

Laserblitzphotolytische Erzeugung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Iminium-Ionen\*\*

Sami Lakhdar,\* Johannes Ammer und Herbert Mayr\*

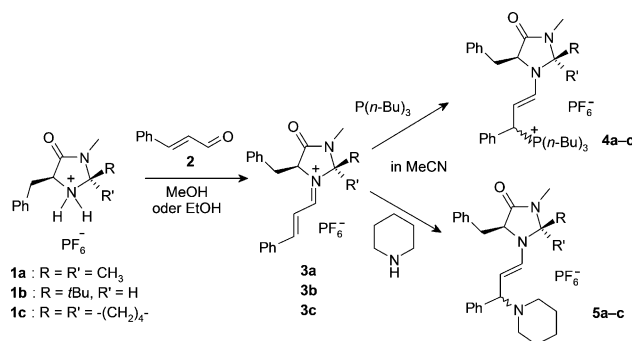
Professor Gerhard Bringmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Iminium-Aktivierung ist zu einer der wichtigsten Methoden in der enantioselektiven Synthese geworden.<sup>[1]</sup> Für die Optimierung und die rationale Planung organokatalytischer Zyklen ist die Kenntnis des Mechanismus dieser Reaktionen äußerst wichtig.<sup>[2]</sup> In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen ungesättigter Iminium-Ionen mit Ketenacetallen,<sup>[2d]</sup> Schwefelyliden<sup>[3]</sup> und Pyrrolen<sup>[4]</sup> durch UV/Vis-Spektroskopie unter Verwendung von konventionellen Spektrometern oder Stopped-Flow-Geräten bestimmt werden können. Beide Methoden erfordern ein Mischen der Reaktanten und sind deshalb auf Reaktionen im Submillisekunden-Zeitbereich nicht anwendbar.

Wir berichten nun über die laserblitzphotolytische In-situ-Erzeugung einiger von Zimtaldehyd und Imidazolidinonen abgeleiteten Iminium-Ionen, die es uns ermöglichte, Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Iminium-Ionen mit starken Nukleophilen zu messen. Dieses Verfahren haben wir zusammen mit früher beschriebenen kinetischen Methoden eingesetzt, um die elektrophilen Reaktivitäten von Iminium-Ionen zu vergleichen, die sich von verschiedenen Imidazolidinonen ableiten.

Die Umsetzung der Imidazolidinonium-Salze **1a–c** mit Zimtaldehyd (**2**) in Methanol oder Ethanol nach Literaturvorschriften<sup>[5,6]</sup> ergab Niederschläge der Iminium-Salze **3a–c** (Schema 1), welche früher bereits durch Röntgenkristallographie untersucht wurden.<sup>[5a,6c]</sup> Beim Auflösen dieser Kristalle in Acetonitril ließen sich mittels NMR-Spektroskopie nur die (*E*)-Isomere von **3a–c** beobachten.<sup>[7]</sup>

Durch Kombination der Iminium-Salze **3a–c** mit einem Äquivalent Tributylphosphin erhielt man die (*E*)-Enaminophosphonium-Salze **4a–c** als Gemisch zweier Diastereomere (2:1 bei **4a** und **4c** sowie 1:1 bei **4b**) (Schema 1). Die selektive Bildung der (*E*)-Enamine **5a–c** (zwei Diastereomere im Verhältnis 1:1) war zu beobachten, als Lösungen von **3a–c** in



Schema 1.

Acetonitril mit einem Überschuss an Piperidin versetzt wurden (Schema 1).<sup>[8]</sup>

Da organokatalytische Prozesse unter Beteiligung von **3a–c** oft hoch enantioselektiv verlaufen,<sup>[9]</sup> müssen wir folgern, dass die niedrigen Stereoselektivitäten der stöchiometrischen Reaktionen mit PBu<sub>3</sub> und Piperidin in Schema 1 auf reversible Addukt-Bildung unter den verwendeten Bedingungen zurückzuführen sind.

