

Enantioselektive Katalyse, 121. Mitt. [1]: Chirale Phosphanliganden mit zusätzlichen Sauerstofffunktionalitäten

Henri Brunner* und Tanja Rückert

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, D-93040 Regensburg, Deutschland

Enantioselective Catalysis CXXI [1]: Chiral Phosphane Ligands with Additional Oxygen Functionalities

Summary. New optically active phosphane ligands with additional ether and hydroxy functionalities were synthesised and used as sources of enantio-selectivity in the Ni-catalyzed cross coupling reaction of 1-phenylethyl *Grignard* and vinylbromide and in the Pd-catalyzed allylation of 1,5-dimethylbarbituric acid with allyl acetate.

Keywords. Phosphane ligands; Enantioselectivity; Catalysis; Cross coupling; Allylation.

Einleitung

Bei der *Grignard-cross-coupling*-Reaktion wird ein *Grignard*-Reagenz mit einer Halogenverbindung in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators umgesetzt. Dabei wird unter Eliminierung von Magnesiumdihalogenid eine neue C-C-Bindung aufgebaut [2, 3]. Meist werden vinyllische oder aromatische Halogenide unter Katalyse von Nickel(II)- oder Palladium(II)phosphan-Komplexen gekuppelt [4, 5]. Die chiralen Ferrocenylphosphan-Liganden, die eine Dialkylaminoalkylgruppe in der Seitenkette enthalten, wie (*R,1S*)-1-Dimethylamino(2'-diphenylphosphanylferrocenyl)ethan (*PPFA*) [6], erwiesen sich bei diesem Reaktionstyp als hoch enantioselektiv. Auch mit zentralchiralen β -Dialkylaminoalkylphosphanen, die sterisch anspruchsvolle Alkylgruppen am stereogenen Zentrum tragen, konnten beachtliche Erfolge erzielt werden [7, 8]. Somit lag die Vermutung nahe, daß die harte Aminogruppe bei der Transmetallierung an das Magnesiumatom des *Grignard*-Reagenzes koordiniert. Besonders erfolgreich in der Übertragung der chiralen Information während der Katalyse war der Ferrocenligand (*R,1S*)-1-(2'-Diphenylphosphanylferrocenyl)methoxyethan (*PFFOMe*) [6], der eine Methoxygruppe in der Seitenkette trägt. Daher besteht die Möglichkeit, daß die Sauerstofffunktion in ähnlicher Weise wie der Stickstoff, wenn nicht sogar noch effektiver, an das Magnesiumatom des *Grignard*-Reagenzes bindet und hohe Selektivität in der Katalyse bedingt. Wir haben diese Hypothese in einer

* Corresponding author

vorangegangenen Arbeit bereits erfolgreich getestet [9]. Hier berichten wir über die Synthese weiterer optisch aktiver chiraler Phosphanliganden mit zusätzlichen Sauerstofffunktionalitäten und ihren Einsatz in der Ni-katalysierten *Grignard-cross-coupling*-Reaktion [10].

Ergebnisse und Diskussion

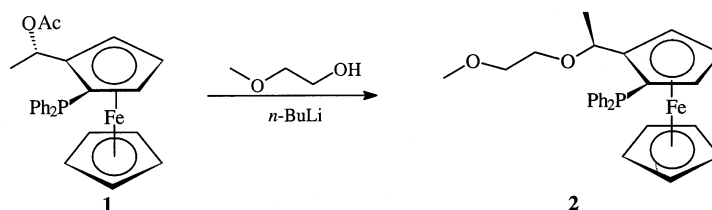
Synthesen

Mit dem neuen Liganden (*R,1S*)-1-(2'-Diphenylphosphanylferrocenyl)-1-methyl-2,5-dioxahexan (**2**), der in der Seitenkette zwei Ethergruppen enthält, sollte der Effekt der zweiten Sauerstofffunktion (Erhöhung der Komplexbildungskonstante durch den Chelateffekt), im Vergleich zur entsprechenden Verbindung (*R,1S*)-*PFFOMe* [6] mit nur einer Methyletherfunktion, auf die optische Induktion in der *Grignard-cross-coupling*-Reaktion untersucht werden. Auch sollte auf diese Weise eine Erhöhung der Wasserlöslichkeit erreicht werden, die für viele Katalysen von besonderem Interesse ist.

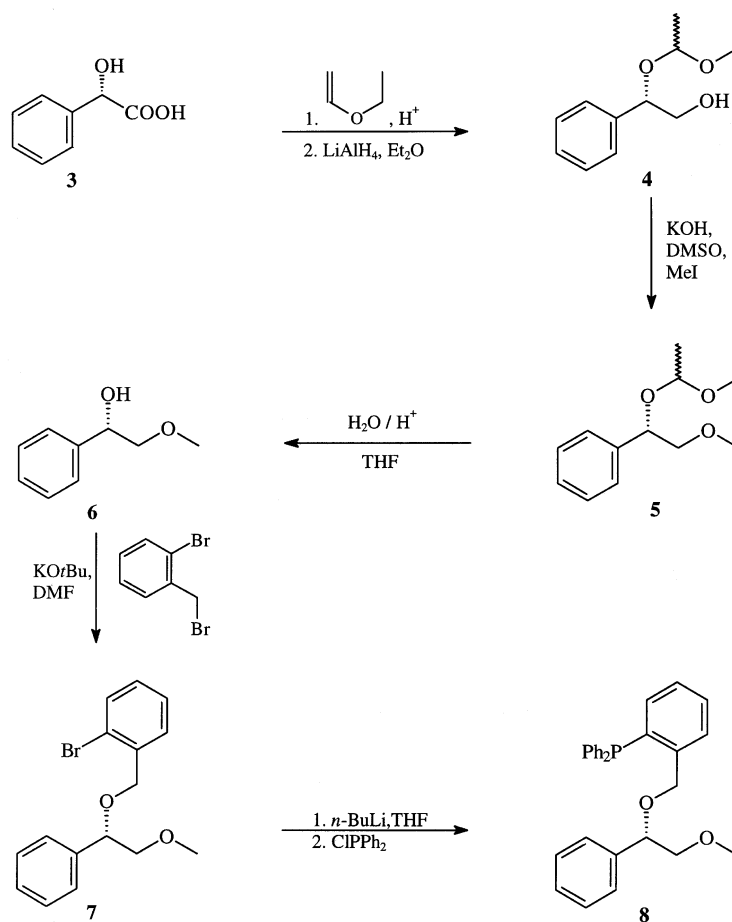
Bei der Synthese wurde bis zum (*R,1S*)-1-Acetoxy(2'-diphenylphosphanylferrocenyl)ethan (**1**) eine literaturbekannte Reaktionssequenz ausgehend von Acetylferrocen angewandt [7, 8, 11]. Beim Versuch, **2** durch Erhitzen von **1** mit Methylglykol darzustellen [12], konnte nur das Edukt **1** isoliert werden. Deshalb wurde der Methylglykolether zuerst mit *n*-Butyllithium umgesetzt und anschließend die entstandene Lithiumverbindung zu **1** zugegeben (Schema 1). Das Produkt **2** läuft auf einer Al₂O₃-Säule als gelborange Zone schneller als das eingesetzte Edukt **1**. Das Protonenspektrum zeigt, daß **2** diastereomerenrein ist.

In der *Grignard-cross-coupling*-Katalyse hatte sich der Ligand (3*S*)-1-(2'-(Diphenylphosphanyl)phenyl)-2,5-dioxa-3-methylhexan als vielversprechend herausgestellt [9]. Deswegen wurden versucht, ein Analogon **8** zu entwickeln, in dem das stereogene Zentrum an der gleichen Stelle im Molekülgerüst sitzt, die Methylgruppe aber durch eine Phenylgruppe substituiert ist, die aufgrund elektronischer und auch sterischer Effekte den Enantiomerenüberschuß erhöhen könnte.

Der Diphenylphosphanligand **8** wurde in beiden enantiomeren Formen dargestellt. Im folgenden wird nur die Synthesesequenz ausgehend von der (*S*)-Mandelsäure (**3**) diskutiert. Um die Transformation der Säurefunktion zu ermöglichen, wurde in Anlehnung an eine entsprechende Vorschrift für die Milchsäure [9, 13] die OH-Gruppe der Mandelsäure durch Reaktion mit Ethylvinylether in Gegenwart katalytischer Mengen Trifluoressigsäure bei 0°C



