

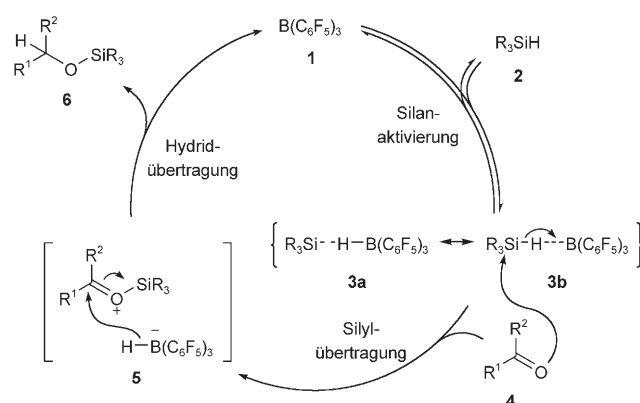
Schlüssiger Nachweis eines S_N2 -Si-Mechanismus in der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen: Einsichten in die verwandte Hydrierung**

Sebastian Rendler und Martin Oestreich*

Das genaue mechanistische Verständnis chemischer Reaktionen ist eine vordringliche Aufgabe in der Synthesechemie, ermöglicht es doch den gezielten Entwurf verbesserter oder gar neuer Prozesse. Ein Beispiel sind übergangsmetallfreie Reduktionen von $C=X$ -Bindungen ($X=O$ und NR), die durch borbasierte Lewis-Säuren katalysiert werden.^[1] Die Aufklärung ihres Reaktionsmechanismus vermag später einen Zugang zu bislang unbekannten enantioselektiven Varianten zu eröffnen. In diesem Zusammenhang ist das käufliche Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**)^[2] als ein herausragender Katalysator für sowohl Hydrosilylierung als auch Hydrierung zu nennen.^[3] In einer Reihe richtungweisender Arbeiten hatten Piers et al. eine Reaktionsvorschrift ausgearbeitet, die auf der Verwendung von Triorganosilanen als stöchiometrischen Reduktionsmitteln beruht.^[4] Stephan et al. berichteten überdies, dass auch Diwasserstoff, eindeutig das erstrebenswerteste Reduktionsmittel, eine reibungslose Umsetzung in $C=NR$ - und $C\equiv N$ -Reduktionen gewährleistet.^[5,6] Bei diesem Ansatz ist eine unkonventionelle $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Diwasserstoffaktivierung beteiligt.^[5] Die direkte Untersuchung dieser Diwasserstoffaktivierung^[8] ist allerdings äußerst anspruchsvoll.^[9,10] Die Untersuchung der eng verwandten Silanaktivierung^[11,12] kann daher für die Beschreibung der elementaren mechanistischen Prinzipien beider Prozesse hilfreich sein.^[13] Hier berichten wir über eine einfache und dennoch schlüssige Untersuchung des Übergangszustandes in der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Hydrosilylierung des prochiralen Acetophenons unter Zuhilfenahme eines Silans mit stereogenem Siliciumzentrum^[14] als stereochemischer Sonde.^[15,16] Im Anschluss schildern wir, welche Einsichten sich daraus für die verwandte Hydrierung gewinnen lassen.

Auf der Grundlage umfassender experimenteller Daten schlugen Piers et al. scheinbar wider alle chemische Intuition

einen dreistufigen Mechanismus für die Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen vor (Schema 1).^[4a,b] Die Katalyse beginnt mit der Aktivierung des Silans **2** durch die starke Lewis-



Schema 1. Der Piers-Mechanismus der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen.

Säure **1** über die reversible Koordination an die hydridische Si-H-Bindung (**1**→**3**). Beide Resonanzstrukturen **3a** und **3b** der so gebildeten Zwischenstufe verdeutlichen die Fähigkeit von **1**, im nachfolgenden Schritt ein Hydridion vom Siliciumatom zu abstrahieren. Die Übertragung der Silylgruppe auf das Lewis-basische Carbonylsauerstoffatom von **4** erzeugt somit das Ionenpaar **5** (**3**→**5**).

