

# Hydrid-Donor-Stärke von 1,4-Dihydropyridinen: ein Vergleich mit $\pi$ -Nucleophilen und Borhydrid-Anionen\*\*

Dorothea Richter und Herbert Mayr\*

Professor Ingo-Peter Lorenz zum 65. Geburtstag gewidmet

Aufgrund ihrer Analogie zu biologischen Reduktionen mit NADH wurden Hydridabstraktionen aus Dihydropyridinen seit langem intensiv studiert.<sup>[1]</sup> In den letzten Jahren wurden Dihydropyridine, insbesondere Hantzsch-Ester, vermehrt in der organischen Synthese eingesetzt, nachdem gefunden wurde, dass sie die optimalen Reduktionsmittel bei organokatalytischen Hydrierungen sind.<sup>[2,3]</sup> Ziel dieser Arbeit war es, die Hydrid-Donor-Stärke von 1,4-Dihydropyridinen zu quantifizieren und mit der Reaktivität anderer Hydrid-Donoren sowie von  $\pi$ -Nucleophilen zu vergleichen, die für Iminium-katalysierte Reaktionen einsetzbar erscheinen.

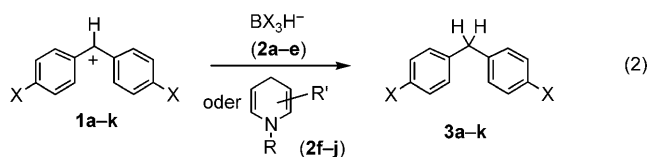
Kürzlich zeigten wir, dass Benzhydrylium-Ionen ( $\text{Ar}_2\text{CH}^+$ ) und strukturell verwandte Chinonmethide als Referenzelektrophile verwendbar sind, um die  $\pi$ -Nucleophilie von Alkenen, Allylsilanen oder Enolethern mit der  $\sigma$ -Nucleophilie von Hydrid-Donoren (z. B. von Organosilanen oder Organostannanen) zu vergleichen.<sup>[4]</sup> Während diese Methodik bereits genutzt wurde, um die Reaktivitäten starker  $\pi$ -Nucleophile (z. B. von Pyrrolen,<sup>[5]</sup> Indolen<sup>[6]</sup> oder Enaminen<sup>[7]</sup>) zu bestimmen, haben wir starke Hydrid-Donoren bislang noch nicht in unsere umfassenden Nucleophilie-Skalen eingegliedert.

Hier berichten wir über die Kinetik der Reaktionen von Dihydropyridinen und Borhydrid-Anionen mit Benzhydrylium-Ionen **1**, deren Elektrophilie  $E$  bekannt ist, um die in Gleichung (1) definierten Nucleophilie-Parameter  $N$  und  $s$  der Hydrid-Donoren **2** zu bestimmen.

$$\lg k(20^\circ\text{C}) = s(N + E) \quad (1)$$

Damit sollte es möglich werden, die Geschwindigkeiten der Hydridübertragungsreaktionen von den Titelverbindungen auf beliebige Hydrid-Akzeptoren mit bekannten Elektrophilie-Parametern  $E$  vorherzusagen.

Produktstudien zeigten, dass die Benzhydryliumtetrafluoroborate (**1a–k**)- $\text{BF}_4$  (Tabelle 1) mit den Borhydriden **2a–e** wie auch mit den Dihydropyridinen **2f–j** quantitativ zu den entsprechenden Diarylmethanen **3a–k** reagierten [Gl. (2)].



**Tabelle 1:** Benzhydrylium-Ionen  $\text{Ar}_2\text{CH}^+$  (**1**) und ihre Elektrophilie-Parameter  $E$ .

$\text{Ar}_2\text{CH}^+$ ( <b>1</b> )	$E^{[a]}$
<b>1a</b> $\text{X} = \text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CF}_3$	–3.14
<b>1b</b> $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	–3.85
<b>1c</b> $\text{X} = \text{NPh}_2$	–4.72
<b>1d</b> $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	–5.53
<b>1e</b> $\text{X} = \text{N}(\text{Ph})\text{CH}_3$	–5.89
<b>1f</b> $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$	–7.02
<b>1g</b> $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_2)_4$	–7.69
<b>1h</b> ( $n=2$ )	–8.22
<b>1i</b> ( $n=1$ )	–8.76
<b>1j</b> ( $n=2$ )	–9.45
<b>1k</b> ( $n=1$ )	–10.04

[a] Elektrophilie-Parameter  $E$  wie in Gleichung (1) definiert (aus Lit. [4]).

