

3: Zu einer Lösung von 0.039 g (0.05×10^{-3} mol) **1** in 2 mL CH_2Cl_2 wurden unter Argon tropfenweise 0.020 g (0.05×10^{-3} mol) $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ in 5 mL CH_2Cl_2 gegeben (cod = 1,5-Cyclooctadien). Der Ansatz wurde 15 min auf 40 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung im Vakuum eingedampft und mit 5 mL Diethylether versetzt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.040 g (80%). ^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -8.50, 9.17$ (AB-System, $^1J(\text{P}_A, \text{Pt}) = 3149$ Hz, $^1J(\text{P}_B, \text{Pt}) = 127$ Hz, $^2J(\text{P}_A, \text{P}_B) = 65.0$ Hz); ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.34$ (s, 6H; CH_3), 1.46 (s, 6H; CH_3), 1.61 (s, 6H; CH_3), 1.73 (s, 6H; CH_3), 2.05 (d, $^2J(\text{H}, \text{P}) = 1.7$ Hz, 4H; CH_2), 6.11–7.40 (m, 20H; Ph); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 14.17, 15.84, 16.04, 16.34$ (s; CH_3), 20.0 (pseudo-t; CH_2).

Stille-Kupplung: Die benötigte Katalysatormenge wurde unter Argon bei Raumtemperatur in einem wasserfreien Schlenkrohr in entgastem DMF (3 mL) hergestellt. Dazu wurden entweder $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1 Äquiv.) und Tri-2-furylphosphan (4 Äquiv.) oder $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1 Äquiv.) und **1** (1 Äquiv.) 15 min bei 40 °C gerührt. 0.112 mL (1×10^{-3} mol) Iodobenzol wurden bei Raumtemperatur zu dem frisch hergestellten Katalysator gegeben und nach 15 min 0.292 mL (1×10^{-3} mol) Tributylvinylzinn. Falls erforderlich, wurde anschließend CuI (2 Äquiv.) hinzugefügt. Das Reaktionsgefäß wurde in ein thermostatisiertes Wärmebad getaucht und der Reaktionsverlauf gaschromatographisch mit einem Varian-3400-Gerät (WCOT-Kapillarsäule 25 m/0.25 mm, stationäre Phase CP-SiP-SCB, 40 → 220 °C) verfolgt.

Palladiumkatalysierte Allylierung: Eine 60proz. Dispersion von NaH in Mineralöl (1.25×10^{-3} mol) wurde zweimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen, in 4 mL THF suspendiert, auf 0 °C gekühlt und unter Rühren langsam mit einer Lösung von Malonsäuredimethylester (1.2 Äquiv.) versetzt. Nach vollständiger Umsetzung wurde die Lösung des Natriumsalzes unter Argon über eine Kanüle in ein 50-mL-Gefäß überführt, in dem sich 1-Acetoxy-3-phenyl-2-propen (1.2×10^{-3} mol) und der frisch zubereitete Katalysator befanden. Den Katalysator erhielt man durch Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (1 Äquiv.) (dba = Dibenzylidenacetone) mit dem Phosphan (4 Äquiv.) in jeweils 1 mL THF und Rühren bei Raumtemperatur (im Fall von **1** und **1**· $\text{Mo}(\text{CO})_4$ wurde der Katalysator analog mit dem Tetraphosphol (1 Äquiv.) in 1 mL THF hergestellt, wobei noch 15 min bei 50 °C gerührt wurde). Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur gerührt und der Umsatz ^1H -NMR-spektroskopisch aus der Lösung des Rohprodukts bestimmt. Der Ansatz wurde mit Eisessig verdünnt, mit Diethylether extrahiert, und die Extrakte wurden mit Kochsalzlösung gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittel erhielt man ein gelbes Öl, das säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit Hexan/Ethylacetat (80/20) gereinigt wurde.

Heck-Reaktion: Unter Argon wurden das Arylbromid (5×10^{-3} mol), DMA (5 mL), Acrylsäure-*n*-butylester (5.5×10^{-3} mol) und wasserfreies Natriumacetat (0.5 g) in einem 50-mL-Zweihalskolben auf 140 °C erhitzt, und die frisch hergestellte (siehe oben) Katalysatorlösung (1 Äquiv. in 1 mL DMA) wurde schnell hinzugefügt. Der Umsatz des Arylbromids wurde gaschromatographisch an kleinen Proben (50 µL) der Rohlösung (+ 2 mL Aceton) verfolgt.

