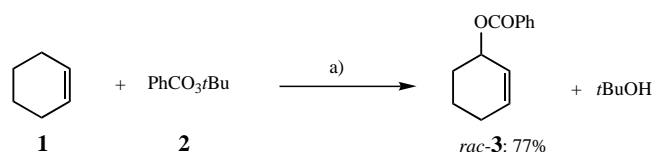


# Katalytische Oxidation von Alkenen in Allylstellung über eine asymmetrische Kharasch-Sosnovsky-Reaktion

Jason Eames\* und Michael Watkinson\*

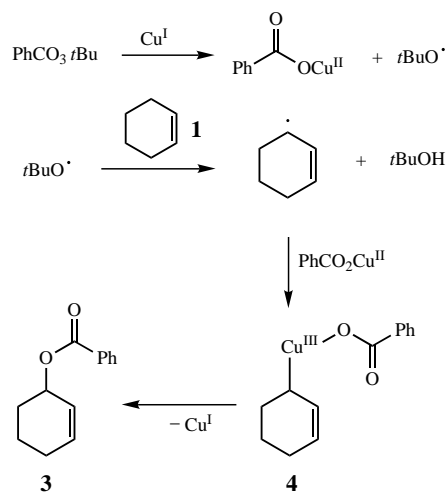
Kharasch und Sosnovsky beschrieben die Oxidation von Alkenen in Allylstellung, die mit einem *tert*-Butylpersäureester als Oxidationsmittel in Gegenwart eines Kupfer- oder Cobaltsalzes effizient verläuft und zu racemischen Allylbenzoaten führt. Der Einsatz von  $C_2$ -symmetrischen Bis(oxazolin)-Liganden in Gegenwart von Kupfer(I)-triflat ermöglichte bei cyclischen Olefinen als Substraten die erste präparativ nutzbare asymmetrische Variante dieser Reaktion. Die Ausbeuten waren recht unterschiedlich, doch die Kontrolle der Enantioselektivität erwies sich als gut (bis zu 84 % *ee*). Die Seitenselektivität bei der Bildung der neuen C-O-Bindung war in allen Fällen gleich (*S*-konfiguriertes Stereozentrum in Allylstellung). Geringere Stereokontrolle beobachtete man bei cyclischen Alkenen im Fall von großen Ringen, und eine merklich geringere Enantioselektivität fand man bei offenkettigen Alkenen. Man hat diese Reaktion mit einer Vielfalt von Bis(oxazolin)-Liganden und Liganden auf Prolinbasis weiter untersucht und dabei eine Korrelation der Chiralität des Liganden und der Enantioselektivität ermittelt. Einzelne Substrate erwiesen sich als äußerst empfindlich sowohl gegenüber dem Kupfersalz und der Struktur des Liganden wie auch gegenüber Zusätzen wie Zink, Hydrazin und Molekularsieben.

Einige neuere Entwicklungen bei der asymmetrischen Oxidation von Alkenen in Allylstellung sind auf die ergiebigen Veröffentlichungen von Kharasch und Sosnovsky aus den Jahren 1958 und 1959 zurückzuführen.<sup>[1]</sup> Sie zeigten zum ersten Mal, dass man Alkene wie Cyclohexen **1** in Allylstellung mit dem *tert*-Butylpersäureester **2** als Oxidationsmittel in Gegenwart eines Kupfer- oder Cobaltsalzes mit guten Ausbeuten effektiv zu allylischen Benzoaten oxidieren kann (Schema 1), wobei die Reaktion mit einem Kupfersalz meistens effizienter war. Man hat für diese Reaktion einen konzertierten Radikalmechanismus vorgeschlagen, wobei das



Schema 1. Die Kharasch-Sosnovsky-Reaktion. a) Kupfer(I)-2-ethylhexoat oder CuBr, 80 °C, Benzol.

