

Titan-Binolat-katalysierte Aminolyse von *meso*-Aziridinen – ein hohenantioselektiver und direkter Zugang zu 1,2-Diaminen**

Saravanan Peruncheralathan, Henrik Teller und Christoph Schneider*

Professor Hans-Ulrich Reißig zum 60. Geburtstag gewidmet

Die asymmetrische Ringöffnung von *meso*-Aziridinen ist erst in den letzten Jahren in den Blickpunkt des Interesses gerückt und bietet einen eleganten und direkten synthetischen Zugang zu chiralen α -funktionalisierten Aminen.^[1] Durch Arbeiten der Gruppen um Jacobsen,^[2] Shibasaki,^[3] Antilla^[4] und kürzlich RajanBabu^[5] konnten sowohl metallbasierte als auch organokatalytische Verfahren entwickelt werden, die 1,2-Azidoamine und 1,2-Cyanoamine in hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten zugänglich machen – wertvolle synthetische Vorstufen für optisch reine 1,2-Diamine bzw. β -Aminosäuren. Als Nucleophile wurden Trimethylsilylazid bzw. Trimethylsilylcyanid eingesetzt, andere Nucleophile konnten bislang noch nicht mit guter Selektivität verwendet werden. So gelingt die direkte Aminolyse von *meso*-Aziridinen gegenwärtig nur in 50–84 % ee mithilfe eines chiralen Niob-Katalysators.^[6] Auch ein kürzlich beschriebener chiraler Titan-Katalysator konnte die Selektivität der Ringöffnung mit Anilinen nur für ein Aziridin auf >90 % ee steigern, während andere Substrate mit lediglich 60–76 % ee umgesetzt wurden.^[7] Ebenso verlaufen phasentransfer- oder organokatalytische Thiol-Additionen nur mit moderaten Selektivitäten.^[8] Darüber hinaus kranken alle beschriebenen Verfahren an der aufwändigen Synthese der chiralen Liganden und Katalysatoren und erfordern den Einsatz teurer Reagentien und teilweise auch spezieller Arbeitstechniken (Handschuhbox, Spritzenpumpentechnik).^[5,7]

Ausgehend von unseren Arbeiten zur enantioselektiven Ringöffnung von *meso*-Epoxiden mithilfe chiraler Scandium- und Indium-Bipyridin-Komplexe^[9] untersuchten wir auch die analogen Reaktionen an den verwandten Aziridinen mit verschiedenen Nucleophilen und konnten z.B. 1,2-Diamine und 1,2-Aminosulfide unter Katalyse von lediglich 1 Mol-% $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ bzw. InCl_3 in sehr guten Ausbeuten erhalten.^[10] Alle Versuche jedoch, diese Reaktionen durch Einsatz chiraler Liganden enantioselektiv zu gestalten, blieben erfolglos.

Wir berichten nun, dass ein aus den kommerziell erhältlichen und wohlfreien Komponenten $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ oder $\text{Ti}(\text{O}t\text{Bu})_4$ und (*R*)-Binol [(*R*)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl] *in situ* hergestellter chiraler Katalysator die Ringöffnung von *meso*-Aziridinen mit Anilinen hohenantioselektiv steuert und 1,2-Diamine direkt in sehr guten Ausbeuten und bis zu 99 % ee liefert. An der Modellreaktion des 7-Phenyl-7-aza-bicyclo[4.1.0]heptan (**1a**) mit Anilin (**2a**) wurden die Reaktionsbedingungen optimiert (Tabelle 1). Während $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen.^[a]

	1a	2a	3a			
Nr. ^[a]	M(OR) ₄	M(OR) ₄ / R-Binol	T [°C]	t [h]	Ausb. [%] ^[b]	ee [%] ^[c]
1 ^[d]	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$	–	20	12	13	–
2	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$	1:1	20	0.5	83	48
3	$\text{Zr}(\text{O}i\text{Pr})_4$	1:1	20	12	76	12
4	$\text{Zr}(\text{O}t\text{Bu})_4$	1:1	20	12	95	28
5	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$	1:1	0	1	85	61
6	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$	1:1	–40	14	51	79
7	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$	1:2	0	0.5	81	69
8	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$	1:2	–20	1	88	80
9	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$	1:2	–40	5	81	97
10	$\text{Ti}(\text{O}t\text{Bu})_4$	1:2	–40	5	92	98
11	$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	1:2	–40	5	91	87

