

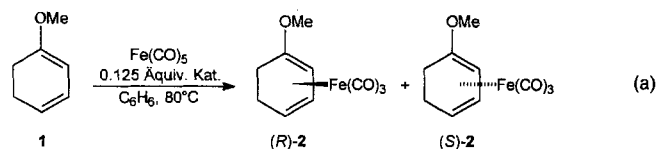
Asymmetrische Katalyse in der Komplexbildung prochiraler Diene mit dem Tricarbonyleisen-Fragment: eine neue Methode für die enantioselektive Synthese planar-chiraler Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexe**

Hans-Joachim Knölker* und Holger Hermann

Tricarbonyl(η^4 -1,3-dien)eisen-Komplexe sind wichtige Bausteine in der organischen Synthese^[1]. Das sterisch anspruchsvolle Tricarbonyleisen-Fragment bewirkt in vielen Reaktionen dieser Komplexe eine vollständige Diastereoselektivität. Anwendungen von Tricarbonyl(η^4 -1,3-dien)eisen-Komplexen in der asymmetrischen Synthese haben gezeigt, daß das Metallkomplexfragment auch als chirale Hilfsgruppe dienen kann^[2]. Mehrere Methoden stehen für die Darstellung enantiomerenreiner Komplexe zur Verfügung: die klassische Trennung racemischer Komplexe über Diastereomere^[3], die diastereoselektive Komplexbildung enantiomerenreiner Dien-Liganden^[4], die Trennung planar-chiraler Komplexe durch enzymatische Reaktionen^[5] und die enantioselektive Komplexbildung prochiraler 1,3-Diene mit chiralen Tricarbonyleisen-Transfer-Reagentien^[6]. Wir haben kürzlich (η^4 -1-Aza-1,3-butadien)tricarbonyleisen-Komplexe als hocheffiziente neue Tricarbonyleisen-Transfer-Reagentien eingeführt^[7-9]. Die 1-Aza-1,3-butadiene können bei der Komplexbildung von 1,3-Dienen mit Pentacarbonyleisen auch als Katalysatoren fungieren^[7-9].

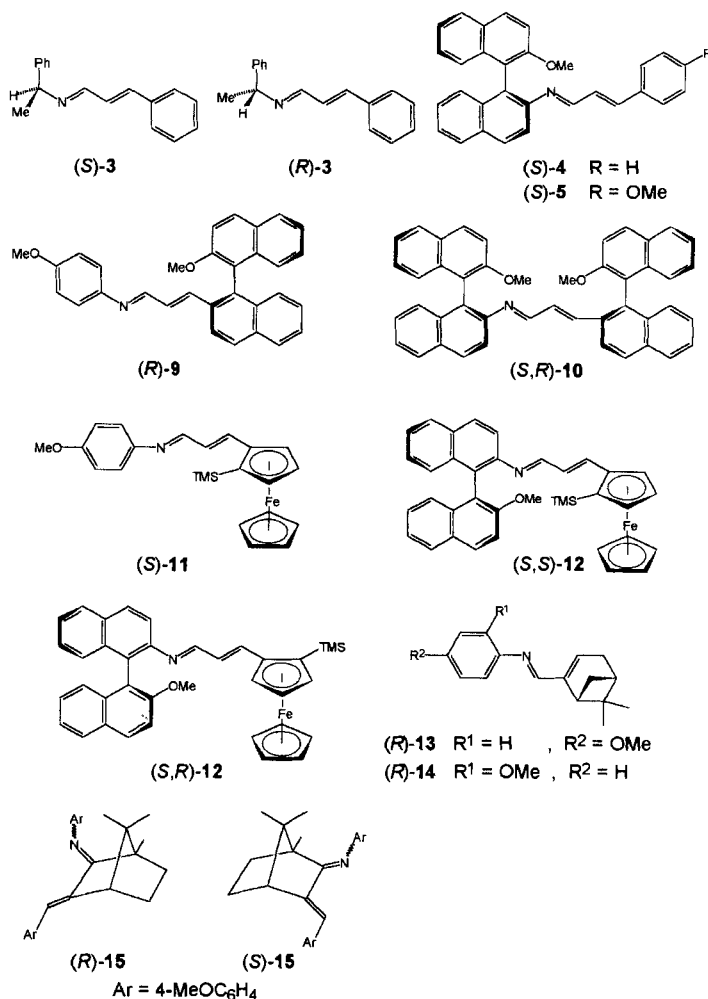
Aufbauend auf diesen Erkenntnissen untersuchten wir, ob es möglich ist, durch Anwendung chiraler enantiomerenreiner 1-Aza-1,3-butadiene als Katalysatoren bei der Komplexbildung prochiraler 1,3-Diene mit dem Tricarbonyleisen-Fragment eine asymmetrische Induktion zu erzielen. Wir beschreiben nun das erste Beispiel einer asymmetrischen, katalytischen Komplexbildung eines prochiralen Liganden mit einem Übergangsmetallkomplexfragment, bei der ein optisch aktiver, planar-chiraler Übergangsmetall- π -Komplex gebildet wird.

