



# Eine Brønsted-Säure-katalysierte Redox-Arylierung\*\*

Bo Peng, Xueliang Huang, Lan-Gui Xie und Nuno Maulide\*

Dem MPI für Kohlenforschung anlässlich des 100-jährigen Bestehens gewidmet

**Abstract:** Es wird eine Brønsted-Säure-katalysierte Redox-Arylierung von Inamiden mit Arylsulfoxiden als Arylierungsreagentien vorgestellt. Diese metallfreie Umwandlung läuft bei Raumtemperatur ab, und liefert auf redoxneutralen und atomökonomischem Wege  $\alpha$ -arylierte Oxazolidinone.

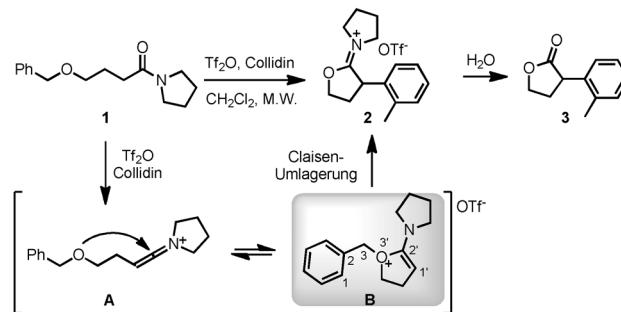
Redoxneutrale Reaktionen sind konzeptuell hochinteressante Syntheseschritte und Gegenstand aktueller Forschung. Das aktuelle Interesse an redox- und atomökonomischen Prozessen sowie der generelle Trend zur „grünen Chemie“ sind weitere Faktoren, die die Entwicklung derartiger Reaktionen unterstützen.<sup>[1,2]</sup> Derartige Prozesse, die nicht immer auf Übergangsmetallen basieren, erlauben oftmals die Funktionalisierung von C-H-Bindungen organischer Moleküle auf neuen mechanistischen Wegen.<sup>[1]</sup>

Die elektronischen Eigenschaften von Inamiden und deren Einsatz in der Synthese sind kürzlich untersucht worden.<sup>[3]</sup> Der Charakter der bemerkenswert polarisierten Dreifachbindung führte zur Entwicklung von mehreren interessanten Reaktionen, hauptsächlich basierend auf verschiedenen Typen von Cycloadditionen, die durch weiche, alkinophile Übergangsmetalle katalysiert oder vermittelt wurden. Hier berichten wir über eine metallfreie Brønsted-Säure-katalysierte Redox-Arylierung von Inamiden durch eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung.

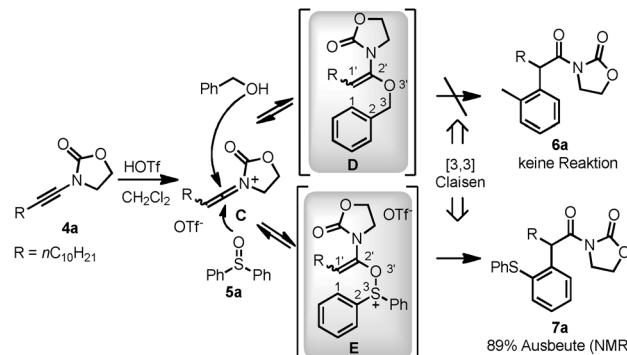
In unserer Gruppe wurde vor kurzem eine  $\alpha$ -arylierende Lactonisierung durch elektrophile Aktivierung von Amiden entwickelt (Schema 1a).<sup>[4]</sup> Hierbei führt die Behandlung von Amid **1** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid und 2,4,6-Collidin *in situ* zu Keteniminium **A**, welches intermolekular nukleophil abgefangen wird und zu Intermediat **B** führt. Eine Claisen-Umlagerung mit anschließender Hydrolyse ergibt

schließlich das  $\alpha$ -arylierte Lacton **3**. Tatsächlich lief diese Reaktion aber nur in mittleren bis guten Ausbeuten mit relativ beschränktem Substratspektrum ab.<sup>[4a]</sup> Diese Limitierungen wurden dem stark ausgeprägten Energieverlust durch

a) unsere vorherigen Arbeiten:  $\alpha$ -Arylierung durch intramolekulare Claisen-Umlagerung



b) Hypothesen und hier beschriebene Versuche: intermolekulare Redox-Arylierung



**Schema 1.** Intramolekulare  $\alpha$ -Arylierung und intermolekulare Redoxarylierung.<sup>[8]</sup>

das zwischenzeitliche Aufheben der Aromatizität während der [3,3]-sigmatropen Umlagerung zugeschrieben.

