

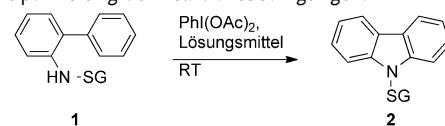
Organokatalytische, oxidative, intramolekulare C-H-Bindungsaminierung und metallfreie Kreuzaminierung nichtaktivierter Arene bei Raumtemperatur**

Andrey P. Antonchick,* Rajarshi Samanta, Katharina Kulikov und Jonas Lategahn

Stickstoffverbindungen sind weit verbreitet in der Natur und finden breite Anwendung in der Chemie, der Biologie und den Materialwissenschaften.^[1] Die Entwicklung von effektiven Methoden zur Bildung von C-N-Bindungen ist ein intensiv erforschter Bereich von großer Bedeutung.^[2] Die neuere Forschung beschäftigt sich mit Möglichkeiten zur Abmilderung der harschen Reaktionsbedingungen der Ullmann-Reaktion und mit der Anwendung substöchiometrischer Metallmengen.^[3] Ein Durchbruch in diesem Bereich war die Entwicklung der Pd-katalysierten Buchwald-Hartwig-Aminierung von Arylhalogeniden.^[4] Die neuesten Belege belegen die Bildung von C-N-Bindungen durch direkte C-H-Aktivierung mithilfe der Übergangsmetallkatalyse.^[5] Allerdings beschränken sich diese Arbeiten auf intramolekulare Prozesse. Erst kürzlich wurde ein neuer Ansatz, der ohne Zusatz von Metallen auskommt, für die intramolekulare, oxidative C-N-Bindungsbildung entwickelt.^[6] Da bei wurden stöchiometrische Mengen von hypervalenten Iod-(III)-Verbindungen als Oxidationsmittel angewendet, die jedoch bei Abwesenheit von Metallen eine niedrigere Effizienz aufwiesen. Wir präsentieren hier unsere ersten Ergebnisse für eine atomökonomische, umweltverträgliche, organokatalytische Methode zur Synthese von Carbazolen über C-N-Bindungsbildung und die noch nie zuvor publizierte Kreuzaminierung von nicht vorfunktionalisierten Arenen, die unter metallfreien Bedingungen durchgeführt wurde.^[7]

Wir begannen unsere Untersuchungen mit Tests der Umsetzung von 2-Acetaminobiphenyl zum N-Acetylcarbazol bei Einsatz von (Diacetoxy)iodbenzol als Oxidationsmittel bei Raumtemperatur (Tabelle 1).^[8,9] Orientierende Versuche führten zur Bildung des erwünschten Acylcarbazols in einer niedrigen Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 1). Als Ergebnis des nachfolgenden Einsatzes verschiedener Lösungsmittel stellen wir fest, dass die Ausbeute des Zielprodukts der direkten Aminierung in einem polaren, nicht nukleophilen Lösungsmittel gesteigert und die besten Ergebnisse in Hexafluor-2-propanol erhalten wurden (Tabelle 1, Nr. 2–6).

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen.^[a]



Nr.	SG	Lösungsmittel	c [M]	t [h]	Ausb. [%] ^[b]
1	Ac	CH ₂ Cl ₂	0.10	72	9
2	Ac	MeOH	0.10	72	n.d.
3	Ac	MeCN	0.10	72	9
4	Ac	MeNO ₂	0.10	72	12
5	Ac	CF ₃ CH ₂ OH	0.10	4.5	41
6	Ac	HFIP	0.10	1.25	66
7	H	HFIP	0.15	12	n.d.
8	Bz	HFIP	0.15	3	47
9	Bn	HFIP	0.15	12	n.d.
10	Tos	HFIP	0.15	4	62
11	Tos	HFIP	0.05	12	68
12	Ac	HFIP	0.05	12	81
13 ^[c]	Ac	HFIP	0.05	16	19

[a] Reaktionsbedingungen: (Diacetoxy)iodbenzol (1.1 Äquiv.) im Lösungsmittel; bestes Resultat fett gedruckt. SG = Schutzgruppe, HFIP = 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Säulenchromatographie; n.d. = nicht nachgewiesen.

