

## Oxidationen

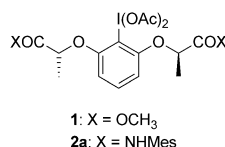
Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201507180  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201507180

## Strukturell definierte molekulare hypervalente Iod-Katalysatoren für intermolekulare enantioselektive Reaktionen

Stefan Haubenreisser, Thorsten H. Wöste, Claudio Martínez, Kazuaki Ishihara und Kilian Muñiz\*

**Abstract:** Die Molekülstrukturen der gegenwärtig besten chiralen, nichtracemischen hypervalenten Iod(III)-Reagentien wurden zum ersten Mal aufgeklärt. Die induzierte Bildung einer chiralen supramolekularen Struktur basierend auf Wasserstoffbrücken liefert eine Erklärung für die konsequent hohen asymmetrischen Induktionen mit diesen Reagentien. Ihr Anwendungsbereich wurde auf die enantioselektive Dioxygenierung von Alkenen erweitert. Eine Reihe von terminalen Styrolen wurde entsprechend unter milden Bedingungen in die Produkte der vicinalen Diacetoxylierung überführt. Bei dieser Umwandlung handelt es sich um die erste intermolekulare asymmetrische Oxidation von Alkenen unter Iod(I/III)-Katalyse.

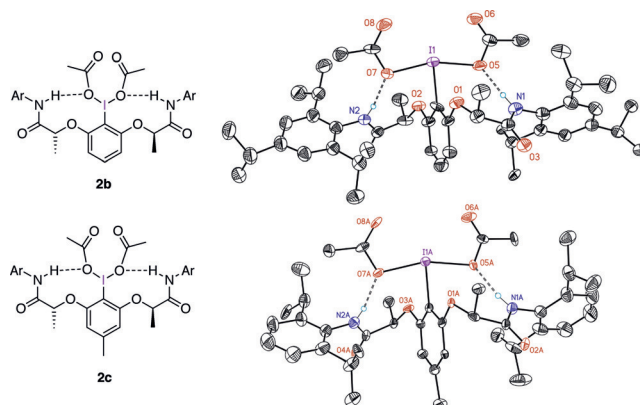
Die enantioselektive Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie zur Bereitstellung chiraler molekularer Einheiten mit definierter Absolutkonfiguration. Unterschiedliche Methoden sind im Verlauf der vergangenen Dekaden entwickelt worden, wobei molekulare Katalysatoren aufbauend auf Übergangsmetallkomplexen<sup>[1]</sup> oder kleinen organischen Verbindungen<sup>[2]</sup> die am weitesten entwickelten Konzepte darstellen.<sup>[3]</sup> Im Zusammenhang mit letzterem Ansatz haben chirale hypervalente Iodreagentien zu wichtigen Fortschritten in katalytischen Oxidationen geführt, die nicht auf üblichen Übergangsmetallen beruhen.<sup>[4,5]</sup> Beispiele sind der Ester **1**<sup>[6,7]</sup> und das Amid **2a** (Abbildung 1), das als besonders erfolgreiches Reagens identifiziert wurde.<sup>[8,9]</sup>

Enantioselektive Oxidationen mit **2a**:

- Kita-Spirolactonisierung<sup>[8a,b,f]</sup>
- Oxyaminierung und Diaminierung von Alkenen<sup>[8c]</sup>
- Umlagerungen<sup>[8d]</sup>
- Umpolung-Funktionalisierung von Silylenolethern<sup>[8e]</sup>

**Abbildung 1.** Repräsentative chirale Iodreagentien **1** und **2a** und erfolgreiche enantioselektive intramolekulare Reaktionen mit **2a**.

Im Unterschied zu der schnell wachsenden Zahl an erfolgreichen Beispielen von chiralen molekularen Iod(I/III)-Katalysatoren<sup>[5,6,10]</sup> fehlen bislang bemerkenswerterweise genaue Strukturinformationen zur Enantiokontrolle mit derartigen Verbindungen. Ein Verständnis der Arbeitsweise chiraler hypervalenter Iodreagentien kann eine Grundlage zur besseren Erkennung prochiraler Seiten außer in der bekannten intramolekularen Reaktionskontrolle auch in schwierigeren Fällen wie der asymmetrischen Oxidation von prochiralen Substraten im Sinne einer intermolekularen Reaktionskontrolle ermöglichen, insbesondere im Hinblick auf Katalyseansätze. In diesem Zusammenhang ist bislang über keine vollständige mechanistische Untersuchung für die grundlegenden Iod(III)-Reagentien **1** und **2a** mit Milchsäureestern bzw. -amiden als chiralen Einheiten berichtet worden.<sup>[11,12]</sup> Hinsichtlich der wichtigen Iodverbindung **2a** konnten nun für die beiden Derivate **2b** und **2c**, die größere Amidgruppen aufweisen, Strukturinformationen erhalten werden. Wie für beide Verbindungen durch Kristallstrukturanalysen (Abbildung 2) eindeutig ermittelt, bilden die Amid-