Tri-*n*-butylphosphin wurde schon früher als effektive Photo-Abgangsgruppe für die laserblitzphotolytische Erzeugung stabiler Carbokationen beschrieben.<sup>[10]</sup> Bestrahlung von Lösungen der Phosphoniumsalze **4a–c** in Acetonitril mit 7-ns-Laserpulsen der vierten Harmonischen eines Nd/YAG-Lasers (266 nm, 30–60 mJ/Puls) ergab die Iminium-Ionen **3a–c**, welche die gleichen UV/Vis-Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  aufwiesen wie Lösungen der isolierten Iminiumsalze in Acetonitril (Abbildung 1a).

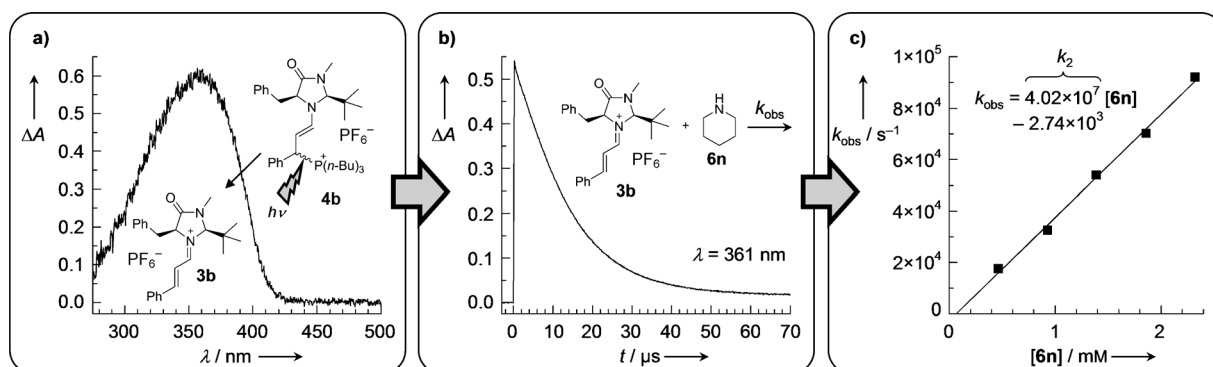
Wurden **3a–c** in Gegenwart von großen Überschüssen der Nukleophile **6j** oder **6l–o** erzeugt, beobachteten wir mono-exponentielle Abfälle ihrer Absorptionen, aus denen die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$  (s<sup>-1</sup>) ermittelt wurden (Abbildung 1b). Auftragungen von  $k_{\text{obs}}$  gegen die Nukleophil-Konzentrationen waren linear (Abbildung 1c) und ergaben die in Tabelle 1 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung  $k_2$  (M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>).

Um den Vergleich der Elektrophilie der von verschiedenen Imidazolidinonen abgeleiteten Iminium-Ionen auf eine breitere experimentelle Basis zu stellen, haben wir auch die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von **3a**, **3b** und **3c** mit schwächeren Nukleophilen bestimmt, wobei konventionelle Spektrometer sowie die Stopped-Flow-Technik eingesetzt wurden. Die Geschwindigkeit der Reaktion von **3a** mit DBU (**6l**) wurde nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt: mit photolytisch erzeugten Iminium-Ionen wie auch mit Lösungen der isolierten Iminium-Salze, wobei sich die Ergebnisse um weniger als 6 % unterschieden. Diese

[\*] Dr. S. Lakhdar, Dipl.-Ing. J. Ammer, Prof. Dr. H. Mayr  
 Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München  
 Butenandtstraße 5–13 (Haus F), 81377 München (Deutschland)  
 E-Mail: sami.lakhdar@cup.uni-muenchen.de  
 herbert.mayr@cup.uni-muenchen.de  
 Homepage: <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/mayr>

[\*\*] Wir danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Forschungsstipendium für S.L.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ma 673/21-3) für ihre Unterstützung dieser Arbeit, Dr. P. Mayer für die Röntgenstrukturbestimmung, Prof. S. Kobayashi für den Aufbau des Laserblitzphotolyse-Messplatzes, Dr. A. R. Ofial und Prof. D. Seebach für hilfreiche Kommentare.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103683> zu finden.



