



Iminiumkatalyse in einer selbstorganisierten supramolekularen Kapsel: Modulation des Enantiomerenüberschusses

Thomas M. Bräuer, Qi Zhang und Konrad Tiefenbacher*

Abstract: Die nichtkovalente Kombination eines supramolekularen Wirts mit Iminium-Organokatalyse wird beschrieben. Aufgrund von Kation- π -Wechselwirkungen wird die reaktive Iminiumspezies im Wirt eingeschlossen und reagiert in dieser begrenzten Umgebung. Die gebildeten Produkte unterscheiden sich um bis zu 92 % ee von den Kontrollversuchen ohne zugegebenen Wirt. Ein Modell, das die beobachteten Unterschiede erklärt, wird vorgestellt.

Katalyse in selbstorganisierten supramolekularen Strukturen findet großes Interesse.^[1] Chemiker sind fasziniert von der Möglichkeit, Reaktionen in kleinen Räumen (nm³-Größenordnung), in denen andere Reaktivitäten und Selektivitäten „als in freier Lösung“ zugänglich sind, durchzuführen.^[2] In artifizellen Systemen ist die Produktinhibierung eine große Hürde. Dennoch wurde eine Reihe von Reaktionen, wie Hydroformylierungen,^[3] Hydrolysen,^[4] Hydratisierungen,^[5] Hydroalkoxylierungen,^[6] Aza-Cope-Umlagerungen,^[7] Diels-Alder-Reaktionen, Nazarov-^[8] und Prins-Cyclisierungen,^[9] Isomerisierungen^[10] und Terpen-Cyclisierungen,^[11] katalysiert. Die Mehrheit dieser Beispiele besteht aus monomolekularen Reaktionen oder Reaktionen, die von eingeschlossenen Metallkatalysatoren katalysiert wurden. Wir berichten hier über die Katalyse einer komplexen multimolekularen Reaktion in dem supramolekularen Wirt **I**. Kapsel **I**, die erstmals von der Gruppe um Atwood beschrieben wurde,^[12] ordnet sich aus sechs Resorcinaren-Einheiten **1** und acht Wassermolekülen an (Abbildung 1).^[13] Deren Eigenschaften in Lösung wurden ausführlich untersucht.^[14]

Wir berichteten, dass **I** als Brønsted-Säure fungiert^[4g] und fähig ist, kationische Reaktionen zu katalysieren.^[6c,11] Wir untersuchten nun die Möglichkeit, Iminiumreaktionen in diesem Wirt zu steuern.^[15] Um die Reaktion innerhalb der Kavität von **I** ablaufen lassen zu können, ist eine rasche Aufnahme der reaktiven Iminiumspezies **4** essenziell (Abbildung 2). Da Kapsel **I** aufgrund von Kation- π -Wechselwirkungen eine hohe Affinität gegenüber Ammoniumionen aufweist,^[14b,c,e-h,m] vermuteten wir, dass auch Iminiumspezies von passender Größe exzellente Gäste sein würden, um

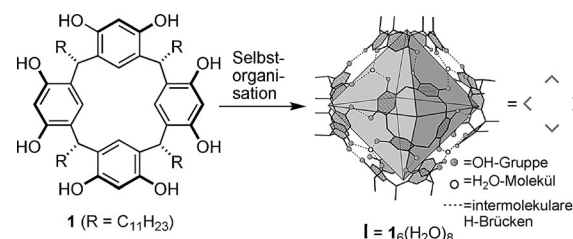


Abbildung 1. Struktur von Resorcinaren **1** und Kapsel **I**.

