

# Enamine aus Imidazolidinonen: Nucleophile mit geringer Reaktivität\*\*

Sami Lakhdar,\* Biplab Maji und Herbert Mayr\*

Professor Wolfgang Beck zum 80. Geburtstag gewidmet


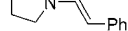
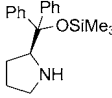
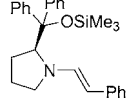

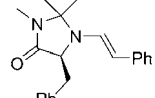

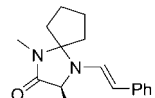

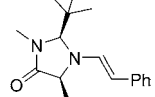
In den zurückliegenden zehn Jahren entwickelte sich das Konzept der Enamin-Aktivierung zu einer leistungsstarken Methode der asymmetrischen Synthese. Hierbei werden chirale sekundäre Amine als Katalysatoren verwendet, um gesättigte Carbonylverbindungen durch Enamin-Bildung zu aktivieren.<sup>[1]</sup> Unter den vielen überprüften Katalysatoren erwies sich der Diarylprolinolsilylether **1b** für die stereoselektive Einführung verschiedener Funktionalitäten in die  $\alpha$ -Position von Aldehyden als besonders geeignet.<sup>[2,3]</sup>

Die Imidazolidinone **1c–e** (Tabelle 1), die für Iminium-Aktivierungen breit eingesetzt wurden,<sup>[4]</sup> erwiesen sich bei Enamin-aktivierten Prozessen als wenig effektiv, außer wenn starke Elektrophile verwendet wurden. Typische Beispiele sind enantioselektive  $\alpha$ -Halogenierungen<sup>[5]</sup> und  $\alpha$ -Alkylierungen von Aldehyden mit stabilisierten Carbokationen, die in situ aus Alkoholen und Säuren erzeugt wurden.<sup>[6]</sup> Mechanistische Untersuchungen zur Charakterisierung und Bestimmung der Reaktivität der intermediären Enamine sind selten.<sup>[7–9]</sup>

Während die Synthese und die Röntgenstrukturanalyse des Enamins **3b** bereits von Seebach et al.<sup>[8]</sup> beschrieben worden ist, sind uns keine Kristallstrukturanalysen von Enaminen aus Imidazolidinonen bekannt. Gellman et al. nutzten die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, um das aus dem Imidazolidinon **1c** und 3-Phenylpropanal entstehende Enamin in DMSO-Lösung zu charakterisieren, und beschrieben dessen 4-Ethoxycarbonylbrenzcatechin-katalysierte Reaktion mit Methylvinylketon.<sup>[9]</sup>

Um den Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität der aus **1a–e** abgeleiteten Enamine aufzuklären, haben wir die Enamine **3a–e** synthetisiert, **3d** und **3e** durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert und die Kinetik ihrer Reaktionen mit den stabilisierten Benzhydrylium-Ionen **4a–h** gemessen (Tabelle 2).

**Tabelle 1:** Amine **1a–e** und die daraus mit Phenylacetaldehyd erhaltenen Enamine **3a–e**.

$\text{HNRR}' + \text{O}=\text{CH}-\text{Ph} \xrightarrow[\text{Toluol Rückfluss}]{p\text{-TsOH (1\%)}} \text{R}-\text{N}(\text{R}')-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$ <b>1a–e</b> + <b>2</b> → <b>3a–e</b>			
Amin	Produkt	Ausbeute [%]	
		<b>3a</b>	86 <sup>[a]</sup>
		<b>3b</b>	35 <sup>[b]</sup>
		<b>3c</b>	44 <sup>[c]</sup>
		<b>3d</b>	32 <sup>[c]</sup>
		<b>3e</b>	87 <sup>[d]</sup>

[a] Nach Destillation. [b] **3b** wurde durch Erhitzen von **1b** mit **2** in Benzol unter Rückfluss nach einem von Seebach beschriebenen Verfahren hergestellt (Lit. [8]). Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Et<sub>2</sub>O erhielt man **3b** als Reinprodukt. [c] Nach säulenchromatographischer Reinigung. [d] Nach Umkristallisieren.

