

N-Trifluormethylierung

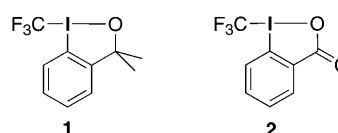
Eine Ritter-Reaktion: direkte elektrophile Trifluormethylierung von Stickstoffzentren mit hypervalenten Iodreagentien**

Katrin Niedermann, Natalja Früh, Ekaterina Vinogradova, Matthias S. Wiehn, Aitor Moreno und Antonio Togni*

Die besonderen Eigenschaften, die eine Trifluormethylgruppe in Pharmazeutika, Pflanzenschutzmitteln und funktionellen Materialien hervorruft, sind der Grund für den steigenden Bedarf an neuen Reagentien und Methoden für die direkte Trifluormethylierung einer großen Zahl organischer Substrate. Eine dieser Methoden ist die elektrophile Trifluormethylierung, d.h. die Reaktion eines geeigneten Reagens, das imstande ist, formal eine intakte CF_3^+ -Einheit zu transferieren.^[1] Zwar sind bereits viele effiziente Reagentien bekannt, allerdings bleibt die elektrophile Trifluormethylierung harter Nucleophile wie Sauerstoff- oder Stickstoffzentren anspruchsvoll. Besonders Beispiele für die Knüpfung einer N- CF_3 -Bindung in solchen Reaktionen sind immer noch sehr selten. Normalerweise wird die NCF_3 -Einheit durch Umwandlung einer geeigneten funktionellen Gruppe gebildet. Die Fluorierung von *N*-Formylaminen,^[2] Thiuramsulfiden,^[3] Isocyanaten^[4] oder Trichlormethylaminen,^[5] die Reaktion von sekundären Aminen mit CBr_2F_2 und Tetrakis(dimethylamino)ethylen^[6] sowie die elektrochemische Fluorierung von Alkylaminen^[7] gehören zu den bekannten, aber nicht sehr allgemein anwendbaren Methoden. Am häufigsten wird die oxidative Desulfurierung-Fluorierung von Dithiocarbamaten genutzt, die das erste Mal für die Bildung einer NCF_3 -Gruppe von Hiyama und Kuroboshi^[8] beschrieben wurde. Der erst kürzlich erschienene und bisher einzige Bericht über eine direkte Trifluormethylierung von Stickstoffzentren stammt von Umemoto et al.^[9] Nach diesem Bericht wurden Amine, Aniline und Pyridine unter sehr milden Bedingungen durch ein in situ hergestelltes und thermisch instabiles *O*-(Trifluormethyl)dibenzofuranium-Salz direkt *N*-trifluormethyliert (entsprechende Reaktionen von Alkoholen und Phenolen sind ebenfalls bekannt). Reagentien dieser Art haben jedoch einige Mängel: So wird die aktive CF_3 -Quelle durch photochemische Zersetzung einer Vorstufe (Diazonium-Salz) bei

sehr tiefen Temperaturen erhalten, und die Synthese umfasst mehrere Stufen, unter anderen den Aufbau einer CF_3O -Aryl-Einheit. Es ist deshalb nicht zu erwarten, dass eine solche Methode die entsprechende Umwandlung funktioneller Gruppen in naher Zukunft ersetzen wird.

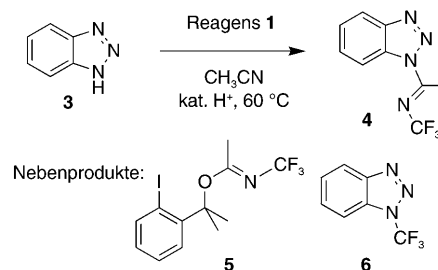
Wir haben gezeigt, dass eine neue Generation einfach erhältlicher Trifluormethylierungsreagentien auf Basis von hypervalentem Iod, wie **1** und **2**, die gewünschte Reaktivität gegenüber einer Vielzahl von C-, S-, P- und O-Nucleophilen aufweisen (Schema 1). Entgegen ihrer vermeintlich weichen Natur trifluormethylieren **1** und **2** Alkohole oder Sulfonsäuren nach Aktivierung mit Lewis-^[10] bzw. Brønsted-Säuren,^[11] womit ihr Einsatzbereich erheblich erweitert wird.



