

Palladiumkatalysierte enantioselektive organische Umsetzungen

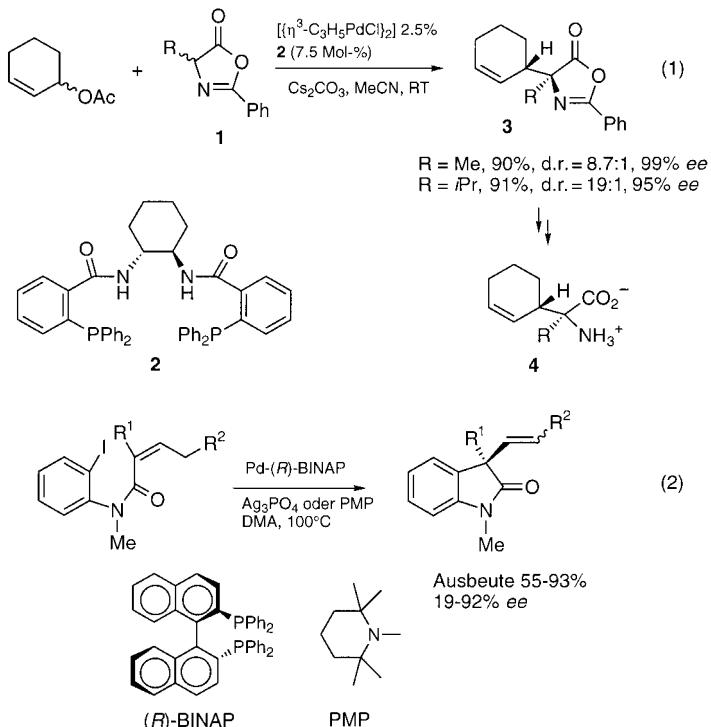
Alphonse Tenaglia und Andreas Heumann*

Die außergewöhnliche Entwicklung der palladiumkatalysierten Allylierung wurde trefflich als eine Metamorphose vom Aschenputtel zur Prinzessin der Katalyse beschrieben.^[1] Seither ist die Flut von neuen und interessanten Liganden nicht mehr abgerissen, und die Zahl der für die allylische Alkylierung zur Verfügung stehenden hochwirksamen Systeme hat ohne Zweifel das erste Hundert überschritten.^[2] Bedingt durch spektakuläre Ergebnisse und ein immer tiefer gehendes Verständnis dieser Reaktion^[3] sind andere enantioselektive organische Reaktion mit Palladium etwas im Schatten geblieben, obwohl sich die nützliche Heck-Reaktion, auch in ihrer asymmetrischen Variante, immer mehr zu einem bemerkenswerten Instrument beim stereokontrollierten Aufbau von komplexen organischen Verbindungen entwickelt.^[4] Im folgenden sollen diese Reaktionen, die uns wegweisend in der Palladiumchemie erscheinen, zusammengefaßt werden.

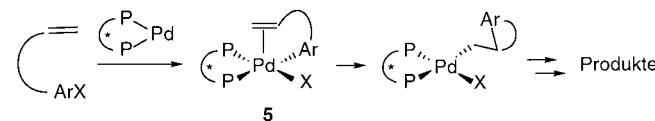
Keine Diskussion von enantioselektiven Reaktionen mit Palladium sollte einen kürzlich von B. M. Trost et al. veröffentlichten Beitrag unbeachtet lassen, in dem ein Durchbruch in der chiralen Reaktionskontrolle angekündigt wird.^[5] Ein neuer Zugang zu optisch aktiven α -alkylierten Aminosäuren, einer wichtigen Substanzklasse, basiert auf dem „Chiral-pocket“-Konzept^[6] mit dem Diphosphan **2**. Das angreifende Nucleophil paßt in den von **2** und einem η^3 -Allyl-Palladiumkomplex erzeugten chiralen Raum, und die Bildung von zwei neuen Stereozentren, sowohl im Allyl- als auch im Nucleophilteil, wird wirkungsvoll kontrolliert, selbst im Falle des vom Liganden entfernten C-Atoms. Somit läßt sich zum ersten Mal die asymmetrische Alkylierung des leicht zugänglichen Azlactons **1** mit 3-Acetoxyhexen mit gleichermaßen hohen Diastereo- und Enantioselektivitäten durchführen [Gl. (1); d.r. > 19:1, 95 % ee]. Verbindung **3** kann leicht zur Aminosäure **4** hydrolysiert werden.

