

Cyclisierende radikalische Carboiodierung, Carbotellurierung und Carboaminoxylierung von Arylaminen**

Marcel Hartmann und Armido Studer*

Abstract: Die radikalische Carboiodierung verschiedener Arylamine wird vorgestellt. Aryldiazoniumsalze, *in situ* aus den entsprechenden Arylaminen erzeugt, reagieren dabei mit Bu_4NI zu Arylradikalen, welche 5-exo oder 6-exo-Cyclisierungen eingehen. Anschließende I-Abstraktion liefert die carboiodierten Produkte in guten bis exzellenten Ausbeuten. Bei Zugabe von TEMPO führt die Kaskade zu den entsprechenden carboaminoxylierten Produkten. Läuft die Reaktion in Gegenwart von Ph_3TePh ab, so resultieren carbotellurierte cyclische Verbindungen.

Palladium-vermittelte radikalische Carboiodierungen von Alkenen mit aktivierten Alkyliodiden sind bekannt.^[1a] Dieser Ansatz wurde kürzlich von Lautens und Tong auch auf Aryliodide ausgeweitet.^[1b-c] Sie konnten dabei zeigen, dass sich geeignete substituierte Aryliodide in guten Ausbeuten in die entsprechenden cyclisierten Alkyliodide isomerisieren lassen (Schema 1). Experimentelle und theoretische Studien

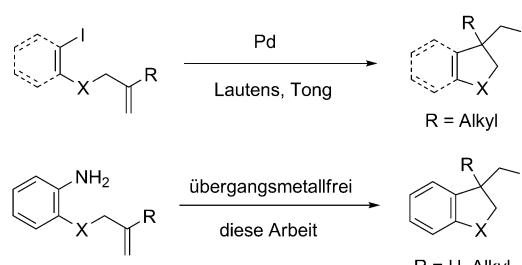
kalischer Reaktionsführung im Unterschied zur Pd-katalysierten Variante keine β -H-Eliminierung auftreten kann.

Wir entschieden uns, Arylamine, die leicht *in situ* in die entsprechenden Aryldiazoniumsalze überführt werden können, als C-Radikal-Vorstufen zu verwenden.^[3] Aryldiazoniumsalze wurden bereits erfolgreich in durch Ein-Elektronen-Reduktionsmittel induzierten radikalischen Cyclisierungen eingesetzt,^[4] und auch NaI-vermittelte Reaktionen zur Synthese der ioddeazotierten Produkte sind bekannt.^[5] Aufgrund der begrenzten Stabilität sowie der nicht immer einfachen Isolierung von Diazoniumsalzen können jedoch nicht alle Arylamine glatt in Diazoniumsalze überführt werden. Manche Aryldiazoniumsalze sind sogar explosiv, sodass bei der Isolierung und Lagerung vorsichtig gearbeitet werden muss. Somit könnte eine Methode, die eine *In-situ*-Erzeugung der Aryldiazoniumsalze sowie deren direkte Weiterreaktion vorsieht, die erwähnten Probleme lösen.

Ein elegantes Protokoll zur radikalischen Arylierung über *In-situ*-Erzeugung der entsprechenden Aryldiazoniumsalze wurde von Wang und Mitarbeitern beschrieben.^[6] An dieser Stelle gilt zu betonen, dass die Carboiodierung über radikalischen I-Atom-Transfer ausgehend von Aryliodiden nicht realisierbar ist. Aufgrund der relativ starken C-I-Bindung von Aryliodiden im Vergleich zu Alkyliodiden und der damit einhergehenden hohen Energie der Arylradikale läuft der Iod-Atom-Transfer von Aryliodiden auf Alkyradikale nicht effizient ab.^[7] Wir präsentieren hier eine sehr praktische, radikalische Carboiodierung von verschiedenen Arylaminen und zeigen, dass dieses Konzept auch auf Carbotellurierungen und Carboaminoxylierungen anwendbar ist.

