

# Reaktionen von Arinen mit Nitrosoarenen – ein Zugang zu substituierten Carbazolen\*\*

Shyamal Chakrabarty, Indranil Chatterjee, Ludger Tebben und Armido Studer\*

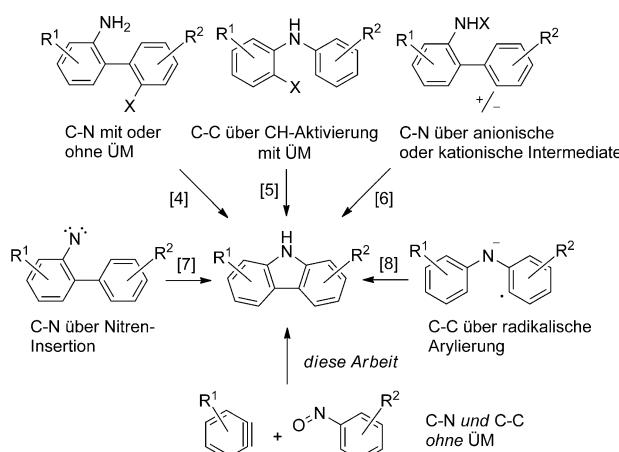
Die Carbazolstruktur findet sich in vielen Naturstoffen mit interessanter biologischer Aktivität.<sup>[1]</sup> Auch wurden Carbazolbausteine im Bereich der Materialwissenschaften angewendet.<sup>[2]</sup> Es sind bereits viele nützliche Ansätze zur Herstellung von Carbazolen bekannt,<sup>[1,3]</sup> wegen der großen Bedeutung dieser Substanzklasse besteht jedoch nach wie vor Bedarf an der Entwicklung neuer Synthesemethoden. Einige Methoden nutzen Übergangsmetalle (ÜM). Für nachfolgende biologische Studien müssen ÜM jedoch nach der Synthese sehr sorgfältig vom Produkt abgetrennt werden. Im Bereich der Materialwissenschaften können Spuren von Übergangsmetallen die physikalischen Eigenschaften des entsprechenden Materials beeinflussen. Wir erachten daher die Entwicklung von Methoden zur Übergangsmetall-freien Synthese von Carbazolen als wichtig.

In Schema 1 sind unterschiedliche Ansätze zum Aufbau der Carbazolstruktur zusammenfassend dargestellt. Einerseits konnten C-N-Bindungsknüpfungen<sup>[4]</sup> zur Synthese von Carbazolen angewendet werden, und auch C-C-Bindungsknüpfungen ausgehend von Diarylaminen über ÜM-katalysierte C-H-Aktivierung eröffnen den Zugang zu diesen wichtigen Heterocyclen.<sup>[5]</sup> Über C-N-Bindungsknüpfung ablaufende Cyclisierungen unter Beteiligung anionischer oder kationischer Intermediate führen ebenfalls zu den Titelver-

bindungen.<sup>[6]</sup> Die intramolekulare C-H-Insertion in Biaryl-nitrenen ist ein alternativer Ansatz zur Synthese von Carbazolen,<sup>[7]</sup> und auch die Radikalchemie wurde zu deren Synthese eingesetzt.<sup>[8]</sup> Alle diese Methoden nutzen als Schlüsseleschritt eine C-C- oder eine C-N-Bindungsknüpfung ausgehend von entsprechend funktionalisierten Biarylen oder Diarylaminen. Um in einer Synthese über modulare Sequenzen möglichst flexibel zu bleiben, insbesondere für den Zugang zu ganzen Substanzbibliotheken, ist eine Zweikomponentenreaktion vielversprechender, in der zwei Bindungen nacheinander geknüpft werden. In der Tat wurde dies bereits für ÜM-katalysierte Kaskaden realisiert.<sup>[9]</sup> Hier stellen wir als neuen Ansatz zum Aufbau von NH-Carbazolen beispiellose Übergangsmetall-freie Zweikomponentenreaktionen von Arinen mit Nitrosoarenen vor.<sup>[19]</sup>