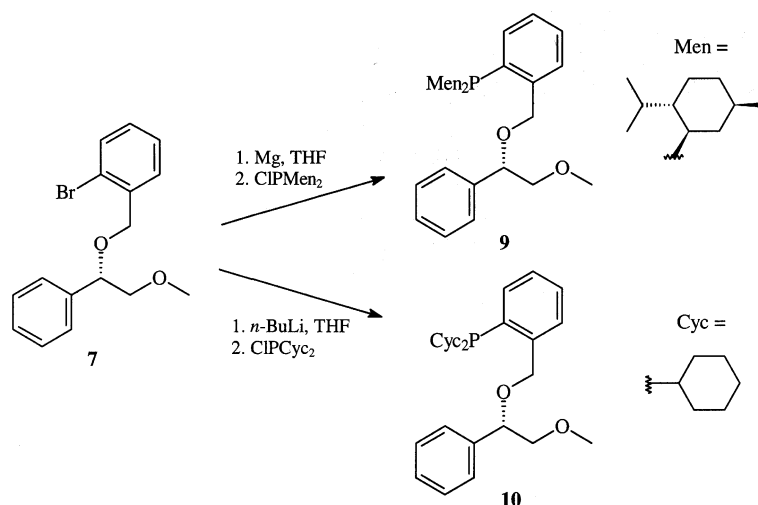
Schema 1



Schema 2

unter Bildung des Acetals geschützt (Diastereomergemisch). Das nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in *THF* erhaltene halbgeschützte 1,2-Propandiol **4** wurde nach Deprotonieren der entstandenen OH-Funktion mit KOH in *DMSO* mit Iodmethan methyliert (Schema 2). Zur Entfernung der Schutzgruppe wurde **5** mit stöchiometrischen Mengen Wasser säurekatalysiert in *THF* hydrolysiert, wobei in guten Ausbeuten (1*S*)-1-Phenyl-3-oxabutan-1-ol (**6**) erhalten wurde. Die Hydroxyfunktion von **6** wurde anschließend in *DMF* mit KO^tBu deprotoniert und mit *o*-Brombenzylbromid zu **7** alkyliert. Auf dieser Stufe war aufgrund der entstandenen Nebenprodukte, z.B. 2,2'-Dibromstilben, eine Reinigung an einer Kieselgelsäule nötig. Die abschließende Umwandlung in das Diphenylphosphan **8** erfolgte durch Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium und anschließende Reaktion mit *P*-Chlordiphenylphosphan. Nach chromatographischer Reinigung fällt **8** als grünlich fluoreszierendes, zähes Öl an.

Die Diphenylphosphaneinheit der Verbindung **8** wurde des weiteren sowohl durch die Dimethylphosphangruppe als auch durch die Dicyclohexylphosphangruppe ersetzt. Solche Substitutionen hatten sich auch bei anderen Ligandentypen bewährt [14, 15]. Bei der Synthese des Dimethylphosphanliganden **9** wurde die

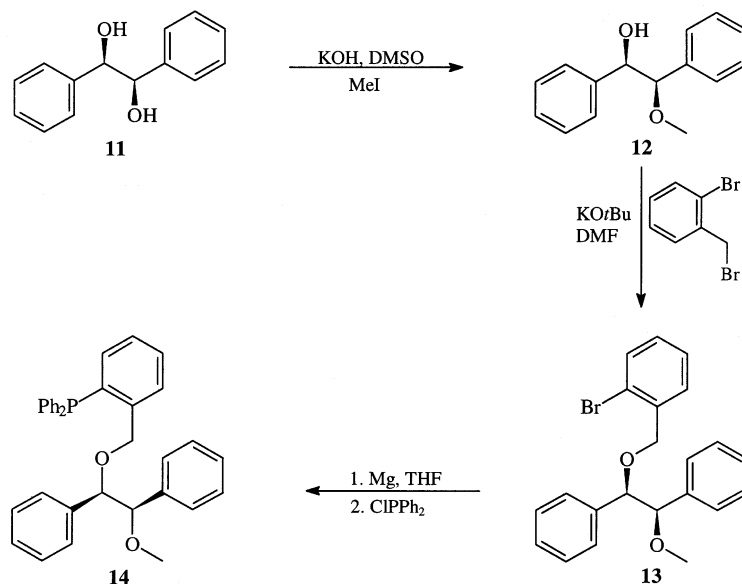


Schema 3

Vorstufe **7** zunächst in das *Grignard*-Reagenz überführt, das anschließend mit *P*-Chlordimethylphosphan umgesetzt wurde (Schema 3). Die Darstellung des Dicyclohexylphosphanliganden **10** erfolgte über einen Halogen-Metall-Austausch der Vorstufe **7** mit *n*-Butyllithium und anschließende Reaktion mit *P*-Chlordicyclohexylphosphan. Die Zuordnung der Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **9** und **10** wurde auf der Basis von Entkopplungen, COSY-Experimenten und C-H-Korrelationen vorgenommen.

Da der Einfluß von Phenylsubstituenten auf die Effizienz von Liganden in der Katalyse belegt ist, sollte eine Phosphan dargestellt werden, das in 3- und 4-Stellung der Seitenkette, eingerahmt von den beiden Sauerstofffunktionen, jeweils einen Phenylsubstituenten besitzt. Die Synthese von **14** ging von 1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol (**11**) aus, das durch asymmetrische Dihydroxylierung von *E*-Stilben mit hoher optischer und chemischer Ausbeute erhältlich ist [9]. Die nächste Stufe stellt den kritischen Punkt der Reaktionssequenz dar, denn bei der Veretherung sollte gezielt nur eine OH-Funktion methyliert werden. Diesem Zweck diene eine modifizierte *Williamson*-Ethersynthese, bei der der Dialkohol **11** mit Kaliumhydroxid in *DMSO* in das Alkoholat überführt und anschließend mit einer äquivalenten Menge (nur für eine Hydroxylfunktion ausreichend) an Iodmethan versetzt wurde. Dabei entstand ein Gemisch aus einfach und zweifach alkylierter Verbindung, in dem der gewünschte Hydroxyether **12** das Hauptprodukt darstellte (Schema 4). Durch fraktionierte Kristallisation konnte **12** enantiomerenrein gewonnen werden. Nach Deprotonierung des Monoalkohols **12** mit Kalium-*tert*-butylat in *DMF* schloß sich die Umsetzung mit *o*-Brombenzylbromid zu **13** an. Die Überführung des Bromsubstituenten in die Diphenylphosphanylgruppe unter Bildung von **14** erfolgte durch Herstellung der *Grignard*-Verbindung und anschließende Reaktion mit *P*-Chlordiphenylphosphan.

Um den Einfluß einer Verlängerung der Dietherseitenkette zu untersuchen, wurde das Phosphan **21** mit einer der Verbindung **8** analogen Synthesestrategie

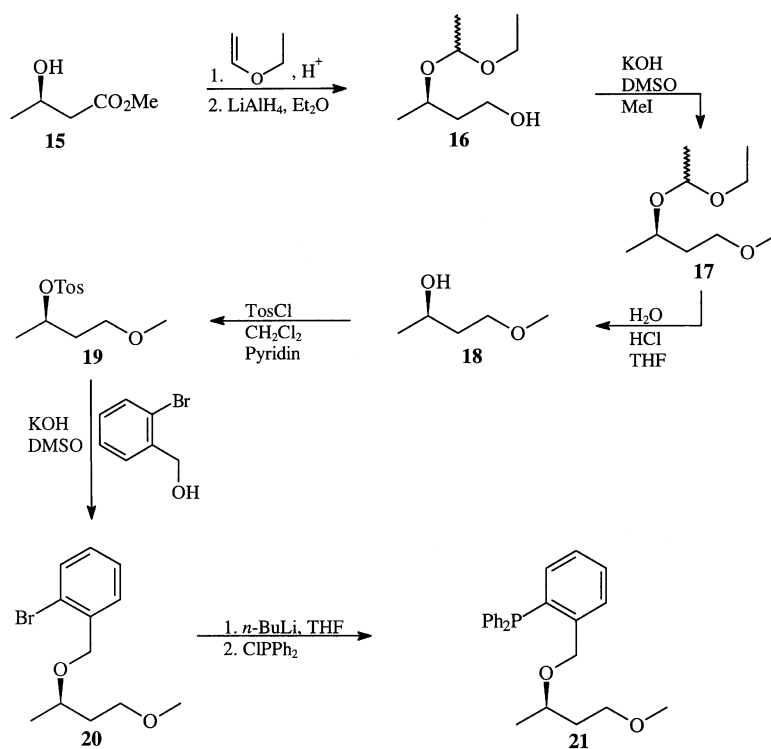


Schema 4

dargestellt. Der Ausgangsstoff (3*R*)-3-Hydroxybuttersäuremethylester (**15**) wurde enantiomerenrein durch Hydrierung von Acetessigsäuremethylester mit einem Ruthenium(II)-(*R*)-*BINAP*-Komplex [16] gewonnen. Bei der Umwandlung von **15** in (2*R*)-5-Oxahexan-2-ol (**18**) wurden das Schützen der Hydroxyfunktion, die Reduktion der Estergruppe zu **16**, die Methylierung der neu gebildeten OH-Funktionalität zu **17** und die säurekatalysierte Abspaltung der Schutzgruppe zu **18** wie bei der Synthese von **6** durchgeführt (Schema 5). **18** wurde mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Methylenchlorid/Pyridin tosyliert. Der Toluolsulfonsäureester **19** wurde nach Säulenfiltration als weißer Feststoff isoliert und mit der *KOH/DMSO*-Methode mit *o*-Brombenzylalkohol zu **20** alkyliert. Die Bildung des Phosphans **21** durch Lithiierung der Bromverbindung **20** und Zugabe von *P*-Chlordiphenylphosphan verlief wie für **8** beschrieben. Das ¹H-NMR-Spektrum des Phosphans **21** zeigt ein AB-System für die benzylicchen Protonen.

Ersetzt man in Liganden die Ferrocen- bzw. Phenyleinheit durch eine Ethylenbrücke, so wird die Molekülgröße entscheidend verringert. Außerdem wird durch diesen Austausch der rigiden Gerüste eine höhere Beweglichkeit erreicht. Deshalb wurden die neuen Alkyldiarylphosphane **22**, **24** und **26** synthetisiert.