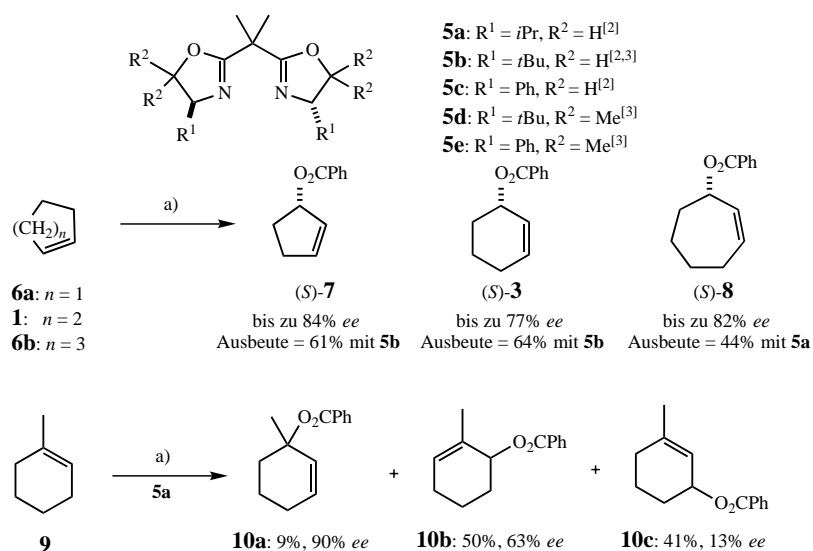
Kupferzentrum eng in den Schritt der C-O-Bindungsbildung eingebunden wäre (siehe Allylcuprat **4**; Schema 2).<sup>[1]</sup> Führt man die Reaktion in Gegenwart einer aliphatischen Carbonsäure aus, erhält man den Ester dieser Säure anstatt des entsprechenden Benzoats.



Schema 2. Vorschlag eines Mechanismus für die Oxidation von **1** in Allylstellung.

Im Hinblick auf das Synthesepotential solch einer Reaktion erstaunt es, dass die ersten präparativ nutzbaren asymmetrischen Varianten erst 1995 beschrieben wurden, und zwar unabhängig voneinander von den Arbeitsgruppen von Pfaltz,<sup>[2]</sup> Andrus<sup>[3]</sup> und Katsuki.<sup>[4]</sup> Pfaltz et al.<sup>[2]</sup> und Andrus et al.<sup>[3]</sup> verwendeten enantiomerenreine  $C_2$ -symmetrische Bis(oxazolin)-Liganden des gleichen Typs (**5a–e**) in Gegenwart von Kupfer(I)-triflat und cyclische Olefine als Substrate (Schema 3). Die Enantioselektivität war im Allgemeinen gut (bis zu 84 % *ee*), wenngleich die Ausbeuten deutlich variierten.

[\*] Dr. J. Eames, Dr. M. Watkinson  
Department of Chemistry  
Queen Mary, University of London  
Mile End Road, London, E1 4NS (Großbritannien)  
Fax: (+44) 020-7882-7794  
E-mail: j.eames@qmul.ac.uk  
m.watkinson@qmul.ac.uk



Schema 3. Oxidation von Cycloalkenen in Allylstellung unter Nutzung von Bis(oxazolin)-Liganden vom Typ **5**: a)  $\text{PhCO}_3\text{tBu}$ ,  $\text{CuOTf}$  (5 Mol-%), chiraler Ligand **5a–e** (6–8 Mol-%).  $\text{OTf}$  = Trifluormethansulfonat (Triflat).

ten. Die Seitenselektivität bei der Bildung der neuen C–O-Bindung war in allen Fällen gleich, und es entstand ein *S*-konfiguriertes Stereozentrum in Allylstellung.

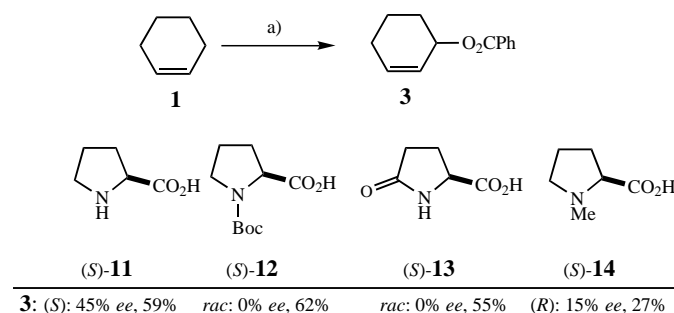
Aus diesen ersten Untersuchungen ging auch hervor, dass sich eine kleine Änderung am Substituenten  $\text{R}^2$  (die man vornahm, um eine Oxidation an dem dem O-Atom benachbarten gesättigten C-Atom zu verhindern und damit die Stabilität des Katalysators zu verbessern) drastisch auf die Stereokontrolle auswirkte. Ersetzt man z. B. das Oxazolin **5b** durch **5d**, fällt bei der Synthese des Benzoats **7** die Enantioselectivität von 70 auf 42% *ee*. Leider ergibt sich kein klares Muster, das für einen weiten Bereich von Cycloalkenen anzeigen würde, welcher Oxazolin-Ligand bei der Steuerung der Enantioselectivität überlegen wäre. Folglich scheint ein systematisches Screening die beste Methode zu sein, um einen bestimmten Katalysator für ein gegebenes Alken auszuwählen. Hohe Enantioselectivität erhielt man mit einfachen Cyclopenten-, Cyclohexen- und Cycloheptensubstraten, doch bei größeren Ringen, bereits bei Cycloocten, wurde nur eine geringe Stereokontrolle beobachtet.

