

Erste asymmetrische Synthese β -binaphthylgestützter Silane, Stannane und Borane

Ulrich-Maria Gross, Michael Bartels und Dieter Kaufmann*

*Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. September 1987)

Abstract

Starting with differently metallated 2,2'-dimethyl-1,1'-binaphthyls, various synthetic approaches to dihydrodinaphthoborepines (**2**) were attempted. As the borylation of the open chain derivatives (**4a**, **b**) did not succeed under cyclization, the (*R*)-dihydrodinaphthosilepine (**5a**) and the (*R*)- and (*S*)-dihydrodinaphthostannepines (**7a**) were prepared first, by starting from the enantiomerically pure bisbenzyl-lithium compounds (**4a**). The reaction of **5a** with boron tribromide and of **7a** with dichloroethylborane led exclusively to a halogen–methyl exchange reaction, to give the bromodihydrosilepine (**5b**) and the chlorodihydrostannepine (**7b**), while reaction of **7a** with trichloroborane predominantly led to the formation of chlorodihydroborepine (**2a**).

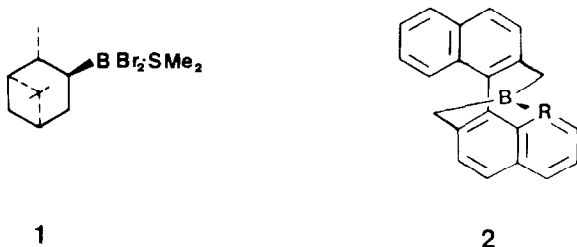
Zusammenfassung

Ausgehend von unterschiedlich metallierten 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthylen wurden Syntheseveruche von Dihydrodinaphthoborepinen (**2**) unternommen. Da eine cyclisierende Borylierung der offenkettigen Derivate (**4a**, **b**) nicht gelang, wurden ausgehend von den enantiomerenreinen Bisbenzyl-lithiumverbindungen (**4a**) zuerst das (*R*)-Dihydrodinaphthosilepin (**5a**) und die (*R*)- und (*S*)-Dihydrodinaphthostannepine (**7a**) dargestellt. Die Reaktion von **5a** mit Tribromboran und von **7a** mit Dichlorethylboran führte ausschliesslich zum Halogen–Methyl-Austausch unter Bildung des Bromdihydrosilepins (**5b**) bzw. des Chlordihydrostannepins (**7b**). Mit Trichlorboran entstand aus **7a** jedoch bevorzugt das Chlordihydroborepin (**2a**).

Einleitung

Eine elegante und chiral ökonomische Variante der asymmetrischen Synthese ist die Umsetzung prochiraler Edukte in Gegenwart optisch aktiver Katalysatoren.

Katalytische asymmetrische Hydrierungen [1] oder Epoxidierungen [2] sind exzellente Beispiele für eine gelungene Anwendung dieses Prinzips. Diastereoselektiv katalysierte Diels–Adler-Reaktionen verdienen besonderes Interesse, weil der kontrollierte Aufbau von bis zu vier neuen Stereozentren in einem Syntheseschritt gelingt.



