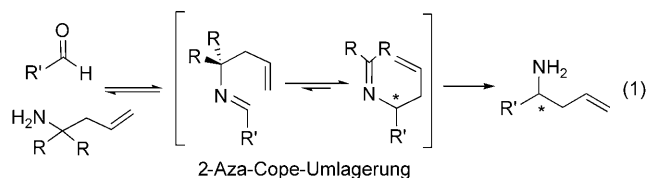


Katalytische asymmetrische Aminoallylierung von Aldehyden – eine katalytische enantioselektive Aza-Cope-Umlagerung**

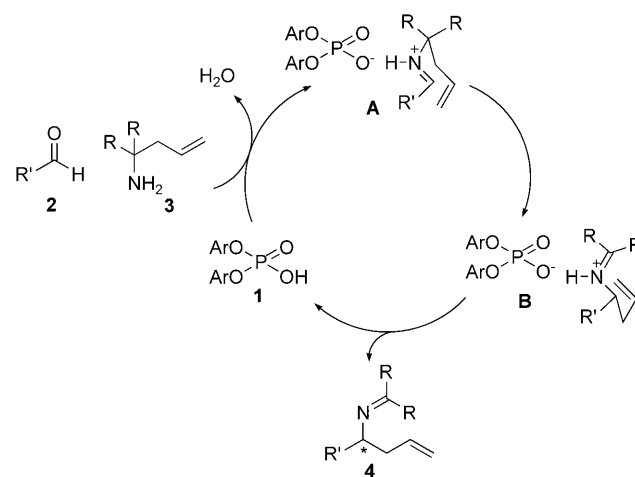
Magnus Rueping* und Andrey P. Antonchick

In den letzten Jahren wurden für viele bedeutende organische Reaktionen effiziente katalytische, enantioselektive Varianten entwickelt, wobei zusätzlich zu den asymmetrischen bio- und metallkatalysierten Verfahren immer mehr organokatalytische Varianten beschrieben werden. Sigmatrope Umlagerungen sind eine der fundamentalen Methoden zum Aufbau von komplexen organischen Molekülen und haben breite Anwendung in der Synthese von biologisch relevanten Molekülen und Naturstoffen gefunden. Eine Reihe katalytischer asymmetrischer sigmatroper Umlagerungen wurde bereits beschrieben,^[1] bei denen zumeist chirale Metallkomplexe zum Einsatz kommen. In letzter Zeit wurden vereinzelt organokatalytische enantioselektive Varianten vorgestellt, bei denen chirale sekundäre Amine,^[2] Cinchona-Alkaloide^[3] und Guanidiumsals^[4] als Katalysatoren wirken. Erstaunlicherweise ist es bisher jedoch nicht gelungen, eine katalytische enantioselektive sigmatrope Umlagerung in Form einer Aza-Cope-Umlagerung zu realisieren;^[5] dies wäre wünschenswert, da die entsprechenden Produkte von großer Bedeutung für die Synthesechemie sind. Angesichts der Relevanz dieser sigmatrophen Umlagerungen und ihrer Produkte einerseits sowie des geringen Erfolgs bei der Realisierung einer asymmetrischen Variante andererseits hielten wir die Entwicklung einer ersten asymmetrischen Aminoallylierung von Aldehyden^[6] auf der Grundlage einer katalytischen enantioselektiven 2-Aza- (oder 2-Azonio-)Cope-Umlagerung für erforderlich [Gl. (1)]. Dies wäre das erste Beispiel einer asymmetrischen Aza-Cope-Umlagerung und würde darüber hinaus einen effizienten Zugang zu optisch aktiven Homoallylaminen eröffnen, äußerst nützlichen Bausteinen für die Synthese interessanter Naturstoffe^[7] und anderer organischer Verbindungen, darunter β -Aminosäuren, Aminoalkohole, Aminoepoxide oder Pyrrolidine und Piperidine.^[8,9] Hier berichten wir nun von einer katalytischen asymmetrischen Aminoallylierung von Aldehyden, die auf einer Kondensations-Umlagerungs-Sequenz beruht.

