

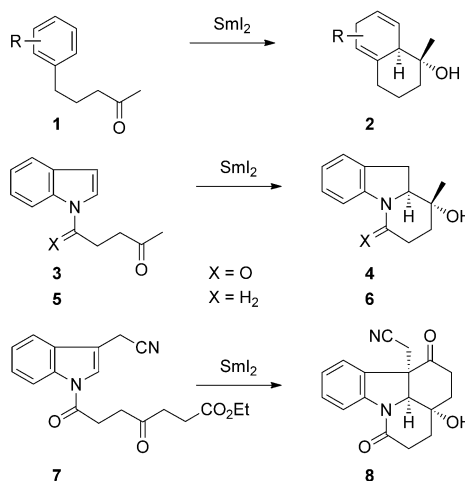
# Synthese polycyclischer tertiärer Carbinamine durch Samariumdiodid-vermittelte Cyclisierungen von Indolylsulfinyliminen\*\*

Chintada Nageswara Rao, Dieter Lentz und Hans-Ulrich Reißig\*

Professor Johann Mulzer zum 70. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Samariumdiodid-vermittelte Cyclisierungen von *N*-acylierten Indolderivaten mit Sulfinyliminmotiv lieferten polycyclische tertiäre Carbinamine in mäßigen bis exzellenten Diastereoselektivitäten. Lithiumbromid und Wasser erwiesen sich als die geeignetsten Additive, um gute Ausbeuten bei dieser Transformation zu erzielen. Bei Einsatz enantiomerenreiner Sulfinylimine hing das Resultat maßgeblich von der Reaktivität der Indolyleinheit ab. Nicht aktivierte Indolderivate erfuhren eine Desulfinylierung und ergaben racemische Produkte, wogegen die Verwendung von Indolen mit elektronenanziehenden Substituenten an C-3 polycyclische Produkte mit intakter *N*-Sulfinylgruppe mit sehr guten Diastereoselektivitäten lieferte, was letztlich die Herstellung enantiomerenreiner tertiärer Carbinamine ermöglichte. Die Mechanismen dieser Prozesse werden diskutiert.

Samariumdiodid-vermittelte Reaktionen werden breit in der organischen Synthese angewendet,<sup>[1]</sup> da sie viele selektive und einzigartige Transformationen ermöglichen.<sup>[2]</sup> Eine erstaunliche Anzahl von Naturstoffsynthesen bezeugt die Nützlichkeit dieses Elektronentransferreagens.<sup>[3]</sup> In unserer Arbeitsgruppe wurden Samariumketyl-Aryl-Cyclisierungen entdeckt und untersucht, die strukturell einfache oder komplexe (Hetero-)Arylketone wie **1** in desaromatisierte Produkte **2** mit exzellenten Diastereoselektivitäten umwandeln (Schema 1).<sup>[4]</sup> Diese Methode erwies sich als besonders nützlich in der Reaktion von *N*-acylierten oder *N*-alkylierten Indolylketonen des Typs **3** oder **5**, was die tricyclischen Produkte **4** oder **6** ergab.<sup>[5]</sup> Dieser Zugang zu funktionalisierten Indolinderivaten konnte auf Kaskadenreaktionen mit Substraten wie **7** erweitert werden. Dieses wurde glatt in den Tetracyclus **8** überführt, der eine ideale Zwischenstufe in einer der bis dato kürzesten Syntheserouten zum Alkaloid Strychnin war.<sup>[6]</sup> Während die Cyclisierungen von Ketonen im Detail studiert wurden und die Anwendungsbreite aufgezeigt



**Scheme 1.** Bekannte Samariumdiodid-vermittelte Cyclisierungen von  $\gamma$ -Arylketonen **1**, *N*-acylierten und *N*-alkylierten Indolderivaten **3**, **5** und **7** zu den bi- und tricyclischen tertiären Alkoholen **2**, **4**, **6** und zur tetracyclischen Strychninvorstufe **8**.

