



Stereoselektive metallfreie Oxyaminierungen mit chiralen hypervalenten Iodreagentien**

Umar Farid und Thomas Wirth*

Hypervalente Iodreagentien werden oft verwendet und in vielen Bereichen der Synthese eingesetzt.^[1,2] Sie werden als umweltverträgliche, milde sowie hoch selektive Oxidationsmittel geschätzt, da sie Toxizitätsprobleme oder den Einsatz komplizierter Liganden in vielen Übergangsmetallbasierten Systemen vermeiden. Ebenfalls können sie als elektrophile Reagenzien zur Funktionalisierung von Alkenen über Halolactonisierungen^[3] oder Dioxytosylierungen,^[4] für die oxidative Desaromatisierung von Phenolen^[5] sowie in der α -Funktionalisierung von Ketonen verwendet werden.^[6,7] In diesem Zusammenhang hat sich in neuerer Zeit der Einsatz chiraler hypervalenter Iodreagentien in der asymmetrischen Synthese als ein interessantes Forschungsgebiet aufgetan.^[8] Die katalytische Verwendung von Iodverbindungen in der Synthese wurde ebenfalls kürzlich entwickelt.^[9] Wir haben über den ersten katalytischen Einsatz enantiomerenreiner Iodarene in asymmetrischen Reaktionen berichtet,^[10] was die Möglichkeit des Einsatzes einer ganzen Bandbreite solcher Verbindungen mit verschiedenen Strukturen eröffnet.^[11]

Die 1,2-Difunktionalisierung von Alkenen ist eine sehr wichtige Transformation, deren Bedeutung sich beispielsweise im Vorkommen der 1,2-Aminoalkohol-Einheit in zahlreichen biologisch aktiven Verbindungen, in Naturstoffen sowie in chiralen Reagenzien für die stereoselektive Synthese widerspiegelt. Übergangsmetallkatalysierte oxidative Aminierungen von Alkenen sind etablierte Methoden zum Aufbau neuer Kohlenstoff-Stickstoff- und Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen.^[12] Ein effizientes Verfahren ist die von Sharpless et al. schon früh entwickelte, auf Osmium basierende katalytische Aminohydroxylierung.^[13] Auch andere Metallkatalysatoren, wie Palladium- und Platinkomplexe, sind für intramolekulare Aminierungen eingesetzt worden.^[14] Difunktionelle Nukleophile können mit hypervalenten Iodverbindungen in Additionsreaktionen mit Alkenen geeignete Bausteine liefern, wie die Aminohydroxylierung von Alkenen zeigt.^[15]

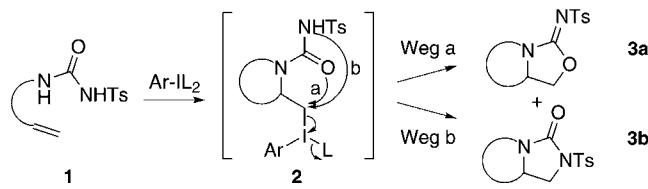
[*] U. Farid, Prof. Dr. T. Wirth

School of Chemistry, Cardiff University
Park Place, Main Building, Cardiff CF10 3AT (Großbritannien)
E-Mail: wirth@cf.ac.uk
Homepage: <http://www.cf.ac.uk/chemy/wirth>

[**] Wir danken Dr. Benson Kariuki (Universität Cardiff) für die Röntgenstrukturanalyse von **8**, Grégoire Bonnamain (Universität Nantes, Frankreich) und Pierre-Henri Belin (ESCOM, Frankreich) für die Synthese von Startmaterialien und dem EPSRC National Mass Spectrometry Service Centre, Swansea, für massenspektrometrische Analysen. Wir danken „The Charles Wallace Pakistan Trust“ (U.F.) und der Universität Cardiff für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107703> zu finden.