Schema 1. Trifluormethylierungsreagentien basierend auf hypervalentem Iod.

Wir haben nun bei der direkten elektrophilen Trifluormethylierung von Heteroarenen^[12] mit Reagents **1** und einer katalytischen Menge Bis(trifluormethansulfonyl)imid (HNTf_2) in Acetonitril eine unerwartete Reaktion beobachtet: Benzotriazol (**3**) wird, wie in Schema 2 gezeigt, zum *N*-substituierten *N*-Trifluorimidoylderivat **4** umgesetzt. Die Bildung von **4** entspricht einer neuen Ritter-Reaktion,^[13] bei der eine N- CF_3 -Bindung geknüpft wird.

Die nachfolgende Überprüfung verschiedener Substrate zeigte, dass auch andere Azole wie Indazol und substituierte Pyrazole analog reagieren (siehe unten). Ermutigt von diesen Befunden wählten wir Benzotriazol (**3**) als Modells substrat zur Optimierung der Reaktionsbedingungen. Die Reaktionen



Schema 2. Bildung des *N*-(Trifluormethyl)imins **4** durch eine neue Ritter-Reaktion.

[*] K. Niedermann, N. Früh, E. Vinogradova, Dr. M. S. Wiehn, Dr. A. Moreno, Prof. Dr. A. Togni
Department Chemie und Angewandte Biowissenschaften
Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 44-632-1310
E-Mail: togni@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich finanziert. M.S.W. bedankt sich für ein Stipendium beim Karlsruhe House of Young Scientists. Wir danken Dr. J. Welch für seine Hilfe bei kinetischen Studien und R. Koller für hilfreiche Diskussionen und Ratschläge.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Experimentelle Vorgehensweise und Charakterisierung ausgewählter neuer Produkte) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201006021> zu finden.

wurden bei 60 °C in Gegenwart einer Brønsted-Säure (siehe Tabelle 1) durchgeführt. Bei höheren Temperaturen wurde mit ^{19}F -NMR-Spektroskopie die Bildung von HCF_3 ($\delta_{\text{F}} = -79.9$ ppm, d, $^2J(\text{F},\text{H}) = 79.5$ Hz) beobachtet, was auf die Zersetzung des Reagens schließen lässt. HNTf_2 , eine starke Brønsted-Säure mit einer reaktionsträgen konjugierten Base,^[14] wirkt als Katalysator (Tabelle 1, Nr. 2–4). Ohne HNTf_2 wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen kein Umsatz beobachtet (Tabelle 1, Nr. 1). Die Reaktion wird zwar durch eine höhere Katalysatorbeladung beschleunigt, was jedoch nur geringe Auswirkungen auf die Ausbeute hat. Die Reaktion kann auch mit 10 Mol-% Trifluoressigsäure (TFA) oder $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ durchgeführt werden, TFA führt jedoch zu leicht niedrigeren Ausbeuten, während die Reaktion mit $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ viel langsamer verläuft, was vermutlich auf die Säurestärke zurückzuführen ist (Tabelle 1, Nr. 6 bzw. 5).

Tabelle 1: Bildung von **4** bei verschiedenen Säurekonzentrationen. Umsatz und Ausbeute nach 3.5 h Reaktionszeit bei 60 °C.