Arine haben in jüngster Zeit große Aufmerksamkeit als reaktive Intermediate in Mehrkomponenten-Kaskadenreaktionen gefunden.<sup>[10,11]</sup> Im Rahmen unserer laufenden Studien auf dem Gebiet der Nitrosoarenchemie<sup>[12]</sup> entschieden wir uns, die Reaktivität von Arinen gegenüber Nitrosoarenen zu studieren. Arine sind leicht aus den entsprechenden  $\beta$ -Trimethylsilyl triflaten zugänglich.<sup>[13]</sup> Zuerst untersuchten wir die Reaktion von *o*-Didehydrobenzol, das aus **1a** generiert wird, mit Nitrosobenzol (**2a**; Tabelle 1).

Mit 2.1 Äquivalenten **1a** bildete sich Carbazol (**3a**) bei Raumtemperatur in THF mit KF/[18]Krone-6 in 29% (Tabelle 1, Nr. 1). Die Ausbeute ließ sich durch Wechsel des Solvens zu Dimethoxyethan (DME) erhöhen (Tabelle 1, Nr. 2), bei niedrigeren Temperaturen lief die Reaktion weniger effizient ab (Tabelle 1, Nr. 3 und 4). Die Bildung von Arin mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) führte zu niedrigerer Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 5), und ein ähnliches Ergebnis erzielten wir bei Durchführung der Reaktion in DME mit CsF als Fluoridquelle (Tabelle 1, Nr. 6). Die Reaktion verlief effizienter in Acetonitril (Tabelle 1, Nr. 7) und noch besser in Toluol mit CsF/[18]Krone-6 (Tabelle 1, Nr. 8). Das Solvensgemisch Toluol/CH<sub>3</sub>CN war für diese Umsetzung weniger geeignet (Tabelle 1, Nr. 11). Carbazol (**3a**) wurde in Dichlormethan oder in Toluol bei höherer Temperatur nicht gebildet (Tabelle 1, Nr. 9 und 10). Die beste Ausbeute (65%) resultierte bei Verdünnung des Reaktionsgemisches und gleichzeitiger Erhöhung der Menge an **1a** in CH<sub>3</sub>CN bei Raumtemperatur mit CsF als F<sup>-</sup>-Quelle (Tabelle 1, Nr. 12). Weitere Verdünnung führte zu einer niedrigeren Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 13), und Erhöhung der Menge an **1a** veränderte das Ergebnis nur minimal (Tabelle 1, Nr. 14). In Acetonitril unter Rückfluss reagierte das Produkt **3a** mit *o*-Didehydrobenzol zu *N*-Phenylcarbazol weiter, das als Nebenprodukt in 16% zusätzlich zu **3a** (40%) anfiel (Tabelle 1, Nr. 15). Die Zugabe von Kronenether führte zu einer nied-

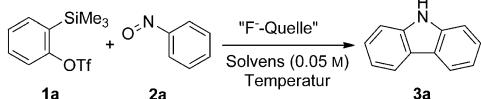


Schema 1. Unterschiedliche Ansätze zur Herstellung von Carbazolen.

[\*] S. Chakrabarty, Dr. I. Chatterjee, Dr. L. Tebben, Prof. Dr. A. Studer  
NRW Graduate School of Chemistry, Organisch-Chemisches  
Institut, Westfälische Wilhelms-Universität  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
E-Mail: studer@uni-muenster.de

[\*\*] Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Tabelle 1: Reaktion von **1a** mit **2a** unter verschiedenen Bedingungen.



