

Oxidative Katalyse mit dem stöchiometrischen Oxidans als Reagens: eine effiziente Strategie für Einelektronentransfer-induzierte Anion-Radikal-Tandemreaktionen**

František Kafka, Martin Holan, Denisa Hidasová, Radek Pohl, Ivana Císařová, Blanka Klepetářová und Ullrich Jahn*

Abstract: Oxidative katalytische Einelektronentransfer-Tandemprozesse aus konjugierten Additions- und Radikalreaktionen, die das notwendige stöchiometrische Oxidans als Funktionalität im Produkt einbauen, werden vorgestellt.

Einelektronentransfer(SET)-vermittelte Transformationen sind eine wertvolle Strategie zur Synthese komplexer Moleküle. In solchen Prozessen werden Radikationen aus neutralen Vorstufen erzeugt, während metallorganische oder carbokationische Intermediate zu Radikalen führen. SET-vermittelte Reaktionen können je nach globaler Änderung des resultierenden Oxidationszustands als redoxneutral, oxidativ oder reduktiv klassifiziert werden. Zu redoxneutralen Prozessen gehören übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen mit Alkylhalogeniden oder Schwefelelektrophilen,^[1,2] übergangsmetallkatalysierte Atomtransfer-Radikalreaktionen,^[1,3] die vor kurzem wiederentdeckten homolytischen aromatischen Substitutionen,^[1,4] Tetrathiafulvalen-promovierte Radikalreaktionen^[5a] oder Cycloadditionen,^[1] in denen das katalytische SET-Oxidations- oder -Reduktionsmittel am Ende des Katalysezyklus durch den umgekehrten Elektronentransfer regeneriert wird. Die meisten der bekannten SET-induzierten Reaktionen sind jedoch insgesamt reduktiv^[1,5] oder oxidativ,^[1,6] d. h., mindestens zwei gleiche SET-Schritte gehen nacheinander im Prozess vonstatten. Sie be-

nötigen zum vollständigen Verlauf stöchiometrische Mengen des SET-Redoxreagens. Katalytische Versionen sind selten, bemerkenswert sind reduktive Titanium(III)-katalysierte Reaktionen,^[1,7] photoredoxkatalytische Transformationen^[1,8] oder einige Minisci-artige Reaktionen.^[1] Jedoch erfordern selbst diese im SET-Reagens katalytischen Methoden immer stöchiometrische Oxidations- oder Reduktionsmittel, z. B. unedle Metalle, *t*BuOOH oder Amine, die nach der Reaktion als Abfall anfallen (Abbildung 1).^[9]

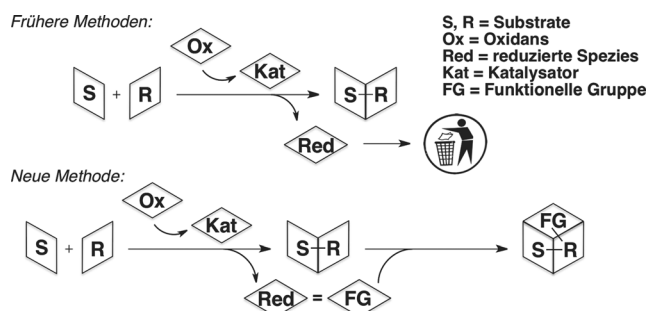


Abbildung 1. Konventionelle oxidative Transformationen, in denen die stöchiometrische reduzierte Spezies Abfall ist, im Vergleich zu einer oxidativen Katalyse, in der sie zum Reagens wird.

