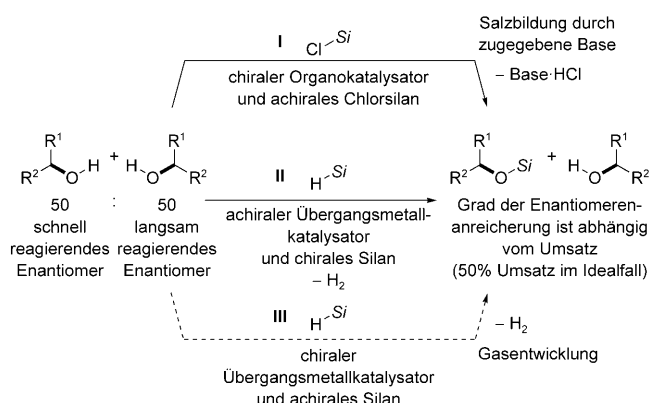


## Kinetische Racematspaltung

## Katalytische asymmetrische Si-O-Kupplung einfacher achiraler Silane und chiraler donorfunktionalisierter Alkohole\*\*

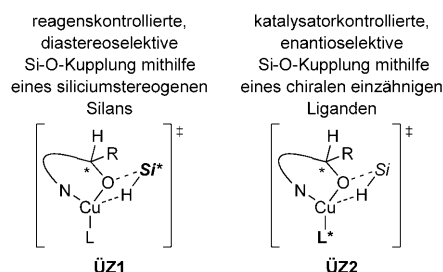
Andreas Weickgenannt, Marius Mewald, Thomas W. T. Muesmann und Martin Oestreich\*

Die kinetische Racematspaltung<sup>[1]</sup> von Alkoholen wird normalerweise durch ihre enantioselektive Acylierung erreicht. Die entsprechende Silylierung ist wegen der unverzichtbaren Rolle siliciumbasierter Schutzgruppen<sup>[2]</sup> in der organischen Synthesechemie jedoch gleichermaßen vielversprechend, wäre es auf diese Weise doch möglich, eine gewöhnliche Alkoholschutzung asymmetrisch zu führen.<sup>[3]</sup> Eine richtungsweisende Arbeit von Ishikawa et al. blieb zunächst unbeachtet,<sup>[4]</sup> bis Hoveyda et al. die asymmetrische Silylierung durch Desymmetrisierung<sup>[5]</sup> und kinetische Racematspaltung<sup>[6]</sup> perfektionierten. Entsprechend der Acylierung von Alkoholen<sup>[7]</sup> beruhen diese Verfahren auf dem Einsatz eines nucleophilen Organokatalysators und eines Chlorsilans, das als elektrophile Siliciumquelle fungiert. Die bei der Reaktion freigesetzte Salzsäure muss durch Zugabe stöchiometrischer Mengen einer Base abgefangen werden (**I**; Schema 1).



**Schema 1.** Kinetische Racematspaltung durch Bildung einer Si-O-Bindung. R<sup>1</sup> ≠ R<sup>2</sup> = Aryl- oder Alkylgruppe, Si = Triorganosilylgruppe.

Parallel zu diesen bedeutenden Entwicklungen verfolgten wir einen konzeptionell anderen Ansatz zur stereoselektiven Si-O-Bindungsknüpfung, der auf siliciumstereogenen Silanen beruht (**II**; Schema 1).<sup>[8–10]</sup> Bei dieser reagenskontrollierten kinetischen Racematspaltung wird die direkte Kupplung eines Alkohols und eines Silans durch einen Kupfer(I)-Hydrid-Komplex („Cu-H“) katalysiert.<sup>[11,12]</sup> Die Unterscheidung der Enantiomere geht hier auf das asymmetrisch substituierte Siliciumatom zurück (Übergangszustand **ÜZ1**; Abbildung 1).