Für Optimierungsstudien wählten wir die Umsetzung des Arylamins **1a** in das cyclisierte Alkyliodid **2a** (Tabelle 1). Die Reaktionen wurden in Acetonitril durchgeführt und die Diazotierung erfolgte mit Isoamylnitrit (1.5 Äquiv). Wir nutzten Methansulfonsäure, um die Diazotierung von **1a** zu induzieren. Das I-Salz wurde dabei in Acetonitril gelöst und während einer Stunde tropfenweise zugegeben. Falls sich das I-Salz in MeCN nicht vollständig löste, wurden kleine Mengen Wasser zugegeben.

Das erste Experiment wurde mit NaI als formales Ein-Elektronen-Reduktionsmittel und Radikalabfangreagens durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die *In-situ*-Aryldiazoniumsalz-Bildung mit der nachfolgenden Arylradikalerzeugung, der Cyclisierung und auch der Abfangreaktion vereinbar ist. Das gewünschte cyclisierte Iodid **2a** wurde in 68 % Ausbeute isoliert. (Tabelle 1, Nr. 1). Durch den Wechsel von NaI zu KI (77 %) oder zu CsI ließ sich die Ausbeute weiter steigern (94 %, Nr. 2, 3). Mit Bu_4NI ^[8] als I-Quelle fiel das gewünschte Produkt **2a** sogar quantitativ an (Nr. 4).^[9] Eine Reduzierung der Menge an Bu_4NI oder Nitrit führte zu



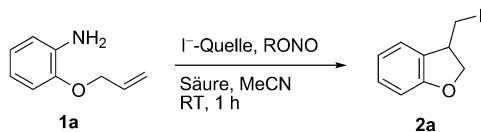
Schema 1. Carboiodierungen.

belegen, dass diese Cyclisierungen über Carbopalladierung der entsprechenden Aryl-Pd-Intermediate verlaufen.^[2] Motiviert durch diese Studien entwickelten wir eine Methode zur radikalischen cyclisierenden Carboiodierung ausgehend von Arylaminen. Gegenüber existierenden Protokollen bietet dieser Ansatz den Vorteil, keine Übergangsmetalle verwenden zu müssen. Außerdem ist ein quartäres Zentrum neben der C-I-Bindung im Produkt nicht erforderlich, da bei radikalischer Reaktion im Unterschied zu Carbopalladierung kein Pd-Intermediate gebildet wird.

[*] M. Hartmann, Prof. Dr. A. Studer
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Correnstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: studer@uni-muenster.de

[**] Wir danken der Universität Münster für finanzielle Unterstützung.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403968> zu finden.

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen.



Nr.	I ⁻ -Quelle (Äquiv.)	R (Äquiv.)	Säure (Äquiv.)	Ausbeute [%]
1	NaI (1.5)	Isoamyl (1.5)	MeSO ₃ H (1.1)	68
2	KI (1.5)	Isoamyl (1.5)	MeSO ₃ H (1.1)	77
3	CsI (1.5)	Isoamyl (1.5)	MeSO ₃ H (1.1)	94
4	Bu ₄ NI (1.5)	Isoamyl (1.5)	MeSO ₃ H (1.1)	99
5	Bu ₄ NI (1.1)	Isoamyl (1.5)	MeSO ₃ H (1.1)	68
6	Bu ₄ NI (1.5)	Isoamyl (1.1)	MeSO ₃ H (1.1)	88
7	Bu ₄ NI (1.5)	tert-Butyl (1.5)	MeSO ₃ H (1.1)	34 ^[a]
8	Bu ₄ NI (1.5)	Isoamyl (1.5)	MeSO ₃ H (0.1)	<5
9	Bu ₄ NI (1.5)	Isoamyl (1.5)	MeSO ₃ H (0.3)	5
10	Bu ₄ NI (1.5)	Isoamyl (1.5)	p-TosOH (1.1)	92
11	Bu ₄ NI (1.5)	Isoamyl (1.5)	CF ₃ CO ₂ H (1.1)	78

[a] Komplexes Reaktionsgemisch mit 34% von **2a**, bestimmt mit ¹H-NMR-Spektroskopie.

