

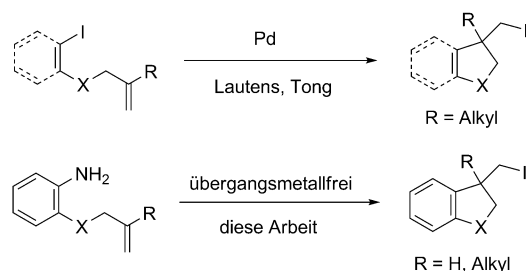
## Radikalische Cyclisierung

## 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  $\text{Bu}_4\text{NI}$  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  $\text{PhTeTePh}$  ab, so resultieren carbotellurierte cyclische Verbindungen.

**P**alladium-vermittelte radikalische Carboiodierungen von Alkenen mit aktivierten Alkyljodiden sind bekannt.<sup>[1a]</sup> Dieser Ansatz wurde kürzlich von Lautens und Tong auch auf Aryljodide ausgeweitet.<sup>[1b-e]</sup> Sie konnten dabei zeigen, dass sich geeignet substituierte Aryljodide in guten Ausbeuten in die entsprechenden cyclisierten Alkyljodide isomerisieren lassen (Schema 1). Experimentelle und theoretische Studien



**Schema 1.** Carboiodierungen.

belegen, dass diese Cyclisierungen über Carbopalladierung der entsprechenden Aryl-Pd-Intermediate verlaufen.<sup>[2]</sup> 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 radi-

kalischer Reaktionsführung im Unterschied zur Pd-katalysierten Variante keine  $\beta$ -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.<sup>[3]</sup> Aryldiazoniumsalze wurden bereits erfolgreich in durch Ein-Elektronen-Reduktionsmittel induzierten radikalischen Cyclisierungen eingesetzt,<sup>[4]</sup> und auch NaI-vermittelte Reaktionen zur Synthese der ioddeazotierten Produkte sind bekannt.<sup>[5]</sup> 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.<sup>[6]</sup> An dieser Stelle gilt zu betonen, dass die Carboiodierung über radikalischen I-Atom-Transfer ausgehend von Aryljodiden nicht realisierbar ist. Aufgrund der relativ starken C-I-Bindung von Aryljodiden im Vergleich zu Alkyljodiden und der damit einhergehenden hohen Energie der Arylradikale läuft der Iod-Atom-Transfer von Aryljodiden auf Alkylradikale nicht effizient ab.<sup>[7]</sup> Wir präsentieren hier eine sehr praktische, radikalische Carboiodierung von verschiedenen Arylaminen und zeigen, dass dieses Konzept auch auf Carbotellurierungen und Carboaminoxylierungen anwendbar ist.

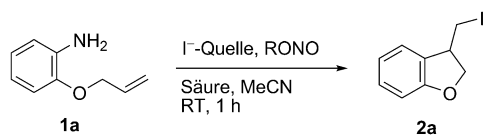
Für Optimierungsstudien wählten wir die Umsetzung des Arylamins **1a** in das cyclisierte Alkyljodid **2a** (Tabelle 1). Die Reaktionen wurden in Acetonitril durchgeführt und die Diazotierung erfolgte mit Isoamylnitrit (1.5 Äquiv). Wir nutzten Methansulfonsäure, um die Diazotierung von **1a** zu induzieren. 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  $\text{Bu}_4\text{NI}$ <sup>[8]</sup> als I-Quelle fiel das gewünschte Produkt **2a** sogar quantitativ an (Nr. 4).<sup>[9]</sup> Eine Reduzierung der Menge an  $\text{Bu}_4\text{NI}$  oder Nitrit führte zu

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

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

verringerten Ausbeuten (Nr. 5, 6). Überraschenderweise lieferte *t*BuONO kein gutes Ergebnis; es resultierte eine komplexe Reaktionsmischung (Nr. 7). Substöchiometrische Mengen an MeSO<sub>3</sub>H 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 MeSO<sub>3</sub>H erzielt werden, CF<sub>3</sub>COOH 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-

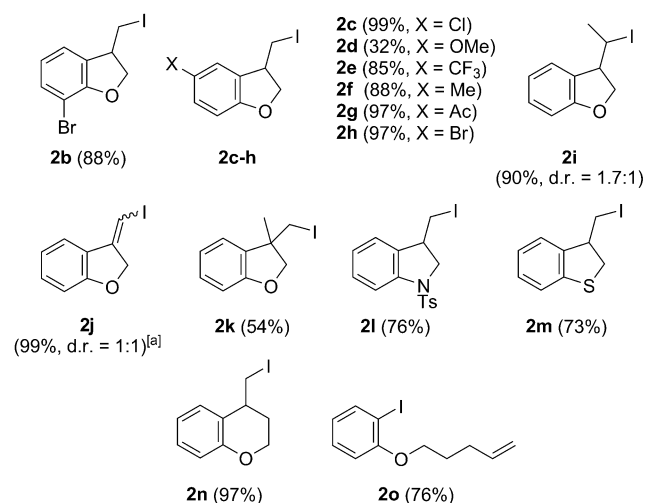
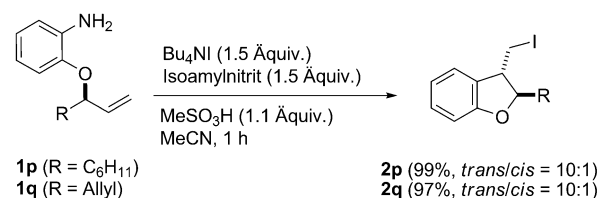


