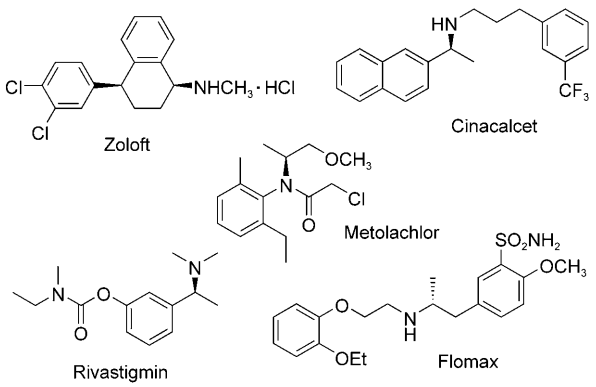
Eisenkatalyse

DOI: 10.1002/ange.201002456

Asymmetrische Synthese von Aminen: eine allgemeine und effiziente eisenkatalysierte enantioselektive Transferhydrierung von Iminen**

*Shaolin Zhou, Steffen Fleischer, Kathrin Junge, Shoubhik Das, Daniele Addis und Matthias Beller**

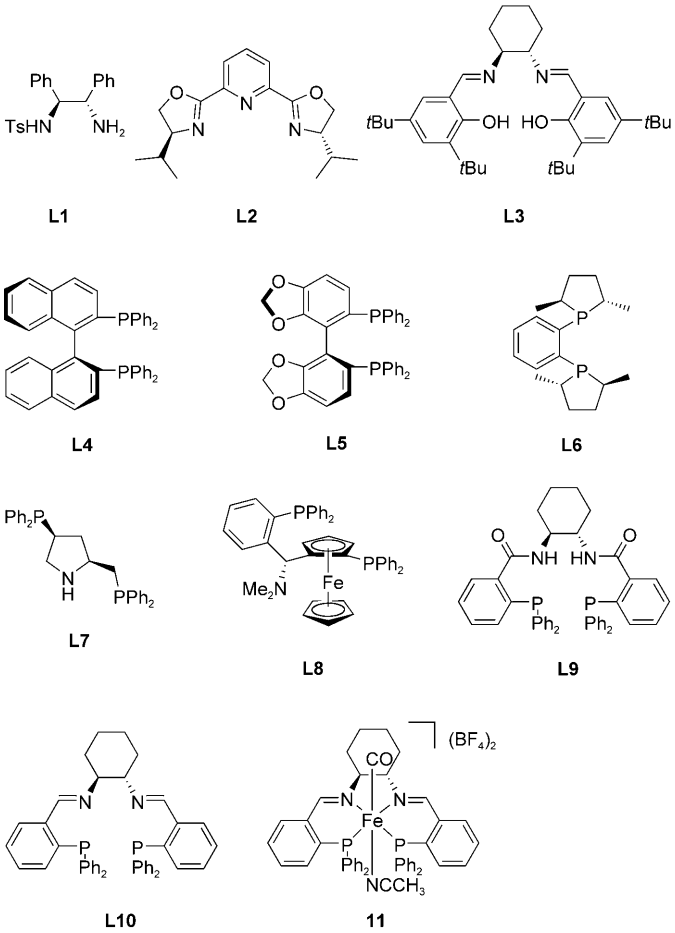
Chirale Amine finden zahlreiche Anwendungen als biologisch aktive Substanzen in der pharmazeutischen und agrochemischen Industrie. Wichtige Beispiele sind die Medikamente Zoloft (Depression), Cinacalcet (sekundärer Hyperparathyreoidismus), Flomax (Prostata) und Rivastigmin (Alzheimer und Parkinson) sowie das chirale Herbizid Metolachlor (Schema 1). Die direkteste und effizienteste Methode zur Synthese chiraler Amine ist die enantioselektive Reduktion von Ketiminen, eine einfache, aber zugleich anspruchsvolle Reaktion.[1] Obwohl in den letzten Jahrzehnten beeindruckende Fortschritte durch verschiedene Übergangsmetall-[2–9] und organokatalytische Verfahren[10] erzielt wurden, ist die Entwicklung von preisgünstigen und umweltfreundlichen Katalysatoren der chiralen Iminhydrierung immer noch eine große Herausforderung. Obwohl Eisenverbindungen umfassend verfügbar sind, wurde Eisen als Katalysatormetall bisher wenig Beachtung geschenkt.[11,12]



Schema 1. Ausgewählte chirale Amine, die als Medikamente und Agrochemikalien verwendet werden.