Wir beschreiben hier die erste effiziente stereoselektive Oxyaminierung mit chiralen hypervalenten Iodverbindungen. In diesen Reaktionen haben wir sulfonylsubstituierte homoallylische Harnstoffderivate des Typs **1** untersucht. Nach der Aktivierung der Doppelbindung mit dem hypervalenten Iodreagens reagiert das erste Nukleophil zum Intermediat **2**. Die hypervalente Iodeinheit ist nun an einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom angeknüpft und damit eine exzellente Abgangsgruppe und um mehrere Größenordnungen reaktiver als Triflat oder Tosylat.^[16] Die nachfolgende Substitution führt dann direkt zu bicyclischen Verbindungen **3**. Es wurde bereits gezeigt, dass derartige Cyclisierungen, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, entweder zu den Isoharnstoffen **3a** oder zu den Diaminierungsprodukten **3b** führen können (Schema 1).^[15c,17]



Schema 1. Synthese von Isoharnstoffen **3a** (Weg a) oder von cyclischen Harnstoffen **3b** (Weg b) durch Cyclisierung von Harnstoff-Di-nukleophilen mit Alkenen durch hypervalente Iodreagentien (Ar-IL₂).

Erste Cyclisierungen des Startmaterials **4** wurden unter veränderten Literaturbedingungen durchgeführt.^[15c] [Bis(trifluoracetoxy)iod]benzol lieferte die Reaktionsprodukte **5a** und **5b** in geringen Ausbeuten in einer sehr langsamen Reaktion (Tabelle 1, Nr. 1). Auch der Zusatz von katalytischen Mengen an Diphenyldiselenid, einem erfolgreichen Katalysator in einer Serie anderer Cyclisierungs-Eliminierungs-Sequenzen,^[18] führte aufgrund immer noch langer Reaktionszeiten nicht zu einer wesentlichen Verbesserung (Nr. 2). Wie NMR-Untersuchungen ergeben haben (siehe die Hintergrundinformationen), erzeugt der Zusatz von *tert*-Butyl-dimethylsilyl triflat (TBDMsOTf, Nr. 3 und 4) zu (Di-acetoxyiod)benzol *in situ* das wesentlich reaktivere PhI-(OTf)₂.^[19] Dieses Reagens führt in einer wesentlich rascheren Reaktion zu einem Gemisch aus **5a** und **5b** (im Verhältnis von etwa 2:1) mit verbesserter Gesamtausbeute von 72% (Nr. 4).

Hypervalente Iodverbindungen auf Milchsäurebasis wurden von Fujita et al. synthetisiert,^[20] das Reagens **6a** wurde erstmals von Ishihara et al. für enantioselektive Spironolactonisierungen verwendet.^[21] Da die Produkte **5a** und **5b** stereogene Zentren enthalten, wurde das Substrat **4** mit ver-

Tabelle 1: Verschiedene hypervalente Iodreagentien für die Cyclisierung von **4**.

Nr.	Reagentien	Lösungsmittel, Bedingungen	Ausb. [%] 5a	Ausb. [%] 5b
1	PhI(OCOCF ₃) ₂	CH ₂ Cl ₂ , RT, 120 h	26	28
2	PhI(OCOCF ₃) ₂ , 5 Mol-% (PhSe) ₂	CH ₂ Cl ₂ , RT, 72 h	62	6
3	PhI(OAc) ₂ , TBDMsOTf	CH ₂ Cl ₂ , -78 bis RT, 8 h	48	20
4	PhI(OCOCF ₃) ₂ , TBDMsOTf	CH ₂ Cl ₂ , -78 bis RT, 3 h	50	22

schiedenen chiralen hypervalenten Iodreagentien **6** cyclisiert (Abbildung 1). Alle Reagentien **6** lieferten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ausschließlich den Isoharnstoff **5a**, die Bildung des cyclischen Harnstoffs **5b** wurde nicht beobachtet.