[c] Phenyliodbis(trifluoracetat) (1.1 Äquiv.) als Oxidationsmittel.

Anschließend wurden die Schutzgruppen am 2-Aminobiphenyl sowie die Konzentration des Substrats und der Oxidationsmittel optimiert (Tabelle 1, Nr. 7–13). Die Anwendung des ungeschützten oder alkylgeschützten 2-Aminobiphenyls in der Aminierung war unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich. Neben 2-Acetaminobiphenyl reagiert jedoch auch 2-Toluolsulfonamidbiphenyl zum entsprechenden Produkt mit guter Ausbeute. Zudem wurde die Ausbeute des Produkts durch das Verdünnen der Reaktionsmischung auf bis zu 81% verbessert (Tabelle 1, Nr. 12). Interessanterweise führte der Austausch von (Diacetoxy)iodbenzol gegen Phenyliodidbis(trifluoracetat) zu einer starken Verringerung der Ausbeute auf 17%. Die darauf folgende Anwendung einer Vielzahl von Oxidationsmitteln auf Basis von hypervalentem Iod (z. B. Kosers Reagens, 2-Iodoxybenzoësäure, Dess-Martin-Periodinan) führte nicht zur Bildung des Produktes.

Im Anschluss an die Optimierung der Reaktionsbedingungen konzentrierten wir uns auf die Entwicklung von organokatalytischen Bedingungen.^[9,10] Da der stöchiometrische Einsatz von (Diacetoxy)iodbenzol in einer gleichzeitigen

[*] Dr. A. P. Antonchick, Dr. R. Samanta, K. Kulikov, J. Lategahn
Max-Planck-Institut für Molekulare Physiologie
Abteilung Chemische Biologie
Otto-Hahn-Straße 11, 44227 Dortmund (Deutschland)
E-Mail: andrey.antonchick@mpi-dortmund.mpg.de

[**] Wir danken Prof. Dr. H. Waldmann für seine großzügige Unterstützung.

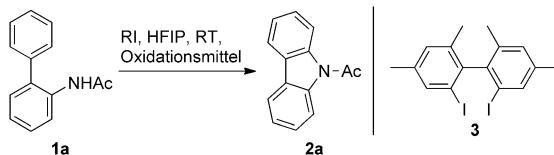
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102984> zu finden.

Produktion von äquimolaren Mengen an PhI resultiert, könnte ein katalytischer Prozess durch eine In-situ-Oxidation von Aryliodiden(I) zu Iod(III)-Spezies erreicht werden. In der Tat ermöglichte die Verwendung substöchiometrischer Mengen von PhI im Beisein eines Oxidationsmittels (wie *meta*-Chlorperbenzoësäure (*m*CPBA)) die Bildung des Zielprodukts in einer Ausbeute von 51 % (Tabelle 2, Nr. 1). Ein

Bei weiterer Verringerung der Katalysatormenge sank die Produktausbeute. Immerhin reichten aber 2 Mol-% der einfachen, günstigen und leicht zugänglichen organischen Substanz aus, um eine intramolekulare C-H-Aminierung bei Raumtemperatur zu katalysieren (Tabelle 2, Nr. 15). Die Nebenprodukte der entwickelten Methode sind lediglich Essigsäure und Wasser. Das gewünschte Carbazol entstand in Abwesenheit des Katalysators nicht.^[12]

Mit diesen optimierten Bedingungen wurden der Anwendungsbereich und die allgemeine Gültigkeit der Methode untersucht. Zuerst wurde dabei der Einfluss von Substitutionen am Anilinteil des 2-Acetaminobiphenyls getestet (Schema 1, Produkte **2a–2i**). Im Allgemeinen wurde beobachtet, dass Substituenten mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften in beliebigen Positionen keinen Einfluss auf die Bildung des Carbazols haben. Aller-