Wir benutzten die Reaktion von 1-Methoxy-1,3-cyclohexadien **1** mit Pentacarbonyleisen [Gl. (a)], bei der der planar-



chirale Tricarbonyleisen-Komplex **2** gebildet wird, um den Katalysator in bezug auf Ausbeute und asymmetrische Induktion zu optimieren (Tabelle 1).

Die Kondensation von (*R*)- und (*S*)-1-Phenylethylamin mit Zimtaldehyd lieferte die in Schema 1 gezeigten Azadiene (*S*)-**3** und (*R*)-**3**^[10]. Die Tatsache, daß die stöchiometrische Komplexbildung dieser chiralen Azadiene mit dem Tricarbonyleisen-



Schema 1. Formeln der eingesetzten Katalysatoren.

Tabelle 1. Ergebnisse der asymmetrischen Katalyse der Komplexbildung von 1-Methoxy-1,3-cyclohexadien **1** mit Pentacarbonyleisen [Gl. (a)].

Katalysator	<i>t</i> [h]	2 , Ausb. [%]	<i>ee</i> [%] (abs. Konfig.)[a]
(<i>S</i>)- 3	45	69	6 (<i>R</i>)
(<i>R</i>)- 3	45	68	6 (<i>S</i>)
(<i>S</i>)- 4	42	87	25 (<i>R</i>) [b]
(<i>S</i>)- 5	16	20	28 (<i>R</i>)
(<i>R</i>)- 9	16	20	6 (<i>R</i>)
(<i>S,R</i>)- 10 [c]	44	20	16 (<i>S</i>)
(<i>S</i>)- 11	16	24	20 (<i>R</i>)
(<i>S,S</i>)- 12	16	6	34 (<i>R</i>)
(<i>S,R</i>)- 12	16	2	14 (<i>S</i>)
(<i>R</i>)- 13	38	29	33 (<i>R</i>)
(<i>R</i>)- 14	38	67	33 (<i>R</i>)
(<i>R</i>)- 15	16	9	62 (<i>S</i>)
(<i>S</i>)- 15	40	11	56 (<i>R</i>)

[a] Bestimmt durch chirale HPLC an einer permethylierten β -Cyclodextrin-Säule [12]. [b] $[\alpha]_D^{20} = -35.3^\circ$, $c = 1.32$ in CHCl_3 . [c] (*S,R*)-**10** ist nahezu unlöslich in C_6H_6 .