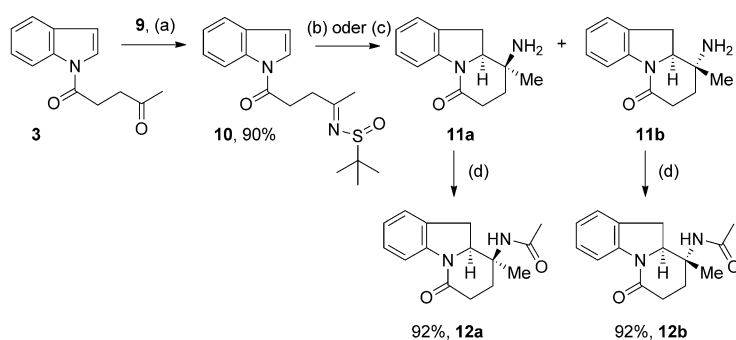
werden konnte, wurden die verwandten Iminderivate bisher nicht untersucht.<sup>[7,8]</sup> Um einen Zugang zur enantioselektiven Synthese von cyclischen Produkten zu finden, die **8** strukturell ähneln, begannen wir mit der Untersuchung Samariumdiodid-vermittelter Reaktionen von Indolyl-substituierten Sulfinyliminderivaten.<sup>[9]</sup> Wir wählten Indole wegen ihrer hervorragenden Reaktivität in Ketoncyclisierungen und unseres Interesses an den erwarteten tertiären Carbinaminen,<sup>[10]</sup> die Relevanz in der Synthese von Naturstoffen oder deren Analoga aufweisen sollten.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit dem Sulfinylimin **10**, das leicht durch  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ -unterstützte Kondensation des *N*-acylierten Indolderivats **3** mit racemischem *tert*-Butylsulfinamid (**9**) erhalten werden kann.<sup>[11]</sup> Umsetzung von **10** mit 2.4 Äquivalenten  $\text{SmI}_2$  unter den für Ketoncyclisierungen üblichen Standardbedingungen in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA)<sup>[12]</sup> und *tert*-Butylalkohol ergab das erwünschte Cyclisierungsprodukt **11** lediglich in einer Ausbeute von ca. 5 % und führte hauptsächlich zu Zersetzung (Schema 2). Deshalb untersuchten wir alternative Bedingungen und fanden letztlich, dass die Cyclisierung innerhalb von fünf Minuten in sehr guter Ausbeute abläuft, wenn  $\text{SmI}_2$  (6 Äquiv.) in Gegenwart von Lithiumbromid (72 Äquiv.) und Wasser (72 Äquiv.) verwendet wird.<sup>[8,13,14]</sup> Die beiden Diastereomere **11a** und **11b** wurden in einem Verhältnis von 67:33 in 90 % Ausbeute isoliert. Die

[\*] Dr. C. N. Rao, Prof. Dr. D. Lentz, Prof. Dr. H.-U. Reißig  
Institut für Chemie und Biochemie  
Freie Universität Berlin  
Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: hans.reissig@chemie.fu-berlin.de

[\*\*] Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung (Stipendium für C.N.R.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Bayer HealthCare für die Förderung sowie Dr. R. Zimmer für seine Hilfe während der Erstellung des Manuskriptes.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Vorschriften, Charakterisierung aller neuen Verbindungen und zusätzliche Informationen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408324> zu finden.



**Scheme 2.** Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) **9** = (*rac*)-*tert*-Butylsulfinamid,  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ , THF, Rückfluss, 36 h; b)  $\text{Sml}_2$  (2.4 Äquiv.), HMPA (10 Äquiv.), *t*BuOH (10 Äquiv.), THF, RT, 7 h, ca. 5% (d.r.  $\approx$  75:25); c)  $\text{Sml}_2$  (6.0 Äquiv.), LiBr (72 Äquiv.),  $\text{H}_2\text{O}$  (72 Äquiv.), THF, RT, < 5 min, 90% (d.r. = 67:33); d)  $\text{Ac}_2\text{O}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ , DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 16 h. DMAP = 4-(Dimethylamino)pyridin.