[\*] Dipl.-Chem. D. Richter, Prof. Dr. H. Mayr  
Department Chemie und Biochemie  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstraße 5–13 (Haus F), 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-77717  
E-Mail: herbert.mayr@cup.uni-muenchen.de  
Homepage: <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/mayr>

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ma673/21-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung sowie Dr. Gabriele Lang und Dr. Ludwig Schappele für exploratorische Untersuchungen und Dr. Armin R. Ofial für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200804263> zu finden.

Die Umwandlung der blauen Carbokationen **1a–k** in die farblosen Diarylmethane **3a–k** wurde photometrisch unter Einsatz bereits beschriebener Messmethoden<sup>[4a]</sup> verfolgt. Alle kinetischen Untersuchungen wurden mit einem großen Überschuss der Hydrid-Donoren **2a–j** durchgeführt, wodurch Reaktionsbedingungen 1. Ordnung erreicht wurden. In Übereinstimmung mit den Gleichungen (3) und (4) zeigen die Abbildungen in den Hintergrundinformationen, dass die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung ( $k_{\text{obs}}$ ) linear mit den Konzentrationen von **2a–j** ansteigen und vernachlässigbar kleine Achsenabschnitte aufweisen, sodass die

Steigungen dieser Auftragungen den Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung  $k_2$  entsprechen.

$$-d[1]/dt = k_2 [1] [2] = k_{\text{obs}} [1] \quad (3)$$

$$\text{mit } [2] \approx \text{konst.}; k_2 = k_{\text{obs}}/[2] \quad (4)$$

Die meisten Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen wurden bislang in Dichlormethan, Acetonitril oder DMSO als Lösungsmittel studiert.<sup>[4–10]</sup> Da einige der Borhydride in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und MeCN nur wenig löslich waren, bestimmten wir deren Reaktivitäten in DMSO.

Nahezu identische Reaktivitäten von  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$  und  $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$  belegten, dass wir die Reaktionen der freien  $\text{BH}_4^-$ -Ionen beobachteten (Tabelle 2).  $\text{B}(\text{OAc})_3\text{H}^-$  ist ungefähr dreimal und  $\text{BH}_3\text{CN}^-$  ca.  $10^3$ -mal weniger reaktiv als  $\text{BH}_4^-$ . Geringere Reaktivitätsunterschiede dieser Anionen gegenüber Tritylium-Ionen wurden zuvor in wässrigen Lösungen beobachtet:  $[k(\text{BH}_4^-)/k(\text{BH}_3\text{CN}^-)] = 12$  gegenüber Malachitgrün und  $k(\text{BH}_4^-)/k(\text{BH}_3\text{CN}^-) = 144$  gegenüber (4-MeO- $\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_3\text{C}^+$ .<sup>[11]</sup>

**Tabelle 2:** Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung  $k_2$  ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) für die Reaktionen der Borhydride **2a–e** mit den Benzhydrylium-Ionen **1** (DMSO, 20 °C).