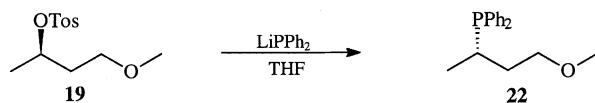
Bei Verbindung **22** besteht eine strukturelle Verwandtschaft zu einem Liganden, der ein um eine Methylengruppe verlängertes Grundgerüst enthält [9] und mit dem gute optische Induktionen bei der *Grignard-cross-coupling*-Katalyse erzielt wurden. Das Alkyldiarylphosphan **22** war ausgehend von Toluolsulfonsäureester **19** durch Behandlung mit Lithiumdiphenylphosphid in *THF* leicht zugänglich (Schema 6). **22** ist eine farblose, luftempfindliche Flüssigkeit. Durch C-H-Korrelation konnten die Peaks der aliphatischen C-Atome im ¹³C-NMR-Spektrum von **22** eindeutig zugeordnet werden.



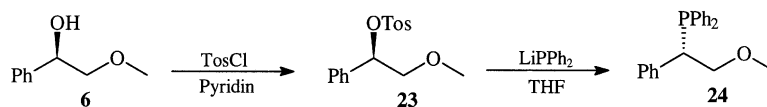
Schema 5

Die Synthese von (1*S*)-1-Diphenylphosphanyl-1-phenyl-3-oxobutan (**24**) wurde durch die Bedeutung der verwandten Verbindung 2-Phenyl-2-diphenylphosphanyl-methoxyethan [17] angeregt. Die Reaktion des (*R*)-konfigurierten Alkohols **6** wurde in Pyridin als Solvens und Base mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid bei 0°C durchgeführt [17, 18]. Die Aufarbeitung erfolgte durch Abdestillieren des Pyridins und anschließende Säulenchromatographie. Auf diese Weise konnte das gewünschte Produkt **23** in Form eines orangen Öls isoliert und mit Lithiumdiphenylphosphid in *THF* zur Zielverbindung **24** umgesetzt werden (Schema 7). Nach Reinigung erhält man **24** als eine luftempfindliche, farblose Flüssigkeit.

Anhand des Liganden (2*S*)-1-Diphenylphosphanyl-1,2-propandiol (**26**) sollte untersucht werden, ob sich freie Hydroxyfunktionen in der Ni-katalysierten *cross-coupling*-Reaktion positiv auf den Enantiomerenüberschuß auswirken (Oxophilie des Magnesiums). Der gewünschte Dialkohol **26** wurde durch Ringöffnung von

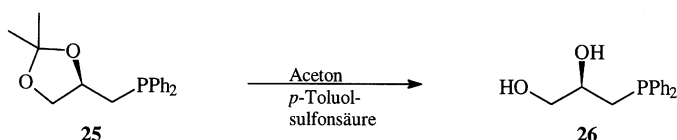


Schema 6



Schema 7

Glyphos (**25**) [19] in Aceton mit *p*-Toluolsulfonsäure dargestellt (Schema 8). Das Signal des Protons in Position 2 zeigt die zu erwartende dddd-Multiplizität.



Schema 8

Katalysen

Die Ni-katalysierte Kupplung von 1-Phenylethylmagnesiumchlorid mit Vinylbromid zu 3-Phenyl-1-buten hat sich zum Standardsystem für die enantioselektive *Grignard-cross-coupling*-Reaktion entwickelt [4, 5, 20]. Alle neuen Liganden wurden in dieser Katalyse, die Vergleiche mit literaturbekannten optisch aktiven Liganden erlaubt, getestet [10]. Die Katalysatoren wurden *in situ* aus wasserfreien Nickel(II)chlorid und dem jeweiligen Liganden in Ether hergestellt. Zu Durchführung, Aufarbeitung und Analytik der Katalysen siehe Ref. [9]. Die besten Enantioselektivitäten wurden mit den Liganden **2** (35% *ee* (*S*)), **8** (50% *ee* (*S*)) und **26** (12% *ee* (*R*)) erreicht. Die Ausbeuten an 3-Phenyl-1-buten lagen dabei allerdings nur zwischen 10 und 25% [10].

Die neuen Liganden wurden auch in der Pd-katalysierten Allylierung von 1,5-Dimethylbarbitursäure getestet [10], die 1-Allyl-1,5-dimethylbarbitursäure ergibt. Zu Durchführung, Aufarbeitung und Analytik der Katalysen siehe Ref. [21]. Die besten Ergebnisse wurden mit den Liganden **9** (2.3% *ee* (–)-Isomer, Base Chinin), **21** (1.7% *ee* (–)-Isomer, Base NEt₃) und **26** (3.8% *ee* (+)-Isomer, Base NEt₃) erzielt. Der Umsatz betrug für **9** 55% und für **21** und **26** jeweils 83% [10].

Experimentelles

Alle Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Die Phosphanliganden wurden in einer Inertgasatmosphäre von N₂ dargestellt. Schmelzpunkte: SMP-20, Fa. Büchi. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: AC-250 (250 MHz für ¹H, 63 MHz für ¹³C) und ARX-400 (400 MHz für ¹H, 101 MHz für ¹³C) der Fa. Bruker, δ -Werte in ppm bezogen auf TMS als internem Standard, *J* in Hz (³*J* = *J*). Die Auswertung der Signale erfolgte nach Regeln 1. Ordnung. Die Zuordnung wird gestützt durch DEPT-Experimente und ¹³C-¹H-Korrelationen. ³¹P-NMR-Spektren: ARX 400 (162 MHz) der Fa. Bruker, 85%ige H₃PO₄ als externer Standard. Massenspektren (*m/z* (rel. Int. in %)): Finnigan MAT 95 (FD) und Finnigan MAT 311 A (EI). Drehwerte: Perkin-Elmer-Polarimeter 241. IR-Spektren: Beckman Gitterspektrometer 4240. CHN-Elementaranalysen:

Mikroanalytisches Labor der Universität Regensburg. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (63–200 mesh) und Aluminiumoxid 90 (Aktivitätsstufe II–III) der Fa. Merck. Dünnschichtchromatographie: DC-Aluminiumfolien mit Kieselgel 60 F₂₅₄ mit Fluoreszenzindikator der Fa. Merck, Detektion durch UV-Licht (254 nm) oder KMnO₄-Lösung (bei Phosphanen). *PE* = Petrolether (40/60), *EE* = Ethylacetat.

Allgemeine Vorschrift 1 (AV 1): Schützen von OH-Funktionen mit Ethylvinylether

Eine Mischung aus 100 mmol Hydroxyverbindung und 280 mmol (26.9 ml, 20.2 g) Ethylvinylether wird auf 0°C gekühlt und mit einigen Tropfen Trifluoressigsäure versetzt. Dann wird 22 h bei 0°C und weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 80 mmol (11.1 ml, 8.10 g) Triethylamin wird überschüssiger Ethylvinylether im Ölpumpenvakuum abgezogen, der Rückstand in 100 ml Ether aufgenommen und mit Wasser (4×20 ml) gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt.

Allgemeine Vorschrift 2 (AV 2): Alkohole durch Reduktion von Carbonsäureestern

2 LiAlH₄-Pellets (etwa 2 g, 78 mmol) werden durch heftiges Rühren in 100 ml abs. Et₂O suspendiert. Dazu tropft man vorsichtig 90 mmol des Esters. Nachdem die heftige Reaktion abgeklungen ist, wird die Suspension 14 h zum Sieden erhitzt und anschließend mit einer Lösung von 0.70 g Kaliumhydroxid in etwa 10 ml H₂O versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit 100 ml Et₂O ausgekocht. Die vereinigten organischen Phasen werden nach Zusatz von etwas K₂CO₃ eingeeengt.

Allgemeine Vorschrift 3 (AV 3): Ether durch Alkylierung von Alkoholen

Zu einer Suspension von 55 mmol (3.09 g) gepulvertem Kaliumhydroxid in 40 ml getrocknetem DMSO werden bei 0°C 15 mmol der Hydroxyverbindung gegeben. Nach 30 min Rühren bei 0°C und 1 h bei Raumtemperatur erfolgt innerhalb 1 h die Zugabe von 18 mmol Alkylierungsmittel. Es wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser und Eis wird das Produkt durch Extraktion des Reaktionsgemisches mit *PE* isoliert.

Allgemeine Vorschrift 4 (AV 4): Abspaltung der Acetalschutzgruppe

37 mmol geschützte Hydroxyverbindung in 15 ml *THF* werden mit 1.3 ml H₂O sowie 2 Tropfen konz. HCl versetzt. Die Reaktionslösung wird 22 h gerührt, anschließend über K₂CO₃ getrocknet und filtriert. Nach dem Einengen des Lösungsmittels erfolgt die weitere Aufarbeitung produktspezifisch durch Säulenchromatographie oder Destillation.

(R,1S)-1-(2'-Diphenylphosphanylferrocenyl)-1-methyl-2,5-dioxahexan (2)

1.21 g (2.65 mmol) *(R,1S)*-1-Acetoxy-1-(2'-diphenylphosphanylferrocenyl)ethan (**1**) werden in 20 ml unter N₂ destilliertem Methylglykol gelöst. Dazu tropft man bei 0°C eine Lösung aus 0.21 ml (0.20 g, 2.65 mmol) Methylglykol und 1.66 ml (2.65 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan. Nach Auftauen der Reaktionslösung auf RT rührt man 1 h bei dieser Temperatur und erhitzt weitere 2 h auf 70°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/*EE* 10:1 chromatographiert.