Die früher noch nicht in Substanz isolierten Enamine **3c–e** erhielten wir aus Phenylacetaldehyd **2** und den Aminen **1c–e** in Gegenwart von 1 Mol-% *p*-Toluolsulfonsäure durch Rückflusserhitzen in Toluol unter Argon, wobei zur Entfernung des entstehenden Wassers eine mit Molekularsieb (4 Å) befüllte Dean-Stark-Apparatur benutzt wurde.<sup>[10]</sup> Nach Abziehen des Lösungsmittels fiel **3e** als kristallines Material in einer Ausbeute von 87 % an. Die Enamine **3c** und **3d** wurden säulenchromatographisch von den nicht umgesetzten Imidazolidinonen **1c** und **1d** getrennt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3d** und **3e** wurden durch Dampfdiffusions-Kristallisation aus Diethylether/*n*-Pentan-Mischungen gewonnen. Wie in Abbildung 1 gezeigt,<sup>[11]</sup> nimmt die C–N-Bindung zwischen dem heterocyclischen Ring und der (*E*)-konfigurierten C–C-Doppelbindung in beiden Enaminen **3d** und **3e** eine *s-trans*-

[\*] Dr. S. Lakhdar, M. Sc. B. Maji, 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 (SFB 749) für finanzielle Unterstützung, Dr. P. Mayer für die Bestimmung der Röntgenstrukturen, Dr. A. R. Ofial und Dr. M. Horn für hilfreiche Diskussionsbeiträge.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201240> zu finden.



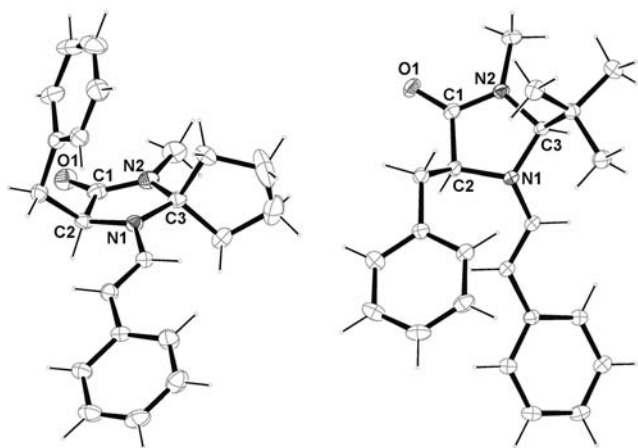


Abbildung 1. Kristallstruktur der Enamine **3d** (links) und **3e** (rechts).

Konformation ein. Während die benzyliche Phenylgruppe in **3d** über dem Imidazolidinon-Ring angeordnet ist, möglicherweise wegen stabilisierender CH- $\pi$ -Wechselwirkungen (London-Dispersionswechselwirkung zwischen dem Phenyl- und dem Cyclopentan-Ring),<sup>[12]</sup> befindet sich im Enamin **3e** der Benzylrest über der C-C-Doppelbindung und lenkt so Elektrophile auf die *Si*-Seite der C-C-Doppelbindung.<sup>[5]</sup> NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die in den Kristallen beobachteten Konformationen von **3d** und **3e** auch in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung überwiegen (Hintergrundinformationen).

Aus dem Pyramidalisierungsparameter  $\Delta$ , der nach Dunitz als Abstand zwischen dem N-Atom und der Ebene definiert ist, in der sich die drei an den Stickstoff gebundenen Kohlenstoff-Atome befinden,<sup>[13]</sup> kann man ableiten, dass der in **3b** fast planare,  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Stickstoff ( $\Delta = 0.037 \text{ \AA}$ )<sup>[8]</sup> zunehmend  $\text{sp}^3$ -Charakter annimmt, wenn man zu **3d** ( $\Delta = 0.155 \text{ \AA}$ ) und schließlich **3e** ( $\Delta = 0.293 \text{ \AA}$ ) übergeht.