Von zusätzlicher Bedeutung ist, daß die gleiche Reaktion mit acyclischen geminalen Dicarboxylaten eine Unterscheidung zwischen enantiotopen Abgangsgruppen gestattet. Eine Anwendung dieser Reaktion an den enantiotopen Seiten des Azlactonenolates war ein Schlüsselschritt der Synthese von Sphingosin-analogen Verbindungen wie Sphingofusin F.^[7]

Die asymmetrische Heck-Reaktion^[8] wurde unabhängig voneinander zuerst in den Laboratorien von Shibasaki^[9] und Overman^[10] an intramolekularen Cyclisierungen von (*Z*)-Alkenyl- und Aryliodiden oder -triflaten mit (*R*)-2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl ((*R*)-BINAP) als chiralem Liganden untersucht. In kurzer Zeit konnten die Selektivitäten auf gute bis sehr gute Werte gesteigert werden [Gl. (2)].



Overman et al.^[4, 11] konzentrierten sich in neueren Arbeiten auf den Mechanismus der intramolekularen Cycloarylierung. Die von den Autoren mit chiralen Diphosphanliganden beobachtete erhebliche Enantioselektivitätsverbesserung (von 43 auf 95 % ee) spricht für einen Mechanismus, in dem keine Phosphandissozierung an den Elementarschritten (oxidative Addition, Insertion der Doppelbindung unter Bildung eines chiralen quartären Kohlenstoffatoms und abschließende β -Eliminierung) beteiligt ist. Ein wesentlich Faktor für die hohe Enantioselektivität ist die Anwesenheit von (in Form eines quartären Ammoniumsalzes zugegebenen) freien Halogenionen und die Bildung eines neutralen pentakoordinierten Palladiumkomplexes **5** (in welchem Iodid oder Triflat an das Palladiumzentrum gebunden ist; Schema 1).

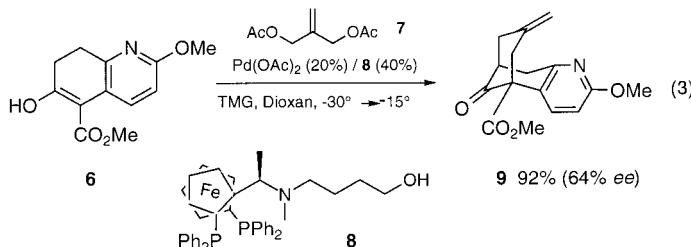


Schema 1.

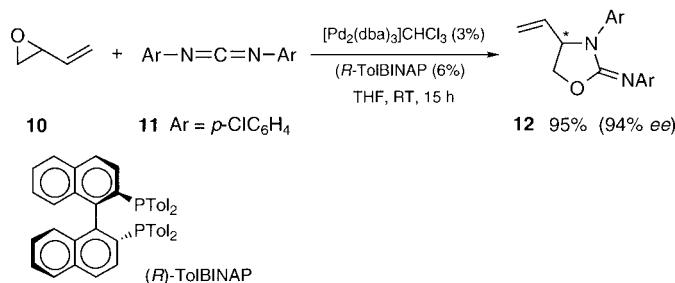
Cycloadditionen unter Beteiligung einer palladiumkatalysierten allylischen Substitution verlaufen im allgemeinen weniger enantioselektiv als die Reaktionen einfacher allylischer Systeme.^[12] Als Beispiel sei die asymmetrische Bicy-