[a] Reaktionsbedingungen: **1a** (1 Äquiv.), **2a** (1.1 Äquiv.), M(OR)₄ (10 Mol-%), R-Binol (11 oder 22 Mol-%), 0.25 M in CH_2Cl_2 . [b] Ausbeute der isolierten Produkte. [c] Durch HPLC an chiralen stationären Phasen bestimmt (siehe Hintergrundinformationen). [d] Ohne (*R*)-Binol als chirale Liganden. (*R*)-Binol = (*R*)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl.

allein nur eine geringe katalytische Aktivität zeigte (Tabelle 1, Eintrag 1), führte die Reaktion mit einem aus äquimolaren Mengen $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ und (*R*)-Binol *in situ* gebildeten chiralen Katalysator (10 Mol-%) in CH_2Cl_2 bereits innerhalb von 30 min bei Raumtemperatur zum vollständigen Umsatz und lieferte das 1,2-Diamin **3a** in 83 % Ausbeute und 48 % ee (Tabelle 1, Eintrag 2). Zirconium-Binolat-Komplexe hingegen zeigten eine geringere katalytische Aktivität und lieferten **3a** auch in geringeren ee-Werten (Tabelle 1, Einträge 3 und 4).

Durch Temperaturabsenkung konnte die Enantioselektivität der Reaktion weiter gesteigert werden, allerdings auf Kosten des Umsatzes (Tabelle 1, Einträge 5 und 6). Der Schlüssel zum Erfolg lag letztlich in einer sehr sorgfältig op-

[*] Dr. S. Peruncheralathan, H. Teller, Prof. Dr. C. Schneider
Institut für Organische Chemie, Universität Leipzig
Johannisallee 29, 4103 Leipzig (Deutschland)
Fax: (+49) 341-973-6599
E-Mail: schneider@chemie.uni-leipzig.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die Alexander von Humboldt-Stiftung (Forschungsstipendium für S.P.) und die Universität Leipzig finanziell unterstützt und erstmals auf der Orchem 2008 in Weimar (1.–3.9.2008) vorgestellt (P066). Wir danken Dr. Claudia Birkemeyer (Universität Leipzig) für die massenspektrometrischen Untersuchungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200901110> zu finden.

timierten Herstellung des chiralen Katalysators im richtigen Ti/Binol-Verhältnis. Mischt man $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ und (*R*)-Binol im Verhältnis 1:2.2 (10 Mol-%) für 1 h bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 (0.25 M) und röhrt anschließend weitere 30 min bei Raumtemperatur in Gegenwart des Anilins (1.1 Äquiv.), bevor abgekühlt und das Aziridin **1a** bei der angegebenen Temperatur zugegeben wird, beobachtet man sowohl eine deutliche Reaktionsbeschleunigung als auch eine erhebliche weitere Steigerung der Enantioselektivität. Als optimal erwies sich schließlich eine Reaktionstemperatur von -40°C , bei der das 1,2-Diamin **3a** in 81 % Ausbeute und 97 % *ee* nach 5 h Reaktionszeit isoliert werden konnte (Tabelle 1, Eintrag 9). Verwendet man als Titan-Quelle $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ unter sonst identischen Reaktionsbedingungen, steigt die Selektivität der Reaktion nochmals geringfügig auf 98 % *ee* bei weiterhin hoher Ausbeute an, während der Einsatz von $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ unter sonst gleichen Bedingungen zu einer Abnahme der Enantioselektivität führte (Tabelle 1, Einträge 10 und 11). Der Zusatz von aktiviertem 4-Å-Molekularsieb lieferte identische Resultate, die Zugabe bereits geringster Mengen Wasser hingegen führte zu einer deutlichen Abnahme der Selektivität.