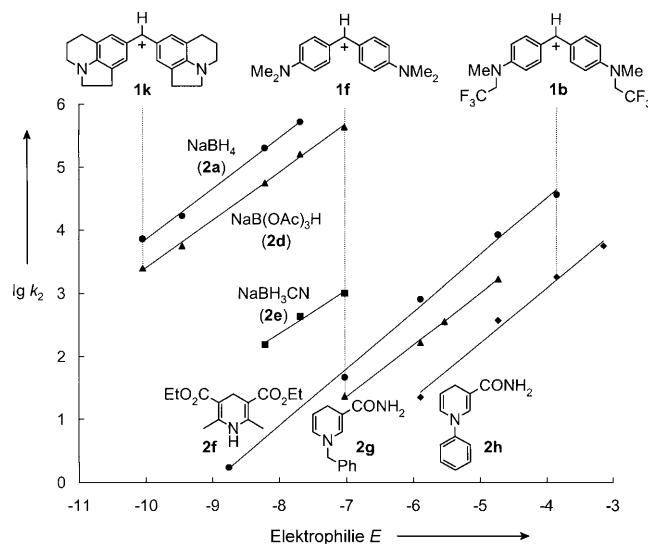
$\text{Ar}_2\text{CH}^+$	$\text{NaBH}_4$ ( <b>2a</b> )	$\text{KBH}_4$ ( <b>2b</b> )	$\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ ( <b>2c</b> )	$\text{NaB}(\text{OAc})_3\text{H}$ ( <b>2d</b> )	$\text{NaBH}_3\text{CN}$ ( <b>2e</b> )
<b>1f</b>				$4.32 \times 10^5$	$9.98 \times 10^2$
<b>1g</b>	$5.24 \times 10^5$	$4.87 \times 10^5$	$5.11 \times 10^5$	$1.61 \times 10^5$	$4.37 \times 10^2$
<b>1h</b>	$2.01 \times 10^5$	$2.27 \times 10^5$	$2.03 \times 10^5$	$5.50 \times 10^4$	$1.53 \times 10^2$
<b>1j</b>	$1.66 \times 10^4$	$1.87 \times 10^4$	$1.85 \times 10^4$	$5.55 \times 10^3$	
<b>1k</b>	$7.17 \times 10^3$	$9.10 \times 10^3$	$7.88 \times 10^3$	$2.52 \times 10^3$	

Die Hydridabstraktionen aus den Dihydropyridinen **2f–j** wurden auf analoge Weise in Dichlormethanolösung bestimmt. Wie Tabelle 3 zeigt, ist der Hantzsch-Ester **2f** im Allgemeinen zwei- bis fünfmal reaktiver als *N*-Benzyl-1,4-dihydronicotinamid (**2g**). Der Austausch der *N*-Benzylgruppe in **2g** gegen eine *N*-Phenylgruppe ( $\rightarrow$ **2h**) verringerte die Reaktivität um einen Faktor von 4 bis 6. Die Einführung von *p*-Methyl ( $\rightarrow$ **2i**) an der *N*-Phenylgruppe beschleunigte die Hydridübertragungen um einen Faktor von 2, während *p*-Methoxy ( $\rightarrow$ **2j**) um einen Faktor von 3 bis 4 aktivierte. Zhu, Cheng und Mitarbeiter beobachteten den gleichen Trend bei Reaktionen von **2h–j** mit *p*-Trifluormethylbenzylidenmalononitril.<sup>[12]</sup>

Solvenseffekte wurden an den Reaktionen des Dihydropyridins **2g** mit **1f** studiert. Die Reaktion war in

Acetonitril ( $k_2 = 88.8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) viermal schneller als in Dichlormethan (Tabelle 3). Steigende Wasseranteile im Acetonitril beschleunigten die Hydridübertragung signifikant: Im 90 % Wasser/10 % Acetonitril-Gemisch verlief die Reaktion achtmal rascher als in 100 % Acetonitril.

Auftragungen von  $\lg k_2$  gegen die Elektrophilie-Parameter *E* der Benzhydrylium-Ionen waren linear (Abbildung 1), was die Anwendbarkeit von Gleichung (1) belegte. Die Steigungen dieser Korrelationen lieferten die Parameter *s*, und die negativen Abszissenabschnitte ergaben die Nucleophilie-Parameter *N* (Tabelle 4).



**Abbildung 1.** Korrelationen von  $\lg k_2$  mit den Elektrophilie-Parametern *E*(1) für die Reaktionen der Hydrid-Donoren **2** mit den Benzhydrylium-Ionen **1** bei 20 °C (Borhydride in DMSO, Dihydropyridine in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Tabelle 3:** Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung  $k_2$  ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) für die Reaktionen der Dihydropyridine **2f–j** mit den Benzhydrylium-Ionen **1**.