[*] Dr. A. Heumann, Dr. A. Tenaglia
Université d'Aix-Marseille
Faculté de St-Jérôme
ENSSPICAM, UMR-CNRS 6516
F-13397 Marseille Cedex 20 (Frankreich)
Fax: (+33) 491288278
E-mail: heumann@spi-chim.u-3mrs.fr

cloannellierung des β -Oxoesters **6** mit 2-Methylen-1,3-propanedioldiacetat **7** in Gegenwart des chiralen Ferrocenylphosphanliganden **8** erwähnt, welche zum Bicyclo[3.3.1]nonan **9** mit nur 64% ee führt [Gl. (3); TMG = 1,1,3,3-Tetramethylguanidin].^[13] Diese Verbindung ist eine Schlüsselsubstanz für die Synthese von (–)-Huperzin, einem wirkungsvollen reversiblen Acetylcholinesterasehemmer und damit einem vielversprechenden Mittel zur Behandlung der Alzheimer-Krankheit. Komplexere allylische Substitutionen ähnlicher Art werden damit sicher in der Zukunft an Interesse gewinnen.

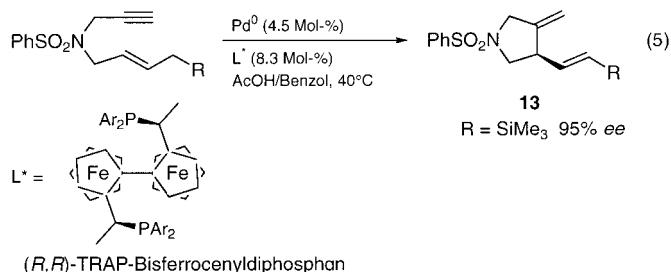


Hayashi et al. berichteten über annehmbare asymmetrische Induktionen bei [3+2]-Cycloadditionen von elektronenarmen Olefinen und 2-Phenylsulfonylmethyl-3-ethoxycarbonyloxyprop-1-en in Gegenwart von optisch aktiven Ferrocenyldiphosphanliganden.^[14] Disubstituiertes Methylencyclopentan ist auf diese Weise mit 73% ee zugänglich. Als erstes Beispiel einer asymmetrischen 1,3-Dipolaren Cycloaddition führt die Umsetzung eines Nitrons mit *N*-Carbonyl-1,3-oxazolidin-2-on-substituierten Alkenen in Gegenwart von kationischen (S)-BINAP-Pd^{II}-Komplexen zu persubstituierten Isoxazolinen, und zwar in ebenso hohen Ausbeuten wie Enantioselektivitäten ($\leq 91\%$ ee).^[15] Kürzlich wurde von Alper et al.^[16] die Insertion von Carbodiimiden **11** in 2-Vinyloxirane **10** mit (S)- oder (R)-2,2'-Bis(ditolylphosphanyl)-1,1'-binaphthal ((S)- bzw. (R)-TolBINAP) und Pd⁰ zur Synthese von 4-Vinyl-1,3-oxazolidin-2-iminen **12** in hohen Ausbeuten und mit 94% ee beschrieben [Gl. (4); dba = Dibenzylidenaceton].

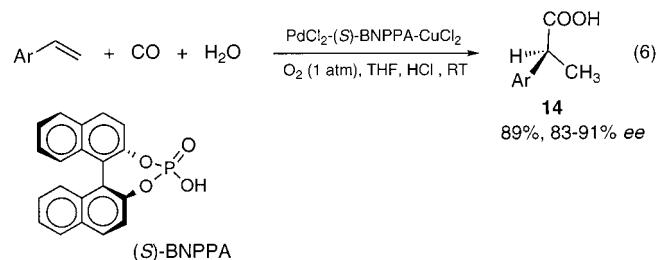


Die Enincycloisomerisierung wurde von Trost et al.^[17] zu einer leistungsfähigen Methode für cyclische und polycyclische Verbindungen entwickelt. Während frühere Ergebnisse mit chiralen Carbonsäuren (Mosher-Säure α -Methoxy- α -trifluormethylphenylessigsäure (MTPA)) mit überwiegend niedrigen Induktionen^[18] durch den Gebrauch von Amiddiphosphanliganden verbessert werden konnten,^[19] führen hocheffiziente Liganden wie die *trans*-koordinierenden (S,S)-(R,R)-TRAP-Bisferrocenyldiphosphane zu den Fünfringheterocyclen **13** mit besten Induktionen [95% ee; Gl. (5)].^[20]

Gl. (5)].^[20] Die verwendeten Phosphane verringern nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern verbessern gleichzeitig die Selektivität; eine *trans*-Koordination ist notwendig, mit *cis*-gebundenen chiralen Phosphanen können nur niedrige Induktionsgrade erreicht werden (ca. 15% ee).