**Abbildung 1.** Ursprung der Stereoinduktion in reagens- und katalysatorkontrollierten, Cu-H-katalysierten dehydrierenden Si-O-Kupplungen. Si\* = asymmetrisch substituiertes Siliciumatom, L\* = chiraler einzähniger Ligand, N = sp<sup>2</sup>-hybridisierter Stickstoffdonor, R = Aryl- oder Alkylgruppe, L = achiraler einzähniger Ligand.

Der nächste logische Schritt bestand nun darin, eine katalysatorkontrollierte asymmetrische dehydrierende Si-O-Kupplung mit achiralen Silanen und chiralen Liganden zu entwickeln (**III**; Schema 1).<sup>[13,14]</sup> Unsere früheren Arbeiten hatten gezeigt, dass achirale einzähnige Liganden den entsprechenden zweizähnigen Liganden stets klar überlegen waren.<sup>[8,9]</sup> Quantenchemische Untersuchungen<sup>[9]</sup> deuteten darauf hin, dass die asymmetrische Induktion in der geplanten enantioselectiven Cu-H-Katalyse ebenfalls durch einen einzigen einzähnigen chiralen Liganden hervorgerufen werden muss (Übergangszustand **ÜZ2**; Abbildung 1).<sup>[15]</sup> Obwohl eine solche stereochemische Situation in der Übergangsmetallkatalyse nicht gänzlich unbekannt ist,<sup>[16–19]</sup> ist dies immer noch eine anspruchsvolle Aufgabe, für die prominente Ligandenklassen zur Verfügung stehen.<sup>[20]</sup> MOP-artige Phosphinliganden<sup>[21]</sup> und Liganden mit der allgemeinen Formel O<sub>2</sub>P-X, deren chirales Rückgrat an die Sauerstoffatome gebunden ist<sup>[22]</sup> [Phosphoramidite O<sub>2</sub>P-N,<sup>[23]</sup> Phosphite (O<sub>2</sub>P-O) und Phosphonite (O<sub>2</sub>P-C)]. Wir stellen hier eine neuartige kinetische Racematspaltung durch enantioselective dehydrierende Si-O-Kupplung vor, die durch einen chiralen Cu-H-Komplex katalysiert wird. Alle vorliegenden Daten lassen darauf schließen, dass nur ein einziger einzähniger enantio-

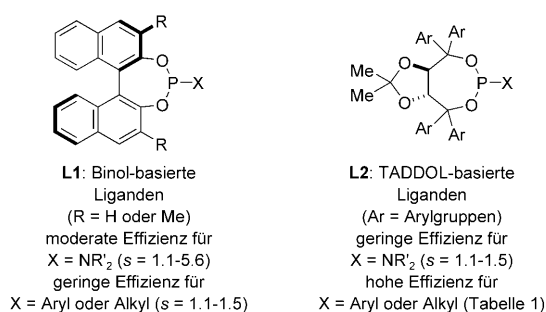
[\*] A. Weickgenannt, M. Mewald, T. W. T. Muesmann, Prof. Dr. M. Oestreich  
Organisch-Chemisches Institut,  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 251-83-36501  
E-Mail: martin.oestreich@uni-muenster.de  
Homepage: <http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/oestreich>

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Oe 249/4-1), dem Fonds der Chemischen Industrie (Chemiefonds-Stipendium für A.W., 2008–2010) und der Aventis Foundation (Karl-Winnacker-Stipendium für M.O., 2006–2008) gefördert. Wir danken Hendrik F. T. Klare für die vollständige Charakterisierung der donorfunktionalisierten Alkohole.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905561> zu finden.

merenreiner Ligand für die Unterscheidung der Enantiomere verantwortlich ist.