Nr.	Äquiv. <b>1a</b>	Solvans	T [°C]	F <sup>-</sup> -Quelle <sup>[a]</sup>	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1	2.1	THF	20	KF/[18]Krone-6	29
2	2.1	DME	20	KF/[18]Krone-6	40
3	2.1	DME	0	KF/[18]Krone-6	25
4	2.1	DME	4	KF/[18]Krone-6	37
5	1.8	THF	20	TBAF (1 M)	21
6	1.7	DME	20	CsF	23
7	1.7	CH <sub>3</sub> CN	20	CsF	35
8	1.7	Toluol	20	CsF/[18]Krone-6	42
9	1.7	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	CsF	—
10	1.7	Toluol	110	CsF	—
11	1.7	Toluol/CH <sub>3</sub> CN <sup>[c]</sup>	20	CsF	20
12	2.5	CH <sub>3</sub> CN (0.025 M)	20	CsF	65
13	2.5	CH <sub>3</sub> CN (0.015 M)	20	CsF	51
14	4.0	CH <sub>3</sub> CN (0.025 M)	20	CsF	56
15	2.5	CH <sub>3</sub> CN (0.025 M)	81	CsF	40 <sup>[d]</sup>
16	4.0	CH <sub>3</sub> CN (0.025 M)	20	CsF/[18]Krone-6	49

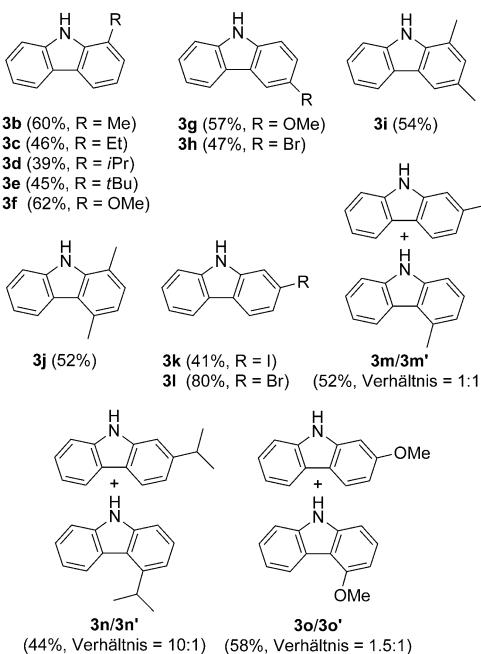
[a] Mit 2 Äquiv. der Fluoridquelle bezüglich **1a**. [b] Bei diesen Reaktionen wurden Spuren von *N*-Phenylcarbazol mithilfe von Dünnschichtchromatographie identifiziert. [c] Verhältnis 3:1. [d] 16% von *N*-Phenylcarbazol als Nebenprodukt gebildet.

Wir studierten auch die Substratbreite bezüglich der Arinkomponente. Nitrosobenzol oder *o*-Methylnitrosobenzol lieferten bei der Reaktion mit dem symmetrischen 1,2-Dimethyl-4,5-didehydrobenzol die Carbazole **3p** bzw. **3q** in jeweils 51% Ausbeute (Schema 3). Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit Indanderivaten erzielt (**3s**, **3t**). Das elektronenärmere 1,2-Difluor-4,5-didehydrobenzol reagierte jedoch in signifikant niedrigerer Ausbeute (**3r**). Die Kontrolle der Regiochemie bei der Umsetzung nichtsymmetrischer Arine ist zweifelsfrei eine schwierige Aufgabe in der Arinchemie; allerdings reagierte 1-Triethylsilyl-2,3-didehydrobenzol<sup>[15]</sup> mit PhNO und *o*-TolNO mit kompletter Regiokontrolle zu den Carbazolen **3u** bzw. **3v**. Entsprechende Di-dehydrobenzole, welche die kleinere Methylgruppe an der gleichen Position tragen, reagierten mit schlechterer Selektivität (siehe **3w/3b** und **3x/3x'**). 1-Methoxy-2,3-didehydrobenzol, das bekanntermaßen generell mit guten bis exzellenten Regioselektivitäten umgesetzt wird,<sup>[16]</sup> lieferte bei der Reaktion mit PhNO das Carbazol **3o'** mit kompletter Regiokontrolle. Erwartungsgemäß ergaben 4-substituierte Arine keine hohe Regioselektivität bei der Umsetzung mit Nitrosobenzol (siehe **3m/3y** und **3o/3g**).

rigeren Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 16) als unter den optimierten Bedingungen (Tabelle 1, Nr. 12). Unter letzteren wurde anschließend die Anwendungsbreite der neuen Carbazolsynthese studiert.