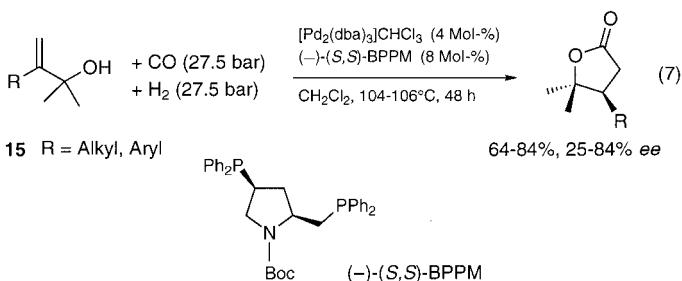


Palladiumkatalysierte Carbonylierungen sind lang bekannte Grundreaktionen,^[21] und enantioselektive Umsetzungen sind von großem Interesse. So ist die Hydrocarboxylierung von Styrollderivaten mit Palladium-Kupferchlorid-Katalysatoren eine industriell attraktive Möglichkeit zur Synthese von α -Arylpropionsäuren **14** (z.B. die Entzündungshemmer Ibuprofen und Naproxen) [Gl. (6)].^[22] Mit diesem Weg kombi-



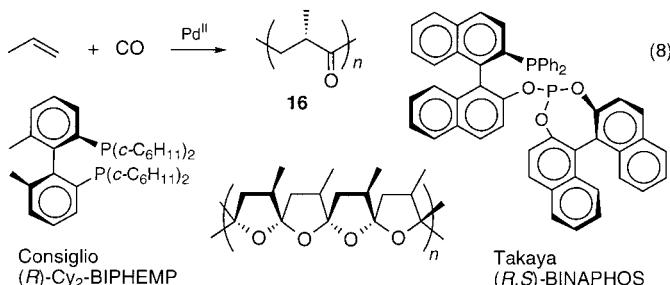
niert man milde Reaktionsbedingungen mit guten Ausbeuten und hohen Enantioselektivitäten. Als bester Ligand hat sich das atropisomere 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diylhydrogenphosphat (BNPPA)^[23] erwiesen, von dem beide Enantiomere im Handel erhältlich sind.

In ähnlicher Weise führt auch die Carbonylierung von ungesättigten Alkoholen unter oxidativen Bedingungen zu synthetisch nützlichen γ -Butyrolactonen mit Induktionen bis zu 61% ee. Poly-L-leucine sind dafür wirksame Liganden.^[24] In einem jüngeren Beitrag wurde gezeigt, daß Phosphanliganden wie (–)-(2S,4S)-*N*-*tert*-Butoxycarbonyl-4-diphenylphosphanyl-2-diphenylphosphanylmethyldipyrrolidin ((–)-(S,S)-BPPM) mit $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\text{CHCl}_3$ ^[25] in der Lage sind, quartäre Zentren mit mäßigen Enantioselektivitäten zu bilden, z.B. aus aliphatischen Allylalkoholen **15** (R = Alkyl) mit 25–43% ee [Gl. (7); Boc = *tert*-Butoxycarbonyl]. Nichts-



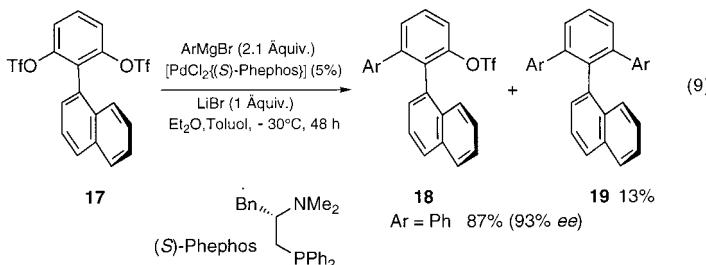
destoweniger kann die chirale Diskriminierung bis auf 84% *ee* gesteigert werden, wenn aromatische Substituenten im Moleköl vorhanden sind (**15**, R = Aryl).

