

Direkte oxidative allylische und vinyllische Aminierung von Alkenen mittels Selenkatalyse**

Johanna Trenner, Christian Depken, Thomas Weber und Alexander Breder*

Professor Erick M. Carreira zum 50. Geburtstag gewidmet

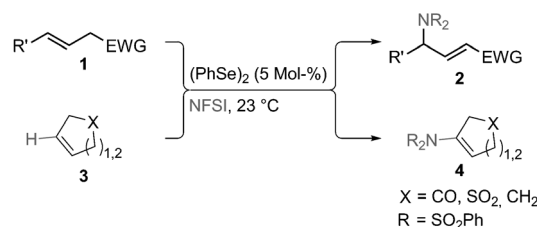
Die fundamentale Bedeutung chemischer Reaktionen zur effizienten Knüpfung von C-N-Bindungen spiegelt sich in der Vielzahl an Stickstoff-haltigen, natürlichen und anthropogenen Substanzen mit essenziellen biologischen Funktionen wider.^[1] Aufgrund der großen Anwendungsbreite nitrogener Verbindungen in Bereichen wie der Medizin oder der Agrochemie^[2] gab es zahlreiche Versuche zur Entwicklung neuer Verfahren für den gezielten Aufbau von Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen.^[3] In diesem Zusammenhang sind vor allem Palladium-katalysierte oxidative Amidierungen und Imidierungen intensiv untersucht worden.^[4] Hegedus et al. berichteten über eines der ersten Pd^{II}-katalysierten Verfahren zur intramolekularen, oxidativen Aminierung von Allylanilinen.^[5] Hierbei fungierten CuCl₂ oder Benzochinon als terminale Oxidationsmittel. Stahl und Mitarbeiter berichteten später über eine artverwandte Aminierungsmethode, bei der molekularer Sauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt wurde.^[6] Vor kurzem beschrieben White et al. eine intermolekulare, oxidative allylische Aminierung simpler Alkene, die durch einen Palladium-Bis(sulfoxid)-Komplex katalysiert wird. Als Kokatalysatoren werden für diesen Prozess Chrom-Salen-Komplexe^[7a] oder Brønsted-Basen^[7b] benötigt.

Außer den Übergangsmetall-katalysierten Aminierungsverfahren wurde auch eine Reihe analoger Prozesse auf der Basis von Iod(III)-Verbindungen beschrieben. Hierunter fallen Aminierungen sowohl aromatischer C(sp²)-H- als auch benzyllischer C(sp³)-H-Bindungen.^[8] Muñoz et al. berichteten jüngst über den stöchiometrischen Einsatz gemischter hypervalenter Iodreagentien für die oxidative allylische Aminierung von 2-arylierten Propenderivaten.^[9] Weiterhin beschrieben Sharpless et al. eine Selen(IV)-vermittelte allylische Aminierung von Olefinen über eine Hetero-Alder-En-Reaktion.^[10] Eine stereoselektive Synthese chiraler Allylaminderivate über eine [2,3]-sigmatrope Umlagerung wurde von der Gruppe um Koizumi veröffentlicht.^[11] Neuesten Arbeiten von Yeung et al. zufolge können Homoallylaminderi-

vate enantioselektiv in einer Aminobromcyclisierung durch Einsatz eines von Mannit abgeleiteten Tetrahydroselenophenokatalysators umgesetzt werden.^[12]

