

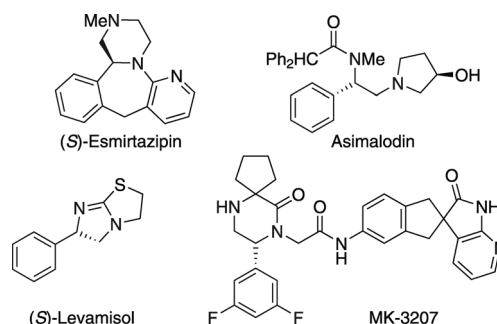
Enantioselektive metallfreie Diaminierung von Styrolen**

Caren Röben, José A. Souto, Yolanda González, Anton Lishchynskyi und Kilian Muñiz*

Hypervalente Iod(III)-Verbindungen stellen effiziente Reagentien für die Oxidation organischer Verbindungen dar und sind als attraktive Alternative zu den häufiger verwendeten Übergangsmetallvermittelten Reaktionen eingesetzt worden.^[1] Insbesondere das Aufkommen chiraler Derivate hat die Entwicklung einer Reihe von effizienten asymmetrischen Oxidationsreaktionen ermöglicht,^[2] unter die auch mehrere Oxygenierungen von Alkenen fallen.^[3–5] Demgegenüber ist das Potenzial von Iod(III)-Reagentien in oxidativen intermolekularen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungsknüpfungen noch kaum untersucht.^[6]

Wir beschreiben nun die erste enantioselektive Addition von zwei Stickstoffatomen an die prochirale C-C-Doppelbindung von Styrol unter Verwendung eines chiralen Iod(III)-Reagens.

Diaminierungen von Alkenen sind in jüngerer Zeit als nützlicher Syntheszugang zu vicinalen Diaminen als einer bedeutenden Verbindungsklasse entwickelt worden.^[7–9] In diesem Zusammenhang haben wir kürzlich erste Protokolle für Palladium-katalysierte intermolekulare regioselektive Diaminierungen von endständigen Alkenen beschrieben.^[10] Styrole stellen eine besonders attraktive Substratklasse für derartige Diaminierungen von Alkenen dar,^[8j–i] da eine Reihe pharmazeutisch interessanter Moleküle die 1-Aryl-Ethylen-diamin-Einheit aufweist (Schema 1). Bei Anwendung unserer vormaligen Palladium-Katalyse^[10a] auf Styrol (**1a**) wurde jedoch eine vollkommen unterschiedliche oxidative Diaminierung erhalten. In diesem Fall wurde das Alken durch Einbau zweier Bistosylimid-Einheiten in das neue 1,2-Diamin **2aa** überführt (Tabelle 1, Nr. 1). Ein Kontrollversuch in Abwesenheit des Palladiumsalzes wies nach, dass das Diaminierungsprodukt von einer durch das Iod(III)-Reagens direkt selbst vermittelten Oxidation herrührt (Nr. 2). Dieser Befund legt nahe, dass bei Einsatz geeigneter stöchiometrischer Verhältnisse eine Kombination von Iodosobenzoldi-



Schema 1. Pharmazeutika mit 1-Arylethylendiamin-Struktur.

Tabelle 1: Entdeckung und Optimierung der intermolekularen enantioselectiven Diaminierung von Styrol.

Nr.	Bedingungen ^[a]	Produkt	Ausb. [%] ^[b]	ee [%] ^[c]
1	5 Mol-% [PdCl ₂ (MeCN) ₂], HNTs ₂ (1.4 Äquiv.), Saccharin (1.1 Äquiv.), 3 (1.2 Äquiv.), RT	2aa	45	–
2	HNTs ₂ (1.4 Äquiv.), 3 (1.2 Äquiv.), RT	2aa	42	–
3	HNTs ₂ (2.4 Äquiv.), 3 (1.2 Äquiv.), RT	2aa	85	–
4	HNTs ₂ (2.4 Äquiv.), 4 (1.2 Äquiv.), RT	2aa	55	32
5	HNTs ₂ (2.4 Äquiv.), 5a (1.2 Äquiv.), RT	2aa	76	50
6	HNMs ₂ (2.4 Äquiv.), 3 (1.2 Äquiv.), RT	2a	24	–
7	HNMs ₂ (2.4 Äquiv.), 6 (1.2 Äquiv.), RT	2a	77	–
8	HNMs ₂ (2.4 Äquiv.), 5a (1.2 Äquiv.), RT	2a	87	66
9 ^[d]	HNMs ₂ (2.4 Äquiv.), 5a (1.2 Äquiv.), 0 °C	2a	86	85 (99) ^[e]
10	HNMs ₂ (2.4 Äquiv.), 5b (1.2 Äquiv.), 0 °C	2a	30	84