Fragment nicht stereoselektiv verläuft, ist ohne Bedeutung für unsere Untersuchungen, da unter den Reaktionsbedingungen eine Epimerisierung der beiden Diastereomere erfolgt^[11]. Die Komplexbildung in Gegenwart des Katalysators (*S*)-**3** lieferte unter Standardbedingungen (2 Äquiv. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 0.125 Äquiv. Katalysator, Benzol, 80°C) den Komplex **2** in 69% Ausbeute mit 6% *ee* des *R*-Enantiomers. Entsprechend führte die Katalyse mit (*R*)-**3** zum Komplex **2** mit 6% *ee* des *S*-Enantiomers. Der

[*] Prof. Dr. H.-J. Knölker, Dipl.-Chem. H. Hermann
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee, D-76131 Karlsruhe
Telefax: Int. + 7 21/6 98-5 29
E-mail: knoe@ochhades.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Übergangsmetall-Dien-Komplexe in der organischen Synthese, 28. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gerhard-Hess-Förderpreis) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Metz, Universität Münster, für die Überlassung einer optimierten Vorschrift zur Synthese von enantiomerenreinem 2-Amino-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl. – 27. Mitteilung: H.-J. Knölker, G. Baum, J.-B. Pannek, *Tetrahedron*, im Druck.

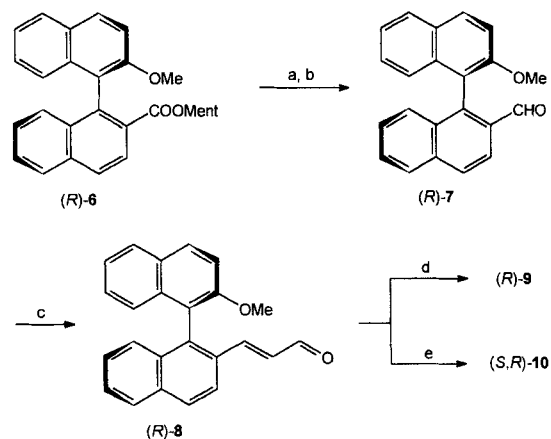
Enantiomerenüberschuß wurde jeweils durch Trennung der planar-chiralen Tricarbonylisen-Komplexe **2** an einer permethylierten β -Cyclodextrinsäule mit HPLC bestimmt^[12].

Die axial-chiralen Binaphthyl-substituierten Azadiene (*S*)-**4** und (*S*)-**5** wurden durch Reaktion des enantiomerenreinen (*S*)-2-Amino-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl^[13] mit Zimtaldehyd und *p*-Methoxyzimtaldehyd dargestellt (Ausbeuten: 90 bzw. 79%). Die Komplexierung von **1** unter Standardbedingungen in Gegenwart des Katalysators (*S*)-**4** lieferte nach 42 h Reaktionszeit den Komplex **2** in 87% Ausbeute und mit 25% *ee* des *R*-Enantiomers. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Komplexes **2** beruht auf einer Korrelation des Drehwertes von **2** ($[\alpha]_D^{20} = -35.3^\circ$, $c = 1.32$ in CHCl_3) mit den von Birch publizierten Daten^[14]. Durch Anwendung von (*S*)-**5** in der Komplexierungsreaktion erhielt man den Komplex **2** nach nur 16 h Reaktionszeit in 20% Ausbeute und mit 28% *ee* des *R*-Enantiomers.

Zwei experimentelle Beobachtungen sind in diesem Zusammenhang von Bedeutung: 1. Die beiden Enantiomere des Komplexes **2** sind unter den Reaktionsbedingungen stabil und zeigen keine Racemisierung. Dies wurde dadurch bestätigt, daß eine enantiomerenangereicherte Probe von (*R*)-**2** (18% *ee*) ohne nachweisbare Änderung des *ee*-Wertes 4 Tage in Benzol unter Rückfluß erhitzt wurde. 2. Die asymmetrische Induktion ist von der Konzentration des Azadien-Katalysators unabhängig. Die Verwendung von 0.03 Äquiv. (*S*)-**4** in der obigen Reaktion lieferte den Komplex **2** mit dem gleichen *ee*-Wert (25% *ee* des *R*-Enantiomers). Wie wir jedoch zuvor schon bei den nicht-chiralen Katalysatoren festgestellt hatten^[7,8], erhält man die besten chemischen Ausbeuten mit 0.125 Äquiv. des Katalysators. Daher führt eine Verlängerung der Reaktionszeit bei der asymmetrischen Katalyse zu größeren Umsätzen mit höheren Ausbeuten, ohne daß sich dabei der *ee*-Wert verringert.