Wir nahmen an, dass es nachhaltiger wäre, wenn die aus der Vermittlung der SET-Schritte resultierenden stöchiometrischen Redoxreagentien produktiv genutzt werden könnten, um nützliche Funktionalität in die Zielmoleküle einzuführen. Damit wird ihnen eine doppelte Funktion zugewiesen, die die Methode redoxökonomisch und komplexitätserzeugend gestaltet. Eine solche Strategie ist komplementär zu den vor kurzem eingeführten Prozessen der „Wasserstoff-Ausleihe“.^[10]

Wir berichten hier, dass katalytischer oxidativer SET tatsächlich möglich ist und in Tandemprozessen aus asymmetrischen metallorganischen konjugierten Additions-, Radikalcyclisierungs- und Oxygenierungsschritten angewendet werden kann. Die Reaktionen verlaufen mit katalytischen Mengen des preiswerten Ferrocens und mit 2,2,6,6-Tetramethyl-*N*-oxopiperidiniumhexafluorophosphat als stöchiometrischem Oxidans. Das reduzierte resultierende Radikal TEMPO dient in der Folge als Oxygenierungsreagens zur Einführung einer nützlichen geschützten Alkoholfunktion.

Es ist bekannt, dass Ferroceniumhexafluorophosphat (**1**⁺) TEMPO (**2**) nicht oxidiert und das Redoxgleichgewicht somit links liegt (Schema 1).^[11] Daher sollte der umgekehrte Elek-

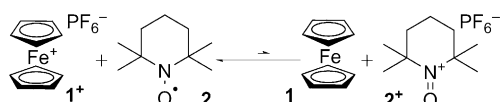
[*] Ing. F. Kafka,^[a] Ing. M. Holan,^[a] M. Sc. D. Hidasová, Dr. R. Pohl, Dr. B. Klepetářová, Dr. U. Jahn
Institute of Organic Chemistry and Biochemistry
Academy of Sciences of the Czech Republic
Flemingovo náměstí 2, 16610 Prague (Tschechische Republik)
E-Mail: jahn@uochb.cas.cz
Homepage: <http://www.uochb.cz/web/structure/616.html>

Dr. I. Císařová
Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science
Charles University in Prague
Hlavova 2030/8, 12843 Prague (Tschechische Republik)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[**] Wir danken der Grant Agency of the Czech Republic (13-40188S), dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik (RVO: 61388963), der COST Action CM1201 „Biomimetic Radical Chemistry“, dem Gilead Sciences & IOCB Research Center und dem Ministerium für Bildung, Jugend und Sport der Tschechischen Republik (MSM0021620857; für I.C.) für finanzielle Unterstützung sowie Prof. Klaus Dittrich (BASF AG) für das Überlassen der 1-Phenyl-ethylamin-Enantiomere.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403776> zu finden.



Schema 1. Gleichgewichtslage des Redoxpaares **1/2**.

tronentransfer spontan verlaufen und katalytische SET-Oxidationen ermöglichen. In der Tat tritt eine sofortige und quantitative Reaktion zu **1**⁺ und **2** ein, wenn Ferrocen (**1**) und das *N*-Oxopiperidiniumhexafluorophosphat **2**⁺ vermischt werden.

Diese katalytischen oxidativen Bedingungen wurden in asymmetrischen Sequenzen aus Lithiumamid-konjugierter Addition, Radikalcyclisierung und Oxygenierung angewendet, die zu tetrasubstituierten Pyrrolidinen **5** und **6** führen (Tabelle 1). Die asymmetrische konjugierte Addition wurde mit *N*-allylischen 1-Phenylethylaminen **3** in Analogie zu

Tabelle 1: Katalytische Tandemreaktion aus Aza-Michael-Addition/Radikalcyclisierung/Oxygenierung.^[a]

<p>$n\text{BuLi}$, 3, THF, -78°C, kat. 1, 2⁺</p>			<p>1 = TMP 2 = TMPO</p>			
<p>3a, 3b, 3c + 4a, 4b, 4c</p>			<p>5 + 6</p>			
<p>7, 8</p>						
Eintrag	3	4	Mol-% 1	5 + 6 , %	d.r. 5:6	Andere Produkte, %
1	3a	4a	10	5a + 6a , 75	6:1	7a , 16
2	3a	4a	1	5a + 6a , 71	5:1	7a , 16
3	3a	4b	1	5b + 6b , 71	3.8:1	7b + 8b , ^[b] < 5
4	3b	4a	5	5c + 6c , 72 ^[c]	1.3:1	7c , 22
5	3a	4c	2	5d + 6d , 49	3:1	7d , 9 , 8d , 27
6	3a	4c	5	5d + 6d , 56	2.3:1	7d , 12
7	3b	4c	10	5e + 6e , 56	2.3:1	8e , 19
8	3c	4c	5	5f + 6f , 25	3.3:1	8f , 33
9 ^[d]	3c	4c	5	5f + 6f , 52	2.4:1	8f , 17