Andrus et al. untersuchten auch mit zwei offenkettigen Alkenen (Allylbenzol und 1-Octen) die Oxidation in Allylstellung; sie fanden eine wesentlich geringere Enantioselectivität, wenngleich die bevorzugte Seite die gleiche war wie bei den cyclischen Verbindungen. Überraschenderweise erhielten sie bei diesen Substraten bei höherer Temperatur auch höhere Enantioselectivitäten. Pfaltz et al. untersuchten außerdem die Regioselectivität dieser Oxidation mit 1-Methylcyclohexen **9** und fanden wie erwartet, dass die Bildung des sekundären Radikals bevorzugt ist. Die Regioselectivität ist allerdings ziemlich gering, und es entsteht eine Mischung der regioisomeren Benzoate **10a–c** mit mäßiger bis guter Enantioselectivität (Schema 3).

Auch mit Prolin und Prolinderivaten als Liganden wurden einige Erfolge erzielt.<sup>[5–7]</sup> Muzart et al. untersuchten die Aktivität einer Reihe von Kupfer(I)-Katalysatoren mit Prolin **11** selbst sowie den Derivaten **12–14** bei der Oxidation von

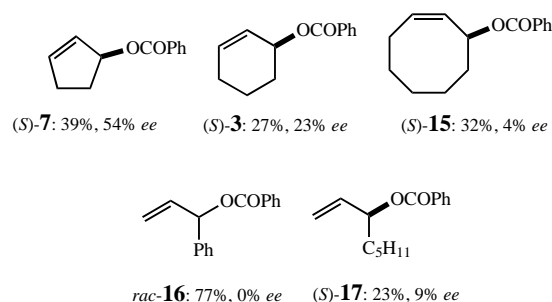
Cyclohexen **1**. Sie konnten klar zeigen, dass es eine Beziehung zwischen der Fähigkeit des chiralen Liganden zur Koordination (an das Kupferatom) und der beobachteten Enantioselectivität gibt. Verringert man die  $\sigma$ -Donorfähigkeit des Stickstoffatoms durch Delokalisierung, indem eine Carbonylgruppe außerhalb oder innerhalb des Rings eingeführt wird wie bei **12** und **13**, so geht die Selektivität für die eine Seite der Carbonylgruppe verloren (Schema 4).

Setzt man das einfache, N-methylierte Derivat **14** von (*S*)-Prolin ein, findet man wieder ein gewisses Ausmaß an Stereokontrolle, wenn auch eher überraschend im umgekehrten Sinne im Vergleich zur natürlichen Aminosäure **11**. Eine Reihe cyclischer und kettenförmiger Alkene wurde systematisch auf die optimalen Bedingungen hin untersucht, die man für **11** als chiralen Liganden gefunden hatte. Im Einklang



**3:** (*S*): 45% *ee*, 59% *rac*: 0% *ee*, 62% *rac*: 0% *ee*, 55% (*R*): 15% *ee*, 27%  
 Schema 4. Ausbeute und Enantioselectivität bei der Oxidation von **1** zu **3** mit den Liganden **11–14**. a)  $\text{Cu}_2\text{O}$  (2 Mol-%), Ligand,  $\text{PhCO}_3\text{tBu}$  (70-proz. wässrige Lösung). Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

mit den Ergebnissen der Arbeitsgruppen von Pfaltz und von Andrus ist die Stereokontrolle umso besser, je starrer die Konformation des Alkens ist. Folglich geben cyclische Alkene eine bessere Enantioselectivität als offenkettige (Schema 5). Weitere Untersuchungen zur Art der Zugabe des Persäureesters zur Reaktionsmischung und zur Natur des aktiven Katalysators deuten darauf hin, dass hauptsächlich ein  $\text{CuL}_2$ -Komplex für die Aktivität verantwortlich ist und dass man optimale Bedingungen dann erreicht, wenn man  $\text{PhCO}_3\text{tBu}$  als Oxidationsmittel auf einmal zugebt.<sup>[5]</sup>