**Abbildung 2.** Intramolekulare Wasserstoffbrücken in den chiralen hypervalenten Iod-Verbindungen **2b** (Ar = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) und **2c** (Ar = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Alle Wasserstoffatome außer den N-H-Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

\*] Dr. S. Haubenreisser, Dr. T. H. Wöste, Dr. C. Martínez, Prof. Dr. K. Muñiz  
Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)  
The Barcelona Institute of Science and Technology  
Av. Països Catalans 16, 43007 Tarragona (Spanien)  
E-Mail: kmuniz@iciq.es

Prof. Dr. K. Ishihara  
Graduate School of Engineering, Nagoya University  
B2-3(611), Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8603 (Japan)

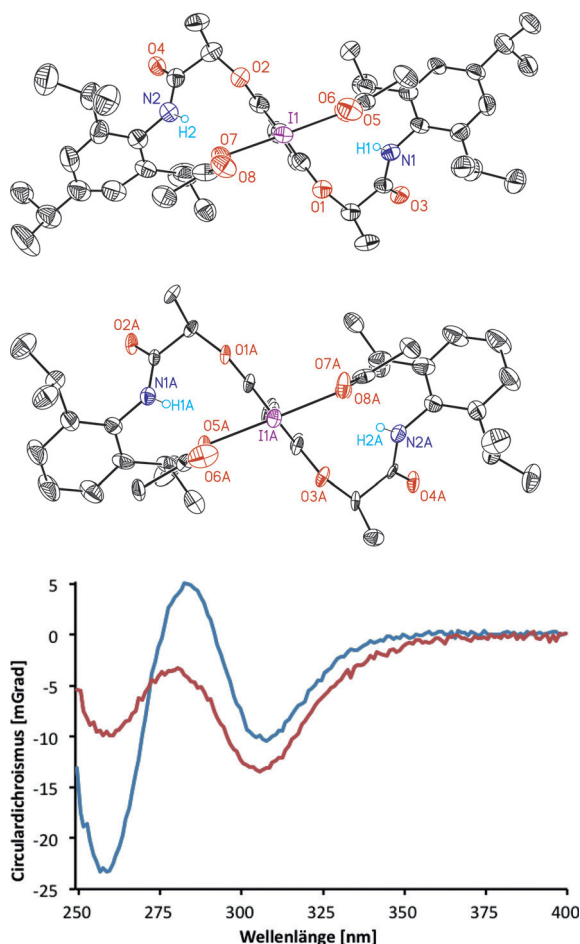
Prof. Dr. K. Muñiz  
Catalan Institution for Research and Advanced Studies (ICREA)  
Pg. Lluís Companys 23, 08010 Barcelona (Spanien)

Hintergrundinformationen und ORCIDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507180> zu finden.

© 2015 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

NH-Gruppen Wasserstoffbrücken mit den Acetoxygruppen am Iodzentrum.<sup>[13a]</sup> Diese Wasserstoffbrücken weisen die erwarteten Werte für NH-O-Kontakte (2.201 bzw. 2.243 Å) und N-H-O-Bindungswinkel (163.3 bzw. 160.0°) auf,<sup>[13a]</sup> und sie bilden zwei neungliedrige Ringe.<sup>[14,15]</sup>

Die wesentliche stereochemische Konsequenz dieser Wasserstoffbrücken liegt in der effektiven Erzeugung von supramolekularer helikaler Chiralität am zentralen Iodatom.<sup>[13b,c]</sup> Dies wird am besten durch die entsprechenden Oberseitenansichten verdeutlicht (Abbildung 3, oben). Die



**Abbildung 3.** Oben: Die intramolekularen Wasserstoffbrücken der chiralen hypervalenten Iodverbindungen **2b** und **2c** erzeugen helikal-chirale Umgebungen. Alle Wasserstoffatome außer den N-H-Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Unten: CD-Spektren von **2b** (rot) und **2c** (blau).