Optisch aktive Polyketone **16** sind leicht durch Cooligomerisierung von Propen und Kohlenmonoxid zugänglich. In Gegenwart von BINAP-Liganden wie (*R*)-Cy₂-BIPHEMP [Struktur siehe Gl. (8)] und Palladium(II) ist das alternierende, völlig stereoreguläre und chirale Copolymer zugänglich, das eine Spiroketalstruktur aufweist.^[26, 27] Takaya et al.^[28] konnten kürzlich zeigen, daß sogar (im Unterschied zum C₂-symmetrischen BINAP) unsymmetrische Phosphan-Phosphit-Liganden wie (*R,S*)-BINAPHOS [Struktur siehe Gl. (8); Katalysator: L-[Pd(Me)(MeCN)]BAr₄] hochenantioselektiv zu Copolymerisationsprodukten führen [Gl. (8)].^[29]



Ähnliche Katalysatorsysteme mit Bisoxazolinen als chirale Liganden werden bei der Styrol/CO-Copolymerisation verwendet.^[30]

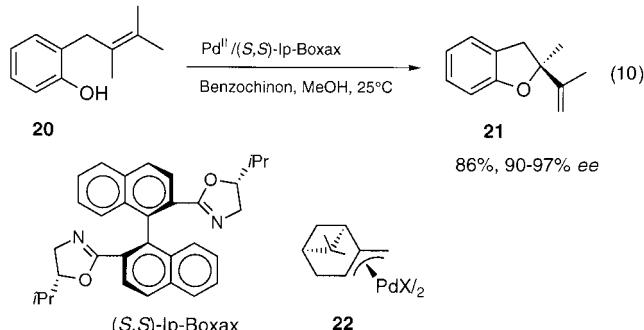
Im Bereich der chiralen Kreuzkupplungen sind axialchirale Biarylverbindungen **18** durch selektive Substitution einer der beiden enantiotopen Biaryltriflatgruppen in **17** ($\text{Tf} = \text{Trifluormethansulfonyl}$) zugänglich. Palladiumdichlorid-Komplexe mit dem zweizähnigen P,N-Liganden (*S*)-Phephos katalysieren diese Umsetzung [Gl. (9)].^[31] Eine interessante



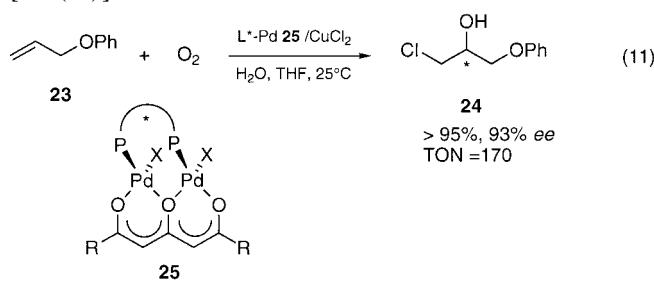
Beobachtung betrifft die Abhängigkeit der Enantiomerenreinheit der Produkte von der Ausbeute an dem Diarylprodukt **19**, genauer gesagt, die Enantiomerenreinheit des optisch aktiven Produkts nimmt mit steigender Bildung des Diphenylierungsprodukts zu, und eine kinetische Racematspaltung ist für die zweite Kreuzkupplung (zu **19**) nachweisbar. Die zusätzlich mögliche metallkatalysierte Kreuzkupp lung mit Lithiumdiphenylphosphiden unter Einbeziehung der verbleibenden Triflatgruppe eröffnet einen Zugang zu neuen chiralen Phosphanliganden.

Bis heute gibt es relativ wenig enantioselektive Methoden, die es gestatten, C-O- oder allgemeiner C-Heteroatom-Bindungen zu bilden. Durch intramolekulare Hydroxypalladierung werden leicht O-Heterocyclen hergestellt.^[32] Der π-

Allyl- β -Pinen-Palladiumkomplex **22** katalysiert die Cyclisierung von Alkenylphenolen mit mäßigem Enantiomerenüberschuß.^[33] Das Problem lag nicht an den chemischen Verbindungen, sondern es war lediglich der richtige chirale Ligand zu finden. Hayashi et al. kombinierten Binaphthol- und Oxazolinchemie im Liganden Ip-Boxax^[34] und konnten damit Alkenylphenole wie **20** zu Oxacyclen wie **21** in sehr guten Ausbeuten und mit äußerst hohen Enantiomerenreinheiten ($\leq 97\%$) umsetzen [Gl. (10)].