Nr. ^[a]	Säure	Mol-%	Umsatz ^[b] [%]	Ausb. ^[b] [%]
1	–	–	0	0
2	HNTf_2	5	69	44
3	HNTf_2	10	99	68
4	HNTf_2	15	quant.	70
5	$(\text{CF}_3)_3\text{COH}$	10	quant.	68 ^[c]
6	TFA	10	quant.	60

[a] Reaktionsbedingungen: Reagens **1** und Benzotriazol (**3**) (1.5 Äquiv.) in CH_3CN werden nach Zugabe von Säure (0.1 M in CH_2Cl_2) 3.5 h bei 60 °C gerührt. [b] Berechnet auf Basis ^{19}F -NMR-spektroskopischer Analyse, PhCF_3 als interner Standard. [c] Ausbeute nach Reaktionsende (1 Tag).

Wie in Schema 2 dargestellt, werden die beiden Nebenprodukte **5** und **6** gebildet. Das *N*-(Trifluormethyl)acetimidat **5** ist das Ritter-Additionsprodukt von Reagens **1** und Acetonitril, und bei **6** handelt es sich um *N*1-(Trifluormethyl)benzotriazol, das Produkt der direkten Trifluormethylierung von Benzotriazol. Die Bildung der Nebenprodukte wird durch das Verhältnis zwischen Substrat und Reagens beeinflusst, wie Tabelle 2 zeigt. Wenn Reagens **1** im Überschuss vorliegt, wird mehr Nebenprodukt **5** gebildet, während ein Überschuss an Substrat **3** in höherem Maße zu Benzo-

Tabelle 2: Verteilung von Produkt und Nebenprodukten in Abhängigkeit vom Startverhältnis von **3** zu **1**.

Nr. ^[a]	1 [Äquiv.]	3 [Äquiv.]	Ausb. 4 ^[b] [%]	Ausb. 5 ^[b] [%]	Ausb. 6 ^[b] [%]
1	1.5	1	65	28	5
2	1	1	55	11	5
3	1	1.5	68	8	7
4	1	2	67	5	11
5	1	3	64	3	16

[a] Reaktionsbedingungen: **1** und **3** werden nach Zugabe von HNTf_2 (10 Mol-% basierend auf **1**, 0.1 M in CH_2Cl_2) 3.5 h bei 60 °C gerührt. [b] Berechnet auf Basis ^{19}F -NMR-spektroskopischer Analyse, PhCF_3 als interner Standard.

triazol **6** führt (Tabelle 2, Nr. 1 bzw. 4/5). Die besten Ergebnisse in Bezug auf Produktausbeute und Minimierung von Nebenprodukten werden erhalten, wenn Reagens **1** als limitierende Spezies und 1.5 Äquiv. Benzotriazol (**3**) verwendet werden (Tabelle 2, Nr. 3).

Wir untersuchten die Reaktion mit 1.5 Äquiv. Benzotriazol (**3**), 6.8 Mol-% HNTf_2 als eine 0.1 M Lösung in CH_2Cl_2 und Reagens **1** in CD_3CN (0.1 M) ^{19}F -NMR-spektroskopisch. Abbildung 1 zeigt das entsprechende Reaktionsprofil; eine