In Anlehnung an diese intramolekulare  $\alpha$ -Arylierung<sup>[5]</sup> haben wir über die Möglichkeit einer intermolekularen Version dieser Reaktion nachgedacht (Schema 1b). Wir waren uns der möglichen Konkurrenz eines vorhandenen Nukleophils mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  ( $\text{Tf} = \text{Trifluormethansulfonyl}$ ) bewusst, und haben ein Inamid, wie beispielsweise **4a**,<sup>[3]</sup> für die Erzeugung des Keteniminiums **C** durch Protonierung ausgewählt. Benzylalkohol war das offensichtliche Nukleophil der Wahl, da wir erwarteten, dass sich das Intermediat **D** auf dem Weg zum arylierten Produkt **6a** bilden würde. Obwohl allylische und propargyliche Alkohole erfolgreich in ähnlichen Reaktionen

[\*] Dr. B. Peng, [+] Dr. X. Huang

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim (Deutschland)

Dr. L.-G. Xie, Prof. Dr. N. Maulide  
Universität Wien, Fakultät für Chemie  
Institut für Organische Chemie  
Währinger Straße 38, 1090 Wien (Österreich)  
E-Mail: nuno.maulide@univie.ac.at

[+] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[\*\*] Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft und der Universität Wien für die Unterstützung dieser Arbeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310865> zu finden.

eingesetzt wurden, fand hier jedoch keine Reaktion statt.<sup>[6]</sup> Dieses Verhalten des Benzylalkohols könnte wiederum dem energetisch aufwändigen zwischenzeitigen Verlust der Aromatizität während der [3,3]-Umlagerung von **D** zugeschrieben werden.

Hingegen führte die Verwendung des Diphenylsulfoxids **5a**<sup>[7]</sup> unter ansonsten gleichen Bedingungen zum problemlosen Umsatz der Ausgangsverbindung. Besonders hervorzuheben ist, dass das gewünschte  $\alpha$ -arylierte Amid **7a** in nur 5 Minuten in exzellenten Ausbeuten und bei Raumtemperatur gebildet wurde (Schema 1 b).<sup>[8]</sup>

Aufbauend auf diesen ersten Ergebnissen führten wir eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen durch (Tabelle 1). Um vollen Umsatz zu erreichen, mussten 2 Äquiva-

**Tabelle 1:** Optimierung der Brønsted-Säure-katalysierten Redox-Arylierung.<sup>[a]</sup>

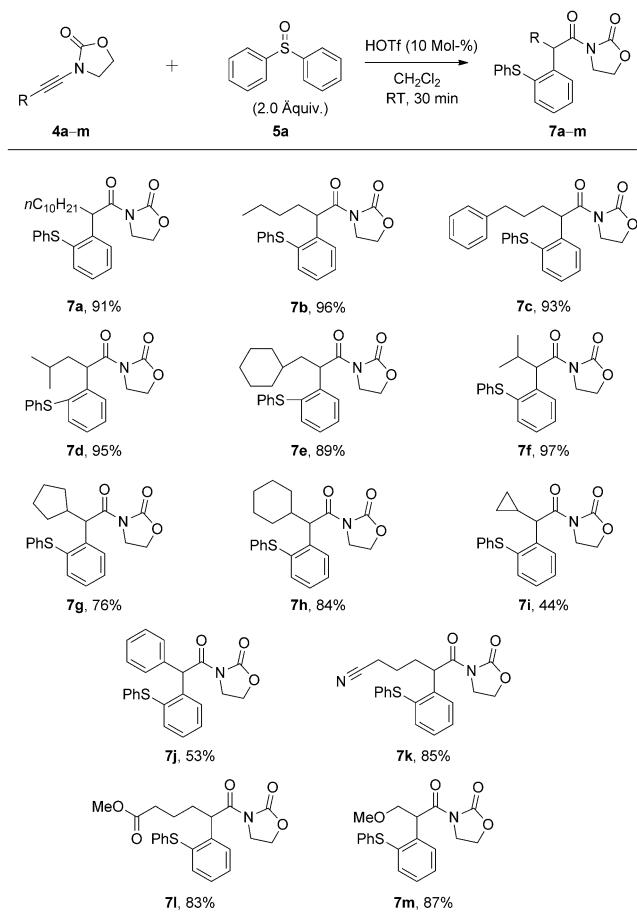
| Eintrag | Säure (Äquiv.) | Menge Nukleophil<br>[Äquiv.] | Lösungs-<br>mittel              | Ausbeute <sup>[b]</sup> [%] |
|---------|----------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
|         |                |                              |                                 | Lösungsmittel<br>RT, 5 min  |
| 1       | HOTf (1.0)     | 1.0                          | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 89                          |
| 2       | TFA (1.0)      | 1.0                          | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | — <sup>[c]</sup>            |
| 3       | HOTf (0.2)     | 1.0                          | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 90                          |
| 4       | HOTf (1.0)     | 2.0                          | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | >95                         |
| 5       | HOTf (1.0)     | 1.0                          | Toluol                          | 74                          |
| 6       | HOTf (0.1)     | 2.0                          | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | >95                         |