Das Ausbleiben jedweder Kreuzungsprodukte bei Verwendung zweier unterschiedlich massenmarkierter Silane lässt auf das Vorliegen eines nicht solvensgetrennten Ionenpaares schließen,^[4b] das einer schnellen Hydridübertragung vom Borhydrid auf das elektrophile Kohlenstoffatom des Silylcarboxoniumions unterliegt, wobei **6** und der ursprüngliche Katalysator **1** freigesetzt werden (**5**→**1**). Das Schicksal der Zwischenstufe **3** war hingegen unklar; vorgeschlagen wurde eine konzertierte S_N2 -Verdrängung eines borkoordinierten Hydridions am Siliciumatom (S_N2 -Si^[18,19]) durch das Carbonylsauerstoffatom von **4**. Ein weiteres verblüffendes Mosaiksteinchen zum Verständnis des Mechanismus ist die Beobachtung, dass eine Mischung deuterierter und nicht deuterierter Silane **2** in Abwesenheit von Lewis-Basen rasch H und D austauscht.^[4b]

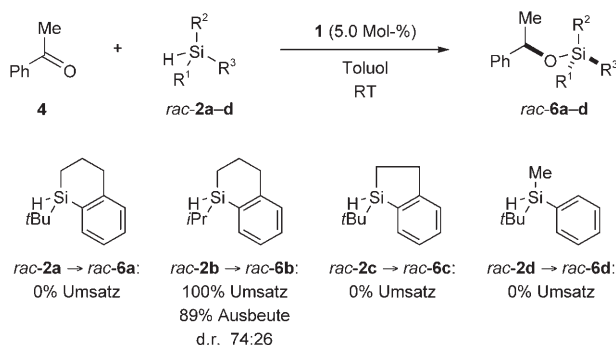
Die Erfolge bei der Verwendung von Siliciumstereozentren als stereochemischen Sonden^[15,20] ermutigten uns, die Beschaffenheit und Folgeaktion der Zwischenstufe **3** mit unseren zuvor entwickelten, asymmetrisch substituierten Si-

[*] Dr. S. Rendler, 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/oestreich/oe_welcome.html

[**] Wir danken Marion Emmert (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerhard Erker, Münster) für die Bereitstellung von $B(C_6F_5)_3$. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Aventis Foundation (Karl-Winnacker-Stipendium für M.O., 2006–2008) gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200801675> zu finden.

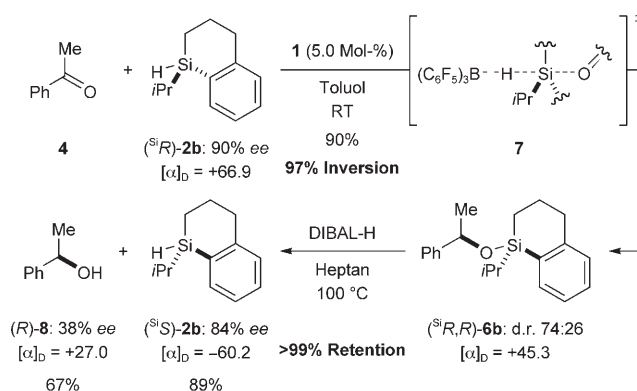
lanen zu untersuchen.^[14] Um ein hinreichend reaktives chirales Silan zu identifizieren, überprüften wir zunächst die Silane *rac*-**2a–d** auf ihre Eignung für die Hydrosilylierung von Acetophenon (**4**) in Gegenwart katalytischer Mengen (5.0 Mol-%) des Katalysators **1** (**4**→*rac*-**6**, Schema 2). Alle



Schema 2. Untersuchung geeigneter chiraler Sonden.

*t*Bu-substituierten Silane – cyclisches *rac*-**2a**,^[21a] cyclisches und gespanntes *rac*-**2c**^[21b] sowie acyclisches *rac*-**2d**^[21c] – erwiesen sich als völlig unreaktiv. Dagegen lieferte cyclisches *rac*-**2b**^[15b] mit einer *i*Pr-Gruppe das gewünschte Reaktionsprodukt *rac*-**6b** in guter Ausbeute an isoliertem Produkt und mit bemerkenswerter Diastereokontrolle (siehe unten). Dieser ausgeprägte Reaktivitätsunterschied bei der angenommenen S_N2 -Si-Substitution mag durch die sterische Entlastung beim Wechsel vom *t*Bu-substituierten *rac*-**2a** zum *i*Pr-substituierten *rac*-**2b** bedingt sein. Dieses Argument ist letztlich nicht beweiskräftig, denn Reed et al. konnten zeigen, dass *i*Pr-substituierte Silane wegen stabilisierender α -C-H-Hyperkonjugation verstärkt zur Bildung von Silyliumion-Zwischenstufen neigen,^[22] was wiederum eher einen S_N1 -Si-Mechanismus begünstigt.

