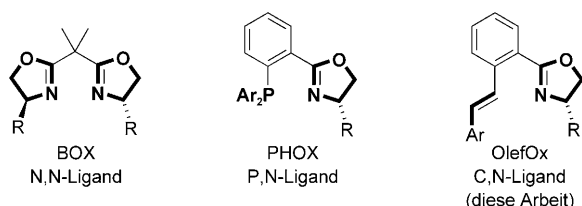


Olefin-Oxazoline (OlefOx) – modulare, leicht zu variierende Liganden für die asymmetrische Katalyse**

Björn T. Hahn, Friederike Tewes, Roland Fröhlich und Frank Glorius*

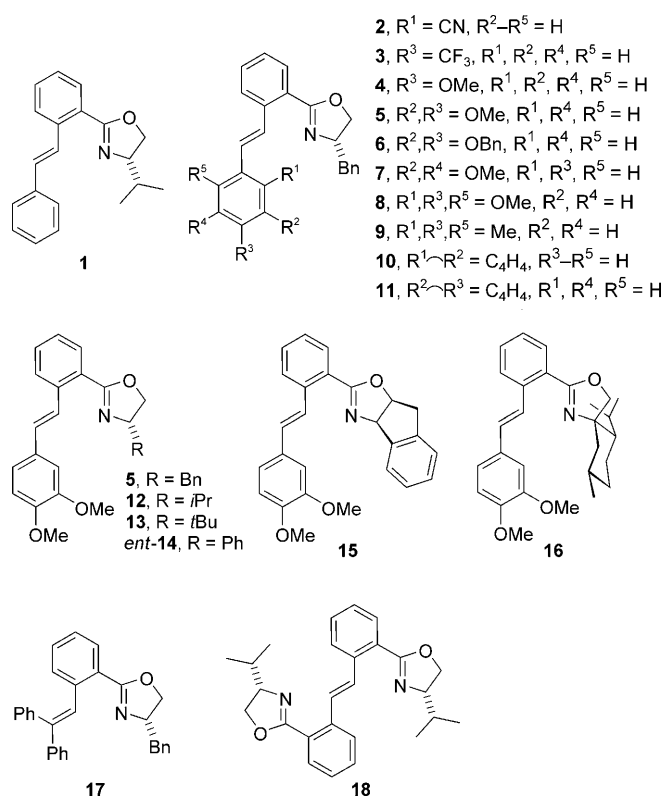
In memoriam Keith Fagnou

Der Oxazolinring ist ein allgegenwärtiges und privilegiertes Strukturmotiv chiraler Liganden.^[1] Die Starrheit des Fünfrings, seine einfache Synthese und die Verfügbarkeit unterschiedlich substituierter Derivate sind äußerst attraktiv. Am bekanntesten sind wohl die Bisoxazolin- (BOX)^[2] und Phosphan-Oxazolin-Liganden (PHOX),^[3] aber viele andere hete-



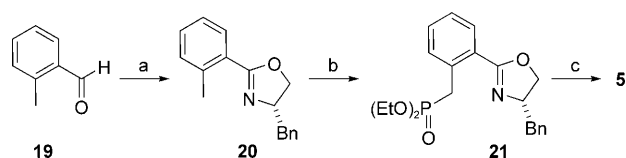
rozweizähnige Oxazolinliganden wie Phosphinite,^[4] Phosphite,^[5] Pyridine,^[6] Phosphoramidate,^[7] Phenole,^[8] Alkohole,^[9] Sulfoxide,^[10] Sulfonamide,^[11] Thioether^[12] und N-heterocyclische Carbene^[13] wurden ebenfalls erfolgreich in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt. Trotz der strukturellen Diversität dieser Systeme fällt auf, dass nur η^1 -Donoren mit dem Oxazolinfragment kombiniert wurden. Angesichts des jüngsten Erfolgs chiraler Olefinliganden in der asymmetrischen Katalyse^[14] schien uns eine Kombination von η^2 -bindenden Alkenen mit Oxazolin vielversprechend, weil sie neue Koordinationsgeometrien und Möglichkeiten eröffnen sollte. Wir stellen hier die Synthese modularer und einfach variierbarer Olefin-Oxazolin-Liganden (OlefOx) und ihre erfolgreiche Anwendung in der asymmetrischen Katalyse vor.