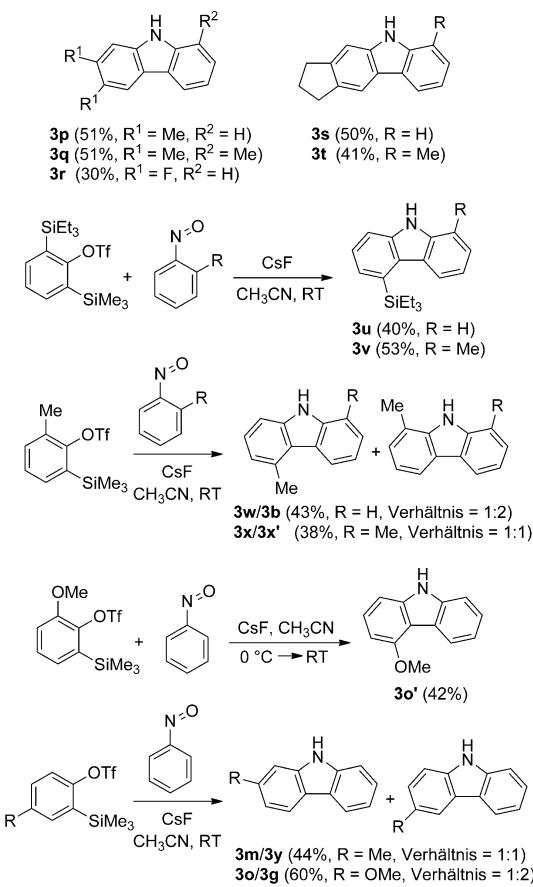
Wir testeten zuerst substituierte Nitrosoarene in der Reaktion mit **1a**. Ein *o*-Substituent wird toleriert, und das Methylderivat **3b** konnte in 60% Ausbeute isoliert werden (Schema 2). Vergrößerung des *o*-Substituenten durch Wechsel zu den Et-, *i*Pr- und *t*Bu-Derivaten führte zu leicht niedrigeren Ausbeuten (**3c**,<sup>[14]</sup> **3d**,<sup>[14]</sup> **3e**). Die höchste Ausbeute in dieser Serie lieferte das *o*-Methoxy-substituierte Nitrosobenzol (**3f**; 62%). Wie zu erwarten, werden *p*-Substituenten in den Nitrosoarenen toleriert (siehe **3g**, **3h**). Die Arylbro-midfunktion, die typischerweise in ÜM-vermittelten Prozessen als reaktives Substrat umgesetzt wird, ist unter den verwendeten Bedingungen stabil. Überraschenderweise reagieren Nitrosoarene mit elektronenziehenden Substituenten in *p*-Position, wie der Methoxycarbonyl- oder der Nitrogruppe, nicht mit dem Arin. Die Umsetzung von 2,4-Dimethylnitrosobenzol mit *o*-Didehydrobenzol lieferte **3i** in 54% Ausbeute.<sup>[14]</sup>

Anschließend untersuchten wir die Regioselektivität der neuen Zweikomponenten-Carbazolsynthese. *m*-Bromnitrosobenzol reagierte in hoher Ausbeute (80%) und mit kompletter Regioselektivität zu **3l**. Eine exzellente Regioselektivität, bei allerdings niedrigerer Ausbeute, wurde auch mit dem I-substituierten Nitrosobenzol erzielt (**3k**). Die Größe des Substituenten ist zum Erhalt hoher Selektivitäten wichtig. So ergaben *m*-iso-Propyl-, *m*-Methoxy- und *m*-Methylnitrosobenzol niedrigere oder keine Selektivitäten (**3m/3m'**, **3n'** und **3o/3o'**).



Schema 2. Variation der Nitrosoverbindung.