Eingegangen am 11. März,
veränderte Fassung am 23. Juni 1997 [Z10229]

Stichwörter: Homogene Katalyse · Palladium · Platin · P-Liganden

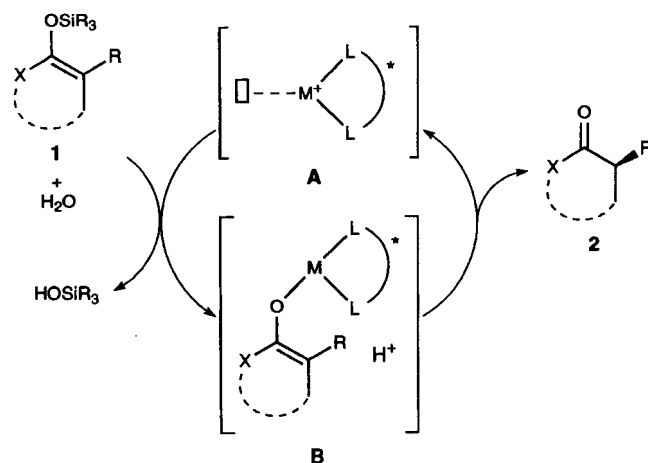
- [1] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, 1995.
- [2] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379.
- [3] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
- [4] W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priemer, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844.
- [5] F. Laporte, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3306.
- [6] W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6205. Theoretische Untersuchungen: L. Nyulaszi, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 586.
- [7] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585.
- [8] V. Farina, S. Kapadia, B. Krishnan, C. Wong, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5905.
- [9] Über diesen Reaktionstyp wird zusammenfassend berichtet in Lit. [1], S. 290–422.
- [10] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100247“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

Zur katalytischen asymmetrischen Protonierung von Silyl-Enolethern mit chiralen Palladiumkomplexen**

Masaharu Sugiura und Takeshi Nakai*

Die enantioselektive Protonierung prochiraler Enolate durch chirale Brønsted-Säuren hat in jüngster Zeit als allgemeine Strategie zur asymmetrischen Synthese α -substituierter Carbonylverbindungen viel Beachtung gefunden.^[1] Während beim überwiegenden Teil der bisher beschriebenen Verfahren die chirale Brønsted-Säure im Überschuß eingesetzt werden muß, wurden auch Fortschritte hinsichtlich einer katalytischen Verwendung chiraler Säuren in Verbindung mit stöchiometrischen Mengen einer achiralen Protonenquelle erzielt.^[2] Wir berichten hier über ein neuartiges Verfahren zur katalytischen asymmetrischen Protonierung von Silyl-Enolethern, bei dem Wasser als Protonenquelle und ein chiraler Palladiumkomplex als Katalysator dient.

Schema 1 verdeutlicht unsere Arbeitshypothese:^[3] Ein chiraler Übergangsmetallkomplex **A** sollte, wenn er koordinativ un-



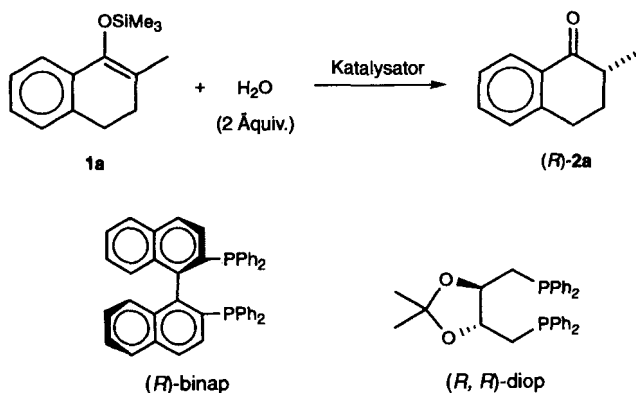
Schema 1. Die Arbeitshypothese.

gesättigt ist, einen Silyl-Enolether **1** aktivieren und den Angriff von Wasser am Silylrest – unter Bildung des chiralen Metall-enolates **B** und des Silanols – fördern. Das Enolat **B** sollte durch Wasser diastereoselektiv protoniert werden, wobei unter Regeneration von **A** das enantiomerenangereicherte Keton **2** entsteht. Die Verwirklichung dieses neuen Konzepts erfordert, daß der chirale Übergangsmetallkomplex auch in Gegenwart von Wasser und des gebildeten Ketons vorzugsweise den Enolether aktiviert. Aufgrund dieser Überlegungen wählten wir als Katalysatoren chirale, kationische Palladiumkomplexe. Kürzlich berichteten Shibasaki et al., daß der aus $[\text{PdCl}_2\{(R)\text{-binap}\}]$ (binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl) und AgOTf (1:1) in Gegenwart von 4Å-Molekularsieb in wasserhaltigem DMF hergestellte chirale, kationische Palladiumkomplex ein wirksamer Katalysator für asymmetrische Aldolreaktionen ist und daß dies auf die Rolle eines chiralen Palladium-Enolats als Zwischenprodukt zurückzuführen ist.^[4]