Bei der Reduktion von Ketonen zu den entsprechenden chiralen Alkoholen durch eisenkatalysierte enantioselektive Hydrosilylierung[13] und Transferhydrierung[14] gab es kürzlich erhebliche Fortschritte. Dagegen ist die enantioselektive Reduktion von Iminen bis jetzt noch ein unerforschtes Gebiet. Wir präsentieren hier erstmals eine hocheffiziente eisenkatalysierte enantioselektive Reduktion von Iminen.

Morris et al. beschrieben kürzlich die Synthese des definierten Katalysators $[Fe(CO)(NCMe)\{(S,S)\text{-}cyP_2N_2\}](BF_4)_2$ (**11**; Schema 2) und ähnlicher chiraler Eisenkomplexe.[14c] Diese Komplexe lieferten sehr gute Resultate in der Transferhydrierung von Ketonen und wurden auch erfolgreich in der Reduktion von *N*-Benzylidenanilin (PhCH=NPh) eingesetzt, zeigten jedoch bei der Reduktion von prochiralem *N*-



Schema 2. Strukturen von chiralen Liganden und Eisenkomplexen für enantioselektive Transferhydrierungen.

[*] S. Zhou, S. Fleischer, Dr. K. Junge, S. Das, D. Addis, Prof. Dr. M. Beller
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-1281-51113
E-Mail: matthias.beller@catalysis.de
Homepage: http://www.catalysis.de

[**] Diese Arbeit wurde durch das Land Mecklenburg-Vorpommern, das Bundesministerium für Bildung und Forschung und die DFG (Leibniz-Preis) unterstützt. Wir danken Dr. W. Baumann, Dr. C. Fischer, S. Buchholz, S. Schareina, A. Kammer, A. Koch, S. Rossmeisl und K. Mevius für ihre technische und analytische Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002456 zu finden.

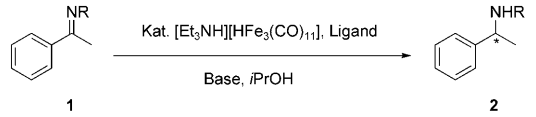
Online-Ausgabe unter wileyonlinelibrary.com

© 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

(1-Phenylethyliden)anilin (Ph-CMe=NPh) keine Aktivität.[14c] Inspiriert durch diese Arbeiten starteten wir auf der Grundlage unserer bisherigen Erfahrungen ein Programm zur Entwicklung von Eisenkatalysatoren für die enantioselektive Reduktion von Iminen.

In ersten Untersuchungen wurde die Reduktion verschiedener *N*-(1-Phenylethyliden)amine in Gegenwart von Eisenkomplexen getestet. Unter den ausgewählten Substraten zeigte (Diphenylphosphinyl)(1-phenylethyliden)amin (**1a**) die höchste Aktivität. Derartige Imine können leicht isomerenrein (*syn*/*anti*) aus den entsprechenden Oximen hergestellt werden[15] und zeichnen sich durch eine hohe Beständigkeit gegenüber Luft- und Wasserspuren aus. Unter sauren Bedingungen wird die Phosphinylgruppe abgespalten, wodurch das freie chirale Amin einfach zugänglich ist. Ausgewählte Experimente zur katalytischen Tranferhydrierung von **1a** sind in Tabelle 1 gezeigt. Dabei wurden mehrere chirale Liganden (Schema 2) in Gegenwart des Carbonylhydridoeisenclusters $(Et_3NH)[HFe_3(CO)_{11}]$ als Katalysator und mit KOH als Base untersucht. Der Einsatz chiraler Stickstoff- und Phosphorliganden wie (*S*,*S*)-TsDPEN (**L1**), (*R*)-Pybox-*ip* (**L2**), (*S*,*S*)-Jacobsen-Ligand (**L3**), (*S*)-Binap (**L4**), (*S*)-Segphos (**L5**), (*S*,*S*)-Me-DUPHOS (**L6**), (*2S*,*4S*)-PPM (**L7**), (*S*,*S*)-Taniaphos (**L8**), (*S*,*S*)-DACH-phenyl-Ligand von Trost (**L9**) führte zu keiner Reaktion. Erfreulicherweise zeigte dagegen der Ligand **L10**, der auch von Gao et al. in der Transferhydrierung von Ketonen eingesetzt wurde,[16] hervorragende Aktivität und Enantioselektivität: 99 % Ausbeute und 96 % *ee* innerhalb von 30 Minuten (Tabelle 1, Eintrag 1)!