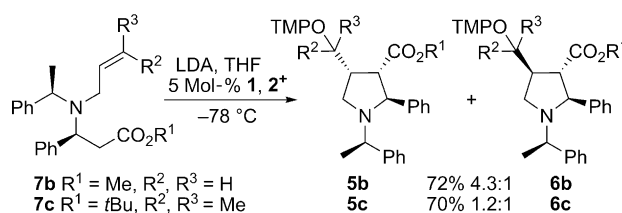
[a] Standardbedingungen: **3** (1.1 mmol), *n*BuLi (1.1 mmol), −78 °C, 30 min, **4** (1 mmol), 30 min, **1**, **2**⁺. [b] Nicht trennbares Gemisch.

[c] Ansatzgröße 3 mmol. [d] In Gegenwart von LiCl (1 Mol-%), **1**, **2**⁺ bei −20 °C zugegeben.

Davies durchgeführt.^[12,13] Ferrocen (**1**) wurde zugesetzt, und darauf folgend wurde das Salz **2**⁺ in kleinen Portionen, die die Menge an **1** nicht übersteigen, bei −78 °C zugegeben. Die oxygenierten Pyrrolidine wurden meist in guten Ausbeuten isoliert (Tabelle 1, Einträge 1–7), die im gleichen Bereich wie die der stöchiometrischen Variante mit **1**⁺ und TEMPO **2** liegen (nicht gezeigt). Die Additions/Cyclisierungssequenz mit dem entsprechenden Methallylamin **3c** verlief hingegen

bei −78 °C langsam und lieferte nur 25 % Ausbeute an **5f/6f** (Eintrag 8), eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf −20 °C verbesserte die Ausbeute deutlich (Eintrag 9). In den meisten Fällen wurden kleine Mengen des Aza-Michael-Addukts **7** isoliert (Einträge 1–6), während acyclische Kuppelungsprodukte mit TEMPO **8** nur in Transformationen mit dem Crotonat **4c** (Einträge 5 und 7–9) oder in den langsameren Cyclisierungen zu Pyrrolidinen mit **5f/6f** als Nebenprodukte gefunden wurden (Einträge 8 und 9). Die Diastereoselektivität der Addition war für alle Substrate hoch. Die cyclischen Produkte wurden mit Allyl- und Methallylaminen mit ausschließlicher 2,3-*trans*- und moderater 3,4-*cis*-Diastereoselektivität gebildet (Einträge 1–3 und 5–9). Mit der Prenylgruppe wurde dagegen keine 3,4-Diastereoselektivität in der Cyclisierung beobachtet (Eintrag 4). Die Menge an Ferrocen konnte bis 1 Mol-% gesenkt werden, 5–10 Mol-% erwiesen sich jedoch als praktischer, weil dadurch eine einfache Verfolgung der Reaktion möglich war. Nach dem Verbrauch des Enolats wird **1** zum blauen Ferroceniumsalz oxidiert und zeigt so vollständigen Umsatz an. Ein Vorteil der Methode besteht darin, dass das Sauerstoffatom in stabil geschützter Form eingeführt wird, und es wurde gezeigt, dass die Piperidinyloxy-Gruppe in vielfältigen Folgeschritten genutzt werden kann und damit Schutzgruppenmanipulationen reduziert werden.^[14]

Das katalytische **1/2**⁺-System ist auch auf oxidative Radikalcyclisierungen der Enolate der enantiomerenreinen *N*-allylischen β-Aminoester **7** anwendbar (Schema 2). Die Pyr-



Schema 2. Katalytische oxidative Cyclisierungen der β-Aminoester **7**. LDA = Lithiumdiisopropylamid.

rolidine **5** und **6** wurden in guten Ausbeuten erhalten und die Diastereoselektivität ist ähnlich wie die der Tandemprozesse.