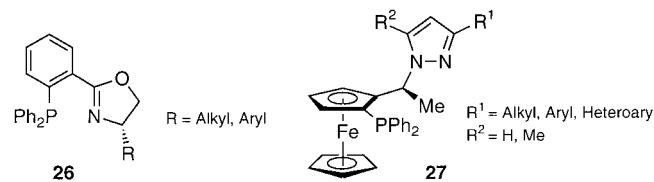
Reaktionen wie die Cyclisierung von Alkenylphenolen sind den Wacker-Reaktionen zuzurechnen. Lange Zeit hielt niemand enantioselektive Versionen der Wacker-Reaktion für möglich. Unter geeigneten Bedingungen gelang es jedoch, Chlorhydrine auf diesem Weg herzustellen. Durch Anwendung hoher Chloridkonzentrationen, wie ursprünglich von Stangl und Jira^[35] 1970 beschrieben, hatte man bereits Einblicke in den Mechanismus der Ethylenoxidation und in den stereochemischen Ablauf dieser Reaktion gewonnen.^[36] Sehr ähnliche Bedingungen waren nun die Grundlage der von Henry et al.^[37] vorgestellten asymmetrischen Chlorhydrinsynthese. Diese Autoren hatten festgestellt, daß bei Zugabe von Pyridin zur $PdCl_2\text{-}CuCl_2$ -Wacker-Reaktionslösung die Cl^- -Konzentration auf 0.2 M erniedrigt werden kann, ohne die Gesamtwirksamkeit des Systems zu beeinträchtigen [Gl. (11)].^[38]



Unglücklicherweise ergaben Versuche mit chiralen Aminen nur unbefriedigende Ergebnisse und niedrige Induktionen. Dem Einsatz von Phosphanen stand die Tatsache entgegen, daß Palladiumphosphan-Komplexe im Wacker-Reaktionsmedium gewöhnlich unlöslich sind. Jedoch konnte dieses Problem mit sulfonierten BINAP-Liganden umgangen werden; eine noch bessere Lösung wurde mit einem neuartigen Homodimetallsystem und verbrückenden Diphosphanen (Komplex **25**) gefunden. Dieser Koordinationstyp ist möglich, wenn kationisches Palladium an das Dianion von 1,3,5-Pantantrionen angelagert wird. Die chiralen Induktionen mit sulfonierten chiralen Phosphanen sind mäßig bis gut

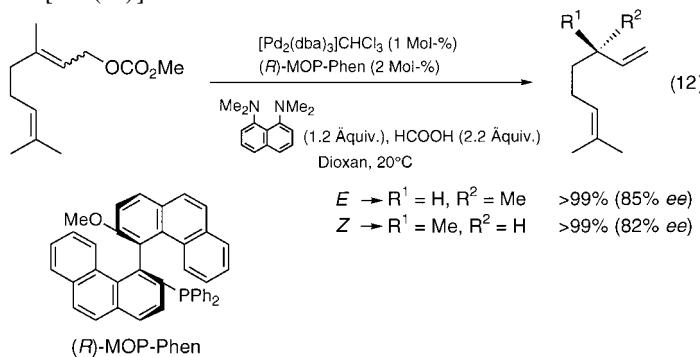
(46–76 % *ee*) bei TON-Werten von 60–72 Cyclen. Mit dem Dimetallsystem werden hervorragende Werte erhalten (bis zu 93 % *ee* und TON-Werte bis zu 200). Derartige Katalysatorsysteme erscheinen damit höchst erfolgversprechend, da die Reaktionen mit den allylisch substituierten terminalen Olefinen **23** nicht nur gute *ee*- und TON-Werte aufweisen, sondern auch mit hohen Regioselektivitäten ablaufen.