Ungeachtet dieser bemerkenswerten Errungenschaften sind bis heute nur wenige intermolekulare Verfahren zur direkten oxidativen Nitrogenierung von Alkenen auf der Basis nichtmetallischer Katalysatoren beschrieben worden. Eine in diesem Zusammenhang vielversprechende, jedoch bislang kaum genutzte Alternative zur vergleichsweise kostenintensiven Edelmetallkatalyse besteht in der Nutzung von simplen organischen Chalkogenverbindungen.^[13,14] Im Zuge unseres Forschungsprogramms zur Entwicklung neuartiger Verfahren für die katalytische, chemoselektive Aminierung nichtaktiver Alkene erschien uns die Verwendung von redoxaktiven Organodiselenokatalysatoren als aussichtsreich. Berichten von Sharpless et al.^[15] sowie von Tunge und Mellegaard^[16] zufolge führt die Reaktion von Alkenen mit *N*-Halogensuccinimiden (Halogen = Cl, Br) in Gegenwart von Selenkatalysatoren in der Regel zum Aufbau von Allyl- oder Vinylhalogeniden. Artverwandte Selen-katalysierte Prozesse, die zu den entsprechenden Allyl- oder Vinylimidderivaten führen, wurden unseres Wissens bislang nicht dokumentiert.^[17] Ein kritischer Aspekt, der bei der Verwendung von *N*-Halogenimiden als terminale Oxidationsmittel für die geplante Imidierung zu berücksichtigen ist, ist die inhärente Präferenz für den Transfer des Halogensubstituenten anstelle der Imidgruppe. Als Lösungsansatz wird hier ein Selen-katalysiertes Verfahren für die effiziente Synthese einer Vielzahl von Allyl- und Vinylimiden **2** bzw. **4** vorgestellt. Als terminales Oxidationsmittel und Stickstoffquelle findet hierbei *N*-Fluorbenzolsulfonimid (NFSI)^[18] Verwendung (Schema 1).

In ersten Experimenten wurde Benzylpent-3-enoat (**1a**) mit einem Äquivalent NFSI in Gegenwart von 5 Mol-% verschiedener Di(hetero)aryldisilane in THF (0.2 M) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 16 h umgesetzt



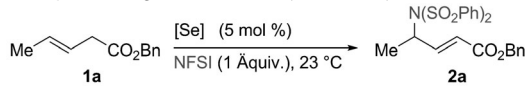
Schema 1. Synthese von Allyl- und Vinylaminderivaten mithilfe Selenkatalysierter, intermolekularer, oxidativer Imidierung von Alkenen. EWG = elektronenziehende Gruppe.

[*] M. Sc. J. Trenner, B. Sc. C. Depken, B. Sc. T. Weber, Dr. A. Breder
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: abreder@gwdg.de

[**] Diese Studie wurde vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt (Liebig-Stipendium für A.B.). Wir danken Prof. Dr. Lutz Ackermann für die großzügige Unterstützung unserer Forschung. Dank gilt auch Stefan Ortgies und Hauke Stürznickel für die Herstellung einiger Ausgangsverbindungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303662> zu finden.

Tabelle 1: Optimierung der Selen-katalysierten allylischen Imidierung.^[a]

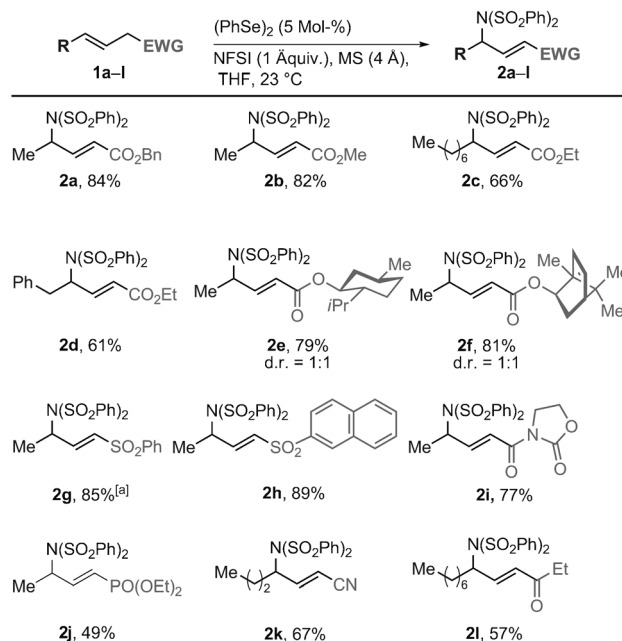
				
Nr.	Kat.	Solvens	Additiv	Ausb. [%]
1	(PhSe) ₂	THF	–	64
2	(2-PyrSe) ₂	THF	–	55
3	(FcSe) ₂	THF	–	48
4	(PhSe) ₂	THF	MS (4 Å)	84
5	(PhSe) ₂	Et ₂ O	MS (4 Å)	64
6	(PhSe) ₂	1,4-Dioxan	MS (4 Å)	74
7	(PhSe) ₂	MeCN	MS (4 Å)	60
8	–	THF	MS (4 Å)	0
9 ^[b]	(PhSe) ₂	THF	MS (4 Å)	82