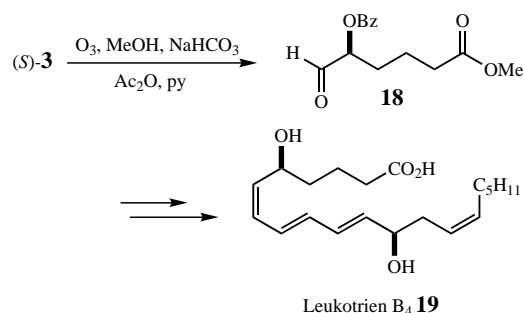
Schema 5. Ausbeute und Enantiomerenüberschuss für die durch die asymmetrische Kharasch-Sosnovsky-Reaktion erhaltenen Allylbenzoate **3**, **7** und **15–17**.

Man untersuchte auch den Effekt der Struktur und der Acidität der als Abfangreagens verwendeten Carbonsäure ( $\text{RCO}_2\text{H}$ ). Bei starken organischen Säuren wie  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  erfolgt keine Oxidation, während sterisch anspruchsvolle Säuren wie Pivalinsäure ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ) zu den höchsten asymmetrischen Induktionen (52% *ee*) führten, wenn auch die Ausbeute sehr gering war (6.5%). Feringa et al. untersuchten den Einsatz substituierter Proline bei dieser Oxidation mit **1** als Substrat und Propionsäure als Abfangreagens.<sup>[7]</sup> Sie zeigten, dass zusätzlich zu einem Überschuss an **11** die Zugabe eines Überschusses an Kupferbronze (oder Zink) als Coreduktionsmittel für große Ausbeuten und hohen Enantiomerenüberschuss erforderlich waren. Dieses Verfahren reagierte auch sehr empfindlich auf das Kupfersalz, wobei sich Kupfer(II)-acetat als am effektivsten erwies. Ein strukturell gut charakterisierter Bis(aqua)-(S)-prolinato- $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex  $[\text{Cu}^{\text{II}} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{S})\text{-prolin}]$  verhielt sich genauso wie der in situ hergestellte Katalysator.

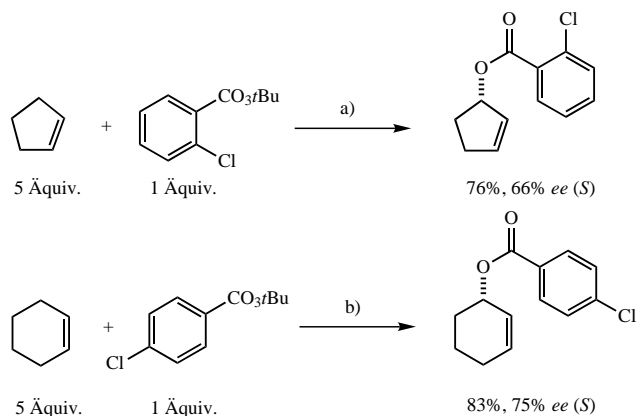
Feringa et al. fanden auch, dass (S)-Prolin **11** der zuverlässigste Ligand im Hinblick auf die Seitenselektivität ist. Jeglicher Versuch zum Schutz des einsamen Elektronenpaares am N-Atom führte zu geringerem Enantiomerenüberschuss, wenngleich sich beim Einsatz der gespannten, viergliedrigen Azetidin-2-carbonsäure mäßige Werte für die Enantioselektivität ergaben. Die Autoren konnten zudem zeigen, dass die Ausbeute an Cyclohexenylpropionat durch die Struktur des als Oxidationsmittel dienenden Persäureesters beeinflusst wird, der Enantiomerenüberschuss aber weit weniger. Dies deutet vermutlich darauf hin, dass sich die Geschwindigkeit der Zersetzung des Persäureesters gut in den Katalysezyklus einfügen muss, sonst ist eine gute Ausbeute fraglich.

Anschließende Untersuchungen führten zu einer Weiterentwicklung dieser ersten erfolgreichen Ligandensätze. Strukturelle Modifizierungen der Liganden und der als Oxidationsmittel verwendeten Persäure führten zu wesentlichen Verbesserungen in der Ausbeute und im Enantiomerenüberschuss. Andrus et al. untersuchten den Effekt von elektronenarmen Persäureestern in Gegenwart der bereits beschriebenen Bis(oxazolin)-Liganden. Im Fall einer geschwächten Persäureesterbindung sollte man eine schnellere homolytische Bindungsspaltung erwarten und damit einhergehend eine schnellere Bildung von Kupfer(II)-benzoat und dem *tert*-Butoxyradikal.<sup>[8]</sup> Diese Strategie konnte man erfolgreich zur Synthese des Ketoesters **18** anwenden, der formal ein Zwischenprodukt der Synthese von Leukotrien  $\text{B}_4$  ist (Schema 6).