Unsere Untersuchungen begannen mit einem ausführlichen Screening chiraler einzähniger Liganden (Tabelle 1) und achiraler Triorganosilane (Tabelle 2). Wir setzten dabei den in früheren Arbeiten<sup>[8–10]</sup> bereits bewährten, donorfunktionalisierten Alkohol *rac*-**1** ein; die stets verwendete Kupfer/Base/Lösungsmittel-Kombination (CuCl/NaOtBu/Toluol)<sup>[8,9]</sup> war jedoch nicht in der Lage, eine hinreichende Reaktivität zu gewährleisten. Ausführliche Untersuchungen führten schließlich zum CuCl/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/THF-System, wobei die Verwendung von Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> für die Unterdrückung der sonst in THF stattfindenden, unerwünschten basenkatalysierten Si-O-Kupplung unumgänglich ist.<sup>[24]</sup> Da erste Versuche mit einem MeO-MOP-Liganden<sup>[25]</sup> enttäuschend verliefen, konzentrierten wir uns im Anschluss hauptsächlich auf Phosphoramidite und Phosphonite. Wir schlossen verschiedene Binol-basierte Liganden **L1** und TADDOL-basierte<sup>[26]</sup> Liganden **L2**



in unsere systematischen Untersuchungen ein, und ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Überraschenderweise waren Phosphoramidite,<sup>[23]</sup> abgeleitet sowohl von Binol als auch TADDOL, weitgehend ineffektiv. Dagegen zeigten sich TADDOL-basierte Phosphonite **L2**<sup>[22a]</sup>

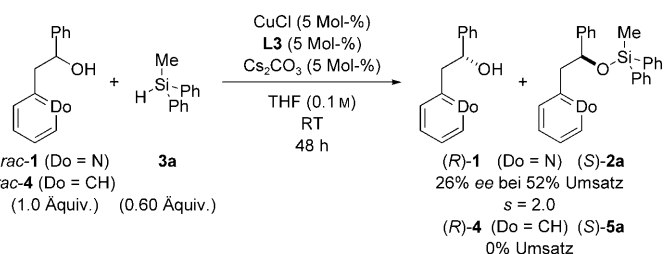
**Tabelle 1:** Identifizierung geeigneter Liganden und Screening verschiedener TADDOL-basierter Phosphonite.

Nr.	Ligand	X	Ar	Umsatz [%] <sup>[a]</sup>	ee [%] <sup>[b]</sup>	s <sup>[c]</sup>
1	<b>L2a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	47	41	4.0
2	<b>L2b</b>	2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	33	6	1.4
3	<b>L2c</b>	<i>n</i> Bu	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	51	38	3.0
4	<b>L2d</b>	<i>t</i> Bu	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	30	32	9.4
5	<b>L2e</b>	<i>t</i> Bu	3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	32	35	9.5
6	<b>L2f</b>	<i>t</i> Bu	4- <i>t</i> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	51	57	5.9
7	<b>L2g</b>	<i>t</i> Bu	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	55	84	14

[a] Der Umsatz wurde sowohl durch <sup>1</sup>H-NMR-Analyse als auch gaschromatographisch mithilfe eines internen Standards verfolgt und anhand basisliniengetrennter Signale bestimmt. [b] Der Enantiomerenüberschuss wurde durch HPLC-Analyse unter Verwendung von Daicel-Chiralpak-Säulen (Basislinientrennung des jeweiligen Enantiomerenpaares) bestimmt. [c] Der Selektivitätsfaktor wurde nach folgender Gleichung berechnet:  $s = \ln[(1-C)(1-ee)] / \ln[(1-C)(1+ee)]$  mit  $ee = ee/100$  und  $C = \text{Umsatz}/100$ .<sup>[27]</sup>

als besonders vielversprechend (Tabelle 1, Nr. 1–6), und **L2g** (s = 14) erwies sich als der bisher optimale Ligand (Tabelle 1, Nr. 7). Wir merken an dieser Stelle an, dass alle Reaktionen bezüglich des Selektivitätsfaktors s<sup>[27]</sup> und nicht bezüglich des Umsatzes oder des Enantiomerenüberschusses optimiert wurden.<sup>[28]</sup>