Tabelle 1: Eisenkatalysierte enantioselektive Transferhydrierung der Imine **1**.[a]



1a R = P(O)Ph$_2$; **1b** R = Ts; **1c** R = Ph

Eintrag	Imin	Ligand[b]	Base	Ausbeute [%][c]	*ee* [%][d] (Konfiguration)[e]
1	**1a**	**L10**	KOH	99	96 (*R*)
2[f]	**1a**	**L10**	KOH	99	96 (*R*)
3[g]	**1a**	**L10**	–	90	42 (*R*)
4	**1a**	**L10**	NaO*t*Bu	99	96 (*R*)
5	**1a**	**L10**	NaO*i*Pr	99	96 (*R*)
6[h]	**1a**	**L10**	KOH	95	96 (*R*)
7[i]	**1a**	**L10**	KOH	–	–
8	**1a**		KOH	–	–
9[j]	**1a**	**L10**	KOH	93	55 (*R*)
10[k]	**1a**	**L11**	KOH	99	91 (*R*)
11	**1b**	**L10**	KOH	–	–
12	**1c**	**L10**	KOH	–	–

[a] Reaktionsbedingungen, wenn nicht anders angegeben: $(Et_3NH)[HFe_3(CO)_{11}]$ (0.33 Mol-%), Ligand (1 Mol-%), Base (5 Mol-%), Imin (0.5 mmol), *i*PrOH (10 mL), 45 °C, 30 min. [b] Die Strukturen der Liganden sind in Schema 2 gezeigt. [c] ^{1}H-NMR-spektroskopisch mit Dibrommethan als internem Standard bestimmt. [d] Durch HPLC-Analyse an chiraler Phase bestimmt. [e] Durch Vergleich mit bekannten Daten bestimmt. [f] RT, 5.5 h. [g] 44 h. [h] 0.17 Mol-% Katalysator. [i] Keine Eisenquelle. [j] 1 Mol-% $[Fe_3(CO)_{12}]$, 24 h. [k] 1 Mol-% **11**, 10 min.

Als Nächstes wurde der Einfluss kritischer Reaktionsparameter wie Temperatur, Base und Eisenquelle untersucht. Es zeigte sich, dass die Reduktion sogar bei Raumtemperatur innerhalb von sechs Stunden zum entsprechenden Amin **2a** in 99 % Ausbeute und mit sehr hohem Enantiomerenüberschuss (96 % *ee*) abläuft (Tabelle 1, Eintrag 2). Ohne Base ist die Reaktion deutlich langsamer, und der Enantiomerenüberschuss fällt auf 42 % (Tabelle 1, Eintrag 3). Die Art der Base hat keinen Einfluss auf den Umsatz und die Enantioselektivität der Reaktion (Tabelle 1, Einträge 4 und 5). Bemerkenswert ist, dass sogar bei geringerer Katalysatorladung (0.17 Mol-% Fe) Ausbeute (95 %) und Enantioselektivität (96 %) bei einer Reaktionszeit von 1 h hervorragend waren (Tabelle 1, Eintrag 6). Kontrollexperimente bestätigten, dass ohne Eisenquelle oder Ligand kein Amin **2a** gebildet wird (Tabelle 1, Einträge 7 bzw. 8). Andere Eisenkomplexe wie $[Fe_3(CO)_{12}]$ führten nur zu moderaten Enantioselektivitäten (55 % *ee*; Tabelle 1, Eintrag 9). Mit Hinblick auf die aktive Katalysatorspezies ist interessant, dass der chirale Eisenkomplex **11** von Morris ähnliche Ergebnisse lieferte: Seine Aktivität lag etwas höher, was mit einer schnelleren Bildung der aktiven Spezies erklärt werden kann, die Enantioselektivität dagegen war reproduzierbar niedriger (91 % *ee*; Tabelle 1, Eintrag 10).

