

# Chirale Erkennung mit siliciumstereogenen Silanen: außergewöhnliche Selektivitätsfaktoren bei der kinetischen Racematspaltung von donorfunktionalisierten Alkoholen\*\*

Hendrik F. T. Klare und Martin Oestreich\*

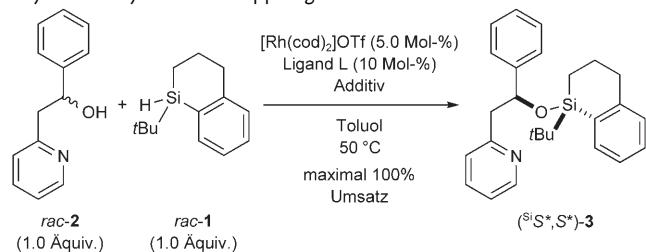
Die nichtenzymatische kinetische Racematspaltung ist eine wichtige Methode in der asymmetrischen Synthese zur Herstellung optisch aktiver Substanzen.<sup>[1]</sup> Ihre Effizienz lässt sich durch eine nützliche Kenngröße – das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion eines chiralen Katalysators oder eines chiralen Reagens mit dem jeweiligen Enantiomer – wiedergeben: den Selektivitätsfaktor *s*.<sup>[2]</sup> Für eine hohe chemische Ausbeute (idealerweise 50 % sowohl für das langsamere als auch für das schneller reagierende Enantiomer) sowie zugleich eine perfekte Enantioselektivität muss der Selektivitätsfaktor sehr hoch sein (*s* > 200). Solche Zahlenwerte sind jedoch alles andere als die Regel; ein Beispiel ist der herausragende chirale Porphinkatalysator für die nucleophile Acylierung von Benzylalkoholen von Vedejs und Daugulis (*s* ≈ 350).<sup>[3,4]</sup>

Im Rahmen unseres Forschungsprogramms zu siliciumstereogenen Silanen in der asymmetrischen Katalyse<sup>[5]</sup> stellten wir 2005 eine reagenskontrollierte Strategie<sup>[6]</sup> für die kinetische Racematspaltung donorfunktionalisierter Alkohole<sup>[7]</sup> mithilfe einer diastereoselektiven, Cu-H-katalysierten<sup>[8]</sup> dehydrierenden Si-O-Kupplung vor.<sup>[9]</sup> Bei dieser stereo-selektiven Alkoholsilylierung<sup>[10]</sup> ermöglicht ein asymmetrisch substituiertes Siliciumzentrum die Unterscheidung enantiomerer Alkohole mit vielversprechender Selektivität (*s* ≈ 10).<sup>[6]</sup> Im Anschluss begannen wir, nach Übergangsmetall-Ligand-Kombinationen zu suchen, die zum einen diese kinetische Racematspaltung mit wesentlich höheren Selektivitätsfaktoren katalysieren und zum anderen – mit Blick auf die Zukunft – Alkohole racemisieren können;<sup>[11]</sup> letzteres lässt den Prozess zu einer dynamisch kinetischen Racematspaltung werden.<sup>[12]</sup> Hier berichten wir nun über eine rhodiumkatalysierte dehydrierende Si-O-Kupplung, bei der ein siliciumstereogenes Silan einen der beiden enantiomeren Übergangsmetall-Substrat-Komplexe außergewöhnlich stark bevorzugt (*s* ≈ 900). Diese chirale Erkennung geht auf ein einziges Stereozentrum in einem niedermolekularen

(204.38 g mol<sup>-1</sup>) chiralen Reagens zurück – einem nahezu reinen Kohlenwasserstoff (C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>Si) ohne jedwede weitere Anknüpfungsstelle.