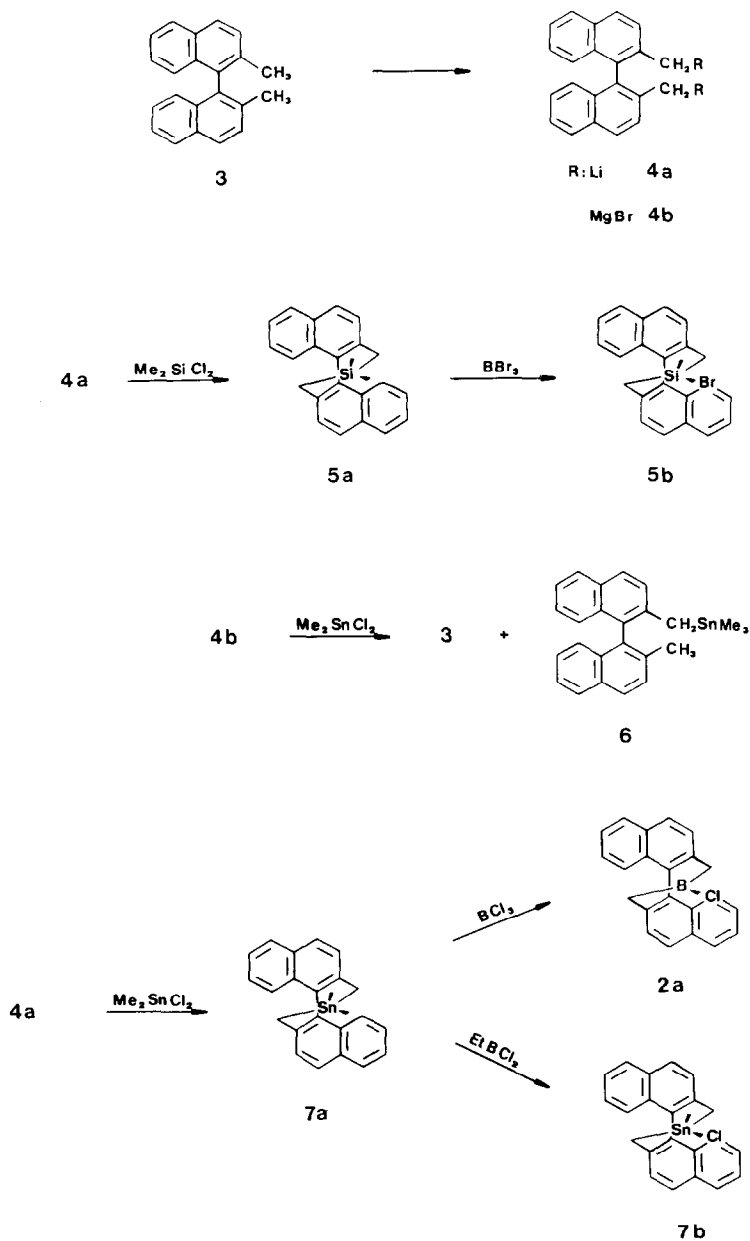
Da sich Bortrifluorid-Etherat neben Titan- und Zinntetrachlorid als hoch regio- und stereoselektiver Katalysator für Diels–Alder-Reaktionen erwiesen hat [3], haben wir begonnen, systematisch strukturell unterschiedliche chirale Organohaloborane wie **1** zu synthetisieren und ihre katalytische Wirkung bei asymmetrischen Diels–Adler-Reaktionen zu untersuchen [4]. Als Chiralitätsinduktoren kommen neben den natürlich vorkommenden Terpenen auch synthetisch gewonnene axial chirale 1,1′-Binaphthyl-Systeme in Frage, die vielen Reagenzien die Fähigkeit zur weitgehenden Enantiodifferenzierung verleihen, wie Cram [5] eindrucksvoll am Beispiel optisch aktiver Coronanden demonstrierten konnte. So wurden die unbekanntenen Dihydrodinaphthoborepine **2** als weitere Klasse chiraler, Lewis-saurer Katalysatoren konzipiert.

Ergebnisse und Diskussion

Ausgangsmaterial für alle folgenden Untersuchungen war das inhärent helikale 2,2′-Dimethyl-1,1′-binaphthyl (**3**), das in Form beider Enantiomere nach Maigrot und Mazaleyrat [6] problemlos im 20 g Masstab gewonnen werden kann. Die zweifache Metallierung der Benzylpositionen gelingt einstufig durch mit TMEDA aktiviertes *n*-Butyllithium unter Bildung von **4a** [7] oder zweistufig über das Bisbenzylbromid mit nachfolgender Umsetzung mit Anthracen-Magnesium zu der Di-Grignard-Verbindung **4b** [8]. Umsetzung von **4a** mit Trihalogen- oder Phenyldialkoxyboranen führte jedoch offenbar nur zur Bildung von Boraten, aus denen kein unkomplexiertes Dihydroborepin **2** gewonnen werden konnte. Aus diesem Grund wurde versucht, durch Borylierung eines cyclischen Metallderivats einen ersten Zugang zu **2** zu eröffnen. Das racemische Dihydrosilepin **5a** ist gut zugänglich durch Umsetzung von **4a** mit Dichlordimethylsilan. Durch nachfolgende Chromatographie an einer optisch aktiven Phase gelingt die Racemattrennung [9]. Uns gelang jetzt die direkte, hoch enantioselektive Darstellung des (*R*)-Dihydrosilepins (*R*)-**5a** ausgehend von (*R*)-**3**. Im Gegensatz zu Arylsilanen können Benzylsilane jedoch nur bei höheren Temperaturen und dann unselektiv boryliert werden [10]. So gelang auch die vollständige Umsetzung von **5a** mit Tribromboran erst bei 150 °C und dann vorwiegend unter Abspaltung einer Si-Methylgruppe und Bildung von **5b**.