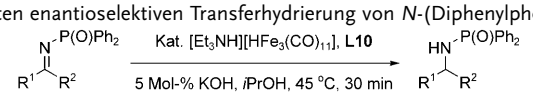
Nachdem ein geeignetes Katalysatorsystem gefunden war, wurde die Anwendungsbreite dieser eisenkatalysierten enantioselektiven Transferhydrierung von *N*-(Diphenylphosphinyl)ketiminen untersucht. Dabei wurde eine Reihe aromatischer, heteroaromatischer und cyclischer Ketimine mit hohen Ausbeuten (bis 98 %) und guten bis hervorragenden Enantioselektivitäten (bis 98 % *ee*) hydriert (Tabelle 2, Einträge 1–17), wobei sowohl elektronenschiebende als auch elektronenziehende Substituenten in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Position nur einen geringen Einfluss auf die Enantioselektivität hatten (94–97 % *ee*; Tabelle 2, Einträge 2–9). Dagegen beeinflusst der sterische Anspruch der Substituenten an der C=N-Bindung die Aktivität, während die Enantioselektivität nahezu unberührt bleibt (Tabelle 2, Einträge 5, 15 und 16). So war zur Reduktion des in *ortho*-Position methoxysubstituierten Imins **1g** eine höhere Katalysatormenge nötig, und das entsprechende isopropylsubstituierte Imin (**1g** mit *i*Pr statt OCH_3) wurde nicht reduziert, sondern es trat Zersetzung zu Isobutyrophenon und Diphenylphosphinamid ein.

Erfreulicherweise wurden auch heteroaromatische Imine mit sehr guten Enantioselektivitäten reduziert (92–95 % *ee*; Tabelle 2, Einträge 11–14). Auch die Reduktion der cyclischen Imine **1r** und **1s**, die aus 1-Indanon bzw. α-Tetralon zugänglich sind, zum α-Aminoindan **2r** bzw. α-Aminotetralin **2s** verlief mit sehr guten Enantioselektivitäten (90 bzw. 94 % *ee*; Tabelle 2, Einträge 16 bzw. 17). Beide sind wichtige Strukturmotive zahlreicher biologisch aktiver Substanzen. Neben Iminen des Acetophenontyps wurden auch Alkyliden(diphenylphosphinyl)amine nach unserer Vorschrift reduziert, wenn auch Aktivität und Enantioselektivität geringer waren (Tabelle 2, Einträge 18 und 19).

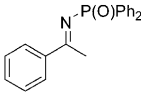
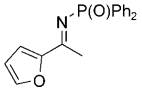
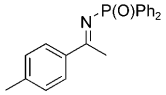
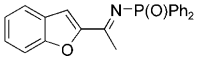
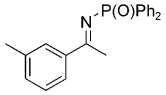
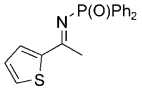
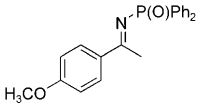
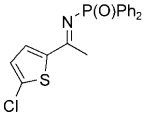
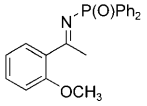
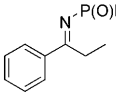
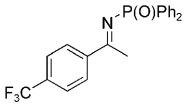
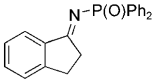
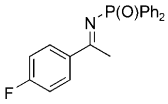
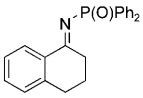
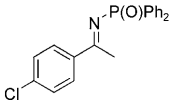
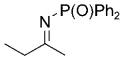
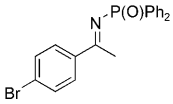
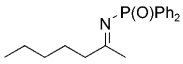
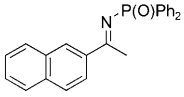
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass wir die erste eisenkatalysierte enantioselektive Transferhydrierung von Iminen entwickelt haben. Es wurden sehr gute Enantioselektivitäten und hohe Ausbeuten für eine Reihe von *N*-(Di-

 © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Tabelle 2: Anwendungsbreite der eisenkatalysierten enantioselektiven Transferhydrierung von *N*-(Diphenylphosphinyl)iminen.