Angesichts der obigen Überlegungen entschieden wir uns für Rhodium(I)- und Ruthenium(II)-Katalysatoren, da Corriu und Moreau bereits demonstriert hatten, dass diese Katalysatoren dehydrierende Si-O-Kupplungen reaktiver Diorganosilane vermitteln.<sup>[13]</sup> Als wir jedoch unsere sterisch gehinderten Triorganosilane<sup>[5]</sup> einsetzen, entpuppten sich diese Katalysatoren als weitgehend unreaktiv.<sup>[14]</sup> Der Wilkinson-Katalysator, [RhCl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>], ergab immerhin vielversprechende Umsätze. Eine einfache Variation der Liganden und des Metall/Ligand-Verhältnisses<sup>[15]</sup> wurde durch Verwendung des Präkatalysators [Rh(cod)<sub>2</sub>]OTf sichergestellt.

**Tabelle 1:** Test von Liganden für die diastereoselektive Rhodium(I)-katalysierte dehydrierende Kupplung.<sup>[a]</sup>



Nr.	L	t [h]	Umsatz [%] <sup>[b]</sup>	d.r. <sup>[c]</sup>
1	Ph <sub>3</sub> P	24	44	70:30
2	Mes <sub>3</sub> P	12	55	80:20
3	tBu <sub>3</sub> P	12	54	85:15
4 <sup>[d]</sup>	IMes-HCl	16	100	82:18
5 <sup>[d]</sup>	IPr-HCl	12	100	>99:1
6 <sup>[d]</sup>	IPr-HCl/Mes <sub>3</sub> P <sup>[e]</sup>	4	100	99:1

[a] Soweit nicht abweichend vermerkt, wurden alle Reaktionen bei einer Substratkonzentration von 0.1 M in Toluol bei 50 °C in Gegenwart von [Rh(cod)<sub>2</sub>]OTf (5.0 Mol-%) und dem angegebenen Liganden (10 Mol-%) durchgeführt. Bei Verwendung der Vorstufen IMes-HCl und IPr-HCl für die Carbenliganden wurde etwas weniger als die doppelte Menge an KOTBu bezogen auf die jeweilige Vorstufe hinzugefügt. [b] Der Umsatz wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Analyse verfolgt und durch Integration der basisliengetrennten Resonanzsignale von **2** bei  $\delta$  = 5.16 ppm und **3** bei  $\delta$  = 4.93/5.02 ppm bestimmt. [c] Das Diastereomerenverhältnis wurde gaschromatographisch unter Verwendung einer SE-54-Säule bestimmt.

[d] Die Erzeugung des katalytisch aktiven Carbenkomplexes war sehr empfindlich hinsichtlich der Temperatur während des Deprotonierungsschrittes; für eine erfolgreiche Reaktionsführung war es entscheidend, die Reaktionsmischung vor Substratzugabe 1 h bei Raumtemperatur zu halten. [e] 1:1-Mischung. IMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden; IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden; Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

[\*] H. F. T. Klare, Prof. Dr. M. Oestreich  
Organisch-Chemisches Institut  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 251-83-36501  
E-Mail: martin.oestreich@uni-muenster.de  
Homepage: [http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/research/oe-streich/oe\\_welcome.html](http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/research/oe-streich/oe_welcome.html)

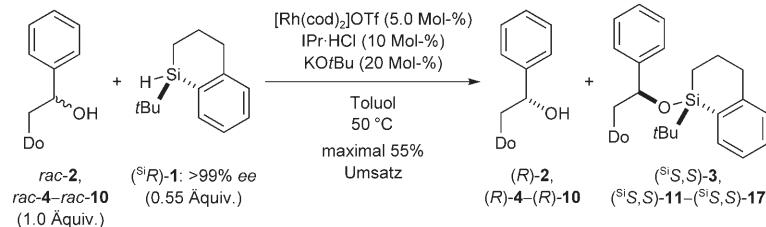
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Oe 249/4-1) und der Aventis Foundation (Karl-Winnacker-Stipendium für M.O., 2006–2008) gefördert. Wir danken Barbara Hildmann für ihre fachkundige experimentelle Unterstützung.

