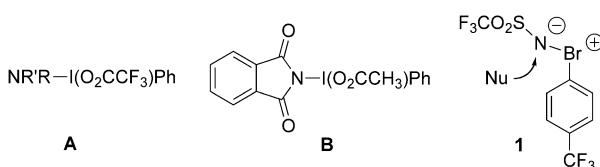


Definierte hypervalente Iod(III)-Reagentien mit transferierbaren Stickstoffgruppen: nucleophile Aminierung durch elektrophile Aktivierung**

José A. Souto, Claudio Martínez, Irene Velilla und Kilian Muñiz*

Direkte Verfahren zur oxidativen Aminierung von Kohlenwasserstoffen sind von großer Bedeutung für die Synthese, zumal sie Umwandlungen ermöglichen, die wenig oder keine Vorläufer in der Natur aufweisen.^[1] Prozesse dieser Art, die unter metallfreien Bedingungen verlaufen, sind wegen ihrer Umweltverträglichkeit und Anwendbarkeit besonders attraktiv. Prinzipiell erscheint der Einsatz hypervalenter Iod(III)-Reagentien aufgrund ihrer hohen Oxidationspotentiale als erfolgversprechendes Konzept für oxidative Aminierungen.^[2] Beispiele auf diesem Gebiet, vor allem von Domínguez, verwendeten als Reagens eine Kombination aus Amiden und $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$, wobei ein Intermediat **A** mit einer I-N-Bindung postuliert wurde, aus dem durch heterolytische Dissoziation eine elektrophile Stickstoffspezies erzeugt wird.^[3] Trotz ihres offensichtlichen Nutzens in der Synthese sind bislang nur wenige Informationen über die Strukturen dieser intermediären Iodreagentien erhalten worden.



Kürzlich wurde eine weitere Reihe von metallfreien Aminierungen an nichtfunktionalisierten Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen entwickelt. Diese beinhalten eine direkte aromatische Aminierung^[4] sowie den oxidativen Transfer von Phthalimid an Benzylpositionen und aromatische Ringe.^[5] Dabei wurde die Beteiligung von Intermediat **B** mit einer Iod-Stickstoff-Einfachbindung als Vorläufer für Stickstoffradikale oder -elektrophile vorgeschlagen. Ein definitiver Struktur-

nachweis für dieses mutmaßliche Intermediat konnte jedoch nicht erhalten werden.^[6] Eine bemerkenswerte Leistung stellt die Isolierung des hypervalenten Brom(III)-Reagenzes **1** durch Ochiai dar, das von Alkenen am N-Br- σ^* -Orbital angegriffen wird und selbst eine direkte C-H-Aminierung von Alkenen bei Raumtemperatur eingeht.^[7,8]

Generell sind hypervalente Iod(III)-Verbindungen mit einer I-N-Einfachbindung selten.^[9,10] Bedeutender vom Standpunkt der Synthese aus ist die extreme Seltenheit isolierter hypervalenter Iod(III)-Verbindungen, die eine definierte I-N-Einfachbindung mit transferierbarer Stickstoffgruppe zur metallfreien Aminierung von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen aufweisen. Wir haben in jüngeren Arbeiten^[11] über ungewöhnliche metallfreie Diaminierungen sowie allylische und acetylenische Aminierungen berichtet, die auf einem neuen hypervalenten Iod(III)-Reagens des Typs $\text{PhI}(\text{OAc})\text{N}(\text{SO}_2\text{R})_2$ beruhen. Wir beschreiben hier die Synthese und Isolierung von beispiellosen hypervalenten Iodverbindungen der Zusammensetzung $\text{PhI}[\text{N}(\text{SO}_2\text{R})_2]_2$, besprechen ihre Bildung, Struktur im Festkörper und in Lösung und zeigen bislang unerreichte chemische Umwandlungen mit diesen Reagentien, die auf elektrophiler Aktivierung und nucleophiler Aminierung beruhen.