$R_f(\text{SiO}_2/\text{Hexan}:\text{EE } 10:1) = 0.23$; 0.87 g (70%) tief oranges Öl; ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 1.61 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H, 1''-H₃), 2.63–2.72, 2.77–2.84, 3.18–3.26, 3.39–3.49 (4m, 4H, 3-H₂, 4-H₂), 3.05 (s, 3H, OCH₃), 3.81 (t, *J* = 1.2 Hz, 1H, 3'-H oder 5'-H), 3.96 (s, 5H, C₅H₅), 4.29 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H,

4'-H), 4.54 (br s, 1H, 3'-H oder 5'-H), 4.77 (qd, $J = 6.4$ Hz, $J = 2.8$ Hz, 1H, 1-H), 7.20–7.60 (m, 10H, PPh₂); ¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): 18.06 (C-1''), 58.65 (C-6), 67.13 (C-3 oder C-4), 69.25 (C-4'), 69.28 (d, $J = 3.8$ Hz, C-3' oder C-5'), 69.63 (C₅H₅), 70.32 (d, $J = 8.2$ Hz, C-1'), 71.41 (C-3 oder C-4), 71.82 (d, $J = 4.8$ Hz, C-3' oder C-5'), 73.08 (d, $J = 9.0$ Hz, C-1), 94.98 (d, $J = 24.8$ Hz, C-2'), 127.48–129.08 (Ar), 132.58 (d, $J = 17.9$ Hz, Ar), 135.35 (d, $J = 21.5$ Hz, Ar), 137.81 (d, $J = 8.3$ Hz, Ar-C_q), 140.32 (d, $J = 9.0$ Hz, Ar-C_q); ³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): -22.6 (s); IR (Film): 3060 (ar. C-H), 2990, 2920, (C-H), 1590, 1490 (ar. C=C), 1450 (C-H), 1270, 1100 (C-O), 740, 700 (ar. C-H) cm⁻¹; MS (FD, EE): 472.0 [M⁺]; [α]_D²⁰ (c = 1.1, CH₂Cl₂): 211.5° (589 nm), 226.5° (578 nm), 286.3° (546 nm), 504.5° (365 nm).

(2*S*,4*RS*)-2-Phenyl-4-methyl-3,5-dioxaheptan-1-ol (**4**)

Nach AV1 und AV2 werden 20.0 g (0.13 mol) (*S*)-Mandelsäure (**3**) mit 35.4 ml (26.7 g, 0.37 mol) Ethylvinylether umgesetzt. Dabei erhält man 24.9 g (91%) des Produkts **4** in Form einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): 0.96–1.60 (m, 6H, 4'-H₃, 7-H₃), 3.18–4.01 (m, 5H, 4-H, 6-H₂, 1-H₂), 4.55–5.11 (m, 2H, 1-H, OH), 7.42 (s, 5H, Ar-H); IR (Film): 3460 (O-H), 3050 (ar. C-H), 2960, 2920 (C-H), 1590, 1480 (C=C), 1450 (C-H), 1115, 1070, 1030 (C-O), 700 (ar. C-H) cm⁻¹; MS (EI, 70 eV): 179 (15) [M-CH₂OH]⁺, 121 (25) [C₈H₉O⁺], 107 (8) [C₇H₇O⁺], 91 (14) [C₇H₇⁺], 77 (17) [C₆H₅⁺], 73 (100) [C₄H₉O⁺], 45 (61) [C₂H₅O⁺].

(4*S*,6*RS*)-4-Phenyl-6-methyl-2,5,7-trioxanonan (**5**)

Analog AV3 setzt man 24.9 g (0.12 mol) **4** mit 11.1 ml (25.3 g, 0.18 mol) Iodmethan um. Nach Reinigung verbleiben 23.5 g (89%) des Produkts **5**.

$R_f(\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{PE } 1:1) = 0.24$. ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): 0.97–1.46 (m, 6H, 6'-H₃, 9-H₃), 3.20–3.88 (m, 5H, 3-H₂, 6-H, 8-H₂), 3.36 (s, 3H, OCH₃), 4.52–5.04 (m, 1H, 4-H), 7.33 (s, 5H, Ar-H); IR (Film): 3060, 3020 (ar. C-H), 2980, 2920, 2880 (C-H), 1490 (C=C), 1450 (C-H), 1130, 1100, 1060 (C-O), 700 (ar. C-H) cm⁻¹; MS (EI, 70 eV): 224 (0.1) [M⁺], 179 (18) [M-C₂H₃O]⁺, 121 (21) [C₈H₉O⁺], 91 (15) [C₇H₇⁺], 77 (14) [C₆H₅⁺], 73 (100) [C₄H₉O⁺], 45 (44) [C₂H₅O⁺].

(1*S*)-1-Phenyl-3-oxabutan-1-ol (**6**)

Die Entschützung der OH-Funktion in **5** erfolgt nach AV4. Dabei werden 23.0 g (0.10 mol) **5** eingesetzt, und man erhält 14.7 g (97%) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 3.03 (br s, 1H, OH), 3.41 (s, 3H, OCH₃), 3.42 (dd, ² $J = 9.8$ Hz, $J = 8.7$ Hz, 1H, 2-H₂), 3.53 (dd, ² $J = 9.8$ Hz, $J = 3.3$ Hz, 1H, 2-H₂), 4.87 (dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 3.3$ Hz, 1H, 1-H), 7.20–7.41 (m, 5H, Ar-H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): 58.98 (C-4), 72.65 (C-1), 78.25 (C-2), 126.16 (Ar), 127.79 (C-4'), 128.38 (Ar), 140.48 (C-1'); IR (Film): 3440 (O-H), 3060 (ar. C-H), 2980, 2920, 2880 (C-H), 1490 (C=C), 1450 (C-H), 1190, 1120, 1060 (C-O), 885 (Ar-H) cm⁻¹; [α]_D²⁰ (c = 1.4, CH₂Cl₂): 51.1° (589 nm), 53.0° (578 nm), 60.2° (546 nm), 100.9° (436 nm), 153.6° (365 nm); ber. für C₉H₁₂O₂ (152.19): C 71.03, H 7.95; gef.: C 71.21, H 7.65%.

(3*S*)-1-(2'-Bromphenyl)-2,5-dioxa-3-phenylhexan (**7**)

Es werden 3.35 g (29.9 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 100 ml abs. DMF vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Dazu gibt man 3.50 g (23.0 mmol) **6** und läßt die Suspension 30 min bei dieser Temperatur rühren. Anschließend werden innerhalb 1 h portionsweise 6.89 g (27.6 mmol) *o*-Brombenzylbromid zugesetzt, und es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 50 ml H₂O extrahiert man

die Reaktionslösung mit *PE* (3×100 ml) und trocknet die organische Phase über Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wird eingeeengt, und die Reinigung des Rückstands erfolgt durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule mit *PE*/CH₂Cl₂ 1:1.

$R_f(\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{PE } 1:1) = 0.32$; 4.09 g (56%) hellgelbe Flüssigkeit; ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 3.42 (s, 3H, OCH₃), 3.54 (dd, ²*J* = 10.6 Hz, *J* = 3.9 Hz, 1H, 4-H₂), 3.73 (dd, ²*J* = 10.6 Hz, *J* = 7.7 Hz, 1H, 4-H₂), 4.55 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, 1-H₂), 4.67 (dd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 3.9 Hz, 1H, 3-H), 7.14 (ddd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1H, 5'-H), 7.28–7.43 (m, 6H, Ar-H), 7.51 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, 6'-H), 7.64 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1H, 3'-H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): 59.31 (C-6), 70.36 (C-1), 77.37 (C-4), 81.32 (C-3), 122.52 (Ar), 127.05 (C-2'), 127.35 (Ar), 128.08 (Ar), 128.51 (Ar), 128.72 (C-5'), 129.21 (C-3'), 132.40 (C-6'), 137.92 (C-1''), 139.19 (C-1'); IR (Film): 3060 (ar. C-H), 2980, 2920, 2880 (C-H) 1590, 1560 (C=C), 1450 (C-H), 1210, 1120, 1100 (C-O), 750, 700 (ar. C-H) cm⁻¹; MS (FD, CH₂Cl₂): 320.4 [M⁺]; [α]_D²⁰ (c = 1.1, CH₂Cl₂): 51.6° (589 nm), 54.0° (578 nm), 61.6° (546 nm), 106.4° (436 nm), 127.4° (365 nm); ber. für C₁₆H₁₇BrO₂ (321.21): C 59.83, H 5.33; gef.: C 60.21; H 5.45%.

(3*S*)-1-(2'-(Diphenylphosphanyl)phenyl)-2,5-dioxa-3-phenylhexan (**8**)

3.44 g (11.6 mmol) **7** werden in 20 ml abs. *THF* auf –78°C gekühlt und mit 7.25 ml (11.6 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur tropft man zu der inzwischen roten Reaktionslösung langsam eine Lösung aus 2.38 ml (2.91 g, 13.2 mmol) P-Chlordiphenylphosphan in 5 ml abs. *THF*. Nach Auftauen der Lösung rührt man noch 2 h bei Raumtemperatur und engt anschließend ein. Der Rückstand wird durch eine Säulenfiltration mit CH₂Cl₂ vorgereinigt und anschließend an Kieselgel mit CH₂Cl₂/*PE* 1:1 chromatographiert.