[a] Falls nicht anders erwähnt, wurden alle Reaktionen unter Ar bei Raumtemperatur für 5 Minuten durchgeführt. [b] NMR-Ausbeute mit Mesitylen als internem Standard. [c] Keine Reaktion wurde beobachtet. TFA = Trifluoressigsäure.

lente des Sulfoxids eingesetzt werden (Eintrag 4). Erfreulicherweise war eine katalytische Menge HOTf (10 Mol-%) ausreichend, um die Reaktion in sehr kurzer Zeit ablaufen zu lassen (Eintrag 6).

Mit diesen optimierten Reaktionsbedingungen untersuchten wir das Verhalten verschiedener Inamide **4a–m**. Wie in Schema 2 dargestellt, ist diese Reaktion auf ein breites Substratspektrum anwendbar und liefert die  $\alpha$ -arylierten Acyloxazolidinone **7a–m** unter milden Bedingungen in generell guten bis exzellenten Ausbeuten. Substitution in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position des Inamidsubstrats (**4d–h**) hat keinen negativen Einfluss auf die Ausbeuten. Bemerkenswerterweise waren die Inamide **4k** und **4l** unter den Reaktionsbedingungen mit funktionellen Gruppen wie Nitrilen oder Estern kompatibel und ermöglichen so eine formale  $\alpha$ -Arylierung eines Acyloxazolidinons in Gegenwart enolisierbarer funktioneller Gruppen.

Nachfolgend wurden verschiedene Arylsulfoxide in der Redox-Arylierung eingesetzt (Schema 3). Sowohl elektro-nenschiebende als auch -ziehende Substituenten am Arylring wurden toleriert. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die Alkylarylsulfoxide **5f–l** ebenfalls eingesetzt werden konnten