verringerten Ausbeuten (Nr. 5, 6). Überraschenderweise lieferte *t*BuONO kein gutes Ergebnis; es resultierte eine komplexe Reaktionsmischung (Nr. 7). Substöchiometrische Mengen an MeSO₃H führten zwar zu einer sauberen Reaktion, jedoch mit niedriger Ausbeute. Für vollständigen Umsatz ist offensichtlich eine stöchiometrische Menge an Säure erforderlich (Nr. 8, 9). Mit *p*-Toluolsulfonsäure konnte eine ähnlich gute Ausbeute wie mit MeSO₃H erzielt werden, CF₃COOH lieferte hingegen ein schlechteres Ergebnis (Nr. 10, 11). Die Reaktion kann auch an Luft durchgeführt werden, hierbei sinkt die Ausbeute leicht auf 86%.

Unter optimierten Bedingungen (Tabelle 1, Nr. 4) wurde anschließend die Substratbreite der Carboiodierung von Arylaminen untersucht (Abbildung 1). Die Synthese sämtli-

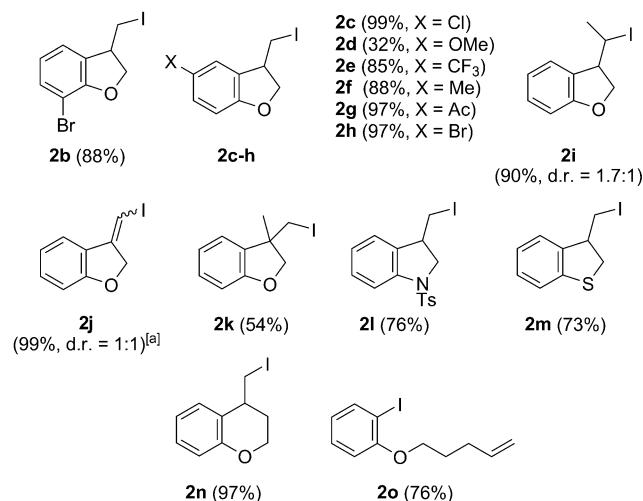
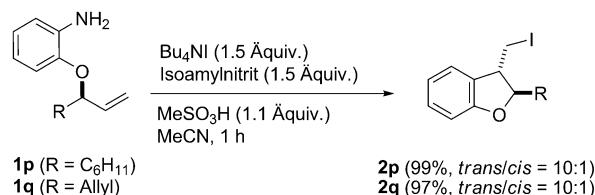


Abbildung 1. Über Carboiodierung verschiedener Arylamine hergestellte Alkyliodide **2b–o** (Werte in Klammern: Ausbeute an isoliertem Produkt). [a] Ausbeute aufgrund der Zersetzung von **2j** während der Aufarbeitung über ¹H-NMR-Spektroskopie mit internem Standard bestimmt.

cher Startmaterialien ist in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Halogensubstituierte Arylamine wurden toleriert, und die Iodide **2b**, **2c**, und **2h** wurden in 88 bis 99 % Ausbeute isoliert. CF₃-, Methyl- und Acetyl-substituierte Arylamine lieferten ähnlich gute Ergebnisse, und die entsprechenden cyclisierten Dihydrobenzofurane **2e–g** fielen in guten bis exzellenten Ausbeuten an. Leider war die Umsetzung des Methoxy-substituierten Arylamins (siehe **2d**) nicht effizient (32%). Wie zu erwarten, war die Diastereoselektivität für die exocyclische Abfangreaktion niedrig, und **2i** wurde in 90 % Ausbeute als 1.7:1-Diastereomerengemisch erhalten. Der Propargylphenoxyether cyclisierte quantitativ. Allerdings zersetzt sich **2j** beim Entfernen des Lösungsmittels.^[10] Durch die Synthese von **2k** (54 %) konnte gezeigt werden, dass auch der Aufbau quartärer C-Zentren möglich ist. Das entsprechende 6-*endo*-Produkt konnte nicht nachgewiesen werden. Indolin **2l** und Benzothiophen **2m** wurden erfolgreich mit der neuen Methode synthetisiert. Dies zeigt, dass die Cyclisierung nicht auf die Herstellung von O-Heterocyclen beschränkt ist. Erfreulicherweise wurde auch für die 6-*exo*-Cyclisierung eine exzelleute Ausbeute erzielt, und das Iodid **2n** konnte in 97 % Ausbeute isoliert werden. Allerdings kann die 7-*exo*-Cyclisierung unter diesen Bedingungen nicht mit der direkten Iodierung des Arylradikals konkurrieren. Aryliodid **2o** fiel in 76 % Ausbeute an. Das gewünschte cyclisierte Produkt konnte in der Rohmischung nicht nachgewiesen werden.