Zunächst wurden mehrere Olefin-Oxazoline mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften synthetisiert (Schema 1).



Schema 1. Die im Rahmen dieser Studie hergestellten Olefin-Oxazolin-Liganden.

In allen Fällen wurden Olefin und Oxazolin *ortho*-ständig über einen Benzolring (innerer Ring) verbrückt. Als illustratives Beispiel sei die dreistufige Synthese von Ligand **5** diskutiert (Schema 2 und 3). Ausgehend von kommerziell

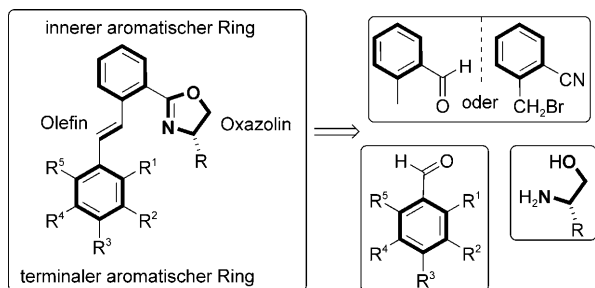


Schema 2. Synthese des Olefin-Oxazolin-Liganden **5**.^[16] Reagentien und Bedingungen: a) (*S*)-Phenylalaninol, CH₂Cl₂, RT, 16 h; danach *N*-Bromsuccinimid (NBS), RT, 30 min, 75%; b) *t*BuLi, LiNCy₂ (Cy = Cyclohexyl), ClPO(OEt)₂, THF, -78 °C bis RT, 16 h, 47%; c) KO^{*t*}Bu, Toluol, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, RT, 15 h, 74%.

[*] Dipl.-Chem. B. T. Hahn, Dr. F. Tewes, Dr. R. Fröhlich, Prof. Dr. F. Glorius
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Organisch-Chemisches Institut
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-3202
E-Mail: glorius@uni-muenster.de
Homepage: <http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/glorius/index.html>

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 858) für großzügige finanzielle Unterstützung. Die Forschung von F.G. wird gefördert durch den Alfred-Krupp-Preis für junge Hochschullehrer der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung. Außerdem danken wir Mariano Grünebaum, Katharina Hesping, Stephen Schulz und Jens Tannert für wertvolle Hilfe bei der Synthese einiger Verbindungen.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905712> zu finden.

erhältlichem 2-Methylbenzaldehyd wurde zunächst das Oxazolin mit einer kürzlich entwickelten oxidativen Methode aufgebaut.^[15] Deprotonierung der Methylgruppe und anschließender Angriff an Chlordiethylphosphat lieferte das korrespondierende Phosphonat als Ausgangsmaterial für die abschließende Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion mit 3,4-Dimethoxybenzaldehyd. Das Olefin-Oxazolin **5** wurde in 26% Gesamtausbeute erhalten. Alternative Syntheserouten ausgehend von 2-Brommethylbenzonitril wurden ebenfalls entwickelt (Schema 3).^[16]



Schema 3. Modulares Ligandendesign, retrosynthetische Analyse.^[16]

Als Testreaktion für die neue Ligandenfamilie wählten wir die rhodiumkatalysierte 1,4-Addition von Phenylboronsäure an Cyclohexanon aus (Tabelle 1).^[14]

Mit dem unsubstituierten Stammsystem, Ligand **1**, lief die gewünschte Reaktion glatt ab, und das Produkt wurde in über 90% Ausbeute mit 75% *ee* erhalten (Tabelle 1, Eintrag 1). Elektronenziehende Substituenten am terminalen Benzolring wirken sich sowohl auf die Ausbeute als auch auf die Stereoselektivität ungünstig aus (Einträge 2 und 3). Der starke Einfluss von *ortho*-Substituenten zeigte sich an der Umkehr der Konfiguration im Produkt (vgl. Eintrag 1 und 2). Die Erhöhung der Elektronendichte am terminalen Ring durch einen *para*-Methoxysubstituenten erhöhte die Selektivität (Eintrag 4). Zwei Alkoxygruppen führten zu weiterer Verbesserung des *ee*-Werts (Einträge 5–8), wobei das 3,4-Dimethoxymotiv optimal für Selektivität war. Die drei von Phenylalaninol, Valinol und Aminoindanol abgeleiteten Oxazoline ergaben sehr ähnliche und gute Ergebnisse (Einträge 5, 13, 16), während die von *tert*-Leucinol oder Phenylglycinol abgeleiteten zu deutlich geringeren Enantiomerenüberschüssen führten (Einträge 14 und 15).

Mit 1 Mol-% aktivem Katalysator aus dem selektivsten Liganden **5''** wurde (*S*)-3-Phenylcyclohexanon **24Aa** mit 93% *ee* erhalten, bei einer Katalysatorbeladung von 0.1 Mol-% ließen sich immer noch 90% *ee* erzielen (Einträge 5 und 6). Der sterisch erheblich anspruchsvollere Ligand **16** mit einem von (–)-Menthon^[17] abgeleiteten Oxazolineteil lieferte kein Produkt (Eintrag 17). Substituenten an beiden *ortho*-Positionen des terminalen Rings (**8**, **9**), ein Triphenylethylengerüst (**17**) oder der potenziell dreizählige Ligand **18** ergaben ebenfalls keine katalytisch aktiven Komplexe (Einträge 9, 10, 18, 19). Letzteres ist in Einklang mit dem Mechanismus der Rh-katalysierten 1,4-Addition,^[14] der zwei der vier Koordinationsstellen des Metalls für das Enon und das Arylnucleophil benötigt. Diese umfangreiche Reihe von

Tabelle 1: Eignung der Olefin-Oxazolin-Liganden **1–18** für die 1,4-Addition von Phenylboronsäure an Cyclohexanon.^[a]

Eintrag	Ligand	Ausbeute ^[b] [%]	<i>ee</i> ^[c] [%]
1 ^[d,e]	1	91	75 (S)
2 ^[d,e]	2	60	51 (R)
3	3	50	69 (S)
4	4	78	81 (S)
5	5	88	93 (S)
6 ^[f]	5	88	90 (S)
7 ^[g]	6	92	80 (S)
8	7	97	85 (S)
9	8	0	–
10	9	0	–
11	10	83	50 (S)
12	11	86	86 (S)
13	12	97	89 (S)
14	13	74	30 (S)
15	14	91	64 (R)
16	15	93	85 (R)
17	16	0	–
18	17	0	–
19	18	0	–

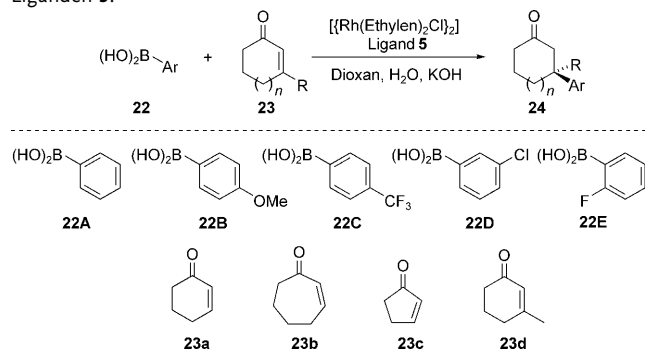
[a] Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.005 mmol $[\{\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}\}_2]$ und 0.011 mmol Ligand wurden bei 40 °C mit 1.5 mmol $\text{PhB}(\text{OH})_2$, 1 mmol Cyclohexanon und 0.3 mmol KOH in Dioxan/ H_2O 10:1 gerührt, bis mittels GC-MS-Kopplung kein Edukt mehr nachweisbar war. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Bestimmt durch HPLC an chiraler stationärer Phase. [d] 5 Mol-% $[\{\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}\}_2]$ und 11 Mol-% Ligand wurden eingesetzt. [e] Reaktion im 0.3-mmol-Maßstab. [f] Reaktion mit 0.1 Mol-% Katalysator bei 60 °C. [g] Reaktion bei 60 °C.

Olefin-Oxazolinen mit ihren Reaktivitäts- und Selektivitätsunterschieden demonstriert die Modularität, Variierbarkeit und Anpassbarkeit dieser neuen Ligandenklasse.

Nachdem Ligand **5** als der für diese 1,4-Addition geeignetste identifiziert war, haben wir die Anwendbarkeit des Katalysatorsystems auf verschiedene Substrate untersucht. Eine Reihe repräsentativer Enone und Boronsäuren wurde unter den Standardbedingungen umgesetzt (Tabelle 2). Dabei wurde eine breite Anwendbarkeit des Systems gefunden. Verschieden große Enonringe werden ebenso toleriert wie *ortho*-, *meta*- und *para*-Substituenten bei der Arylboronsäure (Einträge 1–10). Sogar quartäre Zentren lassen sich mit gutem *ee*-Wert, wenn auch deutlich geringerer Ausbeute aufbauen (Eintrag 11).^[18]

Von besonderem Interesse ist die Koordinationsweise dieser neuen Ligandenklasse. Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rh-Komplexes von Ligand **5** spricht für eine starke Wechselwirkung zwischen der olefinischen Doppelbindung und dem Metallatom, weil die Signale der olefinischen Protonen von $\delta = 8.85$ und 7.11 ppm ($J = 16$ Hz) im freien Liganden zu $\delta = 5.49$ und 4.49 ppm ($J = 12$ Hz) im Komplex hochfeldverschoben sind. Darüber hinaus wurde die Olefin-Rhodium-Wechselwirkung eindeutig durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen nachgewiesen, die durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komple-

Tabelle 2: Substratbreite in der 1,4-Addition mit dem Olefin-Oxazolin-Liganden **5**.^[a]



Eintrag	Boronsäure	Enon	Produkt	Ausbeute ^[b] [%]	ee ^[c] [%]
1	22 A	23 a	24 Aa	90	93 (S)
2 ^[d]	22 B	23 a	24 Ba	75	77 (S)
3	22 C	23 a	24 Ca	89	90
4	22 D	23 a	24 Da	88	89
5	22 E	23 a	24 Ea	65	85
6	22 A	23 b	24 Ab	85	85 (S)
7	22 A	23 c	24 Ac	81	97 (S)
8	22 B	23 c	24 Bc	79	85
9	22 C	23 c	24 Cc	81	97
10	22 D	23 c	24 Dc	83	97
11 ^[e]	22 A	23 d	24 Ad	36	85 (S)

[a] Allgemeine Arbeitsvorschrift: siehe Tabelle 1. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Bestimmt durch HPLC oder GC an chiraler stationärer Phase. Die absolute Konfiguration wurde nur in den angegebenen Fällen zweifelsfrei bestimmt. [d] Reaktion in 1,2-Dimethoxyethan. [e] Reaktion mit 0.05 mmol $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ und 0.11 mmol Ligand **5**.

aus **12** und $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{acac})]$ in Dioxan erhalten wurden (Abbildung 1).^[19] In diesem Komplex chelatisieren sowohl **12** als auch acac das pseudo-quadratisch planar umgebene

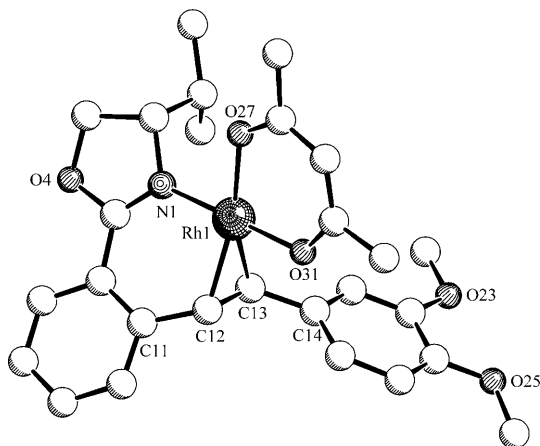


Abbildung 1. Molekülstruktur des Komplexes aus **12** und $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{acac})]$ im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-N1 2.015(3), Rh1-O27 2.049(2), Rh1-O31 2.015(2), Rh1-C12 2.088(4), Rh1-C13 2.097(3), C11-C12 1.482(5), C12-C13 1.414(5), C13-C14 1.483(5); N1-Rh1-O27 88.2(1), N1-Rh1-O31 177.4(1), N1-Rh1-C12 90.6(1), N1-Rh1-C13 91.1(1), O27-Rh1-O31 90.6(1), O27-Rh1-C12 162.6(1), O27-Rh1-C13 157.9(1), O31-Rh1-C12 89.8(1), O31-Rh1-C13 90.9(1), C12-Rh1-C13 39.5(1), C11-C12-C13 120.6(3), C12-C13-C14 124.3(3).

Rhodium(I)-Zentrum als jeweils zweizählige Liganden. Die Rh-C-Bindungslängen (2.088 und 2.097 Å) sind typisch für Olefinkomplexe, und der Abstand der olefinischen Kohlenstoffatome (1.414 Å) ist etwa 7 % größer als in vergleichbaren nichtkomplexierten Alkenen.^[20]

Obwohl jede der beiden diastereotopen Seiten der Doppelbindung an das Metall koordinieren könnte, wird nur eine Koordinationsweise beobachtet. Im Komplex liegen der innere Benzolring und der Oxazolinring fast in einer Ebene, wohingegen die koordinierende Alkeneinheit aus dieser Ebene herausgedreht ist und in die gleiche Richtung zeigt wie der *i*Pr-Substituent am Oxazolinring (Abbildung 1).

Wir haben die neue Ligandenklasse der Olefin-Oxazolin-Liganden in die asymmetrische Katalyse eingeführt und dabei sowohl ihre Modularität als auch ihre Vielseitigkeit demonstriert. Anders als bei vielen anderen Klassen chiraler Liganden lassen sich hier die sterischen und elektronischen Eigenschaften der koordinierenden Alkeneinheit leicht über einen weiten Bereich variieren. Die Anwendung dieser und die Synthese neuer Liganden mit maßgeschneiderten elektronischen Eigenschaften sind Ziele unserer Forschung.

Eingegangen am 11. Oktober 2009

Online veröffentlicht am 28. Dezember 2009

Stichwörter: Homogene Katalyse · Ligandendesign · Olefine · Oxazoline · Rhodium

- [1] a) *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Vol. I–III* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**; b) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; c) T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, 299, 1691.
- [2] Übersichtsartikel: a) A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339; b) A. K. Ghosh, P. Mathivanan, J. Cappiello, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 1; c) H. A. McManus, P. J. Guiry, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4151; erste wegberreitende Publikationen über Bisoxazoline mit dialkylierter Methylenbrücke sind: d) R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6005; e) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 726.
- [3] Hervorragende Übersichtsartikel: a) G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 336; b) Lit. [2c]; c) G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3561; erste wegberreitende Publikationen sind: d) P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 566; e) J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1769; f) G. J. Dawson, C. G. Frost, S. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 314.
- [4] a) K. Yonehara, T. Hashizume, K. Mori, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 9374; b) K. Yonehara, K. Mori, T. Hashizume, K.-G. Chung, K. Ohe, S. J. Uemura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, 40; c) J. Blankenstein, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4445; d) T. Minuth, M. M. K. Boysen, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4212.
- [5] a) A. K. H. Knöbel, I. H. Escher, A. Pfaltz, *Synlett* **1997**, 1429; b) D. K. Heldmann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 1096; c) I. H. Escher, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **2000**, 56, 2879.
- [6] a) H. Brunner, U. Obermann, P. J. Wimmer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, C1; b) H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 499.
- [7] R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Synlett* **1999**, 1814.

- [8] a) C. Bolm, G. Schlingloff, K. Weickhardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1848; b) C. Bolm, G. Schlingloff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1247; c) H. Brunner, J. Berghofer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 161; d) P. G. Cozzi, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2357.
- [9] a) X. Zhang, W. Lin, L. Gong, A. Mi, X. Cui, Y. Jiang, M. C. K. Choi, A. S. C. Chan, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1535; b) X.-M. Zhang, H.-L. Zhang, W.-Q. Lin, L.-Z. Gong, A.-Q. Mi, X. Cui, Y.-Z. Jiang, K. B. Yu, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4322.
- [10] K. Hiroi, K. Watanabe, I. Abe, M. Koseki, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7617.
- [11] H. Guo, C.-G. Dong, D.-S. Kim, D. Urabe, J. Wang, J. T. Kim, X. Liu, T. Sasaki, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15387.
- [12] a) C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2015; b) G. J. Dawson, C. G. Frost, C. J. Martin, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7793; c) K. Boog-Wick, P. S. Pregosin, G. Trabesinger, *Organometallics* **1998**, *17*, 3254; d) A. Voituriez, E. Schulz, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 339; e) J. Christoffers, A. Mann, J. Pickardt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5377.
- [13] a) M. T. Powell, D.-R. Hou, M. C. Perry, X. Cui, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8878; b) M. C. Perry, X. Cui, M. T. Powell, D.-R. Hou, J. H. Reibenspies, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 113; c) V. César, S. Bellemin-Lapponnaz, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1014; d) N. Schneider, M. Finger, C. Haferkemper, S. Bellemin-Lapponnaz, P. Hofmann, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1609.
- [14] Einige hervorragende Übersichtsartikel: a) J. B. Johnson, T. Rovis, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 840; b) C. Defieber, H. Grützmaier, E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4482; c) F. Glorius, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3364; einige wegbereitende Publikationen: d) T. Hayashi, K. Ueyama, N. Tokunaga, K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11508; e) C. Fischer, C. Defieber, T. Suzuki, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1628; f) C. Defieber, J.-F. Paquin, S. Serna, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3873; g) P. Maire, S. Deblon, F. Breher, J. Geier, C. Böhrer, H. Rüegger, H. Schönberg, H. Grützmaier, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4198; h) R. Shintani, W.-L. Duan, T. Nagano, A. Okada, T. Hayashi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4611; i) P. Kasák, V. B. Arion, M. Widhalm, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 3084; j) E. Piras, F. Läng, D. Stein, M. Wörle, H. Grützmaier, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5849; k) C. Defieber, M. A. Ariger, P. Moriel, E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3139; l) W.-L. Duan, H. Iwamura, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2130; m) T. Gendrineau, O. Chuzel, H. Eijsberg, J.-P. Genet, S. Darses, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7669; n) K. Okamoto, T. Hayashi, V. H. Rawal, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4387.
- [15] a) K. Schwekendiek, F. Glorius, *Synthesis* **2006**, 2996; b) B. T. Hahn, K. Schwekendiek, F. Glorius, *Org. Synth.* **2008**, *85*, 267; siehe auch: c) S. Sayama, *Synlett* **2006**, 1479; d) N. N. Karade, G. B. Tiwari, S. V. Gampawar, *Synlett* **2007**, 1921; e) S. Hajra, S. Bar, D. Sinha, B. Maji, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4320; f) S. Takahashi, H. Togo, *Synthesis* **2009**, 2329.
- [16] Siehe die Hintergrundinformationen für alternative Synthesesequenzen.
- [17] Für die erste Anwendung dieses von (–)-Menthon abgeleiteten Aminoalkohols – bei der Synthese eines sterisch äußerst anspruchsvollen N-heterocyclischen Carbens – und seine Anwendung in der asymmetrischen Katalyse siehe: S. Würtz, C. Lohre, R. Fröhlich, K. Bergander, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8344.
- [18] Dies ist bemerkenswert, da Hayashi, Shintani et al. kürzlich gezeigt haben, dass der sehr aktive Katalysator $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OH}]_2$ den Aryltransfer von der Boronsäure zu quartären Zentren nicht katalysiert. Nur bei Verwendung von Tetraarylboraten anstelle der Boronsäure wurden die gewünschten quartären Stereozentren erhalten: R. Shintani, Y. Tsutsumi, M. Nagaosa, T. Nishimura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13588.
- [19] Strukturbestimmung des Komplexes aus **12** und $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{acac})]$: $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{NO}_5\text{Rh}$, $M = 553.45$, roter Kristall $0.30 \times 0.15 \times 0.03$ mm, $a = 8.4910(1)$, $b = 13.2944(2)$, $c = 22.3959(4)$ Å, $V = 2528.11(7)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.454$ g cm⁻³, $\mu = 0.712$ mm⁻¹, $Z = 4$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 223(2)$ K, ω - und ϕ -Scans, 20704 Reflexe gesammelt ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.66$ Å⁻¹, 5989 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.060$) und 4735 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 313 verfeinerte Parameter, $R = 0.038$, $wR^2 = 0.082$. CCDC 748087 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [20] C. R. Theocharis, W. Jones, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1291.