Kontrollexperimente mit dem neuartigen zweizähnigen Phosphonit **L3** und *rac*-**1** sowie seinem nichtfunktionalisierten Analogon *rac*-**4** ergaben weitere Hinweise auf eine Einpunktanbindung des Liganden (Schema 2): Wird einerseits



**Schema 2:** Wechselspiel von Zweipunktanbindung des Liganden und des Substrats.

*rac*-**1** eingesetzt, so liegt die Enantiodifferenzierung (s = 2.0) im Bereich des einzähnigen Liganden **L2c** (s = 3.0), was darauf schließen lässt, dass **L3** im konfigurationsbestimmenden Schritt nicht chelatisiert, um so eine Koordination des Silans zu ermöglichen (*rac*-**1** → (*S*)-**2a**). Andererseits wird bei Abwesenheit eines im Alkohol befindlichen Donors kein Umsatz beobachtet (*rac*-**4** → (*S*)-**5a**), was wiederum den Schluss nahe legt, dass der Donor in *rac*-**1** essenziell für die σ-

Bindungsmetathese ist. Zudem erwies sich der Selektivitätsfaktor als unabhängig vom Kupfer/Ligand-Verhältnis; sowohl 1:2 als auch 1:1 waren gleichermaßen effektiv, wobei der Umsatz bei der zweiten Variante etwas geringer war, vermutlich wegen einer unzureichenden Stabilisierung des Kupfer(I)-Hydrid-Komplexes.<sup>[15]</sup> Ein Überschuss an Ligand bringt die Reaktion zum Erliegen.

Die Untersuchung dutzender acyclischer und cyclischer Silane ergab, dass die dehydrierende Si-O-Kupplung sehr empfindlich auf das Substitutionsmuster am Siliciumatom reagiert (Tabelle 2 und Hintergrundinformationen). Silane, die eine *tert*-Butylgruppe tragen, waren ebenso wie dreifach alkylsubstituierte Silane völlig unreaktiv. Die Reaktivität stieg mit der Zahl der

**Tabelle 2:** Identifizierung geeigneter Silane und Screening von  $\text{MeAr}_2\text{SiH}$ .<sup>[d,e]</sup>

$\begin{array}{c} \text{Et} \\   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Et} \\   \\ \text{Et} \end{array}$ <p>unreaktiv</p>	$\begin{array}{c} \text{tBu} \\   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Me} \\   \\ \text{Me} \end{array}$ <p>unreaktiv</p>	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Me} \\   \\ \text{Me} \end{array}$ <p>geringe Reaktivität geringe Selektivität</p>
$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Ar} \\   \\ \text{Ar} \end{array} \quad (3)$ <p>hohe Reaktivität hohe Selektivität</p>	$\begin{array}{c} \text{tBu} \\   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Ph} \\   \\ \text{Ph} \end{array}$ <p>unreaktiv</p>	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Ph} \\   \\ \text{Ph} \end{array}$ <p>hohe Reaktivität geringe Selektivität</p>

Nr.	Silan	Ar	Umsatz [%] <sup>[a]</sup>	ee [%] <sup>[b]</sup>	s <sup>[c]</sup>
1	<b>3 a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55	84	14
2	<b>3 b</b>	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0	—	—
3	<b>3 c</b>	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	63	10
4	<b>3 d</b>	3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	51	88	35
5	<b>3 e</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	42	51	9.5
6	<b>3 f</b>	4-tBuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	49	75	18
7	<b>3 g</b>	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	78	7.2
8	<b>3 h</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5	—	—
9	<b>3 i</b>	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	0	—	—
10	<b>3 j</b>	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	43	54	10

[a]–[c] siehe Tabelle 1. [d] Die Ergebnisse weiterer getesteter Silane finden sich in den Hintergrundinformationen. [e] Alle Reaktionen wurden in Gegenwart von CuCl (5 Mol-%), **L2g** (12.5 Mol-%) und Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5 Mol-%) mit einer Substratkonzentration von 0.8 M in THF bei Raumtemperatur binnen 48 h durchgeführt.