3.58 g (73%) hellgrünes Öl; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 3.25 (s, 3H, OCH₃), 3.32 (dd, ²*J* = 10.3 Hz, *J* = 4.7 Hz, 1H, 4-H₂), 3.42 (dd, ²*J* = 10.3 Hz, *J* = 6.9 Hz, 1H, 4-H₂), 4.50 (dd, *J* = 6.9 Hz, *J* = 4.7 Hz, 1H, 3-H), 4.67 (br s, 2H, 1-H₂), 6.88 (ddd, *J* = 7.7 Hz, *J*_{PH} = 4.6 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1H, 3'-H), 7.13–7.32 (m, 16H, Ar-H), 7.35 (ddd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1H, 5'-H), 7.61 (ddd, *J* = 7.6 Hz, *J*_{PH} = 4.3 Hz, *J* = 0.9 Hz, 1H, 6'-H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): 59.08 (C-6), 68.96 (d, *J* = 24.6 Hz, C-1), 76.84 (C-4), 80.57 (C-3), 127.02 (Ar), 127.53 (C-4'), 127.75 (Ar), 128.08 (d, *J* = 5.7 Hz, C-6'), 128.26–128.51 (m, Ar), 128.90 (C-5'), 133.45 (C-3'), 133.68 (d, *J* = 19.6 Hz, Ar), 133.75 (d, *J* = 19.6 Hz, Ar), 135.08 (d, *J* = 15.3 Hz, C-2'), 136.56 (d, *J* = 10.3 Hz, Ar-C_q), 136.61 (d, *J* = 10.4 Hz, Ar-C_q), 139.25 (Ar-C_q), 142.80 (d, *J* = 23.7 Hz, C-1'); ³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): –15.8 (s); IR (Film): 3060, 3030 (ar. C-H), 2960, 2920, 2890 (C-H), 1450 (C-H), 1190, 1120, 1090 (C-O), 1020 (ar. C-H), 690 (ar. C-H) cm⁻¹; MS (EI, 70 eV): 426 (0.4) [M⁺], 381 (4) [M–C₂H₅O]⁺, 291 (100) [381–C₇H₆]⁺, 276 (25) [381–C₆H₅CHO]⁺, 213 (44) [291–C₆H₆]⁺, 183 (48) [C₁₂H₈P]⁺; [α]_D²⁰ (c = 1.1, CH₂Cl₂): –53.8° (589 nm), –56.3° (578 nm), –64.1° (546 nm), –113.0° (436 nm), –197.4° (365 nm); ber. für C₂₈H₂₇O₂P (426.49): C 78.85; H 6.38; gef.: C 78.21, H 6.45%.

(3*S*)-1-(2'-(Dimethylphosphanyl)phenyl)-2,5-dioxa-3-phenylhexan (**9**)

Nach Zugabe eines Körnchens Iod wird zu 152 mg Magnesium (6.25 mmol) eine Lösung von 2.00 g (6.25 mmol) **7** in 10 ml abs. *THF* zugetropft und anschließend 30 min unter Rückfluß erhitzt. Zu der auf –5°C gekühlten Reaktionslösung tropft man langsam eine Lösung von 2.37 g (6.88 mmol) Chlordimethylphosphan [15, 22] in 15 ml abs. *THF*. Danach rührt man 1 h bei Raumtemperatur. Das Solvents wird entfernt, und 3 ml stickstoffgesättigtes Wasser und ein Tropfen konz. HCl werden zugesetzt. Die verbleibende Suspension wird mit Toluol (3×30 ml) extrahiert und das Lösungsmittel eingeeengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und mit *PE*/CH₂Cl₂ 5:1→3:1 chromatographiert.

2.36 g (69%) farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 0.67, 0.69, 0.71 (3d, $J = 6.9$ Hz, 12H, CH_3), 0.78, 0.93 (2d, $J = 6.5$ Hz, 6H, CH_3), 0.82–1.68 (m, 16H, Menthyl-H), 1.75 (tm, $J = 15.4$ Hz, 2H, CH_2), 2.04–2.13 (m, 1H, CH), 2.55 (ddd, $^2J = 13.5$ Hz, $J = 6.8$ Hz, $J = 2.6$ Hz, 1H, CH), 3.41 (s, 3H, OCH_3), 3.55 (dd, $^2J = 10.5$ Hz, $J = 4.2$ Hz, 1H, 4- H_2), 3.71 (dd, $^2J = 10.5$ Hz, $J = 7.3$ Hz, 1H, 4- H_2), 4.51 (d, $^2J = 13.0$ Hz, 1H, 1- H_2), 4.64 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 4.2$ Hz, 1H, 3-H), 5.12 (dd, $^2J = 13.0$ Hz, $J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, 1- H_2), 7.20 (ddd, $J = 7.5$ Hz, $J = 7.4$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, 4'-H oder 5'-H), 7.25–7.41 (m, 6H, Ar-H), 7.56–7.59 (m, 1H, Ar-H), 7.73 (dd, $J = 7.4$ Hz, $J_{\text{PH}} = 3.9$ Hz, 6'-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): 15.09, 15.36, 21.35, 21.95, 22.63, 23.03 (CH_3), 25.10–27.45 (m, CH_2), 27.84, 27.87 (CH), 33.42 (CH), 33.79 (d, $J = 5.9$ Hz, CH), 34.60 (CH_2), 34.90 (d, $J = 16.7$ Hz, CH), 34.96 (CH_2), 35.32 (d, $J = 19.8$ Hz, CH), 38.07 (d, $J = 5.9$ Hz, CH_2), 38.50 (d, $J = 3.0$ Hz, CH_2), 43.01 (d, $J = 11.4$ Hz, CH), 49.88 (d, $J = 13.6$ Hz, CH), 59.32 (OCH_3), 69.61 (d, $J = 30.6$ Hz, C-1), 77.37 (C-4), 81.50 (C-3), 125.22 (C-4' oder C-5'), 126.86 (Ar), 127.06 (d, $J = 6.7$ Hz, 6-C'), 127.75 (Ar), 127.22–128.39 (m, Ar), 128.38 (d, $J = 8.7$ Hz, Ar), 135.16 (d, $J = 3.0$ Hz, C-5'), 139.62 (Ar-C_q), 143.96 (d, $J = 24.9$ Hz, C-1'); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): –27.0 (s); MS (FD, CH_2Cl_2): 550.4 [MH^+].

(3S)-1-(2'-(Dicyclohexylphosphanyl)phenyl)-2,5-dioxa-3-phenylhexan (10)

1.45 g (4.53 mmol) **7** werden in 20 ml abs. *THF* auf -78°C gekühlt und mit 2.83 ml (4.53 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Danach läßt man die Reaktionslösung 40 min auftauen, kühlt erneut auf -78°C und gibt langsam eine Lösung von 1.16 g (4.98 mmol) Chlordicyclohexylphosphan in 5 ml abs. *THF* zu. Man rührt noch 3 h bei Raumtemperatur und engt das Lösungsmittel ein. Der Rückstand wird mit *PE/CH₂Cl₂* 3:1 → 1:1 chromatographiert.

1.56 g (79%) gelbe Flüssigkeit; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 0.88–1.89 (m, 22H, Cyc-H), 3.38 (s, 3H, OCH_3), 3.51 (dd, $^2J = 10.4$ Hz, $J = 4.2$ Hz, 1H, 4- H_2), 3.71 (dd, $^2J = 10.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 1H, 4- H_2), 4.38 (d, $^2J = 12.6$ Hz, 1H, 1- H_2), 4.65 (dd, $J = 7.4$ Hz, $J = 4.2$ Hz, 1H, 3-H), 4.88 (dd, $^2J = 12.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz, 1H, 1- H_2), 7.21–7.40 (m, 7H, Ar-H), 7.56 (dm, $J \sim 7.7$ Hz, 5'-H), 7.65 (ddm, $J = 7.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 3.9$ Hz, 6'-H); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): –16.5 (s); MS (FD, CH_2Cl_2): 438.4 (M^+); IR (Film): 3050 (ar. C-H), 2920, 2840 (C-H), 1450 (C-P), 1440 (C-H), 1110, 1070 (C-O), 890 (ar. C-H), 710 (ar. C-H) cm^{-1} ; $[\alpha]_{\lambda}$ ($c = 1.1$, CH_2Cl_2): 32.7° (589 nm), 33.2° (578 nm), 37.8° (546 nm), 63.5° (436 nm), 103.2° (365 nm); ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{P}$ (438.59): C 76.61, H 8.96; gef.: C 75.74, H 8.33%.

(1R,2R)-1,2-Diphenyloxabutan-3-ol (12)

In 100 ml abs. *DMSO* werden 11.1 g (0.17 mol) gepulvertes KOH vorgelegt. Dazu gibt man 10.0 g (47.1 mmol) **11**. Zu dieser Suspension werden innerhalb von 30 min 4.42 ml (10.0 g, 70.7 mmol) Iodmethan portionsweise zugetropft. Anschließend wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von Wasser und Eis erfolgt die Extraktion mit CH_2Cl_2 (5 × 40 ml). Die organischen Phasen werden mit Wasser (3 × 20 ml) ausgeschüttelt und die gesammelten wäßrigen Phasen mit CH_2Cl_2 (50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Na_2SO_4 und engt ein. Die Reinigung des Rückstands erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 .