Die neuen Bedingungen wurden in katalytischen oxidativen Tandemreaktionen aus Michael-Addition/Radikalcyclisierung/Oxygenierung verwendet (Tabelle 2). Ester, Amide, Ketone oder Nitrile **9** sind als Michael-Donoren anwendbar, und Akzeptoren **10** mit Ester- oder Nitril-Funktionen können eingesetzt werden (Einträge 1–8). Die Substrate **9a–d** lieferten die Produkte **11a–d** mit sehr hoher bzw. ausschließlicher Diastereoselektivität (Einträge 1–4). Der enantiomerenreine 8-Phenylmenthylester **9b** ergab das Produkt **11b** als einziges Enantio- und Diastereomer, was einen Weg zur asymmetrischen Reaktionsführung dieser Sequenzen eröffnet (Eintrag 2). Eine gewisse Menge des Michael-Addukts **15** wurde zurückerhalten, wenn HMPA als Additiv zugesetzt wurde, um die (*Z*)-Esterenolate selektiv zu erhalten (Einträge 1, 2 und 4), was auf Wasserstofftransferreaktionen zurückgeführt

Tabelle 2: Katalytische Tandemreaktion aus Michael-Addition/Radikalcyclisierung/Oxygenierung.^[a]

		EWG		Acc ¹ Acc ² R ¹ R ²							
		9		10		11		12		13	
		14		15		16		17		18	
		19		20		21		22		23	
		24		25		26		27		28	
		29		30		31		32		33	
		34		35		36		37		38	
		39		40		41		42		43	
		44		45		46		47		48	
		49		50		51		52		53	
		54		55		56		57		58	
		59		60		61		62		63	
		64		65		66		67		68	
		69		70		71		72		73	
		74		75		76		77		78	
		79		80		81		82		83	
		84		85		86		87		88	
		89		90		91		92		93	
		94		95		96		97		98	
		99		100		101		102		103	
		104		105		106		107		108	
		109		110		111		112		113	
		114		115		116		117		118	
		119		120		121		122		123	
		124		125		126		127		128	
		129		130		131		132		133	
		134		135		136		137		138	
		139		140		141		142		143	
		144		145		146		147		148	
		149		150		151		152		153	
		154		155		156		157		158	
		159		160		161		162		163	
		164		165		166		167		168	
		169		170		171		172		173	
		174		175		176		177		178	
		179		180		181		182		183	
		184		185		186		187		188	
		189		190		191		192		193	
		194		195		196		197		198	
		199		200		201		202		203	
		204		205		206		207		208	
		209		210		211		212		213	
		214		215		216		217		218	
		219		220		221		222		223	
		224		225		226		227		228	
		229		230		231		232		233	
		234		235		236		237		238	
		239		240		241		242		243	
		244		245		246		247		248	
		249		250		251		252		253	
		254		255		256		257		258	
		259		260		261		262		263	
		264		265		266		267		268	
		269		270		271		272		273	
		274		275		276		277		278	
		279		280		281		282		283	
		284		285		286		287		288	
		289		290		291		292		293	
		294		295		296		297		298	
		299		300		301		302		303	
		304		305		306		307		308	
		309		310		311		312		313	
		314		315		316		317		318	
		319		320		321		322		323	
		324		325		326		327		328	
		329		330		331		332		333	
		334		335		336		337		338	
		339		340		341		342		343	
		344		345		346		347		348	
		349		350		351		352		353	
		354		355		356		357		358	
		359		360		361		362		363	
		364		365		366		367		368	
		369		370		371		372		373	
		374		375		376		377		378	
		379		380		381		382		383	
		384		385		386		387		388	
		389		390		391		392		393	

darin, dass die stöchiometrische Menge an Ferrocen nicht mehr erzeugt wird. Das erleichtert die Experimente, die Analyse der Rohgemische und die Produktisolierung wesentlich.