Wir haben vor einiger Zeit gefunden, dass Iodosobenzoldiacetat in Gegenwart von Bistosylimid eine sofortige Protonolyse erfährt, die unter Austritt von Essigsäure zur Bildung einer monomeren Verbindung **2a** führt.^[11a] Für die Diaminierung von Styrol als Standardreaktion beobachteten wir jedoch mit isoliertem **2a** lediglich einen langsamen Ablauf. Zudem ist für einen quantitativen Umsatz der Zusatz eines zweiten Äquivalents an Bistosylimid nötig. Daraus schlossen wir, dass es sich bei **2a** nicht um das eigentlich aktive Reagens, sondern lediglich um einen Vorläufer handelt. In der Tat wird **2a** in Gegenwart von Wasser in die neue μ -Oxo-verbrückte Verbindung **3** überführt (Schema 1). Dieses Produkt wird auch direkt aus Iodosylbenzoldiacetat durch Behandlung mit Bistosylimid und Wasser erhalten. Die derartige Bildung von **3** ist ein schneller Prozess, wie mit In-situ-IR-Spektroskopie beobachtbar. Charakteristische IR-Banden bei 1714 cm^{-1} weisen auf die Gegenwart von **2a** als ein kurzlebiges Intermediat während der Bildung von **3** hin.^[12,13]

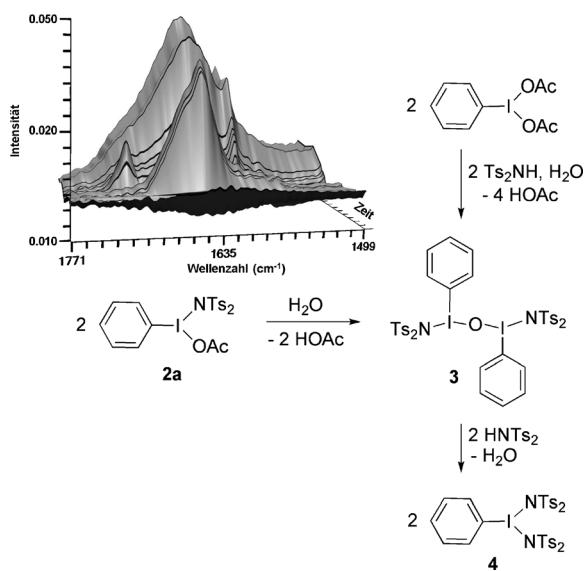
Verbindung **3** ist ein aktives Reagens in der Diaminierung von Styrol. Da jedoch lediglich zwei Bistosylimid-Einheiten vorliegen, wird eine Maximalausbeute von 50% erreicht, zusammen mit Iodosylbenzol als verbleibender Iod(III)-Verbindung. Die Behandlung von **3** mit weiteren zwei Äquivalenten Bistosylimid führt zu einer zusätzlichen chemischen

[*] Dr. J. A. Souto, Dr. C. Martínez, Dr. I. Velilla, 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)

[**] Die Autoren danken Fundación ICIQ und dem Spanischen Wirtschaftsministerium (CTQ2011-25027) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206420> zu finden.



Schema 1. Stufenweise Umwandlung der Iod(III)-Verbindungen **2a** und **3** in das Reagens **4**, sowie In-situ-IR-Spektrum der Bildung von **3**.

Umwandlung unter glatter Bildung der neuen monomeren Iod(III)-Verbindung **4**, die zwei Bistosylimido-Gruppen enthält (Schema 1).

Die Festkörperstruktur von **4** ist in Abbildung 1 gezeigt.^[12] Sie weist vergleichsweise kleine I-N-Abstände von 2.210 Å auf, die aus der benötigten Stabilisierung der elektrophilen Iodzentrums resultieren. Verbindung **4** stellt in der Tat das lange gesuchte aktive Reagens der Diaminierung von Alkenen dar.^[11a-c] Im Vergleich zu **3** ist die anfängliche relative Geschwindigkeit der Umsetzung von Styrol mit **4** dreifach höher.^[13] Die erhöhte Reaktivität von $\text{PhI}(\text{NTs}_2)_2$ (**4**) gegenüber seinen Vorstufen **2a** und **3** kann auch als Ergebnis einer gesteigerten Elektrophilie des zentralen Iod(III)-Atoms durch die Gegenwart zweier schwach stabilisierender Imido-liganden aufgefasst werden.