5.71 g (53%) weißer Feststoff; Schmp.: 55°C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): 3.30 (s, 3H, OCH_3), 3.56 (br s, 1H, OH), 4.12, 4.65 (2d, $J = 8.3$ Hz, 2H, 1-H, 2-H), 6.92–7.23 (m, 10H, Ar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): 56.93 (OCH_3), 76.69 (C-1), 89.28 (C-2), 127.32–128.00 (6s, Ar), 138.37 (Ar-C_q), 139.38 (Ar-C_q); IR (Film): 3400 (O-H), 3060 (ar. C-H), 2920 (C-H), 1570, 1490 (ar. C-H), 1450 (C-H), 1310, 1270, 1050 (C-O), 685 (ar. C-H) cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV): 211 (0.3) [M-OH^+], 178 (2) [$\text{M-C}_4\text{H}_2^+$], 152 (3) [$\text{M-C}_6\text{H}_4^+$], 121 (100) [$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}^+$], 105 (14) [$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$], 91 (25) [C_7H_7^+], 77 (39) [C_6H_5^+]; ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (228.29): C 78.92, H 7.06; gef.: C 78.84, H 7.13%.

(3R,4R)-1-(2'-Bromphenyl)-2,5-dioxa-3,4-diphenylhexan (13)

2.34 g (20.9 mmol) Kalium-*tert*-butylat werden in 60 ml abs. *DMF* vorgelegt. Nach Zugabe von 3.40 g (14.9 mmol) **12** färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur kühlt man die Lösung auf 0°C und gibt portionsweise 4.47 g (17.9 mmol) *o*-Brombenzylbromid zu. Danach rührt man 1 h bei dieser Temperatur und 1 h bei Raumtemperatur. Anschließend werden unter Kühlung 50 ml Wasser und 5 ml 25%ige NH₃-Lösung zugegeben. Die Reaktionslösung wird mit *PE* extrahiert (3×50 ml). Nach Einengen wird der Rückstand säulenchromatographisch mit *PE/CH₂Cl₂* 100:1 gereinigt.

1.37 g (24%) farbloses Öl; ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 3.33 (s, 3H, OCH₃), 4.45, 4.61 (2d, *J* = 6.4 Hz, 2H, 3-H, 4-H), 4.50, 4.58 (2d, ²*J* = 13.6 Hz, 2H, 1-H₂), 7.03–7.24 (m, 11H, Ar-H), 7.31 (ddd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.48 (dd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.58 (dd, *J* = 7.6 Hz, 1H, Ar-H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): 57.57 (OCH₃), 85.63, 87.63 (C-3, C-4), 122.25 (Ar-C_q), 127.30–127.27 (10s, Ar), 138.10–138.42 (3s, Ar-C_q); MS (EI, 70 eV): 275 (39) [M-C₈H₉O]⁺, 211 (12) [C₁₅H₁₅O⁺], 169 (77) [C₇H₆Br⁺], 121 (100) [C₈H₉O⁺], 91 (32) [C₇H₇⁺], 77 (48) [C₆H₅⁺].

(3R,4R)-3,4-Diphenyl-2,5-dioxa-1-[2'-(diphenylphosphanyl)phenyl]hexan (14)

Nach Zugabe eines Körnchens Iod zu 61.2 mg Magnesium (2.52 mmol) wird unter Stickstoff eine Lösung von 1.00 g (2.52 mmol) **13** in 5 ml abs. *THF* zugetropft und anschließend 30 min unter Rückfluß erhitzt. Zu der auf –5°C gekühlten Reaktionslösung gibt man langsam eine Lösung von 0.50 ml (0.66 g, 2.77 mmol) Chlordiphenylphosphan in 3 ml abs. *THF*. Danach rührt man 1 h bei Raumtemperatur. Das Solvens wird entfernt. Dann werden 3 ml stickstoffgesättigtes Wasser und ein Tropfen konz. HCl zugesetzt. Die Suspension wird mit Toluol (2×20 ml) extrahiert und eingengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit *PE/CH₂Cl₂* 5:1 → 1:1 → CH₂Cl₂ chromatographiert.

0.97 g (76%) hellgrüner Schaum; ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 3.33 (s, 3H, OCH₃), 4.39, 4.59 (2d, ²*J* = 12.2 Hz, 2H, 1-H₂), 4.43, 4.56 (2d, *J* = 6.4 Hz, 2H, 3-H, 4-H), 7.05–7.32 (m, 24H, Ar-H); ³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): –16.2 (s); MS (FD, CH₂Cl₂): 502.2 [M⁺].

(3R,5RS)-Methyl 3,5-dimethyl-4,6-dioxaoctanoat-1

Nach *AV1* werden 10.0 g (84.7 mmol) (*R*)-(–)-3-Hydroxybuttersäuremethylester (**15**) und 12.7 ml (17.1 g, 237 mmol) Ethylvinylether mit 0.02 ml (0.03 g, 23.7 mmol) *TFA* bei 0°C umgesetzt.

15.2 g (94%) farblose Flüssigkeit; ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 1.15–1.29 (m, 9H, 3'-H₃, 5'-H₃, 8-H₃), 2.32–2.66 (m, 2H, 2-H₂), 3.35–3.64 (m, 2H, 7-H₂), 3.66 (s, 3H, OCH₃), 4.03–4.23 (m, 1H, 3-H), 4.69–4.78 (m, 1H, 5-H); IR (Film): 2980, 2940, 2905 (C-H), 1750 (C=O), 1450 (C-H), 1210, 1120 (C-O) cm⁻¹; ber. für C₉H₁₈O₄ (190.24): C 56.82, H 9.54; gef.: C 56.53, H 9.54%.

(3R,5RS)-3,5-Dimethyl-4,6-dioxaoctan-1-ol (16)

Nach *AV2* werden 14.2 g (74.7 mmol) (*3R,4RS*)-Methyl 3,5-dimethyl-4,6-dioxaoctanoat-1 zu einer Suspension von 1.70 g LiAlH₄ (44.8 mmol) in 80 ml abs. Ether getropft. Bei Zugabe von 0.58 g KOH in 8 ml Wasser entsteht ein Gemisch aus Produkt und Edukt. Erst durch Wiederholung des Versuchsablaufs unter Einsatz des entstandenen Gemischs kann ein vollständiger Umsatz erreicht werden.

10.6 g (88%) farblose Flüssigkeit; ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 1.13–1.32 (m, 9H, 3'-H₃, 5'-H₃, 8-H₃), 1.61–1.76 (m, 2H, 2-H₂), 3.40–4.00 (m, 6H, 1-H₂, 7-H₂, 3-H, OH), 4.64–4.76 (m, 1H, 5-H); IR (Film): 3420 (O-H), 2950, 2900, 2860 (C-H), 1440 (C-H), 1110, 1060, 1040 (C-O) cm⁻¹; ber. für C₈H₁₈O₃ (162.23): C 59.23, H 11.18; gef.: C 58.74, H 11.20%.

(5R,7RS)-5,7-Dimethyl-2,6,8-trioxadecan (17)

Nach AV3 erhält man aus 10.4 g (64.1 mmol) **16** und 6.01 ml (13.7 g, 96.2 mmol) Iodmethan 10.8 g (95%) der hellgelben Flüssigkeit **17**.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz; 1:1-Diastereomerengemisch; bei Aufspaltung Daten des zweiten Isomeren in Klammern): 1.15 (1.21) (d, *J* = 6.2 Hz, (*J* = 6.2 Hz), 3H, 5'-H₃), 1.20 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, 10-H₃), 1.31 (d, *J* = 5.3 Hz, 3H, 7'-H₃), 1.61–1.88 (m, 2H, 4-H₂), 3.22 (3.33) (s, 3H, OCH₃), 3.36–3.57 (3.66) (m (tt, ²*J* = 7.0 Hz, *J* = 2.2 Hz, 2H, 3-H₂), 4H, 3-H₂, 9-H₂), 3.78 (3.88) (qt, *J* = 6.2 Hz, *J* = 1.5 Hz₁ (*J* = 6.2 Hz, *J* = 1.4 Hz), 1H, 5-H), 4.69 (4.75) (q, *J* = 5.3 Hz, (*J* = 5.3 Hz) 1H, 7-H); IR (Film): 2960, 2900, 2860 (s, C-H), 1440 (m, C-H), 1350, 1330 (m), 1180 (m), 1120, 1080, 1040 (s, C-O) cm⁻¹; [α]_D²⁰ (c = 1.0, CH₂Cl₂): -5.9° (589 nm), -6.1° (578 nm), -6.9° (546 nm), -11.2° (436 nm), -16.8° (365 nm); ber. für C₉H₂₀O₃ (176.25): C 61.33, H 11.44; gef.: C 60.89, 11.35%.

(2R)-5-Oxahexan-2-ol (18)

Analog AV4 werden 10.5 g (59.1 mmol) **17** entschützt. Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird das Lösungsmittel abdestilliert. Anschließend erhält man durch fraktionierte Destillation 5.13 g (83%) der farblosen Flüssigkeit **18**.