**Abbildung 1.** a) UV/Vis-Spektrum von **3b** unmittelbar nach dem Laserpuls in  $CH_3CN$ . b) Abfall der Absorption von **3b** nach Bestrahlung einer  $1.51 \times 10^{-4}$  M Lösung von **4b** in  $CH_3CN$  in Gegenwart von Piperidin (**6n**;  $1.86 \times 10^{-3}$  M). c) Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung  $k_{obs}$  ( $s^{-1}$ ) gegen die Piperidin-Konzentrationen.

**Tabelle 1:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ( $k_2$ ) für die Reaktionen der Iminium-Ionen **3a–c** mit den Nukleophilen **6a–o** (20 °C, MeCN).

Nukleophil		$N^{[a]}$	$s_N^{[a]}$	$k_2$ ( <b>3a</b> ) [ $M^{-1} s^{-1}$ ]	$k_2$ ( <b>3b</b> ) [ $M^{-1} s^{-1}$ ]	$k_2$ ( <b>3c</b> ) [ $M^{-1} s^{-1}$ ]
Pyrrol	<b>6a</b>	4.63	1.00	$6.8 \times 10^{-4[b]}$	–	–
N-Methylpyrrol	<b>6b</b>	5.85	1.03	$7.2 \times 10^{-3[b]}$	–	–
1-(Trimethylsiloxy)penten	<b>6c</b>	6.57	0.93	–	$5.18 \times 10^{-1}$	$4.28 \times 10^{-2}$
2,5-Dimethylpyrrol	<b>6d</b>	8.01	0.96	$3.6^{[b]}$	$1.34 \times 10^{3[c]}$	–
1,2,5-Trimethylpyrrol	<b>6e</b>	8.69	1.07	$5.3^{[b]}$	–	–
2-(Trimethylsiloxy)-5,6-dihydro-4H-pyran	<b>6f</b>	10.61	0.86	$5.23 \times 10^{2[d]}$	–	–
2,4-Dimethylpyrrol	<b>6g</b>	10.67	0.91	$3.5 \times 10^{3[b]}$	$6.87 \times 10^{4[c]}$	–
Kryptopyrrol	<b>6h</b>	11.63	0.95	$1.3 \times 10^{4[b]}$	$1.33 \times 10^{5[c]}$	$5.20 \times 10^{3[c]}$
2-(Trimethylsiloxy)-4,5-dihydrofuran	<b>6i</b>	12.56	0.70	$1.14 \times 10^{4[b,e]}$	$1.12 \times 10^5$	–
$H_2NCH_2CH_2OH$	<b>6j</b>	14.11	0.71	$7.56 \times 10^5$	$5.27 \times 10^7$	–
$P(Ph)_3$	<b>6k</b>	14.33	0.65	$2.40 \times 10^5$	$9.91 \times 10^5$	$1.53 \times 10^4$
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)	<b>6l</b>	15.29	0.70	$6.81 \times 10^5$	$7.54 \times 10^7$	–
$P(nBu)_3$	<b>6m</b>	15.49	0.69	$3.69 \times 10^5$	$1.96 \times 10^7$	$2.86 \times 10^5$
Piperidin	<b>6n</b>	17.35	0.68	$1.86 \times 10^7$	$4.02 \times 10^7$	$1.51 \times 10^7$
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO)	<b>6o</b>	18.80	0.70	$4.95 \times 10^8$	$5.88 \times 10^8$	$4.86 \times 10^8$

[a] Siehe Lit. [11] für die Herkunft der in  $MeCN$  oder  $CH_2Cl_2$  bestimmten Nukleophilie-Parameter  $N$  und  $s_N$ . [b] Aus Lit. [4]. [c] Diese Geschwindigkeitskonstanten wurden, wie in Lit. [4] beschrieben, in Gegenwart von Kaliumtrifluoracetat (als Base) durch Auftragung von  $1/k_{obs}$  gegen  $1/[Base]$  bestimmt, da der anfängliche C-C-Bindungsknüpfungsschritt reversibel ist. [d] Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung  $k_2$  für die Reaktion von **3a**-OTf mit **6f** in  $CH_2Cl_2$ , aus Lit. [2d]. [e] In  $CH_2Cl_2$ .