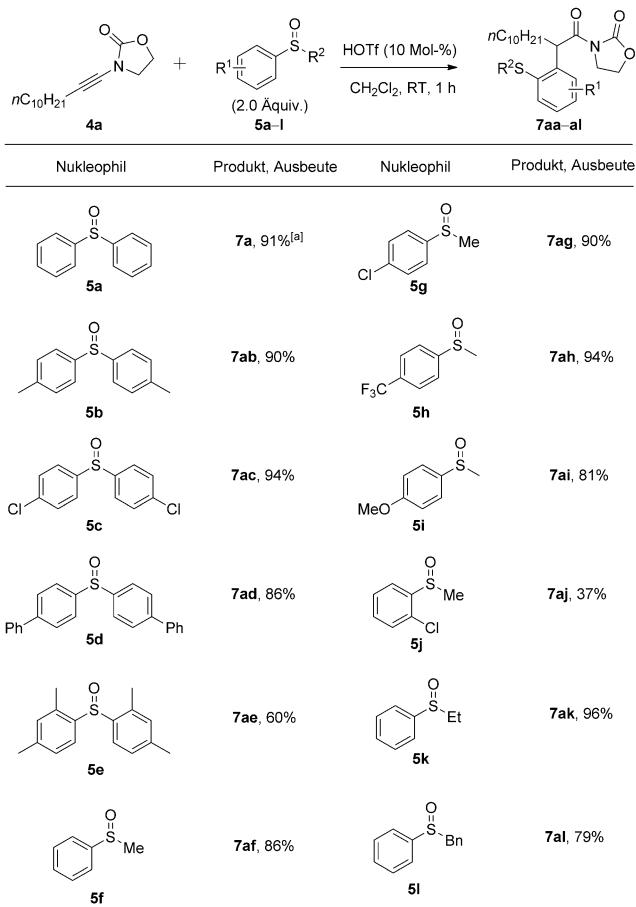


**Schema 2:** Inamid-Substratbereich der Brønsted-Säure-katalysierten Redox-Arylierung.

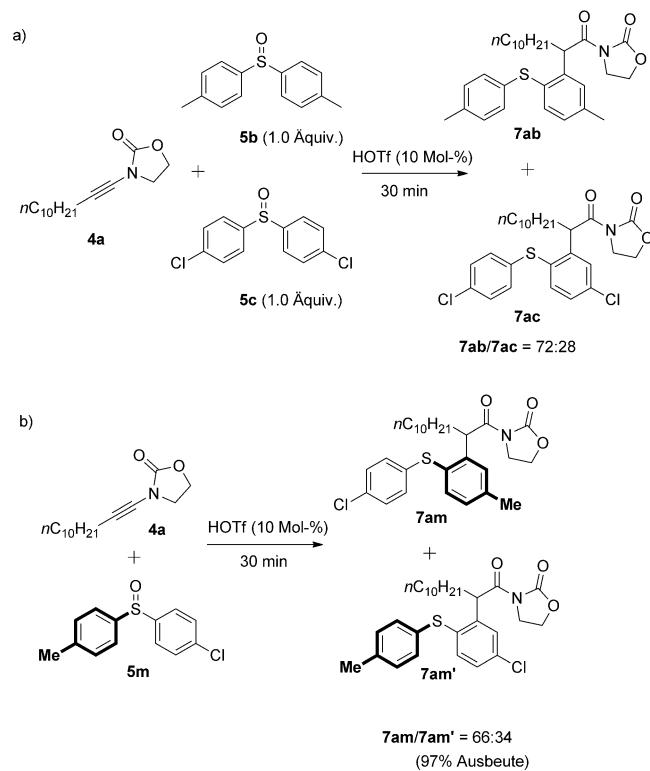
und zu problemlosem Aryltransfer in typischerweise hervorragenden Ausbeuten führten.

Um Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu erhalten, führten wir Markierungsexperimente durch (Schema 4). Die Nutzung von DOTf als Reaktionsvermittler (Schema 4a) führt dabei zum  $\alpha$ -deuterierten Produkt [ $D_1$ ]-**7a**. Dies stützt die Annahme, dass die primäre Protonierung des Inamids den nukleophilen Angriff des Sulfoxids auf das Keteniminium-Intermediat einleitet. Ein weiteres sehr aufschlussreiches Experiment bezieht die kompetitive Reaktion einer äquimolaren Menge von Diphenylsulfoxid **5a** und seines deuterierten Analogons [ $D_{10}$ ]-**5a** (80% Markierungsgrad) ein (Schema 4b). Die Reaktion ergab **7a** und [ $D_9$ ]-**7a** im Verhältnis 63:37.<sup>[9]</sup> Im Hinblick auf den Markierungsgrad von [ $D_{10}$ ]-**5a**, lässt sich folgern, dass die Spaltung bzw. Neubildung der C-H-Bindung kein geschwindigkeitsbestimmender Schritt des Gesamtprozesses ist.

Ein Kontrollexperiment mit äquimolaren Mengen des methylierten Sulfoxids **5b** und dem chlorierten Derivat **5c** wurde ebenfalls durchgeführt (Schema 5a). Dabei wurden die Produkte **7ab** und **7ac** in einem Verhältnis von 72:28 gebildet. Ebenso führte die Reaktion mit dem unsymmetrischen Diarylsulfoxid **5m** zu einem Regioisomerenverhältnis von 66:34 (Schema 5b). Die beobachtete klare Präferenz zur elektronenreichereren Position des Arylrings bei der C-C-Bin-