1 → **2**

Eintrag	Imin		Katalysator [Mol-%]	Ausbeute [%][a]	*ee* [%][b] (Konfiguration)[c]	Eintrag	Imin		Katalysator [Mol-%]	Ausbeute [%][a]	*ee* [%][b] (Konfiguration)[c]
1		**1a**	0.33	87	96 (+)-(*R*)	11		**1m**	1.0	67	92 (+)-(*R*)
2		**1d**	0.33	87	96 (+)-(*R*)	12		**1n**	0.67	72	94 (+)-(*R*)
3		**1e**	0.33	95	97 (+)-(*R*)	13		**1o**	1.0	68	94 (+)-(*R*)
4		**1f**	0.33	94	96 (+)-(*R*)	14		**1p**	0.67	78	95 (+)-(*R*)
5		**1g**	1.33	94	96 (+)-(*R*)	15		**1q**	0.67	90	89 (+)-(*R*)
6		**1h**	0.67	85	95 (+)-(*R*)	16		**1r**	1.33	95	90 (+)-(*R*)
7		**1i**	0.67	94	96 (+)-(*R*)	17		**1s**	1.33	95	94 (+)-(*R*)
8		**1j**	0.67	87	94 (+)-(*R*)	18[d]		**1t**	0.67	62	39 (−)-(*R*)
9		**1k**	0.67	85	95 (+)-(*R*)	19[d]		**1u**	0.67	35	29 (−)-(*R*)
10		**1l**	0.33	98	98 (+)-(*R*)						

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. [b] Durch HPLC-Analyse an chiraler Phase bestimmt. [c] Durch Vergleich mit bekannten Daten oder Vergleich mit den Daten analoger Verbindungen bestimmt. [d] Partielle Zersetzung des Imins zum entsprechenden Keton und Diphenylphosphinamid.

phenylphosphinyl)ketiminen erhalten. Die einfache Bildung des aktiven Eisenkatalysators und die simple Durchführung der Katalysereaktion unter sicheren und milden Reaktionsbedingungen sind besonders hervorzuheben. Das macht diese neue Methode interessant für viele Anwendungen im Labormaßstab. Gegenwärtig werden Studien zur Verbesserung der Aktivität und Selektivität bei aliphatischen Iminen durchgeführt.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Transferhydrierung des Imins **1a**: Der Ligand **L10** (3.3 mg, 0.005 mmol) und der Präkatalysator (Et_3NH)-$[HFe_3(CO)_{11}]$ (0.96 mg, 0.0017 mmol) wurden in entgastem 2-Propanol (10 mL) in einem 25-mL-Schlenk-Rohr unter Argon gelöst. Nachdem die Lösung bei Raumtemperatur 25 min gerührt worden war, wurde KOH (0.5 mL, 0.05 M in *i*PrOH) zugegeben und die Lösung weitere 10 min gerührt. Anschließend wurde **1a** (160 mg, 0.5 mmol) zur Katalysatorlösung gegeben, und die Reaktionslösung wurde bei 45 °C 30 min gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie gereinigt, um das Amin **2a** zu erhalten, dessen Enantiomerenüberschuss anschließend durch HPLC-Analyse ermittelt wurde.

Eingegangen am 25. April 2010
Online veröffentlicht am 19. Juli 2010

 © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse · Eisenkatalyse · Enantioselektivität · Imine · Transferhydrierungen

[1] Übersichtsartikel zu diesem Thema: a) F. Spindler, H.-U. Blaser in *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol 2*, 2. Aufl. (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 113; b) H.-U. Blaser, F. Spindler in *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, *Vol. 3* (Hrsg: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 1193; c) M. J. Palmer, M. Wills, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2045 – 2061; d) H.-U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spinder, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103 – 151; e) W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029 – 3069; f) T. C. Nugent, M. El-Shazly, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 753 – 819; g) M. Rüping, E. Sugiono, F. R. Schoepke, *Synlett* **2010**, 852 – 865.

[2] Ti- und Zr-Katalysatoren: a) C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7562 – 7564; b) C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8952 – 8965; c) X. Verdaguer, U. E. W. Langer, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1174 – 1178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1103 – 1107; d) M. Ringwald, R. Stürmer, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1524 – 1527; e) M. C. Hansen, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 713 – 715; f) J. Yun, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 767 – 774.