Für die Bildung einer C-N-Bindung eignet sich die katalytische allylische Aminierung, eine sich rasch entwickelnde Methode, die besonders zur Herstellung von optisch aktiven Aminen geeignet ist. Als ausgezeichnete Liganden haben sich hierfür chirale P,N-Chelatverbindungen bewährt. Die in den Arbeitsgruppen von Pfaltz und Helmchen^[39] entwickelten optisch aktiven Phosphanylaryloxazoline, z.B. **26**, ermöglichen die enantioselektive allylische Aminierung der entsprechenden Acetate (oder Carbonate) mit Benzylamin, (Boc)₂NH und den Natriumsalzen von *p*-Toluolsulfonamiden mit *ee*-Werten bis zu 97%. Tognis zweizähnige

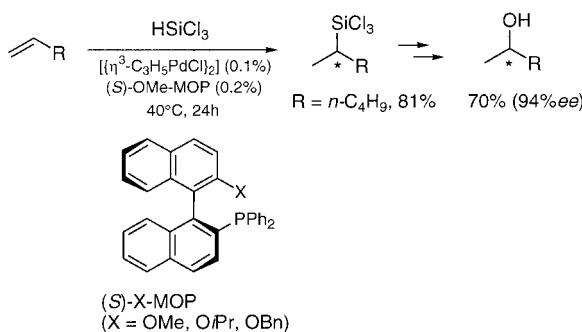


Ferrocenyl-Phosphopyrazol-P,N-Liganden **27** sind ebenfalls bei dieser Art von Umsetzungen von großem Nutzen.^[40]

Es gibt nur wenige generell anwendbare Wege zu chiralen Alkenen oder Polyenen, wie z.B. die enantioselektive Hydrid-Abfangreaktion von allylischen Systemen. So ist die Reduktion von Allylcarbonaten mit Ameisensäure, tertiären Aminen und Pd-Monophosphan(MOP)-Komplexen ein stereospezifischer Prozeß zu chiralen α -substituierten Alkenen [Gl. (12)].^[41]



Die kombinierte Hydrosilylierung und Oxidation von Olefinen führt leicht und selektiv zu sekundären Alkoholen. Die erste erfolgreiche palladiumkatalysierte Umsetzung von terminalen Alkenen zu optisch aktiven Alkoholen ($\geq 94\%$ *ee*) wurde 1991 von Hayashi et al. veröffentlicht.^[42] Als Primärprodukt werden mit einem neuen chiralen Monophosphanliganden Alkyltrichlorsilane erhalten, deren stereospezifische Oxidation unter Tamao-Bedingungen zu sekundären Alkoholen (unter Konfigurationserhaltung) führt (Schema 2). Die Reaktion ist auch auf andere Verbindungen wie cyclische Alkene,^[43] Styrolderivate^[44] oder cyclische Diene^[45] anwendbar.



Schema 2.

Vergleicht man die verschiedenen Reagentien, die für die (gewöhnlich hohe) Enantiokontrolle in den hier diskutierten Reaktionen verantwortlich sind, wird deutlich, daß das chirale Binaphthylskelett einen ganz besonderen Platz einnimmt, wenngleich auch andere Ligandsysteme, wie solche mit Ferrocenyl- oder Bisoxazolinstrukturen, zunehmend in den Vordergrund rücken. Ein anderer Trend bezüglich des koordinierenden Heteroatoms wird ebenfalls sichtbar: der Übergang von einheitlichen Liganden wie Phosphanen oder Aminen zu solchen mit zwei (oder mehr) verschiedenen Heteroatomen und damit zu variierenden Koordinations-eigenschaften im gleichen Molekül. Damit erscheint uns das Mischen von unterschiedlichen topologischen und elektronischen Eigenschaften wie bei den hier vorgestellten effizienten Liganden (z. B. dem Binaphthyl-Oxazolin Ip-Boxax) in höchsten Maße erfolgversprechend für künftige Ligandenentwicklungen.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2180–2184

Stichwörter: C-C-Kupplungen • Cyclisierungen • Heck-Reaktionen • Wacker-Oxidationen