Cyclisierungen fanden auch mit etwas verringerten Ausbeuten statt, wenn nur LiBr (67% Ausbeute) oder nur  $\text{H}_2\text{O}$  (60% Ausbeute) als Additiv verwendet wurde. Unter allen Bedingungen wurden lediglich die primären Amine isoliert und nicht die erhofften *N*-sulfinylierten Amine. Die beiden Diastereomere **11a** und **11b** wurden getrennt und mit Essigsäureanhydrid zu **12a** und **12b** *N*-acyliert. Die Konstitution und relative Konfiguration von **12a** wurden durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[15]</sup> Diese ergab eindeutig, dass von Sulfinyliminen ausgehend das leicht bevorzugte Diastereomer **11a** eine *trans*-Stellung der Aminogruppe zum Brückenkopf-Wasserstoffatom aufweist, während in Ketoncyclisierungen ausschließlich die gegenteilige relative Konfiguration beobachtet wurde (siehe Transformation **3** zu **4** in Schema 1).

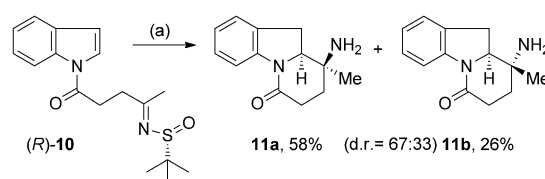
Die Cyclisierung des homologen *N*-Sulfinylamins **13** unter den oben genannten Bedingungen ergab die erwarteten Produkte **14a** und **14b** mit neu generiertem siebengliedrigem Ring in guter Ausbeute und mit geringer Diastereoselektivität (Schema 3). Aufgrund ähnlicher NMR-spektroskopischer Daten wurden die Konfigurationen in Analogie zu **11** zugewiesen.

Die beobachtete Desulfinylierung machte uns skeptisch, ob ein enantiomerenreines Schwefelauxiliar einen Einfluss auf die Cyclisierung haben würde. Das *N*-Sulfinylimin (*R*)-**10** (Schema 4), hergestellt aus **3** und (*R*)-*tert*-Butylsulfinamid ((*R*)-**9**), ergab die Cyclisierungsprodukte **11a** und **11b**, jedoch waren beide Isomere racemisch, wie nach Überführung in die jeweiligen Mosher-Amide gezeigt wurde (siehe Hintergrundinformationen). Dieser Befund lässt darauf schließen, dass die N-S-Bindung sehr wahrscheinlich gespalten wird,

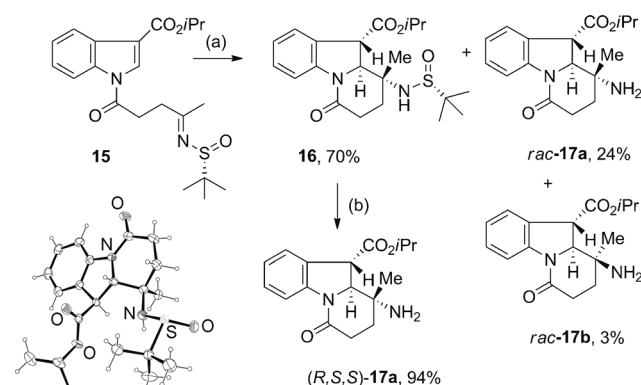
bevor die Cyclisierung abläuft, und dass deshalb das chirale Auxiliär keinen Einfluss auf die C-C-Bindungsknüpfung hat.