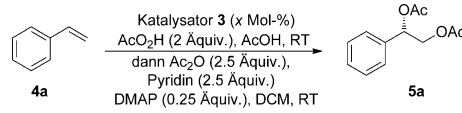
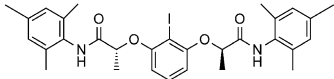
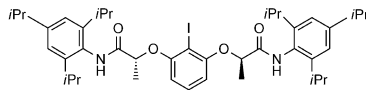
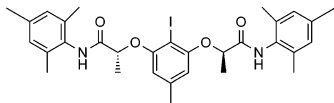
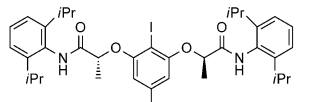
chirale Helicität ist  $C_2$ -symmetrisch und wird mit vollständiger Diastereoselektivität gebildet, wie durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Entsprechende Daten aus Kristallstrukturanalysen und CD-Spektroskopie (Abbildung 3, unten) bestätigen den Erhalt einer identischen Konfiguration für die helikale Chiralität beider Verbindungen **2b** und **2c**, die daher direkt aus der Absolutkonfiguration der chiralen Milchsäureamide als stereoinduzierender Gruppe entsteht. CD-Information sowie ein- und zweidimensionale  $^1\text{H}$ -NMR-Daten<sup>[14]</sup> weisen die Beständigkeit der H-Brücken

in Lösung nach. Mit dem Nachweis des effektiven Wasserstoffbrückenmotivs sind die lateral platzierten Milchsäureamid-Seitenketten als die Quelle der supramolekularen helikalen Chiralität erkannt. Es ist letztere, die erwartungsgemäß effiziente Enantioselektion in asymmetrischen katalytischen Reaktionen mit **2a** ausübt. Um diesen Zusammenhang nachzuweisen, haben wir die Bedingungen für bislang nicht realisierte intermolekulare enantioselektive Oxidationen basierend auf dem chiralen Motiv **2** als Katalysator untersucht. Während intramolekulare Reaktionen mit **2a** weitgehend untersucht worden sind,<sup>[8]</sup> sind verwandte intermolekulare asymmetrische Transformationen bislang unerforscht geblieben. Zudem steht die Untersuchung der Anwendungsbreite von Verbindungen **2** als chirale Katalysatoren generell noch aus; die intramolekulare Kita-Spirolactonisierung stellt gegenwärtig das einzige erfolgreiche Beispiel dar.<sup>[8a,b,f]</sup>

Frühe Arbeiten von Wirth zu chiralen hypervalenten Iodreagentien führten zu enantioselektiven Dioxygenierungen unter stöchiometrischen Reaktionsbedingungen,<sup>[16]</sup> die später auf das chirale Bislactat **1** ausgeweitet wurden.<sup>[7k]</sup> Wir stellen nun im Folgenden die erste katalytische enantioselektive Version basierend auf der Verwendung von hypervalenten Iodverbindungen **2** mit dem Bis(milchsäureamid)-Motiv vor. Der anfängliche Optimierungsprozess konzentrierte sich auf geeignete Reoxidationsmittel und führte zur Auswahl von Peressigsäure.<sup>[14]</sup> Dieses Oxidationsmittel ist dem üblicherweise verwendeten *m*CPBA überlegen,<sup>[10]</sup> das im vorliegenden Fall lediglich die Epoxidierung vermittelt. Wir nehmen an, dass Peressigsäure aufgrund geringerer Reaktivität eine solche Hintergrundoxidation nicht erzeugt.<sup>[14,17]</sup> Die Iod(I/III)-katalysierte Diacetoxylierung von Styrol **4a** wurde dann für einige strukturell verwandte Katalysatorvorstufen des Aryliodid(I)-Typs **3** untersucht. Zunächst wurde die etablierte Verbindung **3a** eingesetzt. Mit 20 Mol-% Katalysator wurde ein ansprechender Umsatz erzielt, und das Produkt **5a** wurde mit 84 % *ee* erhalten (Tabelle 1, Nr. 1). Ein ähnliches Resultat wurde mit dem neuen Derivat **3b** als Vorstufe des Katalysators **2b** erzielt (83 % *ee*, Nr. 2). Während ein Versuch zur Verringerung der Katalysatormenge in einem verminderten Umsatz resultierte (Nr. 3), führte die Einführung einer 4-Methylgruppe in die zentrale Aryleinheit von **2a** zu einer stark verbesserten Reaktivität (57 % Ausbeute an isoliertem **5a**, 83 % *ee*, Nr. 4). Weitere Modifikation der Substitution des Amidrests identifizierte **3c** als Vorstufe für den aktivsten und enantioselektivsten Katalysator (86 % *ee*, Nr. 5). Die Ausbeute an isoliertem Produkt konnte durch Zugabe von Trifluormethylsulfonsäure (TfOH) als Brønsted-Säure-Cokatalysator weiter verbessert werden (Nr. 6), wodurch selbst mit 5 Mol-% Katalysator noch ein zufriedenstellender Umsatz erhalten wurde (Nr. 7).