Im Einklang mit früheren Veröffentlichungen erwies sich die Reaktion bei dieser Vorgehensweise als empfindlich gegenüber der Art des Kupfer(I)-Salzes, der Struktur des Liganden und des eingesetzten Persäureesters (Schema 7). In beiden hier dargelegten Fällen stellte sich heraus, dass Kupfer(I)-hexafluorophosphat ( $\text{CuPF}_6$ ) das Salz der Wahl ist, was wohl darauf hindeutet, dass ein Kupferkomplex als Lewis-Säure bei höherer Acidität zu einem höheren Grad an Stereokontrolle führt, weil in dem die Konfiguration bestimmenden Schritt das als Zwischenstufe ge-



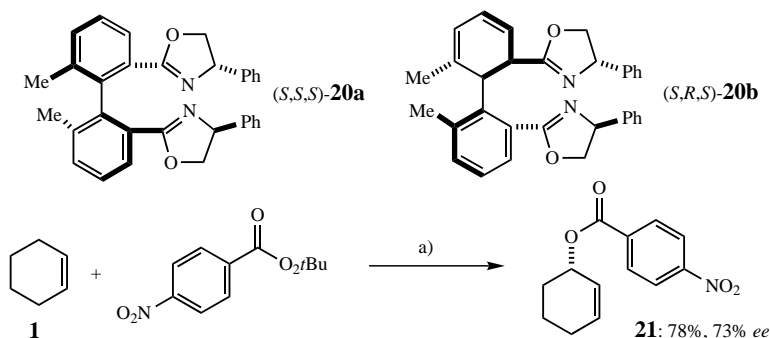
Schema 6. Eine formale Synthese von Leukotrien  $\text{B}_4$ . py = Pyridin.



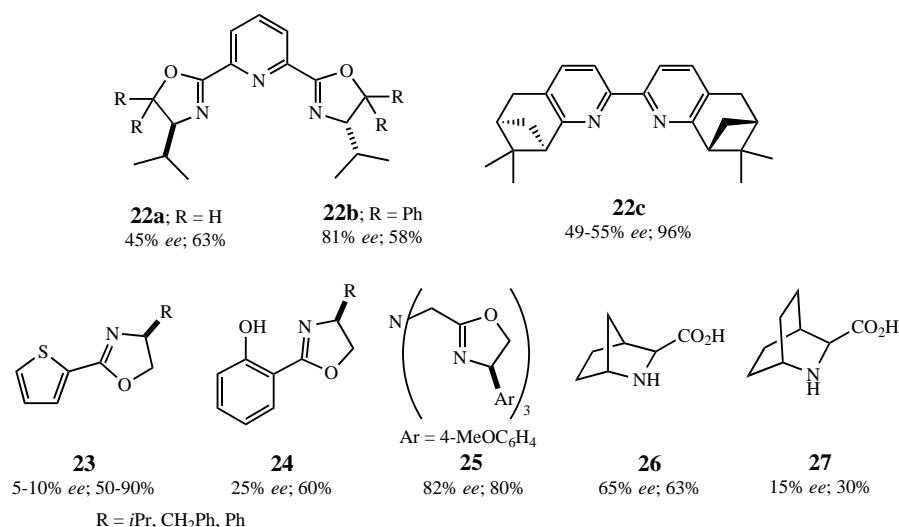
Schema 7. Oxidation von Cyclopenten und Cyclohexen in Allylstellung mit Bis(oxazolin)-Liganden: a)  $\text{CuPF}_6$  (15 Mol-%), chiraler Ligand **5b**, MeCN,  $-20^\circ\text{C}$ , 7 Tage; b)  $\text{CuPF}_6$  (15 Mol-%), chiraler Ligand **5c**, MeCN,  $-20^\circ\text{C}$ , 7 Tage.

bildete Allylradikal wirksamer gebunden wird. Auch die Wahl des Persäureesters und des Liganden erwies sich für eine optimale Ausbeute und den Enantiomerenüberschuss als wichtig, allerdings war wie in früheren Untersuchungen ein systematisches Screening für beide Reagentien erforderlich.