Glücklicherweise zeigt die Reaktion des Indolderivats **15** (Schema 5), das eine elektronenanziehende Gruppe an C-3 trägt, ein anderes Verhalten, denn das diastereomerenreine Hauptprodukt **16** enthält weiterhin die *N*-Sulfinylgruppe. Als racemische Nebenprodukte wurden die desulfinylierten Verbindungen **17a** und **17b** erhalten. Konstitution und Konfiguration des tricyclischen Produkts **16** wurden durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt.<sup>[15,16]</sup> **16** konnte durch Umsetzen mit 1N Salzsäure in ausgezeichneter Ausbeute zu (*R,S,S*)-**17a** desulfinyliert werden.

Das homologe Sulfinylimin **18** (Schema 6) ergab das diastereomerenreine tricyclische Indolinderivat

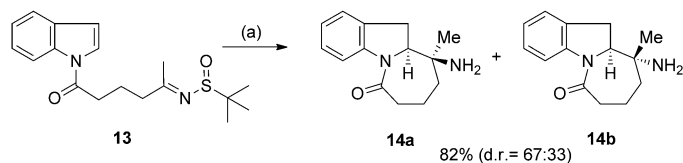


**Scheme 4.** Reagentien und Reaktionsbedingungen: a)  $\text{Sml}_2$ , LiBr,  $\text{H}_2\text{O}$ , THF, RT, < 5 min.

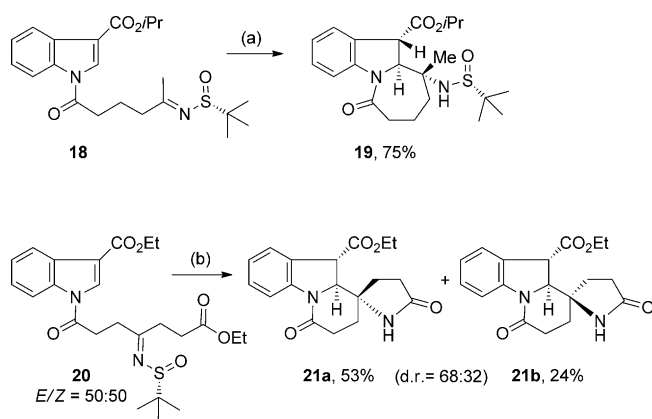


**Scheme 5.** Reagentien und Reaktionsbedingungen: a)  $\text{Sml}_2$ , LiBr,  $\text{H}_2\text{O}$ , THF, 10–12°C, Zugabe durch Spritzenpumpe zu **15** innerhalb von 30 min; b) 1N HCl, MeOH, RT, 20 h. Molekülstruktur (ORTEP)<sup>[16]</sup> von **16** (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

**19** in höherer Ausbeute (Konfigurationsvorschlag in Analogie zu **16**), was zeigt, dass Substrate vom Typ **15** und **18** zur Herstellung tricyclischer Amine mit hoher Enantiomerenreinheit (e.r. > 97:3) geeignet sind. Im Unterschied dazu erbrachte der Iminoester **20** zwei desulfinylierte Spiroverbindungen **21a** und **21b** (77% Ausbeute, d.r. = 68:32). Da beide Produkte keine optische Drehung aufwiesen, nehmen wir an, dass sie jeweils als Racemat vorliegen. Die zwei Beispiele in Schema 6 lassen auf einen subtilen Einfluss der Struktur der Substrate schließen, der über den Ausgang der reduktiven Cyclisierung entscheidet.



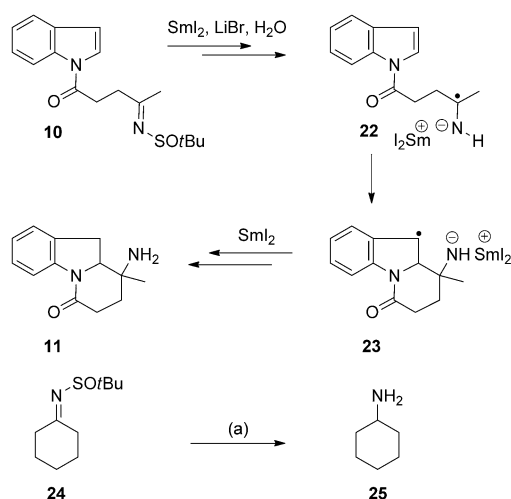
**Scheme 3.** Reagentien und Reaktionsbedingungen: a)  $\text{Sml}_2$ , LiBr,  $\text{H}_2\text{O}$ , THF, RT, 30 min.