[a] Reaktionsbedingungen: **1a** (0.27 mmol), NFSI (0.27 mmol), Katalysator (5 Mol-%), Solvens (1.35 mL), 23 °C unter Argon. 2-Pyr = Pyridin-2-yl, Fc = Ferrocenyl, MS = Molekularsieb. Die Reaktionszeit betrug jeweils 16 h. [b] 1.1 Äquivalente 2,6-Di-*tert*-butylpyridin wurden dem Reaktionsmedium hinzugefügt.

(Tabelle 1). Während die Katalyse mit Diphenyldiselen die Zielverbindung **2a** in einer akzeptablen Ausbeute von 64 % lieferte (Nr. 1), führten die durch Dipyridin-2-ylidiselen und Diferrocenyldiselen vermittelten Reaktionen zu Ausbeuten von lediglich 55 bzw. 48 % (Nr. 2 und 3). Im Verlauf dieser Experimente wurde die Bildung von (*E*)-Benzyl-4-oxopent-2-enoat als Nebenprodukt in variierendem Ausmaß beobachtet. Als Ursache wurde die Gegenwart von Wasser im Reaktionsmedium vermutet. Durch Zugabe von 4-Å-Molekularsieb konnte die Ausbeute auf 84 % verbessert werden (Nr. 4). Zusätzlich zum Einfluss von Diselenen wurde auch derjenige verschiedener Lösungsmittel untersucht. Es zeigte sich, dass andere Etherlösungsmittel, wie Diethylether (64 %, Nr. 5) oder 1,4-Dioxan (74 %, Nr. 6), zu geringeren Ausbeuten führen. Die Reaktion in Acetonitril verlief mit einer Ausbeute von 60 % (Nr. 7).

Um die Möglichkeit einer Hintergrundreaktion zwischen NFSI und **1a** ausschließen zu können, wurde die Titelreaktion in Abwesenheit jeglicher Selenkatalysatoren durchgeführt. Unter diesen Bedingungen konnte in einem Zeitraum von 16 h jedoch kein Umsatz beobachtet werden (Tabelle 1, Nr. 8). Darüber hinaus konnte auch die Möglichkeit einer Brønsted-Säurekatalyse durch das Nebenprodukt HF ausgeschlossen werden, da die Titelreaktion in Gegenwart von 1.1 Äquivalenten 2,6-Di-*tert*-butylpyridin das Allylimid **2a** mit einer vergleichbaren Ausbeute von 82 % lieferte. In Summe stützen diese Beobachtungen die Hypothese, dass die allylische Imidierung allein durch die eingesetzten Selenverbindungen katalysiert wird.

Nach Ermittlung geeigneter Reaktionsparameter wurde anschließend die Bandbreite verwendbarer Ausgangsverbindungen untersucht (Schema 2). Zu diesem Zweck wurden die Alkene **1a–l** synthetisiert und in der allylischen Imidierung getestet. Im Allgemeinen konnten die Katalyseprodukte **2a–l** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten von 49–89 % und mit sehr hohen Selektivitäten isoliert werden.^[19] Zudem ist die vorgestellte Methode gut verträglich mit verschiedenen Funktionen (z.B. Ester-, Sulfon-, Amid-, Carbonyl-, Phosphonat- oder Nitrilfunktionen).