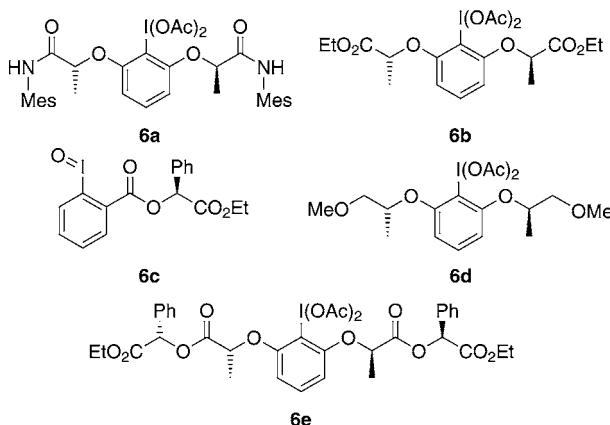


Abbildung 1: Enantiomerenreine hypervalente Iodverbindungen **6** basierend auf Milch- und Mandelsäure.

Zur Aktivierung wurden die hypervalenten Iodreagentien **6** mit verschiedenen Säuren kombiniert (Tabelle 2, Nr. 1–3). Die höchsten Selektivitäten wurden mit Trimethylsilyltriflat (TMSOTf) erzielt; dies führte zum Reaktionsprodukt **5a** mit einem Enantiomerenüberschuss von 61 % ee (Nr. 3).^[22] Etwas höhere Reaktionstemperaturen (Nr. 4) sowie andere Lösungsmittel (Nr. 5 und 6) führten zu geringeren Selektivitäten. Die hypervalenten Iodverbindungen **6b** und **6d**, ebenfalls unter Verwendung von Milchsäure synthetisiert, waren weniger effizient in der stereoselektiven Cyclisierung von **4** (Tabelle 2, Nr. 7 und 8). In diesen Experimenten wurden stöchiometrische Mengen des hypervalenten Iodreagenzes **6** eingesetzt. Etwa 80–85 % der reduzierten Iodarens werden ohne Verlust der optischen Aktivität nach der Reaktion zurückgewonnen und können nach Oxidation wieder eingesetzt werden. Frühere Ergebnisse unserer Forschungen mit Se-

Tabelle 2: Bedingungen für die stereoselektive Cyclisierung zu **5a**.

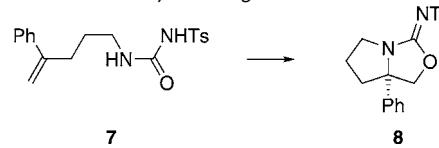
Nr.	Reagentien ^[a]	Lösungsmittel	Ausb. [%]	ee [%]
1	6a , TBDMsOTf	CH ₂ Cl ₂	50	40
2	6a , TfOH	CH ₂ Cl ₂	58	40
3	6a , TMSOTf	CH ₂ Cl ₂	48	61
4	6a , TMSOTf	CH ₂ Cl ₂	61	57 ^[b]
5	6a , TMSOTf	Toluol	0	—
6	6a , TMSOTf	THF	34	10
7	6b , TMSOTf	CH ₂ Cl ₂	30	12
8	6d , TMSOTf	CH ₂ Cl ₂	50	0

[a] Reaktionstemperatur -78 °C, Reaktionszeit 14 h. [b] Reaktionstemperatur -78 °C bis RT.

lenelektronenphilen zeigten, dass mit Styrolderivaten in Cyclisierungen hohe Selektivitäten erreicht werden können.^[23] Wir haben daher die Verbindung **7** synthetisiert und ihre stereoselektive Cyclisierung zum Isoharnstoff **8** mit einem quartären stereogenen Zentrum untersucht.

Alle in Abbildung 1 gezeigten chiralen hypervalenten Iodverbindingen **6** wurden für die Cyclisierung von **7** eingesetzt (Tabelle 3, Nr. 1–5). Die höchste Selektivität ergab das Reagens **6a**, vermutlich dank seiner Fähigkeit zur Koordination des Amidstickstoffatoms mit dem Iodzentrum.^[21] Auch das Reagens **6e** mit Milch- und Mandelsäureeinheiten führte

Tabelle 3: Stereoselektive Cyclisierung von **7** zum Isoharnstoffderivat **8**.