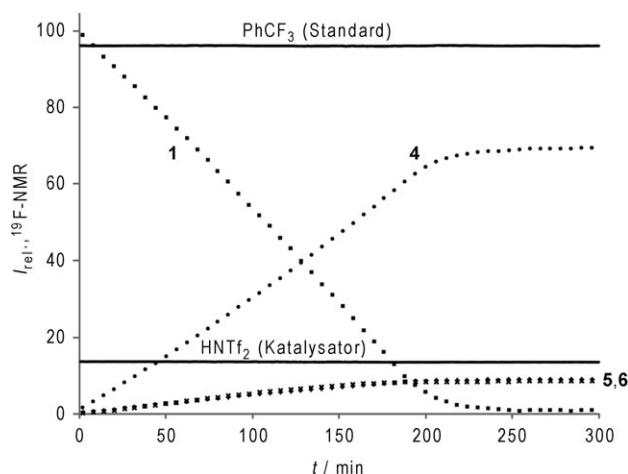
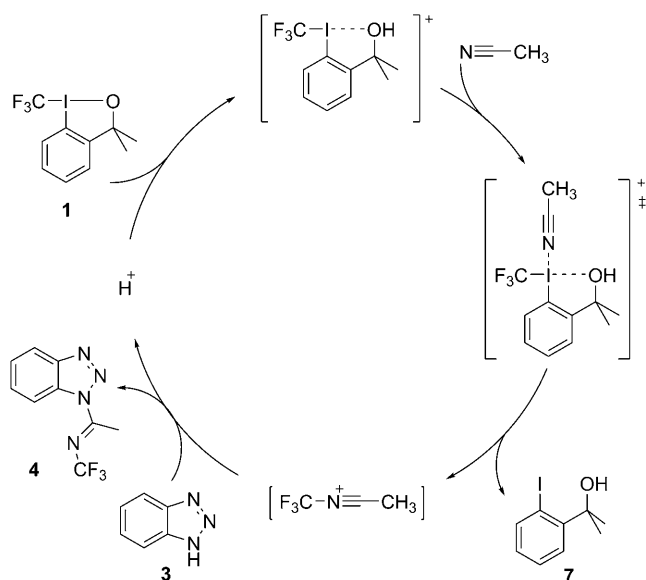


Abbildung 1. Profil für die Reaktion von **1** (0.1 M) mit **2** (0.15 M) und HNTf_2 (6.8 mm) in CD_3CN , ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht mit PhCF_3 als internem Standard. ■ **1**, ● **4**, ◆ **5**, × **6**.

nahezu konstante Geschwindigkeit sowohl des Verbrauchs von **1** als auch der Bildung von **4** wird erhalten. Dies lässt darauf schließen, dass Substrat **3** nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beteiligt ist. Wäre **3** beteiligt, würde man einen exponentiellen Abbau der Konzentration von **1** und einen ebenfalls exponentiellen Anstieg zu einer Maximalkonzentration von **4** erwarten, da sich die Konzentration von **3** mit der Zeit ändert. Zusätzlich sind unter den Reaktionsbedingungen die Konzentrationen von CD_3CN und der Brønsted-Säure im Wesentlichen konstant. Deshalb ist es vernünftig anzunehmen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die protonierte Form von Reagens **1** und CD_3CN umfasst. Dies stimmt mit unseren früheren Beobachtungen betreffend der Trifluormethylierung von THF ^[15] und Toluolsulfonsäure^[11] überein.

Gestützt auf die erwähnte Geschwindigkeitsstudie und unsere früheren Erfahrungen mit solchen Systemen, schlagen wir den Reaktionsmechanismus in Schema 3 vor. Die protonierte Form des Reagens **1** ist die reaktive Spezies. Dass eine solche Protonierung tatsächlich stattfindet, wird zusätzlich durch eine bedeutsame Verschiebung des entsprechenden CF_3 -Signals im ^{19}F -NMR-Spektrum zu höherer Frequenz untermauert. Während das Signal des freien Reagens bei $\delta = -40$ ppm in CDCl_3 erscheint, verschiebt die Zugabe von 1 Äquiv. einer starken Brønsted-Säure das Signal zu $\delta = -20$ ppm. Es ist wahrscheinlich, dass diese Aktivierung die I-O-Bindung schwächt, wodurch das Iodatom elektrophiler wird (Iodoniumcharakter), in Analogie zur Aktivierung von Rea-



Schema 3. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die säurekatalysierte Ritter-Reaktion von 1 mit Benzotriazol (3).

gens 2 durch Zn^{2+} , wie wir bereits berichtet haben.^[10] Ein koordiniertes Acetonitrilmolekül bildet anschließend ein *N*-Trifluormethylnitrilium-Ion^[16] durch eine reduktive Eliminierung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Das Nitrilium-Ion reagiert daraufhin rasch mit Benzotriazol (3) zu Produkt 4, wobei ein Proton abgegeben und der katalytische Zyklus geschlossen wird.