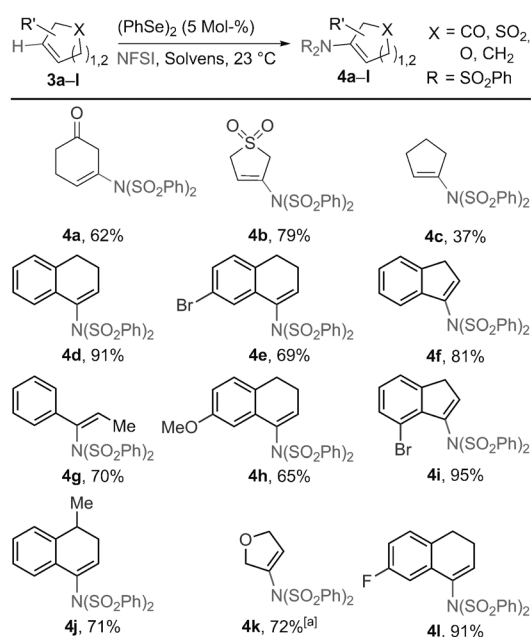


Schema 2. Selen-katalysierte oxidative Synthese der Allylimide **2a–l**. Falls nicht anders angegeben, wurden alle Reaktionen wie folgt durchgeführt: **1a–l** (0.17–0.59 mmol), NFSI (1 Äquiv.), (PhSe)₂ (5 Mol-%), THF (0.2 M), 16–20 h, 23 °C. [a] Ausbeute wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Imide **2c,d** und **2l** wurden jeweils aus den *Z*-konfigurierten Alkenvorstufen hergestellt.

Es ist hervorzuheben, dass **2a–f** Beispiele für einen neuen, stufenökonomischen Zugang zu γ^4 -Aminosäurederivaten sind.^[20] Artverwandte Strukturen finden sich in einer Reihe biologisch aktiver cyclischer Peptide, beispielsweise in den Didemninen,^[21] Syringolinen^[22] und Glidobactinen.^[23] Wegen ihres hohen Anwendungspotenzials in der Medizin werden derzeit sowohl natürliche als auch anthropogene Peptide, die γ^4 -Aminosäurederivate enthalten, intensiv untersucht.^[24] Im Unterschied zum hier vorgestellten Verfahren beruhen traditionelle Methoden zur Synthese vinyloger Aminosäuren häufig auf atom-unökonomischen Homologisierungen unter Verwendung von Phosphor-Yliden.^[24d]

Als nächstes wurde der Einfluss chiraler Auxiliare auf die Diastereoselektivität der Selen-katalysierten Imidierung untersucht. Hierzu wurden die chiralen Ester **1e** und **1f** den in Tabelle 1 erläuterten Reaktionsbedingungen unterzogen. Obschon die entsprechenden Imide **2e** und **2f** in hohen Ausbeuten von 79 bzw. 81 % isoliert werden konnten, gingen aus diesen Experimenten jeweils nur äquimolare Diastereomeregemische hervor.

Zusätzlich zur oxidativen Imidierung linearer Alkene sollte auch diejenige cyclischer Derivate untersucht werden (Schema 3). Zu diesem Zweck wurde anfangs Cyclohex-3-en-1-on (**3a**) mit einem Äquivalent NFSI unter Standardbedingungen umgesetzt. Entgegen den Erwartungen wurde die bevorzugte Bildung des Vinylimids **4a** (62 %)^[25] zusammen mit 27 %^[26] des Allylisomers beobachtet. Der Umsatz von Sulfolen (**3b**) lieferte mit einem Produktverhältnis von 79 zu 9 % eine noch höhere Chemoselektivität zugunsten des Vinylproduktes **4b**. Obzwar nur in sehr geringer Ausbeute



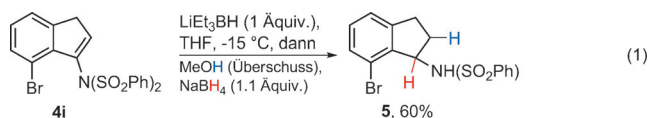
Schema 3. Selen-katalysierte oxidative Synthese der Vinylimide **4a–l**. Falls nicht anders angegeben, wurden alle Reaktionen wie folgt durchgeführt: **3a–l** (0.19–0.43 mmol), NFSI (1 Äquiv.), THF (**3a–c**) oder 1,4-Dioxan (**3d–l**) (jeweils 0.2 M), 16–20 h, 23 °C. [a] 5 Äquivalente **3k** wurden eingesetzt, und die Ausbeute des Produktes **4k** bezieht sich auf die eingesetzte Menge an NFSI.