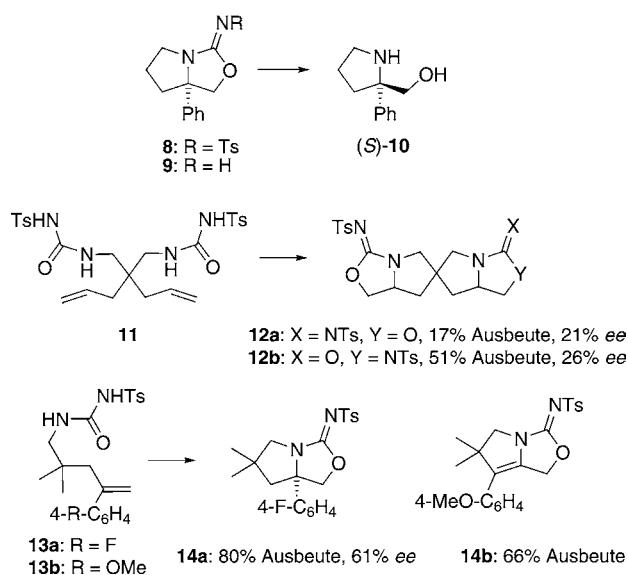
Nr.	Reagentien ^[a]	Lösungsmittel	Ausb. [%]	ee [%] ^[b]
1	6a , 1.5 Äquiv. TMSOTf	CH ₂ Cl ₂	40	78
2	6b , 1.5 Äquiv. TMSOTf	CH ₂ Cl ₂	35	69
3	6c , 1.5 Äquiv. TMSOTf	CH ₂ Cl ₂	34	50
4	6d , 1.5 Äquiv. TMSOTf	CH ₂ Cl ₂	20	50
5	6e , 1.5 Äquiv. TMSOTf	CH ₂ Cl ₂	40	75
6	6a , 1.5 Äquiv. TMSOTf	CH ₂ Cl ₂ /CF ₃ CH ₂ OH (1:1)	43	81
7 ^[c,d]	6a , 2 Äquiv. TMSOTf	CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O (3:1)	48	88
8 ^[c]	6a , 2 Äquiv. TMSOTf, 0.5 Äquiv. TsNH ₂	CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O (1:3)	76	90
9 ^[c,e]	6a , 2 Äquiv. TMSOTf, 0.5 Äquiv. TsNH ₂	CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O (1:3)	60–71	92–96
10 ^[c,e,f]	6a , 3 Äquiv. TMSOTf, 0.5 Äquiv. TsNH ₂	CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O (1:3)	—	> 99

[a] Reaktionstemperatur -78 °C, Reaktionszeit 14–18 h. [b] Hauptenantomer hat S-Konfiguration. [c] Reaktionszeit 3 h. [d] Reaktionstemperatur -100 °C. [e] Zugabe von **7** nach der Reaktion von **6a** mit TMSOTf. [f] Reaktion im analytischen Maßstab.

zu guten Selektivitäten im Produkt **8** (Nr. 5). Der Zusatz von Trifluorethanol – einem Additiv, das die Reaktionen hypervalenter Iodverbindungen erwiesenmaßen beeinflussen kann^[24] – zeigte hier keinen Effekt (Nr. 6). Der Einsatz anderer Lösungsmittelgemische erhöhte die Selektivität und die Ausbeute. Experimente mit Verbindung **7**, welche aufgrund des Synthesewegs geringe Mengen an *para*-Toluolsulfonamid (TsNH_2) enthielt, führten zu inkonsistenten Ergebnissen. Der Zusatz von TsNH_2 zum Reagens **6a** mit einem Überschuss an TMSOTf führte zu reproduzierbaren Resultaten und zu synthetisch sehr attraktiven Selektivitäten, besonders wenn **6a** zuerst mit TMSOTf reagierte (Nr. 9 und 10).