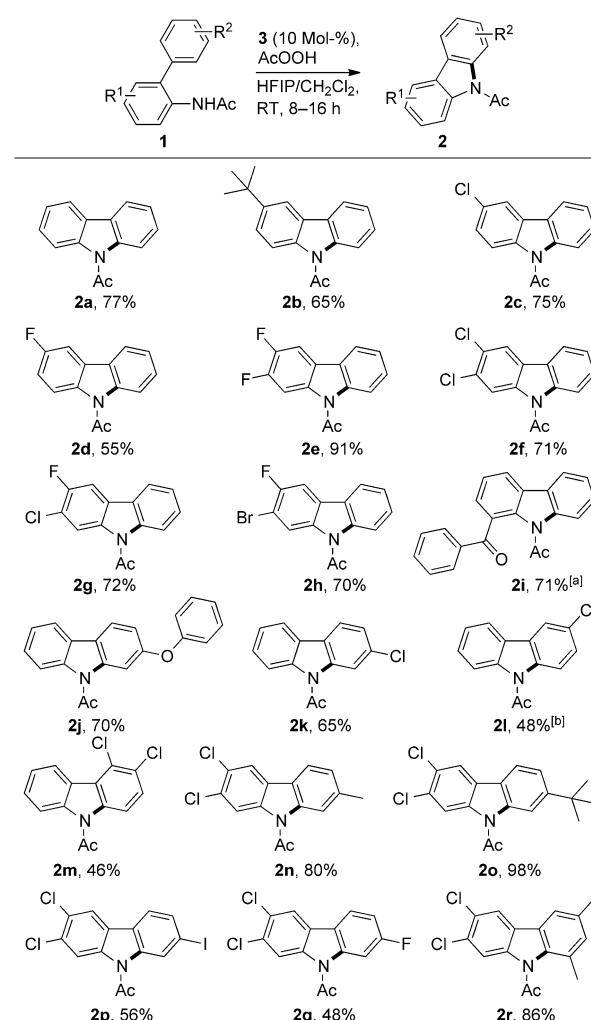
Tabelle 2: Optimierung der organokatalytischen Reaktionsbedingungen.^[a]



Nr.	RI	RI [Mol-%]	t [h]	Ausb. [%] ^[b]
1 ^[c]	PhI	25	15	51
2	PhI	25	16	52
3	4-MeC ₆ H ₄ I	25	16	55
4	3,5-Me ₂ C ₆ H ₃ I	25	16	55
5	4-MeOC ₆ H ₄ I	25	16	< 10
6	4-FC ₆ H ₄ I	25	16	48
7	4-IC ₆ H ₄ I	25	16	41
8	nBuI	25	24	Spuren
9	nBu ₄ Nl	25	45	< 20
10	NIS	25	45	Spuren
11	3	10	8	63
12 ^[d]	3	10	8	76
13 ^[d,e]	3	10	8	77
14 ^[d,e]	3	5	16	71
15 ^[d,c]	3	2	30	56

[a] Bedingungen: RI (2–25 Mol-%), AcOOH (2.2 Äquiv.), HFIP (0.05 M); bestes Resultat fett gedruckt. NIS = N-Iodsuccinimid. [b] Ausbeute an isolierterem Produkt nach Säulenchromatographie. [c] Einsatz von *m*CPBA (2.2 Äquiv.). [d] Einsatz einer 1:1-Mischung von CH₂Cl₂/HFIP als Lösungsmittel. [e] Einsatz von AcOOH (2.0 Äquiv.).