Daraufhin entschlossen wir uns, die axial-chirale Binaphthyl-Einheit, die bisher bei der asymmetrisch katalysierten Komplexierung als chirales Auxiliar in der 1-Position des 1-Aza-1,3-butadiens eingesetzt wurde, in der 4-Position des 1-Aza-1,3-butadien-Katalysators einzuführen. In dem Mechanismus, den wir für die 1-Aza-1,3-butadien-katalysierte Komplexierung von 1,3-Dienen vorgeschlagen haben, wird ein [(1- η)-1-Aza-1,3-butadien]tricarbonylisen-Komplex als zentrales Intermediat des katalytischen Prozesses diskutiert^[8]. Geht man von diesem 16-Elektronen- η^1 -Imin-Tricarbonylisen-Komplex als reaktiver Spezies des Katalysezyklus aus, so ist durch die große räumliche Entfernung der chiralen Hilfsgruppe an C-4 vom reaktiven Zentrum eine geringere asymmetrische Induktion zu erwarten. Die Synthese des Katalysators ist in Schema 2 dargestellt.

Die Reduktion des Menthylesters (*R*)-**6**^[13], gefolgt von einer Swern-Oxidation, lieferte den Aldehyd (*R*)-**7**, der nach der Methode von Nagata und Meyers^[15] in den α,β -ungesättigten Aldehyd (*R*)-**8** überführt wurde. Die Imin-Kondensation von (*R*)-**8** mit *p*-Anisidin oder (*S*)-2-Amino-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl führte zu den Katalysatoren (*R*)-**9** bzw. (*S,R*)-**10**. Wie erwartet war die asymmetrische Induktion bei der katalytischen Komplexierung von **1** mit (*R*)-**9** gering. Der Katalysator (*S,R*)-**10**, welcher chirale Binaphthyl-Einheiten in der 1- und in der 4-Position enthält, ergab jedoch bessere Resultate (16% *ee* des *S*-Enantiomers von **2**). Darüber hinaus haben wir mit dem Bis(binaphthyl)-substituierten 1-Aza-1,3-butadien **10** erstmals festgestellt, daß bezüglich der zwei chiralen Gruppen im Katalysator Matched- und Mismatched-Paare auftreten. Mit dem enantiomerenreinen Diastereoisomer (*S,S*)-**10**, hergestellt aus (*S*)-**6**, wie für (*S,R*)-**10** in Schema 2 beschrieben, erhalten wir lediglich 8% *ee* des *S*-Enantiomers. Es ist also möglich, bei zwei verschiedenen chiralen Hilfsgruppen im Katalysator eine doppelte Ste-



Schema 2. a) 1.5 Äquiv. LiAlH_4 , Et_2O , 0°C , 30 min (95%); b) 1.2 Äquiv. $(\text{COCl})_2$, 2.6 Äquiv. DMSO, 5 Äquiv. Et_3N , CH_2Cl_2 , -78°C , 30 min (86%); c) 1.4 Äquiv. $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CHN}(\text{tBu})\text{Li}$, THF, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemperatur}$ (RT) (47%); d) 1.0 Äquiv. *p*-Anisidin, Molekularsieb 4 Å, Benzol, RT, 6 h (82%); e) 1.0 Äquiv. (*S*)-2-Amino-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl, Molekularsieb 4 Å, Benzol, 80°C , 24 h (95%). Ment = D-(+)-Menthyl.

reodifferenzierung in dieser neuartigen asymmetrischen Katalyse zu erreichen^[16]. Diese Erkenntnis ist für die künftige Entwicklung neuer Katalysatoren von großem Nutzen, um hohe asymmetrische Induktionen bei der Komplexierung zu erhalten.