In Fortführung unserer Studien zur Brønsted-Säure-katalysierten Aktivierung von Iminen^[10] und Carbonylverbindungen^[11] und auf der Grundlage unserer Erfahrungen in der



Katalyse mit chiralen Ionenpaaren beschlossen wir, eine Phosphorsäurediester-katalysierte 2-Aza-Cope-Umlagerung zu untersuchen (Schema 1). Bei der Reaktionsplanung



Schema 1. Brønsted-Säure-katalysierte Aza-Cope-Umlagerung.

nahmen wir an, dass die Phosphorsäurediester-katalysierte Aminoallylierung eines Aldehydes **2** mit einem Amin **3** zunächst in der Bildung eines Iminiumions, in Form eines chiralen Ionenpaares **A**, resultieren sollte. Ferner hofften wir, dass diese Aktivierung durch die Brønsted-Säure stark genug sei, um die folgende Aza-Cope-Umlagerung zu beschleunigen, was dann zum Addukt **B** führen würde. Die anschließende Reprotonierung sollte, unter Regenerierung der chiralen Brønsted-Säure **1**, das gewünschte, optisch aktive Homoallylamin **4** ergeben.

Bereits unsere ersten Versuche zeigten, dass diese Brønsted-Säure-katalysierte Cope-Umlagerung tatsächlich durchgeführt werden kann, wenn beispielsweise 1,1-Diaryl-homoallylamine **3** in Kombination mit Aldehyden **2** und katalytischen Mengen des Diphenylphosphorsäurediesters eingesetzt werden. Daher verwendeten wir chirale Phosphorsäurediester **1a–1o** (Tabelle 1),^[12–14] um eine erste katalytische asymmetrische Aza-Cope-Umlagerung zu verwirklichen. Dabei wurden die besten Enantiomerenverhältnisse mit (*R*)-3,3'-Bis(naphthyl)octahydrobinol (**1h**) als Ka-

[*] Prof. Dr. M. Rueping, Dr. A. P. Antonchick
Degussa-Stiftungsprofessur, Institut für Organische Chemie und
Chemische Biologie, Goethe-Universität Frankfurt am Main
Max-von-Laue Straße 7, 60438 Frankfurt am Main (Deutschland)
Fax: (+49) 69-798-29248
E-Mail: m.rueping@chemie.uni-frankfurt.de

[**] Wir danken Evonik Degussa und der DFG (Schwerpunktprogramm
Organokatalyse) für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803610> zu finden.

Tabelle 1: Evaluierung chiraler Brønsted-Säure-Katalysatoren für die enantioselektive 2-Aza-Cope-Umlagerung.

Reaction scheme showing the asymmetric synthesis of **4a** from **3a** and **2a** using catalyst **1** in Toluol at 60°C, catalyzed by 3-Å-MS.

Nr. ^[a]		R	e.r. ^[b]
1	1a	2-Naphthyl	75:25
2	1b	4-Biphenyl	72.5:27.5
3	1c	9-Anthracenyl	51.5:48.5
4	1d	9-Phenanthryl	51.5:48.5
5	1e	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	rac
6	1f	4-Nitrophenyl	51.5:48.5
7	1g	3,5- <i>t</i> Bu ₂ -4-MeOC ₆ H ₂	rac
8	1h [H ₈] ^[c]	2-Naphthyl	87.5:12.5
9	1i [H ₈] ^[c]	4-Biphenyl	72:28
10	1j [H ₈] ^[c]	Ph ₃ Si	rac
11	1k [H ₈] ^[c]	9-Phenanthryl	52:48
12	1l [H ₈] ^[c]	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	51.5:48.5
13	1m [H ₈] ^[c]	3,4,5-F ₃ C ₆ H ₂	51.5:48.5
14	1n [H ₈] ^[c]	4-FC ₆ H ₄	59.5:40.5
15	1o [H ₈] ^[c]	4-MeOC ₆ H ₄	64.5:35.5