Arylgruppen ( $\text{Ph}_3\text{SiH} > \text{MePh}_2\text{SiH} > \text{Me}_2\text{PhSiH}$ ), was vermutlich auf die in dieser Reihenfolge zunehmende Lewis-Acidität<sup>[24]</sup> zurückzuführen ist. Allerdings vereinte lediglich  $\text{MePh}_2\text{SiH}$  gute Reaktivität mit guter Selektivität. Daher untersuchten wir als nächstes sterische und elektronische Variationen von  $\text{MeAr}_2\text{SiH}$  und wählten **3a** als Bezugspunkt (Tabelle 2, Nr. 1). Auf dieser Grundlage können einige all-

gemeine Trends formuliert werden: Jegliche sterische Hinderung in der Nähe der Si-H-Bindung vereitelte Umsatz (**3b** und **3i**, Tabelle 2, Nr. 2 und 9), der Einfluss von **3c** und **3j** auf die Selektivität war hingegen gering (Tabelle 2, Nr. 3 und 10). Die elektronische und vermutlich auch sterische Feinabstimmung der Arene durch Substitution in *meta*- (beide Positionen) oder *para*-Stellung offenbarte, dass +I-Substituenten (**3d**, **3e** und **3f**) und –I-Substituenten (**3g**) toleriert werden, ganz im Gegensatz zu einem +M-Substituenten (**3h**) (Tabelle 2, Nr. 4–7 und 8). Mit dem Silan **3d** wurde ein hervorragender Selektivitätsfaktor von > 20 erzielt.

Abschließend testeten wir verschiedene Substrate mit unterschiedlichen Donorgruppen (Tabelle 3, Nr. 1–4) und Substituenten R am Carbinolkohlenstoffatom (Tabelle 3, Nr. 5–10) unter den bislang optimalen Reaktionsbedingungen. Die Selektivitätsfaktoren waren erwartungsgemäß abhängig von den sterischen und elektronischen Einflüssen der unterschiedlichen Substitutionsmuster der Alkohole. So war die Differenzierung der Enantiomere geringer, wenn der Stickstoffdonor von einer Methylgruppe flankiert war (Tabelle 3, Nr. 2). Aryl- und Alkylsubstituenten ergaben vergleichbare Ergebnisse. Aufgrund unserer bisherigen Erfahrungen hatten wir letztere zunächst als schwierig eingestuft.<sup>[8–10]</sup> Während der Umsatz des cyclohexylsubstituierten Alkohols niedrig war, wurden methyl- und trifluormethylsubstituierte Carbinole mit exzellenten Selektivitätsfaktoren kinetisch gespalten (Tabelle 3, Nr. 8–10).

Uns gelang damit erstmals die Entwicklung einer enantioselektiven, dehydrierenden Si-O-Kupplung. Ein umfassendes Screening von Liganden und Silanen führte uns zu einer Kupfer(I)/Phosphonit/Silan-Kombination, die die kinetische Racematspaltung mit durchaus hohen Selektivitätsfaktoren ermöglicht. Als einen weiteren bemerkenswerten Aspekt sehen wir die Tatsache, dass lediglich ein einziger chiraler einzähniger Ligand an der Konfigurationsbestim-

**Tabelle 3:** Untersuchung verschiedener Donoren und Substituenten.

**Do** =

2-Pyridyl    6-Methyl-2-pyridyl    2-Chinoliny    1-Ischinoliny

Nr.	Alkohol	Donor	R	Silylether des schnell reagierenden Enantiomers		langsam reagierendes Enantiomer		s <sup>[c]</sup>	
				Ausb. [%] <sup>[d]</sup>	ee [%] <sup>[b]</sup>	Ausb. [%] <sup>[d]</sup>	ee [%] <sup>[b]</sup>	Umsatz [%] <sup>[a]</sup>	