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurden weitere Aniline **2b–e** an das *meso*-Aziridin **1a** addiert und lieferten die entsprechenden *trans*-Cyclohexan-1,2-diamine **3b–e** in jeweils hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten (Tabelle 2, Einträge 2–5). Für eine potenzielle Abspaltung der N-Arylgruppe zur freien Aminofunktion besonders interessant war die erfolgreiche Umsetzung des *N*-*para*-Methoxyphenyl(*N*-PMP)-aziridins **1b** mit Anilin (**2a**) und *para*-Anisidin (**2c**) in jeweils 98 % *ee* (Tabelle 2, Einträge 6 und 7). Das so etablierte Verfahren konnte direkt auf weitere *meso*-Aziridine übertragen werden. Insbesondere die 6-Phenyl- und 6-*para*-Methoxyphenyl-6-azabicyclo[3.1.0]hexane (**1c** bzw. **1d**) erwiesen sich als hervorragend geeignete Substrate für die asymmetrische Ringöffnung und lieferten auch mit $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ als Titan-Quelle die *trans*-Cyclopentan-1,2-diamine **3g–l** in hohen Ausbeuten und teilweise exzellenten Enantioselektivitäten von > 99 % *ee* (Tabelle 2, Einträge 8–12). Auch das ungesättigte Aziridin **1e** konnte durch verschiedene Aniline in guten Ausbeuten und hohen *ee*-Werten zu den entsprechenden 1,2-Diaminen **3m–o** geöffnet werden (Tabelle 2, Einträge 13–15). Der Prozess ist ebenfalls anwendbar auf acyclische *meso*-Aziridine, wie beispielhaft am *N*-Phenyl-*cis*-2,3-dimethylaziridin (**1f**) gezeigt werden konnte, das mit Anilin in 87 % Ausbeute und 90 % *ee* zum (2*S*,3*S*)-2,3-Bisphenylaminobutan (**3p**) umgesetzt wurde (Tabelle 2, Eintrag 16).

Zur selektiven Abspaltung der PMP-Gruppen wurden exemplarisch die 1,2-Diamine **3c** und **3f** zunächst in die Harnstoffe **4a** bzw. **4b** überführt. Durch Oxidation mit Cerammoniumnitrat konnten dann die PMP-Gruppen gezielt entfernt und nach saurer Hydrolyse das *N*-Phenyl-1,2-diamin **5a** bzw. das C_2 -symmetrische 1,2-Diamin **5b** als Dihydrochloride in jeweils guten Gesamtausbeuten erhalten werden (Schema 1).

Titan-Binolat-Komplexe sind in der Vergangenheit bereits vielfach in katalytischen asymmetrischen Transformationen eingesetzt worden und gehören zu den sogenannten

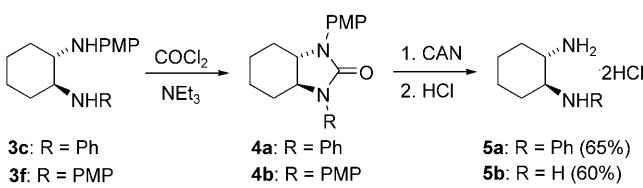
Tabelle 2: Titan-Binolat-katalysierte Ringöffnung von *meso*-Aziridinen **1** mit Anilinen **2**.^[a]

Nr.	Aziridin 1	Diamin 3	Ausb.	<i>ee</i> [%] ^[d,e]
			[%] ^[c]	
1	 1a	 3a	92	98
2	1a	 3b	85	99
3	1a	 3c	86	98
4	1a	 3d	91	95
5	1a	 3e	91	91
6	 1b	 3c	89	98
7	1b	 3f	86	98
8 ^[b]	 1c	 3g	90	99
9 ^[b]	1c	 3h	83	99
10 ^[b]	1c	 3i	96	99
11 ^[b]	1c	 3k	71	94
12	 1d	 3l	75	99
13	 1e	 3m	78	89
14	1e	 3n	89	90
15	1e	 3o	78	87
16	 1f	 3p	87	90

[a] Reaktionsbedingungen: *meso*-Aziridin (1 Äquiv.), Anilin (1.1 Äquiv.), $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ (10 Mol-%), *R*-Binol (22 Mol-%), 0.25 M in CH_2Cl_2 , -40°C .

[b] $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ wurde als Titan-Quelle verwendet. [c] Ausbeute der isolierten Produkte. [d] Durch HPLC an chiralen stationären Phasen bestimmt (siehe Hintergrundinformationen). [e] Die absolute Konfiguration der 1,2-Diamine wurde durch Vergleich der Drehwerte mit Literaturdaten bzw. in Analogie bestimmt. PMP = *para*-Methoxyphenyl.

privilegierten chiralen Katalyatoren.^[11] Besonders hervorzuheben sind Alkylierungs-,^[12] Allylierungs-,^[13] Aldol-^[14] und Carbonyl-En-Reaktionen^[15] von Aldehyden. Auffallend ist

**Schema 1.** Abspaltung der PMP-Gruppen.

die jeweils sehr spezielle In-situ-Herstellung des aktiven chiralen Katalysators, die hinsichtlich Titan-Binol-Stöchiometrie, Lösungsmittel, dem Zusatz von Wasser und dem Einsatz von Molekularsieb je nach Reaktion teilweise erheblich voneinander differiert. Trotz der vielfachen Nutzung in der asymmetrischen Katalyse sind bisher nur sehr wenige detaillierte mechanistische Untersuchungen zum jeweiligen Reaktionsverlauf durchgeführt worden,^[16] und es existieren wenige gesicherte Strukturen solcher Komplexe, die meist mehrkernigen Charakter haben.^[17]