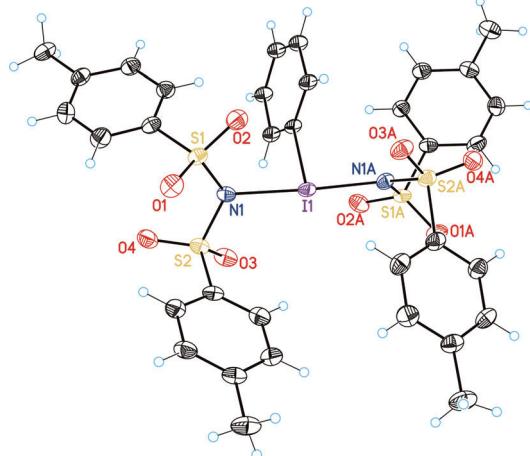
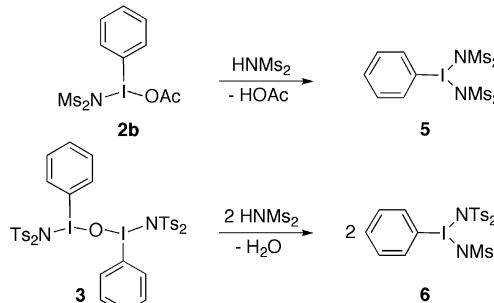


Abbildung 1. Struktur von **4** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1-C15 2.117(17), I1-N1 2.210(4), I1-N1A 2.210(4); C15-I1-N1 88.37(10), N1-I1-N1A 176.7 (2).

Die Bildung von **4** aus **3** erfolgt quantitativ durch Protonolyse und ist erneut ein pK_s -getriebener Prozess. In einer ähnlichen Umwandlung kann die Verbindung $\text{PhI}(\text{NM}s_2)_2$ (**5**) direkt aus der entsprechenden Vorstufe **2b** erzeugt werden (Schema 2). Aufgrund seiner basischen μ -Oxo-Brücke kann



Schema 2. Synthese der Bisimido-Iod(III)-Reagentien **5** und **6**.

Verbindung **3** als ein allgemeiner Vorläufer für Protonolysen und somit zur Erzeugung gemischter Bisimido-Iod(III)-Verbindungen herangezogen werden. Zum Beispiel wird aus der entsprechenden Protonolyse von **3** mit Bismesylimid glatt die Verbindung $\text{PhI}(\text{NTs}_2)\text{NM}s_2$ (**6**) erhalten.

Die isolierte Verbindung **4** erweist sich als ausgezeichnetes Reagens für die Diaminierung von Alkenen (Tabelle 1). Sie vermittelt innerhalb von Minuten schnelle und produktive Reaktionen. Diese sind den bisherigen Beispielen einer In-situ-Bildung,^[11b,c] welche zumeist wesentlich längere Reakti-

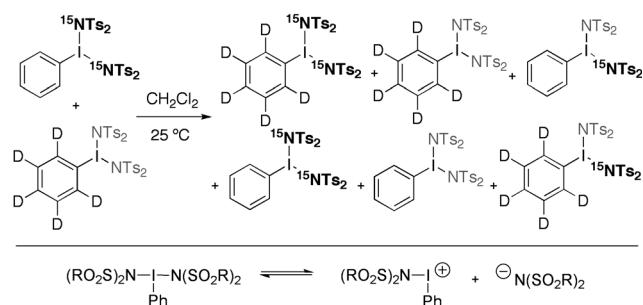
Tabelle 1: Diaminierungen mit dem isolierten Reagens **4**.^[a]