Tetrabenzylstannan reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Trichlorboran unter Bildung von Benzylchlorboran [11]. Die daraufhin analog zur Synthese von (*R*)-**5a**

durchgeführte stereoselektive Darstellung beider enantiomeren Dihydrostannepine **7a** gelang durch Umsetzung von **4a** mit Dichlordimethylstannan mit 29% Ausbeute. Die Instabilität von **7a** an der Luft, wobei es sich unter Abscheidung eines farblosen, in Ether und Aceton unlöslichen Feststoffes zersetzt, ist für ein Tetraorganylstannan ungewöhnlich. Einsatz der Di-Grignard-Verbindung **4b** führte



dagegen ausschliesslich zu einem Gemisch aus **3** und 2-(Methyltrimethylstannyl)-2'-methyl-1,1'-binaphthyl (**6**), offenbar bedingt durch eine Grignard-Reduktion und eine Methylwanderung.

Die stereoselektive Borylierung von optisch aktivem **7a** sollte nur dann gelingen, sofern dieses eine ausreichend hohe Racemisierungsschwelle ausweist. Die dynamische $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erschien zur Untersuchung besonders geeignet. Bereits die Tatsache, dass **7a** bei Raumtemperatur ein AB-System für beide Methylengruppen zeigt, deutet auf die konformative Stabilität des Cycloheptadien-Gerüsts hin. Da bis 200°C keine Linienverbreiterung auftrat, dürfte bei einer nachfolgenden Transmetallierung mit Halogenboranen bei tiefen Temperaturen keine Racemisierung zu befürchten sein, zumal selbst das offenkettige (*R*)-**4a** offenbar kaum racemisierte.

Bei der Umsetzung von (*S*)-**7a** mit Dichlorethylboran in Dichlormethan trat bei Raumtemperatur ein selektiver Methyl-Chlor-Austausch unter Bildung des Lewis-aciden Chlordihydrostannepins (*S*)-**7b** ein, kenntlich am Auftreten eines zweiten AB-Systems im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Verlust der C_2 -Symmetrie. Die katalytischen Eigenschaften von **7b** verdienen ebenfalls Interesse. Die Umsetzung mit Trichlorboran führte bei -78°C zu einem 5/1-Gemisch aus (*S*)-**2a** und (*S*)-**7b**, aus dem (*S*)-**2a** durch Umkristallisation rein gewonnen werden konnte. Die (*R*)-konfigurierten Produkte können analog ausgehend von (*R*)-**7a** gewonnen werden. Die Umsetzung von **7a** mit Tribromboran führte dagegen offenbar zur Bildung oligomerer Produkte; ein Bromdihydrodinaphthoborepin war nicht nachweisbar.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; Chemische Verschiebungen bezogen auf $\delta = 7.26$ für CHCl_3 , $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WM 400; $\delta = 77.0$ für CDCl_3 . $^{11}\text{B-NMR}$: Bruker AM 360; $\delta = 0$ für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. MS: Varian MAT CH 7, Varian MAT CH 7 und Varian Aerograph 1400 (GC-MS-Kopplung), Varian MAT 311A (Hochauflösung).

Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Reinst-Stickstoff oder Argon durchgeführt.

(R)-(–)-3,5-Dihydro-4,4-dimethyldinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]silepin ((*R*)-**5a**)

Zu einer auf -15°C gekühlten Lösung von 5.9 g (21.0 mmol) (*R*)-2,2'-Dimethylbinaphthyl ((*R*)-**3**) ($[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -18.8^\circ$ ($c = 1.0$, 95 proz. EtOH); Lit. [6]: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -18.2^\circ$ ($c = 0.9$, 95 proz. EtOH)) in 20 ml π -Hexan wurden 41.1 (63.0 mmol) einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan und 9.4 ml (63.0 mmol) TMEDA gegeben. Nach 12 h Rühren wurde die überstehende rote Lösung abgegossen. Nach dem Trocknen bei $20^\circ\text{C}/0.005$ Torr wurde der Rückstand auf -55°C gekühlt und in 20 ml THF gelöst. Es folgte bei -40°C innerhalb von 1 h die Zugabe einer Lösung von 4.7 ml (31.5 mmol) Dichlordimethylsilan in 50 ml THF und 1 d Nachrühren bei Raumtemp. Nach Abziehen aller flüchtigen Substanzen bei $20^\circ\text{C}/0.005$ Torr wurde der Rückstand in einem Gemisch aus 50 ml Ether und 50 ml Wasser aufgenommen. Nach Phasentrennung und dreimaliger Extraktion der wässrigen Phase mit je 20 ml Ether wurden die vereinigten etherischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand zuerst chromatographisch vorgetrennt (40 g Kieselgel, 300 ml MeOH), dann chromatographisch rein gewonnen (150 g Kieselgel, Ether), 1.84 g (26%) (*R*)-(–)-**5a**,