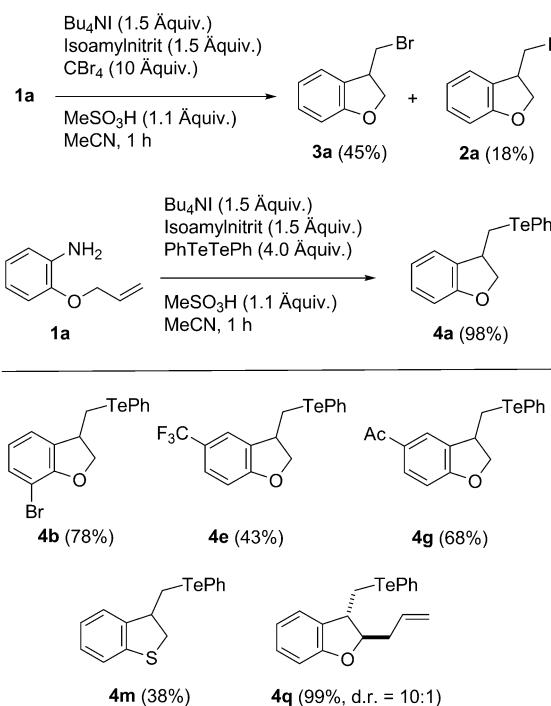
Im Anschluss wurde unter Nutzung des Substrats **1p** die 1,2-Stereoinduktion der Carboiodierung untersucht. Das Iodid **2p** wurde dabei in quantitativer Ausbeute als 10:1-*trans/cis*-Diastereomerengemisch isoliert (Schema 2). Ein ähnliches Ergebnis wurde auch für das Anilin **1q** erzielt.



Schema 2. Diastereoselektive Carboiodierung.

Wir untersuchten auch, ob es möglich ist, das intermediaire cyclisierte Radikal mit schnellen Nicht-Iod-Abfangreagentien umzusetzen. Diese Experimente führten wir hauptsächlich mit dem Anilinderivat **1a** durch. Bu₄NI wurde durch Bu₄NBr und Bu₄NCl ersetzt; jedoch konnten die entsprechenden carbobromierten bzw. carbochlorierten Produkte nicht nachgewiesen werden. Das Diazoniumsalz von **1a** zeigte keine Reaktivität gegenüber diesen beiden Halogenquellen.

Auf diesen Ergebnissen basierend wurde daher weiterhin Bu₄NI (1.5 Äquiv.) zur Arylradikalerzeugung in Kombination mit anderen typischen C-Radikal-Abfangreagentien verwendet. Weder **2a** noch das carbobromierte Produkt **3a** wurden beim Einsatz von *N*-Bromsuccinimid (10 Äquiv.) nachgewiesen. Allerdings konnte das gewünschte Bromid **3a**