Nr.	Substrat	Produkt	t [min]	Ausb. [%] ^[b]	normalig beste Bedingungen
1	Ph = 7a ^[c]	Ts ₂ N Ph 8a	25	80	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ / 2 HNTs ₂ , RT, 12 h, 80% ^[11b]
2	C ₆ H ₁₃ = 7b	Ts ₂ N C ₆ H ₁₃ 8b	50	82	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ / 2 HNTs ₂ , 50°C, 12 h, 80% ^[11b]
4	Ph = 7c	Ts ₂ N Ph 8c	90	90	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ / 2 HNTs ₂ , 50°C, 12 h, 90% ^[11b]
5	Ph = Ph 7d	Ts ₂ N Ph 8d	240	66	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ / 2 HNTs ₂ , 50°C, 12 h, 56% ^[11b]
6	Cyclohexen 7e	Cyclohexen NTs ₂ 8e	300	72	$\text{PhI}(\text{OAc})\text{NTs}_2$ / HNTs ₂ , 45°C, 96 h, 46% ^[11b]
7	Ph = Ph 7f	Ph NTs ₂ 8f	90	91	$\text{PhI}(\text{OAc})\text{NTs}_2$ / HNTs ₂ , RT, 12 h, 75% ^[11c]

[a] 0.2-mmol-Maßstab. [b] Ausbeuten an isoliertem Produkt nach Aufreinigung. [c] Reaktion im 20-mmol-Ansatz. [d] Ausbeute an isoliertem Produkt nach einer Kristallisation aus MeOH.

onszeiten und zum Teil harschere Bedingungen benötigt, überlegen. Repräsentative Beispiele beinhalten die Diaminierung von Styrol (**7a**), 1-Octen (**7b**), Allylbenzol (**7c**), Stilben (**7d**) und Cyclopenten (**7e**). Die regioselektive Diaminierung des Butadiens **7f** verläuft nun ebenfalls bei Raumtemperatur. Die Anwendungsbreite der Reaktion wurde darüber hinaus durch die Diaminierung von **7a** im Rahmen eines 20-mmol-Ansatzes demonstriert (Nr. 2).

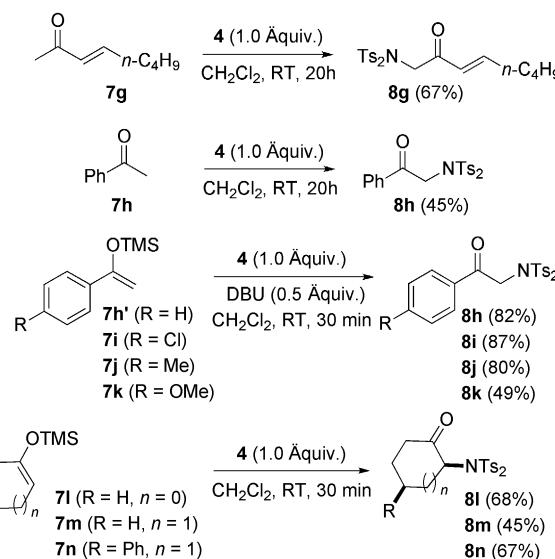
Untersuchungen zum Verhalten von Reagens **6** in der Diaminierung von Styrol belegten die Bildung aller vier möglichen Diaminierungsprodukte.^[13] Dies lässt darauf schließen, dass die jeweiligen Bissulfonylimid-Gruppen in **4** und **5** labil sind und in Lösung austauschen. Um diesen Befund zusätzlich zu bestätigen, wurden isotopenmarkierte Derivate von **4** mit einem ¹⁵N-markierten Bistosylimid und einem pentadeuterierten Phenylsubstituenten hergestellt. Nach Mischen der beiden Verbindungen bei Raumtemperatur fand eine statistische Gleichgewichtseinstellung aller Stickstoffgruppen an den Iodzentren statt (Schema 3). Ein MS-Experiment bestätigte diesen Befund durch den Nachweis aller vier kationischen Iodfragmente – $[\text{PhINTs}_2]^+$, $[\text{PhI}^{15}\text{NTs}_2]^+$, $[\text{C}_6\text{D}_5\text{INTs}_2]^+$ und $[\text{C}_6\text{D}_5\text{I}^{15}\text{NTs}_2]^+$.^[13]



Schema 3. Dynamisches Verhalten von Bissulfonylimid-Gruppen in Lösung.