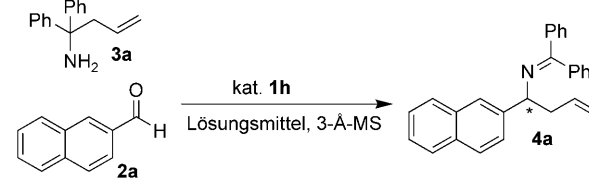
[a] Reaktionsbedingungen: 1,1-Diphenylbut-3-en-1-amin (**3a**), 2-Naphthaldehyd (**2a**) (1.1 Äquiv.), Katalysator **1** (10 Mol-%), 3-Ä-MS in Toluol bei 60°C. [b] Bestimmt mit HPLC an chiraler Phase (Chiralcel OD-H). [c] Bei 50°C; MTBE = Methyl-*tert*-butylether.

talysator erhalten (Tabelle 1, Nr. 8). Zur weiteren Optimierung wurden Reaktionsparameter wie Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur und Katalysatorbeladung variiert (Tabelle 2). Wie sich zeigte, kann die Brønsted-Säure-katalysierte enantioselektive Cope-Umlagerung in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden; die besten Reaktivitäten und Selektivitäten wurden in Methyl-*tert*-butylether bei 50°C erzielt.

Unter optimierten Reaktionsbedingungen untersuchten wir den Substratbereich der Brønsted-Säure-katalysierten enantioselektiven [3,3]-sigmatropen Umlagerung (Tabelle 3). Verschiedenste Aldehyde mit elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten können in der asymmetrischen Aza-Cope-Umlagerung eingesetzt werden, wobei die Homoallylamine **4a–k** in guten Ausbeuten und mit sehr guten Enantiomerenverhältnissen (e.r. bis 97:3) isoliert wurden.^[15]

Die Produkte **4** unserer neu entwickelten katalytischen enantioselektiven Aminoallylierung von Aldehyden sind wichtige Syntheseintermediate, die z.B. sehr einfach zu den freien Homoallylaminen oder zu den *N*-Benzhydryl-geschützten primären Aminen umgesetzt werden können. Zur Synthese dieser Verbindungen und zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wurden am Beispiel des Aldehyds **2h** die folgenden Transformationen durchgeführt: Die katalytische asymmetrische Transferaminoallylierung von **2h** ergab zunächst das optisch aktive Produkt **4h**, das durch Reaktion mit Natriumcyanoborhydrid in guten Ausbeuten in das geschützte Amin **5h** überführt wurde. Alternativ wurde durch

Tabelle 2: Reaktionsparameter der Brønsted-Säure-katalysierten enantioselektiven sigmatropen Umlagerung.

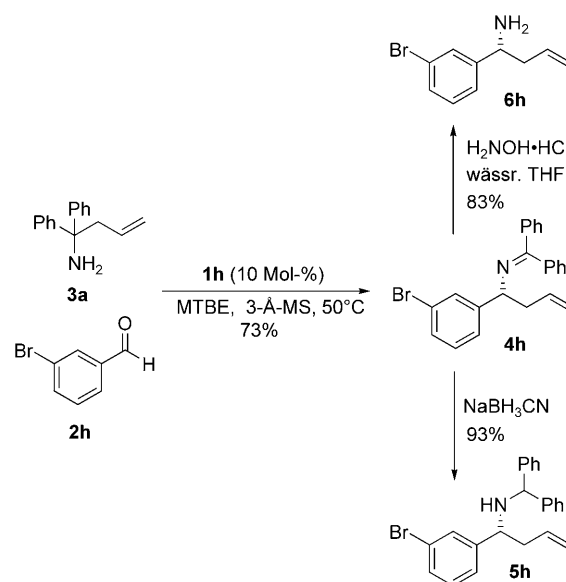


Nr. ^[a]	Lösungsmittel	1h [Mol-%]	e.r. ^[b]
1	Toluol	10	87.5:12.5
2	Toluol	15	86.5:13.5
3	Toluol	5	82.5:17.5
4	Toluol	3	59.5:40.5
5	Benzol	10	78.5:21.5
6	<i>o</i> -Xylol	10	86:14
7	<i>p</i> -Xylol	10	85.5:14.5
8	Mesitylöl	10	85.5:14.5
9	Cyclohexan	10	78:22
10	Cumol	10	85.5:14.5
11	Ethylbenzol	10	85.5:14.5
12	PhCF ₃	10	82.5:17.5
13	1,4-Dioxan	10	55.5:44.5
14	(<i>n</i> Bu) ₂ O	10	86:14
15	MTBE ^[c]	10	91:9

[a] Reaktionsbedingungen: 1,1-Diphenylbut-3-en-1-amin (**3a**), 2-Naphthaldehyd (**2a**) (1.1 Äquiv.), Katalysator **1h** (3–15 Mol-%), 3-Ä-MS bei 60°C. [b] Bestimmt mit HPLC an chiraler Phase (Chiralcel OD-H). [c] Bei 50°C; MTBE = Methyl-*tert*-butylether.