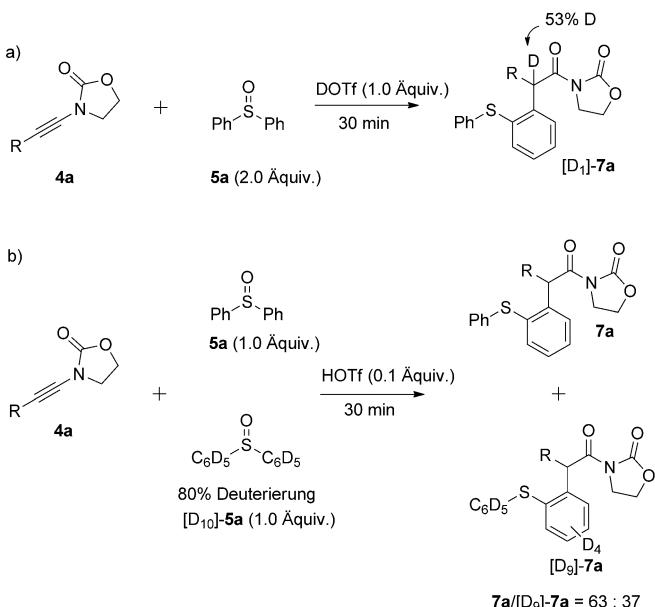
**Schema 3.** Nukleophil-Substratspektrum der Brønsted-Säure-katalysierten Redox-Arylierung. [a] Die Reaktionszeit beträgt 30 min. Bn = Benzyl.



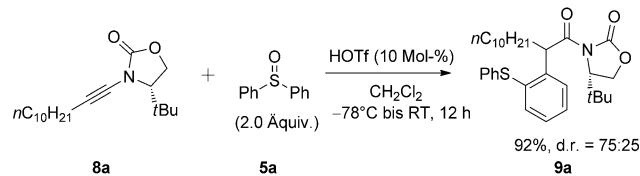
**Schema 5.** Kontrollexperimente mit 5b, 5c und 5m.

dungsbildung schließt einen  $S_N$ -artigen Mechanismus an der *ortho*-Position des ankommenden Sulfoxids aus.<sup>[7f,h]</sup>

Die Gegenwart eines Oxazolidinons in der Struktur des Substrats und des Produkts ermöglicht des Weiteren eine asymmetrische Variante der Reaktion (Schema 6).<sup>[10]</sup> Nach kurzer Suche eines geeigneten chiralen Auxiliars<sup>[8]</sup> wurde



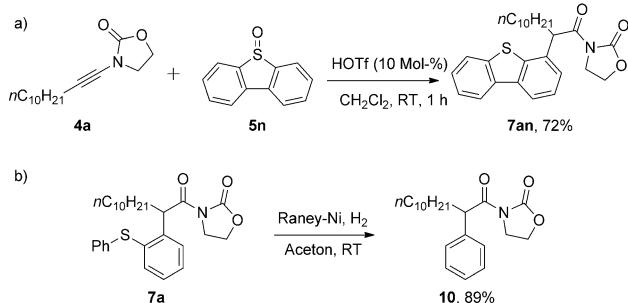
**Schema 4.** Ausgewählte Markierungsexperimente. R = nC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>.



**Schema 6.** Asymmetrische Brønsted-Säure-katalysierte Redox-Arylierung.

mithilfe eines *tert*-Butyl-substituierten Oxazolidinons eine vielversprechende Diastereoselektivität von 75:25 beobachtet (Schema 6) und somit die Realisierbarkeit einer asymmetrischen redoxneutralen Arylierungsreaktion demonstriert.

Mit dieser einfachen Methode wird die schnelle Synthese von wichtigen heterocyclischen Kernstrukturen ermöglicht. Beispielsweise führt die Verwendung des cyclischen Sulfoxids **5n** in 72 % Ausbeute zum  $\alpha$ -arylierten Produkt **7an** und stellt somit eine praktische Alternative zur Synthese von funktionalisierten Dibenzothiophenen dar (Schema 7).<sup>[11]</sup> Zusätzlich lässt sich die Arylsulfanylgruppe leicht unter milden Bedin-



**Schema 7.** Synthese von Dibenzothiophenen und weitere Nutzung der Produkte.

gungen abspalten und ergibt somit das formale Phenylie-  
rungsprodukt **10** in hervorragenden Ausbeuten.