Um diese Rhodium-Ligand-Kombinationen zu testen (Tabelle 1), wählten wir die Reaktion des privilegierten<sup>[16]</sup> Silans **rac-1**<sup>[17]</sup> mit dem donorfunktionalisierten Alkohol **rac-2** aus, der sich bereits in unserer früheren Studie als gutes Substrat erwiesen hatte.<sup>[6]</sup> Da dieser Prozess von Natur aus diastereoselektiv ist, wird das Diastereomerenverhältnis des Silylathers **3** direkt mit dem Selektivitätsfaktor der dazugehörigen kinetischen Racematspaltung korrelieren; daher wurden diese Katalysatorsysteme mit racemischem Silan bewertet.

Unsere Untersuchung begann mit drei einzähnigen Phosphanliganden (Tabelle 1, Nr. 1–3), die nicht nur unreak-

tive (schwache Umsätze), sondern auch unselektive (schlechte Diastereomerenverhältnisse) Katalysatoren bildeten. Dennoch war ein Trend erkennbar: Mit zunehmendem sterischem Anspruch und wachsender  $\sigma$ -Donorstärke des Phosphan ( $t\text{Bu}_3\text{P} > \text{Mes}_3\text{P} > \text{Ph}_3\text{P}$ ) verbesserten sich beide Parameter. Folgerichtig wandten wir uns N-heterocyclischen Carbenliganden (hergestellt aus IMes-HCl und IPr-HCl) zu, die ausreichend reaktive Katalysatoren ergaben (Tabelle 1, Nr. 4 und 5). IPr-HCl führte gemäß gaschromatographischer Analyse mit perfekter Stereokontrolle zu **3** (d.r. > 99:1). Wurde einer der Carbenliganden durch ein Phosphan ersetzt, erhöhte sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichbleibend

**Tabelle 2:** Donoren in der kinetischen Racematspaltung donorfunktionalisierter sekundärer Alkohole.<sup>[a]</sup>

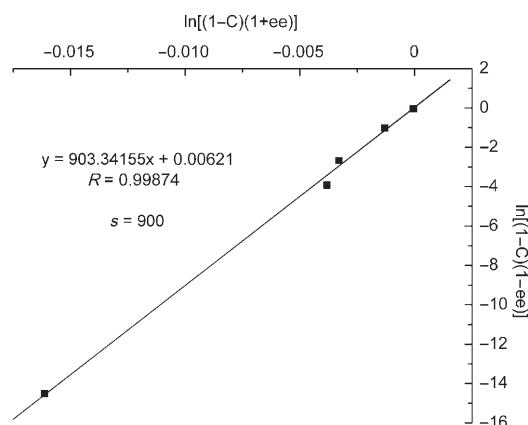


Nr.	rac. Alkohol	Donor	Silylather Ausb. [%] <sup>[b]</sup>	d.r. <sup>[c]</sup>	d.r. <sup>[c,d]</sup>	zurückgewonnener Alkohol Ausb. [%] <sup>[b]</sup>	ee [%] <sup>[e]</sup>	Umsatz [%] <sup>[f]</sup>	$s^{[g,h]}$		
1 <sup>[i]</sup>	<b>rac-2</b>		( $^{\text{Si}}\text{S},\text{S}$ )-3	— <sup>[j]</sup>	96:4	>99:1	( $\text{R}$ )-2	— <sup>[j]</sup>	>99	50.8 <sup>[k]</sup>	900
2	<b>rac-4</b>		( $^{\text{Si}}\text{S},\text{S}$ )-11	40	94:6	98:2	( $\text{R}$ )-4	38	98	52	>50
3	<b>rac-5</b>		( $^{\text{Si}}\text{S},\text{S}$ )-12	—	—	96:4	( $\text{R}$ )-5	—	—	—	—
4	<b>rac-6</b>		( $^{\text{Si}}\text{S},\text{S}$ )-13	46	94:6	97:3	( $\text{R}$ )-6	39	96	52	>50
5	<b>rac-7</b>		( $^{\text{Si}}\text{S},\text{S}$ )-14	47	95:5	96:4	( $\text{R}$ )-7	42	90	50	>50
6	<b>rac-8</b>		( $^{\text{Si}}\text{S},\text{S}$ )-15	50	94:6	98:2	( $\text{R}$ )-8	45	93	51	>50
7	<b>rac-9</b>		( $^{\text{Si}}\text{S},\text{S}$ )-16	46	97:3	98:2	( $\text{R}$ )-9	41	90	49	>50
8	<b>rac-10</b>		( $^{\text{Si}}\text{S},\text{S}$ )-17	48	95:5	97:3	( $\text{R}$ )-10	39	92	51	>50