Um die nucleophile Reaktivität von **3a–e** zu charakterisieren, haben wir die Kinetik ihrer Reaktionen mit den Benzhydrylium-Ionen **4a–h** studiert (Tabelle 2), die wir als Referenz-Elektrophile für die Konstruktion der umfassenden Nucleophilie-Skalen auf der Grundlage von Gleichung (1) nutzen. Hierbei werden Nucleophile durch zwei Parameter (Nucleophilie  $N$  und Empfindlichkeit  $s_N$ ) und Elektrophile durch einen Parameter (Elektrophilie  $E$ ) gekennzeichnet.<sup>[14]</sup>

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

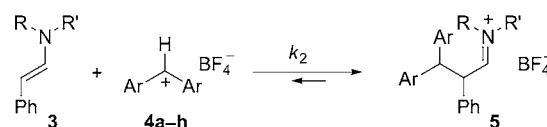
Wie früher beschrieben,<sup>[14b]</sup> wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Carbokationen **4** mit den Enaminen **3a–e** photometrisch gemessen, indem die Abnahme der UV/Vis-Absorption der Diarylcarbenium-Ionen **4** (Schema 1) unter Verwendung von konventionellen und Stopped-Flow-Geräten verfolgt wurde. Alle kinetischen Experimente wurden bei  $20^\circ\text{C}$  in Acetonitril mit einem hohen Überschuss der Enamine **3a–e** durchgeführt, um Bedingungen für eine Kinetik 1. Ordnung zu erreichen.

Die Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung  $k_{\text{obs}}$  erhielt man nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch Anpassung der Funktion  $A_t = A_0 \exp(-k_{\text{obs}}t) + C$  an die

Tabelle 2: Referenz-Elektrophile **4a–h**.

		$E^{[a]}$
	<b>4a</b>	−1.36
$X = \text{N(Ph)CH}_2\text{CF}_3$	<b>4b</b>	−3.14
$X = \text{N(Me)CH}_2\text{CF}_3$	<b>4c</b>	−3.85
$X = \text{N(CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	<b>4d</b>	−5.53
$X = \text{NMe}_2$	<b>4e</b>	−7.02
	<b>4f</b>	−7.69
	<b>4g</b> ( $n=2$ )	−8.22
	<b>4h</b> ( $n=1$ )	−8.76

[a] Elektrophilie-Parameter  $E$  aus Lit. [14b].



Schema 1. Reaktionen der Enamine **3** mit den Carbokationen **4** in Acetonitril bei  $20^\circ\text{C}$ .

zeitabhängigen Absorptionen der Elektrophile. Wie in Abbildung 2 beispielhaft illustriert, ergaben die Auftragungen von  $k_{\text{obs}}$  gegen die Konzentrationen der Nucleophile **[3]** Geraden, deren Steigungen den in Tabelle 3 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung  $k_2$  (in  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) entsprechen.

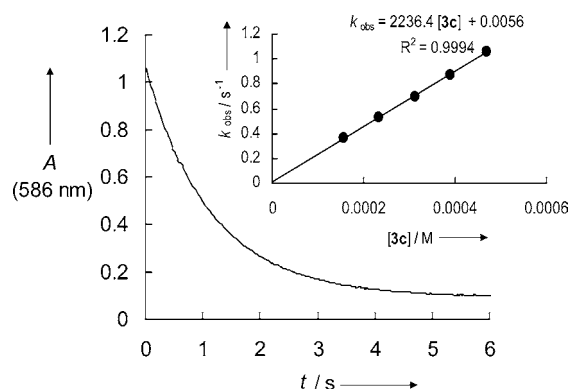


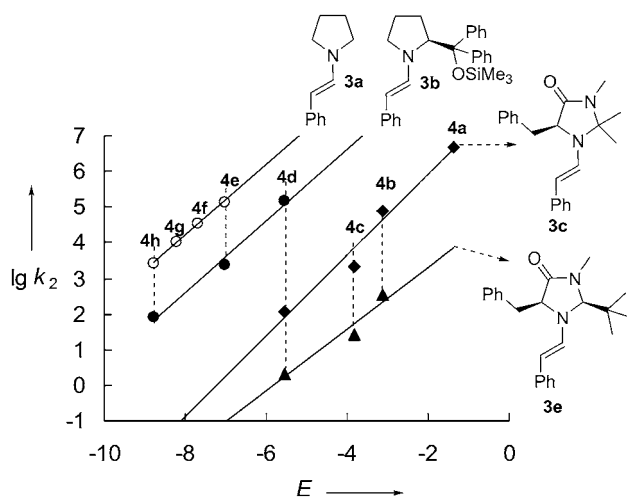
Abbildung 2. Exponentielle Abnahme der Absorption bei 586 nm bei der Reaktion von **4c**- $\text{BF}_4^-$  ( $1.60 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) mit **3c** ( $3.90 \times 10^{-4} \text{ M}$ ). Einset: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$  gegen **[3c]** ( $20^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