Umsetzung mit Hydroxylamin-Hydrochlorid direkt das freie primäre optisch aktive Homoallylamin **6h** erhalten (Schema 2).^[16]

Wir haben hier von der Entwicklung einer Brønsted-Säure-katalysierten asymmetrischen Aminoallylierung von Aldehyden berichtet. Die beschriebene Kondensations-Um-



Schema 2. Katalytische enantioselektive Transferaminoallylierung und Umsetzung zu den chiralen primären freien und *N*-Benzhydryl-geschützten Homoallylaminen.

Tabelle 3: Substratbereich der Brønsted-Säure-katalysierten enantioselektiven Aminoallylierung von Aldehyden.

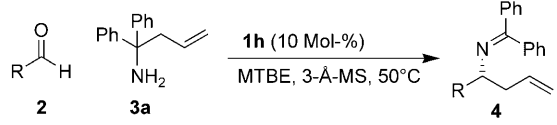
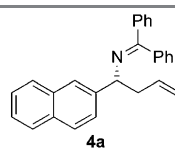
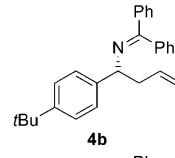
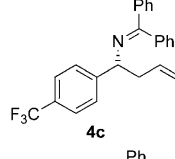
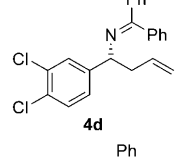
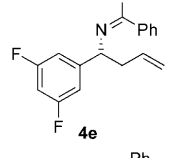
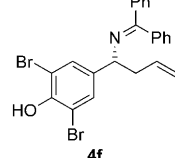
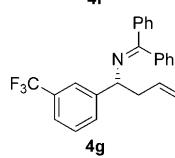
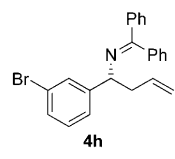
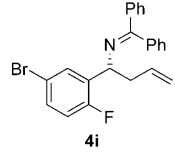
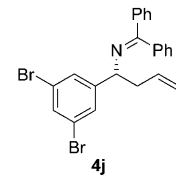
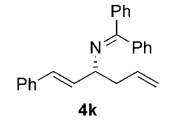
			
Nr. ^[a]	Produkt	Ausb. [%] ^[b]	e.r. [%] ^[c]
1		77	91:9
2		67	92.5:7.5
3		87	90.5:9.5
4		61	93.5:6.5
5		74	94:6
6		52	92.5:7.5
7		69	91:9
8		71	90.5:9.5
9		76	90:10

Tabelle 3: (Fortsetzung)

Nr. ^[a]	Produkt	Ausb. [%] ^[b]	e.r. [%] ^[c]
10		75	97:3
11		80	90.5:9.5

[a] Reaktionsbedingungen: 1,1-Diphenylbut-3-en-1-amin (**3a**), Aldehyd (1.1 Äquiv.), **1h** (10 Mol-%) 3-Å-MS in MTBE bei 50°C für 48 h. [b] Ausbeuten nach chromatographischer Reinigung. [c] Bestimmt mit HPLC an chiraler Phase.

lagerungs-Sequenz beruht nicht nur auf der ersten enantio-selektiven Brønsted-Säure katalysierten sigmatropen Umlagerung, sondern ist zudem das erste Beispiel einer katalytischen asymmetrischen Aza-Cope-Umlagerung. Damit wurde ein effizienter Zugang zu den präparativ nützlichen primären Homoallylaminen eröffnet, die ausgehend von den leicht zugänglichen Aldehyden in guten Ausbeuten und mit sehr guten Enantioselektivitäten (e.r. bis 97:3) erhalten werden. Aufbauend auf der hier beschriebenen Methode lassen sich nun verschiedenste Anwendungen dieser asymmetrischen organokatalytischen Aza-Cope-Umlagerung in der Synthese von biologisch relevanten Verbindungen und Naturstoffen realisieren. Derzeit arbeiten wir an der Entwicklung weiterer organokatalytischer sigmatroper Umlagerungen mithilfe der asymmetrischen Brønsted-Säure-Katalyse.