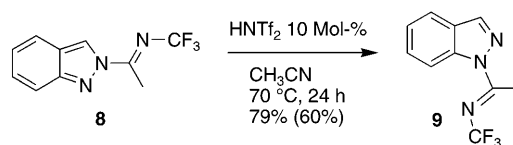
Die Reaktion wurde anschließend mit anderen Azolen wie Indazol und substituierten Pyrazolen unter diesen optimierten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt. Die trifluormethylierten Produkte können von den viel polareren Azolen leicht säulenchromatographisch getrennt werden. Mit Ethyl-1*H*-pyrazol-4-carboxylat (Tabelle 3, Nr. 8) wird das gewünschte Produkt gemäß NMR-Spektroskopie in 68 % Ausbeute nach vollständigem Umsatz gebildet. Allerdings zersetzt sich das Produkt langsam unter den Reaktionsbedingungen, weswegen längere Reaktionszeiten zu bedeutend niedrigeren Ausbeuten führen. Das resultierende Produkt und Alkohol 7 können nicht säulenchromatographisch getrennt werden, sodass Burgess-Reagens^[17] nach vollständiger Reaktion zugegeben werden muss, um 7 zu dehydrieren. Auf diese Weise lässt sich das gewünschte Produkt in reiner Form in 38 % Ausbeute nach Säulenchromatographie isolieren.

Indazol reagiert unter den gleichen Reaktionsbedingungen zum N2-substituierten Produkt 8 in 57 % Ausbeute gemäß NMR-Spektroskopie (Tabelle 3, Nr. 3). Die Bildung des N1-substituierten Produkts 9 liegt dabei unter 5 %, allerdings kann 8 einfach durch Erhitzen in Acetonitril mit einer katalytischen Menge $HNTf_2$ zum Regioisomer 9 in 79 % Ausbeute gemäß NMR-Spektroskopie umgewandelt werden, wie in Schema 4 gezeigt. 8 ist das kinetisch gebildete Produkt der Reaktion von Indazol und 1 und isomerisiert langsam zum thermodynamischen Produkt 9. Dieser Prozess umfasst wahrscheinlich eine heterolytische Spaltung der N-C-Bindung, wobei wiederum intermediär ein Trifluormethyl-

Tabelle 3: Ritter-*N*-Trifluormethylierung von Nitrilen mit 1, Azolen und $HNTf_2$ als Katalysator.

Nr. ^[a]	Substrat	Produkt	Ausb. ^[b] [%]
1			68 (63)
2 ^[c]			60 (37)
3			57 (47) ^[d]
4			51 (45)
5			52 (47) ^[e]
6			59 (47)
7			62 (53)
8			47 (38) ^[f]

[a] Reaktionsbedingungen: 1 und Azol (1.5 Äquiv.) wurden in CH_3CN (6 mL) mit $HNTf_2$ (10 Mol-%, 0.1 M in CH_2Cl_2) versetzt, und die Reaktionsmischung wurde 3.5 h bei 60 °C gerührt. [b] Ausbeuten wurden ^{19}F -NMR-spektroskopisch mit $PhCF_3$ als internem Standard bestimmt. Ausbeuten von isolierten Produkten sind in Klammern gegeben. [c] C_2H_5CN statt CH_3CN als Lösungsmittel. [d] N2-substituiertes Produkt 8 wurde gebildet und isoliert. [e] Reaktionszeit 16 h. [f] Wegen Trennungsproblemen wurde das Burgess-Reagens^[17] (1.5 Äquiv. in CH_2Cl_2) nach vollständiger Reaktion zugegeben und die Mischung weitere 30 min bei 60 °C gerührt. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.