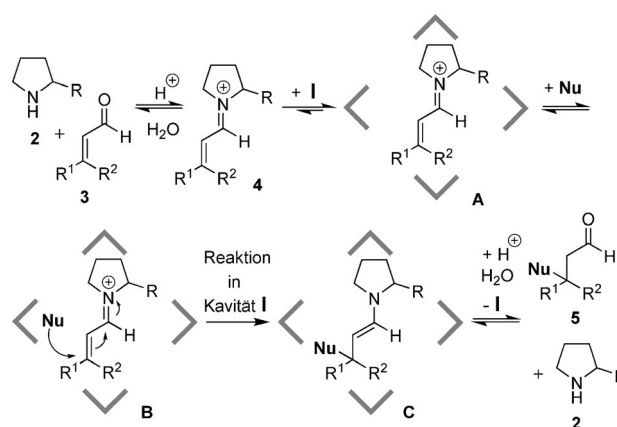


Abbildung 2. Vorgeschlagener Iminium-katalysierter Reaktionsweg innerhalb von Kapsel **I**. Nu = Nukleophil.

Komplex **A** zu bilden. Nach Aufnahme eines Nukleophils (Komplex **B**) und Reaktion (Komplex **C**) würde eine Hydrolyse die Katalysatoren, Amin **2** und Kapsel **I**, regenerieren.

Nach unserem besten Wissen wurde noch keine Iminiumkatalyse innerhalb von supramolekularen Strukturen beschrieben. Die Gruppe von Rebek berichtete über die Beschleunigung einer Knoevenagel-Reaktion durch einen in einem Kavitäten gebundenen Aminkatalysator; hierbei fand die Reaktion außerhalb der offenen Kavität statt.^[16] Die Gruppen von Raymond und Bergman berichteten zwar über die Stabilisierung eines Iminiums innerhalb eines supramolekularen Behälters, aber über keinen Umsatz dieser Verbindung.^[17] Die Tatsache, dass intramolekulare Kation- π -Wechselwirkungen eine signifikante Rolle bei der Iminiumkatalyse spielen können, wurde von Gilmour et al. aufgezeigt.^[18] Wir zeigen hier, dass eine intermolekulare Kation- π -Stabilisierung und die resultierende Aufnahme in einen supramolekularen Wirt die Reaktion drastisch beeinflussen kann.

Als Modellreaktion wurde die organokatalytische Reduktion des α,β -ungesättigten Aldehyds **3a** untersucht (Ab-

[*] M. Sc. T. M. Bräuer, M. Sc. Q. Zhang
Department Chemie, Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Prof. Dr. K. Tiefenbacher
Departement Chemie, Universität Basel
St. Johannisring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)
E-Mail: konrad.tiefenbacher@unibas.ch

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201602382> zu finden.

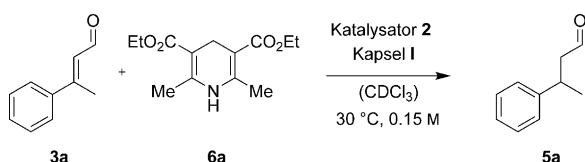
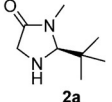
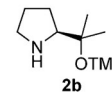
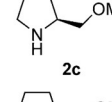
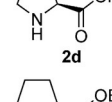
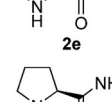
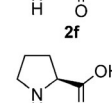
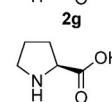
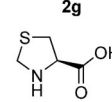
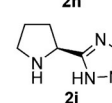
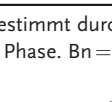


Abbildung 3. Untersuchte Iminium-katalysierte 1,4-Reduktion.

bildung 3).^[19] Die Reaktionen wurden mit und ohne 26 Mol-% Kapsel **I** durchgeführt. Reaktionen mit Katalysatoren, die eine sterisch abschirmende Gruppe in α -Position tragen, zeigten keine signifikanten Unterschiede in der Gegenwart von Kapsel **I** (Tabelle 1, Nr. 1 und 2). Katalysatoren mit H-Brücken-Akzeptorgruppen (Tabelle 1, Nr. 3–5) lieferten jedoch Produkte mit unterschiedlichen Enantiomerenüberschüssen in Gegenwart der Kapsel. So wurde z. B. mit dem Prolinbenzylester **2e** ein Δee -Wert von 32 % beobachtet. Die Verwendung von Katalysatoren mit H-Brücken-Akzeptor-

Tabelle 1: Resultate der Iminium-katalysierten 1,4-Reduktion von Aldehyd **3a** mittels verschiedener Katalysatoren.