Andrus et al. untersuchten außerdem anhand der diastereomeren Atropisomere von **20**, inwieweit zusätzliche Stereoelemente im Bis(oxazolin)-Gerüst eine Stereokontrolle ausüben können (Schema 8).<sup>[9, 10]</sup> Der größere Bisswinkel zwischen den beiden komplexierenden Stickstoffatomen und dem Kupferzentrum sollte die Selektivität für beide Liganden verbessern, indem sie die Allyl- und die Benzoatgruppe als reagierende Gruppen in **4** näher zueinander bringen. Man



Schema 8. Enantioselektive Oxidation von **1** in Allylstellung mit **20a** als chiraalem Oxazolin-Liganden:  $\text{CuPF}_6$  (10 Mol-%), **20a** (10 Mol-%), MeCN,  $-20^\circ\text{C}$ , 5 Tage.



Schema 9. Ausbeute und Enantiomerenüberschuss bei der enantioselectiven Oxidation von Cyclohexen bei Verwendung verschiedener Liganden.

fand aber, dass das (*S,S,S*)-Oxazolin **20a** zu einer besseren Stereokontrolle führte als sein (*S,R,S*)-Stereoisomer **20b** (76% Ausbeute, 0% *ee*). Dieser Trend scheint nicht auf den Phenylsubstituenten im Oxazolingerüst **20** begrenzt zu sein, obwohl der Phenylsubstituent in **20a** zu einer besseren Bevorzugung der einen Seite im Cyclohexen führte als ein Benzyl- oder ein *tert*-Butylsubstituent. Dagegen erwies sich für Cyclopenten die Gegenwart einer Benzylgruppe als leichter Vorteil. Bemerkenswerterweise konnte die absolute Konfiguration im Allylesterprodukt – ausschließlich (*S*) – vorausgesagt werden.

Singh und DattaGupta haben diese Vorgehensweise ebenfalls erweitert, sie verwendeten die durch den zusätzlichen Pyridinrest dreizählig gewordenen Oxazoline **22a** und **22b** (Schema 9).<sup>[11]</sup> Die Stereoselektivität für die als Messlatte dienende Cyclohexen-Oxidation erwies sich beim Einsatz des höher substituierten Oxazolins **22b** als besser (63% Ausbeute, 81% *ee*). Die optimierten Reaktionsbedingungen (In-situ-Reduktion von Kupfer(II) mit Hydrazin und anschließende Zugabe von 4-Å-Molekularsieb) waren auch im Fall von Cyclopenten effektiv (70% Ausbeute, 59% *ee*). Bei den flexibleren cyclischen Alkenen Cyclohepten und Cycloocten beobachtete man eine geringere asymmetrische Induktion, wobei die Seitenselektivität unabhängig von der Ringgröße des Ausgangsalkens zu sein schien (Schema 9).

Kočovský et al. fanden kürzlich, dass der Bipyridin-artige Ligand **22c** im Fall größerer Cycloalkene (z. B. Cyclohepten: 62–75% *ee*) zu einer besseren Stereokontrolle führt als für kleinere Carbocyclen wie Cyclopenten (49% *ee*) und Cyclohexen (49–55% *ee*).<sup>[12]</sup>

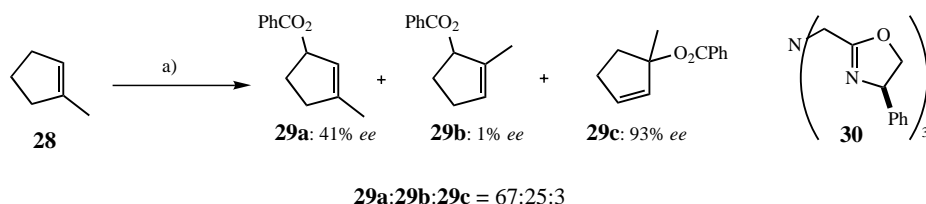
Feringa und Zondervan untersuchten zudem die Heteroatom-Topographie einer gewissen Anzahl substituierter Oxazoline, um so den Einfluss der Natur des Donoratoms innerhalb des Liganden zu ermitteln (Schema 9). Der weichere Thiophen-Oxazolin-Ligand **23** führte zwar zu hohem Umsatz, doch war die Enantioselectivität gering.<sup>[13]</sup> Eine etwas größere Bevorzugung der einen Seite ließ sich für den härteren phenolischen Donor **24** beobachten, was darauf hindeuten mag, dass ein stärker koordinierter Übergangszu-