[a] Soweit nicht abweichend vermerkt, wurden alle Reaktionen bei einer Substratkonzentration von 0.1 M in Toluol bei 50 °C in Gegenwart von  $[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{OTf}$  (5.0 Mol-%), IPr-HCl (10 Mol-%) und  $\text{KOtBu}$  (20 Mol-%) durchgeführt; Do = Donor. [b] Ausbeute an analytisch reinem Produkt nach Flashchromatographie an Kieselgel. [c] Das Diastereomerenverhältnis wurde anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohprodukte durch Integration der basisliniengetrennten Resonanzsignale der Diastereomere bestimmt. [d] Das Diastereomerenverhältnis in der racemischen Reaktionsreihe ist vom Umsatz unbeeinflusst. [e] Der Enantiomerenüberschuss wurde durch HPLC-Analyse unter Verwendung von Daicel-Chiralcel-Säulen (Basislinienn trennung des jeweiligen Enantiomerenpaares) bestimmt. [f] Der Umsatz wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse verfolgt und durch Integration der basisliniengetrennten Resonanzsignale bestimmt. [g] Der Selektivitätsfaktor wurde nach folgender Gleichung berechnet:<sup>[2,18]</sup>  $s = \ln[(1 - C)(1 - ee)] / \ln[(1 - C)(1 + ee)]$  mit  $ee = ee/100$  und  $C = \text{Umsatz}/100$ ; Schätzungen zufolge liegt  $s$  in fast allen Fällen zweifellos über 50. [h] Nicht korrigierter Selektivitätsfaktor.<sup>[20]</sup> [i] Letzter Datenpunkt in Abbildung 1. [j] Eine routinemäßige kinetische Racematspaltung mit Ausbeuten an isolierten Produkten findet sich in Tabelle 3, Nr. 1. [k] Der Umsatz wurde hier gaschromatographisch unter Verwendung einer SE-54-Säule mit Decan als internem Standard bestimmt.

hohem Niveau der Diastereoselektion (Tabelle 1, Nr. 6). Wir glauben, dass der Carbenligand am Rhodiumzentrum verbleibt, während das Phosphin durch schnelle Dissoziation die benötigte freie Stelle für die Koordination des Silans, eine schwache Wechselwirkung, bereitstellt.