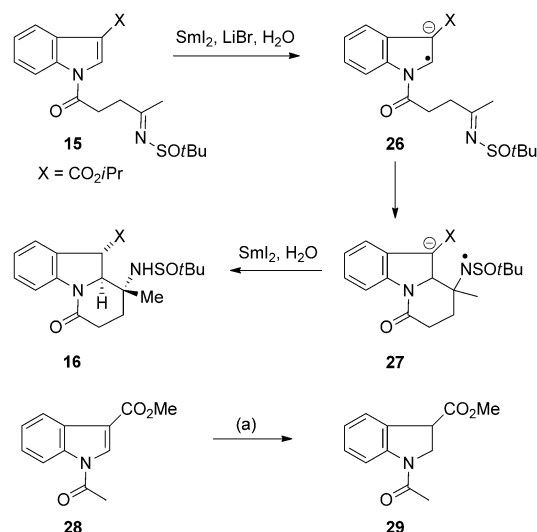
**Scheme 6.** Reagentien und Reaktionsbedingungen: a)  $\text{SmI}_2$ , LiBr,  $\text{H}_2\text{O}$ , THF, 10–12°C, Zugabe durch Spritzenpumpe zu **18** innerhalb von 30 min; b)  $\text{SmI}_2$ , LiBr,  $\text{H}_2\text{O}$ , THF, 18°C, Zugabe durch Spritzenpumpe zu **20** innerhalb von 45 min.

Die Beispiele in den Schemata 2–6 zeigen, dass die Cyclisierungen von Sulfinyliminen mit Indoleinheit glatt tertiäre Carbinamine in guten Ausbeuten mit variierenden Diastereoselektivitäten ergeben. Zwei konkurrierende Mechanismen scheinen abhängig vom Substitutionsmuster der Indolderivate aufzutreten: Ohne elektronenanziehende Gruppe kommt es zu einer Desulfinylierung des Imins, was eine neue Spezies liefert, die intramolekular an die C-2-Position des Indols addiert. Deshalb hat das chirale Schwefelauxiliar keinen Einfluss auf das stereochemische Ergebnis dieses Schritts (siehe Beispiel in Schema 4). Dass die *N*-Desulfinylierung sehr wahrscheinlich auf der Stufe des Imins abläuft und nicht erst nach der Cyclisierung, kann man aus der Stabilität von *N*-Sulfinylaminen wie **16** oder **19** schließen, die trotz des verwendeten Überschusses an Samariumdiodid isoliert werden. Ein möglicher Mechanismus für diesen Reaktionspfad (Schema 7) umfasst die Bildung eines Azaketylintermediats **22**.<sup>[17]</sup> Diese Spezies addiert an die Indoleinheit und bildet **23**, das nach einem weiteren Elektronentransfer und Protonierung das Cyclisierungsprodukt **11** ergibt. Da die Cyclisierung von **22** zu **23** lediglich mit einer Diastereoselektivität von 2:1 abläuft, scheint eine Diskussion dieses Aspekts momentan wenig sinnvoll. Unseres Wissens wurde die Desulfinylierung von *N*-Sulfinyliminen bisher nicht beschrieben.<sup>[18]</sup> Dass dieser Prozess möglich ist, wurde durch die glatte Umwandlung des von Cyclohexanon abgeleiteten Ketimins **24** zum Amin **25** unterstrichen.