Die Konfiguration der Verbindungen **5e**, **11d**, **11e** und **17b** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 2). Die fünfgliedrigen Ringe in **5e**, **11d** und **11e** nehmen Halbsesselkonformationen mit den sterisch anspruchsvolleren Gruppen in pseudoäquatorialer Anordnung ein. Der Cyclohexanring in **17b** besitzt eine typische Sesselkonformation mit äquatorialer Anordnung der Substituenten in 2-, 3- und 6-Position. Die Konfiguration aller anderen Verbindungen wurde durch NOE-Untersuchungen oder in Analogie zugeordnet (siehe Hintergrundinformationen).

Um zu zeigen, dass die Ferrocen-katalysierten Reaktionen wirklich wie die stöchiometrische Variante mit **1**^{+/2} ablaufen, wurde Propiophenon (**19**) den beiden Oxidationssystemen unterworfen, da es ein eindeutiges Spektrum der Oxygenierungs- und Radikaldimerisierungsprodukte **20** und **21** liefert (Schema 4).^[11b] Das katalytische System **1/2**⁺ ergab eine sehr ähnliche Produktverteilung, was einen ähnlichen Verlauf anzeigt. Da **2**⁺ auch ein Oxidans ist,^[15] musste bewiesen werden, dass es in der gleichen Reaktion nicht selbst als Mediator wirkt. In der Tat lieferte **2**⁺ ausschließlich das oxygenierte Produkt **20** und kein radikalabgeleitetes **21**. Basierend auf der Ähnlichkeit der stöchiometrischen und katalytischen Ergebnisse kann angenommen werden, dass das Salz **2**⁺ Ferrocen zuerst zu **1**⁺ oxidiert. Dieses vermittelt die SET-Oxidation, und das gleichzeitig mitgebildete TEMPO dient als Oxygenierungsreagens. Ähnliche Ergebnisse wurden in langsamen oxidativen Cyclisierungen von *N*-Allyl- β -alaninaten erhalten (siehe Hintergrundinformationen).

Die katalytischen oxidativen Additions/Cyclisierungssequenzen besitzen einige interessante Merkmale (Schema 5). Der metallorganische polare Additionsschritt der Amide **3** oder Enolate **9** an die Michael-Akzeptoren **4** oder **10** verläuft vorhersagbar und meist mit hoher Diastereoselektivität über die Übergangszustände **22**^[12,13] bzw. **23**.^[16] Damit wird das erste Stereozentrum erzeugt. Der nachfolgende Cyclisierungsschritt geht auf der Oxidationsstufe des resultierenden Enolats **24** nicht vonstatten, aber die SET-Oxidation ermöglicht den Wechsel zum viel reaktiveren Radikal **25**. Der Katalysezyklus für diesen Schritt beginnt mit der Oxidation von Ferrocen (**1**) durch das stabile Oxopiperidiniumsalz **2**⁺, die zum aktiven Ferrocenium-Oxidans **1**⁺