Sdp.: 101°C; ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 1.20 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H, 1-H₃), 1.66–1.81 (m, 2H, 3-H₂), 2.89 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H, OH), 3.36 (s, 3H, OCH₃), 3.50–3.67 (m, 2H, 4-H₂), 3.92–4.07 (m, 1H, 2-H); IR (Film): 3390 (O-H), 2960, 2920, 2820 (C-H), 1450 (C-H), 1370, 1100 (C-O) cm⁻¹; MS (CI, 70 eV): 105 (100) [MH⁺], 87 (52) [MH⁺-H₂O]; [α]_D²⁰ (c = 1.1, CH₂Cl₂): -3.2° (589 nm), -3.5° (578 nm), -4.1° (546 nm), -7.1° (436 nm), -11.3° (365 nm); ber. für C₅H₁₂O₂ (104.15): C 57.66, H 11.61; gef.: C 57.71, H 11.68%.

(2R)-2-p-Toluolsulfonyl-5-oxahexan (19)

1.95 g (18.7 mmol) **18** werden in einer Mischung aus 20 ml CH₂Cl₂ und 2 ml Pyridin auf -5°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden langsam 4.29 g (22.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid zugegeben, wobei Erwärmung und Niederschlagsbildung auftritt. Nach 15 h Rühren werhen 2 g Eis zugegeben, worauf man noch 1 h rührt. Die Reaktionslösung wird mit gekühlter 10%iger H₂SO₄ (3×10 ml) pyridinfrei gemacht und mit 20 ml Wasser gewaschen. Die gesammelten wäßrigen Phasen werden mit 20 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit CH₂Cl₂ über eine SiO₂-Säule filtriert.

3.79 g (78%) weißer Feststoff; *R*_f(CH₂Cl₂) = 0.37; Schmp.: 28°C; ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 1.29 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, 1-H₃), 1.64–1.94 (m, 2H, 3-H₂), 2.45 (s, 3H, Ar-CH₃), 3.16 (s, 3H, OCH₃), 3.18–3.37 (m, 2H, 4-H₂), 4.77 (qt, *J* = 6.3 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H, 2-H), 7.34, 7.81 (2d, *J* = 8.1 Hz, 4H, Ar-H); IR (KBr): 2960, 2910, 2860 (C-H), 1580 (C=C), 1440 (C-H), 1350, 1330 (S=O), 1160, 1120, 1070 (C-O), 880, 790 (ar. C-H) cm⁻¹; MS (EI, 70 eV): 258 (0.3) [M⁺], 173 (18) [C₇H₉O₃S⁺], 155 (28) [C₇H₇O₂S⁺], 91 (44) [C₇H₇⁺], 86 (100) [C₅H₁₀O⁺], 71 (59) [86-CH₃]⁺, 45 (31) [C₂H₅O⁺]; [α]_D²⁰ (c = 1.0, CH₂Cl₂): -63.1° (589 nm), -66.0° (578 nm), -74.6° (546 nm), -122.5° (436 nm), -185.5° (365 nm); ber. für C₁₂H₁₈O₄S (258.34): C 55.79, H 7.02; gef.: C 56.15, H 7.15%.

(3R)-1-(2'-Bromphenyl)-3-methyl-2,6-dioxaheptan (20)

Zu 2.34 g (37.0 mmol) gepulvertem KOH in 30 ml abs. DMSO gibt man innerhalb von 30 min 1.87 g (10.0 mmol) *o*-Brombenzylalkohol. Anschließend wird langsam eine Lösung von 3.02 g (11.6 mmol) **19** in 15 ml abs. DMSO zugetropft. Nach 14 h Rühren wird Eis zugegeben und 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit PE (3×50 ml) extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Der Rückstand wird an Kieselgel mit PE/CH₂Cl₂ 1:1 gereinigt.

1.47 g (54%) farblose Flüssigkeit; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): 1.26 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, 8- H_3), 1.74 (dddd, $^2J = 14.1$ Hz, $J = 7.5$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 4.9$ Hz, 1H, 4- H_2), 1.88 (dddd, $^2J = 14.1$ Hz, $J = 7.5$ Hz, $J = 6.1$ Hz, $J = 5.6$ Hz, 1H, 4- H_2), 3.32 (s, 3H, OCH_3), 3.41–3.60 (m, 2H, 5- H_2), 3.74 (ddq, $J = 6.3$ Hz, $J = 6.1$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, 3-H), 4.50, 4.64 (2d, $^2J = 12.8$ Hz, 2H, 1- H_2), 7.13 (dt, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 1H, 5'-H), 7.31 (dt, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, 4'-H), 7.49 (dd, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 1H, 3'-H oder 6'-H), 7.53 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, 3'-H oder 6'-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): 19.85 (C-8), 36.95 (C-4), 58.63 (C-7), 69.44 (C-5), 69.92 (C-1), 72.78 (C-3), 127.35 (C-4'), 128.76 (C-5'), 129.30, 132.45 (C-3', C-6'); IR (Film): 3400 (ar. C-H), 2940, 2900, 2840 (C-H), 1570, 1550 (C=C), 1420 (C-H), 1350 (CH_3), 1170, 1090 (C-O), 730 (ar. C-H) cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV): 272 (0.2) [M^+], 185 (47) [$\text{C}_7\text{H}_6\text{BrO}^+$], 169 (100) [$\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}^+$], 90 (26) [C_7H_6^+], 71 (18) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$]; $[\alpha]_\lambda$ ($c = 1.0$, CH_2Cl_2): 29.7° (589 nm), 31.0° (578 nm), 35.0° (546 nm), 58.1° (436 nm), 89.7° (365 nm).

(3R)-3-Methyl-2,6-dioxa-1-(2'-diphenylphosphanyl)phenylheptan (21)

2.10 g (7.69 mmol) **20** in 15 ml abs. *THF* werden auf -78°C gekühlt. Dazu tropft man 4.81 ml (7.69 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (Braunfärbung). Nach 30 min Rühren erfolgt die Zugabe von 1.53 ml (1.87 g, 8.46 mmol) Chlordiphenylphosphan in 5 ml abs. *THF*. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, rührt 15 h und engt ein. Der Rückstand wird an einer Kieselgelsäule mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ 1:1 \rightarrow CH_2Cl_2 chromatographiert.

2.15 g (74%) farblose Flüssigkeit; $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE } 1/1) = 0.31$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1.14 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, 8- H_3), 1.67 (dddd, $^2J = 13.9$ Hz, $J = 7.0$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 5.2$ Hz, 1H, 4- H_2), 1.79 (dddd, $^2J = 13.9$ Hz, $J = 7.2$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 5.9$ Hz, 1H, 4- H_2), 3.30 (s, 3H, OCH_3), 3.38–3.48 (m, 2H, 5- H_2), 3.62–3.70 (m, 1H, 3-H), 4.69, 4.81 (2dd, $^2J = 12.2$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 1.9$ Hz, 2H, 1- H_2), 6.91 (ddd, $J = 7.5$ Hz, $J_{\text{PH}} = 4.7$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1H, 3'-H), 7.20 (dt, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, 4'-H), 7.26–7.37 (m, 10H, PPH_2), 7.39 (dt, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1H, 5'-H), 7.61 (ddd, $J = 7.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 4.3$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, 6'-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): 19.61 (C-8), 36.60 (C-4), 58.46 (C-7), 68.26 (d, $J = 25.2$ Hz, C-1), 69.38 (C-5), 72.46 (C-3), 127.43 (d, $J = 0.6$ Hz, C-4'), 127.90 (d, $J = 5.5$ Hz, C-6'), 128.39, 128.46 (2d, $J = 1.4$ Hz, C-3'', C-4''), 128.58 (C-5''), 128.87 (C-5'), 133.24 (C-3'), 133.78 (d, $J = 20.3$ Hz, C-2''), 134.90 (d, $J = 14.8$ Hz, C-2'), 136.56, 136.58 (2d, $J = 10.2$ Hz, C-1''), 143.28 (d, $J = 23.3$ Hz, C-1'); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): -15.4 (s); IR (Film): 3400 (ar. C-H) 2960, 2900, 2860 (C-H), 1540, 1520 (C=C), 1420 (C-H), 1170, 1090 (C-O), 730 (ar. C-H) cm^{-1} ; MS (FD, CH_2Cl_2): 378.2 (M^+); $[\alpha]_\lambda$ ($c = 1.0$, CH_2Cl_2): -30.6° (589 nm), -34.0° (578 nm), -35.6° (546 nm), -55.2° (436 nm), -84.4° (365 nm).

(2S)-2-Diphenylphosphanyl-5-oxahexan (22)

Zu 5.58 ml (5.58 mmol) einer 1 M LiPPH_2 -Lösung wird bei -15°C unter Rühren eine Lösung von 1.20 g (4.65 mmol) **19** in 10 ml trockenem *THF* langsam zugetropft. Man läßt auf RT auftauen und hydrolysiert mit 5 ml deoxygeniertem Wasser. Es wird eingengt und der Rückstand mit *PE* extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt chromatographisch ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ 1:1).