Übereinstimmung ist bemerkenswert im Hinblick auf Seebachs Hypothese, dass (*E*)-Iminium-Ionen reaktiver als ihre (*Z*)-Isomere sein könnten.<sup>[6e]</sup> Da wir die Konfiguration der photolytisch erzeugten Iminium-Ionen nicht kennen, folgt aus dem monoexponentiellen Zerfall der photolytisch erzeugten Iminium-Ionen und den gleichen Reaktivitäten der auf verschiedene Weisen erzeugten Iminium-Ionen, dass durch den Photolyseprozess entweder nur die (*E*)-Isomere gebildet werden, oder dass die (*E*)- und (*Z*)-Isomere gleiche Reaktivitäten aufweisen.

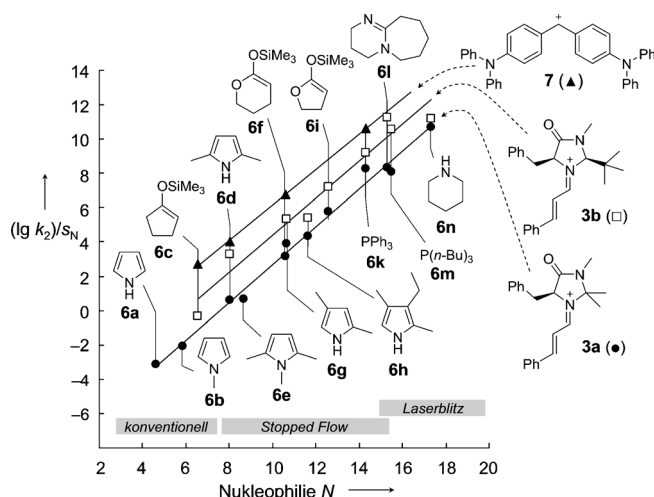
In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, dass die Reaktionen von Carbokationen und Michael-Akzeptoren mit  $\sigma$ -,  $n$ - und  $\pi$ -Nukleophilen Gleichung (1) folgen, in welcher Elektrophile durch  $E$  (Elektrophilie-Parameter) und Nukleophile durch  $N$  (Nukleophilie-Parameter) und  $s_N$  (Nukleophil-spezifischer Sensibilitätsparameter) beschrieben werden.<sup>[12]</sup>

$$\lg k_2 (20^\circ C) = s_N (E + N) \quad (1)$$

Auf diese Weise konnten wir umfassende Elektrophilie- und Nukleophilie-Skalen aufstellen, die mehr als 30 Größenordnungen abdecken.<sup>[13]</sup> Diese Skalen haben breite Anwendung in der Planung polarer organischer Reaktionen gefunden, insbesondere in der Organokatalyse.<sup>[14]</sup>

Abbildung 2, in welcher  $(\lg k_2)/s_N$  gegen die Nukleophilie-Parameter  $N$  aufgetragen ist, zeigt nicht nur die Konsistenz der mit verschiedenen kinetischen Methoden erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, sondern auch, dass die aus Reaktionen mit Benzhydryl-Kationen (z. B. **7**) abgeleiteten  $N$ - und  $s_N$ -Parameter von Nukleophilen<sup>[11,12]</sup> geeignet sind, um die Geschwindigkeiten von Reaktionen dieser Nukleophile mit den Iminium-Ionen **3** vorherzusagen. Daher wurden die Elektrophilie-Parameter  $E$  von **3a–c** durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt, also durch Minimierung von  $\Delta^2 = \sum [\lg k_2 - s_N (N + E)]^2$ , wobei  $k_2$ ,  $N$  und  $s_N$  der Tabelle 1 entnommen wurden.