Aufgrund von Signalverbreiterung und Zersetzung oberhalb -40°C konnte die Struktur etwaiger aus **6a** beim Zusatz von TMSOTf und TsNH_2 gebildeter Intermediate nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden. Verbindung **8** wurde enantiomerenrein ($>99\% \text{ ee}$) im kleinen Maßstab erhalten (Tabelle 3, Nr. 10), Reaktionen im etwas größeren Maßstab führten zu etwas geringeren Selektivitäten (Nr. 9). Die absolute Konfiguration des Hauptenantiomers von **8** ist *S*, wie durch die anomale Dispersionsstreuung der Röntgenstrukturanalyse gefunden wurde,^[25] der verbesserte Flack-Parameter^[26] beträgt 0.11(11). Dies gestattete die schnelle Synthese von (*S*)-2-Phenylprolinol [(*S*)-**10**] durch Säurespaltung der tosylierten Verbindung **8** zum Isoharnstoff **9**, gefolgt von basischer Spaltung zum Aminoalkohol **10**.^[15c] Aufgrund des vierfach substituierten Kohlenstoffatoms in **8** schlugen alle einstufigen Entschüttungsversuche fehl. Trotz der Bedeutung von Prolinkatalysatoren in der Organokatalyse wurde **10** bisher noch nicht enantiomerenrein hergestellt, da α -Arylprolinederivate sehr schwierig in optisch reiner Form zugänglich sind.^[27]

Diese Methode wurde dann bei der Umsetzung der Substrate **11** und **13** eingesetzt. Dies zeigt, dass auch andere Verbindungen mit guten Enantioselektivitäten zugänglich sind (Schema 2). Die Produkte **12a** und **12b** werden, wie



Schema 2. Anwendung der Oxyaminierung von Alkenen durch hypervalente Iodverbindungen in der Synthese von (*S*)-2-Phenylprolinol **10** und anderen Oxyaminierungen.

durch die NMR-Spektren belegt ist, als einzelne Diastereomere erzeugt, allerdings mit geringen Selektivitäten. Elektronenziehende Substituenten an der Aryleinheit in **13a** ($R = F$) führten zu dem erwarteten aminoxygenierten Produkt **14a**, wobei das elektronenreiche Derivat **13b** nach der Cyclisierung eine weitere Oxidation und Umlagerung erfährt, möglicherweise durch eine Reaktion zwischen dem hypervalenten Iodreagens und der methoxysubstituierten Aryleinheit.

Neben den oben gezeigten N-tosylierten Harnstoffderivaten wurden Substrate mit anderen Substituenten auf dem Stickstoffatom untersucht. Die Cyclisierung des Tosylamids **15** resultierte in der Bildung achiraler sechsgliedriger Ringsysteme unter Eliminierung. Es wurde festgestellt, dass die Richtung der Eliminierung abhängig von der verwendeten Lewis-Säure ist (Tabelle 4, Nr. 1 und 2): Der Zusatz von TBDMsOTf führte zum Eliminierungsprodukt **16**, wohingegen mit $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ das Enamin **17** isoliert wurde. Die Cyclisierung von Tosylamid **18** resultierte ebenfalls in einem 6-*endo*-Cyclisierungsprodukt mit Addition von Acetat als externem Nukleophil. Der Einsatz von **6a** als chiralem Reagens

Tabelle 4: Andere Substrate in stereoselektiven Cyclisierungen mit **6a** und TMSOTf.

Nr.	Substrat	Produkt	Ausb. [%]	ee [%] ^[b]
1			48 ^[a]	–
2			42 ^[b]	–
3			54	27
4			31 ^[c]	0
5			15 ^[d]	42
6			45	39
7			30	79

[a] PhI(OAc)_2 , TBDMsOTf, AcOH. [b] PhI(OAc)_2 , $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$, AcOH.

[c] PhI(OAc)_2 , TMSOTf. [d] Lösungsmittel: CH_3CN ; in CH_2Cl_2 erfolgte keine Reaktion.

führte zu dem Produkt **19** mit nur 27% ee (Nr. 3). Ähnliche goldkatalysierte Reaktionen wurden bereits beschrieben.^[28] Die Variation des Tosylsubstituenten der Harnstoffeinheit führt zu einer veränderten Nukleophilie des Stickstoffzentrums. Ein Phenyl- (Nr. 4 und 5) oder Trifluormethylphenyl-substituent (Nr. 6 und 7) resultiert in Startverbindungen mit geringerer Reaktivität und folglich in geringeren Cyclisierungsausbeuten. Auch müssen die verwendeten Lösungsmittel angepasst werden, um die Löslichkeit der Startmaterialien sicherzustellen. Verbindung **20** reagierte mit PhI(OTf)₂ als achiralem Reagens zum erwarteten Isoharnstoffderivat **21**, mit dem chiralen Reagens **6a** hingegen zu dem cyclischen Harnstoff **22** als Produkt einer Diaminierung. Gute Enantioselektivität (79% ee) wurde im Produkt **26** beobachtet (Nr. 7), dessen absolute Konfiguration in Analogie zu den obigen Resultaten zugewiesen wurde.