$\text{Ar}_2\text{CH}^+$	<b>2f</b>	<b>2g</b>	<b>2h</b>	<b>2i</b>	<b>2j</b>
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$					
<b>1a</b>			$5.48 \times 10^3$		
<b>1b</b>	$3.56 \times 10^4$		$1.82 \times 10^3$	$4.85 \times 10^3$	$5.60 \times 10^3$
<b>1c</b>	$8.43 \times 10^3$	$1.69 \times 10^3$	$3.74 \times 10^2$	$6.72 \times 10^2$	$2.04 \times 10^3$
<b>1d</b>		$3.66 \times 10^2$			$2.75 \times 10^2$
<b>1e</b>	$7.92 \times 10^2$	$1.68 \times 10^2$	$2.22 \times 10^1$	$3.83 \times 10^1$	$9.87 \times 10^1$
<b>1f</b>	$4.68 \times 10^1$	$2.28 \times 10^1$	$6.93 \times 10^{2[\text{b}]}$	5.07	
<b>1g</b>		$2.30 \times 10^2$		(1.1) <sup>[c]</sup>	2.16
<b>1h</b>		$1.44 \times 10^2$			
<b>1i</b>	1.70	$4.97 \times 10^1$			
<b>1j</b>		$1.54 \times 10^1$			
<b>1k</b>		7.73			

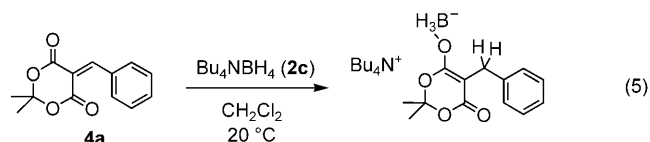
[a] 90W/10AN = Mischung aus 90 % Wasser und 10 % Acetonitril (v/v). [b] Geschwindigkeitskonstanten in weiteren Acetonitril-Wasser-Gemischen:  $360 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  in 80W/20AN,  $165 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  in 67W/33AN,  $87.4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  in 50W/50AN und  $88.8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  in reinem Acetonitril. [c] Mit größerem Fehler behaftete Geschwindigkeitskonstante  $k_2$ , die nicht zur Berechnung von *N* und *s* für **2i** verwendet wurde.

**Tabelle 4:** *N*- und *s*-Parameter der Hydrid-Donoren **2a–j**.

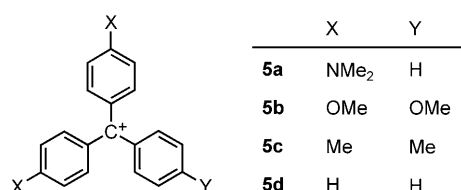
Hydrid-Donor	Solvens	<i>N</i>	<i>s</i>
<b>2a</b>	DMSO	14.74	0.81
<b>2b</b>	DMSO	15.14	0.77
<b>2c</b>	DMSO	14.94	0.79
<b>2d</b>	DMSO	14.45	0.76
<b>2e</b>	DMSO	11.52	0.67
<b>2f</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9.00	0.90
<b>2g</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.67	0.82
	H <sub>2</sub> O/MeCN (9:1, v/v)	11.35	0.66
<b>2h</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7.53	0.87
<b>2i</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7.68	0.95
<b>2j</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.11	0.92

Um die Relevanz der in Tabelle 4 gelisteten *N*- und *s*-Parameter der Hydrid-Donoren **2a–j** für Reaktionen mit anderen Typen von Elektrophilen zu überprüfen, untersuchten wir die Kinetik der Hydridtransferreaktionen von einigen Borhydriden und Dihydropyridinen auf Michael-Akzeptoren und Tritylium-Ionen.

Die Reaktionen von Tetrabutylammoniumborhydrid (**2c**) mit fünf verschiedenen Michael-Akzeptoren [z. B. mit **4a** in Gleichung (5)] verliefen 4- bis 19-mal rascher (siehe Hintergrundinformationen) als nach Gleichung (1) berechnet wird, wenn die *N*- und *s*-Parameter aus Tabelle 4 und die Elektrophilie-Parameter *E* der Michael-Akzeptoren<sup>[8,9]</sup> verwendet werden. Diese Abweichungen sind tolerabel, berücksichtigt man, dass die 3-Parameter-Gleichung (1) einen Reaktivitätsbereich von 10<sup>40</sup> abdeckt und dass die Elektrophilie-Parameter *E* der Michael-Akzeptoren aus Reaktionen mit Carbanionen abgeleitet worden sind.<sup>[8,9]</sup>



Signifikante Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Geschwindigkeitskonstanten traten jedoch bei den Reaktionen der Tritylium-Ionen **5** mit dem Dihydronicotinamid **2g** auf (Tabelle 5).