Wir erwarteten eine noch effizientere asymmetrische Induktion bei der Komplexierung von **1** bei Verwendung eines Katalysators mit planar chiralen Hilfsgruppen. Aufgrund dieser Annahme stellten wir durch Kondensation des entsprechenden enantiomerenreinen (*S*)-Ferrocenylpropenals^[17] mit *p*-Anisidin den Komplex (*S*)-**11** her (81% Ausbeute). Obwohl sich das Chiralitätszentrum bei Verbindung (*S*)-**11** in der ungünstigen 4-Position des 1-Aza-1,3-diens befindet (siehe oben), konnte mit diesem Katalysator bei der Komplexierung von **1** eine asymmetrische Induktion zu 20% *ee* des *R*-Enantiomers von **2** erreicht werden. Die Kombination von planarer und axialer Chiralität im Katalysator durch Reaktion von (*S*)-2-Amino-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl mit dem (*S*)- bzw. (*R*)-Ferrocenylpropenal^[17] lieferte uns die enantiomerenreinen diastereoisomeren Katalysatoren (*S,S*)-**12** (75% Ausbeute) bzw. (*S,R*)-**12** (74% Ausbeute). Mit diesen Katalysatoren wurde ein weiteres beeindruckendes Beispiel für eine doppelte Stereodifferenzierung in der asymmetrischen Katalyse gefunden. Die Katalyse der Komplexierung von **1** durch (*S,S*)-**12** lieferte 34% *ee* des *R*-Enantiomers, während die Komplexierung katalysiert durch (*S,R*)-**12** bevorzugt das entgegengesetzte Enantiomer mit einem geringeren *ee*-Wert ergab (14% *ee* an (*S*)-**2**). Wie bereits zuvor erörtert, führt eine Verlängerung der Reaktionszeit der asymmetrisch katalysierten Komplexierung zu höheren Ausbeuten, ohne einen Rückgang des *ee*-Wertes zu verursachen. Deshalb waren wir in diesem Stadium unserer Untersuchungen hauptsächlich daran interessiert, durch Optimierung des Katalysators höhere asymmetrische Induktionen zu erreichen.

In diesem Zusammenhang testeten wir einige chirale Katalysatoren, die ausgehend von in der Natur vorkommenden Monoterpenen zugänglich sind. Die Kondensation von (1*R*)-(-)-Myrtenal mit *p*-Anisidin führte zum Katalysator (*R*)-**13** (62% Ausbeute), der in der katalysierten Komplexierung von **1** in einer Ausbeute von 29% den Komplex (*R*)-**2** mit 33% *ee* lieferte. Die Katalyse mit (*R*)-**14** (aus der Kondensation von (1*R*)-(-)-Myrtenal mit *o*-Anisidin, 62% Ausbeute) führte nach der gleichen Reaktionszeit in 67% Ausbeute zu (*R*)-**2** in der gleichen optischen Reinheit. Der nützliche Effekt eines *ortho*-Methoxy-

substituenten in der Arylamin-Einheit des 1-Aza-1,3-butadiens wurde von uns bereits zuvor bei den achiralen Katalysatoren beschrieben^[8]. Die Katalysatoren (*R*)-**15** und (*S*)-**15** konnten durch Aldol-Kondensation von (*R*)-(+)-Campher und (*S*)-(–)-Campher mit *p*-Methoxybenzaldehyd und anschließender Imin-Kondensation mit *p*-Anisidin leicht dargestellt werden (Gesamtausbeute 43%). Ohne die Ausbeuten optimiert zu haben (siehe oben), zeigen unsere ersten Resultate, daß die asymmetrische Katalyse der Komplexbildung von **1** mit (*R*)-**15** und (*S*)-**15** die Komplexe (*S*)-**2** (62% *ee*) und (*R*)-**2** (56% *ee*) liefert. Die asymmetrische Induktion wurde durch eine Trennung von (*R*)-**2** und (*S*)-**2** mit HPLC an gebundenem permethylierten β -Cyclodextrin als stationärer Phase exakt bestimmt (Abb. 1 und 2)^[12].

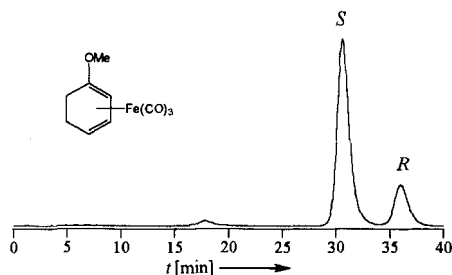


Abb. 1. Chirale HPLC von **2** mit 62% *ee* des (*S*)-(+)-Enantiomers [12]. *t* = Retentionszeit.