Mit dem klassischen Versuch einer Walden-Umkehr am Siliciumatom^[18] könnte ein freies Silyliumion als Zwischenstufe^[23] zweifelsfrei ausgeschlossen werden. Dafür bedurfte es der Wiederholung der Reduktion mit dem enantiomerenangereicherten Silan (*^{Si}R*)-**2b** [**4**→(*^{Si}R,R*)-**6b**, Schema 3].^[24] Das prochirale Keton **4** wurde diesen Überlegungen gemäß mit (*^{Si}R*)-**2b** (90 % *ee*) in Gegenwart katalytischer Mengen an $B(C_6F_5)_3$ umgesetzt, was optisch aktives (*^{Si}R,R*)-**6b** als Diastereomerenmischung ergab (d.r. 74:26). Nach racemisierungsfreier reduktiver Spaltung von (*^{Si}R,R*)-**6b** mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) unter Standardreaktionsbedingungen^[21a,25] wurde das Silan (*^{Si}S*)-**2b** mit entgegengesetzter Absolutkonfiguration zur Ausgangsverbindung in hoher chemischer Ausbeute erhalten [(*^{Si}R,R*)-**6b**→(*^{Si}S*)-**2b**]. In Anbetracht von 90 % *ee* für (*^{Si}R*)-**2b** und 84 % *ee* für (*^{Si}S*)-**2b** ist die Inversion am Siliciumatom praktisch vollständig (97 % Inversion und vernachlässigbare 3 % Racemisierung). Die Absolutkonfigurationen wurden allesamt durch HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase sowie durch die Vorzeichen des Drehwertes eindeutig zugewiesen. Die relative Konfiguration von (*^{Si}R,R*)-**6b** wurde von der Konfiguration des isolierten Alkohols (*R*)-**8** (38 % *ee*) abgeleitet.



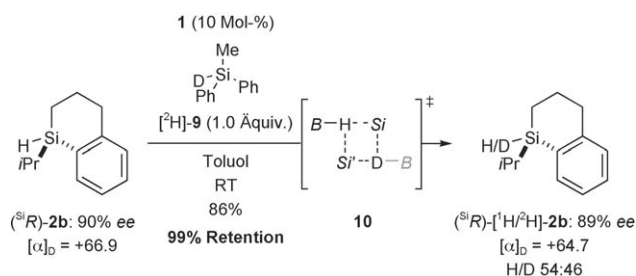
Schema 3. Zweistufige stereochemische Analyse: ein Inversions-Retentions-Reaktionsweg.

Dieser Befund stützt klar einen konzertierten S_N2 -Si-Mechanismus für den Reduktionsschritt. Spontane heterolytische Dissoziation der Zwischenstufe **3** (Schema 1) zöge die Freisetzung eines freien (oder toluolstabilisierten^[26]) achiralen Silyliumions und damit die Bildung racemischen Materials nach sich. Der nucleophile Angriff am Siliciumatom durch das Lewis-basische Carbonylsauerstoffatom von **4** muss also zwangsläufig *anti* zur quasi linearen B-H-Si-Anordnung^[4b,27] über den Übergangszustand **7** verlaufen (Schema 3). **7** sollte als Übergangszustand betrachtet werden, da jegliche Lebensdauer auf der Reaktionszeitskala aller Wahrscheinlichkeit nach eine Racemisierung durch Pseudorotation mit sich brächte; für hypervalente cyclische Siliciumzwischenstufen wurde dies eingehend beschrieben.^[28]

Der Ursprung der Diastereokontrolle geht bemerkenswerterweise auf die Ein-Punkt-Anbindung des stereogenen Siliciumatoms zurück, das vom Lewis-basischen Carbonylsauerstoffatom koordiniert ist (**5**, Schema 1). Piers et al. hatten bereits belegt, dass es das Borhydrid und nicht ein weiteres Silanmolekül ist, das hier als Reduktionsmittel wirkt.^[4b] Somit liegt hier der Fall eines Chiralitätstransfers von Silicium auf Kohlenstoff vor,^[29] der einem „Ein-Silicium-“ und nicht einem „Zwei-Silicium-Zyklus“ gehorcht.^[15]

Ein zusätzliches Kontrollexperiment sollte die Beteiligung freier Silyliumionen endgültig ausschließen. Eine äquimolare Mischung des enantiomerenangereicherten Silans (*^{Si}R*)-**2b** (90 % *ee*) und des deuteriummarkierten achiralen Silans [2H]-**9** wurde dem Borankatalysator **1** unter Ausschluss einer Lewis-Base ausgesetzt (Schema 4).^[30]