Die Addition von Stickstoffnukleophilen an Alkene unter Verwendung hypervalenter Iodreagentien ist bekannt, und wir haben Aziridinierungen bereits detailliert untersucht. Dabei waren jedoch immer stöchiometrische Mengen der Reagentien notwendig.^[29] Die Voraussetzung für katalytische Reaktionen ist ein Oxidationsmittel, welches das Iodaren in die entsprechende Iod(III)-Verbindung überführt, aber nicht das Alken direkt oxidiert. Wir sind immer noch auf der Suche nach einem derartigen Oxidationsmittel für die hier beschriebene Aminohydroxylierung, das dann eine katalytische, asymmetrische und metallfreie Aminohydroxylierung gestatten würde.

Diese Ergebnisse demonstrieren das große Potenzial chiraler hypervalenter Iodverbindungen in Oxyaminierungen als Alternative zum Einsatz von Metallverbindungen. Die hier vorgestellten Reaktionen eröffnen außerdem einen schnellen Zugang zu ungewöhnlichen Aminosäurederivaten.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Cyclisierungen: Zu einer Lösung des Alkens (1 Äquiv.) und der hypervalenten Iodverbindung **6** (1.2 Äquiv.) im Lösungsmittel/Lösungsmittelgemisch (2 mL/0.1 mmol Alken) bei -78°C wurde TMSOTf langsam zugegeben. Das Trockeneis-Aceton-Kühlbad wurde entfernt, und das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe gesättigter wässriger NaHCO₃ (2 mL/0.1 mmol Alken) und Phasentrennung aufgearbeitet. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (2 × 5 mL/0.1 mmol Alken) extrahiert und mit der organischen Phase vereinigt, mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt. Das Produktgemisch wurde durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt (Ethylacetat/Hexan 3:5). Die Produktausbeuten sind den Tabellen 1–4 und Schema 2 zu entnehmen. Typischerweise wurden außerdem 80–85% des reduzierten Iodarens ohne Verlust der optischen Aktivität isoliert.

Eingegangen am 1. November 2011
Online veröffentlicht am 25. Januar 2012

Stichwörter: Aminoalkohole · Aminohydroxylierungen · Cyclisierungen · Hypervalente Iodverbindungen · Stereoselektive Synthesen