Nr.	Katalysator	Kapsel I zugefügt?	Ausbeute [%] ^[a]	<i>ee</i> [%] ^[b]	Δee
1	 2a	Ja Nein	72±15 66±5	1±0 (<i>R</i>) 5±2 (<i>R</i>)	4%
2	 2b	Ja Nein	51±7 41±3	47±4 (<i>R</i>) 52±2 (<i>R</i>)	5%
3	 2c	Ja Nein	52±12 54±1	0±2 35±1 (<i>R</i>)	35%
4	 2d	Ja Nein	61±3 65±8	22±0 (<i>S</i>) 9±1 (<i>R</i>)	31%
5	 2e	Ja Nein	72±2 92±4	30±0 (<i>S</i>) 2±0 (<i>R</i>)	32%
6	 2f	Ja Nein	54±3 41±2	48±1 (<i>S</i>) 3±2 (<i>S</i>)	45%
7	 2g	Ja Nein	79±1 69±3	67±0 (<i>S</i>) 23±0 (<i>S</i>)	44%
8	 2g	Ja Nein	93±1 27±0	74±0 (<i>S</i>) 9±2 (<i>S</i>)	65%
9	 2h	Ja Nein	85±1 22±7	46±0 (<i>S</i>) 3±1 (<i>S</i>)	43%
10	 2i	Ja Nein	78±5 82±3	41±1 (<i>S</i>) 10±1 (<i>R</i>)	51%

[a] Bestimmt durch GC-Analyse. [b] Bestimmt durch GC-Analyse an chiraler Phase. Bn = Benzyl, TFA = Trifluoressigsäure, TMS = Trimethylsilyl.

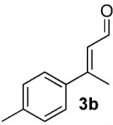
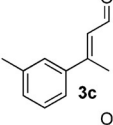
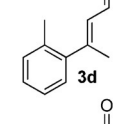
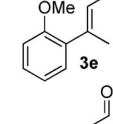
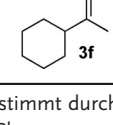
gruppen und -donorgruppen (Tabelle 1, Nr. 6 und 7) führte zu noch höheren Δee -Werten. Im Fall von Prolin (**2g**; Tabelle 1, Nr. 7) wurden 67 % *ee* (*S*) in der Gegenwart von **I** erhalten, ohne **I** dagegen nur 23 % *ee* (*S*).

Es wurden Kontrollversuche mit sehr großem Hantzsch-Ester, Aminkatalysator und Aldehyd durchgeführt (Hintergrundinformationen (SI) Kapitel 8.1–8.6). Wegen ihrer Größe wird die Bildung von Komplex **B** verhindert, weswegen die Reaktion außerhalb des Wirts, in Lösung, erfolgen muss. In diesen Fällen wurden keine signifikanten Δee -Werte beobachtet, was sehr darauf schließen lässt, dass tatsächlich Einkapselung für die starke *ee*-Modulation verantwortlich ist. Einen weiteren Hinweis lieferte ein Kontrollversuch, bei dem die Kavität durch einen stark bindenden Inhibitor blockiert wurde. Belege für die Einkapselung einer Iminiumspezies von **2g** wurden durch NMR-Spektroskopie erhalten (SI Kapitel 8.7–8.10).

Des Weiteren fanden wir heraus, dass keine Zugabe von Säure im Fall der Carbonsäure **2g** notwendig war. Ohne TFA wurden sogar stärkere modulierende Effekte der Kapsel **I** beobachtet ($\Delta ee = 65\%$). Auch andere Katalysatoren mit aciden Protonen, wie Thioprolin (**2h**) und Prolintetrazol (**2i**),^[20] zeigten relativ große Δee -Werte (43 bzw. 51 %).