Das neue Aryliodid **3c** weist weitere vorteilhafte Eigenschaften auf. Im Unterschied zu den anderen Katalysatorvorstufen **3** ist es bereits zu Beginn der Reaktion vollständig löslich und kann nach Abschluss komplett zurückgewonnen werden, während sich **3a**, **3b** und **3d** mit der Zeit zersetzen. Im gleichen Zusammenhang profitiert der isolierte aktive Katalysator **2c** von unerreicht hoher Stabilität in Lösung und verlängerter Lebensdauer in isolierter Form.<sup>[14]</sup> Es ist weiterhin bemerkenswert, dass die Enantioselektivität der katal-

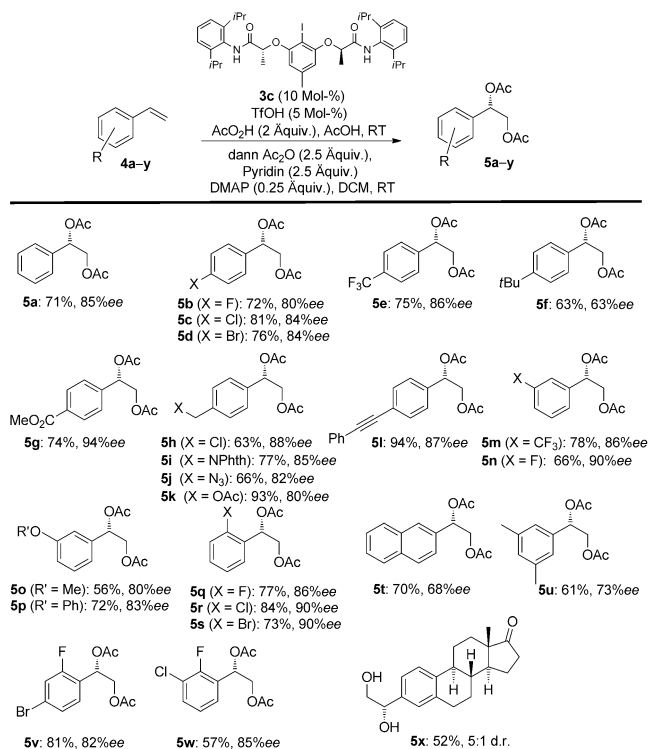
**Tabelle 1:** Enantioselektive katalytische Diacetoxylierung von Styrolen: Optimierung.

				
Nr. <sup>[a]</sup>	Katalysator	Menge [Mol-%]	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>	ee [%] <sup>[b]</sup>
1		20	61	84
2		20	58	83
3		10	43	83
4		10	57	83
5		10	55	86
6		10 <sup>[c]</sup>	71	85
7		5 <sup>[c]</sup>	61	83

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Aufreinigung. [b] Bestimmt durch HPLC an chiraler stationärer Phase nach Umwandlung in das freie Diol. [c] Mit zusätzlich 5 Mol-% TfOH.

lytischen Reaktion identisch zu der einer stöchiometrischen Umsetzung mit vorgefertigtem **2c** ist. Dieses Ergebnis bestätigt erneut die Beteiligung von Wasserstoffbrücken in der katalytischen Reaktion.<sup>[14]</sup>