Während die berechneten Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung  $k_{2,ber}$  für die Reaktionen von **2g** mit **5a–c** innerhalb eines Faktors 3 mit den experimentellen Werten übereinstimmen, die auch zu den von Bunton gefundenen Geschwindigkeitskonstanten bei 25 °C passten,<sup>[11]</sup> wurde für die Reaktion des unsubstituierten Tritylium-Ions **5d** mit **2g** eine Geschwindigkeitskonstante  $k_{2,exp}$  publiziert, die um den Faktor 382 kleiner ist als durch Gleichung (1) berechnet

**Tabelle 5:** Experimentelle ( $k_{2,exp}$ ) und berechnete ( $k_{2,ber}$ ) Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung ( $M^{-1} s^{-1}$ ) der Reaktionen von **2g** mit Tritylium-Ionen **5** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Wasser bei 20 °C.

Nr.	<i>E</i> <sup>[a]</sup>	Solvens	$k_{2,ber}$	$k_{2,exp}$ (diese Arbeit)	$k_{2,exp}$ (25 °C) (Literatur)
1	<b>5a</b> −10.29	H <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	5.0	$1.5 \times 10^1$	$2.7 \times 10^{1[c]}$
2	<b>5b</b> −4.35	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$3.5 \times 10^3$	$2.4 \times 10^3$	
3		H <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	$4.2 \times 10^4$	$1.2 \times 10^5$	$2.1 \times 10^{5[c]}$
4	<b>5c</b> −1.21	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^6$	$6.1 \times 10^5$	
5	<b>5d</b> 0.51	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$3.4 \times 10^7$	$\geq 10^6$	$8.9 \times 10^{4[d]}$

[a] Elektrophilie-Parameter aus Lit. [10]. [b] Geschwindigkeitskonstanten  $k_{2,ber}$  und  $k_{2,exp}$  (diese Arbeit) beziehen sich auf H<sub>2</sub>O/MeCN = 9:1 (v/v). [c] Angaben aus Lit. [11]; wegen der geringen Löslichkeit in reinem Wasser nehmen wir an, dass die Geschwindigkeitskonstanten ebenfalls in Anwesenheit einer geringen Menge eines Cosolvens bestimmt wurden. [d] Angaben aus Lit. [13].

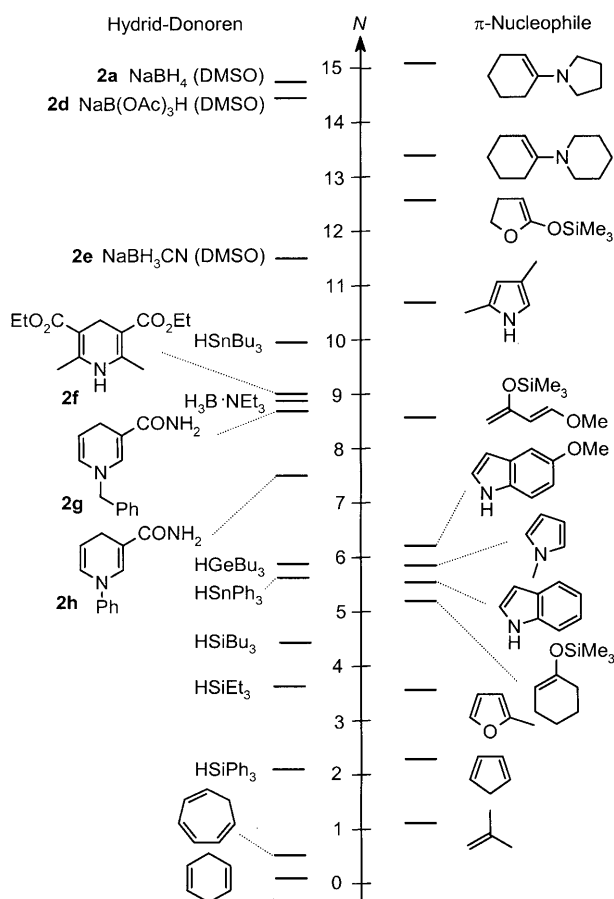
(Eintrag 5 in Tabelle 5).<sup>[13]</sup> Da aus dieser Geschwindigkeitskonstanten Rückschlüsse auf den Mechanismus von Hydrid-Abstraktionen aus NADH-Analoga gezogen wurden,<sup>[14]</sup> haben wir die Hydridübertragung von **2g** auf **5d** noch einmal untersucht. In Übereinstimmung mit der Vorhersage durch Gleichung (1) verlief sie viel rascher als beschrieben. Obgleich wir mit unserer apparativen Ausstattung die Kinetik dieser raschen Reaktion nicht verfolgen konnten, zeigten unsere Messungen eindeutig, dass die früher veröffentlichte Geschwindigkeitskonstante viel zu klein ist.