ähnliches Ergebnis wurde bei Verwendung von Peroxyessigsäure als atomökonomisches und umweltverträgliches Oxidationsmittel (Tabelle 2, Nr. 2) erhalten. Eine Vielzahl von Iod-haltigen Substanzen wurde im Hinblick auf die Verbesserung der Ausbeute des Carbazols hin untersucht, um die Reaktionsbedingungen zu optimieren und den Anteil des Katalysators zu verringern (Tabelle 2, Nr. 3–11). Außer 4-Iodanisol ermöglichten substituierte Iodbenzole einen Zugang zu Carbazol **2a** in einer Ausbeute von 41–55 % bei einer Katalysatorbeladung von 25 Mol-%. Die Anwendung von Iodalkenen oder von ionischen Spezies war nicht erfolgreich. Wir fanden heraus, dass 2,2'-Diiod-4,4',6,6'-tetramethylbiphenyl (**3**), das in einem Schritt durch oxidative Dimerisierung^[10e,11] von 1-Iod-3,5-dimethylbenzol erhalten wurde, in der Lage war, die intramolekulare Aminierung mit einer niedrigeren Menge des Katalysators, in kürzerer Reaktionszeit und größerer Ausbeute von **2a** umzusetzen (Tabelle 2, Nr. 11). Des Weiteren konnten wir durch Optimierung des Lösungsmittels und der Menge des Oxidationsmittels die Ausbeute von **2a** auf 77 % steigern (Tabelle 2, Nr. 13).



Schema 1. Anwendungsbereich der organokatalytischen C-H-Aminierung. Bedingungen: Acetaminobiphenyl (**1a–1r**), **3** (10 Mol-%), AcOOH (2.0 Äquiv.) in CH₂Cl₂/HFIP (1:1; 0.05 M). Ausbeuten für isolierte Produkte nach Säulenchromatographie. Neu gebildete C-N-Bindungen sind fettgedruckt. [a] Verwendung von **3** (20 Mol-%); zusätzlich wurde AcOOH (2.0 Äquiv.) nach 36 h zugegeben und die Reaktion nach 40 h beendet. [b] Isomerenverhältnis ist 7:1 (¹H-NMR). Struktur und Ausbeute sind für das isolierte Hauptregioisomer angegeben.

dings mussten für die Umsetzung von 2-Acetamino-3-benzoylbiphenyl größere Mengen Katalysator und Peroxyessigsäure eingesetzt werden (Schema 1, Produkt **2i**). Anschließend wurden Substituenten am Phenylteil von 2-Acetamino-biphenyl eingeführt (Schema 1, Produkte **2j–2r**). Verschiedene Substituenten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften werden toleriert, und die Methode ermöglicht die Synthese von unsymmetrischen, mehrfach substituierten Carbazolen. Im Fall, dass zwei Regioisomere gebildet werden können (Schema 1, Produkt **2l**), wurde das Produkt mit guter Selektivität erhalten.

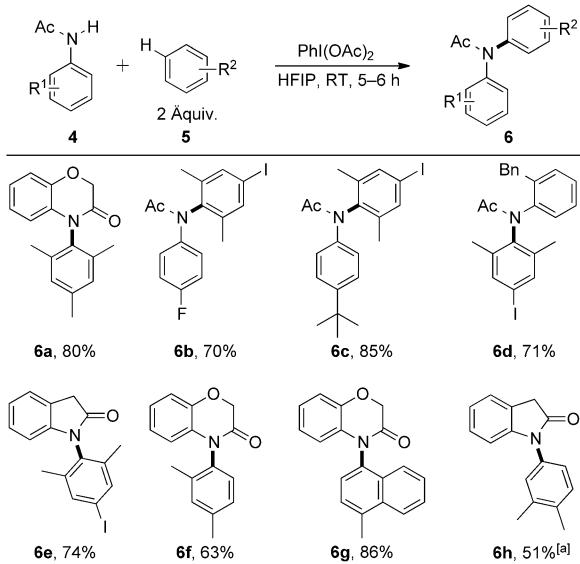
Im Anschluss an die Realisierung der intramolekularen, organokatalytischen C-H-Aminierung konzentrierten wir uns auf die intermolekulare Reaktion. Interessanterweise wurde diese bisher nicht publiziert; entsprechende übergangsmetallkatalysierte Reaktionen von Anilinderivaten mit nichtaktivierten Arenen führten zur C-C-Bindungsknüpfung durch C-H-Aktivierung.