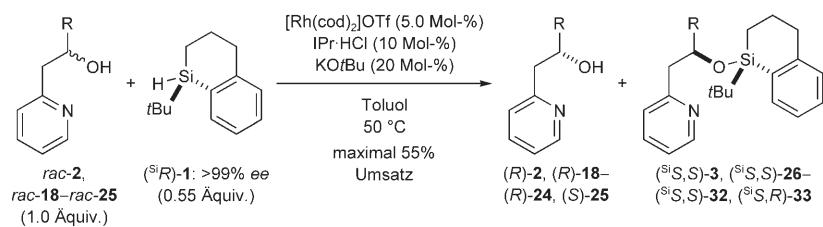
Mit diesem verhältnismäßig „anspruchslosen“ Katalysesystem und dem hoch enantiomerenangereicherten Silan (<sup>Si</sup>R)-1<sup>[17a]</sup> führten wir kinetische Racematspaltungen von N-donorhaltigen Alkoholen – *rac*-2 und *rac*-4 bis *rac*-10 – durch, die alle die erforderliche Anordnung der funktionellen Gruppen aufwiesen (Tabelle 2). An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Daten in Tabelle 2 durch die Diastereomerenverhältnisse der Silylether aus einer Versuchsreihe mit racemischem Silan ergänzt wurden (Reaktion mit *rac*-1, Spalte 7), da die Diastereoselektion dort unabhängig vom Umsatz ist. Dementsprechend ist der Selektivitätsfaktor *s* die entscheidende Kenngröße bei Verwendung des enantiomerenreinen Silans (Reaktion mit (<sup>Si</sup>R)-1, Spalte 12). Die Messgenauigkeit der verwendeten analytischen Methoden reicht allerdings nicht für die genaue Bestimmung<sup>[2,18]</sup> von *s* aus, sobald dessen Wert größer als 50 ist.<sup>[1,3]</sup> Daher ermittelten wir *s* exemplarisch für eine einzige Umsetzung (*rac*-2 → (R)-2, Tabelle 2, Nr. 1) durch lineare Regression (Abbildung 1); dazu wurde der Umsatz durch GC unter Verwendung eines internen Standards verfolgt und der Enantiomerenüberschuss des zurückgewonnenen, langsam reagierenden (R)-2 durch HPLC bestimmt. Die Steigung (= Selektivitätsfaktor) der erhaltenen Geraden ist näherungsweise 900.<sup>[19]</sup> Um diesen außergewöhnlichen Befund zu bekräftigen, bestimmten wir zudem den Enantiomerenüberschuss des schnell reagierenden Enantiomers (*S*-2) nach stereospezifischer reduktiver Spaltung<sup>[6,17]</sup> von diastereomerenangereichertem (<sup>Si</sup>S,S)-3 (d.r. ≈ 96:4 bei 51 % Umsatz). Umsetzung von (<sup>Si</sup>S,S)-3 mit Diisobutylaluminiumhydrid ergab (*S*-2) in quantitativer Ausbeute und in 93 % ee zusammen mit zurückgewonnenem (<sup>Si</sup>R)-1 (> 99 % ee).<sup>[1a,2]</sup>



**Abbildung 1.** Bestimmung des Selektivitätsfaktors durch lineare Regression auf der Basis von zurückgewonnenem (R)-2 (C = Umsatz/100, ee = ee/100, s = 900).

Der Erfolg mit dem 2-Pyridyldonorliganden veranlasste uns, die verwandten Hetarene *rac*-4 bis *rac*-10 einzusetzen (Tabelle 2).<sup>[22]</sup> Die Hetarene *rac*-4 bis *rac*-7 mit je zwei Stickstoffdonoren ergaben ausnahmslos hohe Diastereomerenverhältnisse (d.r. = 96:4) bei Einsatz des racemischen Silans und exzellente Selektivitätsfaktoren (*s* > 50) bei Verwendung des enantiomerenreinen Silans (Tabelle 2, Nr. 2–5); interessanterweise wollte die dehydrierende Kupplung des 4-Pyrimidyldonors anders als die des 2-Pyrimidyldonors nicht mit ausreichendem Umsatz gelingen (Tabelle 2, Nr. 3/5). Ein zusätzlicher Substituent in Nachbarschaft des Donors wurde toleriert: *rac*-8 mit einer präparativ nützlichen 6-Methyl-2-pyridyleinheit<sup>[23]</sup> reagierte hocheffizient (Tabelle 2, Nr. 6). Analog wurden die 1-isochinolinyl- sowie 2-chinolinylfunktionalisierten Alkohole *rac*-9 bzw. *rac*-10 mit beachtlicher Selektivität kinetisch aufgelöst (Tabelle 2, Nr. 7 und 8).