stand für das Kupfer(III)-Zwischenprodukt **4** zu einer besseren Stereokontrolle führt, wenngleich die Umsätze nur mäßig waren. In dieser Arbeit wurde auch die Oxidation von Cyclohexen in Allylstellung durch Kupfer(II)-Komplexe mit Liganden auf Basis von (*S*)-Prolin untersucht. Dabei beobachtete man eine mäßige Enantiokontrolle (bis zu 60% *ee*) mit dem natürlichen chiralen **11** als Ligand. Überraschenderweise führt die Zugabe von Anthrachinon als Additiv zu einer erhöhten Seitenselektivität, doch nur, wenn man *tert*-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel verwendet. Mit dem weicheren Liganden **23** erhält man eine geringere Ausbeute und Stereoselektivität, was auch bei allen anderen Modifizierungen der

Liganden der Fall war. Mit (*S*)-Prolin als Ligand wurde ein negativer nichtlinearer Effekt beobachtet, der sich interessanterweise in Gegenwart von Anthrachinon zu einem positiven nichtlinearen Effekt umkehrte. Obwohl man, was die Natur des aktiven Katalysators betrifft, eigentlich keine Schlussfolgerungen gezogen hat, scheint doch aus dieser nicht sehr umfangreichen Untersuchung klar hervorzugehen, dass sich auf die Zugabe von Anthrachinon als Zusatz hin entweder der Katalysemechanismus oder die Struktur des Katalysators grundsätzlich ändert.

Trotz der Behauptung Feringas, dass Modifizierungen im Gerüst von (*S*)-Prolin nicht zu einer verbesserten Wirksamkeit des Katalysators führen,<sup>[13]</sup> untersuchten Andersson und Södergren mithilfe von **26** und **27**, die man über eine diastereoselektive Diels-Alder-Reaktion erhält, wie sich ein starres cyclisches Gerüst in den sich vom Prolingerüst ableitenden Liganden auswirkt (Schema 9).<sup>[14]</sup> Der bicyclische [2.2.1]-Ligand **26** führte bei der Oxidation von Cyclohexen in Allylstellung zu einer besseren Stereokontrolle (65% *ee* bei 63% Ausbeute) als (*S*)-Prolin selbst, doch führte man eine zusätzliche Methyleneinheit ein wie in **27**, so resultierte daraus eine drastische Verringerung in der Seitenselektivität.

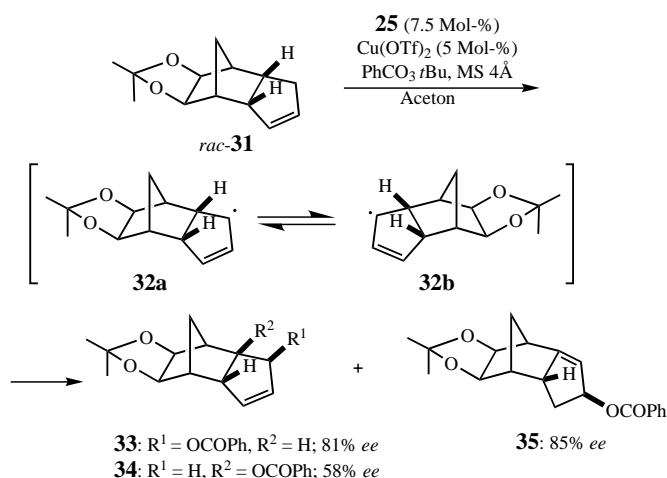
Ausgehend von den Ergebnissen ihrer ersten Veröffentlichung<sup>[4]</sup> konnten Katsuki et al. außerdem zeigen, dass das C<sub>3</sub>-symmetrische Oxazolin **30** (Schema 10) ein äußerst effektiver Ligand für die stereoselektive Oxidation von Cyclopenten ist. Bei dieser Untersuchung entdeckten sie, dass der Enantiomerenüberschuss im Produkt, etwa dem Benzoat **3**, mit zunehmender Reaktionszeit abnahm.<sup>[15]</sup> Gab man einfach 4-Å-Molekularsieb zur Reaktionsmischung in Aceton hinzu, wurde die Racemisierung unterdrückt, und man erhielt 83% Ausbeute und 76% *ee*. Niedrigere Reaktionstemperaturen ließen außerdem die Enantioselectivität ansteigen (bis zu 93% *ee*), wobei allerdings die Ausbeuten drastisch abnahmen. Die optimierten Bedingungen erwiesen sich auch bei anderen cyclischen Alkenen als effektiv, wenngleich die Selektivität und die Wechselzahlen geringer waren. Allerdings konnte man die Selektivität mithilfe des verwandten Oxazolins **25** verbessern (Schema 9).