[*] Prof. T. Nakai, Dr. M. Sugiura
Department of Chemical Technology
Tokyo Institute of Technology
Meguro-ku, Tokyo 152 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5734-2885
E-mail: takeshi@o.cc.titech.as.jp

[**] Diese Arbeit wurde von der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (JSPS) („Research for the Future“ Program) gefördert.

Unser Interesse konzentrierte sich deshalb auf den Einfluß, den die beiden aus $[\text{PdCl}_2\{(\text{R})\text{-binap}\}]$ **3a** sowie $[\text{PdCl}_2\{(\text{R,R})\text{-diop}\}]$ **3b** (diop = 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)methyl)-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan) und Silbersalzen erhältlichen chiralen, kationischen Palladiumkomplexe auf die Protonierung des cyclischen Enoleters **1a** durch Wasser ausüben (Schema 2).



Schema 2. Protonierung des cyclischen Enoleters **1a** durch Wasser in Gegenwart von aus $[\text{PdCl}_2\{(\text{R})\text{-binap}\}]$ **3a** sowie $[\text{PdCl}_2\{(\text{R,R})\text{-diop}\}]$ **3b** und Silbersalzen erhältlichen chiralen, kationischen Palladiumkomplexen.

Während die durch einfaches Mischen von **3a** mit zwei Äquivalenten AgPF_6 erhaltene Palladiumverbindung eine hohe katalytische Aktivität bei geringer Enantioselektivität aufwies (Tabelle 1, Nr. 1), lieferte die nach dem Verfahren von Shibasaki^[4] hergestellte Palladiumspezies höhere Enantiomerenüberschüsse, die sich jedoch schlecht reproduzieren ließen (Nr. 2). Wir vermuteten, daß eine Verunreinigung bei dieser Reaktion eine entscheidende Rolle spielt. Bezeichnenderweise bewirkte der Zusatz einer geringen Menge an Diisopropylamin (das möglicherweise als Verunreinigung im Enolether **1a** enthalten ist) zur Lösung des Katalysators, daß die Enantiomerenüberschüsse bis auf 79 % anstiegen und gut reproduzierbar waren (Nr. 3).^[5] Mit

Tabelle 1. Die Optimierung der asymmetrischen Katalyse der Protonierung von **1a** mit Wasser [a].

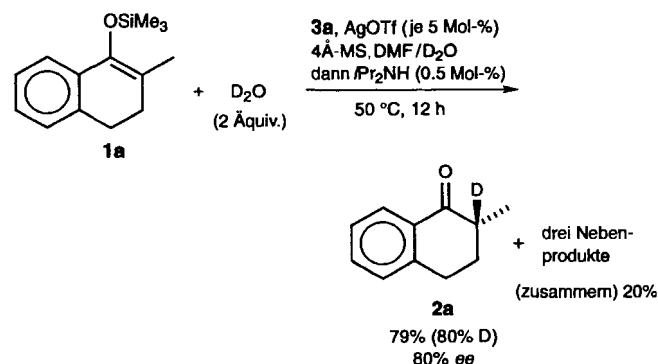
Nr.	Katalysator	Bedingungen	Ausb. [%] [b]	ee [%] [c] (Konfig. [d])
1	$[\text{PdCl}_2\{(\text{R})\text{-binap}\}]$ 3a (5 Mol-%) AgPF_6 (10 Mol-%) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$	RT 0.5 h	95	4–13 (S)
2	3a (5 Mol-%) AgOTf (5 Mol-%) 4Å-MS, DMF/ H_2O	RT–30 °C 84–5 h	25–85	44–73 (R)
3	3a (5 Mol-%) AgOTf (5 Mol-%) 4Å-MS, DMF/ H_2O dann $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (0.5 Mol-%)	50 °C 18 h	83	79 (R)
4	$[\text{PdCl}_2\{(\text{R,R})\text{-diop}\}]$ 3b (5 Mol-%) AgOTf (5 Mol-%) 4Å-MS, DMF/ H_2O dann $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (0.5 Mol-%)	50 °C 5 h	78	3 (S)
5	$[\text{PtCl}_2\{(\text{R})\text{-binap}\}]$ (5 Mol-%) AgOTf (5 Mol-%) 4Å-MS, DMF/ H_2O dann $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (0.5 Mol-%)	50 °C 118 h	62	4 (R)