Die massenspektrometrische Analyse der Isotopenverteilung zeigte eine vollständige Gleichgewichtseinstellung innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur: (*^{Si}R*)-[$^1H/^2H$]-**2b** (89 % *ee*, H/D 54:46) und [2H]-**9** (H/D 50:50). Die Erhaltung der stereochemischen Integrität in isoliertem (*^{Si}R*)-[$^1H/^2H$]-**2b** schloss 1) einen Mechanismus über (achirale) Silyliumionen als Zwischenstufen und 2) eine S_N2 -Si-Substitution an aktiviertem **3** mit einem Silan als angreifendem Nucleophil aus, denn beide führen gleichermaßen zu Racemisierung. Eine σ -Bindungsmetathese über einen cyclischen Vier-Zentren-Übergangszustand ist daher ein sinnvoller Vorschlag; von verwandten übergangsmetallkatalysierten Prozessen ist bekannt, dass sie unter Erhaltung der Konfi-



Schema 4. Racemisierungsfreie Austauschreaktion in Abwesenheit einer Lewis-Base: Unvereinbarkeit mit dem Auftreten freier Silyliumionen [$B = B(C_6F_5)_3$; Si oder $Si' = R_3Si$].

guration am Siliciumatom ablaufen.^[14,15,31] Der Übergangszustand **10** (Schema 4) bestehend aus zwei boranaktivierten Silanen erfüllt diese stereochemischen Voraussetzungen; ein Komplex des Typs **3** (Schema 1) mag ebenfalls ausreichend reaktiv sein, um mit einem freien Silan direkt eine solche σ -Bindungsmetathese einzugehen.

Die so gewonnenen Einblicke in die $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Hydrosilylierung lassen nun in einem gewissen Maße Rückschlüsse auf die eng verwandte Hydrierung zu.^[10] Die Betrachtung der Bindungsenergien von R_3Si-H (90 kcal mol⁻¹^[32]) und $H-H$ (108 kcal mol⁻¹^[8]) bekräftigt, dass die $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte heterolytische Dissoziation von H_2 unter Bildung des Kontaktionenpaares „ $H^+[HB(C_6F_5)_3]^-$ “ in Abwesenheit einer Lewis-Base ein ungünstiger Vorgang sein muss; das gleiche gilt für R_3Si-H . Ein S_N2 -Prozess am Wasserstoffatom mag jedoch einem S_N2 -Prozess am Siliciumatom ähnlich sein:^[10] η^1 -(End-on)-Koordination^[27] von $B(C_6F_5)_3$ an Diwasserstoff könnte die $H-H$ -Bindung für einen nucleophilen Angriff eines Lewis-basischen Substrats aktivieren. In der Folge bildet sich ein enges Kontaktionenpaar aus Iminium (mit Iminen als Substraten^[5]) und Borhydrid. Die Freisetzung des Amins im Anschluss an die Hydridübertragung komplettiert dann den Katalysezyklus.

Das verfeinerte mechanistische Bild der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Hydrosilylierung macht Hoffnung auf katalytisch asymmetrische Varianten. Es scheint, als ob deren Effizienz stark von der asymmetrischen Induktion eines chiralen, nicht racemischen Borans abhängen wird.^[3,33] Der grundsätzliche Beweis dafür wurde jüngst erbracht, was weitere Forschungsaktivitäten in diesem Bereich anregen dürfte.^[5b]

Unsere mechanistische Untersuchung, die das Auftreten eines S_N2 -Si-Übergangszustandes im $Si \rightarrow B$ -Hydridübertragungsschritt belegt, gründet sich auf eine einfache Walden-Umkehr mithilfe eines Silans mit siliciumzentrierter Chiralität als stereochemischer Sonde. Die Anwendung dieser Methode auf Systeme, die andere Lewis-Basen (z.B. Phosphane^[9]) enthalten, oder auf die kürzlich von Stephan et al. eingeführten H_2 -spaltenden Moleküle^[6,7,34] eröffnet interessante Perspektiven.

Eingegangen am 9. April 2008

Online veröffentlicht am 9. Juli 2008

Stichwörter: Hydrosilylierungen · Lewis-Säuren · Nucleophile Substitutionen · Reaktionsmechanismen · Silicium