Wir haben hier eine Brønsted-Säure-katalysierte Redox-Arylierung von Inamiden vorgestellt. Diese einfache Reaktion ist kompatibel mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen und liefert  $\alpha$ -arylierte Oxazolidinone in guten bis hervorragenden Ausbeuten unter milden Bedingungen. Weitere Untersuchungen bezüglich einer asymmetrischen Redox-Arylierung, entweder mittels geeigneter chiraler Auxiliare oder chiraler Gegenanionen, sind derzeit Gegenstand unserer Forschungen.<sup>[12]</sup>

Eingegangen am 15. Dezember 2013

Online veröffentlicht am 3. März 2014

**Stichwörter:** Brønsted-Säure-Katalyse · Inamide ·  
Oxazolidinone · Redoxreaktionen · Sulfoxide

- [1] Redoxneutrale Reaktionen und entsprechende Übersichtsartikel: a) M. H. S. Hamid, P. A. Slatford, J. M. Williams, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1555–1575; b) M.-Y. Ngai, J.-R. Kong, M. J. Krische, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1063–1072; c) C. Gunanathan, D. Milstein, *Science* **2013**, DOI: 10.1126/science.1229712; d) A. Lumbroso, N. Abermil, B. Breit, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 789–793; e) B. Kang, Z. Fu, S. H. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11704–11707; f) P. Mátýus, O. Elias, P. Tapolsanyi, A. Polonka-Balint, B. Halasz-Dajka, *Synthesis* **2006**, 2625–2639; g) B. Peng, N. Maulide, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13274–13287; h) G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 681–703; i) W. H. N. Nijhuis, W. Verboom, D. N. Reinoudt, S. Harkema, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3136–3138; j) S. J. Pastine, K. M. McQuaid, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12180–12181.
- [2] Diskussionen zur Redox- und Atomökonomie: a) T. Brückl, R. D. Baxter, Y. Ishihara, P. S. Baran, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 826–839; b) N. Z. Burns, P. S. Baran, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2896–2910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2854–2867; c) J. H. Clark, *Green Chem.* **1999**, *1*, 1–8; d) T. Newhouse, P. S. Baran, R. W. Hoffmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3010–3021; e) B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471–1477.
- [3] Aktuelle Übersichtsartikel zu Inamiden: a) G. Evans, A. Coste, K. Jouvin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2902–2921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2840–2859; b) K. A. DeKorver, H. Li, A. G. Lohse, R. Hayashi, Z. Lu, Y. Zhang, R. P. Hsung, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5064–5106; Arbeiten über Inamide: c) R. Liu, G. N. Winston-McPherson, Z. Yang, X. Zhou, W. Song, I. A. Guzei, X. Xu, W. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8201–8204; d) E.

Rettenmeier, A. M. Schuster, M. Rudolph, F. Rominger, C. A. Gade, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5993–5997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5880–5884; e) Y. Minko, M. Pasco, L. Lercher, M. Botoshansky, I. Marek, *Nature* **2012**, *490*, 522–526.

- [4] a) V. Valerio, C. Madelaine, N. Maulide, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4742–4745; weitere Beispiele von C-C-Bindungsknüpfungen durch elektrophile Umlagerungen von Amiden: b) B. Peng, D. Geerdink, N. Maulide, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14968–14971; c) V. Valerio, D. Petkova, C. Madelaine, N. Maulide, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2606–2610; d) B. Peng, D. H. O'Donovan, I. D. Jurberg, N. Maulide, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16292–16296; e) C. Madelaine, V. Valerio, N. Maulide, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1628–1631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1583–1586.

[5] Übersichten zu metallkatalysierten  $\alpha$ -Arylierungen von Carbo-nylverbindungen: a) C. C. Johansson, T. J. Colacot, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 686–718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 676–707; b) F. Bellina, R. Rossi, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1082–1146; c) D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 234–245; Übersichten zu allgemein metallfreien Arylierungen: d) V. Dichiarante, M. Fagnoni, *Synlett* **2008**, 787–800; e) R. A. Abramovitch, D. H. R. Barton, J. P. Finet, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3039–3071;  $\alpha$ -Arylierungen durch nukleophile Additionen und elektronenarme Arene: f) Q. Xu, H. Gao, M. Yousufuddin, D. H. Ess, L. Kürti, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14048–14051; g) M. Makosza, *Synthesis* **2011**, 2341–2356; h) T. V. RajanBabu, B. L. Chenard, M. A. Pettit, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1704–1712;  $\alpha$ -Arylierungen durch  $S_NAr$ -Reaktionen mit Arylhalogeniden: i) A. D. Thompson, M. P. Huestis, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 762–769; j) B. Prueger, G. E. Hofmeister, C. B. Jacobsen, D. G. Alberg, M. Nielsen, K. A. Jorgensen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3783–3790.