In den vorausgehenden Versuchen wurden metallfreie Bedingungen unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen an hypervalentem Iod(III) getestet. Wir fanden nun, dass 2*H*-1,4-Benzoxazin-3(4*H*)-on unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur mit Mesitylen zum Produkt der Kreuzaminierung reagiert (Schema 2, Produkt **6a**). Dennoch verließen unsere anschließenden Versuche, eine organokatalytische Transformation unter Verwendung von Aryliodiden und oxidierenden Reagentien zu finden, erfolglos. Die Verwendung von 10 Mol-% **3** in Gegenwart von AcOOH führte zur Bildung von Spuren des Produkts (**6a**), und nach 20 Stunden wurden 95% des Ausgangsmaterials isoliert. Weiterhin wurden mit stöchiometrischen Mengen Aryliodid (**3**) 32% von **6a** und 64% Startmaterial isoliert. Daher kon-

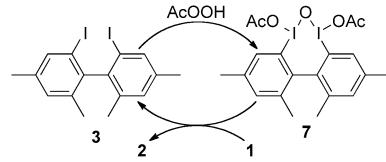
zentrierten wir uns auf die Entwicklung der allgemeinen Anwendbarkeit der metallfreien Kreuzaminierung unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen (Diacetoxy)-iodbenzol. Erneut wurde eine Vielfalt von Anilinderivaten mit verschiedenen elektronischen und sterischen Eigenschaften toleriert (Schema 2). Außerdem konnte die Transformation auf viele ein- und mehrfach substituierte, nichtaktivierte Arene angewendet werden, ohne einen großen Überschuss verwenden zu müssen. Allerdings sind Arene, die elektronenziehende Gruppen enthalten, nicht reaktiv. Interessanterweise wurde das Produkt **6f** der Kreuzaminierung mit *meta*-Xylool als einziges Regioisomer gebildet.

Schließlich haben wir Experimente in größerem Maßstab durchgeführt, um die Praktikabilität der entwickelten Methode zu zeigen. Unter Verwendung von 5 mmol **1a** und Verringerung der Menge an Organokatalysator auf 5 Mol-% erhielten wir das gewünschte Carbazol (**2a**) in 75% Ausbeute. Zusätzlich wurden 92% des Katalysators (**3**) reisoliert. Außerdem führten wir die Kreuzaminierung von 2-Oxindol mit *ortho*-Xylool bei hoher Konzentration durch. Das gewünschte Produkt, *N*-Aryl-2-oxindol (**6h**), wurde als einziges Regioisomer aus der C-H-Kreuzaminierung isoliert (Schema 2).

In Bezug auf den Mechanismus vermuten wir, dass das Aryliodid **3** durch Peroxyessigsäure oxidiert wird, um die aktive Form des Katalysators, **7**, zu generieren, welche die Aminierung von **1** erleichtert, um das gewünschte Produkt **2** zu bilden (Schema 3). Die Struktur der μ -oxo-verbrückten,

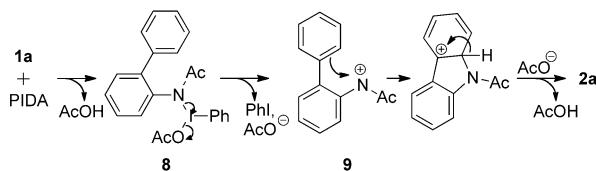


Schema 2. Anwendungsbereich der metallfreie Kreuzaminierung. Bedingungen: Acetanilin **4** (1 Äquiv.), Aren **5** (2 Äquiv.), (Diacetoxy)-iodbenzol (1.5 Äquiv.), HFIP (0.10 M). Ausbeuten für isolierte Produkte nach Säulenchromatographie. Neu gebildete C-N-Bindungen sind fettgedruckt. [a] 2-Oxindol (10 mmol), *ortho*-Xylool (5 Äquiv.), (Diacetoxy)-iodbenzol (1.5 Äquiv.), HFIP (0.5 M), 1 h.