Mit  $E = -3.72$  für das Tropylium-Ion<sup>[4c]</sup> und den *N*- und *s*-Parametern für die *N*-Phenyl-substituierten Dihydropyridine **2h–j** aus Tabelle 4 lassen sich weiterhin Geschwindigkeitskonstanten für Hydridübertragungen berechnen, die von den von Zhu, Cheng und Mitarbeitern beschriebenen Werten um weniger als den Faktor 2 bis 4 abweichen.<sup>[15]</sup>

Wenden wir uns nun dem Vergleich der Reaktivitäten der Borhydride und Dihydropyridine mit früher charakterisierten Hydridendonoren zu. Abbildung 2 zeigt, dass die Borhydride BH<sub>4</sub><sup>−</sup> und B(OAc)<sub>3</sub>H<sup>−</sup> um ungefähr fünf Größenordnungen reaktiver sind als der Hantzsch-Ester **2f**, der wiederum etwas reaktiver ist als die Dihydronicotinamide **2g** und **2h**. Während Trialkylstannane und der Triethylamin-Boran-Komplex ähnliche Reaktivitäten wie die Dihydropyridine aufweisen, sind Silane und die CH<sub>2</sub>-Gruppen in Cycloheptatrien oder Cyclohexa-1,4-dien deutlich weniger reaktiv.

In detaillierten mechanistischen Studien, bei denen Carbokationen mit verschiedenen Gegenionen eingesetzt wurden, hatten wir früher bereits gezeigt, dass Hydrid-Abstraktionen aus Amin-Boran-Komplexen,<sup>[16]</sup> Trialkyl- und Triarylsilanen<sup>[17]</sup> sowie aus analogen Stannanen und Germanen<sup>[18]</sup> nicht über Einelektronenübertragungsprozesse (SETs) verlaufen, sondern polaren Mechanismen folgen.

Welche Konsequenzen ergeben sich aus diesen Daten für Iminium-katalysierte Reaktionen? Abbildung 2 zeigt, dass Dihydropyridine ähnliche nucleophile Reaktivitäten wie Indole oder Pyrrole aufweisen, die als Nucleophile bei Iminium-aktivierten Friedel-Crafts-Reaktionen eingesetzt wurden.<sup>[3a,j]</sup> Die Nucleophilie-Parameter *N* liefern somit einen Hinweis auf die Eignung von Nucleophilen für Iminium-katalysierte Reaktionen. Einschränkung muss angemerkt werden, dass *N* nicht das einzige Kriterium ist, das es zu be-



**Abbildung 2.** Vergleich der nucleophilen Reaktivitäten  $N$  von Hydrid-Donoren und  $\pi$ -Nucleophilen; in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wenn nicht anders angegeben ( $N$ -Parameter stammen aus Tabelle 4 und Lit. [4–7, 19]).

achten gilt. Obwohl Amin-Borane eine ähnliche Nucleophilie wie Dihydropyridine aufweisen,<sup>[4a,16]</sup> waren unsere Bemühungen, diese in Iminium-katalysierten konjugierten Reduktionen einzusetzen, bislang nicht erfolgreich, weil konkurrierende 1,2-Additionen auftraten. Andererseits lassen die dem  $N$ -Methylpyrrol vergleichbaren  $N$ -Parameter einiger Trialkylsilane erwarten, dass diese Silane auch für Iminium-katalysierte Reduktionen geeignet sind, falls solche Amine als Organokatalysatoren eingesetzt werden, die bei Friedel-Crafts-Reaktionen an  $N$ -Methylpyrrol aktiv waren.