Die Auftragungen von  $\lg k_2$  gegen die empirischen Elektrophilie-Parameter  $E$  sind für alle in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen linear (Abbildung 3), sodass die Parameter  $N$  und  $s_N$  für die Enamine **3a–e** nach Gleichung (1) bestimmt werden können (Tabelle 3).



**Tabelle 3:** Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung ( $k_2$ ) für die Reaktionen der Carbokationen **4a–h** mit den Enaminen **3a–e** (Acetonitril, 20 °C).

Enamin	R <sup>+</sup>	$k_2$ [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$N$ , $s_N$
<b>3a</b>	<b>4e</b>	$1.38 \times 10^5$	12.25, 0.99
	<b>4f</b>	$3.48 \times 10^4$	
	<b>4g</b>	$9.94 \times 10^3$	
	<b>4h</b>	$2.64 \times 10^3$	
<b>3b</b>	<b>4d</b>	$1.48 \times 10^5$	10.56, 1.01
	<b>4e</b>	$2.33 \times 10^3$	
	<b>4h</b>	$7.94 \times 10^1$	
<b>3c</b>	<b>4a</b>	$4.73 \times 10^6$	7.20, 1.14
	<b>4b</b>	$7.80 \times 10^4$	
	<b>4c</b>	$2.24 \times 10^3$	
	<b>4d</b>	$1.15 \times 10^2$	
<b>3d</b>	<b>4b</b>	$2.77 \times 10^5$	7.92, 1.07
	<b>4c</b>	$7.26 \times 10^3$	
	<b>4d</b>	$4.93 \times 10^2$	
<b>3e</b>	<b>4b</b>	$3.46 \times 10^2$	5.80, 0.87
	<b>4c</b>	$2.56 \times 10^1$	
	<b>4d</b>	2.13	



**Abbildung 3.** Auftragung von  $\lg k_2$  der Reaktionen von **3a–c** und **3e** mit den Benzhydrylium-Ionen **4** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei 20 °C gegen die zugehörigen Elektrophilie-Parameter  $E$ . (Die Korrelation für **3d** wurde zur besseren Übersicht nicht dargestellt; sie wird auf Seite S19 der Hintergrundinformationen gezeigt.)

Man erkennt, dass das aus dem Hayashi-Jørgensen-Katalysator **1b** abgeleitete Enamin **3b** um beinahe zwei Größenordnungen weniger reaktiv ist als **3a**, der Grundkörper dieser Serie. Da eine der beiden diastereotopen Seiten von **3b** für elektrophile Angriffe völlig offen ist, muss die Abschwächung der Reaktivität in erster Linie auf den elektronenziehenden induktiven Effekt der Trimethylsiloxybenzhydryl-Gruppe in **3b** zurückzuführen sein.

Der induktive elektronenziehende Effekt der zusätzlichen endocyclischen Amidgruppe in den Imidazolidinon-Derivaten **3c** und **3d**, die Pyramidalisierung des Enamin-

Stickstoffs und die sterische Abschirmung beider Seiten der C-C-Doppelbindung durch die beiden Alkylgruppen in 2-Position des Imidazolidinon-Rings reduzieren die Nucleophilie dieser Enamine im Vergleich zu **3b** um weitere 2 bis 3 Größenordnungen.

Da die C-C-Doppelbindung von **3e** eine offene Seite besitzt, muss seine im Vergleich zu **3c** und **3d** 10<sup>2</sup>-mal geringere Nucleophilie durch die verstärkte Pyramidalisierung des Enamin-Stickstoffs in **3e** (Röntgenstruktur, Abbildung 1) zustande kommen, welche die Elektronendichte der C-C-Doppelbindung stark reduziert.<sup>[15]</sup>

Während die Interpretation der NMR-chemischen Verschiebungen der  $\beta$ -Protonen in **3a–e** wegen der Anisotropie der Phenylgruppen problematisch ist, zeigen die <sup>13</sup>C-NMR-chemischen Verschiebungen die geringere Elektronendichte am  $\beta$ -Kohlenstoff der aus den Imidazolidinonen abgeleiteten Enamine **3c–e** (Tabelle 4).