Eingegangen am 24. Juli 2008
Online veröffentlicht am 21. November 2008

Stichwörter: Allylierungen · Brønsted-Säuren · Ionenpaare · Organokatalyse · Sigmatrope Umlagerungen

- [1] Übersichtsartikel: a) *The Claisen Rearrangement* (Hrsg.: M. Hiersemann, U. Nubbemeyer), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 591; b) „*Natural Products Synthesis II Targets, Methods, Concepts*“: U. Nubbemeyer, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *244*, 149; c) A. M. Martin Castro, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2939; d) U. Nubbemeyer, *Synthesis* **2003**, 961; e) K. C. Majumdar, S. Alam, B. Chattopadhyay, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 597; f) C. G. Nasveschuk, T. Rovis, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 240; g) R. Schobert, G. J. Gordon, *Curr. Org. Chem.* **2002**, *6*, 1181.
- [2] A. McNally, B. Evans, M. J. Gaunt, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2116.
- [3] S. Koppelgaard, S. Brandes, K. A. Jørgensen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1464.
- [4] a) C. Uyeda, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9228; diese Reaktion wurde zuvor als das erste und einzige Beispiel einer asymmetrischen Claisen-Umlagerung mit katalytischen Mengen an Lewis-Säure beschrieben: b) L. Abraham, R. Czerwonka, M. Hiersemann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4835; *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4700; c) L. Abraham, M. Körner, P. Schwab, M. Hiersemann, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1281; erste organokatalytische Variante dieser Reaktion: d) M. Kirsten, J. Rehbein, M. Hiersemann, T. J. Strassner, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4001.
- [5] Das erste Beispiel einer 2-Aza-Cope-Umlagerung: R. M. Horowitz, T. A. Geissman, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1518.
- [6] Erste hoch diastereoselektive Aminoallylierung: M. Sugiura, C. Mori, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11038. Die dort beschriebenen Ergebnisse in Hinblick auf Substratbreite und Reversibilität sowie Erkenntnisse zum Mechanismus decken sich mit unseren Beobachtungen.
- [7] Übersicht zur Anwendung der Aza-Cope-Mannich-Reaktion in der Naturstoffsynthese: L. E. Overman, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 352.
- [8] Übersichtsartikel: a) C. O. Puentes, V. Kouznetsov, *J. Heterocycl. Chem.* **2002**, *39*, 595; b) N. M. Przheval'skii, I. I. Grandberg, *Usp. Khim.* **1987**, *56*, 814; c) Palladium-katalysierte Allylierung von Iminen unter Verwendung von Allylstannanen: R. A. Fernandes, A. Stimac, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14133.
- [9] Beispiele für die Verwendung von Homoallylaminen in der Naturstoffsynthese: a) S. Stas, K. A. Tehrani, G. Laus, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3457; b) Y. Nishikawa, M. Kitajima, H. Takayama, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1987; c) A. Fürstner, A. Korte, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 310; d) S. Mix, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 157; e) P. Dewi-Wulfing, J. Gebauer, S. Blechert, *Synlett* **2006**, 487; f) R. Yanada, A. Kaieda, K. Yanada, Y. Takemoto, *Heterocycles* **2005**, *66*, 101; g) J. Barluenga, F. Rodriguez, L. Alvarez-Rodrigo, J. M. Zapico, F. J. Fananas, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 109.
- [10] Beispiele: a) M. Rueping, C. Azap, E. Sugiono, T. Theissmann, *Synlett* **2005**, 2367; b) M. Rueping, E. Sugiono, C. Azap, T. Theissmann, M. Bolte, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3781; c) M. Rueping, T. Theissmann, A. P. Antonchick, *Synlett* **2006**, 1071; d) M. Rueping, A. P. Antonchick, T. Theissmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3765; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3683; e) M. Rueping, A. P. Antonchick, T. Theissmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6903; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6751; f) M. Rueping, E. Sugiono, C. Azap, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2679; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2617; g) M. Rueping, C. Azap, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7832; h) M. Rueping, E. Sugiono, T. Theissmann, A. Kuenkel, A. Köckritz, A. Pews Davtyan, N. Nemati, M. Beller, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1065; i) M. Rueping, E. Sugiono, F. R. Schoepke, *Synlett* **2007**, 1441; j) M. Rueping, E. Sugiono, S. A. Moreth, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 759; k) M. Rueping, A. P. Antonchick, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4562; l) M. Rueping, A. P. Antonchick, C. Brinkmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6903; m) M. Rueping, A. P. Antonchick, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1731; n) M. Rueping, T. Theissmann, S. Raja, J. W. Bats, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1001; o) M. Rueping, A. P. Antonchick, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5836.