In der begrenzten Umgebung von **I** ist eine starke Substratselektivität zu erwarten. Deshalb wurde eine Reihe von ungesättigten Aldehyden mit **2g** als Katalysator untersucht (Tabelle 2). Die Modifikation unterschiedlicher Positionen des Phenylsubstituenten des Substrates mit einer Methylgruppe (Tabelle 2, Nr. 1–3) hatte einen ausgeprägten Einfluss auf die Reaktion in der Kapsel: Der Δee -Wert nahm von 9 % (*para*-Substitution) auf 92 % (*ortho*-Substitution) zu. Auch

Tabelle 2: Resultate der Iminium-katalysierten 1,4-Reduktion von verschiedenen Aldehyden mittels L-Prolin (**2g**).

Nr.	Katalysator	Kapsel I zugefügt?	Ausbeute [%] ^[a]	<i>ee</i> [%] ^[b]	Δee
1	 3b	Ja Nein	67±2 26±2	18±1 (<i>S</i>) 9±2 (<i>S</i>)	9%
2	 3c	Ja Nein	89±3 37±2	61±1 (<i>S</i>) 20±5 (<i>S</i>)	41%
3	 3d	Ja Nein	12±0 10±1	73±1 (<i>S</i>) 19±2 (<i>R</i>)	92%
4	 3e	Ja Nein	96±4 28±12	78±2 (<i>S</i>) 9±1 (<i>S</i>)	69%
5	 3f	Ja Nein	89±8 73±1	63±1 (<i>S</i>) 37±1 (<i>S</i>)	26%

[a] Bestimmt durch GC-Analyse. [b] Bestimmt durch GC-Analyse an chiraler Phase.

das *ortho*-Methoxysubstrat wurde viel selektiver in Gegenwart der Kapsel umgesetzt ($\Delta ee = 69\%$). Um den Einfluss der Phenylgruppe abzuschätzen, wurde das Cyclohexylderivat untersucht. Dabei wurde nur ein reduzierter modulierender Einfluss der Kapsel **I** beobachtet ($\Delta ee = 26\%$), was darauf schließen lässt, dass Wechselwirkungen des Phenylrings zu dem beobachteten Phänomen beitragen.

Die Durchsicht aller Experimente lässt erkennen, dass die Enantiomerenverteilung der Produkte innerhalb von **I** gegenüber den jeweiligen Resultaten in Lösung in Richtung *S*-Konfiguration tendiert. Wir schlagen vor, dass die Iminiumspezies von der weniger gehinderten Seite an die innere Kavitätswand über eine Kation- π -Wechselwirkung bindet (Abbildung 4a). Deshalb wird das Hydrid vorzugsweise in *syn*-

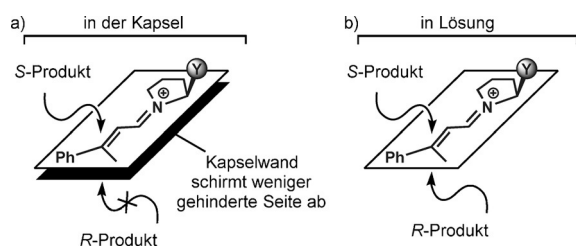


Abbildung 4. Hypothese für die unterschiedliche Selektivität innerhalb der Kapsel **I**.