**Tabelle 4:** NMR-chemische Verschiebungen ( $\text{CDCl}_3$ ) der Enamine **3a–e**.

Enamin	$\delta(\text{C}^\beta\text{-H})$ [ppm]	$\delta(\text{C}^\beta)$ [ppm]
<b>3a</b>	5.18	97.4
<b>3b</b>	5.02 <sup>[a]</sup>	97.2 <sup>[a]</sup>
<b>3c</b>	5.47	101.9
<b>3d</b>	5.47	102.1
<b>3e</b>	4.76	102.9

[a] Aus Lit. [8b].

Die im Vergleich zu **3c–e** signifikant höhere Nucleophilie von **3b** könnte erklären, warum **1b** für die meisten Enamin-aktivierten Reaktionen ein geeigneterer Katalysator ist als **1c–e**.

Durch Verwendung der  $N$ - und  $s_N$ -Werte von **3b** und der  $E$ -Werte von Michael-Akzeptoren ermöglicht Gleichung (1) die Vorhersage, ob eine bestimmte Reaktion bei Raumtemperatur eintreten kann. Hayashis Beobachtung, dass **1b** Michael-Additionen von Aldehyden an  $\beta$ -Nitrostyrole katalysiert,<sup>[16]</sup> ist im Einklang mit der berechneten Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung ( $k_{\text{ber.}} = 4.8 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) für die Reaktion von **3b** mit  $\beta$ -Nitrostyrol ( $E = -13.85$ ).<sup>[17]</sup> Es wurde jedoch gezeigt, dass die zunächst aus Enamin und Nitrostyrol entstehenden Zwitterionen unter Bildung von Cyclobutanen cyclisieren, deren Ringöffnung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Katalysezyklus ist.<sup>[7e,18]</sup> Eine ausreichend schnelle Reaktion des Enamins mit dem Michael-Akzeptor ist daher nicht das alleinige Kriterium, das für den Ablauf des katalytischen Kreisprozesses erfüllt sein muss.

Die im Vergleich mit **3c,d** mehr als 100-fach höhere Nucleophilie von **3b** könnte auch der Grund dafür sein, dass gewöhnlich **1b**, und nicht **1c–e**, als Katalysator bei Mannich-artigen Reaktionen von Iminen mit Aldehyden eingesetzt wird.<sup>[19]</sup> In Einklang mit der geringen Nucleophilie von **3c–e** berichteten Gellman et al., dass bei den **1c**-katalysierten konjugierten Additionen von Aldehyden an Enone Brønsted-



Säuren als Kokatalysatoren notwendig sind, um die Enone zu aktivieren.<sup>[9]</sup>

Zusammenfassend haben wir die ersten Röntgenstrukturen von Imidazolidinon-abgeleiteten Enaminen vorgestellt und deren Nucleophilie aus kinetischen Untersuchungen ihrer Reaktionen mit den Diarylcarbenium-Ionen **4** abgeleitet. Dabei zeigte sich, dass das Enamin **3b**, das aus dem Hayashi-Jørgensen-Katalysator **1b** hervorgeht,  $10^3$ - bis  $10^5$ -mal nucleophiler ist als die analogen aus den Imidazolidinonen **1c–e** hervorgehenden Enamine.