[a] Für alle Reaktionen wurden 0.5 mmol **1a** verwendet (siehe Experimentelles).
[b] Isoliertes Produkt. [c] Ermittelt durch HPLC-Analyse an Chiralcel OD.
[d] Zuordnung durch Vergleich der optischen Drehung mit dem jeweiligen Literaturwert [6].

dem diop-Komplex **3b** wurde unter ähnlichen Bedingungen ein niedrigerer Enantiomerenüberschuß erhalten (Nr. 4). Der entsprechende binap-Platinkomplex ist **3a** hinsichtlich Aktivität und Enantioselektivität unterlegen (Nr. 5). Des weiteren wurde **2a** mit AgPF_6 statt AgOTf in 81 % Ausbeute (76 % ee (R)) und mit basischem Aluminiumoxid statt 4Å-Molekularsieb in 91 % Ausbeute (63 % ee) erhalten.

Es stellt sich die Frage, welche Rolle das zugesetzte Diisopropylamin spielt. Ein entsprechender Zusatz an Triethylamin führte im wesentlichen zum gleichen Resultat (84 % Ausbeute, 76 % ee); dies spricht dafür, daß das zugesetzte Amin nicht als Protonenquelle, sondern als Lewis-Base fungiert. Ferner deuten die Ergebnisse von ^{31}P -NMR-Untersuchungen der Katalysatorlösungen vor und nach dem Zusatz von Diisopropylamin^[7] darauf hin, daß die Wirkung desamins auf der selektiven Desaktivierung eines der anfänglich entstehenden binap-Palladiumkomplexe beruhen könnte. Es spricht also einiges dafür, daß im Falle des Amin-Zusatzes die katalytische Aktivität der „überlebenden“ Palladium-Spezies dominiert, die eine weniger rasche, aber enantioselektivere Reaktion hervorruft.

Um Genaueres über den Reaktionsmechanismus zu erfahren, wurde ein Markierungsversuch mit D_2O durchgeführt (Schema 3)^[8]. Das dabei erhaltene Keton **2a** war an der α -Position zu 80 % deuteriert. Da gleichzeitig unerwartete Nebenprodukte erhalten wurden,^[9] dürfte die Reaktion komplizierter sein, als man auf den ersten Blick vermuten würde.



Schema 3. Markierungsversuch mit D_2O .

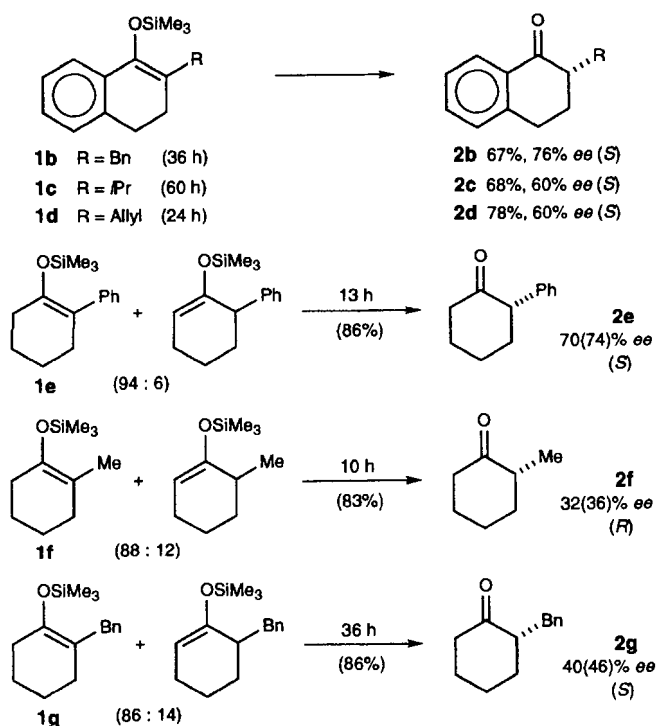
Schließlich wurde die hier beschriebene asymmetrische Katalyse unter den optimierten Bedingungen auf die Silyl-Enolether **1b–g**^[5] angewendet (Schema 4, Seite 2464). Während die Enantiomerenüberschüsse bei den Produkten **2b–e** ähnlich hoch ausfielen wie zuvor beobachtet,^[10] waren sie bei **2f** und **2g** nur mäßig.