Die optimierten Bedingungen erweisen sich als generell anwendbar und 24 unterschiedlich substituierte Styrole **4a–x** konnten enantio- und vollständig chemoselektiv in die entsprechenden Dioxygenierungsprodukte **5a–x** überführt werden (Abbildung 4). Abgesehen von Styrol **4a** selbst konnten die *para*-substituierten Styrole **4b–l** sauber diacetoxyliert werden, und die Produkte **5b–l** wurden mit bis zu 94% *ee* erhalten. Gleichfalls wurden die *meta*-substituierten Produkte **5m–p** mit bis zu 90% *ee* erzeugt, und *ortho*-Substitutionen führten zu Diacetoxylierungen mit 86–90% *ee* (Produkte **5q–s**). Höher substituierte Arylringe wurden gleichfalls toleriert wie anhand der Produkte **5t–w** gezeigt. Schließlich konnte Östra-1,3,5(10)-trien-17-on **4x** in das entsprechende Diol **5x** unter Katalysatorkontrolle und mit vollständiger Chemoselektivität überführt werden.<sup>[14]</sup> Angesichts dieser Ergebnisse und in Anbetracht des grundlegenden Vorteils, dass hypervalente Iod-Katalysatoren nicht zu einer Verunreinigung der Produkte durch Reste von Metallionen führen, ergänzt die beschriebene metallfreie Katalyse etablierte enantioselektive Verfahren mit Übergangsmetallen.<sup>[18]</sup> Die Nutzung von Peressigsäure als schonendes Oxidationsmittel macht den Prozess zusätzlich attraktiv, da keine Nebenprodukte außer Wasser und dem Lösungsmittel Essigsäure anfallen.

**Abbildung 4.** Enantioselektive katalytische Diacetoxylierung von Styrolen: Anwendungsbreite.

Unsere Ergebnisse lassen sich durch den Katalysezyklus in Abbildung 5 erklären. Zu Beginn der Reaktion oxidiert Peressigsäure die Iod(I)-Vorstufe **3c** zum aktiven Katalysator **2c**. Dessen etabliertes Wasserstoffbrückenmotiv ermöglicht eine selektive Seitenerkennung des prochiralen Alkens. Wie im Detail von Gade und Kang gezeigt, stellt die Aktivierung von  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  mit TfOH in einer Protonolyse eine Voraussetzung zur Beschleunigung von Diacetoxylierungen dar.<sup>[19]</sup> Dieser Zusammenhang weist auf zwei unterschiedliche Rollen der beiden Acetatgruppen in **2c** hin: eine bildet eine Wasserstoffbrücke und stellt so die stereochemische Umgebung bereit, während die zweite dissoziiert und damit den Iod(III)-Katalysatorzustand **A** erzeugt, der nicht mehr  $C_2$ -symmetrisch, sondern  $C_1$ -symmetrisch ist. Ein solcher Katalysatorzustand mit freier Koordinationsstelle am zentralen Iod(III)-Atom ermöglicht die erforderliche effiziente Differenzierung der prochiralen Seiten des ungesättigten Kohlenwasserstoffsubstrats innerhalb einer bevorzugten Koordination **C**. Ein anschließender nucleophiler Angriff von Acetat auf die freie *re*-Seite erzeugt die *S*-konfigurierte benzyliche C-O-Bindung in Intermediat **B**. Eine intramolekulare nucleophile Addition des Acetats regeneriert den Iod(I)-Katalysatorzustand **3c** und liefert das Woodward'sche Dioxolan-Intermediat **6**,<sup>[7i,20]</sup> das durch Wasseranlagerung die beiden regioisomeren Acetoxyalkohole **7** und **7'** liefert, die beide im Rohprodukt detektiert werden. Deren Behandlung mit Essigsäureanhydrid führt zu **5** als einheitlichem Produkt.

Zusammenfassend haben wir Wasserstoffbrücken als die strukturelle Grundlage in chiralen hypervalenten Iod(III)-Reagentien **2** identifiziert. Aufbauend auf diesem struktu-