**Tabelle 3:** Substituenten in der kinetischen Racematspaltung donorfunktionalisierter sekundärer Alkohole.<sup>[a]</sup>



Nr.	rac. Alkohol	R	Silylether			zurückgewonnener Alkohol			Umsatz [%] <sup>[f]</sup>	<i>s</i> <sup>[g]</sup>
			Ausb. [%] <sup>[b]</sup>	d.r. <sup>[c]</sup>	d.r. <sup>[c,d]</sup>	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>	ee [%] <sup>[e]</sup>			
1	<i>rac</i> -2	Ph	( <sup>Si</sup> S,S)-3	50	95:5	99:1	( <i>R</i> )-2	45	> 99	52
2	<i>rac</i> -18	1-Naphthyl	( <sup>Si</sup> S,S)-26	48	96:4	96:4	( <i>R</i> )-18	45	93	50
3	<i>rac</i> -19	2-Naphthyl	( <sup>Si</sup> S,S)-27	53	91:9	97:3	( <i>R</i> )-19	41	> 99	54
4	<i>rac</i> -20	2-Anisyl	( <sup>Si</sup> S,S)-28	52	93:7	97:3	( <i>R</i> )-20	41	> 99	54
5	<i>rac</i> -21	3-Anisyl	( <sup>Si</sup> S,S)-29	50	93:7	98:2	( <i>R</i> )-21	42	98	53
6	<i>rac</i> -22	4-Anisyl	( <sup>Si</sup> S,S)-30	52	91:9	98:2	( <i>R</i> )-22	44	> 99	54
7	<i>rac</i> -23	4-Nitrophenyl	( <sup>Si</sup> S,S)-31	–	–	98:2	( <i>R</i> )-23	–	–	–
8	<i>rac</i> -24	2-Chlorphenyl	( <sup>Si</sup> S,S)-32	41	92:8	96:4	( <i>R</i> )-24	34	–	48
9	<i>rac</i> -25	Me	( <sup>Si</sup> S,R)-33	51	85:15	90:10	( <i>S</i> )-25	41	90	54

Fußnoten [a]–[g] siehe Tabelle 2.

Der Variation des Stickstoffdonors folgte die systematische Änderung der sterischen und elektronischen Eigenchaften des an das hydroxylierte Kohlenstoffatom gebundenen Substituenten R (Tabelle 3). Die naphthylsubstituierten Alkohole **rac-18** und **rac-19** ergaben ähnliche Ergebnisse wie das Modellsystem **rac-2** (Tabelle 3, Nr. 1–3). Die elektronenreichen, anisylsubstituierten Substrate **rac-20** bis **rac-22** reagierten erwartungsgemäß (Tabelle 3, Nr. 4–6). Dagegen hemmte eine Nitrogruppe am Aren die Reaktion insofern, als dass der für eine Racematspaltung benötigte Umsatz nicht erreicht wurde; das Diastereomerenverhältnis bei der Si-O-Kupplung von **rac-23** war allerdings unverändert hoch (Tabelle 3, Nr. 7). Alkohol **rac-24** mit einem *ortho*-Chlorsubstituenten neigte bei verlängerter Reaktionszeit zur Racemisierung (Tabelle 3, Nr. 8). Bei den kinetischen Racematspaltungen der arensubstituierten Alkohole wurde  $s > 50$  erreicht. Zum Vergleich setzten wir den methylsubstituierten Alkohol **rac-25** im Standardverfahren um. Zwar war diese Reaktion weniger effizient, es wurde jedoch ein guter Enantiomerenüberschuss von 90 % bei einem Umsatz von 54 % ( $s = 20$ ) erreicht (Tabelle 3, Nr. 9).

Wir haben eine rhodiumkatalysierte dehydrierende Si-O-Kupplung unter Verwendung eines chiralen Silans entwickelt, die mit bemerkenswerter Diastereoselektivität abläuft. Ihre Anwendung auf die kinetische Racematspaltung N-donorfunktionalisierter Alkohole ergab ungewöhnlich hohe Selektivitätsfaktoren ( $s = 900/s > 50$ ). Im Unterschied zu der von uns zuvor beschriebenen Cu-H-Katalyse könnte dieser Prozess auch die Racemisierung des langsam reagierenden Alkohols<sup>[11]</sup> vor dessen Si-O-Kupplung ermöglichen. Die Entwicklung einer verwandten, dynamisch kinetischen Racematspaltung auf dieser Grundlage wird derzeit untersucht.