- [6] a) K. C. M. Kurtz, M. O. Frederick, R. H. Lambeth, J. A. Mulder, M. R. Tracey, R. P. Hsung, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3928–3938; b) M. O. Frederick, R. P. Hsung, R. H. Lambeth, J. A. Mulder, M. R. Tracey, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2663–2666; c) J. A. Mulder, R. P. Hsung, M. O. Frederick, M. R. Tracey, C. A. Zifcak, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1383–1386; eine aktuelle Platin-katalysierte Oxoarylierung von Inamiden mit Nitronen: S. Bhunia, C.-J. Chang, R.-S. Liu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5522–5525.
- [7] Arylierungsreaktionen mit Diphenylsulfoxiden als Nukleophil: a) B. Lu, Y. Li, Y. Wang, D. H. Aue, Y. Luo, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8512–8524; b) A. B. Cuenca, S. Montserrat, K. M. Hossain, G. Mancha, A. Lledos, M. Medio-Simon, G. Ujaque, G. Asensio, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4906–4909; c) G. Li, L. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5248–5251; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5156–5159; d) N. D. Shapiro, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4160–4161; Arylierungsreaktionen durch elektrophile Aktivierung von Diphenylsulfoxiden: e) A. J. Eberhart, C. Cicoria, D. J. Procter, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3994–3997; f) X. Huang, M. Patil, C. Farès, W. Thiel, N. Maulide, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7312–7323; g) A. J. Eberhart, D. J. Procter, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4100–4103; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4008–4011; h) X. Huang, N. Maulide, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8510–8513; i) A. J. Eberhart, J. E. Imbriglio, D. J. Procter, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5882–5885; eine aktuelle Übersicht über Thioniumionen: j) L. H. S. Smith, S. C. Coote, H. F. Sneddon, D. J. Procter, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5968–5980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5832–5844.
- [8] Siehe Hintergrundinformation für weitere Details.
- [9] Dies ist sehr nahe am berechneten Verhältnis für einen kinetischen Isotopeneffekt von 1.0 unter diesen Bedingungen; die Werte würden 120:80 oder 60:40 betragen.
- [10] a) D. A. Evans, J. Bartoli, T. L. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2127–2129; b) D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, J.

- Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737–1739; c) D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisaha, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4261–4263.
- [11] Dibenzothiophene in Farbstoffen, Pharmazeutika und leitfähigen Polymeren: a) W. Yang, L. Liu, Z. Zhou, H. Liu, B. Xie, W. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *282*, 809–819; b) Z. Ren, D. Sun, H. Li, Q. Fu, D. Ma, J. Zhang, S. Yan, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4115–4123; c) Y. Wang, S. R. Parkin, J. Gierschner, M. D. Watson, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3307–3310; Synthesen von Dibenzothiophenen: d) X. Shang, W. Chen, Y. Yao, *Synlett* **2013**, 851–854; e) T. H. Jepsen, M. Larsen, M. Jørgensen, M. B. Nielsen, *Synthesis* **2013**, 1115–1120; f) V. B. Pandya, M. R. Jain, B. V. Chaugule, J. S. Patel, B. M. Parmar, J. K. Joshi, P. R. Patel, *Synth. Commun.* **2012**, *42*, 497–505; g) J. Chen, T. Murafuji, *Organometallics* **2011**, *30*, 4532–4538; h) T. H. Jepsen, M. Larsen, M. Jørgensen, K. A. Solanko, A. D. Bond, A. Kadziola, M. B. Nielsen, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 53–57; i) R. Samanta, A. P. Antonchick, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5323–5326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5217–5220.
- [12] a) T. Akiyama, J. Itoh, K. Yokota, K. Fuchibe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1592–1594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1566–1568; b) T. Akiyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5744–5758; c) S. Hoffmann, A. M. Seayad, B. List, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7590–7593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7424–7427; d) M. Mahlau, B. List, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 540–556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 518–533; e) R. J. Phipps, G. L. Hamilton, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 603–614; f) M. Terada, *Synthesis* **2010**, 1929–1982.