Diese Studien zeigten, dass die Ausbeute der Kaskade einerseits durch die Größe des *o*-Substituenten und andererseits stark durch elektronische Substituenteneffekte der Nitrosobenzolkomponente beeinflusst wird. Nitrosoarene, die  $\pi$ -Akzeptoren tragen (Methoxycarbonyl und Nitro-substituierte Derivate), reagierten nicht. Da die Nitrosoarene in diesen Fällen nicht umgesetzt wurden, liegt das Problem



**Schema 3.** Variation der Arinkomponente.

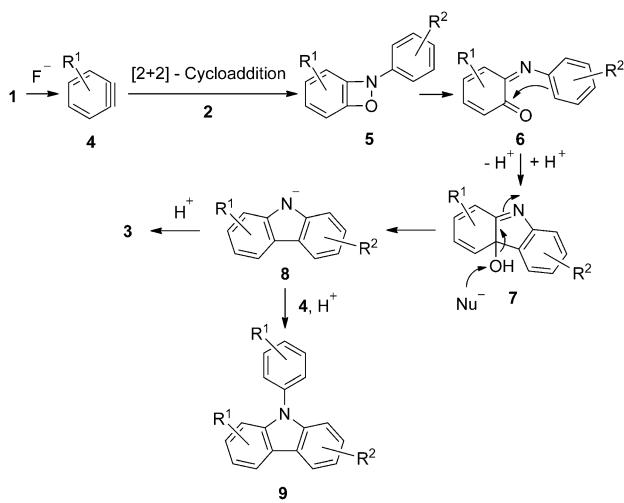
wahrscheinlich im ersten Schritt der Kaskade (Cycloaddition, siehe Diskussion zum Mechanismus).

Der von uns vorgeschlagene Mechanismus der Kaskade ist in Schema 4 aufgeführt. Das intermediär generierte Arin **4** reagiert zuerst in einer [2+2]-Cycloaddition mit der Nitrosokomponente zum gespannten Heterocyclus **5**. Cycloreversion führt zum *o*-Chinonderivat **6**. Für solche Cycloaddi-

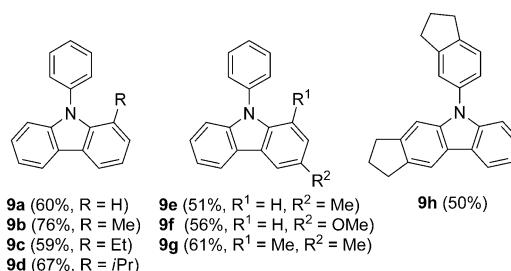
tions/Cycloreversion-Schritte finden sich Präzedenzen in der Arinchemie.<sup>[10c,d]</sup> Intermediate des Typs **6** können in einer intramolekularen elektrophilen aromatischen Substitution zu **7** weiterreagieren. Es ist offensichtlich, dass für Systeme mit sperrigen *m*-Substituenten die Cyclisierung an der sterisch weniger abgeschirmten 3-Position abläuft. Die C-O-Bindung wird anschließend wahrscheinlich unter Bildung von **8** durch nucleophilen Angriff am O-Atom gespalten.<sup>[17]</sup> Protonierung liefert schließlich das Carbazol **3**. Die hohe Regioselektivität bei der Reaktion mit 1-Triethylsilyl-2,3-didehydrobenzol wird durch die [2+2]-Cycloaddition zu Beginn der Kaskade festgelegt. Es ist bekannt, dass dieses Arin bei Cycloadditionen wegen sterischer Effekte mit hoher Selektivität reagiert.<sup>[15]</sup> Daher müsste der sperrigere NPh-Substituent von der Triethylsilylgruppe weg orientiert und der kleinere O-Substituent daher neben der Triethylsilylgruppe platziert werden. Dies ist in Übereinstimmung mit der Regiochemie zur Bildung von **3u** und **3v**. Die Reaktionen von 1-Methoxy-2,3-didehydrobenzol und 1-Triethylsilyl-2,3-didehydrobenzol mit Nitrosobenzol ergaben dieselbe Regioselektivität. Dieser Befund stützt unseren Vorschlag, dass die Kaskade mit einer Cycloaddition beginnt, da diese beiden Arine bei ionischen Additionsprozessen unterschiedliche Regioisomere liefern müssten.<sup>[15]</sup> Darüber hinaus liefern die niedrigen Selektivitäten, die mit 4-substituierten Arinvorstufen erzielt wurden (siehe **3m/3y**), einen starken Hinweis darauf, dass diese Kaskaden über Arine als Intermediate ablaufen.