Eingegangen am 21. August 2007,  
veränderte Fassung am 24. September 2007  
Online veröffentlicht am 7. November 2007

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse · Dehydrierungen · Kinetische Racematspaltung · Rhodium · Silicium

- [1] a) Eine Zusammenfassung bietet: E. Vedejs, M. Jure, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4040–4069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3974–4001; b) kurze Übersicht zu kinetischen Racematspaltungen von Alkoholen: P. Somfai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2849–2851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2731–2733.
- [2] H. B. Kagan, J. C. Fiaud in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 18 (Hrsg.: E. L. Eliel, S. H. Wilen), Wiley, New York, **1988**, S. 249–330.
- [3] E. Vedejs, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4166–4173.
- [4] Matsumura et al. berichteten über sehr hohe Zahlenwerte für die katalysatorkontrollierte Kupfer(II)-katalysierte kinetische

Racematspaltung von 1,2-Diolen ( $s > 645$ );<sup>[7]</sup> diese wurden allerdings nicht weiter auf ihre Richtigkeit durch sorgfältige Bestimmung des Enantiomerenüberschusses des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials und des Umsatzes geprüft: Y. Matsumura, T. Maki, S. Murakami, O. Onomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2052–2053.

- [5] M. Oestreich, *Synlett* **2007**, 1629–1643.
- [6] S. Rendler, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7793–7797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7620–7624.
- [7] Kinetische Racematspaltung von Pyridylalkoholen ( $s = 125$ ): C. Mazet, S. Roseblade, V. Köhler, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1879–1882.
- [8] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 504–510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 498–504.
- [9] a) C. Lorenz, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1267–1269; b) D. R. Schmidt, S. J. O'Malley, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1190–1191.
- [10] a) T. Isobe, K. Fukuda, Y. Araki, T. Ishikawa, *Chem. Commun.* **2001**, 243–244; b) Y. Zhao, J. Rodrigo, A. H. Hoveyda, M. L. Snapper, *Nature* **2006**, *443*, 67–70.
- [11] J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237–248.
- [12] a) O. Pamies, J.-E. Bäckvall, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3247–3261; b) R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1221–1222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1173–1174.
- [13] a) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 38–39; b) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4469–4472; c) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, 135–144; d) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 337–346.
- [14] H. F. T. Klare, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2007**.
- [15] Von 1:2 abweichende Rhodium/Ligand-Verhältnisse (1:1, 1:3 und 1:4) ergaben keinen Umsatz.<sup>[14]</sup>
- [16] a) M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 30–37; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 9.
- [17] a) S. Rendler, G. Auer, M. Keller, M. Oestreich, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1171–1182; b) M. Oestreich, G. Auer, M. Keller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 184–195; c) M. Oestreich, U. K. Schmid, G. Auer, M. Keller, *Synthesis* **2003**, 2725–2739.
- [18] J. M. Goodman, A.-K. Köhler, S. C. M. Alderton, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8715–8718.
- [19] Da wir bei unserer kinetischen Racematspaltung ein nicht enantiomerenreines Reagens (< 100 % ee) verwenden,<sup>[20,21]</sup> müsste  $s$  normalerweise gemäß der von Ismagilov eingeführten mathematischen Formel korrigiert werden.<sup>[20]</sup> Wegen des hohen Zahlenwertes für  $s$  bei der Racematspaltung von **rac-2** (99.7 % ee für (*SiR*)-**1**) verzichteten wir allerdings darauf.
- [20] R. F. Ismagilov, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3772–3774.
- [21] T. O. Luukas, C. Girard, D. R. Fenwick, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9299–9306.
- [22] Verschiedene Donoren wurden auch bei unserer Cu-H-katalysierten Si-O-Kupplung untersucht: O. Plefka, Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2006**.
- [23] Dieser Baustein dient als eine Vorstufe für 1,5-Dicarbonylverbindungen („Pyridinroute“): S. Danishefsky, A. Zimmer, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 4059–4064.