Außer den Geschwindigkeitskonstanten für DABCO (**6o**), die nahe am Diffusionslimit liegen, blieben lediglich die



**Abbildung 2.** Korrelation von  $(\lg k_2)/s_N$  gegen die Nukleophilie-Parameter  $N$  der Nukleophile **6a–n** für deren Reaktionen mit den Iminium-Ionen **3a** und **3b** und dem Benzhydrylium-Ion **7** (die Korrelation für **3c** wurde der Übersicht halber weggelassen, sie ist auf Seite S25 der Hintergrundinformationen gezeigt).

Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen des Ethanolamins (**6j**) bei diesen Korrelationen unberücksichtigt. Aus unbekanntem Grund sind die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von **6j** mit **3a** und **3b** 11- bzw. 44-mal größer als die mit Gleichung (1) berechneten Werte. Da diese Abweichungen noch im Vertrauensbereich von Gleichung (1) liegen, stellen wir keine Vermutungen über ihre Ursache an.

Die Elektrophilie-Parameter der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Iminium-Ionen **3a–c** in Tabelle 2 zeigen, dass **3b** ungefähr  $10^2$ -mal reaktiver ist als **3a** und **3c**, welche recht ähnliche Elektrophilie aufweisen. Dieser Befund ist im Einklang mit Larsens Beobachtung, dass **1b**-CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>−</sup> in Diels-Alder-Reaktionen des Zimtaldehyds ein aktiverer Katalysator ist als **1a**-CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>−</sup>, obwohl die Gleichgewichtskonzentration des Iminium-Salzes **3b**-CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>−</sup> nur die Hälfte derjenigen von **3a**-CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>−</sup> beträgt.<sup>[15,16]</sup> Die größere Vielfalt an Reaktionen, die mit MacMillans Katalysator der II. Generation **1b**<sup>[17]</sup> zugänglich sind, lässt sich nun eindeutig der wesentlich größeren Elektrophilie des Iminium-Ions **3b** zuordnen.

**Tabelle 2:** Elektrophilie-Parameter  $E$  von **3a–c**.

Elektrophil	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>
$E^{[a]}$	−7.37	−5.52	−7.67

[a] Aus den Daten in Tabelle 1 durch Minimierung des Terms  $\Delta^2 = \sum [\lg k_2 - s_N(N+E)]^2$  bestimmt.

Was ist der Ursprung der hohen Elektrophilie von **3b**? Seebachs strukturelle Untersuchungen von Iminium-Ionen durch Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass sich die benzyliche Phenylgruppe von **3a** vorzugsweise über dem heterocyclischen Ring befindet, während Benzyl im Fall von **3b** über dem Iminium- $\pi$ -System liegt und die Annäherung der Nu-

kleophile von der *Re*-Seite behindert. Eine Röntgenkristallstruktur von **3c** (Hintergrundinformationen, Seite S5) zeigt, dass seine Konformation der von **3a** ähnelt. Während die bevorzugte *Si*-Annäherung bei **3a** und **3c** durch den abschirmenden Effekt einer Methylgruppe oder des Cyclopentan-Rings verlangsamt wird, ist die reaktivere *Si*-Seite von **3b** frei von jeglicher sterischer Hinderung und weist daher eine höhere Elektrophilie auf.

Wir haben somit gezeigt, dass es die laserblitzphotolytische Erzeugung von Iminium-Ionen ermöglicht, unsere kinetischen Untersuchungen über den gesamten denkbaren Reaktivitätsbereich auszudehnen, von den langsamsten bis zu diffusionskontrollierten bimolekularen Reaktionen. Wir haben weiterhin die ersten quantitativen Daten zur außerordentlich hohen Elektrophilie der von MacMillans Katalysator der II. Generation abgeleiteten Iminium-Ionen ermittelt und schließlich die Eignung der Benzhydrylium-basierten Nukleophilie-Parameter  $N$  und  $s_N$  zur Auslotung der Möglichkeiten und Grenzen von Iminium-aktivierten Reaktionen demonstriert.