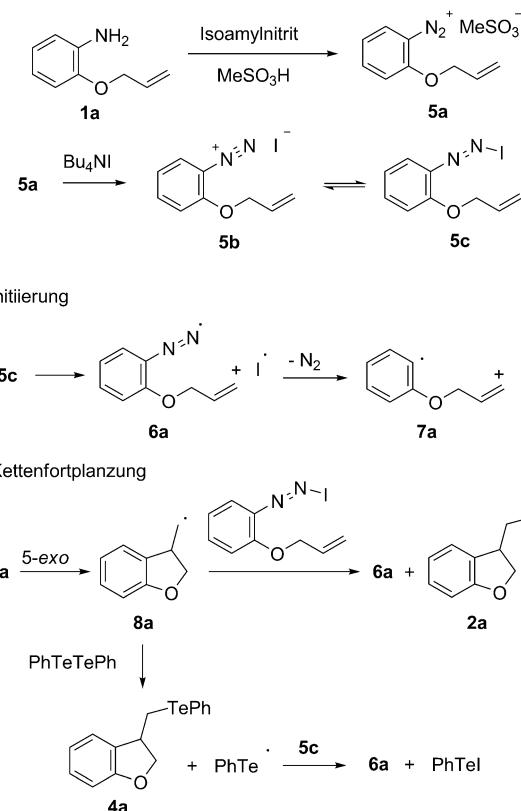


Schema 3. Carbobromierung und Carbotellurierung.

(zusammen mit 18 % **2a**) durch Zugabe von CBr_4 (10 Äquiv.) unter sonst unveränderten Reaktionsbedingungen isoliert werden (Schema 3). Daraufhin erhöhten wir die Menge an CBr_4 auf 30 Äquiv. und erzielten ein 7:1-Verhältnis von **3a** zu **2a**, wobei sich aber die Gesamtausbeute auf 35 % verringerte. Alternativ dazu wurden andere typische Abfangreagentien getestet, und wir stellten fest, dass in Gegenwart von PhSeSePh (4 Äquiv.) ausschließlich das carboiodierte Produkt **2a** resultiert (50%).

PhTeTePh ist als sehr effizientes Radikalabfangreagens bekannt.^[11] In der Tat konnte nach Optimierung der Bedingungen das tellurierte Produkt **4a** durch Zugabe von 4 Äquiv. PeTeTePh in einer exzellenten Ausbeute von 98 % erhalten werden. Weitere carbotellurierte Produkte **4b**, **4e** und **4g** wurden mit dieser Methode in moderaten bis exzellenten Ausbeuten hergestellt (43–78 %). In manchen Fällen lieferte die Reaktion mit 2 Äquiv. PhTeTePh bessere Ergebnisse (siehe die Hintergrundinformationen). Wie aufgrund der oben beschriebenen Resultate zu erwarten, wurde auch bei der Carbotellurierung von Anilin **1q** eine hohe Stereoselektivität beobachtet und das tellurierte Benzofuran in quantitativer Ausbeute isoliert. Das Benzodihydrothiophen **4m** konnte ebenfalls synthetisiert werden, allerdings in geringerer Ausbeute.

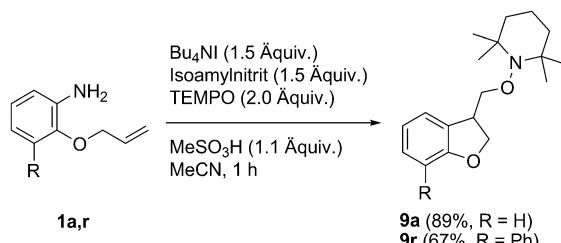
Der vorgeschlagene Mechanismus für die radikalische Carboiodierung und Carbotellurierung ist beispielhaft für Substrat **1a** in Schema 4 dargestellt. Das Arylamin **1a** wird zuerst in Gegenwart von MeSO_3H mit Isoamylnitrit in das Diazoniumsalz **5a** überführt. Ionenaustausch des Anions in **5a** mit dem Anion von Bu_4NI liefert das Diazonium-Iodid **5b**. In der Literatur ist nur eine einzige Kristallstrukturanalyse eines Aryldiazonium-Iodids zu finden, die darauf hinweist,



Schema 4. Vorgeschlagener Mechanismus.