Schema 3. Vorgeschlagener Katalysezyklus.

reaktiven hypervalenten Iod(III)-Spezies **7** wurde in einem Kontrollexperiment bestätigt (siehe Hintergrundinformationen). Außerdem wurde das Produkt **2a** aus **1a** in 90% Ausbeute unter Verwendung stöchiometrischer Mengen an **7** erhalten (siehe Hintergrundinformationen). Die Verwendung von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol als Radikalfänger war nicht erfolgreich, da es im Kontrollversuch mit (Diacetoxy)-iodbenzol reagierte. Allerdings fanden wir heraus, dass *N*-*tert*-Butyl- α -phenylnitron in Gegenwart von Iod(III) als Radikalfänger verwendet werden kann und die Bildung der intra- und intermolekularen Produkte nicht beeinflusst. Dieser Befund lässt darauf schließen, dass radikalische Spezies in C-H-Aminierungen keine Rolle spielen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse denken wir, dass die Reaktion wie folgt abläuft (Schema 4): Eingangs reagiert (Diacetoxy)iodbenzol mit dem Amid und bildet das Intermediat **8**, das nachfolgend in einem oxidativen Prozess in das Nitreniumion **9** umgewandelt wird. Das nukleophile Aren greift das elektronenarme Nitreniumion **9** an und bildet das gewünschte Produkt.



Schema 4. Vorgeschlagener Mechanismus der C-H-Aminierung.
PIDA = (Diacetoxy)iodobenzol.

Zusammenfassend haben wir eine hocheffiziente, atomökonomische, umweltverträgliche, organokatalytische Methode zur Bildung von Carbazolen durch intramolekulare C-H-Aminierung entwickelt. Die Methode ermöglicht die Synthese von Carbazolen ohne Additive wie Basen, Säuren, Übergangsmetalle oder Alkalimetalle. Außerdem werden die gewünschten Produkte unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur gebildet, weshalb keine weiteren Energiequellen zum Kühlen oder Erhitzen des Reaktionsgemisches nötig sind. Wir haben die Methode zudem auf die zuvor unbekannte, metallfreie Kreuzaminierung nichtaktivierter Arene mit verschiedenen Anilinderivaten ausgeweitet. Weitere Untersuchungen sind derzeit im Gange.

Eingegangen am 30. April 2011,
veränderte Fassung am 25. Mai 2011
Online veröffentlicht am 26. Juli 2011

Stichwörter: Aminierungen · C-H-Funktionalisierung ·
Hypervalente Verbindungen · Iod · Organokatalyse