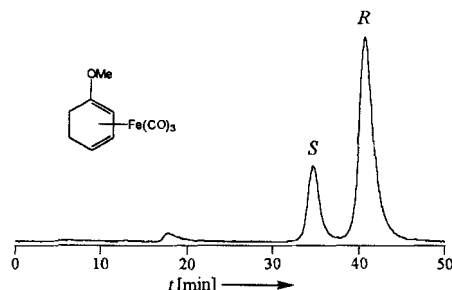
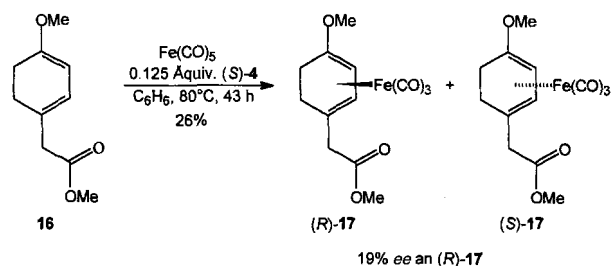


Abb. 2. Chirale HPLC von **2** mit 56% *ee* des (*R*)-(–)-Enantiomers [12]. *t* = Retentionszeit.

Schließlich konnten wir auch noch eine asymmetrische Katalyse der Komplexbildung des prochiralen Diens **16** erreichen (Schema 3). Der entstehende Eisenkomplex **17** repräsentiert einen wichtigen Baustein für diastereoselektive eisenvermittelte Spiroanellierungen^[18]. Die asymmetrische Komplexbildung von **16** mit Pentacarbonylisen in Gegenwart des Binaphthyl-substituierten Katalysators (*S*)-**4** lieferte den Komplex **17** in 26% Ausbeute und, wie durch chirale HPLC ermittelt wurde^[12], mit 19% *ee* des *R*-Enantiomers^[19].

Wir haben erstmals die Möglichkeit aufgezeigt, durch asymmetrische Katalyse^[20] der Komplexbildung eines prochiralen Li-



Schema 3.

ganden mit einem Übergangsmetall-Fragment enantiomerenangereicherte planar-chirale π -Komplexe zu generieren. Aus diesem Grund haben die hier beschriebenen Resultate für die Anwendung planar-chiraler Übergangsmetall- π -Komplexe in der organischen Synthese eine große Bedeutung.

Eingegangen am 15. November 1995 [Z 8549]