Abbildung 1. Über Carboiodierung verschiedener Arylamine hergestellte Alkyljodide **2b–o** (Werte in Klammern: Ausbeuten an isoliertem Produkt). [a] Ausbeute aufgrund der Zersetzung von **2j** während der Aufarbeitung über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie mit internem Standard bestimmt.

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. CF<sub>3</sub>-, 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-Diastereomergemisch erhalten. Der Propargylphenoxyether cyclisierte quantitativ. Allerdings zersetzt sich **2j** beim Entfernen des Lösungsmittels.<sup>[10]</sup> 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 exzellente 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.

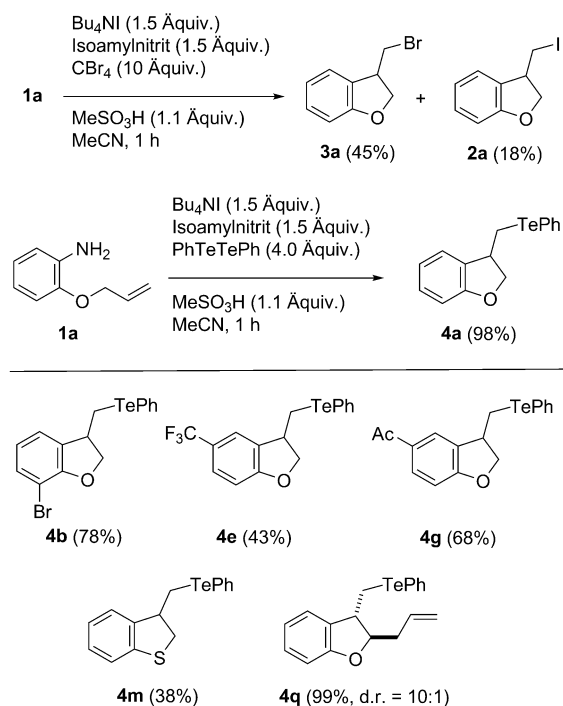
Im Anschluss wurde unter Nutzung des Substrats **1p** die 1,2-Stereoiduktion der Carboiodierung untersucht. Das Iodid **2p** wurde dabei in quantitativer Ausbeute als 10:1-*trans/cis*-Diastereomergemisch isoliert (Schema 2). Ein ähnliches Ergebnis wurde auch für das Anilin **1q** erzielt.



Schema 2. Diastereoselektive Carboiodierung.

Wir untersuchten auch, ob es möglich ist, das intermediäre cyclisierte Radikal mit schnellen Nicht-Iod-Abfangreagentien umzusetzen. Diese Experimente führten wir hauptsächlich mit dem Anilinderivat **1a** durch. Bu<sub>4</sub>NI wurde durch Bu<sub>4</sub>NBr und Bu<sub>4</sub>NCl 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 Bu<sub>4</sub>NI (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**

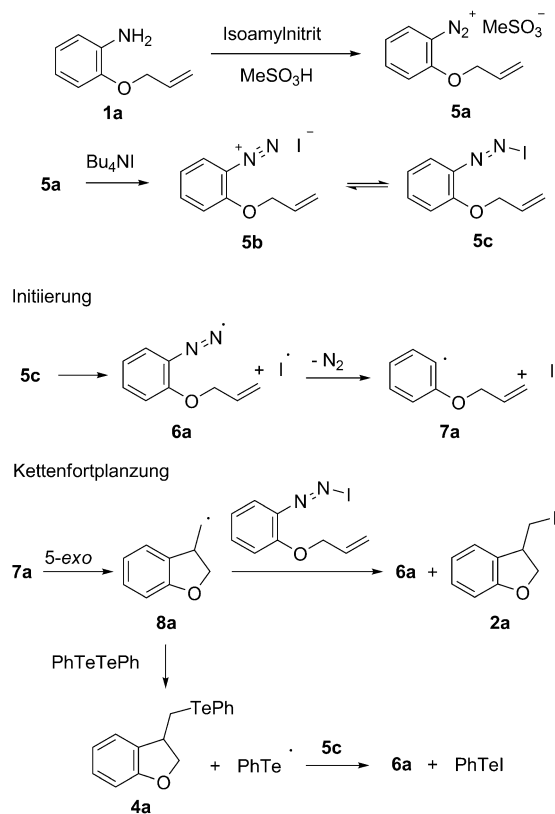


**Schema 3.** Carbobromierung und Carbottellurierung.

(zusammen mit 18 % **2a**) durch Zugabe von  $\text{CBr}_4$  (10 Äquiv.) unter sonst unveränderten Reaktionsbedingungen isoliert werden (Schema 3). Daraufhin erhöhten wir die Menge an  $\text{CBr}_4$  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  $\text{PhSeSePh}$  (4 Äquiv.) ausschließlich das carboiodierte Produkt **2a** resultiert (50 %).