- [1] a) T. Henkel, R. M. Brunne, H. Muller, F. Reichel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 688–691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 643–647; b) F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2159–2231; c) M. Feher, J. M. Schmidt, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2003**, *43*, 218–227; d) N. K. Boaen, M. A. Hillmyer, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 267–275; e) M. A. Koch, A. Schuffenhauer, M. Scheck, S. Wetzel, M. Casaulta, A. Odermatt, P. Ertl, H. Waldmann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 17272–17277; f) R. Hili, A. K. Yudin, *Nat. Chem. Biol.* **2006**, *2*, 284–287.
- [2] a) D. N. Zalatan, J. Du Bois, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *292*, 347–378; b) D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6438–6461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338–6361; c) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534–1544; d) M. Carril, R. SanMartin, E. Dominguez, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 639–647; e) S. L. Buchwald, C. Mauger, G. Mignani, U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 23–39; f) S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5558–5607; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400–5449.
- [3] a) J. P. Finet, A. Y. Fedorov, S. Combes, G. Boyer, *Curr. Org. Chem.* **2002**, *6*, 597–626; b) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2337–2364; c) F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7088–7105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954–6971.
- [4] a) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969–5970; b) A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901–7902.
- [5] a) W. C. P. Tsang, N. Zheng, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14560–14561; b) M. Yamamoto, S. Matsubara, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 172–173; c) J. A. Jordan-Hore, C. C. C. Johansson, M. Gulias, E. M. Beck, M. J. Gaunt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16184–16186; d) B. H. Li, S. L. Tian, Z. Fang, Z. H. Shi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1131–1134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1115–1118; e) W. C. P. Tsang, R. H. Munday, G. Brasche, N. Zheng, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7603–7610; f) J. J. Neumann, S. Rakshit, T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7024–7027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6892–6895.
- [6] S. H. Cho, J. Yoon, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5996–6005.
- [7] Unsere vorherigen Arbeiten zur C-H-Aktivierung: R. Samanta, A. P. Antonchick, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5323–5326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5217–5220.
- [8] a) A. Duschek, S. F. Kirsch, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1562–1590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1524–1552; b) V. V. Zhdankin, *ARKIVOC* **2009**, *1*–62; c) M. Uyanik, K. Ishihara, *Chem. Commun.* **2009**, 2086–2099; d) E. A. Merritt, B. Olofsson, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9214–9234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9052–9070; e) V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299–5358; f) U. Ladziata, V. V. Zhdankin, *ARKIVOC* **2006**, *26*–58; g) T. Wirth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3722–3731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3656–3665; h) R. M. Moriarty, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2893–2903.
- [9] T. Dohi, Y. Kita, *Chem. Commun.* **2009**, 2073–2085.
- [10] a) T. Dohi, A. Maruyama, M. Yoshimura, K. Morimoto, H. Tohma, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6349–6352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6193–6196; b) M. Ochiai, Y. Takeuchi, T. Katayama, T. Sueda, K. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12244–12245; c) T. Dohi, A. Maruyama, Y. Minamitsuji, N. Takenaga, Y. Kita, *Chem. Commun.* **2007**, 1224–1226; d) M. Ochiai, *Chem. Rec.* **2007**, *7*, 12–23; e) T. Dohi, N. Takenaga, K. Fukushima, T. Uchiyama, D. Kato, M. Shiro, H. Fujioka, Y. Kita, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7697–7699; f) M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2221–2223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2175–2177; g) C. Zhu, C. Sun, Y. Wei, *Synthesis* **2010**, 4235–4241; h) Z. Yu, X. H. Ju, J. Y. Wang, W. Yu, *Synthesis* **2011**, 860–866.
- [11] a) H. Tohma, M. Iwata, T. Maegawa, Y. Kita, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9241–9244; b) T. Dohi, D. Kato, R. Hyodo, D. Yamashita, M. Shiro, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3868–3871; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3784–3787; c) D. Mirk, A. Willner, R. Frohlich, S. R. Waldvogel, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 675–681.
- [12] Aktuelle Arbeiten zur Vermittlung von Transformationen durch hypervalentes Iod(III): a) T. Dohi, M. Ito, N. Yamaoka, K. Morimoto, H. Fujioka, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3406–3409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3334–3337; b) T. Dohi, N. Yamaoka, Y. Kita, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5775–5785; c) Y. Kita, H. Tohma, K. Hatanaka, T. Takada, S. Fujita, S. Mitoh, H. Sakurai, S. Oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3684–3691; d) T. Dohi, M. Ito, K. Morimoto, M. Wata, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1321–1324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1301–1304; e) T. Dohi, M. Ito, N. Yamaoka, K. Morimoto, H. Fujioka, Y. Kita, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10797–10815; f) Y. Kita, K. Morimoto, M. Ito, C. Ogawa, A. Goto, T. Dohi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1668–1669.