Position zu der Gruppe Y zugeführt. Im Fall von dirigierenden Gruppen^[15a,21] (Gruppen, die als H-Brückendonoren fungieren können; Tabelle 1, Nr. 6–10) werden moderate bis gute Selektivitäten für das *S*-Enantiomer innerhalb der Kapsel **I** erhalten. Im Fall einer sterisch abschirmenden Gruppe Y wird die Selektivität für das *R*-konfigurierte Produkt durch die Orientierung des Substrates in der Kapsel **I** verringert. Erwähnenswert ist auch, dass sich die beschriebenen Reaktionen von bisher in Kapsel **I** beobachteter Katalyse^[4g,5,6c,11] unterscheiden. Die Reaktion ist nicht innerhalb des Behälters beschleunigt (SI Kapitel 6.2). Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die reaktive Iminiumspezies durch die Einkapselung von dem Nukleophil abgeschirmt ist.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass eine Iminium-katalysierte 1,4-Reduktion innerhalb eines supramolekularen Wirts durchgeführt werden kann. Die intermolekularen nichtkovalenten Wechselwirkungen innerhalb des Wirtsystems verbessern die Enantioselektivitäten für mehrere Aminokatalysatoren drastisch. Wie für eine Reaktion innerhalb einer beschränkten Umgebung zu erwarten, wurde eine hohe Substratselektivität beobachtet. Das vorgestellte System ahmt, zu einem gewissen Grad, natürliche Amin-Reduktasen nach, die NADH als reduzierenden Kofaktor in Enzymsystemen binden. Konzeptionell eröffnet dieser ungewöhnliche Zugang neue Möglichkeiten für die Organokatalyse.

Danksagung

Wir bedanken uns bei Prof. Thorsten Bach für seine Unterstützung. T.M.B. bedankt sich beim Fonds National de la Recherche, Luxemburg für ein AFR-Stipendium. Weitere

Unterstützung wurde von der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem TUM Junior Fellow Fund zur Verfügung gestellt. Wir danken M.Sc. Johannes Richers für die graphische Gestaltung.

Stichwörter: Enantioselektivität · Iminiumkatalyse · Organokatalyse · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Systeme

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7698–7701
Angew. Chem. **2016**, 128, 7829–7832