Auch im Fall des von uns verwendeten Titan-Katalysators sprechen zwei Beobachtungen für die Existenz eines oligomeren Titan-Komplexes. Eine ESI(+) - MS-Messung einer Mischung aus $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$, (*R*-Binol und Anilin (1:2.2:10), die gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift in CH_2Cl_2 präpariert worden war, zeigte als dominierende Spezies einen vierkernigen Titancuster der formalen Zusammensetzung $[\text{Ti}_4(\text{OtBu})_3(\text{R}-\text{Binol})_6]$ (*m/z* 2115). Weiterhin lieferten Reaktionen mit Binol-Liganden unterschiedlichen Enantiomerengehalts einen schwachen, jedoch signifikanten positiven nichtlinearen Effekt, was die Beteiligung mehrerer Moleküle des chiralen Liganden am aktiven Katalysator nahelegt und mit den massenspektrometrischen Untersuchungen konsistent ist (siehe Hintergrundinformationen).^[18] Um auszuschließen, dass die als Reaktionsprodukte gebildeten 1,2-Diamine selbst als chirale Liganden agieren und im Verlauf der Reaktion den *ee*-Wert beeinflussen, wurde die Enantioselektivität der Reaktion zur Bildung von **3a** (Tabelle 2, Eintrag 1) in Abhängigkeit vom Umsatz bestimmt. Sie betrug jedoch während des ganzen Reaktionsverlaufs konstant 97–98 % *ee*.

Wir haben die erste hohenantioselektive Ringöffnung von *meso*-Aziridinen mit Anilinen beschrieben, die wertvolle 1,2-Diamine in hohen optischen Reinheiten auf direktem Wege zugänglich macht. Als chiralen Katalysator nutzen wir einen sehr anwenderfreundlichen Titan-Komplex, dessen In-situ-Bildung aus den kommerziell verfügbaren Komponenten $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ oder $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$ und (*R*-Binol keine aufwändige Ligandsynthese und keine speziellen Arbeitstechniken erfordert. Weitere Untersuchungen, die gegenwärtig durchgeführt werden, zielen auf die Identifizierung der Struktur des aktiven Katalysators sowie die Anwendung anderer Nucleophile in diesem Verfahren.

Experimentelles

Allgemeines Syntheseprotokoll: Eine Lösung von *R*-Binol (31.5 mg, 0.11 mmol) in 1 mL CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemperatur mit $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$ (19 μL , 0.05 mmol) versetzt und 1 h unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wurde Anilin (50 μL , 0.55 mmol) tropfenweise

der tiefroten Lösung zugefügt und weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf -40°C wurde das *meso*-Aziridin **1a** (87 mg, 0.50 mmol) tropfenweise zugefügt und die Lösung 5 h bei -40°C gerührt. Zur Beendigung der Reaktion wurde NEt_3 (0.50 mL) bei -40°C zugegeben und die Reaktionsmischung nach Erwärmen auf Raumtemperatur direkt durch Chromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 20:1 mit 1 % NEt_3) aufgereinigt. Man erhielt 122 mg (92 %) des 1,2-Diamins **3a**, dessen Enantiomerenüberschuss (98 % *ee*) durch HPLC an einer chiralen AD-H-Phase bestimmt wurde (siehe Hintergrundinformationen).

Eingegangen am 26. Februar 2009
Online veröffentlicht am 27. Mai 2009

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse · Aziridine · Desymmetrisierung · 1,2-Diamine · Titan-Komplexe