(37 %), so ging aus der Reaktion von Cyclopenten mit NFSI lediglich das Vinylimid **4c** als einzig isolierbares Produkt hervor.^[27] Unseres Wissens sind die hier gezeigten Synthesen der Imide **4a–c** die ersten Beispiele für eine oxidative, intermolekulare C(sp²)-H-Imidierung elektronisch neutraler Alkene, vermittelt durch Organoselenkatalysatoren.

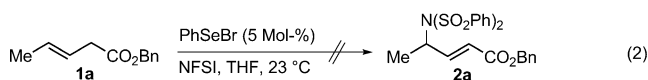
Die vinyliche Imidierung erwies sich auch für den Umsatz von Styrolderivaten, beispielsweise β -Methylstyrol (**3g**), Indenen (**3f** und **3i**) oder verschiedenen 1,2-Dihydronaphthalinen, als äußerst effektiv. Für einen zufriedenstellenden Umsatz der Reaktanten mussten die Reaktionsbedingungen zunächst angepasst werden. Nach entsprechender Reaktionsoptimierung erwies sich die Verwendung von 1,4-Dioxan (0.2 M) als Lösungsmittel unter ansonsten vergleichbaren Reaktionsbedingungen (5 Mol-% (PhSe)₂, 4-Å-Molekularsieb, 23 °C) als besonders geeignet. Mit den modifizierten Reaktionsparametern konnten die Vinylimide **4d–l** in zufriedenstellenden bis exzellenten Ausbeuten von 65–95 % erhalten werden (Schema 3). Hierbei konnten sowohl elektronenarme (z. B. **4i**, 95 %; **4l**, 91 %) als auch elektronenreiche (**4h**, 65 %) Alkene umgesetzt werden.

Aufbauend auf der in Schema 3 vorgestellten Methode zur C(sp²)-H-Imidierung sollte abschließend eine konsekutive Reaktionsfolge entwickelt werden, bei der zunächst eine der Sulfongruppen reaktiv gespalten wird und anschließend die intermediär gebildete Iminspezies nucleophil abgefangen wird. Eine derartige Strategie sollte einen direkten Zugang zu funktionalisierten Sulfonamiden **5** ermöglichen. Zudem belegt dieses Szenario, dass Sulfonimide des Typs **4** als maskierte Vorstufen für Enaminderivate genutzt werden können.

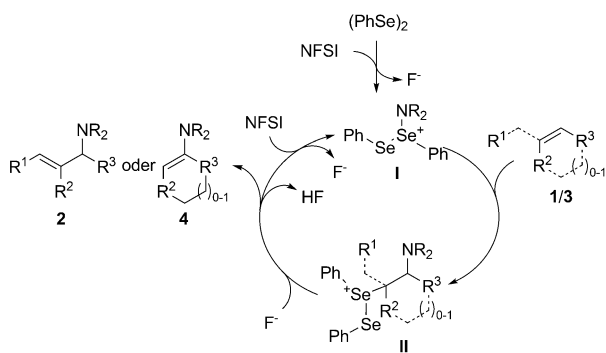
Um diese Hypothese zu untermauern, wurde **4i** als Modellsystem gewählt. Versuche einer reduktiven Desulfonylierung mithilfe von Samarium(II)-iodid^[28] oder Natriumnaphthalinid^[29] blieben erfolglos.^[30] Die Umsetzung des Imids **4i** mit einem Äquivalent LiEt₃BH in THF bei –15 °C lieferte hingegen das entsprechende, instabile Enamiderivat [Gl. (1)].^[31] Anschließend Zugabe von Methanol (100 Vol.-% basierend auf der Menge an THF) und Natriumborhydrid zur Reaktionslösung vollendeten die Synthese des Sulfonamides **5** in einer Gesamtausbeute von 60 %.



Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurde zunächst untersucht, ob die C-N-Kupplung durch das Diphenyldiselan selbst oder durch ein oxidiertes Derivat, wie PhSeN(SO₂Ph)₂ oder PhSeF, katalysiert wird.^[32] Hierzu wurde Alken **1a** mit einem Äquivalent NFSI in Gegenwart von PhSeBr (5 Mol-%) als Katalysator umgesetzt [Gl. (2)]. Unter diesen Bedingungen konnte jedoch keine Reaktivität festgestellt werden. Es ist literaturbekannt, dass PhSeBr unter vergleichbaren Bedingungen Additionsreaktionen mit elektronenneutralen Alkenen eingeht.^[33] In Kombination mit den hier vorgestellten Beobachtungen ergibt sich der Schluss, dass NFSI nicht ausreichend elektrophil ist, um die katalyserelevante Dehydroselenylierung in derartigen Addukten zu initiieren.



