

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 Radikalionen 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 Schwefelektrophilen,^[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 vorstatten. 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]

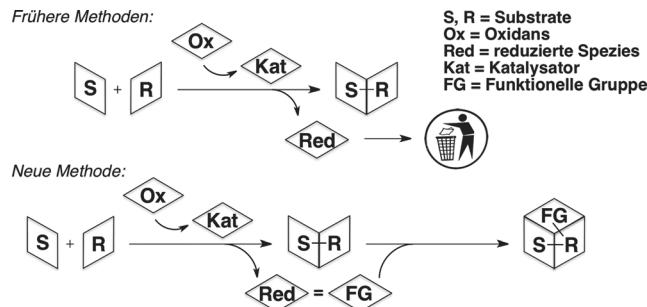


Abbildung 1. Konventionelle oxidative Transformationen, in denen die stöchiometrische reduzierte Spezies Abfall ist, im Vergleich zu einer oxidativer Katalyse, in der sie zum Reagens wird.

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,^[+] Ing. M. Holan,^[+] 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

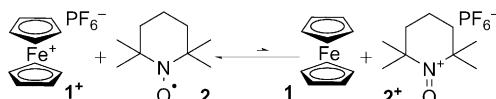
Hlavova 2030/8, 12843 Prague (Tschechische Republik)

[+] 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 Ditrich (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 Redoxpaars 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]

Eintrag	3	4	Mol-% 1	5 + 6, %		d.r. 5:6	Andere Produkte, %
				3a	4a		
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	

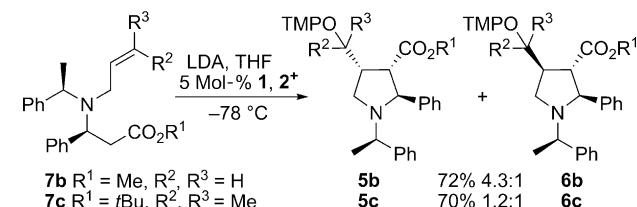
[a] Standardbedingungen: **3** (1.1 mmol), *n*BuLi (1.1 mmol), -78 °C, 30 min, **4** (1 mmol), 30 min, **1**, **2**⁺. [b] Nicht trennbares Gemisch.

[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 Kupplungsprodukte 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 Prenglykogruppe 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 Pyrrolidine **5** und **6** wurden in guten Ausbeuten erhalten und die Diastereoselektivität ist ähnlich wie die der Tandemprozesse.

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** liefern die Produkte **11a–d** mit sehr hoher bzw. ausschließlicher Diastereoselektivität (Einträge 1–4). Der enantiomerenreine 8-Phenylmentylester **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]

Eintrag	9	10	Solvans	Mol-% 2	11–14, %	d.r. 11:12:13:14	15, % (anti/syn)	EWG			
								Acc ¹	Acc ²	R ¹	R ²
1	9a	10a	THF/HMPA	–	a, 58 ^[b]	40:1:1:1	15a, 27 (5:1)				
2	9b	10a	THF/HMPA	–	b, 66 ^[b]	1:0:0:0 ^[c]	15b, 29 (1:0)				
3	9c	10a	THF	5	c, 95	1:0:0:0	–				
4	9d	10a	THF/HMPA	5	d, 50 ^[b]	20:1:0:0 ^[d]	15d, 11 (1:0)				
5	9e	10a	THF	–	e, 82	5:1:1:0 ^[c]	–				
6	9c	10b	THF	5	f, 62 ^[b]	8:1:2:1	–				
7	9d	10c	THF	5	g, 64	2.4:1:0:0	–				
8	9e	10d	THF	5	h, 55 ^[b]	3:1:1:7:1	15h, 8 (0:1)				