Experimentelles

In einem repräsentativen Versuch wurde unter Argon ein Gemisch aus **3a** (20 mg, 0.025 mmol), AgOTf (6.4 mg, 0.025 mmol), pulverförmigem 4Å-Molekularsieb (4Å-MS; 150 mg), DMF (1 mL) und Wasser (36 μL) 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Celite filtriert. Zu dem roten Filtrat wurden 10 μL einer Lösung von 33 μL $i\text{Pr}_2\text{NH}$ in 1 mL DMF sowie 18 μL Wasser gegeben, und die Mischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde **1a** (116 mg, 0.5 mmol) zugesetzt. Die dabei entstandene Lösung wurde 18 h bei 50 °C gerührt, dann mit 40 mL Diethylether verdünnt und mit 10 mL Wasser versetzt. Nach Filtration des Gemisches durch Celite wurde die organische Phase mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Reinigung des Rückstandes durch präparative Dünnschichtchromatographie wurden 66 mg **2a** erhalten (83 %).

Eingegangen am 19. März 1997 [Z10280]

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse · Palladium · Protonierungen



Schema 4. Die katalytische asymmetrische Protonierung einiger Silyl-Enolether unter den optimalen Bedingungen. Für **2e–g** sind in Klammern die unter Berücksichtigung der Regioisomerenreinheit der Silyl-Enolether errechneten Werte angegeben.

Selektive NMR-Signalverstärkung bei α -Cyclodextrin durch laserpolarisiertes Xenon **

Yi-Qiao Song, Boyd M. Goodson, Rebecca E. Taylor, David D. Laws, Gil Navon und Alexander Pines*

Xenon, hydrophob und chemisch inert, ist vielfach als NMR-Sonde für chemische Umgebungen in Lösung und im Festkörper verwendet worden.^[1] Durch optisches Pumpen^[2] kann eine hohe (> 10%) Kernspinspolarisation von ^{129}Xe erreicht werden, die genutzt wurde, um z. B. die Empfindlichkeit von NMR-Experimenten^[3, 4] und Magnetic Resonance Imaging (MRI)^[5] mit ^{129}Xe zu erhöhen und um die Polarisation des Xenonkerns auf benachbarte Kerne auf Oberflächen zu übertragen.^[6] Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß es auch möglich ist, die verstärkte Xenon-Polarisation über Kreuzrelaxation auf Moleküle in Lösung zu übertragen,^[7] ein Prozeß, der als „Spin-Polarization-Induced Nuclear Overhauser Effekt“ (SPINOE) bezeichnet wurde. Da der SPINOE von der räumlichen Nähe des ^{129}Xe -Kerns zu benachbarten Kernen und ihrer relativen Bewegung abhängt, kann ein rascherer Transfer der Polarisation erwartet werden, wenn das Xenonatom vorübergehend gebunden vorliegt, d. h., es ist eine selektive Verstärkung der Signale der Kernspins in der Nähe von Xenon-Bindungsstellen zu erwarten.

Hier berichten wir über den Polarisationstransfer von laserpolarisiertem ^{129}Xe auf ^1H -Kerne in zwei molekularen Systemen in Lösung: *p*-Nitrotoluol (*p*-NT), das im wesentlichen diffus an Xenon bindet, und α -Cyclodextrin (α -CD, Abb. 1), ein cyclisches Oligosaccharid mit einer hydrophoben Tasche, von der man weiß, daß sie Xenon^[8, 9] (Abb. 1 b) und andere Gast-

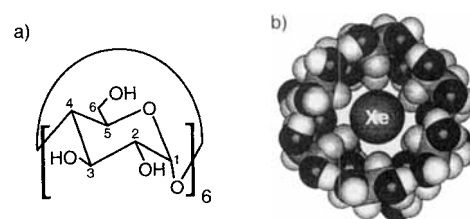


Abb. 1. a) Strukturformel von α -Cyclodextrin. b) Kalottenmodell von α -Cyclodextrin [16] mit einem Xenonatom in der hydrophoben Tasche, in die auch die Wasserstoffatome H3 und H5 weisen.

spezies zu binden vermag.^[10] Die Bindung von Xenon in α -CD führt zu Kreuzrelaxationsraten, die bis zu 150mal höher liegen als die zwischen Xenon und *p*-NT, woraus sich ein erheblich rascherer Polarisationstransfer ergibt. Darüber hinaus ist die Verstärkung der Signale der ^1H -Kerne, die sich in der Nähe