farblose Kristalle, Schmp. 170 °C (Lit. [6]: Schmp. 169–171 °C), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -317^{\circ}$ ($c = 0.1$, 1,4-Dioxan) (Lit. [6]: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -324^{\circ}$ ($c = 0.089$, Dioxan). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7.88 (mc, 4H), 7.41 (d, 2H), 7.37 (t, 2H), 7.19 (d, 2H), 7.15 (t, 2H), 1.94 und 1.91 (AB-System, J_{AB} 12.6 Hz, 4H), 0.11 (s, 6H).

3,5-Dihydro-4-brom-4-methyldinaphtho[2,1-c:1',2'-e]silepin (**5b**)

Eine Lösung von 122 mg (0.36 mmol) **5a** und 343 μl (3.6 mmol) Tribromboran in 4 ml Dichlormethan wurde in einer abgeschmolzenen Glasampulle 4 d auf 150 °C erwärmt. Neben **5b** konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eine entsprechende Menge Dibrommethylboran nachgewiesen werden. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bei 20 °C/0.005 Torr wurde ein grün-schwarzer Lack erhalten, der überwiegend aus **5b** bestand, dessen vollständige Reinigung durch Umkristallisation aber nicht gelang. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7.91 (m, 4H), 7.51 (d, 2H), 7.42 (mc, 3H), 7.20 (t, 2H), 7.12 (d, 1H), 2.34 (mc, 4H), 0.62 (s, 3H). MS (70 eV, 150 °C): m/z (%) = 402 (M^+ , 100), 387 (9), 307 (11), 281 (12), 276 (39), 265 (48), 80 (34), 79 (13).

Versuche zur Darstellung von 7a durch Umsetzung von Dichlordimethylstannan mit:

2,2'-Bis(brommagnesiummethyl)-1,1'-binaphthyl (**4b**). Eine Mischung aus 70 mg (2.9 mmol) Magnesium-Pulver in 12 ml THF und 5 μl Bromethan wurde 18 h gerührt. Dann wurde 923 mg (5.2 mmol) Anthracen zugefügt und die Mischung 12 h unter Aktivierung mit Ultraschall weitergerührt. Es entstand eine gelb-orange Suspension, zu der eine Lösung von 0.97 g (2.2 mmol) 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl in 15 ml THF innerhalb von 1.5 h zugetropft wurde. Nach 2 h Nachrühren konnte durch Reaktion einer kleinen Probe mit TMSCl gezeigt werden, dass die Bildung von **4b** fast vollständig war. Es wurde daraufhin eine Lösung von 800 mg (3.6 mmol) Dichlordimethylstannan in 15 ml THF während 1 h zugetropft und dann noch 1 d nachgerührt. Nach dem Abziehen leicht flüchtiger Bestandteile wurden überschüssiges Anthracen und Dichlordimethylstannan im Ölpumpenvakuum absublimiert. Der Rückstand wurde in einer Mischung aus 50 ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 70 ml Ether aufgenommen. Nach Abtrennen der etherischen Phase und Abfiltrieren von Unlöslichem wurde zweimal mit 20 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether im Wasserstrahlvakuum abgezogen. An Hand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des zähen Rückstandes konnte bereits die Bildung von **7a** ausgeschlossen werden. Die GC-MS-Analyse ergab drei Signale.

1. (rel. Anteil, rel. Ret.-Zeit) 19%, 1.0; 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (**3**).
2. 66%, 4.7: 2-Methyl-2'-trimethylstannylmethyl-1,1'-binaphthyl (**6**). MS (70 eV): m/z (%) = 446 (M^+ , 67), 431 (100), 417 (13), 281 (55), 267 (19), 150 (56), 135 (100).
3. 15%, 5.7: Zinnhaltiges Fragment. MS (70 eV): m/z (%) = 431 (24), 416 (33), 281 (40), 135 (100).