Um weitere Belege dafür zu finden, dass eine intakte Se-Se-Bindung für die Selen-katalysierte, oxidative Imidierung essenziell ist, wurde eine äquimolare Mischung aus NFSI und (PhSe)₂ in [D₈]THF mithilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur über 9 h untersucht. Im Verlauf dieser Messung war eine kontinuierliche Zersetzung von NFSI bis zu einem Restgehalt von 9 % zu beobachten. Demgegenüber waren noch 82 % der Diselanverbindung intakt. In einem Kontrollexperiment konnte nachgewiesen werden, dass NFSI in Abwesenheit jeglicher Selenkatalysatoren stabil ist. Als nächstes wurde ein 5:1-Gemisch aus NFSI und (PhSe)₂ in THF ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Im Verlauf von 16 h war eine vollständige Zersetzung des Diselans zu beobachten, wohingegen noch 44 % NFSI im Reaktionsmedium verblieben. Es ist hervorzuheben, dass nach vollendetem Abbau von (PhSe)₂ kein weiterer Umsatz von NFSI festzustellen war. Aus diesen Beobachtungen leitet sich die Schlüsselannahme ab, dass (PhSe)₂ direkt als katalytisch aktive Spezies fungiert. Mithin wird auf der Grundlage der bislang durchgeführten mechanistischen Untersuchungen folgender Katalysezyklus vorgeschlagen (Schema 4): Zunächst wird das NFSI nucleophil durch das Diphenyldiselan



Scheme 4. Vermuteter Katalysezyklus für die oxidative Imidierung der Alkene **1** und **3**.

angegriffen, was die Bildung der kationischen Spezies **I** zur Folge hat. Anschließender Angriff des Intermediats **I** auf das jeweilige Alken **1** bzw. **3** liefert das kationische Addukt **II**,^[34] das seinerseits unter Eliminierung das entsprechende Produkt **2** bzw. **4** freisetzt und damit den Katalysezyklus schließt.^[35]

Wir haben hier präzedenzlose Organodiselen-katalysierte, intermolekulare, allylische und vinyllische Imidierungen nichtaktivierter Alkene vorgestellt. Als terminales Oxidationsmittel und Stickstoffquelle fand dabei NFSI Verwendung. Wir haben ebenfalls gezeigt, dass Vinylimide des Typs **4** als maskierte Enaminderivate fungieren können, deren nucleophiles Reaktivitätsprofil gezielt durch die selektive Desulfonylierung freigesetzt werden kann. Darüber hinaus eröffnet die Titelreaktion einen neuartigen Zugang zu Derivaten der γ^4 -Aminosäuren, einer Verbindungsklasse, die beispielsweise in einer Reihe an Proteaseinhibitoren gefunden wird. Es wird daher angenommen, dass die hier vorgestellte Methode das derzeitige Repertoire an Katalyseverfahren zur oxidativen Aminierung von Alkenen sinnvoll ergänzt. Möglichkeiten zur Fortentwicklung der allylischen Imidierung in Form einer enantioselektiven Variante werden derzeit untersucht.

Eingegangen am 29. April 2013

Online veröffentlicht am 10. Juli 2013

Stichwörter: Alkenoxidation · C-N-Kupplungen · Reaktionsmechanismen · Selenkatalyse · Synthesemethoden

- [1] R. Hili, A. K. Yudin, *Nat. Chem. Biol.* **2006**, *2*, 284.
- [2] *Amino Group Chemistry, From Synthesis to the Life Sciences* (Hrsg.: A. Ricci), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [3] Ausgewählte Beispiele zu C-N-Kupplungen: a) X.-Y. Liu, P. Gao, Y.-W. Shen, Y.-M. Liang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4196; b) E. J. Yoo, S. Ma, T.-S. Mei, K. S. L. Chan, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7652; c) J. Pan, M. Su, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8647; d) Y. Tan, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3676; e) J. Neumann, S. Rakshit, T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6892; f) W. C. P. Tsang, N. Zheng, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14560.
- [4] a) X. Wang, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10806; b) Á. Iglesias, E. G. Pérez, K. Muñoz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8109; c) B. Xiao, T.-J. Gong, J.