- [1] O. Reiser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 547.
- [2] A. Heumann in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: C. Bolm, M. Beller), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 251.
- [3] H. Steinhagen, M. Reggelin, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2108.
- [4] a) A. Ashimori, B. Bachand, L. E. Overman, D. J. Poon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6477; b) A. Ashimori, B. Bachand, M. A. Calter, S. P. Govek, L. E. Overman, D. J. Poon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6488; c) T. Matsuura, L. E. Overman, D. J. Poon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6500.
- [5] B. M. Trost, X. Ariza, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2635.
- [6] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 355.
- [7] B. M. Trost, C. B. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6818.
- [8] Übersicht: P. J. Guiry, A. J. Hennessy, J. P. Cahill, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 311.
- [9] a) Y. Sato, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4738; b) Übersicht: M. Shibasaki, C. D. J. Boden, A. Kojima, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7371.
- [10] N. E. Carpenter, D. J. Kucera, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5846.
- [11] L. E. Overman, D. J. Poon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 518.
- [12] Übersicht: B. M. Trost, D. L. van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395.
- [13] S. Kaneko, T. Yoshino, T. Katoh, S. Terashima, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 829.
- [14] A. Yamamoto, Y. Ito, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 375.
- [15] K. Hori, H. Kodama, T. Ohta, I. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5947.

- [16] C. Larksarp, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3709.
[17] Übersicht: B. M. Trost, M. J. Krische, *Synlett* **1998**, 1.
[18] B. M. Trost, D. C. Lee, F. Rise, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 651.
[19] B. M. Trost, B. A. Czeskis, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 211.
[20] A. Goeke, M. Sawamura, R. Kuwano, Y. Ito, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 662.
[21] P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, New York, **1971**.
[22] H. Alper, N. Hamel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2803.
[23] J. Jacques, C. Fouquey, *Org. Synth. Coll. Vol. VIII*, Wiley, New York, **1993**, S. 50.
[24] H. Alper, N. Hamel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 135.
[25] W.-Y. Yu, C. Bensimon, H. Alper, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 417.
[26] G. Consiglio, *Chimia* **1996**, *50*, 73.
[27] a) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 303; b) Z. Jiang, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4455.
[28] a) K. Nozaki, N. Sato, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9911; b) K. Nozaki, N. Sato, Y. Tonomura, M. Yasutomi, H. Takaya, T. Hiyama, T. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12779.
[29] Cyclo-Copolymerisation von Penta-1,4-dien und Hexa-1,5-dien: K. Nozaki, N. Sato, K. Nakamoto, H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 659.
[30] a) M. Brookhart, M. I. Wagner, G. G. A. Balavoine, H. A. Haddou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3641; b) M. Brookhart, M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7219.
[31] T. Hayashi, S. Niizuma, T. Kamikawa, N. Suzuki, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9101.
[32] T. Hosokawa, S.-I. Murahashi, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, *53*, 1009.
[33] a) T. Hosokawa, T. Uno, S. Inui, S.-I. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2318; b) T. Hosokawa, Y. Imada, S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 3282.
[34] Y. Uozumi, K. Kato, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5063.
[35] H. Stangl, R. Jira, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3589.
[36] J.-E. Bäckvall, B. Åkermark, S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2411.
[37] A. El-Quisairi, O. Hamed, P. M. Henry, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2790.
[38] J. W. Francis, P. M. Henry, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *99*, 77.
[39] P. von Matt, O. Loiseleur, G. Koch, A. Pfaltz, C. Lefeber, T. Feucht, G. Helmchen, *Tetrahedron Asymmetry* **1994**, *5*, 573.
[40] a) A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1031; b) A. Togni, *Chimia* **1996**, *50*, 86.
[41] T. Hayashi, H. Iwamura, M. Naito, Y. Matsumoto, Y. Uozumi, M. Miki, Y. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 775.
[42] T. Uozumi, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9887.
[43] T. Uozumi, K. Kitayama, T. Hayashi, K. Yanagi, E. Fukuyo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 713.
[44] K. Kitayama, Y. Uozumi, T. Hayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1533.
[45] K. Kitayama, H. Tsuji, Y. Uozumi, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4169.