac	2a	18
8	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$	Ac	2a	76
9	EtCO_2H	$[\text{Pd}(\text{acac})_2]$	Ac	2a	73
10 ^[c]	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ac	2a	83
11 ^[d]	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ac	2a	61
12 ^[e]	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ac	2a	52
13 ^[f]	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ac	2a	61
14	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Bz	2b	91
15	EtCO_2H	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	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-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. [d] Mit 2 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. [e] Mit 1 Äquiv. PhB(OH)_2 und 1 Äquiv. KF. [f] Mit 2 Äquiv. TEMPO.

Nr. 10). 2 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 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 ($\rightarrow \mathbf{2b}$, Ar = Ph, 91%; Tabelle 2, Nr. 14), und auch mit *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-geschütztem Indol erzielten wir ein gutes Ergebnis ($\rightarrow \mathbf{2c}$, 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 Arylcarboaminoxylierungen Biphenyl als Nebenprodukt gebildet.^[13]

Unter optimierten Bedingungen wurden verschiedene geschützte Indole mit unterschiedlichen Arylboronsäuren aryliert [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 Carboaminoxylierungsprodukt in guter Ausbeute

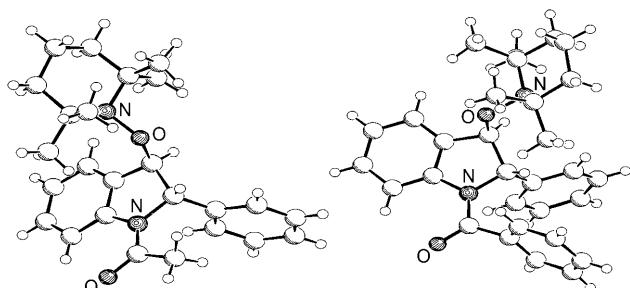
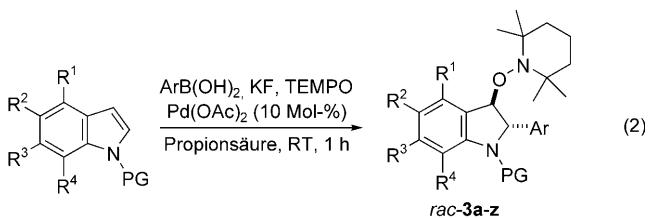


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2a** (links) und **2b** (rechts).



(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 erzielten 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).

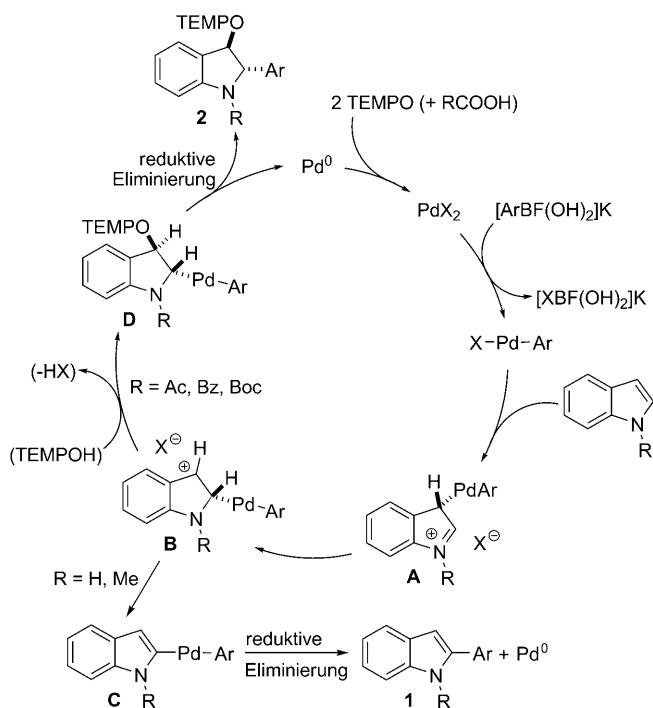
Tabelle 3: Arylcarboaminoxylierung von N-geschützten Indolen mit verschiedenen Arylboronsäuren.^[a]

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	PG	Produkt	Ausb. [%]
1	H	H	H	H	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Ac	3a	73
2	H	H	H	H	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	Ac	3b	59
3	H	H	H	H	4- FC_6H_4	Ac	3c	80
4	H	H	H	H	2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Ac	3d	35
5	H	H	H	H	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Bz	3e	69
6	H	H	H	H	4- FC_6H_4	Bz	3f	91
7	H	H	H	H	4- BrC_6H_4	Bz	3g	52
8	H	H	H	H	3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Bz	3h	76
9	H	H	H	H	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Boc	3i	80
10	H	H	H	H	4- BrC_6H_4	Boc	3j	72
11	H	H	H	H	4- FC_6H_4	Boc	3k	78
12	H	H	H	H	3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Boc	3l	79
13	H	H	H	H	3- ClC_6H_4	Boc	3m	77
14	H	H	H	H	2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Boc	3n	31
15	H	Me	H	H	C_6H_5	Ac	3o	78
16	H	Br	H	H	C_6H_5	Ac	3p	68
17	H	H	Cl	H	C_6H_5	Ac	3q	48
18	H	Me	H	H	C_6H_5	Bz	3r	91
19	H	CH_3	H	H	C_6H_5	Boc	3s	97
20	H	OMe	H	H	C_6H_5	Boc	3t	99
21	H	Br	H	H	C_6H_5	Boc	3u	85
22	H	H	Cl	H	C_6H_5	Boc	3v	92
23	H	H	CO_2Me	H	C_6H_5	Boc	3w	99
24	OMe	H	H	H	C_6H_5	Boc	3x	96
25	H	H	H	Me	C_6H_5	Boc	3y	94
26	H	H	H	Cl	C_6H_5	Boc	3z	93

[a] Bedingungen: ArB(OH)_2 (4 Äquiv.), TEMPO (4 Äquiv.), KF (4 Äquiv.) und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (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 Indoldeivate 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 $\text{PhB}(\text{OH})_2$, 1.5 Äquivalenten KF, 3 Äquivalenten TEMPO und 5 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 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

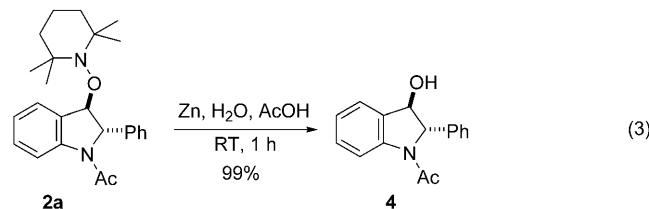


Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus der chemodivergenten Reaktion.

PdX_2 mit $[\text{ArBF}(\text{OH})_2]\text{K}$ 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**

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 C=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]



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 ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) oder eine hoch diastereoselektive Arylcarboaminoxylierung ($\text{R} = \text{Ac}, \text{Bz}, \text{Boc}$) 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. Maebara, 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. Grimmie, 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 Carboaminoxylierung: 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.