Schema 4. Isomerisierung des N2-substituierten Indazols 8 zum N1-substituierten 9.

nitrilium-Ion entsteht. Eine vergleichbare Reaktion mit *N*-(α -Aminoalkyl)tetrazolen wurde kürzlich von Katritzky et al. veröffentlicht.^[18]

Da die Produkte unserer Ritter-Reaktion eine recht ungewöhnliche *N*-(Trifluormethyl)amidineinheit enthalten, charakterisierten wir ihre Strukturen in Lösung wie auch im Festkörper. Zum Beispiel wurde die Struktur von 4 in Lösung durch Multikern-NMR-Spektroskopie bestimmt. Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt der ^{19}F , ^{15}N - und 1H , ^{15}N -HMQC-Spektren. Die ^{19}F , ^{15}N -Korrelation (Abbildung 2, links) zeigt nur eine Wechselwirkung zwischen der Trifluormethylgruppe ($\delta_F = -53.5$ ppm) und dem Imidostickstoffatom bei $\delta_N = -125.7$ ppm an. Die Aufspaltung in der direkten Dimension

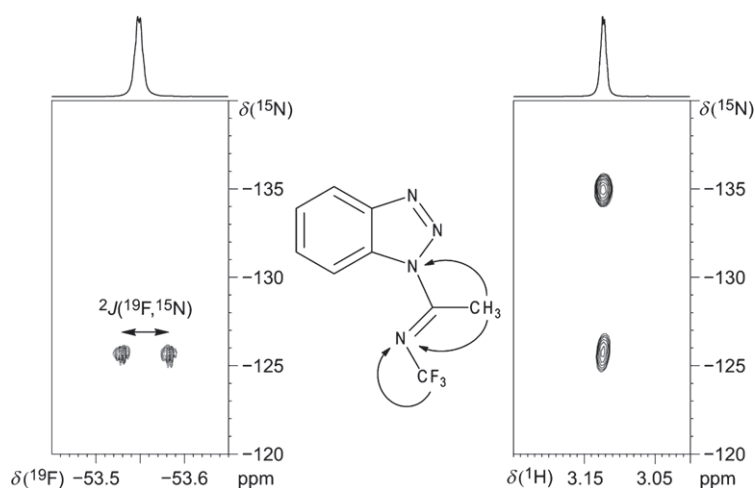


Abbildung 2. Ausschnitte der ^{19}F , ^{15}N - (links) und ^1H , ^{15}N -HMQC-Spektren (rechts) von **4**. Gefundene Korrelationen sind durch Pfeile angedeutet.

resultiert aus der $^2J(\text{N},\text{F})$ -Kopplung von 20 Hz. Die dazugehörige Struktur wurde röntgenkristallographisch bestätigt (siehe Hintergrundinformationen). Des Weiteren zeigt die ^1H , ^{15}N -Korrelation (Abbildung 2, rechts), dass das Methylsignal ($\delta_{\text{H}} = 3.12$ ppm) zwei Kreuzpeaks zum Azol- und zum Imidosignal aufweist ($\delta_{\text{N}} = -134.9$ bzw. -125.7 ppm).

Die Strukturen der beiden Konstitutionsisomere **8** und **9** wurden in Lösung mit analogen NMR-Spektroskopiemethoden bestimmt und durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Entsprechende ORTEP-Darstellungen sowie ausgewählte geometrische Parameter finden sich in Abbildung 3. Beide Imidoylgruppen haben eine *E*-Konfiguration, was allen Azolderivaten, die in dieser Studie hergestellt wurden, gemeinsam ist. Beide Isomere sind beinahe perfekt planare Moleküle, und die Imidoylgruppe ist nur leicht aus der Indazolebene gedreht, wie anhand der Torsionswinkel N1-N2-C8-N3 von $178.06(17)^\circ$ und $176.71(15)^\circ$ für **8** bzw. **9** ersichtlich ist. Der N3-C8-C10-Winkel weicht von der idealen Geometrie in beiden Verbindungen bemerkenswert ab. In beiden