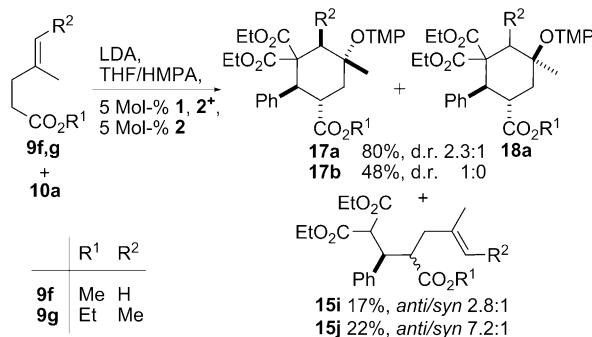
[a] Standardbedingungen: LDA (1.6 mmol), **9** (1.2 mmol), -78°C , 30 min, **10** (1 mmol), -78°C , 30 min, dann zur Vervollständigung bei -40°C , **1**, **2**⁺. Zu Abweichungen siehe die Hintergrundinformationen. [b] Ausbeuten der isolierten Produkte nach Upjohn-Dihydroxylierung zur Abtrennung von **15**. [c] Enthält Spuren eines weiteren Diastereomers. [d] Stereochemie des Nebendiastereomers nicht zuordnet.

wird, da die Enolatbildung immer vollständig war. Pent-4-ennitrit **9e** reagierte in ähnlicher Weise und lieferte das tetrasubstituierte Cyclopentan-Derivat **11e** mit orthogonalen Carbonylfunktionalitäten in guter Ausbeute und nur etwas geringerer Diastereoselektivität (Eintrag 5). Sogar ein viertes aufeinanderfolgendes Stereozentrum konnte mit guter Diastereoselektivität aufgebaut werden, wenn das Benzyliden-cyanacetat **10b** eingesetzt wurde (Eintrag 6). Michael-Akzeptoren mit aliphatischen β -Substituenten wie Malononitril

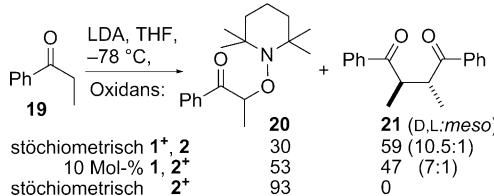
10c oder Malonat **10d** reagierten in guten Ausbeuten, aber mit geringerer Diastereoselektivität (Einträge 7 und 8). Da die Menge von TEMPO (**2**) für den oxygenierenden Abbruch zu Beginn im Reaktionsgemisch sehr gering ist, erwies sich die Addition von 5 Mol-% **2** als nützlich zur Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten wie **16g** (Einträge 3, 4 und 6–8).

Die katalytischen oxidativen Bedingungen erwiesen sich zur Durchführung langsamerer Radikalcyclisierungen in Gegenwart des schnellen Radikalfängers TEMPO als vorteilhaft (Schema 3). Die Ester **9f** und **9g** gingen die Reaktionssequenz mit dem Malonat **10a** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten und Diastereoselektivitäten ein, ergaben aber im Gegensatz zum Methylamin **3c** selektiv die 6-*endo*-Cyclisierungsprodukte **17a**/

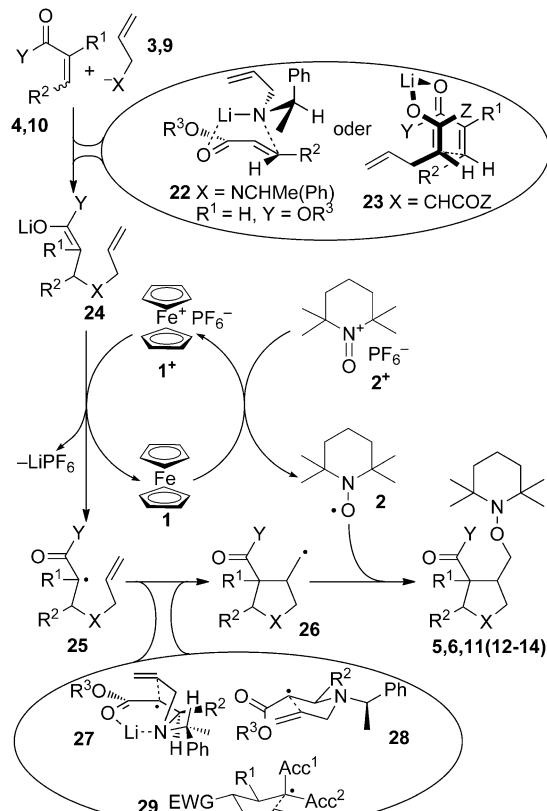
18a bzw. **17b** (vgl. Tabelle 1, Einträge 8 und 9). Ein praktischer Vorteil aller berichteten Tandemreaktionen besteht



Schema 3. Katalytische Tandemreaktion aus Michael-Addition und 6-*endo*-Radikalcyclisierungen. HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid.