Wenn eine elektronenanziehende Gruppe das Indolderivat aktiviert, wird ein Elektronentransfer in diese Einheit wahrscheinlicher.<sup>[19]</sup> Das generierte Radikalanion **26** (Schema 8) addiert in der Folge an das Imin, das weiterhin das chirale Auxiliär trägt, und generiert dadurch das Intermediat **27**.<sup>[20]</sup> Ein zweiter Elektronentransfer, gefolgt von einer Protonierung, ergibt das Produkt **16**. In diesem Fall wird eine hohe Diastereoselektivität beobachtet; die Konfiguration am zur Aminogruppe benachbarten Kohlenstoffatom kann durch die Modelle zur Addition von Nucleophilen an *tert*-Butylsulfinylamine erklärt werden. Im Allgemeinen greifen Nucleophile bevorzugt die *Si*-Seite von Ketimininen mit *R*-konfiguriertem Schwefelauxiliär an.<sup>[21]</sup> Die Plausibilität eines



**Scheme 7.** Vorgeschlagener „Imin-zuerst“-Mechanismus für die Cyclisierung von nicht aktivierten Indolderivaten und Samariumdiodid-vermittelte Reduktion von *N*-Sulfinylimin **24** zu **25**; Reagentien und Reaktionsbedingungen: a)  $\text{SmI}_2$ , LiBr,  $\text{H}_2\text{O}$ , THF, RT, < 1 min.



**Scheme 8.** Vorgeschlagener „Indol-zuerst“-Mechanismus für die Cyclisierung von aktivierten Indolderivaten und Samariumdiodid-vermittelte Reduktion von Indol **28** zu **29**; Reagentien und Reaktionsbedingungen: a)  $\text{SmI}_2$ , LiBr,  $\text{H}_2\text{O}$ , THF, RT, 10 min; (zusätzlich wurden 4 % der Verbindung mit reduzierter *N*-Acetylgruppe von **28** erhalten, siehe Hintergrundinformationen).

schnellen Elektronentransfers in aktivierte Indole wurde durch die sehr schnelle Reduktion der Modellverbindung **28** zum Indolin **29** unter den Reaktionsbedingungen demonstriert.<sup>[22]</sup>

Unsere Befunde beschreiben zwei scheinbar ähnliche Cyclisierungsprozesse, die zu tertiären Carbinaminen in guten Ausbeuten und mit mäßigen bis exzellenten Diastereoselektivitäten führen. Eine genauere Analyse der Resultate lässt darauf schließen, dass zwei unterschiedliche Mechanismen wirksam werden, weshalb lediglich aktivierte Indolderivate zur Bildung enantiomerenreiner Verbindungen

geeignet sind. Dennoch bieten die Methoden einen Zugang zu interessanten Molekülgerüsten, die eine Indolineinheit enthalten und die durch andere Verfahren nicht erhalten werden können. Auch eine neuartige Samariumdiodid-vermittelte Desulfinylierung von Sulfinyliminen wurde im Zuge der Untersuchung entdeckt.