Eingegangen am 30. Mai 2011

Online veröffentlicht am 5. September 2011

**Stichwörter:** Elektrophilie ·

Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehungen · Organokatalyse ·

Reaktionskinetik · Reaktive Zwischenstufen

- [1] a) P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5248–5286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5138–5175; b) A. Berkessel, H. Gröger, *Asymmetric Organocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; c) A. M. Walji, D. W. C. MacMillan, *Synlett* **2007**, 1477–1489; d) D. W. C. MacMillan, *Nature* **2008**, *455*, 304–308; e) A. Dondoni, A. Massi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4716–4739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4638–4660; f) P. Melchiorre, M. Marigo, A. Carlone, G. Bartoli, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6232–6265; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6138–6171; g) S. Bertelsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2178–2189; h) M. Nielsen, D. Worgull, T. Zweifel, B. Gschwend, S. Bertelsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 632–649.
- [2] a) R. Gordillo, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3543–3553; b) P. Dinér, M. Nielsen, M. Marigo, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2029–2033; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1983–1987; c) G. Evans, T. J. K. Gibbs, R. L. Jenkins, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. A. Platts, N. C. O. Tomkinson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2862–2865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2820–2823; d) S. Lakhdar, T. Tokuyasu, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8851–8854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8723–8726; e) S. Lakhdar, A. R. Ofial, H. Mayr, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 886–892.
- [3] S. Lakhdar, R. Appel, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5134–5137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5034–5037.
- [4] S. Lakhdar, H. Mayr, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1866–1868.
- [5] a) J. B. Brazier, G. Evans, T. J. K. Gibbs, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. A. Platts, N. C. O. Tomkinson, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 133–136; b) J. B. Brazier, K. M. Jones, J. A. Platts, N. C. O. Tomkinson, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1651–1654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1613–1616.
- [6] Für umfassende Studien zur Isolierung und zu Röntgenstrukturen von Imidazolidinon-abgeleiteten Iminium-Salzen siehe: a) D. Seebach, U. Großelj, D. M. Badine, W. B. Schweizer, A. K. Beck, *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 1999–2034; b) U. Großelj, D.