[3] Cu-Katalysatoren: B. H. Lipshutz, H. Shimizu, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2278 – 2280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2228 – 2230.

[4] Zn-Katalysatoren: B.-M. Park, S. Mun, J. Yun, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1029 – 1032.

[5] Ru-Katalysatoren: a) W. Oppolzer, M. Wills, M. Starkemann, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4117 – 4120; b) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916 – 4917; c) K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2001**, *20*, 1047 – 1049; d) C. J. Cobley, J. P. Henschke, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 195 – 201; e) D. Guijarro, Ó. Pablo, M. Yus, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5386 – 5388.

[6] Rh-Katalysatoren: a) A. G. Becalski, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, G.-J. Kang, S. R. Rettig, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5002 – 5008; b) M. J. Burk, J. E. Feaster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6266 – 6267; c) J. Mao, D. C. Baker, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 841 – 843; d) F. Spindler, H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 68 – 70; e) R. Kadyrov, T. H. Riermeier, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5630 – 5632; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5472 – 5474; f) G. Shang, Q. Yang, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6508 – 6510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6360 – 6362.

[7] Pd-Katalysatoren: a) H. Abe, H. Amii, K. Uneyama, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 313 – 315; b) Q. Yang, G. Shang, W. Gao, J. Deng, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3916 – 3919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3832 – 3835; c) Y.-Q. Wang, S.-M. Lu, Y.-G. Zhou, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3729 – 3734.

[8] Re-Katalysatoren: K. A. Nolin, R. W. Ahn, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12462– 12463.

[9] Ir-Katalysatoren: a) F. Spindler, B. Pugin, H.-U. Blaser, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 561 – 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 558 – 559; b) A. Togni, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1581 – 1583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1475 – 1477; c) R. Sablong, J. A. Osborn, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 3059 – 3062; d) G. Zhu, X. Zhang, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2415 – 2418; e) C. Bianchini, P. Barbaro, G. Scapacchi, E. Farnetti, M. Graziani, *Organometallics* **1998**, *17*, 3308 – 3310; f) D. Xiao, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3533 – 3536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3425 – 3428; g) X.-B. Jiang, A. J. Minnaard, B. Hessen, B. L. Feringa, A. L. L. Duchateau, J. G. O. Andrien, J. A. Boogers, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1502 – 1506; h) E. Guiu, B. Muñoz, S. Castillon, C. Claver, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 169 – 171; i) C. Moessner, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7736 – 7739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7564 – 7567; j) T. Imamoto, N. Iwadate, K. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2289 – 2292; k) M. T. Reetz, O. Bondarev, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4607 – 4610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4523 – 4526; l) C. Li, C. Wang, B. Villa-Marcos, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14450 – 14451; m) C. Li, B. Villa-Marcos, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6967 – 6969; S. Shirai, H. Nara, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Organometallics* **2009**, *28*, 802 – 809; n) Z. Han, Z. Wang, X. Zhang, K. Ding, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5449 – 5453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5345 – 5349; o) W. Li, G. Hou, M. Chang, X. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3123 – 3127; p) N. Mršić, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8358 – 8359; q) G. Hou, F. Gosselin, W. Li, J. C. McWilliams, Y. Sun, M. Weisel, P. D. O'Shea, C.-Y. Chen, I. W. Davies, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9882 – 9883; r) A. Beaza, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4003 – 4009.

[10] Organokatalysatoren: a) S. Hoffmann, A. M. Seayad, B. List, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7590 – 7593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7424 – 7427; b) S. Hoffmann, M. Nicoletti, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13074 – 13075; c) R. I. Storer, D. E. Carrera, Y. Ni, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 84 – 86; d) G. Li, Y. Liang, J. C. Antilla, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5830 – 5831.

[11] Ausgewählte Übersichtsartikel zur Eisenkatalyse: a) C. Bolm, J. Legros, J. L. Paith, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217 – 6254; b) S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3363 – 3367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3317 – 3321; c) A. Correa, O. G. Mancheño, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1108 – 1117; d) B. D. Sherry, A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1500 – 1511; e) R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2282 – 2291.