Als Ergebnis können **4–6** als Verbindungen mit verstärkter Elektrophilie am Iod(III)-Zentrum aufgefasst werden, wodurch die Wechselwirkung mit den π -Systemen der Substrate **7** verstärkt wird. Dies geht mit einem entsprechenden nucleophilen Verhalten der freien Bissulfonylimide einher (Schema 3, unten). Es handelt sich hierbei um einen wichtigen Unterschied zu den genannten Reaktionswegen von Iod(III)-vermittelten Aminierungen über **A** oder **B**, die ausschließlich auf einem elektrophilen Charakter am beteiligten Stickstoffatom oder auf Radikalen beruhen. Im Gegensatz dazu behalten Bissulfonimide in den neuen Verbindungen wie **4** ihre Nucleophilie und sorgen so für einen elektrophilen Charakter an Iodzentrum. Zusätzlich zu den etablierten Diaminierungen aus Tabelle 1 ermöglicht dies weitere Aminierungen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und unter milden Bedingungen.

Zum Beispiel wurde eine neuartige α -Aminierung von Ketonen bei der Oxidation des α,β -ungesättigten Ketons **7g** und Acetophenon **7h** mit **4** entdeckt (Schema 4), die vermutlich über die entsprechende Enolform verläuft. In der Tat werden bei Verwendung der Silylenolether **7h'-k** die jewei-

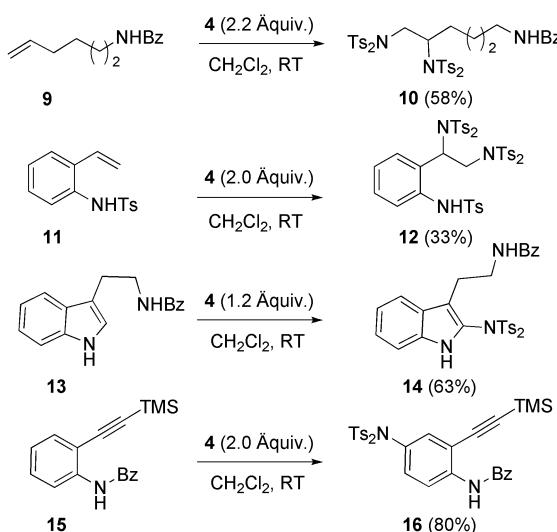


Schema 4. Iod(III)-vermittelte α -Aminierung von Ketonen.

lichen α -aminierten Acetophenone **8h–k**^[12] innerhalb von Minuten bei Raumtemperatur gebildet. Um die weitere Verwendbarkeit dieser Produkte in Synthesen zu demonstrieren, wurde die α -Aminierung von **7h'** mit $\text{PhI}(\text{NMst}_2)_2$ durchgeführt, und das erhaltene aminierte Acetophenon wurde in zwei Schritten in den entsprechenden monotosylierten Aminoalkohol überführt.^[13]

In diesem Zusammenhang ist wichtig, dass lediglich das isolierte Reagens **4** neutrale Reaktionsbedingungen ermöglicht, da Reagenskombinationen aus $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ und HNTs_2 mit Säurefreisetzung einhergehen und so hauptsächlich zur Spaltung der TMS-Enolether führen. Die α -Aminierung ist weiterhin erfolgreich für cyclische Enolether **7l–n**, die zu den entsprechenden α -aminierten Ketonen **8l–n** führen. Diese Umsetzungen sind auch von Interesse, da sie Gelegenheit geben, die Reaktivität von **4** in der nucleophilen Aminierung von derjenigen des vermeintlichen Reagenzes $\text{PhI}(\text{N}_3)_2$ zu unterscheiden.^[14] Letzteres dient als Quelle für Azidradikale und führt in der Oxidation verwandter TIPS-Enolether ausschließlich zu allylischer Azidonierung. Um die Bildung eines α -Azidoketons zu ermöglichen, sind die Gegenwart von TEMPO bei -78°C und erheblich längere Reaktionszeiten bis 24 h notwendig.^[15]