Stichworte: Asymmetrische Katalyse · Chiralität · Diene · Eisenverbindungen

- [1] A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 463; A. J. Pearson in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, Kap. 58; A. J. Pearson, *Metallo-organic Chemistry*, Wiley, Chichester, **1985**, Kap. 7 und 8; R. Grée, *Synthesis* **1989**, 341; H.-J. Knölker in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: K. H. Dötz, R. W. Hoffmann), Vieweg, Braunschweig, **1991**, S. 119; H.-J. Knölker, *Synlett* **1992**, 371; A. J. Pearson, *Iron Compounds in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1994**, Kap. 4 und 5; H.-J. Knölker in *Advances in Nitrogen Heterocycles*, Vol. 1 (Hrsg.: C. J. Moody), JAI Press, Greenwich (CT), **1995**, S. 173.
- [2] A. J. Pearson, M. W. Zettler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1243; M. Laabassi, R. Grée, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 611; A. J. Birch, L. F. Kelly, D. V. Weerasuria, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 278; P. Pinsard, J.-P. Lellouche, J.-P. Beaucourt, R. Grée, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1140; M. Franck-Neumann, P.-J. Colson, *Synlett* **1991**, 891.
- [3] A. J. Birch, B. M. R. Bandara, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2981. A. Montpert, J. Martelli, R. Grée, R. Carrié, *ibid.* **1981**, *22*, 1961; M. Franck-Neumann, C. Brisswalter, P. Chemla, D. Martina, *Synlett* **1990**, 637; S. Nakanishi, H. Yamamoto, Y. Otsuji, H. Nakazumi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1969.
- [4] P. W. Howard, G. R. Stephenson, S. C. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1603; *ibid.* **1990**, 1182; A. J. Pearson, K. Chang, D. B. McConville, W. J. Youngs, *Organometallics* **1994**, *13*, 4; H.-G. Schmalz, E. Heßler, J. W. Bats, G. Dürner, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4543.
- [5] N. W. Alcock, D. H. G. Crout, C. M. Henderson, S. E. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 746; J. A. S. Howell, M. G. Palin, G. Jaouen, S. Top, H. E. Hafa, J. M. Cense, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1241; M. Uemura, H. Nishimura, S. Yamada, Y. Hayashi, K. Nakamura, K. Ishihara, A. Ohno, *ibid.* **1994**, *5*, 1673.
- [6] A. J. Birch, W. D. Raverty, G. R. Stephenson, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 197; *Organometallics* **1984**, *3*, 1075; T. Jenny, V. Schmid, *Chimia* **1993**, *47*, 296 (Abstract 135).
- [7] H.-J. Knölker, P. Gonser, *Synlett* **1992**, 517.
- [8] H.-J. Knölker, P. Gonser, P. G. Jones, *Synlett* **1994**, 405.
- [9] H.-J. Knölker in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, Chichester, **1995**, S. 333.
- [10] T. N. Danks, S. E. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 761.
- [11] H.-J. Knölker, G. Baum, P. Gonser, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8191.
- [12] ET200/8/4 Nucleodex β -PM von Macherey-Nagel; durch eine Arbeitsweise (Kühlung der Säule auf 0°C, Acetonitril/Wasser als Eluens), die in unserem Laboratorium entwickelt wurde, kann eine vollständige Basislinientrennung der beiden Peaks der zwei Enantiomere des racemischen Gemisches erreicht werden: H.-J. Knölker, P. Gonser, T. Koegler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] T. Hattori, M. Shijo, S. Kumagai, S. Miyano, *Chem. Express* **1991**, *6*, 335; T. Hattori, H. Hotta, T. Suzuki, S. Miyano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 613; P. Metz, B. Hungerhoff, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] A. J. Birch, W. D. Raverty, G. R. Stephenson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 857; *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5166.
- [15] W. Nagata, Y. Hayase, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4359; A. I. Meyers, K. Tomiooka, M. P. Fleming, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3788.
- [16] Übersichtsartikel über die doppelte Stereodifferenzierung: S. Masamune, W. Choy, J. S. Peterson, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1.
- [17] Der enantiomerenreine (*R*)-2-Trimethylsilylferrocenylcarbaldehyd ($[\alpha]_D^{20} = -222^\circ$, $c = 0.295$ in EtOH) und (*S*)-2-Trimethylsilylferrocenylcarbaldehyd ($[\alpha]_D^{20} = +221^\circ$, $c = 0.295$ in EtOH) wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift dargestellt: G. Gokel, P. Hoffmann, H. Kleimann, H. Klusacek, D. Marquarding, I. Ugi, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1771. Die Kettenverlängerung nach der Methode von Nagata und Meyers [15] lieferte (*R*)-3-(2-Trimethylsilylferrocenyl)-2-propenal und (*S*)-3-(2-Trimethylsilylferrocenyl)-2-propenal: H.-J. Knölker, H. Hermann, P. Gonser, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] H.-J. Knölker, R. Boese, K. Hartmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1678; *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1953; H.-J. Knölker, K. Hartmann, *Synlett* **1991**, 428.
- [19] Die Zuweisung der absoluten Konfiguration des Überschußenantiomers basiert auf der Röntgenstrukturanalyse eines enantiomerenreinen Derivats von (*R*)-**17**, welches durch Racematspaltung dargestellt wurde: H.-J. Knölker, E. Baum, T. Koegler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] Übersicht siehe: *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, Weinheim, **1993**.