- Xu, Z.-J. Liu, L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1466; d) T. Xiong, Y. Li, L. Mao, Q. Zhang, Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2246; e) T. Xiong, Y. Lin, Y. Lu, Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6831; f) K. Sun, Y. Li, T. Xiong, J. Zhang, Q. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1694; g) Y. Shimizu, Y. Obora, Y. Ishii, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1372; h) Á. Iglesias, R. Álvarez, Á. R. de Lera, K. Muñoz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2225; i) K. Muñoz, J. Kirsch, P. Chávez, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 689; j) S. Qiu, T. Xu, J. Zhou, Y. Guo, G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2856; k) P. A. Sibbald, F. E. Michael, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1147.
- [5] L. S. Hegedus, G. F. Allen, J. J. Bozell, E. L. Waterman, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5800.
- [6] S. R. Fix, J. L. Brice, S. S. Stahl, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 164.
- [7] a) S. A. Reed, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3316; b) S. A. Reed, A. R. Mazzotti, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11701.
- [8] a) H. J. Kim, J. Kim, S. H. Cho, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16382; b) A. A. Kantak, S. Potavathi, R. A. Barham, K. M. Romano, B. DeBoef, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19960; c) A. P. Antonchick, R. Samanta, K. Kulikov, J. Lategahn, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8764; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8605; d) S. H. Cho, J. Yoo, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5996; e) R. Samanta, J. Lategahn, A. P. Antonchick, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3194.
- [9] J. A. Souto, D. Zian, K. Muñoz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7242.
- [10] K. B. Sharpless, T. Hori, L. K. Truesdale, C. O. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 269.
- [11] a) N. Kurose, T. Takahashi, T. Koizumi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2932; repräsentative racemische Varianten dieses Verfahrens: b) J. E. Fankhauser, R. M. Peevey, P. B. Hopkins, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 15–18; c) R. G. Shea, J. N. Fitzner, J. E. Fankhauser, A. Spaltenstein, P. A. Carpino, R. M. Peevey, D. V. Pratt, B. J. Tenge, P. B. Hopkins, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5243; d) A. Spaltenstein, P. A. Carpino, P. B. Hopkins, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 147.
- [12] F. Chen, C. K. Tan, Y.-Y. Yeung, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1232.
- [13] *Organosulfur Chemistry in Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: T. Toru, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 197.
- [14] a) *Organoselenium Chemistry: Synthesis and Reactions* (Hrsg.: T. Wirth), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**; b) F. V. Singh, T. Wirth in *Organoselenium Chemistry* (Hrsg.: T. Wirth), Wiley-VCH, **2011**, S. 321; c) T. Wirth, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3740.
- [15] a) B. Chabaud, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4204; b) T. Hori, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4208.
- [16] J. A. Tunge, S. R. Mellegaard, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1205.
- [17] Repräsentative stöchiometrische Verfahren: a) A. Toshimitsu, T. Aoi, H. Owada, S. Uemura, M. Okano, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4727; b) M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Bartoli, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6819; c) M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, C. Tomassini, F. Marini, L. Bagnoli, A. Temperini, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3451.
- [18] Aktuelle Beispiele zu oxidativen Aminierungen unter Verwendung von NFSI als Stickstoffquelle: Lit. [4d,e,f–i].
- [19] Die beobachtete Regioselektivität der Eliminierung (Schema 4) wird vermutlich durch die elektronenziehenden Gruppen in Allylposition verursacht, da auf diese Weise das thermodynamisch begünstigte Produkt **2** entsteht.^[16] Lineare Alkene, die keine elektronenziehenden Gruppen in Allylposition tragen, lieferten unselektive Produktgemische unter den vorgestellten Katalysebedingungen.
- [20] J. Wang, J. Chen, C. W. Kee, C.-H. Tan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2382.