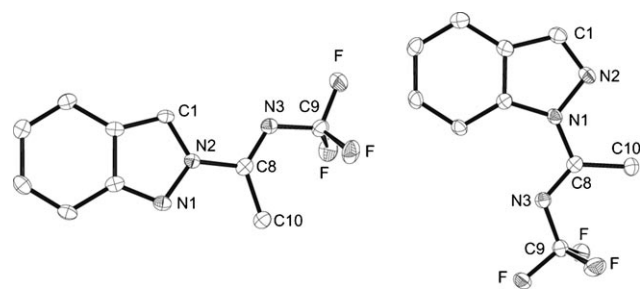
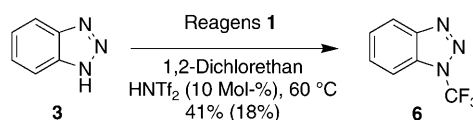


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung von **8** (links) und **9** (rechts). Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, H-Atome sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: **8**: N1–N2 1.363(2), N2–C1 1.360(3), N2–C8 1.408(3), N3–C8 1.276(3), N3–C9 1.389(3), C8–C10 1.488(3); C1–N2–N1 113.52(17), N3–C8–N2 115.38(18), N3–C8–C10 129.9(2), N1–N2–C8–N3 178.06(17); **9**: N1–N2 1.390(2), N2–C1 1.302(2), N1–C8 1.383(2), N3–C8 1.283(2), N3–C9 1.387(2), C8–C10 1.499(2); C1–N2–N1 105.69(15), N3–C8–N1 115.88(16), N3–C8–C10 128.52(17), N2–N1–C8–N3 176.71(15).

Fällen liegt er deutlich über 120° ($129.9(2)^\circ$ in **8** und $128.52(17)^\circ$ in **9**), während der an N3 durch die beiden Substituenten aufgespannte Winkel in beiden Isomeren geringfügig unter 120° liegt.

Wie erwähnt wird bei der Reaktion von Benzotriazol in CH_3CN das direkt N-trifluormethylierte Nebenprodukt **6** gebildet. Erste Versuche zeigten, dass die Ausbeute dieser Reaktion verbessert werden kann, wenn anstelle von Acetonitril 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel verwendet wird. Das gewünschte Produkt wird dann in 41% Ausbeute gebildet, weist identische spektroskopische Eigenschaften zu den von Yagupolskii et al.^[19] bereits früher berichteten auf und wurde nach einer Säulenchromatographie in 18% Ausbeute isoliert (Schema 5).



Schema 5. Direkte N-Trifluormethylierung von Benzotriazol.

Wir haben hier gezeigt, dass N-substituierte N-(Trifluormethyl)imidoylverbindungen durch eine Ritter-Reaktion mit Azolen und Reagens **1** als Trifluormethylierungsmittel in einem Nitril HNTf_2 -katalysiert gebildet werden. Unseres Wissens wurde eine solche Reaktion bisher noch nicht beschrieben. Sie eröffnet einen grundlegend neuen Zugang zu NCF_3 -Verbindungen über die Knüpfung einer N- CF_3 -Bindung. Des Weiteren wurde gezeigt, dass Benzotriazol (**3**) direkt N-trifluormethyliert werden kann. Wir arbeiten zurzeit daran, diesen Prozess weiter zu verbessern, und untersuchen außerdem die Reaktivität sowie die präparative Anwendbarkeit der neu hergestellten Verbindungen. Über entsprechende Ergebnisse werden wir zu gegebener Zeit berichten.

Experimentelles

Allgemeine Vorgehensweise: In einem flammengetrockneten 20-mL-Young-Schlenk-Kolben wurden 1-Trifluormethyl-1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1,2-benziodoxol (**1**; 198 mg, 0.60 mmol) und Azol (0.90 mmol, 1.5 Äquiv.) vorgelegt. CH_3CN (6 mL) und HNTf_2 (0.6 mL, 0.1 M in CH_2Cl_2 , 10 Mol-%) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3.5 h bei 60°C gerührt, anschließend mit Pentan extrahiert (3×15 mL) und das Pentan bei reduziertem Druck wieder entfernt.