- [1] Übersichten: a) C. Schneider, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2082; b) M. Pineschi, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4979; c) X. E. Hu, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2701.
- [2] Z. Li, M. Fernandez, E. N. Jacobsen, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1611.
- [3] a) T. Mita, I. Fujimori, R. Wada, J. Wen, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11252; b) Y. Fukuta, T. Mita, N. Fukuda, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6312; c) I. Fujimori, T. Mita, K. Maki, M. Shiro, A. Sato, S. Furusho, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16438.
- [4] E. B. Rowland, G. B. Rowland, E. Rivera-Otero, J. C. Antilla, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12084.
- [5] B. Wu, J. C. Galluci, J. R. Paquette, T. V. RajanBabu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1126.
- [6] K. Arai, S. Lucarini, M. S. Salter, K. Ohta, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8103.
- [7] R. Yu, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 147. Diese Arbeit erschien nach Abschluss der hier vorgestellten Untersuchungen während der Erstellung des Manuskriptes.
- [8] a) Z.-B. Luo, X.-L. Hou, L.-X. Dai, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 443; b) Z. Wang, X. Sun, S. Ye, W. Wang, B. Wang, J. Wu, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 964; c) A. Lattanzi, G. Della Sala, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1845.
- [9] a) C. Schneider, A. R. Sreekanth, E. Mai, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5691; b) A. Tschöp, A. Marx, A. R. Sreekanth, C. Schneider, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2318; c) E. Mai, C. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2729; d) E. Mai, C. Schneider, *Synlett* **2007**, 2136; e) M. V. Nandakumar, A. Tschöp, H. Krautscheid, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2007**, 2756; f) A. Tschöp, M. V. Nandakumar, O. Pavlyuk, C. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1030.
- [10] a) S. Peruncheralathan, M. Henze, C. Schneider, *Synlett* **2007**, 2289; b) S. Peruncheralathan, M. Henze, C. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6743.
- [11] Übersichten: a) K. Mikami, M. Terada in *Lewis Acids in Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: H. Yamamoto), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 799; b) Y. Chen, S. Yekta, A. K. Yudin, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3155; c) J. M. Brunel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 857; d) D. J. Ramón, M. Yus, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2126.
- [12] a) Übersicht: P. J. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 739; repräsentative Arbeiten hierzu: b) M. Mori, T. Nakai, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6233; c) F.-Y. Zhang, C.-W. Yip, R. Cao, A. S. C. Chan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 585; d) H. Kodama, J. Ito, A. Nagaki, T. Ohta, I. Furukawa, *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 709; e) Y.-X. Chen, L.-W. Yang, Y.-M. Li, Z.-Y. Zhou, H.-K. Lam, A. S. C. Chan, H.-L. Kwong, *Chirality* **2000**, *12*, 510; f) K.-H. Wu, H.-M. Gau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14808.
- [13] Repräsentative Arbeiten hierzu: a) A. L. Costa, M. G. Piazza, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Am. Chem. Soc.*

- 1993, 115, 7001; b) G. E. Keck, K. H. Tarbet, L. S. Geraci, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8467; c) G. E. Keck, L. S. Geraci, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7827; d) G. E. Keck, D. Krishnamurthy, M. C. Grier, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6543; e) S. Weigand, R. Brückner, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1077. Diese Arbeit gibt eine exzellente und ausführliche Beschreibung der Herstellung von Titan-Binolat-Komplexen in Abhängigkeit von u.a. der Titan-Binol-Stöchiometrie, Vorrührzeiten von Metallalkoxid und Ligand, der Titan-Quelle sowie der Anwesenheit von Molekulsieben.
- [14] Repräsentative Arbeiten hierzu: a) K. Mikami, S. Matsukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4077; b) G. E. Keck, D. Krishnamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2363; c) L. V. Heumann, G. E. Keck, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4275; d) B. Schetter, B. Ziemer, G. Schnakenburg, R. Mahrwald, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 813.
- [15] Repräsentative Arbeiten hierzu: a) K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1940; b) K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3949; c) K. Mikami, M. Terada, S. Narisawa, T. Nakai, *Synlett* **1992**, 255; d) K. Mikami, Y. Motoyama, M. Terada, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2812; e) K. Mikami, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 639.
- [16] a) J. Balsells, T. J. Davis, P. Carroll, P. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10336; b) H. Bao, J. Zhou, Z. Wang, Y. Guo, T. You, K. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10116.
- [17] a) T. J. Boyle, D. L. Barnes, J. A. Heppert, L. Morales, F. Takusagawa, J. W. Conolly, *Organometallics* **1992**, 11, 1112; b) T. J. Boyle, N. W. Eilerts, J. A. Heppert, F. Takusagawa, *Organometallics* **1994**, 13, 2218; c) K. Mikami, M. Ueki, Y. Matsumoto, M. Terada, *Chirality* **2001**, 13, 541; d) T. J. Davis, J. Balsells, P. J. Carroll, P. J. Walsh, *Org. Lett.* **2001**, 3, 699.
- [18] a) C. Girard, H. Kagan, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2922; b) T. Satyanarayana, S. Abraham, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 456.