0.81 g (64%) farbloses Öl; $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE } 1/1) = 0.48$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1.04 (dd, $J_{\text{PH}} = 15.0$ Hz, $J = 7.0$ Hz, 3H, 1- H_3), 1.43 (dddq, $J = 10.0$ Hz, $J = 7.0$ Hz, $J = 6.1$ Hz, $J_{\text{PH}} = 5.0$ Hz, 1H, 2-H), 1.79–1.90, 2.48–2.55 (2m, 2H, 3- H_2), 3.26 (s, 3H, OCH_3), 3.39–3.50 (m, 2H, 4- H_2), 7.27–7.34 (m, 4H, PPH_2), 7.46–7.54 (m, 6H, PPH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): 16.08 (d, $J = 16.0$ Hz, C-1), 26.45 (d, $J = 10.0$ Hz, C-3), 32.95 (d, $J = 17.0$ Hz, C-2), 58.42 (OCH_3), 70.36 (d, $J = 13.0$ Hz, C-4), 128.14–128.64 (C-3', C-4'), 133.32–133.58 (C-2'), 137.01 (d, $J = 14.3$ Hz, C-1'), 137.06 (d, $J = 13.9$ Hz, C-1'); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): -0.2 (s); IR (Film): 3060, 3040 (ar. C-H), 2920, 2860 (C-H), 1420 (C-H), 1100 (C-O) cm^{-1} MS (EI, 70 eV): 272 (30) [M^+], 257 (33) [M-CH_3^+], 214 (100) [$\text{M-C}_3\text{H}_6\text{O}^+$], 186 (34) [Ph_2PH^+], 185 (20) [$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}^+$], 183 (58) [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$], 109 (27) [PhPH^+], 108 (56) [PhP^+], 45 (43) [$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$].

(1R)-1-p-Toluolsulfonyl-3-oxabutan (23)

Zu 3.12 g (20.5 mmol) **6** in 50 ml Pyridin gibt man bei 0 bis -5°C portionsweise 3.91 g (20.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid zu und rührt 5 h. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird weitere 10 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Das verbleibende orange Öl wird in 70 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach Extraktion mit Wasser (2×30 ml) wird die wäßrige Phase einmal mit 30 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Na_2SO_4 . Das Rohprodukt wird durch Säulenfiltration gereinigt.

3.19 g (51%) orange Flüssigkeit; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): 2.45 (s, 3H, Ar- CH_3), 3.41 (s, 3H, OCH_3), 3.77 (dd, $^2J = 10.4$ Hz, $J = 6.0$ Hz, 2- H_2), 3.83 (dd, $^2J = 10.4$ Hz, $J = 10.4$ Hz, $J = 7.3$ Hz, 1H, 2- H_2), 5.01 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 6.0$ Hz, 1H, 1-H), 7.28–7.62 (m, 7H, Ar-H), 7.82 (dd, $J = 7.1$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2H, Ar-H); IR (Film): 3040, 3010 (ar. C-H), 2900, 2880 (C-H), 1590, 1490 (ar. C=C), 1450 (C-H), 1360 (SO_2), 1270 (C-O), 1170 (SO_2), 1115 (C-O), 690 (ar. C-H) cm^{-1} ; $[\alpha]_{\lambda}$ ($c = 1.0$, CH_2Cl_2): 213.8° (589 nm), 223.8° (578 nm), 258.5° (546 nm), 286.3° (436 nm), 504.5° (365 nm); ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ (306.38): C 62.72, H 5.92; gef.: C 62.95, H 6.07%.

(1S)-1-Diphenylphosphanyl-1-phenyl-3-oxabutan (24)

Eine Lösung von 1.70 g (5.55 mmol) **23** in 10 ml abs. *THF* wird auf -78°C gekühlt. Dazu gibt man 6.60 ml (6.60 mmol) einer 1 M LiPPh_2 -Lösung in *THF*. Nach Auftauen des Reaktionsgemischs rührt man noch 8 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 säulenfiltriert. Die weitere Reinigung erfolgt durch Chromatographie mit *PE*: CH_2Cl_2 1:1 an einer Kieselgelsäule.

1.19 g (67%) farblose Flüssigkeit; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 3.40 (s, 3H, OCH_3), 3.76 (dd, $^2J = 10.6$ Hz, $J = 5.9$ Hz, 1H, 2- H_2), 3.81 (dd, $^2J = 10.6$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 1H, 2- H_2), 4.99 (dd, $J = 7.4$ Hz, $J = 5.9$ Hz, 1H, 1-H), 7.27–7.51 (m, 13 H, Ar-H), 7.74 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.97 (dt, $J = 8.5$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1H, Ar-H); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): -16.0 (s); IR (Film): 3060, 3020 (ar. C-H), 2920, 2880 (C-H), 1590, 1570 (ar. C-H), 1445 (C-H), 1260, 1100 (C-O), 700, 685 (ar. C-H) cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV): 320 (7) [M^+], 224 (6) [Ph_2PO^+], 186 (7) [Ph_2PH^+], 45 (100) [$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$]; $[\alpha]_{\lambda}$ ($c = 1.0$, CH_2Cl_2): -12.8° (589 nm), -17.6° (578 nm), -22.4° (546 nm), -40.0° (436 nm), -70.4° (365 nm).

(2R)-3-Diphenylphosphanylpropan-1,2-diol (26)

Man löst 1.00 g (3.33 mmol) Glyphos (**28**) in 20 ml abs. Aceton und gibt eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure zu. Die Reaktionslösung wird 3 d zum Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel. Der Rückstand wird an Kieselgel mit CH_2Cl_2 chromatographiert.

0.82 g (95%) farblose Flüssigkeit; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 2.23 (ddd, $^2J = 13.8$ Hz, $J = 5.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz, 1H, 3- H_2), 2.31 (ddd, $^2J = 13.8$ Hz, $J = 7.8$ Hz, $J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz, 1H, 3- H_2), 2.85 (br s, 2H, OH), 3.51 (dd, $^2J = 11.2$ Hz, $J = 6.9$ Hz, 1H, 1- H_2), 3.68 (dd, $^2J = 11.2$ Hz, $J = 3.1$ Hz, 1H, 1- H_2), 3.75–3.83 (m, 1H, 2-H), 7.28–7.55 (m, 10H, PPh_2); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): -23.1 (s); IR (Film): 3380 (O-H), 3050 (ar. C-H), 2980, 2920, 2860 (C-H), 1580, 1470 (C=O), 1430 (C-H), 1260, 1150, 1060 (C-O), 700 (ar. C-H) cm^{-1} ; MS (FD, CH_2Cl_2): 260.5 [M^+]; $[\alpha]_{\lambda}$ ($c = 1.3$, CH_2Cl_2): -10.2° (589 nm), -11.5° (578 nm), -12.8° (546 nm), -20.6° (436 nm), 30.5° (365 nm); ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$ (260.27): C 69.22, H 6.58; gef.: C 68.85, H 6.41%.

Literatur

- [1] 120. Mitt.: Brunner H, Hassler B (1998) Z Naturforsch (im Druck)
- [2] Trost BM, Verhoeven TR (1982) In: Wilkinson G, Stone FGA, Abel EW (eds) Comprehensive Organometallic Chemistry, vol 8. Pergamon Press, p 799

- [3] Jolly PW (1982) In: Wilkinson G, Stone FGA, Abel EW (eds) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol 8. Pergamon Press, p 713
- [4] Hayashi T (1993) In: Ojima I (ed) *Catalytic Asymmetric Synthesis*. VCH, New York, p 325
- [5] Hayashi T (1994) In: Togni A, Hayashi T (eds) *Ferrocenes*. VCH, Weinheim, p 105
- [6] Hayashi T, Mise T, Fukushima M, Kagotani M, Nagashima N, Hamada Y, Matsumoto A, Kawakami S, Konishi M, Yamamoto K, Kumada M (1980) *Bull Chem Soc Jpn* **53**: 1138
- [7] Hayashi T, Konishi M, Fukushima M, Kanehira K, Hioki T, Kumada M (1983) *J Org Chem* **48**: 2195
- [8] Hayashi T, Fukushima M, Konishi M, Kumada M (1980) *Tetrahedron Lett* **21**: 79
- [9] Terfort A, Brunner H (1996) *J Chem Soc Perkin Trans 1*, 1467
- [10] Rückert T (1997) Dissertation, Universität Regensburg
- [11] Marquarding D, Klusacek H, Gokel G, Hoffmann P, Ugi I (1970) *J Am Chem Soc* **92**: 5389
- [12] Burt RJ, Chatt J, Hussain W, Leigh GJ (1979) *J Organomet Chem* **182**: 203
- [13] Seuring B, Seebach D (1977) *Helv Chim Acta* **60**: 1175
- [14] Morimoto T, Takahashi H, Fuji K, Chiba M, Achiwa K (1986) *Chem Lett* 2061
- [15] Brunner H, Janura M (1997) *Synthesis* (im Druck)
- [16] Kitamura M, Tokunaga M, Ohkuma T, Noyori R (1991) *Tetrahedron Lett* **32**: 4163
- [17] Valentine DH Jr, Johnson KK, Priester W, Sun RC, Toth K, Sancy G (1980) *J Org Chem* **45**: 3698
- [18] Ley SV, Parra M, Redgrave AJ, Steinfeld F (1990) *Tetrahedron* **46**: 4995
- [19] Brunner H, Leyerer H (1987) *J Organomet Chem* **334**: 369
- [20] Brunner H, Zettlmeier W (1993) *Handbook of Enantioselective Catalysis*. VCH, Weinheim
- [21] Brunner H, Deml I, Dirnberger W, Nuber B, Reißer W (1998) *Eur J Inorg Chem* 43
- [22] Krause HW, Kinting A (1980) *J Prakt Chem* **322**: 485

Received October 30, 1997. Accepted November 4, 1997