1 <sup>[e]</sup>	<i>rac</i> -1	2-Pyridyl	Ph	( <i>S</i> )-2d	49	84	( <i>R</i> )-1	39	88	51	35
2	<i>rac</i> -6	6-Methyl-2-pyridyl	Ph	( <i>S</i> )-15d	59	60	( <i>R</i> )-6	38	87	59	11
3	<i>rac</i> -7	2-Chinoliny	Ph	( <i>S</i> )-16d	54	72	( <i>R</i> )-7	43	95	57	22
4	<i>rac</i> -8	1-Ischinoliny	Ph	( <i>S</i> )-17d	44	56	( <i>R</i> )-8	43	76	57	8.2
5	<i>rac</i> -9	2-Pyridyl	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	( <i>S</i> )-18d	49	70	( <i>R</i> )-9	39	80	53	14
6	<i>rac</i> -10	2-Pyridyl	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	( <i>S</i> )-19d	59	47	( <i>R</i> )-10	27	87	65	7.3
7	<i>rac</i> -11	2-Pyridyl	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	( <i>S</i> )-20d	54	71	( <i>R</i> )-11	40	92	56	19
8	<i>rac</i> -12	2-Pyridyl	Cy	( <i>S</i> )-21d	25	n.b. <sup>[f]</sup>	( <i>R</i> )-12	62	30	25	25
9	<i>rac</i> -13	2-Pyridyl	CF <sub>3</sub>	( <i>S</i> )-22d	43	n.b. <sup>[f]</sup>	( <i>R</i> )-13	38	86	53	20
10	<i>rac</i> -14	2-Pyridyl	Me	( <i>R</i> )-23d	46	70	( <i>S</i> )-14	40	97	58	23

[a]–[c] Siehe Tabelle 1 und 2. [d] Ausbeute an analytisch reinem Produkt nach Flashchromatographie an Kieselgel. [e] Die Durchführung dieser kinetischen Racematspaltung in einem größeren Maßstab (5 mmol) war ebenfalls möglich. [f] n.b. = nicht bestimmt.

menden  $\sigma$ -Bindungsmetathese beteiligt ist (vergleiche **ÜZ2**; Abbildung 1). Wir denken, dass dieser neuartige Ansatz zur kinetischen Racematspaltung durch eine asymmetrische Kupplung von Alkoholen und Silanen weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet anregen wird.

Eingegangen am 5. Oktober 2009

Online veröffentlicht am 3. Dezember 2009

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse ·  
Dehydrierende Kupplungen · Einzählige Liganden ·  
Kinetische Racematspaltung · Silicium

- [1] E. Vedejs, M. Jure, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4040–4069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3974–4001.
- [2] a) P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, Vol. 4, Wiley, New York, **2007**, S. 165–221; b) P. J. Kociensky, *Protecting Groups*, Vol. 3, Thieme, Stuttgart, **2004**, S. 188–230.
- [3] Highlight: S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 254–257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 248–250.
- [4] T. Isobe, K. Fukuda, Y. Araki, T. Ishikawa, *Chem. Commun.* **2001**, 243–244.
- [5] a) Y. Zhao, J. Rodrigo, A. H. Hoveyda, M. L. Snapper, *Nature* **2006**, *443*, 67–70; b) Z. You, A. H. Hoveyda, M. L. Snapper, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 555–558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 547–550.
- [6] a) Y. Zhao, A. W. Mitra, A. H. Hoveyda, M. L. Snapper, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8623–8626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8471–8474; b) Wiskur und Patel berichteten kürzlich über eine verwandte Silylierung: S. G. Patel, S. L. Wiskur, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1164–1166.
- [7] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602–615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569–583.
- [8] a) S. Rendler, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7793–7797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7620–7624; b) B. Karatas, S. Rendler, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1435–1440; c) A. Steves, M. Oestreich, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4464–4469.
- [9] S. Rendler, O. Plefka, B. Karatas, G. Auer, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11512–11528.
- [10] H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9496–9499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9335–9338.
- [11] C. Lorenz, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1267–1269.
- [12] Übersichten zur „Cu-H“-Chemie: a) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 504–510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 498–504; b) C. Deutsch, N. Krause, B. H. Lipshutz, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2916–2927; c) B. H. Lipshutz, *Synlett* **2009**, 509–524.
- [13] D. R. Schmidt, S. J. O'Malley, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1190–1191.
- [14] J. T. Issenhuth, S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *286*, 6–10.
- [15] Das Kupfer/Ligand-Verhältnis mag dennoch von 1:1 abweichen, da mehr als ein Ligand für die Stabilisierung von Cu-H-Intermediaten vonnöten sein könnte: a) H. Zhang, R. M. Gschwind, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6540–6544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6391–6394; b) H. Zhang, R. M. Gschwind, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6691–6700.
- [16] a) MOP-artige Liganden in Pd<sup>0</sup>-katalysierten Si-B-Bindungsaktivierungen: T. Ohmura, H. Taniguchi, M. Suginoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13682–13683; b) ein bemerkenswertes Beispiel einer Ni<sup>0</sup>-katalysierten reduktiven Kupplung unter Verwendung eines Menthol-abgeleiteten Monophosphins: K. M. Miller, W.-S. Huang, T. F. Jamison, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3442–3443.
- [17] a) Ir<sup>I</sup>-katalysierte Hydrierung unter Verwendung eines Phosphoramidits: F. Giacomina, A. Meetsma, L. Panella, L. Lefort, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1519–1522; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1497–1500; b) Pd<sup>0</sup>-katalysierte Si-B-Bindungsaktivierungen unter Verwendung eines Phosphoramidits: T. Ohmura, H. Taniguchi, M. Suginoe, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2880–2883.
- [18] a) Pt<sup>0</sup>-katalysierte B-B-Bindungsaktivierungen unter Verwendung eines Phosphonits: H. E. Burks, L. T. Kliman, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9134–9135; b) Ni<sup>0</sup>-katalysierte Allylierungen unter Verwendung eines Phosphonits: P. Zhang, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12550–12551.
- [19] In einer Ringschlussmetathese: S. J. Malcolmson, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2008**, *456*, 933–937.
- [20] B. D. Chapsal, I. Ojima in *New Methodologies and Techniques for a Sustainable Organic Chemistry*, NATO Science Series Vol. 246 (Hrsg.: A. Mordini, F. Faigl), Springer, Heidelberg, **2008**, S. 29–54.
- [21] Übersicht zu chiralen monodentaten Phosphinliganden (MOP-Liganden): T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 354–362.
- [22] Bahnbrechende Arbeiten zu Y<sub>2</sub>P-X-artigen Liganden (Y = O oder N und X = N, O oder C): a) J.-i. Sakaki, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2654–2665; b) A. Alexakis, J. Frutos, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2427–2430; c) A. H. M. de Vries, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2526–2528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2374–2376.
- [23] Wichtige Übersichten bieten: a) A. J. Minnaard, B. L. Feringa, L. Lefort, J. G. de Vries, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1267–1277; b) B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 346–353.
- [24] A. Weickgenannt, M. Oestreich, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 406–410.
- [25] 2-Diphenylphosphino-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl: Y. Uozumi, A. Tanahashi, S.-Y. Lee, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945–1948.
- [26] D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 96–142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 92–138.
- [27] 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.
- [28] Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren bereits mit 5 Mol-% CuCl überraschend langsam, weswegen wir geringere Katalysatorbelastungen nicht untersuchten.