Eingegangen am 18. August 2014

Online veröffentlicht am 21. Januar 2015

**Stichwörter:** Amine · C-C-Kupplungen · Cyclisierungen · Indole · Radikalreaktionen · Samariumdiodid

- [1] Grundlegende Arbeiten von Kagan et al.: a) J.-L. Namy, H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 5–7; b) P. Girard, J.-L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693–2698; aktuelle Übersicht: K. Gopalaiah, H. Kagan, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 607–637.
- [2] Ausgewählte Übersichtsartikel zu SmI<sub>2</sub>-induzierten Reaktionen: a) G. A. Molander, C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307–338; b) D. J. Procter, R. A. Flowers II, T. Skrydstrup, *Organic Synthesis using Samarium Diodide*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2009**; c) M. Szostak, N. J. Fazakerley, D. Parmar, D. J. Procter, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5959–6039.
- [3] Übersichtsartikel: a) D. J. Edmonds, D. Johnston, D. J. Procter, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3371–3404; b) K. C. Nicolaou, S. P. Ellery, J. S. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7140–7165; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7276–7301; c) M. Szostak, D. J. Procter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7737–7739; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7881–7883.
- [4] a) C. U. Dinesh, H.-U. Reißig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 789–791; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 874–876; b) E. Nandan, C. U. Dinesh, H.-U. Reißig, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4267–4277; c) U. K. Wefelscheid, M. Berndt, H.-U. Reißig, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3635–3646; Übersicht: d) M. Berndt, S. Gross, A. Hölemann, H.-U. Reißig, *Synlett* **2004**, 422–438; e) C. Beemelmans, H.-U. Reißig, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 507–518.
- [5] a) S. Gross, H.-U. Reißig, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4305–4307; b) C. Beemelmans, H.-U. Reißig, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4475–4480; c) C. Beemelmans, V. Blot, S. Gross, D. Lentz, H.-U. Reißig, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2716–2732; d) C. Beemelmans, D. Lentz, H.-U. Reißig, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9720–9730; e) C. Beemelmans, S. Gross, H.-U. Reißig, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17801–17808; Übersicht: f) C. Beemelmans, H.-U. Reißig, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2199–2210.
- [6] C. Beemelmans, H.-U. Reißig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8021–8025; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8195–8199.
- [7] Intramolekulare Samariumdiodid-vermittelte Reaktionen von Ketiminen mit Aren-Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen: a) O. Hoffmann, H.-G. Schmalz, *Synlett* **1998**, 1426–1428; b) O. Schwarz, R. Brun, J. W. Bats, H.-G. Schmalz, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1009–1013. Samariumdiodid-vermittelte Reaktionen von (chiralen) Sulfinyliminen mit anderen Verbindungen: siehe allgemeine Übersicht (Lit. [2c]). Ausgewählte Pionierarbeiten: c) Y.-W. Zhong, M.-H. Xu, G. Q. Lin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3953–3956; d) Y.-W. Zhong, Y.-Z. Dong, K. Fang, K. Iszumi, M.-H. Xu, G.-Q. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11956–11957; e) X. Lin, P. A. Bently, X. Xie, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7849–7852; f) C.-P. Xu, P.-Q. Huang, S. Py, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2034–2037.
- [8] Grundlegende Arbeit zu Reaktionen von Sulfinyliminen und Methacrylsäuremethylester mit Samariumdiodid in Gegenwart von H<sub>2</sub>O und LiBr: H. M. Peltier, J. P. McMahon, A. W. Patterson, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16018–16019.
- [9] Übersichtsartikel: a) G.-Q. Lin, M.-H. Xu, Y.-W. Zhong, X.-W. Sun, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 831–840; b) F. Ferreira, C. Botuha, F. Chemla, A. Perez-Luna, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1162–1186; c) M. T. Robak, M. A. Herbage, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3600–3740; d) F. Foubelo, M. Yus, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 485–491.