Wir stellten fest, dass die Reaktivität des postulierten Intermediats **8** durch das Gegenkation und das Solvens beeinflusst wird. Während beim CsF-vermittelten Prozess in CH<sub>3</sub>CN die N-Arylierung mit dem Arin eine Nebenreaktion ist (siehe oben), wird dieser Reaktionsweg zum Hauptpfad, wenn Bu<sub>4</sub>N/Ph<sub>3</sub>SiF<sub>2</sub> (TBAT) als Fluoridquelle genutzt wird. So lieferte die Reaktion von **1a** (2.2 Äquiv.) mit Nitrosobenzol in DME in Gegenwart von TBAT (2.6 Äquiv.) das *N*-Phenylcarbazol **9a** in 60% Ausbeute (siehe Schemata 4 und 5).<sup>[18]</sup> In Analogie ließ sich *in situ* generiertes 1,2-Didehydrobenzol zu den mono- und disubstituierten *N*-Phenylcarbazolen **9b-g** umsetzen (51–76%), und das *N*-Arylcarbazol **9h** (50%) fiel bei der Reaktion des entsprechenden, symmetrisch substituierten Arins mit Nitrosobenzol an.

Wir haben hier eine neue Methode zur Synthese von Carbazolen vorgestellt. Nitrosoarene und *in situ* generierte Arine reagieren ohne Beteiligung von Übergangsmetallen zu den entsprechenden Carbazolen. Das Substratspektrum ist breit, und die Reaktionen laufen unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) ab. Abhängig von der Fluoridquelle und



**Schema 4.** Vorgeschlagener Mechanismus.



**Schema 5.** *N*-Arylierte Carbazole bei Nutzung der TBAT-Vorschrift.

dem Solvens bilden sich entweder NH-Carbazole (mit CsF in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) oder N-arylierte Carbazole (mit TBAT in DME). In diesen Kaskaden werden zusätzlich zu einer C-C-Bindung auch eine oder zwei C-N-Bindungen geknüpft. Der gewählte Zweikomponentenansatz eignet sich gut zum Aufbau von Carbazolbibliotheken.