Schema 4. Das Verhalten des Redoxpaares **1**/**2** gegenüber Propiophenon (**19**).



Schema 5. Der Katalyzyklus der oxidativen Sequenzen und Erklärung der Stereoselektivität. Die stereochemischen Verhältnisse wurden der Klarheit halber in den Intermediaten **24–26** nicht dargestellt, sind aber in den Übergangszuständen **22, 23** sowie **27–29** gezeigt.

darin, dass die stöchiometrische Menge an Ferrocen nicht mehr erzeugt wird. Das erleichtert die Experimente, die Analyse der Rohgemische und die Produktisierung 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 Radikal-dimerisierungsprodukte **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 langsam 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 Katalyzyklus für diesen Schritt beginnt mit der Oxidation von Ferrocen (**1**) durch das stabile Oxopiperidiniumsalz **2⁺**, die zum aktiven Ferrocenium-Oxidans **1⁺**

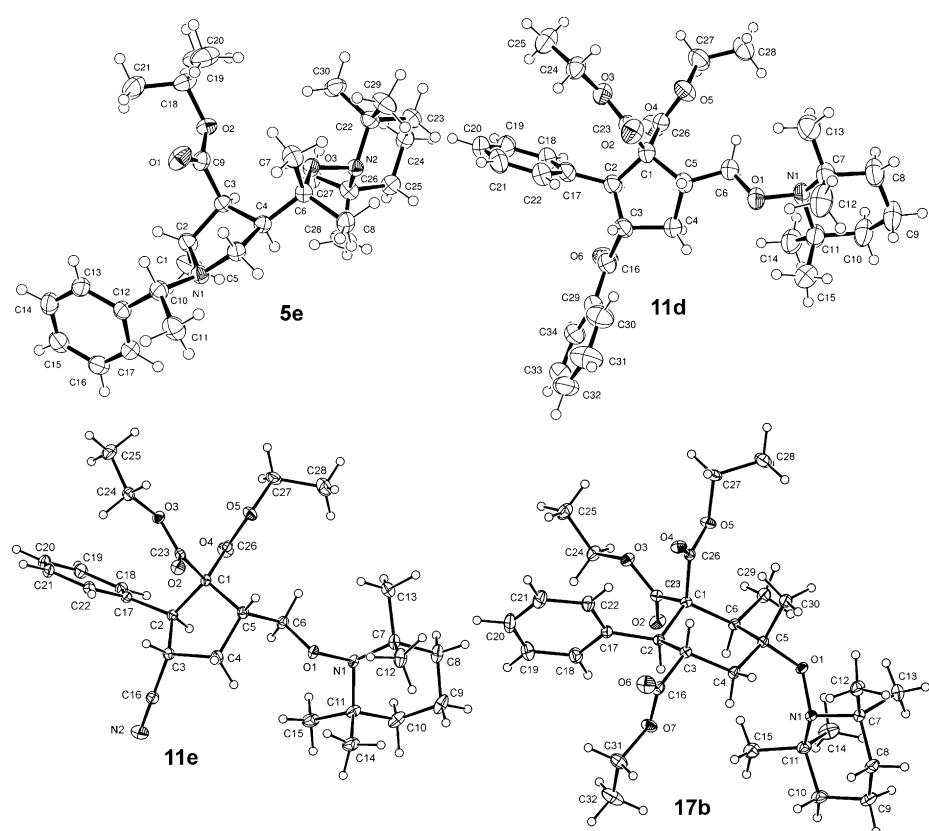


Abbildung 2. Röntgenstrukturanalyse von **5e**, **11d**, **11e** und **17b**. Die Schwingungsellipsoide sind für **5e** und **11d** bei 50% sowie für **11e** und **17b** bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

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 Katalysemethode

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. Chatgilialoglu, 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. Chatgilialoglu, 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. Piestert, *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.* **2012**, *77*, 1617–1622; g) F. Teplý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2011**, *76*, 859–917.
- [9] Ein kürzlich erschienenes 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-Díaz, L. Trzoss, E. A. Theodorakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5072–5075.
- [15] Ausgewählte Beispiele: a) M. Schämann, H. J. Schäfer, *Synlett* **2004**, 1601–1603, zit. Lit.; b) H. Richter, R. Fröhlich, C.-G. Daniiliuc, 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.