2,2'-Bis(lithiummethyl)-1,1'-binaphthyl (**4a**) (optimiert). Zu einer auf -15 °C gekühlten Lösung von 11.2 g (39.5 mmol) 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl in 40 ml n-Hexan wurden 85 ml (119 mmol) einer Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan und 17.7 ml (119 mmol) TMEDA gegeben. Nach 12 h Rühren wurde die überstehende rote Lösung abgegossen. Nach dem Trocknen bei 20 °C/0.005 Torr wurde der Rückstand auf -55 °C gekühlt und in 40 ml THF aufgenommen. Es

folgte bei -40°C innerhalb von 1 h die Zugabe einer Lösung von 13.3 g (60 mmol) Dichlordimethylstannan in 100 ml THF und 1 d Nachrühren bei Raumtemp. Nach Abziehen aller flüchtigen Substanzen im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand in einem Gemisch aus 100 ml Diethylether und 100 ml verd. Salzsäure aufgenommen. Nach Phasentrennung und dreimaligem Ausethern der wässrigen Phasen mit je 75 ml Ether wurden die vereinigten etherischen Phasen mit Wasser säurefrei gewaschen. Es schloss sich zweimaliges Waschen mit je 100 ml konz. Kalilauge, alkalifrei Waschen mit Wasser und Trocknen mit Magnesiumsulfat an. Nach dem Abziehen des Ethers im Wasserstrahlvakuum wurde ein gelb-weißer, schaumiger Rückstand erhalten. Dieser ergab nach einer säulenchromatographischen Vortrennung (400 g SiO_2 , 2 l Ether) und anschließender Umkristallisation aus Ether einen farblosen, luftempfindlichen Feststoff.

Ausb. 4.75 g (28%), *3,5-Dihydro-4,4-dimethyldinaphtho[2,1-c:1',2'-e]stannepin (7a)*, Schmp. $220\text{--}232^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7.86 (d, 3J 8.4 Hz, 2H), 7.84 (d, 3J 9.0 Hz, 2H), 7.40 (d, 3J 8.4 Hz, 2H), 7.33 (t, 3J 7.0, 4J 1.2 Hz, 2H), 7.17 (t, 3J 7.6, 4J 1.4 Hz, 2H), 7.05 (d, 3J 8.4 Hz, 2H), 2.26 und 1.96 (AB-System, J_{AB} 10.5 Hz, 4H), 0.17 (s, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CDCl_3 , JMODE): δ 138.8 (–), 133.2 (–), 131.3 (–), 131.1 (–), 127.8 (+), 127.7 (+), 126.8 (+), 125.9 (+), 125.8 (+), 123.9 (+), 18.9 (–), -9.6 (+). MS (70 eV, 110°C): m/z (%) = 430 (M^+ , 47), 415 (100), 279 (93), 265 (38), 252 (15), 135 (44).

Gef.: 430.0750 (MS); $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Sn}$ ber.: 430.0743.

Die enantiomeren Dihydrostannepine wurden analog zur Darstellung von *rac-7a* synthetisiert, ausgehend von den entsprechenden enantiomeren Dimethylbinaphthylen (*R*)-**3a** ($[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -18.1^{\circ}$ ($c = 0.9$, 95 proz. EtOH); Lit. [6]: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -18.2^{\circ}$ ($c = 0.9$, 95 proz. EtOH) und (*S*)-**3a** ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +18.7^{\circ}$ ($c = 0.6$, 95 proz. EtOH); Lit. [6]: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +18.9^{\circ}$ ($c = 0.6$, 95 proz. EtOH)).

4.95 g (29%) (*R*)-(–)-*3,5-Dihydro-4,4-dimethyldinaphtho(2,1-c:1',2':e)stannepin ((R)-7a)*, farblose Kristalle, Schmp. 226°C (Zersetzung). $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -54.0$ ($c = 0.73$, CCl_4). 4.75 g (28%) (*S*)-(+) *3,5-Dihydro-4,4-dimethyldinaphtho[2,1-c:1',2':e]stannepin ((S)-7a)*, farblose Kristalle, Schmp. 229°C . $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 54.4^{\circ}$ ($c = 0.73$, CCl_4).

Die folgenden Umsetzungen wurden zuerst mit racemischem **7a** durchgeführt und optimiert.

Umsetzung von (*S*)-**7a** mit:

Dichlorethylboran. Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 544 mg (1.26 mmol) (*S*)-**7a** in 4 ml Dichlormethan wurden 872 mg (6.4 mmol) Dichlorethylboran gegeben. Unter gelegentlichem Umschütteln wurde die Mischung 8 d bei Raumtemp. belassen. Nach dem Abziehen aller leicht flüchtigen Bestandteile wurde der zähe Rückstand aus Dichlormethan/Hexan (1/5) umkristallisiert.