[12] Ausgewählte Veröffentlichungen zu eisenkatalysierten Reaktionen unserer Gruppe: a) I. Iovel, K. Mertins, J. Kischel, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3981 – 3985; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3913 – 3917; b) J. Kischel, I. Jovel, K. Mertins, A. Zapf, M. Beller, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 19 – 22; c) S. Enthaler, G. Erre, M. K. Tse, K. Junge, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8095 – 8099; d) S. Enthaler, B. Hagemann, G. Erre, K. Junge, M. Beller, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 598 – 604; e) G. Anilkumar, B. Bitterlich, F. G. Gelalcha, M. K. Tse, M. Beller, *Chem. Commun.* **2007**, 289 – 291; f) F. G. Gelalcha, B. Bitterlich, G. Anilkumar, M. K. Tse, M. Beller, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7431 – 7435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7293 – 7296; g) F. Shi, M. K. Tse, M.-M. Pohl, A. Brückner, S. Zhang, M. Beller, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9022 – 9024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8866 – 8868; h) K. M. Driller, H. Klein, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6157 – 6160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6041 – 6044; i) S. Zhou, K. Junge, D. Addis, S. Das, M. Beller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9671 – 9674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9507 – 9510; j) S. Zhou, D. Addis, S. Das, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2009**, 4883 – 4885; k) K. Junge, B. Wendt, N. Shaikh, M. Beller, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1769 – 1771.

[13] a) H. Nishiyama, A. Furuta, *Chem. Commun.* **2007**, 760 – 762; b) N. S. Shaikh, S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2531 – 2535; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2497 – 2501; c) B. K. Langlotz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4748 – 4752; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4670 – 4674.

[14] a) J.-S. Chen, L.-L. Chen, Y. Xing, G. Chen, W.-Y. Shen, Z.-R. Dong, Y.-Y. Dong, Y.-Y. Li, J.-X. Gao, *Acta Chim. Sin.* **2004**, *62*, 1745 – 1750; b) A. M. Tondreau, J. M. Darmon, B. M. Wile, S. K. Floyd, E. Lobkovsky, P. J. Chrik, *Organometallics* **2009**, *28*, 3928 – 3940; c) C. Sui-Seng, F. Freutel, A. J. Lough, R. H. Morris, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 954 – 957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 940 – 943; d) N. Meyer, A. J. Lough, R. H. Morris, *Chem. Eur.*

 © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

J. **2009**, *15*, 5605 – 5610; e) A. Mikhailine, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1394 – 1395; f) C. Sui-Seng, F. N. Haque, A. Hadzovic, A.-M. Pütz, V. Reuss, N. Meyer, A. J. Lough, M. Z.-D. Luliis, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 735 – 743.

[15] a) W. Krzyanowska, J. Stec, *Synthesis* **1982**, 270 – 273; b) C. Bolm, M. Felder, *Synlett* **1994**, 655 – 656; c) R. Giuliano, V. E. Manetta, G. R. Smith, *Carbohydr. Res.* **1995**, *278*, 345 – 350; d) S. Masumoto, H. Usuda, M. Suzuki, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5634 – 5635; e) J. Huang, X. Liu, Y. Wen, B. Qin, X. Feng, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 204 – 208.

[16] a) J.-X. Gao, T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics* **1996**, *15*, 1087 – 1089; b) J.-X. Gao, X.-D. Yi, P.-P. Xu, C.-L. Tang, H.-L. Wan, T. Ikariya, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 290 – 295; c) J.-X. Gao, H. Zhang, X.-D. Yi, P.-P. Xu, C.-L. Tang, H.-L. Wang, K.-R. Tsai, T. Ikariya, *Chirality* **2000**, *12*, 383 – 388; d) H. Zhang, C.-B. Yang, Y.-Y. Li, Z.-R. Donga, J.-X. Gao, H. Nakamura, K. Murata, T. Ikariya, *Chem. Commun.* **2003**, 142 – 143; e) Z.-R. Dong, Y.-Y. Li, J.-S. Chen, B.-Z. Li, Y. Xing, J.-X. Gao, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1043 – 1045; f) Y. Xing, J.-S. Chen, Z.-R. Dong, Y.-Y. Li, J.-X. Gao, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4501 – 4503.

 © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim