

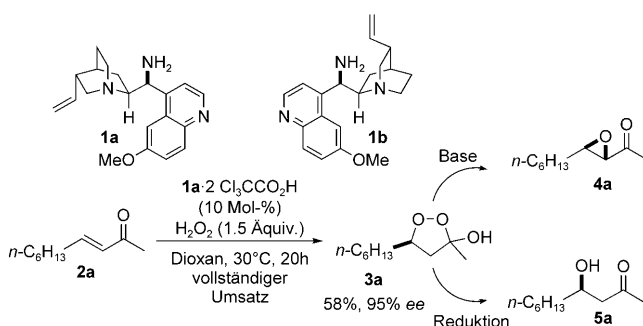
Katalytische asymmetrische Hydroperoxidierung von α,β -ungesättigten Ketonen: Zugang zu enantiomerenreinen Peroxyhemiketalen, Epoxiden und Aldolprodukten**

Corinna M. Reisinger, Xingwang Wang und Benjamin List*

Trotz der Fülle an enantioselektiven und katalytischen Olefinepoxidierungen – jene eingeschlossen, die mit den Namen von Juliá und Colonna, Wynberg, Jackson, Sharpless, Jacobsen, Katsuki, Enders, Shi und Shibasaki in Verbindung gebracht werden – gibt es bisher noch keine generelle Methode zur Epoxidierung von einfachen α,β -ungesättigten Ketonen.^[1] Bekannte Verfahren haben häufig Defizite in der Substratbreite, Reaktivität oder Selektivität. Vor kurzem haben wir eine hoehenantioselektive Epoxidierungsmethode für cyclische Enone entwickelt, in der primäre Amine wie **1a** oder **1b** als Katalysatoren und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel zum Einsatz kommen.^[2] Im Anschluss an unsere Publikation und in der Entstehungsphase dieses Manuskripts beschrieben Deng et al. eine katalytische asymmetrische *tert*-Alkylperoxidierung von Enonen unter Einsatz der gleichen Katalysatoren.^[3] Hier stellen wir unsere unabhängigen Arbeiten zu einer hoehenantioselektiven katalytischen Hydroperoxidierung von einfachen aliphatischen α,β -ungesättigten Ketonen mit Wasserstoffperoxid vor. Unser Verfahren liefert enantiomerenreine cyclische Peroxyhemiketale, die sich leicht in Epoxide oder Aldole überführen lassen.

Unlängst wurde die Iminiumkatalyse als wirkungsvolle Methode zur enantioselektiven Epoxidierung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen eingeführt. Im Anschluss an den bahnbrechenden Beitrag von Jørgensen et al. veröffentlichten auch MacMillan et al. und unsere Gruppe Arbeiten zum Einsatz sekundärer Aminkatalysatoren in der Epoxidierung von α,β -ungesättigten Aldehyden.^[4] Anknüpfend an unsere Arbeiten zum Einsatz primärer Amine als Katalysatoren für Reaktionen α,β -ungesättigter Ketone^[5] gelang uns die Entwicklung einer äußerst effizienten, breit anwendbaren und hoehenantioselektiven Methode zur Epoxidierung cyclischer Enone mit Wasserstoffperoxid und den primären Aminkatalysatoren **1a** und **1b**, die sich von Cinchona-Alkaloiden ableiten.^[2] Diese wirkungsvollen und leicht zugängli-

chen Katalysatoren hatten zuvor bereits in anderen ausgewählten Reaktionen Verwendung gefunden.^[6] Mit dem Ziel, die Anwendungsbreite unserer Epoxidierung zu erweitern, richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf acyclische aliphatische α,β -ungesättigte Ketone. Bisher hatten nur wenige Epoxidierungsmethoden zufriedenstellende Ergebnisse für diese Substratklasse geliefert.^[7] Bemerkenswerterweise führte die Reaktion von 2-Decenon (**2a**) mit wässriger Wasserstoffperoxidlösung (50 Gew.-%) in Gegenwart des primären Aminalsalt-Katalysators **1a**·2 Cl₃CCO₂H (10 Mol-%) bei 30°C in Dioxan innerhalb von 20 h zur Bildung von Peroxyhemiketal **3a** in 58 % Ausbeute (Schema 1). Außer dem cy-



Schema 1. Katalytische asymmetrische Hydroperoxidierung.

clischen Peroxid, das als Intermediat und häufig als Nebenprodukt in Weitz-Scheffer-Epoxidierungen beobachtet wird,^[8] wurde auch das erwartete Epoxid **4a** in einer Ausbeute von ca. 30 % gebildet. Cyclische Peroxyhemiketale können sich unter basischen Bedingungen in die entsprechenden Epoxide umwandeln.^[9] Somit kann unabhängig vom anfänglich beobachteten Verhältnis von Peroxyhemiketal **3a** zu Epoxid **4a** durch basische Aufarbeitung des Produktgemischs stets quantitative Epoxidbildung erreicht werden (siehe unten). Des Weiteren sind Peroxide wie **3a** auch geeignete Vorstufen von 3-Hydroxyketonen (z. B. **5a**), die durch anschließende Reduktion erhalten werden können.

Bei der Untersuchung der Anwendungsbreite der durch **1a** katalysierten Hydroperoxidierung stellten wir fest, dass sich sowohl lineare als auch verzweigte α,β -ungesättigte Ketone **2a–e** mit drei Äquivalenten einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung (30 Gew.-%) in Gegenwart des Katalysatorsalzes **1a**·2 Cl₃CCO₂H (10 Mol-%) bei 32°C in Dioxan binnen 36–48 h direkt zu Peroxyhemiketalen umsetzen lassen. Diese wurden in zufriedenstellenden Ausbeuten und mit sehr guten Enantioselektivitäten gebildet (Tabelle 1). Als einziges

[*] C. M. Reisinger, Dr. X. Wang, Prof. Dr. B. List
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2982
E-Mail: list@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft, der DFG (Schwerpunktprogramm „Organokatalyse“ SPP1179) und dem Fonds der Chemischen Industrie (Kekulé-Stipendium an C.M.R. und Auszeichnung in Silber an B.L.) für Ihre großzügige finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt unseren GC- und HPLC-Abteilungen für zahlreiche Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803238> zu finden.

detektierbares Nebenprodukt wurden im Allgemeinen die entsprechenden Epoxide **4** erhalten, die sich jedoch leicht von den Peroxiden **3** abtrennen lassen. Sowohl Substrate mit einem aromatischen Rest an der Doppelbindung als auch

Tabelle 1: Katalytische asymmetrische Hydroperoxidierung von Enonen.

$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}' \xrightarrow[\text{Dioxan, 32}^\circ\text{C, 36-48h}]{\text{1a: 2 Cl}_3\text{CCO}_2\text{H (10 Mol-\%)} \\ \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (3 \u00c4quiv.)}} \text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OOH})-\text{R}'$				
Nr. ^[a]	R	Produkt ^[b]	Ausb. [%] ^[c]	e.r. ^[d] (ee [%])
1		3 a	65	36.5 (95)
2		3 b	68	32.9 (94)
3		3 c	69	31.9 (94)
4		3 d	61	35.8 (95)
5		3 e	54	44.9 (96)

[a] Enon **2 a–e** (1.0 mmol) in Dioxan (4 mL). [b] Hemiketal-Diastereomerenmischung (d.r. \approx 1:1). [c] Ausbeute an isoliertem Produkt. [d] Bestimmt durch GC an chiraler Phase im Anschluss an die Derivatisierung von **3 a–e** zu den entsprechenden Epoxiden.

dreifach substituierte Olefine erwiesen sich als unreaktiv unter den gegebenen Reaktionsbedingungen. Zahlreiche Naturstoffe und bioaktive Molek\u00fclen enthalten eine 1,2-Dioxolaneinheit, f\u00fcr deren Synthese Peroxyhemiketale zentrale Intermediate darstellen, die mit **3** strukturell verwandt sind.^[10]

Wir optimierten die Reaktionsbedingungen auch im Hinblick auf die Epoxidbildung. Tats\u00e4chlich wurden unter leicht gegen\u00fcber denen der Hydroperoxidierung ge\u00e4nderten Reaktionsbedingungen [1.5 \u00c4quiv. w\u00e4ssrige Wasserstoffperoxidl\u00f6sung (50 Gew.-%), **1a**: 2 F₃CCO₂H (10–20 Mol-%), 50°C, Dioxan, 12–48 h] nach Behandlung des Rohprodukts mit 1 N NaOH aus linearen und verzweigten α,β -unges\u00e4ttigten Ketonen die Epoxide **4 a–j** in guten bis sehr guten Ausbeuten und mit hervorragenden Enantioselektivit\u00e4ten von bis zu e.r. 237.1 (> 99% ee) erhalten (Tabelle 2). Erwartungsgem\u00e4\u00df ergab der Einsatz des von Chinidin abgeleiteten pseudoenantiomeren Amins **1b** das entgegengesetzte Enantiomer von Epoxid **4b**, wenn auch mit etwas niedrigerem Enantiomerenverh\u00e4ltnis von e.r. 19.3 (Tabelle 2, Nr. 3). Auch in diesem Fall wurden nur Enone **2** mit aliphatischen Substituenten an der Doppelbindung toleriert, w\u00e4hrend sich aromatische und dreifach substituierte Olefine als unreaktiv herausstellten.

Unser n\u00e4chstes Ziel war nun, eine Eintopfsynthese von β -Hydroxyketonen \u00fcber eine Sequenz aus Hydroperoxidierung und Reduktion zu entwickeln. In der Tat gelang dies unter Einsatz des Reduktionsmittels P(OEt)₃.^[11] P(OEt)₃ wurde nach Abschluss der Hydroperoxidierung, angezeigt durch vollst\u00e4ndigen Umsatz des Ausgangsmaterials, bei 0°C direkt in die Reaktionsmischung gegeben. Die Aldolprodukte **5 a–e** wurden dabei in guten Ausbeuten und mit hohen Enantioselektivit\u00e4ten erhalten (Tabelle 3). Unsere Reaktionssequenz

Tabelle 2: Katalytische asymmetrische Epoxidierung aliphatischer Enone.

$\text{R}^1-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2 \xrightarrow[\text{Dioxan, 50}^\circ\text{C, 12-48h}]{\text{a) 1a: 2 F}_3\text{CCO}_2\text{H (10 Mol-\%)} \\ \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (1.5 \u00c4quiv.)}} \text{R}^1-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}(\text{O})-\text{R}^2$					
$\xrightarrow[\text{Et}_2\text{O, RT, 1h}]{\text{b) 1N NaOH (1 \u00c4quiv.)}}$					
Nr. ^[a]	R ¹	R ²	Produkt	Ausb. [%] ^[b]	e.r. ^[c] (ee [%])
1	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	Me	4 a	72	69.0 (97)
2		Me	4 b	85	60.7 (97)
3 ^[d]		Me	<i>ent</i> - 4 b	90	19.3 (90)
4		Me	4 c	76	66.1 (97)
5	<i>i</i> Bu	Me	4 d	77	62.3 (97)
6 ^[e]	Cy	Me	4 e	83	71.4 (97)
7		Me	4 f	81	237.1 (99)
8 ^[f]	Me	Et	4 g	55	57.5 (97)
9 ^[g]	<i>n</i> -C ₉ H ₁₉	Et	4 h	82	98.0 (98)
10 ^[g]	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	4 i	76	94.3 (98)
11 ^[e,g]	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> Bu	4 j	81	67.0 (97)

[a] Enon **2** (1.0 mmol) in Dioxan (4 mL). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Bestimmt durch GC an chiraler Phase. [d] Mit Amin **1b**. [e] Mit 20 Mol-% **1a**: 2 F₃CCO₂H. Cy = Cyclohexyl. [f] Verringerte Ausbeute bedingt durch die hohe Fl\u00fcchtigkeit von **4g**. [g] Mit THF statt Et₂O.

bietet eine einfache Methode f\u00fcr die ansonsten anspruchsvolle enantioselektive Addition von Wasser an α,β -unges\u00e4ttigte Ketone.^[12] Ausgehend von \u00e4hnlich einfachen Ausgangsmaterialien (α,β -unges\u00e4ttigte Ketone und Wasserstoffperoxid) bietet sich unsere Methode als Erg\u00e4nzung zur Prolin-katalysierten Aldolreaktion an, da α -unsubstituierte Aldehyde bei dieser Transformation immer noch problematisch sind (Tabelle 3, Nr. 1–4).^[13]

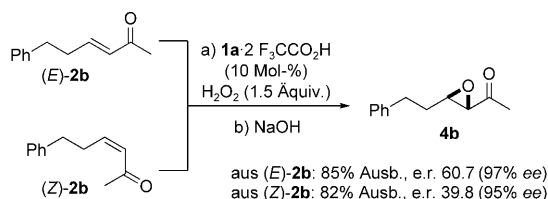
Anschließend untersuchten wir den Einfluss der Olefinkonfiguration auf die Enantioselektivit\u00e4t unserer Reaktion. Hier war bemerkenswert, dass das *E*- und das *Z*-Isomer von Enon **2b** das gleiche Enantiomer des *trans*-Epoxids **4b** lie-

Tabelle 3: Eintopfsynthese von Aldolprodukten.

$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}' \xrightarrow[\text{Dioxan, 32}^\circ\text{C, 36-48h}]{\text{1a: 2 Cl}_3\text{CCO}_2\text{H (10 Mol-\%)} \\ \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (3 \u00c4quiv.)}} \text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OOH})-\text{R}'$				
$\xrightarrow[\text{0} \rightarrow \text{32}^\circ\text{C, 15h}]{\text{dann P(OEt)}_3 \text{ (5 \u00c4quiv.)}}$				
Nr. ^[a]	R	Produkt	Ausb. [%] ^[b]	e.r. ^[c] (ee [%])
1		5 a	59	31.9 (94)
2 ^[d]		5 b	53	26.9 (93)
3		5 c	55	25.1 (92)
4		5 d	56	28.8 (93)
5		5 e	46	22.6 (92)

[a] Enon **2 a–e** (1.0 mmol) in Dioxan (4 mL). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Bestimmt durch GC oder HPLC an chiraler Phase. [d] Absolute Konfiguration (R) wurde anhand des bekannten Drehwerts bestimmt.^[6]

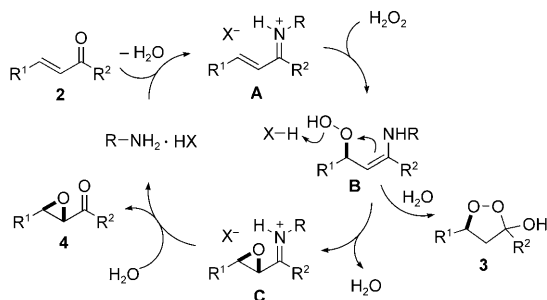
fern, beide mit sehr hohen Enantioselektivitäten (Schema 2). Vermutlich führt unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine schnelle Isomerisierung des *Z*-Isomers über ein Dien-



Schema 2. Veranschaulichung der Stereokonvergenz.

aminintermediat zum entsprechenden *E*-Isomer. Das gleiche Verhalten fand sich auch bei unserer Transferhydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden^[14] mit Hantzsch-Ester sowie bei der entsprechenden Reduktion von Enonen, hier jedoch in sehr viel geringerem Ausmaß.^[5]

Der in Schema 3 vorgeschlagene Katalysezyklus berücksichtigt die Bildung sowohl des Peroxyhemiketals **3** als auch des Epoxids **4** und spiegelt die Faktoren wider, die das Per-



Schema 3. Plausibler Katalysezyklus. (Die Pfeile in **B** beziehen sich auf die Weiterreaktion zu **C**.)

oxyhemiketal/Epoxid-Verhältnis beeinflussen. Auf die Aktivierung des Enons **2** als Iminiumion **A** folgt die nucleophile konjugierte Addition von Wasserstoffperoxid, die zur Bildung des β -Peroxyenaminintermediats **B** führt. Dabei trägt die zweite basische Aminogruppe des Katalysators **1a** vermutlich zur Organisation des Übergangszustandes bei, indem Wasserstoffperoxid durch allgemeine Basenkatalyse aktiviert und dadurch in einen enantiotopen Halbraum der Doppelbindung dirigiert wird (in Schema 3 nicht gezeigt).^[2] Ausgehend vom Enaminintermediat **B** ergibt ein Ringschluss das Epoxid **4**, während Hydrolyse das Peroxyhemiketal **3** liefert. Zusätzliches Wasser beschleunigt die Hydrolyse, wohingegen eine stärkere Säure den intramolekularen nucleophilen Ringschluss begünstigt, indem sie durch Protonierung eine geeignete Abgangsgruppe erzeugt.

Wir haben hier über eine hochenantioselektive Hydroperoxidierung zur Synthese stabiler und isolierbarer cyclischer Peroxyhemiketale berichtet, die durch ein primäres Aminsalt katalysiert wird. Damit sind diese cyclischen Peroxyhemiketale erstmals direkt in enantiomerenreiner Form zugänglich. Ihre Vielseitigkeit als Syntheseintermediate konnte anhand von Synthesen von Aldolen und Epoxiden

demonstriert werden, die von preisgünstigen und leicht verfügbaren Ausgangsmaterialien ausgingen: α,β -ungesättigten Ketonen und Wasserstoffperoxid. Weiterführende Forschungsarbeiten haben ein detailliertes Verständnis des Reaktionsmechanismus und die Erweiterung der Anwendungsbreite dieser vielseitigen Methode zum Ziel.

Experimentelles

Eine Lösung von $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$ (32.6 mg, 0.2 mmol) in Dioxan (4 mL) wurde zunächst mit Amin **1a** (32.3 mg, 0.1 mmol) und dann mit Enon **2a-e** (1 mmol) versetzt. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur wurde eine wässrige H_2O_2 -Lösung zugegeben (3 Äquiv., 3 mmol, 30 Gew.-%). Nach 36–48 h bei 32 °C wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether (2 \times 25 mL) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und filtriert. Nach säulenchromatographischer Reinigung der Rohprodukte (Kieselgel, Pentan/Diethylether) wurden die reinen Peroxyhemiketale **3a-e** erhalten.

Eingegangen am 4. Juli 2008

Online veröffentlicht am 22. September 2008

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse · Enone · Epoxidierungen · Organokatalyse · Wasserstoffperoxid

- [1] a) S. Juliá, J. Guixer, J. Masana, J. Rocas, S. Colonna, R. Annunziata, H. Molinari, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 1317–1324; b) H. Wynberg, B. Greijdanus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 427–428; c) E. J. Corey, F.-Y. Zhang, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1287–1290; d) O. Jacques, S. J. Richards, R. F. W. Jackson, *Chem. Commun.* **2001**, 2712–2713; e) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5974–5976; f) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801–2803; g) R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7345–7348; h) D. Enders, J. Zhu, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1827–1829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1725–1728; i) Z.-X. Wang, S. M. Miller, O. P. Anderson, Y. Shi, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6443–6458; j) M. Bougauchi, S. Watanabe, T. Arai, H. Sasai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2329–2330; k) S. Watanabe, T. Arai, H. Sasai, M. Bougauchi, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8090–8091; l) G. Peris, C. E. Jakobsche, S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8710–8710; m) A. Berkessel, M. Guixà, F. Schmidt, J. M. Neudörfl, J. Lex, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4483–4498; n) C. Li, E. A. Pace, M. C. Liang, E. Lobkovsky, T. D. Gilmore, J. A. Porco, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11308–11309; o) W. Zhang, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 286–287; p) A. Erkkilä, P. M. Pikho, M.-R. Clarke, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 802–806; Übersichten: q) W. Adam, C. R. Saha-Möller, P. A. Ganeshpure, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3499–3548; r) B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2457–2474; s) Q.-H. Xia, H.-Q. Ge, C.-P. Ye, Z.-M. Liu, K.-X. Su, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1603–1662; t) M. J. Porter, J. Skidmore, *Chem. Commun.* **2000**, 1215–1225; u) A. Lattanzi, *Curr. Org. Synth.* **2008**, 5, 117–133.
- [2] X. Wang, C. M. Reisinger, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6070–6071.
- [3] X. Lu, Y. Liu, B. Sun, B. Cindric, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8134–8135.
- [4] a) M. Marigo, J. Franzen, T. B. Poulsen, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6964–6965; b) S. Lee, D. W. C. MacMillan, *Tetrahedron* **2006**, 62, 11413–11424; c) X. Wang, B. List,

- Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1135–1138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1119–1122.
- [5] N. J. A. Martin, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13368–13369.
- [6] Einsatz in der asymmetrischen Enaminkatalyse: a) S. H. McCooney, S. J. Connon, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 599–602; b) T.-Y. Liu, H.-L. Cui, Y. Zhang, K. Jiang, W. Du, Z.-Q. He, Y.-C. Chen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3671–3674; c) B.-L. Zheng, Q.-Z. Liu, C.-S. Guo, X.-L. Wang, L. He, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2913–2915; d) J. Zhou, V. Wakchaure, P. Kraft, B. List, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7768–7771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7656–7658; Einsatz in der asymmetrischen Iminiumkatalyse: e) G. Bartoli, P. Melchiorre, *Synlett* **2008**, 1759–1772; f) Y.-C. Chen, *Synlett* **2008**, 1919–1930; vinyloge Addition von α,α -Dicyanoalkenen: g) J.-W. Xie, W. Chen, R. Li, M. Zeng, W. Du, L. Yue, Y.-C. Chen, Y. Wu, J. Zhu, J.-G. Deng, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 393–396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 389–392; Addition von cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen: h) J.-W. Xie, L. Yue, W. Chen, W. Du, J. Zhu, J.-G. Deng, Y.-C. Chen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 413–415; Indolalkylierung: i) W. Chen, W. Du, L. Yue, R. Li, Y. Wu, L.-S. Ding, Y.-C. Chen, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 816–821; j) G. Bartoli, M. Bosco, A. Carlone, F. Pesciaoli, L. Sambri, P. Melchiorre, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1403–1405; 1,3-dipolare Cycloaddition: k) W. Chen, W. Du, Y.-Z. Duan, Y. Wu, S.-Y. Yang, Y.-C. Chen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7811–7814; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7667–7670; Oxa-Michael-Addition: l) A. Carlone, G. Bartoli, M. Bosco, F. Pesciaoli, P. Ricci, L. Sambri, P. Melchiorre, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5492–5495; Sulfa-Michael-Addition: m) P. Ricci, A. Carlone, G. Bartoli, M. Bosco, L. Sambri, P. Melchiorre, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 49–53; Addition von Malonnitril: n) X. Li, L. Cun, C. Lian, L. Zhong, Y. Chen, J. Liao, J. Zhu, J. Deng, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 349–353; Diels–Alder-Reaktion: o) R. P. Singh, K. Bartelson, Y. Wang, H. Su, X. Lu, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2422–2423; Epoxidierung: p) Lit. [2]; *tert*-Alkylperoxidierung: q) Lit. [3]; Übersichtsartikel zu primärer Aminkatalyse: r) F. Peng, Z. Shao, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *285*, 1–13.
- [7] a) Lit. [1d]; b) Lit. [1h]; c) Lit. [1i]; d) Lit. [1j]; e) T. Ooi, D. Ohara, M. Tamura, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6844–6845; f) K. Daikai, T. Hayano, R. Kino, H. Furuno, T. Kagawa, J. Inanaga, *Chirality* **2003**, *15*, 83–88; g) P. A. Bentley, S. Bergeron, M. W. Cappi, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, T. C. Nugent, R. Pulido, S. M. Roberts, L. E. Wu, *Chem. Commun.* **1997**, 739–740.
- [8] a) J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, S. Sebti, R. Tahir, *Green Chem.* **2001**, *3*, 271–274; b) C. Cativiela, F. Figueras, J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4125–4128; c) A. Rieche, E. Schmitz, E. Gründemann, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2443–2448; d) G. B. Payne, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 310–311.
- [9] a) O. G. Kulinkovich, D. A. Astashko, V. I. Tyvorskii, N. A. Ilyina, *Synthesis* **2001**, 1453–1455; b) J.-P. Barnier, V. Morisson, L. Blanco, *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 349–357.
- [10] a) D. A. Casteel, *Nat. Prod. Rep.* **1992**, *9*, 289–312; b) A. J. Bloodworth, B. D. Bothwell, A. N. Collins, N. L. Maidwell, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1885–1888; c) P. H. Dussault, X. Liu, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1391–1393; d) P. Dai, T. K. Trullinger, X. Liu, P. H. Dussault, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2283–2292.
- [11] Reduktion von 3-Hydroxy-1,2-dioxolanen mit Phosphor(III)-Verbindungen: a) A. L. Baumstark, P. C. Vasquez, Y. Chen, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 175–179; b) V. Morisson, J.-P. Barnier, L. Blanco, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4045–4046.
- [12] Synthese von β -Hydroxycarbonylverbindungen über katalytische enantioselektive konjugierte Addition: a) C. D. Vanderwal, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14724–14725; b) S. Bertelsen, P. Diner, R. L. Johansen, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1536–1537; c) Lit. [6k].
- [13] a) B. List, P. Pojarliev, C. Castello, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 573–575; Übersichtsartikel zur Enaminkatalyse: b) S. Mukherjee, J. W. Yang, S. Hoffmann, B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5471–5569.
- [14] a) J. W. Yang, M. T. Hechavarria Fonseca, B. List, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6829–6832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6660–6662; b) J. W. Yang, M. T. Hechavarria Fonseca, N. Vignola, B. List, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 110–112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 108–110; c) S. Mayer, B. List, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4299–4301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4193–4195; eine weitere Arbeit zur gleichen Reaktion: d) S. G. Ouellet, J. B. Tuttle, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 32–33.