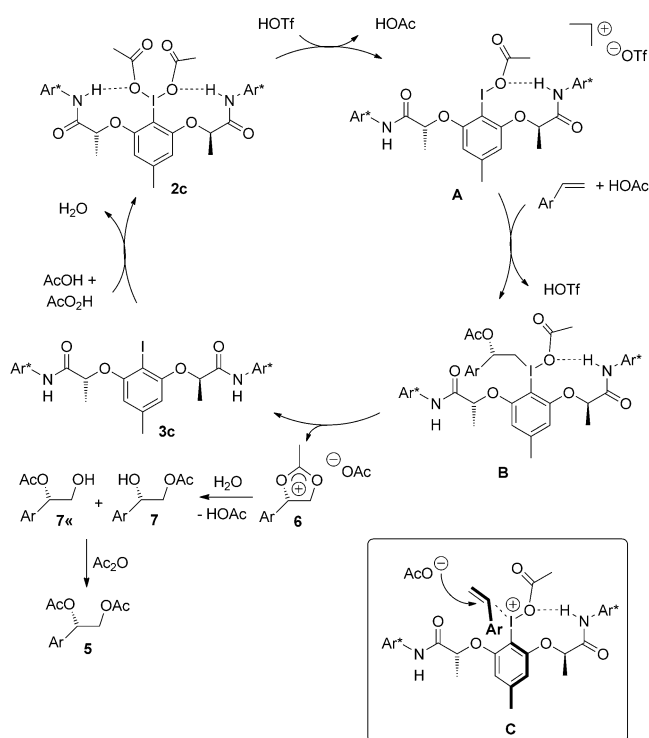


Abbildung 5. Katalysezyklus.

rellen Verständnis haben wir eine erste Vorschrift für eine Iod(III)-katalysierte enantioselektive vicinale Dioxygenierung von Alkenen unter vollständiger intermolekularer Reaktionskontrolle entwickelt. Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen und liefert die entsprechenden Oxidationsprodukte mit bis zu 94 % *ee*. Die erfolgreiche intermolekulare Diacetoxylierung mit **2c** zeigt erstmalig, dass das große Potenzial der asymmetrischen Katalyse mit hypervalenten Iodverbindungen für intermolekulare Reaktionen genutzt werden kann. Man darf erwarten, dass aufbauend auf strukturbestimmenden Wasserstoffbrücken als Leitmotiv weitere katalytische asymmetrische Reaktionen realisiert werden.

## Danksagung

Finanzielle Unterstützung für diese Arbeit kam vom Spanischen Ministerium für Wirtschaft und Wettbewerbsfähigkeit (Projekt CTQ2011-25027 an K.M. und Severo-Ochoa-Exzellenz-Akkreditierung 2014–2018 für das ICIQ, SEV-2013-0319), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (WO 1924/1-1 für T.H.W.) und dem Cellex-ICIQ Programm (Stipendium für C.M.). Wir danken E. Escudero-Adán für die Kristallstrukturanalysen.

**Stichwörter:** Alkene · Chiralität · Diacetoxylierung · Hypervalente Iodverbindungen · Wasserstoffbrücken

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 413–417  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 422–426

- [1] a) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, **1994**; b) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; c) *Transition Metals for Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; d) *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**.
- [2] a) A. Berkessel, H. Groeger, *Asymmetric Organocatalysis*, Weinheim, Wiley-VCH, **2005**; b) Sonderheft *Organocatalysis*, B. List, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5413; c) D. C. MacMillan, *Nature* **2008**, 455, 304; d) für außergewöhnlich generelle organokatalytische Oxidationen: Y. Zhu, Q. Wang, R. G. Cornwall, Y. Shi, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 8199.
- [3] Für das aufkommende Gebiet der dirigierten Evolution: a) M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12480; b) H. Renata, Z. J. Wang, F. H. Arnold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3351; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 3408; c) P. A. Romero, F. H. Arnold, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2009**, 10, 866.
- [4] Für allgemeine Übersichten zu Iod(III)-Reagentien: a) V. V. Zhdankin, *Hypervalent Iodine Chemistry Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds*, Wiley, Chichester, **2014**; b) „Hypervalent Iodine Chemistry. Modern Developments in Organic Synthesis“: *Topics in Current Chemistry, Vol 224* (Hrsg.: T. Wirth), Springer, Berlin, **2003**; c) P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1123; d) V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2523; e) V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 5299.
- [5] a) M. Uyanik, K. Ishihara, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2012**, 70, 1116; b) F. V. Singh, T. Wirth, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 950; c) R. M. Romero, T. H. Wöste, K. Muñiz, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 972.
- [6] Erste Arbeiten: a) M. Fujita, S. Okuno, H. J. Lee, T. Sugimura, T. Okuyama, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8691; b) M. Fujita, Y. Ookubo, T. Sugimura, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 1298.
- [7] Für stöchiometrische und katalytische Arbeiten mit **1**: a) C. Röben, J. A. Souto, Y. González, A. Lishchynskiy, K. Muñiz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9478; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9650; b) W. Kong, P. Feige, T. de Haro, C. Nevado, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2469; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2529; c) J. A. Souto, Y. González, A. Iglesias, D. Zian, A. Lishchynskiy, K. Muñiz, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 1103; d) M. Fujita, Y. Yoshida, K. Miyata, A. Wakisaka, T. Sugimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7068; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7222; e) T. Takesue, M. Fujita, T. Sugimura, H. Akutsu, *Org. Lett.* **2014**, 16, 4634; f) M. Shimogaki, M. Fujita, T. Sugimura, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7128; g) M. Fujita, K. Mori, M. Shimogaki, T. Sugimura, *RSC Adv.* **2013**, 3, 17717; h) M. Fujita, K. Mori, M. Shimogaki, T. Sugimura, *Org. Lett.* **2012**, 14, 1294; i) M. Fujita, M. Wakita, T. Sugimura, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3983.
- [8] Für stöchiometrische und katalytische Arbeiten mit **2a**: a) M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2175; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2221; b) M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara, *Tetrahedron* **2010**, 66, 5841; c) U. Farid, T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3462; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3518; d) U. Farid, F. Malmedy, R. Claveau, L. Albers, T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7018; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7156; e) P. Mizar, T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5993; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6103; f) D.-Y. Zhang, L. Xu, H. Wu, L.-Z. Gong, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 10314; g) A. Alhalib, S. Kamouka, W. J. Moran, *Org. Lett.* **2015**, 17, 1453.
- [9] Für stöchiometrische und katalytische Arbeiten mit verwandten Verbindungen: a) A. Rodríguez, W. J. Moran, *Synthesis* **2012**, 1178; b) M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9215; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 9385; c) H. Wu, Y.-P. He, L. Xu, D.-Y. Zhang, L.-Z. Gong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3466; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3534.