Eingegangen am 26. November 2012  
Online veröffentlicht am 31. Januar 2013

**Stichwörter:** Arine · Cycloadditionen · Heterocyclen · Nitrosoarene · Synthesemethoden

- [1] H.-J. Knölker, K. R. Reddy in *The Alkaloids: Chemistry and Biology*, Vol. 65 (Hrsg.: G. A. Cordell), Elsevier, Evanston, **2008**, S. 1.
- [2] J. Li, A. C. Grimsdale, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2399.
- [3] A. W. Schmidt, K. R. Reddy, H.-J. Knölker, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3193.
- [4] Mit ÜM: a) W. C. P. Tsang, R. H. Munday, G. Brasche, N. Zheng, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7603; b) S. H. Cho, J. Yoon, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5996. Ohne ÜM: siehe Lit. [4b].
- [5] Siehe in Lit. [3] aufgeführte Literaturstellen. Jüngere Beiträge: a) H.-J. Knölker, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *244*, 115; b) R. Forke, M. P. Krahl, T. Krause, G. Schlechtingen, H.-J. Knölker, *Synlett* **2007**, *268*; c) R. Forke, A. Jäger, H.-J. Knölker, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 2481; d) K. K. Gruner, H.-J. Knölker, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3902; e) H.-J. Knölker, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 8; f) C. Wang, I. Piel, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4194.
- [6] a) C.-Y. Liu, P. Knochel, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2543; b) W. Yang, J. Zhou, B. Wang, H. Ren, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13665; c) A. P. Antonchick, R. Samanta, K. Kulikov, J. Lategahn, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8764; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8605.
- [7] a) J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, *361*; b) R. J. Sundberg, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3604; c) A. W. Freeman, M. Urvoy, M. E. Criswell, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5014; d) J. T. Kuethe, K. G. Childers, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1577; e) B. J. Stokes, B. Jovanovic, H. Dong, K. J. Richert, R. D. Riell, T. G. Diver, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3225; f) C.-Y. Liu, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7106.
- [8] M. E. Budén, V. A. Vaillard, S. E. Martin, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4490.
- [9] a) L. Ackermann, A. Althammer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1627; b) D. J. St. Jean Jr., S. F. Poon, J. L. Schwarzbach, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4893; c) L. Ackermann, A. Althammer, P. Mayer, *Synthesis* **2009**, 3493; d) J. K. Laha, P. Petrou, G. D. Cuny, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3152.
- [10] a) H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 502; b) H. Pellissier, M. Santelli, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 701; c) D. Peña, D. Perez, E. Guittian, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3579; d) S. S. Bhojgude, A. T. Biju, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1520; e) A. Bhunia, S. R. Yetra, A. T. Biju, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3140; f) C. M. Gampe, E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3766; g) P. M. Tadross, B. M. Stoltz, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550.
- [11] Ausgewählte jüngere Arbeiten: a) H. Yoshida, T. Morishita, J. Ohshita, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3845; b) H. Yoshida, T. Morishita, H. Fukushima, J. Ohshita, A. Kunai, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3367; c) D. Soorukram, T. Qu, A. G. M. Barrett, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3833; d) I. Larrosa, M. I. Da Silva, P. M. Gomez, P. Hannen, E. Ko, S. R. Lenger, S. R. Linke, A. J. P. White, D. Wilton, A. G. M. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14042; e) F. Sha, X. Huang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3458; f) K. M. Allan, C. D. Gilmore, B. M. Stoltz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4488; g) E. Yoshioka, S. Kohtani, H. Miyabe, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6768; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6638; h) H. Yoshida, Y. Ito, J. Ohshita, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8512; i) H. Yoshida, Y. Asatsu, Y. Mimura, Y. Ito, J. Ohshita, K. Takaki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9676.
- [12] a) C. K. Jana, A. Studer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6542; b) C. K. Jana, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6326; c) C. K. Jana, S. Grimme, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9078; d) I. Chatterjee, C. K. Jana, M. Steinmetz, S. Grimme, A. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 945; e) I. Chatterjee, R. Fröhlich, A. Studer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11257.
- [13] Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, 1211.
- [14] *o*-Phenoxyphenyltrifluormethylsulfon (**10**), das sich aus **1a** ableitet, konnte mit Kieselgelchromatographie nicht abgetrennt werden. **10** bildete sich als Nebenprodukt in kleinen Mengen (siehe Hintergrundinformationen).
- [15] S. M. Bronner, J. L. Mackey, K. N. Houk, N. K. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13966.
- [16] 1-Methoxy-2,3-didehydrobenzol reagiert bei anderen Umsetzungen mit hohen Selektivitäten: P. M. Tadross, C. D. Gilmore, P. Bugga, S. C. Virgil, B. M. Stoltz, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1224.
- [17] Da wir keine Nitroverbindungen, die sich aus den Nitrosoarenen ableiten, identifizieren konnten, schließen wir aus, dass das Nitrosoderivat als Nucleophil bei der Desoxygenierung agiert. Weil wir einen Überschuss an  $\text{F}^-$ -Quelle für diese Umsetzungen benötigen, nehmen wir gegenwärtig an, dass das Fluoridanion als Nucleophil an diesem Schritt beteiligt ist.
- [18] Reaktion von **1a** (2.2 Äquiv.) mit Nitrosobenzol in  $\text{CH}_3\text{CN}$  in Gegenwart von TBAT (2.6 Äquiv.) lieferte *N*-Phenylcarbazol **9a** in 33 % Ausbeute zusammen mit 22 % Ausbeute an unsubstituiertem Carbazol (**3a**).
- [19] G. W. Steinhoff, M. C. Henry, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2808.