[*] Prof. A. Pines, Y.-Q. Song, B. M. Goodson, R. E. Taylor, D. D. Laws
 Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory
 and
 Department of Chemistry
 University of California
 Berkeley, CA 94720 (USA)
 Telefax: Int + 510/486-5744
 E-mail: Pines@cchem.berkeley.edu

Prof. G. Navon
 School of Chemistry, Tel Aviv University
 Tel Aviv (Israel)

[**] Wir danken A. J. Shaka und M. Luhmer für nützliche Vorschläge und Kommentare. D. D. L. dankt dem Howard Hughes Medical Institute für ein Promotionsstipendium. G. N. ist Visiting Miller Research Professor an der University of California, Berkeley. Diese Arbeit wurde vom Office of Basic Sciences, Materials Sciences Division des US Department of Energy (Förder-Nr. DE AC03-76SF00098) unterstützt.

- [1] Neuerer Übersichtsartikel: C. Fehr, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2726–2748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2566–2587.
 [2] Über asymmetrische Protonierungen von Enolaten mit katalytischen Mengen chiraler Brønsted-Säuren siehe: a) A. Yanagisawa, T. Kikuchi, T. Watanabe, T. Kuribayashi, H. Yamamoto, *Synlett* **1995**, 372–374; b) C. Fehr, J. Galindo, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1967–1968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1888–1889; c) C. Fehr, I. Stempf, J. Galindo, *ibid.* **1993**, *105*, 1093–1095 bzw. **1993**, *32*, 1044–1046; d) Y. Nakamura, S. Takeuchi, A. Ohira, Y. Ohgo, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2805–2808; e) K. Ishihara, S. Nakamura, M. Kaneeda, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12854–12855.
 [3] Zu anderen Arten der Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren bei der asymmetrischen Protonierung von Enolaten siehe: a) Palladiumkohl in Verbindung mit einer katalytischen Menge einer chiralen Brønsted-Säure: J. Muzyart, H. Hénin, S. J. Aboulhoda, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 381–389; b) [Rh(binap)]⁺-katalysierte Umsetzung eines Allylalkohols zum Keton: S. H. Bergens, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 958–967.
 [4] M. Sodeoka, K. Ohrai, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2648–2649, zit. Lit.
 [5] Zur Vermeidung einer Verunreinigung durch das Amin sollte **1a** säulenchromatographisch an einem neutralen Kieselgel (FL 100-D, Fuji Silica) gereinigt werden.
 [6] G. Jaousen, A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4667–4672.
 [7] ^{31}P -NMR (109 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, H_3PO_4), zu Beginn auftretende Spezies: δ = 32.0–34.0, 27.5–29.5, 27.3 (s); nach Zusatz von $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (0.4 Äquiv. bezogen auf Pd): δ = 27.5–29.5, 27.8 (s), 27.3 (s).
 [8] Hierfür wurde das 4Å-Molekularsieb-Pulver zunächst 8 h im Vakuum (< 0.05 Torr) bei 300 °C getrocknet, um eine Verunreinigung durch H_2O zu vermeiden; anderenfalls war der Deuterierungsgrad geringer (55%). Wir danken Dr. Masahiro Terada für diesen Vorschlag.
 [9] Die Nebenprodukte waren zu 70% α -deutrieretes α -(Trimethylsilylmethyl)tetralon (4%, 81% ee), α -Hydroxy- α -methyltetralon (6%, 0% ee) und β -Methyltetrahydro- α -naphthol (10%, 0% ee).
 [10] Die Enantiomerenüberschüsse wurden durch HPLC an Chiralcel OD-H (für **2b–e**) bzw. durch Kapillargaschromatographie an CP-Chirasil-DEX CB (**2f, g**) ermittelt. Die Konfigurationen wurden durch Vergleich der optischen Drehwerte mit Literaturangaben bestimmt: **2b**: M. Murata, M. Nakajima, K. Koga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1657–1658; **2c**: T. Yasukata, K. Koga, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 35–38; **2e**: G. Berti, B. Macchia, F. Macchia, L. Menti, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3371–3375; **2g**: A. I. Meyers, D. R. Williams, G. W. Erickson, S. White, M. Druehlinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3081–3087. Die zuvor noch nicht ermittelten Konfigurationen von **2d** und **2f** wurden anhand der Ähnlichkeit der Werte zugeordnet.