- [10] Für allgemeine Übersichten zur Iod(I/III)-Katalyse in der homogenen Oxidation: a) R. D. Richardson, T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4402; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4510; b) M. Ochiai, K. Miyamoto, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4229; c) M. Ochiai, *Chem. Rec.* **2007**, *7*, 12; d) T. Dohi, Y. Kita, *Chem. Commun.* **2009**, 2073; e) M. Uyanik, K. Ishihara, *Chem. Commun.* **2009**, 2086.
- [11] Bezüglich einer bemerkenswerten Ausnahme hat einer von uns kürzlich eine hypervalente Iod-Verbindung mit Wasserstoffbrücken vorgestellt, die auf chiralen Amidoalkohol-Substituenten beruhen: siehe Lit. [9b].
- [12] Für Daten zu Kristallstrukturen von Derivaten von **1** siehe Lit. [7d,i].
- [13] a) G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 52; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 52; b) J. N. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**; c) *Hydrogen Bonded Supramolecular Structures* (Hrsg.: Z. Li, L.-Z. Wu), Springer, Berlin, **2015**.
- [14] Zu Details siehe die Hintergrundinformationen.
- [15] CCDC 1404588 (**2b**) und 1404589 (**2c**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [16] a) U. H. Hirt, B. Spingler, T. Wirth, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7674; b) T. Wirth, U. H. Hirt, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 23; c) U. H. Hirt, M. F. H. Schuster, A. N. French, O. G. Wiest, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1569; d) A. C. Boye, D. Meyer, C. K. Ingison, A. N. French, T. Wirth, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2157.
- [17] Wir können gegenwärtig eine geringe Hintergrundreaktion nicht ausschließen. Die hohen Enantiomerenüberschüsse der Produkte **5a–s** lassen für den Fall einer solchen Beteiligung diese ohne nennenswerten Einfluss erscheinen. Zur Diskussion von Hintergrundreaktionen siehe: a) Y.-B. Kang, L. H. Gade, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1610; b) W. Zhong, S. Liu, J. Yang, X. Meng, Z. Li, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3336; c) zur Diskussion hinsichtlich der Herausforderung, Hintergrundreaktionen mit Persäuren in (chiralen) Iod-Katalysen zu überwinden, siehe: R. D. Richardson, M. Desai, T. Wirth, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6745.
- [18] a) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483; b) A. B. Zaitsev, H. Adolfsson, *Synthesis* **2006**, 1725.
- [19] Y.-B. Kang, L. H. Gade, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3658.
- [20] R. B. Woodward, F. V. Brutcher, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 209.

Eingegangen am 2. August 2015,  
veränderte Fassung am 16. Oktober 2015  
Online veröffentlicht am 24. November 2015