Ausb. 432 mg (76%) (*S*)-*3,5-Dihydro-4-chlor-4-methyldinaphtho[2,1-c:1',2'-e]stannepin ((S)-7b)*, farblose Kristalle, Schmp. 196°C (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7.88 (mc, 4H), 7.52 (d, 2H), 7.41 (mc, 2H), 7.20 (mc, 2H), 7.09 (d, 1H), 7.00 (d, 1H), 2.84 und 2.49 (AB-System, J_{AB} 11.5 Hz, 2H), 2.73 und 2.38 (AB-System, J_{AB} 12.6 Hz, 2H), 0.71 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CDCl_3 , JMODE): δ 138.8 (–), 133.2 (–), 131.3 (–), 131.1 (–), 127.8 (+), 127.7 (+), 126.8 (+), 125.9 (+), 125.8 (+), 123.9 (+), 18.9 (–), -9.6 (+). MS (70 eV, 130°C): m/z (%) = 450 (M^+ , 8), 281 (30), 280 (56), 276 (31), 185 (20), 155 (100).

Gef. 450.0191 (MS); $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{SnCl}$ ber.: 450.0197.

Trichlorboran. Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 600 mg (1.4 mmol) (*S*)-**7a** in 5 ml Dichlormethan wurden 1.3 ml (1.8 mmol) einer Lösung von Trichlorboran (dreifach umkondensiert) in Dichlormethan gegeben. Die Mischung wurde 12 h bei -70°C und dann 1 d bei Raumtemp. belassen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der bei $20^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr von leicht flüchtigen Bestandteilen befreiten Reaktionsmischung zeigte die Bildung von **2a** und **7b** im Verhältnis 5/1 an. Zur weiteren Aufarbeitung wurde das entstandene Dichlordimethylstannan bei $80^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr absublimiert und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausb. 235 mg (52%) (*S*)-(+)-3,5-Dihydro-4-chloridinaphtho[2,1-c:1',2'-e]borepin ((*S*)-**2a**), farblose Kristalle, Schmp. 165°C (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7.89 (mc, 4H), 7.46 (d, 2H), 7.40 (m, 2H), 7.20 (mc, 4H), 2.88 und 2.81 (AB-System J_{AB} 15.0 Hz, 4H). $^{11}\text{B-NMR}$ (116 MHz, 70% CH_2Cl_2 , 30% CDCl_3): δ 67.5. MS (70 eV, 100°C): $m/z = 326$ (M^+ , 25), 310 (9), 290 (4), 280 (100), 205 (89), 133 (17), 118 (14).

Gef.: 326.1041 (MS); $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{BCl}$ ber.: 326.1034.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 B.D. Vineyard, W.S. Knowles, M.J. Sabacky, G.L. Bachmann und D.J. Weinkauff, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 5946.
- 2 (a) R.C. Michaelson, R.E. Palermo und K.B. Sharpless, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 1990; (b) S. Yamada, T. Mashiko und S. Terashima, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 1988.
- 3 (a) J. Sauer und J. Kredel, Tetrahedron Lett., (1966) 6359; (b) W. Oppolzer, M. Kurth, D. Reichlin und F. Moffatt, Tetrahedron Lett., 22 (1981) 2545.
- 4 (a) G. Bir und D. Kaufmann, Tetrahedron Lett., 28 (1987) 777; (b) K. Krohn, Nachr. Chem. Techn. Lab., 35 (1987) 840; (c) U.-M. Gross, Dissertation, Univers. Hamburg, 1987.
- 5 D.J. Cram und J.M. Cram, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 8.
- 6 N. Maigrot und J.-P. Mazaleyrat, Synthesis, (1985) 317.
- 7 L.M. Engelhardt, W.-P. Leung, C.L. Raston, P. Twiss und A.H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1984) 331.
- 8 (a) C.L. Raston und G. Salem, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 1702; (b) B. Bogdanović, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte und U. Westeppe, Chem. Ber., 117 (1984) 1378.
- 9 R. Noyori, N. Sano, S. Murata, Y. Okamoto, H. Yuki und T. Ito, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 2969.
- 10 (a) D. Kaufmann, Chem. Ber., 120 (1987) 853; (b) D. Kaufmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 11 P.I. Paetzold und H.G. Smolka, Chem. Ber., 103 (1970) 289.