Eingegangen am 14. Februar 2012

Online veröffentlicht am 25. April 2012

**Stichwörter:** Enamine · Lineare-Freie-Energie-Beziehungen · Nucleophilie · Pyramidalisierung · Reaktionskinetik

- [1] a) B. List, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 548–557; b) W. Notz, F. Tanaka, C. F. Barbas III, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 580–591; c) S. Mukherjee, J. W. Yang, S. Hoffmann, B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5471–5569; d) C. F. Barbas III, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 44–50; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 42–47; 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) A. Mielgo, C. Palomo, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 922–948; b) C. Palomo, A. Mielgo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8042–8046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7876–7880.
- [3] Aktuelle Übersicht zur Rolle des Diarylprolinolsilyl ethers bei Organokatalysen: K. L. Jensen, G. Dickmeiss, H. Jiang, L. Albrecht, K. A. Jørgensen, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 248–264.
- [4] a) G. Lelais, D. W. C. MacMillan, *Aldrichimica Acta* **2006**, *39*, 79–87; b) A. Erkkilä, I. Majander, P. M. Pihko, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5416–5470.
- [5] a) M. P. Brochu, S. P. Brown, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4108–4109; b) D. D. Steiner, N. Mase, C. F. Barbas III, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3772–3776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3706–3710; c) T. D. Beeson, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8826–8828.
- [6] Asymmetrische  $S_N1$ -artige  $\alpha$ -Alkylierungen von Aldehyden mit Carbokationen: a) R. R. Shaikh, A. Mazzanti, M. Petrini, G. Bartoli, P. Melchiorre, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8835–8838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8707–8710; b) P. G. Cozzi, F. Benfatti, L. Zoli, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1339–1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1313–1316; c) F. Benfatti, M. G. Capdevila, L. Zoli, E. Benedetto, P. G. Cozzi, *Chem. Commun.* **2009**, 5919–5921; d) F. Benfatti, E. Benedetto, P. G. Cozzi, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2047–2052; e) M. G. Capdevila, F. Benfatti, L. Zoli, M. Stenta, P. G. Cozzi, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11237–11241; f) B. Zhang, S.-K. Xiang, L.-H. Zhang, Y. Cui, N. Jiao, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5212–5215; g) A. Gualandi, E. Emer, M. G. Capdevila, P. G. Cozzi, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7988–7992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7842–7846; h) L. Tak-Tak, H. Dhiman, P. I. Dalko, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12350–12352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12146–12147.
- [7] a) M. B. Schmid, K. Zeitler, R. M. Gschwind, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5117–5123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4997–5003; b) M. Wiesner, G. Uper, G. Angelici, H. Wennemers, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6–7; 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; f) M. B. Schmid, K. Zeitler, R. M. Gschwind, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1793–1803.
- [8] a) D. Seebach, U. Grošelj, D. M. Badine, W. B. Schweizer, A. K. Beck, *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 1999–2034; b) U. Grošelj, D. Seebach, D. M. Badine, W. B. Schweizer, A. K. Beck, I. Krossing, P. Klose, Y. Hayashi, T. Uchimaru, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 1225–1259.
- [9] T. J. Peelen, Y. Chi, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11598–11599.
- [10] Dieses Verfahren ist eine Modifikation der Vorschrift von: K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 3108–3135.
- [11] CCDC 877482 (**3d**) und CCDC 877481 (**3e**) enthalten 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.
- [12] Detaillierte Analyse der Dispersionswechselwirkungen in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Iminiumionen aus Imidazolidinonen: D. Seebach, U. Grošelj, W. B. Schweizer, S. Grimme, C. Mück-Lichtenfeld, *Helv. Chim. Acta* **2010**, *93*, 1–16.
- [13] Übersichtsartikel zu Pyramidalisierungsindizes: a) F. K. Winkler, J. D. Dunitz, *J. Mol. Biol.* **1971**, *59*, 169–182; b) J. D. Dunitz, *X-Ray Analysis and Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, London, **1979**.
- [14] a) H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957; b) 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) 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; f) Datenbank für  $N$ -,  $s_N$ - und  $E$ -Parameter und Verknüpfungen zur Originalliteratur: <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/mayr/DBintro.html>.
- [15] a) G. Deslongchamps, P. Deslongchamps, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5321–5333; b) siehe auch die Diskussion in Lit. [10].
- [16] Y. Hayashi, H. Gotoh, T. Hayashi, M. Shoji, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4284–4287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4212–4215.
- [17] I. Zenz, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9370–9378.
- [18] a) J. Burés, A. Armstrong, D. G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8822–8825; b) J. Burés, A. Armstrong, D. G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6741–6750.
- [19] I. Ibrahim, A. Córdova, *Chem. Commun.* **2006**, 1760–1762.