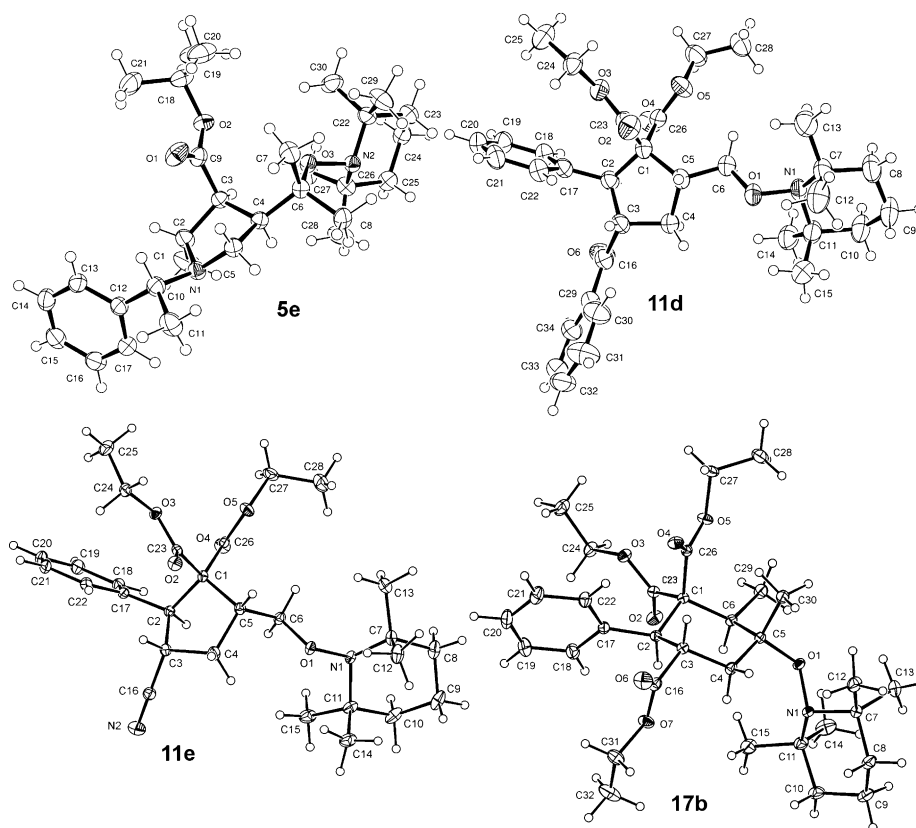


Abbildung 2. Röntgenstrukturanalyse von **5e**, **11d**, **11e** und **17b**. Die Schwingungsellipsoide sind für **5e** und **11d** bei 50% sowie für **11e** und **17b** bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

und TEMPO (**2**) führt. Das entstehende Radikal **25** geht eine 5-*exo*-Cyclisierung zum Radikal **26** ein, das mit dem zuvor erzeugten **2** zu den oxygenierten Produkten **5**, **6** oder **11** kuppelt. Die SET-Oxidation mit **1** als der limitierenden Vorstufe erlaubt die Erzeugung des Radikals **25** in geringer Konzentration, was günstig für den Verlauf der folgenden Cyclisierung ist. Gleichzeitig bleibt die Konzentration der Kupplungsspezies **2** gering, was das Ausmaß der vorzeitigen Kupplung des acyclischen Radikals **25** mit **2** minimiert. Die 6-*endo*-Cyclisierungen können auf der gleichen Grundlage erklärt werden. Die Diastereoselektivität der Radikalcyclisierungen zu den Pyrrolidinen **5** und **6** kann sowohl auf der Grundlage von Chelat- oder Beckwith-Houk-Übergangszuständen **27** bzw. **28** erklärt werden, während die Radikalcyclisierungen zu den Cyclopentanderivaten **11** über einen sesselartigen Beckwith-Houk-Übergangszustand **29** verlaufen müssen, in dem alle Substituenten in pseudoäquatorialen Positionen angeordnet sind.

Zusammengefasst wurde eine effiziente katalytische Methode zur ökonomischen asymmetrischen Herstellung von hochfunktionalisierten Pyrrolidinen und Cyclopentanen basierend auf dem ersten SET-katalysierten Tandemprozess bestehend aus organometallischer Addition/Radikalcyclisierung und Oxygenierung entwickelt. Sie ist ein Beispiel einer oxidativen Katalyse, in der das notwendige stöchiometrische Oxidationsmittel effizient als nützliche Funktionalität in das Produkt eingeführt wird. Diese oxidative Katalysmethode

ebnet den Weg für das Design anderer katalytischer Prozesse, mithilfe derer reaktive Intermediate verschiedener Redoxstufen durch aufeinanderfolgende SET-Schritte miteinander verknüpft werden können. Anwendungen zur Synthese definierter Zielmoleküle lassen sich ableiten, und Untersuchungen in diese Richtungen werden gegenwärtig ausgeführt.