CCDC 792179 (**4**), 792180 (**8**), 7928181 (**9**) und 792182 ((*E*)-N-[1-(3,5-Diphenyl-1*H*-pyrazol-1-yl)ethyliden]-1,1,1-trifluormethanamin) 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.

Eingegangen am 25. September 2010,
veränderte Fassung am 11. Oktober 2010
Online veröffentlicht am 23. Dezember 2010

Stichwörter: Elektrophile Additionen ·
Hypervalente Verbindungen · Stickstoffheterocyclen ·
Synthesemethoden · Trifluormethylierungen

- [1] Aktueller Übersichtsartikel: N. Shibata, A. Matsnev, D. Cahard, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, No. 65, DOI: 10.3762/bjoc.6.65.
- [2] W. Dmowski, M. Kaminski, *J. Fluorine Chem.* **1983**, 23, 207–218.
- [3] a) R. J. Harder, W. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3422–3424; b) L. N. Markovskij, V. E. Pashinnik, A. V. Kirsanov, *Synthesis* **1973**, 787–789.
- [4] E. Klauke, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 848.
- [5] L. M. Yagupolskii, N. V. Kondratenko, G. N. Timofeeva, M. I. Dronkina, Y. L. Yagupolskii, *Zh. Org. Khim.* **1980**, 16, 2508–2513.
- [6] G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.* **1991**, 52, 229–234.
- [7] T. Abe, E. Hayashi, H. Baba, H. Fukaya, *J. Fluorine Chem.* **1990**, 48, 257–279.
- [8] M. Kuroboshi, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4177–4178.
- [9] T. Umemoto, K. Adachi, S. Ishihara, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6905–6917.
- [10] R. Koller, K. Stanek, D. Stolz, R. Aardoom, K. Niedermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4396–4400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4332–4336.
- [11] R. Koller, Q. Huchet, P. Battaglia, J. M. Welch, A. Togni, *Chem. Commun.* **2009**, 5993–5995.
- [12] M. S. Wiehn, E. V. Vinogradova, A. Togni, *J. Fluorine Chem.* **2010**, 131, 951–957.
- [13] Allgemeine Beschreibung der Ritter-Reaktion: A. R. E. Brewer In *Name Reactions for Functional Group Transformations* (Hrsg.: J. J. Li), Wiley, New York, **2007**, zit. Lit.
- [14] I. A. Koppel, R. W. Taft, F. Anvia, S.-Z. Zhu, L.-Q. Hu, K.-S. Sung, D. D. DesMarteau, L. M. Yagupolskii, Y. L. Yagupolskii, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3047–3057.
- [15] S. Fantasia, J. M. Welch, A. Togni, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1779–1782.
- [16] Zur Herstellung und Reaktivität von Nitrilium-Ionen siehe z. B.: a) P. H. Ruane, A. R. Ahmed, R. A. McClelland, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 312–317; b) R. W. Darbeau, R. S. Pease, E. V. Perez, R. E. Gibble, F. A. Ayo, A. W. Sweeney, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 2146–2153; c) J. L. Jiménez Blanco, E. M. Rubio, C. Ortiz Mellet, J. M. García Fernández, *Synlett* **2004**, 2230–2232.
- [17] E. M. Burgess, H. R. Penton, E. A. Taylor, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 26–31.
- [18] A. L. Katritzky, B. E. M. El-Gendy, B. Draghici, C. D. Hall, P. J. Steel, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6468–6476.
- [19] L. M. Yagupolskii, D. V. Fedyuk, K. I. Petko, V. I. Troitskaya, V. I. Rudyk, V. V. Rudyuk, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 106, 181–187.