- [1] a) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3418–3438; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3470–3490; b) J. Meeuwissen, J. N. H. Reek, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 615–621; c) L. Marchetti, M. Levine, *ACS Catal.* **2011**, 1, 1090–1118; d) M. J. Wiester, P. A. Ulmann, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 114–137; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 118–142; e) M. Raynal, P. Ballester, A. Vidal-Ferran, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 1734–1787; f) C. J. Brown, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 3012–3035; g) S. H. A. M. Leenders, R. Gramage-Doria, B. de Bruin, J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 433–448; h) S. Zarra, D. M. Wood, D. A. Roberts, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 419–432; i) L. Catti, Q. Zhang, K. Tiefenbacher, *Synthesis* **2016**, 48, 313–328.
- [2] a) D. Ajami, L. Liu, J. Rebek, Jr., *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 490–499; b) K. I. Assaf, W. M. Nau, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 394–418; c) K. Hermann, Y. Ruan, A. M. Hardin, C. M. Hadad, J. D. Badjic, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 500–514; d) J. H. Jordan, B. C. Gibb, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 547–585; e) J.-N. Rebilly, B. Colasson, O. Bistri, D. Over, O. Reinaud, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 467–489.
- [3] Aktuelle Beispiele: a) P. Dydio, R. J. Detz, B. de Bruin, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8418–8429; b) C. García-Simón, R. Gramage-Doria, S. Raoufmoghaddam, T. Parella, M. Costas, X. Ribas, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2680–2687.
- [4] a) M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Science* **2007**, 316, 85–88; b) M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8587–8589; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8741–8743; c) M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11423–11429; d) M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 58–63; e) J. L. Bolliger, A. M. Belenguer, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7958–7962; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8116–8120; f) A. G. Salles, S. Zarra, R. M. Turner, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 19143–19146; g) Q. Zhang, K. Tiefenbacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16213–16219.
- [5] a) A. Cavarzan, A. Scarso, P. Sgarbossa, G. Strukul, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2848–2851; b) G. Bianchini, G. L. Sorella, N. Canever, A. Scarso, G. Strukul, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5322–5324; c) A. Cavarzan, J. N. H. Reek, F. Trentin, A. Scarso, G. Strukul, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 2898–2901.
- [6] a) Z. J. Wang, C. J. Brown, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7358–7360; b) Z. J. Wang, K. N. Clary, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 100–103; c) L. Catti, K. Tiefenbacher, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 892–894.
- [7] a) D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6748–6751; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6916–6919; b) D. Fiedler, H. van Halbeek, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10240–10252; c) C. J. Hastings, D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10977–10983; d) C. J. Brown, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17530–17531.
- [8] a) C. J. Hastings, M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6938–6940; b) C. J. Hastings, M. P. Backlund, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10570–10573; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10758–10761; c) C. J. Hastings, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3966–3973.
- [9] a) W. M. Hart-Cooper, K. N. Clary, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17873–17876; b) C. Zhao, Q.-F. Sun, W. M. Hart-Cooper, A. G. DiPasquale, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18802–18805; c) W. M. Hart-Cooper, C. Zhao, R. M. Triano, P. Yaghoubi, H. L. Ozores, K. N. Burford, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1383–1393.
- [10] D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2746–2747.
- [11] Q. Zhang, K. Tiefenbacher, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 197–202.
- [12] L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Nature* **1997**, *389*, 469–472.
- [13] a) J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, *Chem. Commun.* **2001**, *0*, 2376–2377; b) L. Avram, Y. Cohen, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4365–4368.
- [14] a) L. Avram, Y. Cohen, J. Rebek, Jr., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5368–5375; b) A. Shivanyuk, J. Rebek, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 7662–7665; c) L. Avram, Y. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15148–15149; d) A. Shivanyuk, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3432–3433; e) L. Avram, Y. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16180–16181; f) L. Avram, Y. Cohen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1099–1102; g) M. Yamanaka, A. Shivanyuk, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2939–2943; h) L. Avram, Y. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11556–11563; i) L. C. Palmer, A. Shivanyuk, M. Yamanaka, J. J. Rebek, *Chem. Commun.* **2005**, *0*, 857–858; j) T. Evan-Salem, I. Baruch, L. Avram, Y. Cohen, L. C. Palmer, J. Rebek, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 12296–12300; k) E. S. Barrett, T. J. Dale, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3818–3819; l) E. S. Barrett, T. J. Dale, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2344–2350; m) L. Avram, Y. Cohen, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1505–1508; n) S. Slovak, L. Avram, Y. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 428–431; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 438–441; o) S. Slovak, Y. Cohen, *Supramol. Chem.* **2010**, *22*, 803–807; p) S. Slovak, Y. Cohen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8515–8520.
- [15] a) A. Erkkilä, I. Majander, P. M. Pihko, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5416–5470; b) M. Mahlau, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 518–533; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 540–556.
- [16] O. B. Berryman, A. C. Sather, A. Lledó, J. Rebek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9400–9403; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9572–9575.
- [17] V. M. Dong, D. Fiedler, B. Carl, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14464–14465.
- [18] a) M. C. Holland, S. Paul, W. B. Schweizer, K. Bergander, C. Mück-Lichtenfeld, S. Lakhdar, H. Mayr, R. Gilmour, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7967–7971; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8125–8129; b) M. C. Holland, J. B. Metternich, C. Mück-Lichtenfeld, R. Gilmour, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5322–5325.
- [19] a) J. W. Yang, M. T. H. Fonseca, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6660–6662; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6829–6832; b) J. W. Yang, M. T. H. Fonseca, N. Vignola, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 108–110; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 110–112; c) S. G. Ouellet, J. B. Tuttle, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 32–33.
- [20] A. J. A. Cobb, D. M. Shaw, S. V. Ley, *Synlett* **2004**, *2004*, 558–560.
- [21] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395–2396.

Eingegangen am 8. März 2016,
veränderte Fassung am 22. April 2016
Online veröffentlicht am 3. Juni 2016