Das einzigartige Potential von Reagens **4** wird durch die Beispiele metallfreier Aminierungen in Schema 5 illustriert. Es ist wichtig, dass die Reagenskombinationen $\text{PhI}(\text{OAc})_2/2\text{HNTs}_2$ und $\text{PhI}(\text{OAc})\text{NTs}_2/\text{HNTs}_2$ in diesen Fällen vollkommen ineffizient sind, und andere hypervalente Iodoxidantien wenn überhaupt vollkommen andere Produkte liefern.^[13] Zunächst führt die Oxidation von **9** vollständig in einer intermolekularen Diaminierung zu **10** und überkommt hierbei jegliche Präferenz für eine intramolekulare Piperazinbildung.^[16] Noch eindrucksvoller ist die selektive Diaminierung von 2-Vinylanilin **11** zu Produkt **12**. Eine mögliche Cyclisierung zum Indol, wie sie mit anderen Iod(III)-Reagentien erfolgt,^[13] wurde unter den vorliegenden Bedingungen nicht erhalten. Für das Tryptaminderivat **13** wurde eine



Schema 5. Beispielelose metallfreie Aminierungen mit **4** unter Umgehung intramolekularer Cyclisierungen.

weitere unerwartete Aminierung zu dem 2-aminierten Indolring **14** gefunden, wobei erneut die intermolekulare gegenüber der intramolekularen Reaktion bevorzugt wurde.^[17,18] Schließlich ermöglicht die verstärkte Elektrophilie von **4** eine zusätzliche unerwartete Reaktivität in der Oxidation des 2-Acetylenylanilins **15** bei Raumtemperatur. In diesem Fall findet weder die Oxidation des Alkins noch eine oxidativ induzierte Cyclisierung statt, sondern es wird in einer intermolekularen regioselektiven aromatischen Oxidation, die als Aza-Analogon^[19] einer Kita-Oxidation aufgefasst werden kann, die Verbindung **16** gebildet.

Wir haben die Eigenschaften der aktiven Iod(III)-Verbindung in metallfreien Aminierungen untersucht. Diese Reagentien wurden erstmals isoliert und als Bisimidoo-Iod(III)-Verbindungen $\text{PhI}[\text{N}(\text{SO}_2\text{R})_2]_2$ identifiziert. Ihre beispiellose Reaktivität ermöglicht zahlreiche neue Synthesen, und definierte hypervalente Iod(III)-Reagentien sind nun für die Entwicklung weiterer, direkter metallfreier Aminierungen verfügbar.

Eingegangen am 9. August 2012,
veränderte Fassung am 1. Oktober 2012
Online veröffentlicht am 3. Dezember 2012

Stichwörter: Amide · Aminierungen · Iod(III)-Reagentien · Nucleophilie · Oxidationen

[1] a) R. Hili, A. K. Yudin, *Nat. Chem. Biol.* **2006**, 2, 284; b) *Amino Group Chemistry* (Hrsg.: A. Ricci), Wiley-VCH, Weinheim, 2008; c) G. Dequirez, V. Pons, P. Dauban, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7384.

[2] 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) M. S. Yusubov, D. V. Maskaev, V. V. Zhdankin, *Arkivoc* **2009**, 1, 370; g) *Hypervalent Iodine in Organic Chemistry: Chemical Trans-*

formations (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) *Topics in Current Chemistry, Vol. 224* (Hrsg.: T. Wirth), Springer, Berlin, 2003; k) A. Duschek, S. F. Kirsch, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1524; l) A. Varvoglis, *Hypervalent Iodine in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1997; m) V. V. Zhdankin, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 1185.