[a] Reaktionen im 0.5-mmol-Ansatz. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Aufreinigung. [c] Bestimmt über HPLC an chiraler stationärer Phase. [d] Reaktion im 5-mmol-Ansatz. [e] Nach Kristallisation. Ms = Methansulfonyl, Ts = *p*-Toluolsulfonyl.

[*] Dr. C. Röben,^[+] Dr. J. A. Souto,^[+] Y. González, A. Lishchynskyi, Prof. Dr. K. Muñiz
Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)
Av. Països Catalans 16, 43007 Tarragona (Spanien)
E-Mail: kmuniz@iciq.es
Homepage: <http://www.iciq.es>

Prof. Dr. K. Muñiz
Catalan Institution for Research and Advanced Studies (ICREA)
Pg. Lluís Companys 23, 08010 Barcelona (Spanien)

[†] C.R. und J.A.S. trugen in gleichem Umfang zu dieser Arbeit bei.

[**] Die Autoren danken Fundación ICIQ, Consolider INTECAT 2010 (Projekt CSD2006-0003), der Alexander von Humboldt-Stiftung (Stipendium für C.R.) und dem französischen MESR (Stipendium für A.L.) für finanzielle Unterstützung und Dr. Á. Iglesias für Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103077> zu finden.

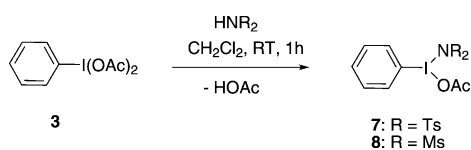
acetat ($\text{PhI}(\text{OAc})_2$, **3**) und Bistosylimid (Ts_2NH) eine beispiellose intermolekulare Diaminierung von Styrol in hoher Ausbeute ermöglicht (Nr. 3).^[11,12] Diese Reaktion verläuft auch als 10-mmol-Ansatz problemlos und stellt einen bedeutenden Fortschritt in der intermolekularen Diaminierung von Alkenen dar, da sie mit lediglich zwei Komponenten auskommt und unter metallfreien Bedingungen verläuft.^[13]

Wir konnten Bedingungen für eine enantioselektive Reaktionsführung entwickeln für den Fall, dass **3** durch ein chirales Iod(III)-Reagens ersetzt wird. Unter Verwendung der bekannten Spiroverbindung **4**^[2d] verläuft die Reaktion zwar vergleichsweise langsam, ergibt jedoch das Produkt mit 32% *ee* (Nr. 4). Dieses Ergebnis verdeutlicht die generelle Möglichkeit einer enantioselektiven Diaminierung von Styrol unter Einsatz eines chiralen Iod(III)-Reagens.

Eine Erhöhung der Enantioselektivität auf 50% *ee* wurde mit dem Iod(III)-Reagens **5a** erzielt, das zwei Lactatgruppen aufweist (Nr. 5). Diese Verbindung wurde in jüngerer Vergangenheit für enantioselektive Oxygenierungen entwickelt.^[2b,4d,e,5] Ein Wechsel der Stickstoffquelle zu Bismesylimid führte zunächst zu einem wesentlich verringertem Umsatz (Nr. 6). Unter Verwendung des neuen Reagens **6** konnte jedoch eine Verbesserung erzielt werden: Bei der Diaminierung von Styrol wurde **2a** in 77% Ausbeute isoliert (Nr. 7). Die Reaktion mit dem entsprechenden chiralen Reagens **5a** führte zu einer wesentlichen Steigerung des Enantiomerenüberschusses (Nr. 8), und das Produkt **2a** konnte in einem 5-mol-Ansatz bei einer Reaktionstemperatur von 0°C mit 85% *ee* erhalten werden (Nr. 9). Demgegenüber resultierte das sterisch anspruchsvollere Reagens **5b** in einer bedeutend langsameren Umsetzung (Nr. 10). Enantiomerenreines Diamin **2a** ist über eine einzige Kristallisation erhältlich. Die *S*-Absolutkonfiguration von Diamin **2a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert (Tabelle 1).^[13,14]

Direkte intermolekulare Diaminierungen an nichtfunktionalisierten Alkenen sind immer noch selten,^[9k-m,10] und enantioselektive Varianten stellen ein vollkommen unrealisiertes Ziel dar. Das vorliegende Verfahren ist insbesondere dahingehend von Bedeutung, dass es diese beiden Probleme mit dem zusätzlichen Vorteil löst, keinen Metallkatalysator zu benötigen.

Wir waren in der Lage, die neuen hypervalenten Iod(III)-Reagentien **7** und **8** zu isolieren, die aus Ligandenaustauschreaktionen resultieren (Schema 2). Die Festkörperstruktur von **7** (Abbildung 1) weist die Existenz einer kovalenten Iod-Stickstoff-Bindung eindeutig nach.^[15,16] Eine 1:1-Mischung aus isoliertem **7** und Ts_2NH vermittelt die Diaminierung von Styrol mit einem Ergebnis, das gegenüber dem der Reaktion unter In-situ-Bedingungen (Tabelle 1, Nr. 3) identisch ist.



Schema 2. Synthese der Iod(III)-Verbindungen **7** und **8** mit I-N-Bindung.

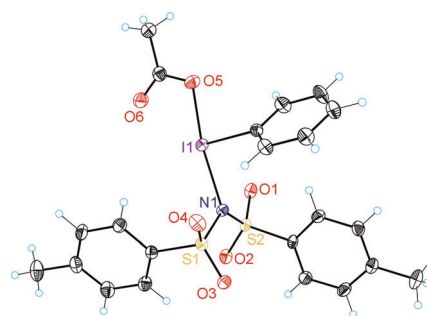


Abbildung 1. Struktur von **7** im Kristall (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit).

Dieses Ergebnis bezeugt die konkurrenzlose Reaktivität, die aus der I^{III} -N-Bindung resultiert. Die irreversible Bildung letzterer dürfte von der Acidität des Bissulfonimids herrühren, die zudem an dem eigentlichen Schritt der Alkenoxidation beteiligt sein könnte.^[17]

Eine Anzahl verschiedener Styrole kann mit dem Iod(III)-Reagens **5a** als Oxidationsmittel^[18] und Bismesylimid als Stickstoffquelle in die jeweiligen Diamine überführt werden. Alle diese Reaktionen verlaufen mit guter Ausbeute und hoher asymmetrischer Induktion.

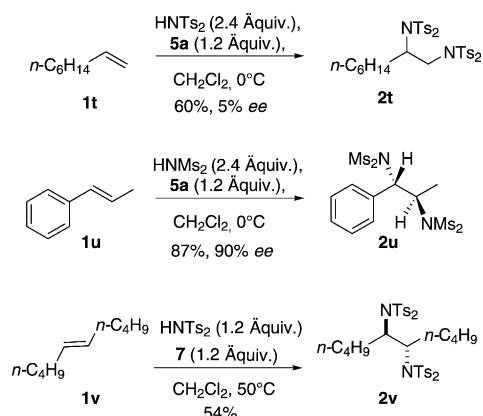
Entsprechende Beispiele sind in Tabelle 2 aufgeführt und beinhalten *para*- (Nr. 1–9), *meta*- (Nr. 10–12) und *ortho*-substituierte Styrole (Nr. 13, 14) sowie symmetrisch wie unsymmetrisch höhersubstituierte Derivate (Nr. 15–18). Für alle diese Beispiele wurden sehr hohe Enantioselektivitäten von bis zu 95% *ee* beobachtet, und in fast allen Fällen konnte enantiomerenreines Material nach nur einer Kristallisation erhalten werden. Die *S*-Konfiguration der Produkte **2** wurde zusätzlich durch weitere Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **2g**, **2o** und **2p** abgesichert.^[14] Alle Produkte **2a–s** zeigen spektroskopische Daten im Einklang mit der erwarteten Diamineinheit. Diese Reaktionen stellen das erste Beispiel einer enantioselektiven Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungsknüpfung unter Verwendung eines chiralen hypervalenten I^{III} -Reagens wie **5a** dar. Dank der starken Kristallisationsneigung, die aus den beiden Bissulfonylgruppen resultiert, werden enantiomerenreine Diamine nach einem einzigen Kristallisationsschritt erhalten.

Die hier beschriebenen Bedingungen ermöglichen ebenfalls die Diaminierung einer Reihe weiterer Alkene, wobei Styrole jedoch hinsichtlich der asymmetrischen Induktion eine privilegierte Substratklasse darstellen. Schema 3 zeigt drei weitere dieser Reaktionen. Im ersten Fall wurde 1-Octen (**1t**) unter Standardbedingungen oxidiert, wobei das entsprechende Diaminierungsprodukt **2t** in 60% Ausbeute, aber mit nur 5% *ee* erzeugt wurde. Demgegenüber verläuft die Diaminierung von (*E*)- β -Methylstyrol (**1u**) zu einem einzigen Diastereomer **2u**, das in 87% Ausbeute und mit 90% *ee* (99% *ee* nach Kristallisation) isoliert wurde. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung zeigte die unerwartete (1*S*,2*R*)-Konfiguration.^[14] Ein analoges stereochemisches Ergebnis wurde für eine Diaminierung von 5-Decen erhalten, die das *meso*-Diamin **2v** als einziges Produkt lieferte.^[14] Diese beobachtete Konfiguration für **2u** und **2v**

Tabelle 2: Intermolekulare enantioselective Diaminierung von Styrolen.^[a]

$\text{R} \text{---} \text{CH=CH}_2 \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2, 0^\circ\text{C}]{\text{HNMs}_2 (2.4 \text{ Äquiv.}), \text{5a} (1.2 \text{ Äquiv.})} \text{R} \text{---} \text{CH}(\text{NMs}_2)\text{CH}_2(\text{NMs}_2)$									
Nr.	Styrol	Diamin	Ausb. [%] ^[b]	ee [%] ^[c,d]	Nr.	Styrol	Diamin	Ausb. [%] ^[b]	ee [%] ^[c,d]
1			67	91 (99)	10 ^[e]			73	90
2			66	82 (99)	11			60	86
3			75	88 (99)	12			55	88
4			72	78 (99)	13			64	86 (99)
5			50	86 (99)	14 ^[e]			71	95 (99)
6			72	88 (99)	15			70	78 (99)
7			44	74 (99)	16 ^[e]			65	92 (99)
8			60	79 (99)	17 ^[e]			69	85 (99)
9			64	90 (99)	18			64	86 (99)

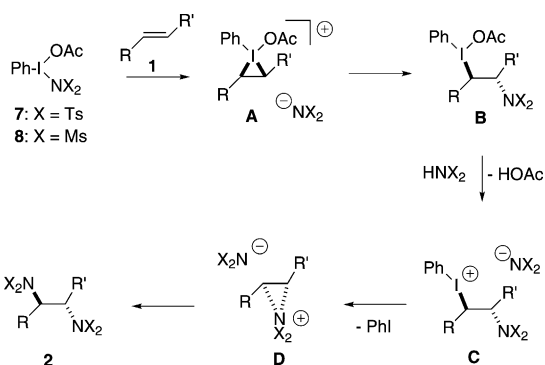
[a] Reaktionen im 0.5-mmol-Ansatz. HNPhth = Phthalimid. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Aufreinigung. [c] Bestimmt über HPLC an chiraler stationärer Phase. [d] ee-Werte nach Kristallisation in Klammern. [e] Mit HNMs₂ (3.6 Äquiv.) und **5a** (2.5 Äquiv.).

**Schema 3.** Diaminierungen der Alkene **1t–v**.

stimmt nicht mit dem generell akzeptierten Mechanismus für verwandte 1,2-Dioxygenierungen an Alkenen überein.^[3,4d,19]

Wir schlagen daher den folgenden Mechanismus für die gegenwärtige Reaktion vor (Schema 4). Eine anfängliche Wechselwirkung zwischen dem Iod(III)-Reagens und dem Alken zu dem bekannten postulierten Intermediat **A**^[4d,12a,19a] führt über einen literaturbekannten^[3,4d,19,20] Schritt zu dem *anti*-konfigurierten vicinalen Iod(III)-Amin **B**.

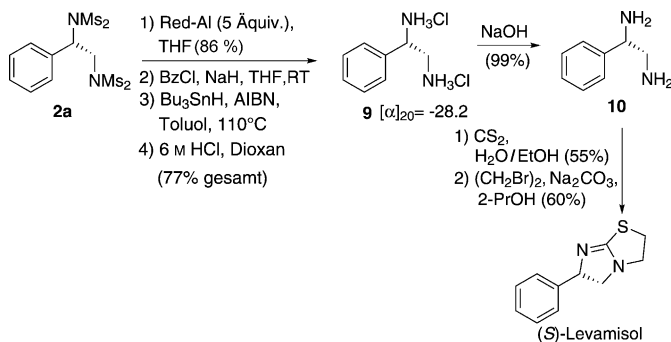
Eine anschließende Protonolyse unter Abspaltung von Essigsäure erzeugt das Ionenpaar **C**.^[19a] Da eine mögliche direkte *anti*-C-N-Bindungsknüpfung nicht zu dem beobachteten stereochemischen Ergebnis führen würde, postulieren wir die Bildung eines intermediären Aziridiniums **D**,^[20] das eine nucleophile Öffnung zum Endprodukt **2** eingeht. Die Beteiligung von **D** ist in Einklang mit einem ähnlichen Intermediat in Dioxygenierungen mit Acetat,^[5] und zudem liefert sie eine wirksame Erklärung für die Enantiomereninduktion bei enantioselectiven Umwandlungen. In Abwe-



Schema 4. Vorgeschlagener Mechanismus. X = Ms, Ts.

senheit der Aryliodgruppe als der chiralen Primärinformation auf Stufe **D** kann ein hoher Enantiomerenüberschuss lediglich durch regioselektive Aziridiumöffnung bewahrt werden. Während dies allem Anschein nach für Styrole ($R = \text{Aryl}$, $R' = \text{H}$ oder CH_3) der Fall ist, führt die Abwesenheit einer benzyllischen Position zu verminderter Regioselektivität und somit zu einem deutlichen niedrigeren Enantiomerenüberschuss, wie für **2f** beobachtet. Im Fall von Reaktionen mit identischen Substituenten ($R = R'$) erklärt das Intermediat **D** das beobachtete *meso*-Produkt **2v**.

Wir haben Bedingungen für eine reduktive Entschützung aller vier Methylsulfonylgruppen in **2a** gefunden (Schema 5),^[13] und der für **9** beobachtete Drehwert stimmt mit den Literaturdaten überein.^[21] Das freie (*S*)-1-Phenylethylendiamin **10** konnte im Anschluss leicht in das bekannte Antihelminthikum (*S*)-Levamisol überführt werden.^[22]



Schema 5. Umwandlung von **2a** in das freie Diamin **10** und Synthese von (*S*)-Levamisol.

Wir haben die erste intermolekulare enantioselektive Diaminierung von Alkenen entwickelt. Diese neue Oxidationsreaktion wandelt Styrole unter metallfreien Bedingungen in die entsprechenden Diamine um, wobei ein chirales Iod(III)-Reagens und Bismesylimid als Stickstoffquelle eingesetzt werden. Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen und mit sehr hohen Enantiomerenüberschüssen. Sie basiert auf einem Reagens mit einer I^{III}-N-Bindung mit beispielloser Reaktivität.

Eingegangen am 4. Mai 2011

Online veröffentlicht am 30. August 2011

Stichwörter: Alkene · Asymmetrische Synthese · Diamine · Iod(III)-Reagentien · Oxidationen

- [1] Aktuelle Übersichten zu Iod(III)-Reagentien: a) S. Schäfer, T. Wirth, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2786, zit. Lit.; b) V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299; c) T. Dohi, Y. Kita, *Chem. Commun.* **2009**, 2073; d) M. Uyanik, K. Ishihara, *Chem. Commun.* **2009**, 2086; e) M. Ngatimin, D. W. Lupton, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 653; f) V. V. Zhdankin, *ARKIVOC* **2009**, *1*, 1; g) *Hypervalent Iodine in Organic Chemistry: Chemical Transformations* (Hrsg.: R. M. Moriarty, O. Prakash), Wiley-Interscience, New York, **2008**; h) M. A. Ciufolini, N. A. Braun, S. Canesi, M. Ousmer, J. Chang, D. Chai, *Synthesis* **2007**, 3759; i) M. Ochiai, *Chem. Rec.* **2007**, *7*, 12; j) *Top. Curr. Chem.* **2003**, *224* (Hrsg.: T. Wirth), Springer, Berlin.
- [2] Ausgewählte Beispiele chiraler Transformationen mit verwandten chiralen I^{III}-Reagentien: a) Übersichtsartikel: M. Ngatimin, D. W. Lupton, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 653; b) M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2175; c) M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5841; d) T. Dohi, A. Maruyama, N. Take-naga, K. Senami, Y. Minamitsuji, H. Fujioka, S. B. Caemmerer, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3787; e) S. M. Altermann, R. D. Richardson, T. K. Page, R. K. Schmidt, E. Holland, U. Mohammed, S. M. Paradine, A. N. French, C. Richter, A. M. Bahar, B. Witulski, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5315; f) M. Fujita, S. Okuno, H. J. Lee, T. Sugimura, T. Okuyama, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8691; g) U. Ladziata, J. Carlson, V. V. Zhdankin, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6301; h) H. Tohma, S. Takizawa, H. Watanabe, Y. Fukuoka, T. Maegawa, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3519; i) M. Ochiai, Y. Kitagawa, N. Takayama, Y. Takaoka, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9233; j) D. G. Ray III, G. F. Koser, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5672; k) T. Imamoto, H. Koto, *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 967; l) eine kürzliche elegante Dichlorierung von Alkenen mit PhICl₂ und einer katalytischen Menge an Cinchona-Alkaloid: K. C. Nicolaou, N. L. Simmons, Y. Ying, P. M. Heretsch, J. S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8134.
- [3] Für den generellen Fall von 1,2-Difunktionalisierungen von Alkenen: G. F. Koser, *Top. Curr. Chem.* **2000**, *208*, 137.
- [4] Wichtige Arbeiten zur asymmetrischen Umwandlung von Alkenen: Bistosylierung: a) T. Wirth, U. H. Hirt, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 23; b) U. H. Hirt, B. Spingler, T. Wirth, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7674; c) U. H. Hirt, M. F. H. Schuster, A. N. French, O. G. Wiest, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1569; Oxylationisierung: d) M. Fujita, Y. Yoshida, K. Miyata, A. Wakisaka, T. Sugimura, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7222; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7068; Cyclisierung zu Tetrahydrofuranen: e) M. Fujita, S. Okuno, H. J. Lee, T. Sugimura, T. Okuyama, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8691; f) M. Fujita, Y. Ookubo, T. Sugimura, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1298; Iodoxygenierungen: g) A. Y. Kuposov, V. V. Boyarskikh, V. V. Zhdankin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3613.
- [5] Während der Arbeit an diesem Projekt erschien eine ähnliche Arbeit zur enantioselektiven intermolekularen Diacetoxylierung von Alkenen: M. Fujita, W. Wakita, T. Sugimura, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3983.
- [6] Iod(III)-vermittelte Umwandlungen von Alkenen: Aziridinierung: a) R. D. Richardson, M. Desai, T. Wirth, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6745; b) J. Li, J.-L. Liang, P. W. H. Chan, C.-M. Che, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2685; c) J. Li, P. W. H. Chan, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5801; d) R. M. Moriarty, S. Tyagi, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 364; Diazidierung: e) R. Chung, E. Yu, C. D. Incarvito, D. J. Austin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3881.

- [7] a) F. Cardona, A. Goti, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 269; b) R. M. de Figueiredo, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1190; c) K. Muñiz, C. H. Hövelmann, J. Streuff, E. Campos-Gómez, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1089.
- [8] Diaminierungen unter intramolekularer Reaktionskontrolle mit Palladium-Katalyse: a) J. Streuff, C. H. Hövelmann, M. Nieger, K. Muñiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14586; b) K. Muñiz, C. H. Hövelmann, J. Streuff, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 763; c) K. Muñiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14542; d) C. H. Hövelmann, J. Streuff, L. Brelot, K. Muñiz, *Chem. Commun.* **2008**, 2334; e) K. Muñiz, J. Streuff, P. Chávez, C. H. Hövelmann, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1248; f) P. A. Sibbald, F. E. Michael, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1147; g) P. A. Sibbald, C. F. Rosewall, R. D. Swartz, F. E. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15945; Nickel-Katalyse: h) K. Muñiz, J. Streuff, C. H. Hövelmann, A. Nuñez, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7255; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7125; Gold-Katalyse: i) A. Iglesias, K. Muñiz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10563; Kupfer-Katalysen zur Diaminierung von Styrolen: j) Y. Wen, B. Zhao, Y. Shi, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2365; k) B. Zhao, H. Du, Y. Shi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1087; l) B. Zhao, W. Yuan, H. Du, Y. Shi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4943.
- [9] Für Palladium-katalysierte Synthesen von Diaminen durch Oxidation von Butadienen oder unter C-H-Aktivierung in allylischer und homoallylischer Position siehe Lit. [7] sowie: a) G. L. J. Bar, G. C. Lloyd-Jones, K. I. Booker-Milburn, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7308; b) H. Du, B. Zhao, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 762; c) H. Du, W. Yuan, B. Zhao, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7496; d) H. Du, W. Yuan, B. Zhao, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11688; e) B. Wang, H. Du, Y. Shi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8348; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8224; f) H. Du, B. Zhao, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8590; g) L. Xu, Y. Shi, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 749; h) B. Zhao, H. Du, S. Cui, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3523; entsprechende Kupfer-Katalysen: i) B. Zhao, H. Du, Y. Shi, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8392; j) W. Yuan, H. Du, B. Zhao, Y. Shi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2589; k) H. Du, B. Zhao, W. Yuan, Y. Shi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4231; l) B. Zhao, X. Peng, S. Cui, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11009.
- [10] a) A. Iglesias, E. G. Pérez, K. Muñiz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8109; b) K. Muñiz, J. Kirsch, P. Chávez, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 689.
- [11] Beispiele zu I⁺-vermittelten intramolekularen Diaminierungen von Alkenen: a) K. Muñiz, C. H. Hövelmann, E. Campos-Gómez, J. Barluenga, J. M. González, J. Streuff, M. Nieger, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 776; b) H. Li, R. A. Widenhoefer, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4827.
- [12] Beispiele zu PhI(OAc)₂-vermittelten intramolekularen Amino-oxygenierungen von Alkenen: a) B. M. Cochran, F. E. Michael, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5039; b) D. J. Wardrop, E. G. Bowen, R. E. Forslund, A. D. Sussman, S. L. Weerasekera, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1188; c) H. M. Lovick, F. E. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1249; PhI(O₂CCF₃)₂-vermittelte Amino-hydroxylierung: A. Correa, I. Tellitu, E. Domínguez, R. San-Martin, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8316.
- [13] Weitere Details sind in den Hintergrundinformationen enthalten.
- [14] CCDC-820374 (**2a**), -820375 (**7**), -827371 (**2g**), -827372 (**2u**), -827373 (**2o**), -827374 (**2p**) und -811769 (**2v**) 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.
- [15] Verbindungen mit I^{III}-N-Bindungen sind üblicherweise kaum beständig, falls sie nicht durch Chelatbildung stabilisiert sind. Ausnahmen: a) I. M. Lazbin, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 477; b) L. Hadjarapoglou, S. Spyroudis, A. Varvoglis, *Synthesis* **1983**, 207. Diese Verbindungen sind jedoch vollkommen unreaktiv gegenüber Alkenen.
- [16] Ligandenaustauschreaktionen an **3** zum Ersetzen von Acetat zugunsten einer Stickstoffgruppe wurde auch für Aziridinierungen vorgeschlagen, ohne dass jedoch ein eindeutiger experimenteller Nachweis gelang.^[6a]
- [17] Eine detaillierte Studie zur Beschleunigung der Diacetoxylierungen von Alkenen durch Säuren: Y.-B. Kang, L. H. Gade, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3658.
- [18] Nach der reduktiven Aufarbeitung kann das Aryliodid quantitativ wiedergewonnen und zu **5a** reoxidiert werden.^[14]
- [19] a) G. F. Koser, L. Rebrovic, R. H. Wettach, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4324; b) N. S. Zefirov, V. V. Zhdankin, Yu. V. Dan'kov, V. D. Sorokin, V. N. Semerikov, A. S. Koz'min, R. Caple, B. A. Berglund, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3971.
- [20] Ein ähnlicher Vorschlag: H. M. Lovick, F. E. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1249.
- [21] F. Bergel, J. Butler, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4047.
- [22] A. H. M. Raeymaekers, L. F. C. Roevens, P. A. J. Janssen, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1467.