- [1] a) V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299–5358; b) T. Wirth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3722–3731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3656–3665; c) R. M. Moriarty, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2893–2903; d) T. Wirth, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *224*.
- [2] a) T. Wirth, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2893–2895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2812–2814; b) T. Wirth in *Organic Synthesis Highlights V*, (Hrsg.: H.-G. Schmalz, T. Wirth), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 144–150; c) U. Ladziata, V. V. Zhdankin, *Synlett* **2007**, 527–537.
- [3] D. C. Braddock, G. Cansell, S. A. Hermitage, *Chem. Commun.* **2006**, 2483–2485.
- [4] L. Rebrovic, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2462–2472.
- [5] a) Y. Tamura, T. Yakura, J. Haruta, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3927–3930; b) L. Pouységú, D. Deffieux, S. Quideau, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2235–2261; c) H. Liang, M. A. Ciufolini, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13262–13270.
- [6] G. F. Koser, A. G. Relenyi, A. N. Kalos, L. Rebrovic, R. H. Wettach, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2487–2489.
- [7] a) S. M. Altermann, R. D. Richardson, T. K. Page, R. K. Schmidt, E. Holland, U. Mohammed, S. M. Paradine, A. N. French, C. Richter, A. M. Bahar, B. Witulski, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5315–5328; b) A. A. Shah, Z. A. Khan, N. Choudhary, C. Löhöller, S. Schäfer, G. P. L. Marie, U. Farooq, B. Witulski, T. Wirth, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3578–3581.
- [8] a) M. Ngatimin, D. W. Lupton, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 653–658; b) nach der Einreichung dieses Manuskriptes wurde ein Highlight zu chiralen hypervalenten Iodverbindungen publiziert: H. Liang, M. A. Ciufolini, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12051–12053; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11849–11851.
- [9] a) H. Tohma, Y. Kita, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 111–124; b) R. D. Richardson, T. Wirth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4510–4512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4402–4404.
- [10] R. D. Richardson, T. K. Page, S. Altermann, S. M. Paradine, A. N. French, T. Wirth, *Synlett* **2007**, 538–542.
- [11] T. Dohi, A. Maruyama, N. Takenaga, K. Senami, Y. Minamitsuji, H. Fujioka, S. B. Caemmerer, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3847–3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3787–3790.
- [12] a) F. Cardona, A. Goti, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 269–275; b) T. J. Donohoe, C. K. A. Callens, A. Flores, A. R. Lacy, A. H. Rath, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 58–76.
- [13] a) K. B. Sharpless, D. W. Patrick, L. K. Truesdale, S. A. Biller, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2305–2307; b) K. Muñiz, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 166–174.
- [14] a) K. Muñiz, C. H. Hövelmann, J. Streuff, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 763–773; b) K. Muñiz, A. Iglesias, Y. Fang, *Chem. Commun.* **2009**, 5591–5593.
- [15] a) S. Serna, I. Tellitu, E. Domínguez, I. Moreno, R. SanMartín, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3483–3486; b) S. Serna, I. Tellitu, E. Domínguez, I. Moreno, R. SanMartín, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6533–6539; c) B. M. Cochran, F. E. Michael, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5039–5042; d) D. J. Wardrop, E. G. Bowen, R. E. Forslund, A. D. Sussman, S. L. Weerasakera, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1188–1189; e) H. M. Lovick, F. E. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1249–1251.
- [16] M. Ochiai, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *224*, 5–68.
- [17] H. Li, R. A. Widenhoefer, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4827–4831.
- [18] a) D. M. Browne, O. Niyomura, T. Wirth, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3169–3171; b) S. A. Shahzad, C. Venin, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3465–3472.
- [19] a) N. S. Zefirov, S. O. Safronov, A. A. Kaznacheev, V. V. Zhdankin, *Zh. Org. Khim.* **1989**, *25*, 1807–1808; b) K. E. Lutz, R. J. Thomson, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4529–4532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4437–4440.
- [20] a) M. Fujita, S. Okuno, H. J. Lee, T. Sugimura, T. Okuyama, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8691–8694; b) M. Fujita, Y. Yoshida, K. Miyata, A. Wakisaka, T. Sugimura, *Angew. Chem.* **2010**, *122*,

- 7222–7225; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7068–7071; c) M. Fujita, M. Wakita, T. Sugimura, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3983–3985.
- [21] a) M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2221–2223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2175–2177; b) M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5841–5851.
- [22] Während der Anfertigung dieses Manuskriptes wurde ein Protokoll zur stereoselektiven Diaminierung von Styrolderivaten mit ähnlichen chiralen hypervalenten Iodverbindungen publiziert: C. Röben, J. A. Souto, Y. González, A. Lishchynskyi, K. Muñiz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9650–9654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9478–9482.
- [23] D. M. Freudendahl, S. A. Shahzad, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1649–1664.
- [24] T. Dohi, N. Yamaoka, Y. Kita, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5775–5785.
- [25] CCDC-824540 [(*S*)-8] 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 erhältlich.
- [26] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881.
- [27] a) M. Makosza, D. Sulikowski, O. Maltsev, *Synlett* **2008**, 1711–1713; b) F. Foschi, D. Landini, V. Lupi, V. Mihali, M. Penso, T. Pilati, A. Tagliabue, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10667–10670.
- [28] T. de Haro, C. Nevado, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 936–940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 906–910.
- [29] R. D. Richardson, M. Desaize, T. Wirth, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6745–6754.