- Seebach, D. M. Badine, W. B. Schweizer, A. K. Beck, I. Krossing, P. Klose, Y. Hayashi, T. Uchimar, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 1225–1259; c) U. Großel, W. B. Schweizer, M.-O. Ebert, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 1–13; d) D. Seebach, U. Großel, W. B. Schweizer, S. Grimme, C. Mück-Lichtenfeld, *Helv. Chim. Acta* **2010**, *93*, 1–16; e) D. Seebach, R. Gilmour, U. Großel, G. Deniau, C. Sparr, M.-O. Ebert, A. K. Beck, L. B. McCusker, D. Šišak, T. Uchimar, *Helv. Chim. Acta* **2010**, *93*, 603–634; f) C. Sparr, R. Gilmour, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6670–6673; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6520–6523; g) für die Röntgenstruktur von **3c** siehe Seite S5 der Hintergrundinformationen. CCDC 827498 (**3c**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [7] Während die Anwesenheit von (*Z*)-Isomeren in den Lösungen von **3b,c** nicht nachgewiesen werden konnte, könnte ein kleiner, nicht-integrierbarer Peak bei  $\delta = 8.5$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3a** dem (*Z*)-Isomer zugeordnet werden. Die von Seebach (Lit. [6e]) während der Bildung von **3b** aus **1b** und **2** beobachtete (*E/Z*)-Isomerisierung von **3b** wurde unter unseren Bedingungen nicht festgestellt.
- [8] Zur NMR-Charakterisierung von chiralen Enaminen siehe: a) T. J. Peelen, Y. Chi, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11598–11599; b) M. B. Schmid, K. Zeitler, R. M. Gschwind, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5117–5123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4997–5003; c) M. B. Schmid, K. Zeitler, R. M. Gschwind, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3005–3015; d) M. B. Schmid, K. Zeitler, R. M. Gschwind, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7065–7074; e) K. Patora-Komisarska, M. Benohoud, H. Ishikawa, D. Seebach, Y. Hayashi, *Helv. Chim. Acta* **2011**, *94*, 719–745.
- [9] a) K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243–4244; b) N. A. Paras, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4370–4371; c) A. B. Northrup, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2458–2460; d) J. F. Austin, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1172–1173; e) N. A. Paras, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7894–7895; f) S. P. Brown, N. C. Goodwin, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1192–1194; g) S. G. Ouellet, J. B. Tuttle, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 32–33; h) Y. K. Chen, M. Yoshida, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9328–9329; i) J. B. Tuttle, S. G. Ouellet, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12662–12663; j) G. Lelais, D. W. C. MacMillan, *Aldrichimica Acta* **2006**, *39*, 79–87.
- [10] Zur Photo-Heterolyse von quartären Phosphoniumsalzen siehe: a) E. O. Alonso, L. Johnston, J. C. Scaiano, V. G. Toscano, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1270–1271; b) E. O. Alonso, L. J. Johnston, J. C. Scaiano, V. G. Toscano, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 1784–1794; c) C. Imrie, T. A. Modro, E. R. Rohwer, C. C. P. Wagener, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5643–5649; d) C. Imrie, T. A. Modro, C. C. P. Wagener, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1379–1382; e) L. Shi, M. Horn, S. Kobayashi, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8533–8541; f) J. Ammer, H. Mayr, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1719–1723; zur Erzeugung von Benzhydryl-Kationen aus Tri-*n*-butylphosphonium-tetrafluoroboraten siehe: g) T. Kanzian, S. Lakhdar, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9717–9720; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9526–9529; h) N. Streidl, R. Branzan, H. Mayr, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4205–4210; i) M. Baidya, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4796–4805.
- [11] Nukleophilie-Parameter *N* und *s<sub>N</sub>* a) für **6d**, **6e**, **6g** und **6h**: T. A. Nigst, M. Westermaier, A. R. Ofial, H. Mayr, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2369–2374; b) für **6a–6c**, **6f** und **6i**: 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; c) für **6j** und **6n**: T. Kanzian, T. A. Nigst, A. Maier, S. Pichl, H. Mayr, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6379–6385; d) für **6k** und **6m**: B. Kempf, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 917–927; e) für **6l**: M. Baidya, H. Mayr, *Chem. Commun.* **2008**, 1792–1794; f) für **6o**: M. Baidya, S. Kobayashi, F. Brotzel, U. Schmidhammer, E. Riedle, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6288–6292; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6176–6179.
- [12] a) H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957; b) H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 66–77; c) H. Mayr, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1807–1821; d) H. Mayr, A. R. Ofial, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 584–595.
- [13] Der gesamte publizierte Datensatz an Nukleophilie- und Elektrophilie-Parametern ist zugänglich unter: <http://www.cup-lmu.de/oc/mayr/DBintro.html>.
- [14] Für ausgewählte Beispiele zur Verwendung von Gleichung (1) in der Organokatalyse siehe: a) P. G. Cozzi, F. Benfatti, L. Zoli, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1339–1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1313–1316; b) F. Benfatti, E. Benedetto, P. G. Cozzi, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2047–2052; c) M. G. Capdevila, F. Benfatti, L. Zoli, M. Stenta, P. G. Cozzi, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11237–11241; d) L. Zhang, L. Cui, X. Li, J. Li, S. Luo, J.-P. Cheng, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2045–2049; e) A. R. Brown, W.-H. Kuo, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9286–9288; f) G. Bergonzini, S. Vera, P. Melchiorre, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9879–9882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9685–9688.
- [15] C. H.-M. Larsen, Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, **2005**, S. 41–42. Wir danken Professor D. W. C. MacMillan dafür, dass er uns auf diese Arbeit hingewiesen hat.
- [16] Ein quantitativer Vergleich der Brutto-Geschwindigkeiten von Imidazolidinon- und Diarylprolinolether-katalysierten Reaktionen wurde kürzlich veröffentlicht: J. B. Brazier, G. P. Hopkins, M. Jirari, S. Mutter, R. Pommereuil, L. Samulis, J. A. Platts, N. C. O. Tomkinson, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2783–2785.
- [17] (2*S*,5*S*)-5-Benzyl-2-*tert*-butyl-3-methyl-imidazolidin-4-on (**1b**) wurde erstmals beschrieben in: R. Naef, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 135–143.