- [10] Tertiäre Carbinamine sind primäre Amine mit einem benachbarten quartären Kohlenstoffatom; sie wurden oft durch Ritter-Reaktionen hergestellt: R. Bishop, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 6 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 261. Ausgewählte Beispiele zur Synthese tertiärer Carbinamine: E. Ciganek, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4521–4527; J. Limanto, B. Dorner, P. N. Devine, *Synthesis* **2006**, 4142–4150; G. K. Friestad, A. K. Mathies, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2541–2569; M. Shibasaki, M. Kani, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2853–2873; Z.-M. Sun, S.-P. Chen, P. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2619–2627.
- [11] G. Liu, D. A. Cogan, T. D. Owens, T. P. Tang, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1278–1284.
- [12] Die starke Lewis-Base HMPA erhöht das Reduktionspotential von SmI<sub>2</sub> erheblich und wird daher als Zusatz in vielen Ketyl-Kupplungsreaktionen benötigt. Übersicht: a) R. A. Flowers II, *Synlett* **2008**, 1427–1439. Ersatz des karzinogenen HMPA: b) C. McDonald, J. D. Ramsey, D. G. Sampson, J. A. Butler, M. R. Cecchini, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5178–5181; c) M. Berndt, A. Hölemann, A. Niermann, C. Bentz, R. Zimmer, H.-U. Reißig, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 1299–1302.
- [13] In den weiteren Experimenten verwendeten wir teilweise geringere Mengen LiBr und Wasser; Details siehe Hintergrundinformationen.
- [14] Die Rolle von Additiven in Samariumdiodid-vermittelten Prozessen ist noch immer nicht richtig verstanden. Zugabe von Lithiumsalzen: a) J. R. Fuchs, M. L. Mitchell, M. Shabangi, R. A. Flowers II, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8157–8158; b) R. S. Miller, J. M. Sealy, M. Shabangi, M. L. Kuhlman, J. R. Fuchs, R. A. Flowers II, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7718–7722; Rolle von Wasser: c) aktuelle Übersicht: B. Sautier, D. J. Procter, *Chimia* **2012**, *66*, 399–403; d) M. Szostak, M. Spain, D. J. Procter, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8459–8466, zit. Lit.
- [15] CCDC 1017309 (**12a**) und 10173310 (**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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [16] ORTEP-3 für Windows, L. F. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [17] Der genaue Mechanismus der Desulfinylierung, die zu den vorgeschlagenen Azaketylspezies führt, ist momentan nicht bekannt. Keine aus der Schwefeleinheit entstandenen Produkte konnten detektiert werden.
- [18] Die Reaktionen von Sulfinyliminen, wie in Lit. [7c–f] beschrieben, finden bei signifikant niedrigeren Temperaturen statt, und es wird keine Desulfinylierung in diesen Arbeiten beschrieben. Reduktive Abspaltung der N-Sulfonylgruppe mit SmI<sub>2</sub>: C. Goulaouic-Dubois, A. Guggisberg, M. Hesse, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5969–5972; Z. Moussa, D. Roma, *Synlett* **2006**, 3294–3298. In einem aktuellen Übersichtsartikel zu chemoselektiven Reduktionen von funktionellen Gruppen durch SmI<sub>2</sub> werden Sulfinylimin-Reduktionen nicht beschrieben: M. Szostak, M. Spain, D. J. Procter, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9155–9183.
- [19] DFT-Rechnungen (GAUSSIAN09, rev. A.02/basis set VTZ) zeigen, dass Verbindungen wie **15** eine LUMO-Energie von ca. 2.0 eV aufweisen. Dieser Wert legt nahe, dass ein Elektronentransfer die Indoleinheit deutlich bevorzugen sollte. Jedoch vernachlässigen diese Gasphasenrechnungen vollständig den Einfluss des Lösungsmittels und vor allem die hohe Oxophilie von Samarium(II). Wir danken Prof. Dr. B. Paulus und Priv.-Doz. Dr. D. Andrae (FU Berlin) für diese Rechnungen.

- [20] Ausführliche Diskussion der Elektronentransferprozesse: Lit. [5e], zit. Lit.
- [21] Addition von Nucleophilen: siehe Beispiele in Lit. [9]. Addition von Radikalen: T. Akindele, K.-i. Ymada, T. Sejima, M. Mae-kawa, Y. Yamamoto, M. Nakano, K. Tomioka, *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, 58, 265–269.
- [22] Am Beispiel von **20** zeigt sich, dass kleine Änderungen im Substrat zu einem Wechsel der Mechanismen führen. Möglicherweise ist der Elektronentransfer zur Indoleinheit schnell, aber reversibel. Falls die Addition von Radikalanionen wie **26** an die *N*-Sulfinylimineinheit gehindert ist, kommt der alternative Mechanismus mit Desulfinylierung zum Tragen.
-