- [3] Ausgewählte Beispiele zu Alkenoxidationen mit elektrophilem Stickstoff nach Aktivierung durch PIFA: a) I. Tellitu, E. Domínguez, *Trends Heterocycl. Chem.* **2011**, 15, 23; b) E. Mamalidou-Xenikaki, S. Spyroudis, M. Tsanakopoulou, D. Hadjipavlou-Litina, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7315; c) I. Tellitu, A. Urrejola, S. Serna, I. Moreno, M. T. Herrero, E. Domínguez, R. SanMartin, A. Correa, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 437; d) S. Serna, I. Tellitu, E. Domínguez, I. Moreno, R. SanMartin, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3483; e) M. Tsukamoto, K. Murata, T. Sakamoto, S. Saito, Y. Kikugawa, *Heterocycles* **2008**, 75, 1133; f) Y. Kikugawa, *Heterocycles* **2009**, 78, 571; g) S. Serna, I. Tellitu, E. Domínguez, I. Moreno, R. SanMartin, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3073; h) I. Tellitu, S. Serna, M. T. Herrero, I. Moreno, E. Domínguez, R. SanMartin, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1526; i) Y. Kikugawa, M. Kawase, *Chem. Lett.* **1990**, 581; j) D. J. Wardrop, M. S. Burge, *Chem. Commun.* **2004**, 1230; k) A. Correa, I. Tellitu, E. Domínguez, I. Moreno, R. SanMartin, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2256; l) A. Correa, M. T. Herrero, I. Tellitu, E. Domínguez, I. Moreno, R. SanMartin, *Tetrahedron* **2003**, 59, 7103; m) A. Correa, I. Tellitu, E. Domínguez, R. SanMartin, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 8316; n) D. J. Wardrop, E. G. Bowen, R. E. Forslund, A. D. Sussman, S. L. Weerasekera, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1188; o) E. G. Bowen, D. J. Wardrop, *Org. Lett.* **2010**, 12, 5330; p) D. J. Wardrop, E. G. Bowen, *Org. Lett.* **2011**, 13, 2376.
- [4] a) A. P. Antonchick, R. Samanta, K. Kulikov, J. Lategahn, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8764; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8605; b) S. H. Cho, J. Yoo, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5996; c) R. Samanta, J. Lategahn, A. P. Antonchick, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3194.
- [5] a) H. J. Kim, J. Kim, S. H. Cho, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16382; b) A. A. Kantak, S. Potavathri, R. A. Barham, K. M. Romano, B. de-Boef, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19960.
- [6] Eine indirekte Strukturzuordnung: K. Moriyama, K. Ishida, H. Togo, *Org. Lett.* **2012**, 14, 946.
- [7] a) M. Ochiai, T. Kaneaki, N. Tada, K. Miyamoto, H. Chuman, M. Shiro, S. Hayashi, W. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12938; b) M. Ochiai, K. Miyamoto, T. Kaneaki, S. Hayashi, W. Nakanishi, *Science* **2011**, 332, 448.
- [8] Dies ist ein bemerkenswerter Gegensatz zu den entsprechenden Imidoiodan(III)-Verbindungen, die für Aziridinierungen und C-H-Insertionen die Gegenwart von Metallkatalysatoren benötigen: a) P. Dauban, R. H. Dodd, *Synlett* **2003**, 1571; b) D. Karina, R. H. Dodd, *Curr. Org. Synth.* **2011**, 15, 1507.
- [9] Verbindungen mit $\text{I}^{\text{III}}\text{-N}$ -Bindungen ohne Chelatstabilisierung sind generell instabil. Ausnahmen an Amididoan-Verbindungen von cyclischen Imiden wie Phthalimid, Succinimid, Glutarimid und Saccharin: a) L. Hadjiarapoglou, S. Spyroudis, A. Varvoglis, *Synthesis* **1983**, 207; b) M. Papadopoulou, A. Varvoglis, *Chem. Res. Synop.* **1983**, 66; c) M. Papadopoulou, A. Varvoglis, *Chem. Res. Synop.* **1984**, 166; isolierbare *N*-Phenyliodoniumcarboxamid-Tosylate: d) I. M. Lazbin, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 476; Synthesen von cyclischen Benziodazolen mit einer $\text{I}^{\text{III}}\text{-N}$ -Bindung: e) V. V. Zhdankin, A. Y. Koposov, L. Su, V. V. Boyarskikh, B. C. Netzel, V. G. Young, Jr., *Org. Lett.* **2003**, 5, 1583; f) V. V. Zhdankin, R. M. Arbit, B. J. Lynch, P. Kiprof, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6590; g) V. V. Zhdankin, R. M. Arbit, M. McSherry, B. Mismash, V. G. Young, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7408; h) V. V. Zhdankin, A. E. Koposov, J. T.