dass eine Wechselwirkung des Iod-Anions mit dem terminalen N-Atom der Diazoniumgruppe auftreten kann (Schema 4).^[12] Daher gehen wir davon aus, dass das Diazoniumsalz **5b** und die entsprechende *N*-Ioddiazien-Form **5c** im Gleichgewicht stehen. Unter Berücksichtigung der Struktur von **5c** könnte die Initiierung somit über N-I-Homolyse erfolgen, aus der das I-Radikal und das Radikal **6a** hervorgehen. Letzteres spaltet sehr schnell N_2 ab unter Bildung des Arylradikals **7a**. Alternativ liefert der Ein-Elektronen-Transfer (SET) vom Iodid auf das Diazonium-Kation ebenfalls **6a**. Die 5-exo-Cyclisierung von **7a** erzeugt das Alkyrradikal **8a**, welches ein Iod-Atom von Aryl-N=N-I (**5c**) abstrahiert. Dabei bilden sich das gewünschte Produkt **2a** sowie das für die Kettenfortpflanzung erforderliche Radikal **6a**. Dieser Iod-Atom-Transfer muss sehr schnell ablaufen und kann nur durch extrem effiziente Radikalabfangreagentien unterdrückt werden. Zudem zeigt das erfolgreiche Auffangen von **8a** mit externen Reagentien wie CBr_4 oder PhTeTePh , dass die Auffangreaktion von **8a** mit dem während der Initiierung erzeugten I-Radikal im Lösungsmittelkäfig nicht stattfindet. Das I-Radikal kann auch zu I_2 dimerisieren, was ebenfalls ein Auffangreagens für Alkyrradikale darstellen würde. Allerdings favorisieren wir zurzeit die Variante des Auffangens durch I_2 oder das entsprechende Addukt mit I^- (I_3^-) nicht, da hierfür die Konzentration an I_2 zu niedrig ist. Bei der Carbotellurierung wird das cyclisierte Radikal **8a** von PhTeTePh zum tellurierten Produkt **4a** abgefangen. Nach I-Abstraktion mit dem PhTe^\cdot -Radikal aus **5c** bilden sich PhTeI sowie **6a**.

Als ein zusätzliches effizientes Abfangreagens wurde TEMPO in der I-induzierten Cyclisierung eingesetzt.^[13] Erfreulicherweise konnte ausgehend von dem Anilin **1a** bei Zugabe von 2 Äquiv. TEMPO unter sonst unveränderten Bedingungen das TEMPO-Addukt **9a** in 89% Ausbeute isoliert werden (Schema 5).^[14–16] Analog dazu wurde Alkoxyamin **9r** erfolgreich synthetisiert.



Schema 5. Cyclisierende Carboaminooxylierung.

Zusammenfassend haben wir eine hoch effiziente und praktische radikalische Carboiodierung ausgehend von Arylaminen beschrieben. Die Arylamine werden *in situ* in die entsprechenden Diazoniumsalze überführt, welche als Arylradikalvorstufen fungieren. Nach einer 5-*exo*- oder 6-*exo*-Cyclisierung der Arylradikale werden die resultierenden Alkyradikale in einer Kettenreaktion iodierte. In Gegenwart von PhTeTePh oder TEMPO können die cyclisierten Radikale effizient abgefangen und die entsprechenden carbotellurierten bzw. carboaminooxylierten Produkte erhalten werden. Die Reaktion ist sehr einfach durchzuführen, und die Produkte können in guten bis exzellenten Ausbeuten isoliert werden.

Eingegangen am 3. April 2014
Online veröffentlicht am 2. Juli 2014

Stichwörter: Carboaminooxylierung · Carboiodierung · Carbotellurierung · Diazotierung · Radikalische Cyclisierungen

- [1] a) U. Jahn, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *320*, 363–369; b) S. G. Newman, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1778; c) H. Liu, C. Li, D. Qiu, X. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6187; d) S. G. Newman, J. K. Howell, N. Nicolaus, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14916; e) D. A. Petrone, H. A. Malik, A. Clemenceau, M. Lautens, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4806. Siehe auch: B. M. Monks, S. P. Cook, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14214.
- [2] Y. Lan, P. Liu, S. G. Newman, M. Lautens, K. N. Houk, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1987.
- [3] a) M. R. Heinrich, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 820; b) F. Mo, G. Dong, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1582; c) D. P. Hari, B. König, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4734.

- [4] a) J. A. Murphy, S. J. Roome, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 1349; b) J. A. Murphy, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1327; c) M. Hartmann, Y. Li, A. Studer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16516; d) H. Jasch, Y. Landais, M. R. Heinrich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8411.
- [5] A. L. J. Beckwith, G. F. Meijis, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1922.
- [6] a) D. Qiu, L. Jin, Z. Zheng, H. Meng, F. Mo, X. Wang, Y. Zhang, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1923; b) D. Qiu, H. Meng, L. Jin, S. Wang, S. Tang, X. Wang, F. Mo, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11581. Siehe auch: c) X. Wang, G. D. Cuny, T. Noel, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7860; d) A. Honraedt, F. Le Callonnec, E. Le Grogne, V. Fernandez, F.-X. Felpin, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4604; e) J.-J. Dai, C. Fang, B. Xiao, J. Yi, J. Xu, Z.-J. Liu, X. Lu, L. Liu, Y. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8436; f) X. Wang, Y. Xu, F. Mo, G. Ji, D. Qiu, J. Feng, Y. Ye, S. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10330; g) F. P. Crisóstomo, T. Martín, R. Carrillo, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2181.
- [7] L. Chaozhong in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, Bd. 2 (Hrsg.: C. Chatgilialoglu, A. Studer), Wiley, Chichester, **2012**, S. 943.
- [8] P. Finkbeiner, B. J. Nachtsheim, *Synthesis* **2013**, *45*, 979.
- [9] Wir haben kürzlich Bu_4NI erfolgreich als Ein-Elektronen-Reduktionsmittel für die Initiierung von Radikalkettenreaktionen eingesetzt: a) B. Zhang, C. Mück-Lichtenfeld, C. G. Daniliuc, A. Studer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10792; b) B. Zhang, A. Studer, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1216.
- [10] **2k** isomerisiert zu 3-Iodmethylbenzofuran, welches sich umgehend zersetzt.
- [11] a) G. Pattenden, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 361; b) S. Yamago, *Synlett* **2004**, 1875; c) S. Yamago, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5051; d) A. Nomoto, A. Ogawa, *Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Bd. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 623.
- [12] J. Z. Gougotas, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5672.
- [13] Übersichten zur Verwendung von TEMPO als Radikalabfangreagens: a) L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5034; b) T. Vogler, A. Studer, *Synthesis* **2008**, 1979.
- [14] Siehe auch: A. Wetzel, M. Kirchstein, M. R. Heinrich, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3833.
- [15] Radikalische Carboaminooxylierungen: a) A. Studer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1157; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1108; b) C. Wetter, K. Jantos, K. Woithe, A. Studer, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2899; c) C. Wetter, A. Studer, *Chem. Commun.* **2004**, 174; d) A. Studer, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 267; e) K. Molawi, T. Schulte, K. O. Siegenthaler, C. Wetter, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2335.
- [16] Die Reaktion mit 2 Äquiv. TEMPO ohne TBAI-Zusatz erbrachte **9a** in einer Ausbeute von 36%. Dies zeigte, dass I^- für hohe Ausbeuten erforderlich ist. Bei der Zugabe einer katalytischen Menge an I^- (0.1 Äquiv.) konnte **9a** zu 50% erhalten werden. Somit kann I^- nicht als Katalysator eingesetzt werden. Wir nehmen zurzeit an, dass die Reaktion nicht über einen Kettenprozess verläuft. Nach einem I-Transfer von **5c** auf TEMPO bilden sich **6a** und $\text{TEMPO}^+/\text{I}^-$. $\text{TEMPO}^+/\text{I}^-$ ist eine unbekannte Verbindung, die möglicherweise ähnliche Reaktivität wie andere TEMPO-Oxoammonium-Salze aufweist.