Eingegangen am 27. März 2014,
veränderte Fassung am 11. Juni 2014
Online veröffentlicht am 28. Juli 2014

Stichwörter: Cyclisierungen · Dominoreaktionen · Elektronentransfer · Michael-Addition · Radikalreaktionen

- [1] a) U. Jahn, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 320, 121–190; b) U. Jahn, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 320, 191–322; c) U. Jahn, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 320, 323–452.
- [2] a) X. Hu, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1867–1886; b) S. E. Denmark, A. J. Cresswell, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 12593–12628.
- [3] a) J. M. Muñoz-Molina, T. R. Belderrain, P. J. Pérez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3155–3164; b) W. T. Eckenhoff, T. Pintauer, *Catal. Rev.* **2010**, 52, 1–59; c) K. Severin, *Curr. Org. Chem.* **2006**, 10, 217–224.
- [4] Übersicht zum Thema: A. Studer, D. P. Curran, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5122–5127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5018–5022.
- [5] Neuere Übersichten: a) J. A. Murphy in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, Bd. 2 (Hrsg.: C. Chatgililoglu, A. Studer), Wiley, Hoboken, **2012**, S. 817; b) D. J. Procter, R. A. Flowers II, T. Skrydstrup, *Organic Synthesis Using Samarium Diiodide*, RSC, Cambridge, **2009**; c) J. Justicia, L. A. de Cienfuegos, A. G. Campaña, D. Miguel, V. Jakoby, A. Gansäuer, J. M. Cuerva, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3525–3537.
- [6] a) J. W. Burton in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, Bd. 2 (Hrsg.: C. Chatgililoglu, A. Studer), Wiley, Hoboken, **2012**, S. 901–941; b) S. E. Allen, R. R. Walvoord, R. Padilla-Salinas, M. C. Kozlowski, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6234–6458; c) F. H. Guo, M. D. Clift, R. J. Thomson, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 4881–4896; d) Z. Shi, C. Zhang, C. Tang, N. Jiao, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3381–3430.
- [7] A. Gansäuer, J. Justicia, C. A. Fan, D. Worgull, F. Piester, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 279, 25–52, zit. Reviews.
- [8] Neuere Übersichten: a) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322–5363; b) M. Majek, A. J. von Wangelin, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 6033–6035; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5919–5921; c) T. P. Yoon, *ACS Catal.* **2013**, 3, 895–902; d) Y. Xi, H. Yi, A. Lei, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 2387–2403; e) J. Xuan, W.-J. Xiao, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6934–6944; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6828–6838; f) J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem. Commun.* **2011**, 76, 859–917.
- [9] Ein kürzlich erschienenenes Highlight, aus dem die Problematik stöchiometrischer Redoxreagentien abgeleitet werden kann: Q. Liu, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 14115–14117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13871–13873.
- [10] Ausgewählte Übersichten: a) J. F. Bower, I. S. Kim, R. L. Patman, M. J. Krische, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 36–48; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 34–46; b) G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 681–703; c) S. Bähn, S. Imm, L. Neubert, M. Zhang, H. Neumann, M. Beller, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1853–1864; d) J. Schranck, A. Tlili, M. Beller, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7795–7797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7642–7644.
- [11] a) U. Jahn, F. Kafka, R. Pohl, P. G. Jones, *Tetrahedron* **2009**, 65, 10917–10929; b) E. Dinca, P. Hartmann, J. Smrček, I. Dix, P. G. Jones, U. Jahn, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 4461–4482.
- [12] Neuere Übersicht: S. G. Davies, A. M. Fletcher, P. M. Roberts, J. E. Thomson, *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, 23, 1111–1153.
- [13] U. Jahn, M. Müller, S. Aussieker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5212–5213.
- [14] Ausgewählte Beispiele: a) U. Jahn, E. Dinca, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 58–62; b) U. Jahn, E. Dinca, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 4480–4491; c) J. Xu, E. J. E. Caro-Diaz, L. Trzoss, E. A. Theodorakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5072–5075.
- [15] Ausgewählte Beispiele: a) M. Schämman, H. J. Schäfer, *Synlett* **2004**, 1601–1603, zit. Lit.; b) H. Richter, R. Fröhlich, C.-G. Daniliuc, O. G. Mancheño, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8784–8788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8656–8660; c) H. Richter, O. G. Mancheño, *Org. Lett.* **2011**, 13, 6066–6069; d) X.-Y. Duan, N.-N. Zhou, R. Fang, X.-L. Yang, W. Yu, B. Han, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3222–3226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3158–3162.
- [16] M. Holan, R. Pohl, I. Císařová, U. Jahn, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3459–3475.