- Smart, R. R. Tykwiński, R. McDonald, A. Morales-Izquierdo, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4095; i) D. G. Naae, J. Z. Gougoutas, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2129; j) T. M. Balthazor, D. E. Godar, B. R. Stults, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1979. Alle diese Verbindungen sind jedoch gegenüber Alkenen vollkommen unreaktiv.
- [10] Die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von Iminiodan(III)-Verbindungen^[8] stellt eine bemerkenswerte Leistung dar: a) A. K. Mishra, M. M. Olmstead, J. J. Ellison, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3210; b) A. Yoshimura, V. N. Nemykin, V. V. Zhdankin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10538.
- [11] a) C. Röben, J. A. Souto, Y. González, A. Lishchynskyi, K. Muñiz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9478; b) J. Souto, Y. González, A. Iglesias, D. Zian, A. Lishchynskyi, K. Muñiz, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1103; c) A. Lishchynskyi, K. Muñiz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2212; d) J. A. Souto, D. Zian, K. Muñiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7242; e) J. A. Souto, P. Becker, A. Iglesias, K. Muñiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15505.
- [12] CCDC-811767 (**3**), -893042 (**4**), -902658 (**8i**), -862030 (**14**) und -893041 (**16**) 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] Weitere Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen enthalten.
- [14] Während Verbindung **4** unter Laborbedingungen stabil ist und leicht gehandhabt werden kann, muss $\text{PhI}(\text{N}_3)_2$ in situ aus PhIO und TMSN_3 erzeugt werden und ist oberhalb -30°C instabil: a) M. Arimoto, H. Yamaguchi, E. Fujita, Y. Nagao, M. Ochiai, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 3221; b) M. Arimoto, H. Yamaguchi, E. Fujita, M. Ochiai, Y. Nagao, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6289; c) J. Ehrenfreund, E. Zbiral, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 1697. Die Überlegenheit von **4** gegenüber $\text{PhI}(\text{N}_3)_2$ kommt zudem in seiner Isolierbarkeit, Lagerung und Anwendung im Großmaßstab zur Geltung (Tabelle 1, Nr. 2). Für die entsprechenden radikalvermittelten Bisazodinierungen siehe auch: d) P. Magnus, M. B. Roe, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 303; e) R. Chung, E. Yu, C. D. Incarvito, D. J. Austin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3881.
- [15] a) P. Magnus, J. Lacour, P. A. Evans, M. B. Roe, C. Hulme, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3406; b) P. Magnus, J. Lacour, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 767; c) P. Magnus, J. Lacour, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3993; d) P. Magnus, M. B. Roe, C. Hulme, *Chem. Commun.* **1995**, 263.
- [16] Beispiele für $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ -vermittelte intramolekulare Pyrrolodinsynthesen aus Alkenen: a) B. M. Cochran, F. E. Michael, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5039; b) H. M. Lovick, F. E. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1249; c) eine elegante enantioselektive Version: U. Farid, T. Wirth, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3462.
- [17] Jüngere Beispiele für Cyclisierungen an Tryptaminderivaten mit hypervalenten Iodreaktanten: a) D. Kajiyama, T. Saitoh, S. Yamaguchi, S. Nishiyama, *Synthesis* **2012**, 1667; mit Haloniumquellen: b) O. Lozano, G. Blessley, T. Martinez del Campo, A. L. Thompson, G. T. Giuffredi, M. Bettati, M. Walker, R. Borman, V. Gouverneur, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8255; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8105; c) J. Kim, M. Movassaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14376; d) P. Ruiz-Sanchis, A. S. Svetlana, F. Albericio, M. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1388; mit Selenquellen: A. J. Oelke, D. J. France, T. Hofmann, G. Wuitschik, S. V. Ley, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6139.
- [18] Die beobachtete 2-Aminierung bildet einen interessanten Gegensatz zu einer kürzlichen Untersuchung von Oxidationen mit $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ an 3-Methylindol: Y.-X. Li, H.-X. Wang, S. Ali, X.-F. Xia, Y.-M. Liang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2343.
- [19] Eine intramolekulare Variante: L. M. Pardo, I. Tellitu, E. Domínguez, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5811.