- [1] A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 38–42; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38–41.
- [2] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.
- [3] a) G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883–1890; b) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *52*, 1–76; c) W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345–354.
- [4] a) D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441; b) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098; c) J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3921–3923.
- [5] a) P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703; b) D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130–2131.
- [6] Metallfreie Hydrierung von Iminen und Nitrilen mit dem Stephan-Katalysator^[7] ($R_2PC_6F_4B(C_6F_5)_2$ -Systeme; $R = 2,4,6\text{-Me}_3C_6H_2$ oder tBu): P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8196–8199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050–8053.
- [7] Schlüsselarbeit: G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [8] a) G. J. Kubas, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 6901–6907; b) J. W. Tye, M. B. Hall in *Activation of Small Molecules* (Hrsg.: W. B. Tolman), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 126–158.
- [9] Versuche, $B(C_6F_5)_3$ -Diwasserstoff-Addukte spektroskopisch nachzuweisen, blieben bislang ergebnislos: G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [10] Quantenchemische Untersuchung mit plausiblen Mechanismus: T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469–2472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435–2438.
- [11] M. S. Eisen in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **2001**, S. 2037–2128.
- [12] S. Rendler, M. Oestreich in *Modern Reduction Methods* (Hrsg.: P. G. Andersson, I. J. Munslow), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 183–207.
- [13] Ein derartiger Zusammenhang wird auch für Cu-H-katalysierte Reduktionen angenommen: a) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 504–510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 498–504; b) B. H. Lipshutz in *Modern Organocopper Chemistry* (Hrsg.: N. Krause), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 167–187; c) J. M. Stryker, W. S. Mahoney, J. F. Daeuble, D. M. Bestrensky in *Catalysis of Organic Reactions* (Hrsg.: W. E. Pascoe), Marcel Dekker, New York, **1992**, S. 29–44.
- [14] M. Oestreich, *Synlett* **2007**, 1629–1649.
- [15] a) M. Oestreich, S. Rendler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1688–1691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1661–1664; b) S. Rendler, M. Oestreich, C. P. Butts, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 502–503.
- [16] In einer jüngst erschienenen Arbeit zur vermutlich mechanistisch verwandten dehydrierenden Alkoholsilylierung^[17] wurde über eine nicht beweiskräftige Beobachtung – beträchtliche Racemisierung eines siliciumstereogenen Silans – bei der entsprechenden Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen berichtet: S. Shinke, T. Tsuchimoto, Y. Kawakami, *Silicon Chem.* **2007**, *3*, 243–249.
- [17] J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887–4892.
- [18] a) L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism, and Silicon*, McGraw-Hill, New York, **1965**; b) L. H. Sommer, *Intra-Sci. Chem. Rep.* **1973**, *7*, 1–44; c) R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 15 (Hrsg.: E. L. Eliel), Wiley, New York, **1984**, S. 355–374.
- [19] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2201–2207.

- [20] Ausgewählte Beispiele: a) A. G. Brook, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 77–84; b) V. Bagheri, M. P. Doyle, J. Taunton, E. E. Claxton, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6158–6159; c) M. P. Doyle, K. G. High, V. Bagheri, R. J. Pieters, P. J. Lewis, M. M. Pearson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6082–6086; d) K. Tomooka, A. Nakazaki, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 408–409; e) A. Nakazaki, T. Nakai, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2293–2296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2235–2238.
- [21] a) S. Rendler, G. Auer, M. Keller, M. Oestreich, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1171–1182; b) S. Rendler, O. Plefka, B. Karatas, G. Auer, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, unveröffentlichte Ergebnisse; c) G. L. Larson, E. Torres, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 19–27.
- [22] Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 3933–3941.
- [23] Wichtige Arbeiten zu dieser Debatte: a) R. J. P. Corriu, M. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, 1–28; b) J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1191–1201; c) J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389–391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 400–401; d) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332; e) K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825–827; f) P. P. Gaspar, *Science* **2002**, *297*, 785–786; g) T. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 155–216.
- [24] Frühe Diskussion zu Silyliumzwischenstufen und Asymmetrie am Siliciumatom: a) J. D. Austin, C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2279–2280; b) L. H. Sommer, D. L. Bauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7076–7078.
- [25] Stereospezifität der Reduktion mit DIBAL-H ist gesichert: M. Oestreich, G. Auer, M. Keller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 184–195.
- [26] G. A. Olah, G. Rasul, X.-Y. Li, H. A. Buchholz, G. Sanford, G. K. S. Prakash, *Science* **1994**, *263*, 983–984.
- [27] η^1 -Silankomplex eines Übergangsmetalls: J. Yang, P. S. White, C. K. Schauer, M. Brookhart, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4209–4211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4141–4143.
- [28] a) E. P. A. Couzijn, M. Schakel, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3522–3524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3440–3442; b) E. P. A. Couzijn, A. W. Ehlers, M. Schakel, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13634–13639.
- [29] M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 30–37.
- [30] Behandlung von (^SR)-**2b** (90% *ee*) mit **1** in Toluol führte ebenfalls nicht zu einer Racemisierung. Details finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [31] S. Rendler, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7793–7797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7620–7624.
- [32] J. Y. Corey in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 1–56.
- [33] K. Ishihara, H. Yamamoto, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 527–538.
- [34] a) G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407–3414; b) P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074.