Schema 10. Regioselektive Oxidation von **28**: a)  $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\mathbf{30}$  (5 Mol-%),  $\text{PhCO}_3t\text{Bu}$ , Aceton,  $0^\circ\text{C}$ .

Die regioselective Oxidation von 1-Methylpenten **28** ergab in Einklang mit früheren Ergebnissen von Pfaltz et al.<sup>[2]</sup> drei konstitutionsisomere Allylbenzoate, **29a–c**, mit drastischen Unterschieden im Enantiomerenüberschuss (Schema 10). Dabei hängt die Enantioselektivität offensichtlich von der Struktur des als Zwischenstufe gebildeten Allylradikals ab. Eine Oxidation der C-H-Bindung der Methylgruppe in Allylstellung fand nicht statt.

Katsuki und Kohmura konnten auf elegante Weise zeigen, dass dieses Verfahren auch auf die Deracemisierung racemischer, substituierter Cyclopentene **31** übertragen werden kann; dabei entstehen die enantiomerenangereicherten Allylbenzoate **33** (81 % ee), **34** (58 % ee) und **35** (85 % ee) mit einer Gesamtausbeute von 38 % (Schema 11).<sup>[16, 17]</sup> Die Reaktion muss über ein Paar enantiomerer Allylradikale, **32a** und **32b**, verlaufen, die sich ineinander umwandeln. Das  $C_3$ -symmetrische Tris(oxazolin) **30** gibt die besten Ergebnisse hinsichtlich der Seitenselektivität, der geläufigere Oxazolin-Ligand **5** mit  $C_2$ -Symmetrie führt zu geringerer Stereokontrolle.



Schema 11. Deracemisierung des Alkens *rac*-**31** über eine Oxidation in Allylstellung. **33:34:35** = 57:24:19; Ausbeute 38 %; MS = Molekularsieb.

Gegenwärtig gibt es nur eine begrenzte Anzahl von Anwendungen für das hier vorgestellte Verfahren, in erster Linie, weil man die asymmetrische Variante der Reaktion noch nicht lange kennt.<sup>[8]</sup> Im Hinblick auf die Vielseitigkeit und den möglichen Nutzen für die organische Synthese dürfte es wahrschein-

lich bald zu weiteren Anwendungen zu kommen. Zuvor ist jedoch eindeutig ein dieser Reaktionsklasse eigenes Katalysesystem erforderlich. Vermutlich wird dieses aus einem besseren mechanistischen Verständnis der komplexen Reaktion und der Rolle der besonderen Zusätze folgen. Außerdem müssen einige allgemeine Probleme angegangen werden, ehe man das Potential dieser Reaktion wirklich nutzen kann, so etwa die Tatsache, dass Alkene in hohen Konzentrationen vorliegen müssen, die langen Reaktionszeiten und die offensichtlichen Einschränkungen beim Substrat.

Eingegangen am 9. April 2001 [M1508]

- [1] a) M. S. Kharasch, G. Sosnovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 756;  
 b) M. S. Kharasch, G. Sosnovsky, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5819–5824.
- [2] A. S. Gokhale, A. B. E. Minidis, A. Pfaltz, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1831–1834.
- [3] M. B. Andrus, A. B. Argade, X. Chen, M. G. Pamment, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2945–2948.
- [4] K. Kawasaki, S. Tsumura, T. Katsuki, *Synlett* **1995**, 1245–1246.
- [5] A. Levina, J. Muzart, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 147–156.
- [6] A. Levina, F. Henin, J. Muzart, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 165–168.
- [7] M. T. Rispen, C. Zondervan, B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 661–664.
- [8] M. B. Andrus, X. Chen, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 16229–16240.
- [9] M. B. Andrus, D. Asgari, J. A. Scalfani, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 9365–9368.
- [10] M. B. Andrus, D. Asgari, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5775–5780.
- [11] A. DattaGupta, V. K. Singh, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2633–2636.
- [12] A. V. Malkov, M. Bella, V. Langer, P. Kočovský, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3047–3049.
- [13] C. Zondervan, B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 1895–1898.
- [14] M. J. Södergren, P. G. Andersson, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7577–7580.
- [15] K. Kawasaki, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6337–6350.
- [16] Y. Kohmura, T. Katsuki, *Synlett* **1999**, *8*, 1231–1234.
- [17] Y. Kohmura, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3941–3945.