- [21] a) K. L. Rinehart, Jr., J. B. Gloer, J. C. Cook, Jr., S. A. Mizesak, T. A. Scallan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1857; b) K. L. Rinehart, Jr., V. Kishore, K. C. Bible, R. Sakai, D. W. Sullins, K.-M. Li, *J. Nat. Prod.* **1988**, *51*, 1.
- [22] a) U. Wäspi, D. Blanc, T. Winkler, P. Ruedi, R. Dudler, *Mol. Plant-Microbe Interact.* **1998**, *11*, 727; b) U. Wäspi, P. Hassa, A. A. Staempfli, L.-P. Molleyres, T. Winkler, R. Dudler, *Microbiol. Res.* **1999**, *154*, 89.
- [23] a) M. Oka, Y. Nishiyama, S. Ohta, H. Kamei, M. Konishi, T. Miyaki, T. Oki, H. Kawaguchi, *J. Antibiot.* **1988**, *41*, 1331; b) M. Oka, K. Yaginuma, K. Numata, M. Konishi, T. Oki, H. Kawaguchi, *J. Antibiot.* **1988**, *41*, 1338.
- [24] Aktuelle Beispiele zu pharmakologischen Studien über γ^4 -Aminosäuren: a) J. Clerc, M. Groll, D. J. Illich, A. S. Bachmann, R. Huber, B. Schellenberg, R. Dudler, M. Kaiser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 6507; b) A. Baldisserotto, M. Marastoni, R. Gavioli, R. Tomatis, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 1966; c) A. Baldisserotto, F. Destro, G. Vertuani, M. Marastoni, R. Gavioli, R. Tomatis, *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 5535; d) M. Marastoni, A. Baldisserotto, S. Cellini, R. Gavioli, R. Tomatis, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 5038; e) J. K. Bang, H. Naka, K. Teruya, S. Aimoto, H. Konno, K. Nosaka, T. Tatsumi, K. Akaji, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10596.
- [25] Die Position des Stickstoffrestes innerhalb des Cyclohexanongerüsts wurde mit 2D- und nOe-NMR-Spektroskopie bestimmt.
- [26] ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen des Minderisomers lassen darauf schließen, dass sich die Stickstoffgruppe in γ -Position relativ zur α,β -ungesättigten Carbonylgruppe befindet.
- [27] Aktuelle Beispiele Iod(III)-vermittelter Vinylimidsynthesen: J. A. Souto, P. Becker, Á. Iglesias, K. Muñoz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15505.
- [28] E. Vedejs, S. Lin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1602.
- [29] a) M. K. Ghorai, D. P. Tiwari, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6173; b) W. D. Closson, P. Wriede, S. Bank, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1581.
- [30] Unter diesen Bedingungen wurde kein Umsatz beobachtet.
- [31] R. O. Hutchins, F. Cistone, B. Goldsmith, P. Heuman, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2018.
- [32] Beispiele, bei denen Selenfluoridverbindungen generiert werden: a) S. A. Lermontov, S. I. Zavorin, A. N. Pushin, A. N. Chekhlov, N. S. Zefirov, P. J. Stang, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 703; b) K. Uneyama, M. Kanai, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3583; c) S. Tomoda, Y. Usuki, *Chem. Lett.* **1989**, 1235; d) J. McCarthy, D. P. Mattheus, C. L. Barney, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 973; e) C. Saluzzo, G. Alvernhe, D. Anker, G. Haufe, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 663.
- [33] J. N. Denis, J. Vicens, A. Kief, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 2697.
- [34] Beispiele, bei denen ähnliche Diselenoniumintermediate auftreten: M. Tingoli, L. Testaferri, A. Temperini, M. Tiecco, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7085.
- [35] Alternativ zur Bildung des Adduktes **II** ist auch die Bildung eines Aziridiniumintermediates denkbar. Im Falle linearer Reaktanten könnte letzteres durch Eliminierung geöffnet werden, wodurch die Imide des Typs **2** entstünden. Weiterführende mechanistische Studien zur Aufklärung des Regioselektivitätswechsels im Falle von Cycloalkenen werden derzeit durchgeführt.