- [11] Brønsted-Säure-Katalyse: a) M. Rueping, W. Ieawsuwan, A. P. Antonchick, B. J. Nachtsheim, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2097; b) M. Rueping, B. N. Nachtsheim, S. M. Moreth, M. Bolte, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 603; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 593; c) M. Rueping, T. Theissmann, A. Kuenkel, R. M. Koenigs, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6903; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6798; Lewis-Base-Katalyse: d) M. Rueping, E. Sugiono, E. Merino, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6329; e) M. Rueping, E. Sugiono, E. Merino, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3046; f) M. Rueping, E. Merino, E. Sugiono, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2127.
- [12] Übersichtsartikel: a) P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 289; b) P. M. Pihko, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2062; c) C. Bolm, T. Rantanen, I. Schiffrers, L. Zani, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1758; d) M. S. Taylor, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1520.
- [13] a) T. Akiyama, J. Itoh, K. Fuchibe, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 999; b) T. Akiyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5744; c) A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5713.
- [14] Beispiele für die Anwendung chiraler Phosphorsäureester: a) T. Akiyama, J. Itoh, K. Yokota, K. Fuchibe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1566; b) D. Uraguchi, M. Terada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5356; c) S. Hoffmann, A. M. Seayad, B. List, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7424; d) R. I. Storer, D. E. Carrera, Y. Ni, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 84; e) M. Terada, K. Sorimachi, D. Uraguchi, *Synlett* **2006**, 133; f) M. Terada, K. Machioka, K. Sorimachi, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2312; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2254; g) S. Mayer, B. List, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4193; h) J. Itoh, K. Fuchibe, T. Akiyama, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4914; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4796; i) D. Nakashima, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9626; j) S. Hoffmann, M. Nicoletti, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13074; k) N. J. A. Martin, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13368; l) T. Akiyama, H. Morita, K. Fuchibe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13070; m) H. Liu, L.-F. Cun, A. Q. Mi, Y. Z. Jiang, L. Z. Gong, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 6023; n) M. Terada, K. Sorimachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 292; o) Q. Kang, Z.-A. Zhao, S.-L. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1484; p) G. Li, Y. Liang, J. C. Antilla, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5830; q) J. Zhou, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7498; r) E. B. Rowland, G. B. Rowland, E. Rivera-Otero, J. C. Antilla, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12084; s) M. J. Wanner, R. N. S. van den Haas, K. R. de Cuba, J. H. van Maarseveen, H. Hiemstra, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7485; t) J. Jiang, J. Yu, X.-X. Sun, Q.-Q. Rao, L.-Z. Gong, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2458; u) S. Xu, Z. Wang, X. Zhang, X. Zhang, K. Ding, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2840; v) M. Sickert, C. Schneider, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3631; w) D. S. Giera, M. Sickert, C. Schneider, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4259; x) C. Baudequin, A. Zamfir, S. B. Tsogoeva, *Chem. Commun.* **2008**, 4637.
- [15] Die ausführlichen Versuchsbeschreibungen und die Bestimmung der absoluten Konfigurationen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [16] M. Loegers, L. E. Overman, G. S. Welmaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9139.