$\text{PhTeTePh}$  ist als sehr effizientes Radikalabfangreagens bekannt.<sup>[11]</sup> In der Tat konnte nach Optimierung der Bedingungen das tellurierte Produkt **4a** durch Zugabe von 4 Äquiv.  $\text{PhTeTePh}$  in einer exzellenten Ausbeute von 98 % erhalten werden. Weitere carbottellurierte 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.  $\text{PhTeTePh}$  bessere Ergebnisse (siehe die Hintergrundinformationen). Wie aufgrund der oben beschriebenen Resultate zu erwarten, wurde auch bei der Carbottellurierung 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.

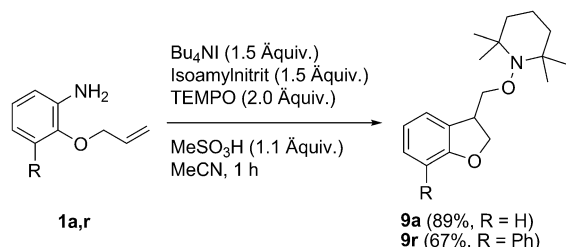
Der vorgeschlagene Mechanismus für die radikalische Carboiodierung und Carbottellurierung ist beispielhaft für Substrat **1a** in Schema 4 dargestellt. Das Arylamin **1a** wird zuerst in Gegenwart von  $\text{MeSO}_3\text{H}$  mit Isoamylnitrit in das Diazoniumsalz **5a** überführt. Ionenaustausch des Anions in **5a** mit dem Anion von  $\text{Bu}_4\text{NI}$  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).<sup>[12]</sup> Daher gehen wir davon aus, dass das Diazoniumsalz **5b** und die entsprechende *N*-Iodidiazon-Form **5c** im Gleichgewicht stehen. Unter Berücksichtigung der Struktur von **5c** könnte die Initiierung somit über *N*-I-Homolyse erfolgen, aus der das  $\text{I}^\bullet$ -Radikal und das Radikal **6a** hervorgehen. Letzteres spaltet sehr schnell  $\text{N}_2$  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 Alkylradikal **8a**, welches ein Iod-Atom von Aryl- $\text{N}=\text{N}-\text{I}$  (**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 Abfangen von **8a** mit externen Reagentien wie  $\text{CBr}_4$  oder  $\text{PhTeTePh}$ , dass die Abfangreaktion von **8a** mit dem während der Initiierung erzeugten  $\text{I}^\bullet$ -Radikal im Lösungsmittelkäfig nicht stattfindet. Das  $\text{I}^\bullet$ -Radikal kann auch zu  $\text{I}_2$  dimerisieren, was ebenfalls ein Abfangreagens für Alkylradikale darstellen würde. Allerdings favorisieren wir zurzeit die Variante des Abfangens durch  $\text{I}_2$  oder das entsprechende Addukt mit  $\text{I}^-$  ( $\text{I}_3^-$ ) nicht, da hierfür die Konzentration an  $\text{I}_2$  zu niedrig ist. Bei der Carbottellurierung wird das cyclisierte Radikal **8a** von  $\text{PhTeTePh}$  zum tellurierten Produkt **4a** abgefangen. Nach *I*-Abstraktion mit dem  $\text{PhTe}^\bullet$ -Radikal aus **5c** bilden sich  $\text{PhTeI}$  sowie **6a**.

Als ein zusätzliches effizientes Abfangreagens wurde TEMPO in der I-induzierten Cyclisierung eingesetzt.<sup>[13]</sup> 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).<sup>[14–16]</sup> Analog dazu wurde Alkoxamin **9r** erfolgreich synthetisiert.



Schema 5. Cyclisierende Carboaminoxilyerung.

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 Alkylradikale in einer Kettenreaktion iodiert. In Gegenwart von  $\text{PhTeTePh}$  oder TEMPO können die cyclisierten Radikale effizient abgefangen und die entsprechenden carbotellurierten bzw. carboaminoxilyerten 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:** Carboaminoxilyerung · 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. 1* **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. Meijs, *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 Grogneq, 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. Chatgililoglu, A. Studer), Wiley, Chichester, **2012**, S. 943.
- [8] P. Finkbeiner, B. J. Nachtsheim, *Synthesis* **2013**, *45*, 979.
- [9] Wir haben kürzlich  $\text{Bu}_4\text{NI}$  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. Gougoutas, *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 Carboaminoxilyerungen: 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  $\text{I}^-$  für hohe Ausbeuten erforderlich ist. Bei der Zugabe einer katalytischen Menge an  $\text{I}^-$  (0.1 Äquiv.) konnte **9a** zu 50% erhalten werden. Somit kann  $\text{I}^-$  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.