Eingegangen am 28. August 2008,  
veränderte Fassung am 11. November 2008  
Online veröffentlicht am 2. Februar 2009

**Stichwörter:** Iminiumkatalyse ·  
Lineare Freie-Energie-Beziehungen · Nucleophilie ·  
Reaktionskinetik · Reduktionen

- [1] a) U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 1–42; b) T. J. Van Bergen, T. Mulder, R. A. Van der Veen, R. M. Kellogg, *Tetrahedron* **1978**, 34, 2377–2383; c) C. I. F. Watt, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1988**, 24, 57–112; d) J. W. Bunton, *Bioorg. Chem.* **1991**, 19, 456–491; e) X.-Q. Zhu, Y.-C. Liu, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 8980–8981; f) R. Lavilla, *J. Chem. Soc. Perkin*

- Trans. I* **2002**, 1141–1156; g) S. Fukuzumi, O. Inada, T. Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4808–4816; h) X.-Q. Zhu, H.-R. Li, Q. Li, T. Ai, J.-Y. Lu, Y. Yang, J.-P. Cheng, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 871–880; i) R. Lavilla, *Curr. Org. Chem.* **2004**, 8, 715–737; j) J. Gebicki, A. Marcinek, J. Zielonka, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 379–386; k) X.-Q. Zhu, M.-T. Zhang, A. Yu, C.-H. Wang, J.-P. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2501–2516.
- [2] 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. G. Ouellet, J. B. Tuttle, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 32–33; d) S. Mayer, B. List, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4299–4301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4193–4195; e) M. Rueping, A. P. Antonchick, T. Theissmann, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3765–3768; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3683–3686.
- [3] Übersichtsartikel und Bücher: a) G. Lelais, D. W. C. MacMillan, *Aldrichimica Acta* **2006**, 39, 79–87; b) S. J. Connon, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 3407–3417; c) S. You, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 820–827; d) A. Erkkilä, I. Majander, P. M. Pihko, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5416–5470; e) Y.-G. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1357–1366; f) H. Pellissier, *Tetrahedron* **2007**, 63, 9267–9331; g) S. G. Ouellet, A. M. Walji, D. W. C. MacMillan, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1327–1339; h) S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1584–1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1560–1638; i) P. I. Dalko, *Enantioselective Organocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [4] a) H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9500–9512; b) H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 938–957; c) H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 66–77; d) H. Mayr, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 1807–1821; e) H. Mayr, A. R. Ofial, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 584–595.
- [5] T. A. Nigst, M. Westermaier, A. R. Ofial, H. Mayr, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2369–2374.
- [6] S. Lakhdar, M. Westermaier, F. Terrier, R. Goumont, T. Bou-baker, A. R. Ofial, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 9088–9095.
- [7] B. Kempf, N. Hampel, A. R. Ofial, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2209–2218.
- [8] O. Kaumanns, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2738–2745.
- [9] F. Seeliger, S. T. A. Berger, G. Y. Remennikov, K. Polborn, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9170–9180.
- [10] S. Minegishi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 286–295.
- [11] a) C. A. Bunton, S. K. Huang, C. H. Paik, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 1445–1448; b) C. A. Bunton, S. K. Huang, C. H. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6262–6264.
- [12] X.-Q. Zhu, L. Cao, Y. Liu, Y. Yang, J.-Y. Lu, J.-S. Wang, J.-P. Cheng, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3937–3945.
- [13] M. Ishikawa, S. Fukuzumi, T. Goto, T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 3754–3756.
- [14] a) J.-P. Cheng, Y. Lu, X. Zhu, L. Mu, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6108–6114; b) J.-P. Cheng, Y. Lu, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, 10, 577–584; c) Y. Lu, M. Xian, J.-P. Cheng, C. Z. Xia, *Acta Chim. Sin.* **1997**, 55, 1145–1151; d) S. Fukuzumi, Y. Tokuda, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8409–8413.
- [15] X.-Q. Zhu, Y. Liu, B.-J. Zhao, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 370–375.
- [16] M.-A. Funke, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1214–1222.
- [17] H. Mayr, N. Basso, G. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3060–3066.
- [18] H. Mayr, N. Basso, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1103–1105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1046–1048.
- [19] H. Mayr, G. Lang, A. R. Ofial, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4076–4083.