

Chirale gemischte *sec*-Phosphanoxid-Phosphane: effektive und einfach zugängliche Liganden für die asymmetrische Hydrierung**

Heidi Landert, Felix Spindler, Adrian Wyss, Hans-Ulrich Blaser, Benoît Pugin,*
Yann Ribourduoille, Björn Gschwend, Balamurugan Ramalingam und Andreas Pfaltz*

Professor Albert Eschenmoser zum 85. Geburtstag gewidmet

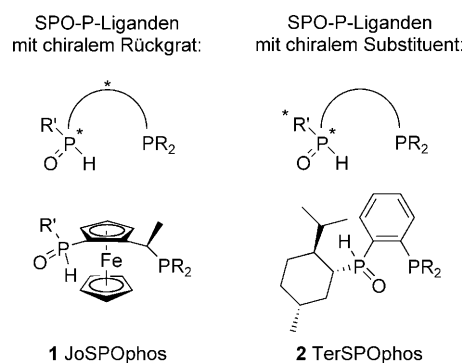
Chirale Diphosphane sind die am häufigsten verwendete Ligandklasse in der asymmetrischen Katalyse.^[1] Sie bilden definierte Komplexe mit vielen verschiedenen Metallen und ergeben dabei sehr aktive und selektive Katalysatoren, wovon einige auch in industriellen Prozessen Anwendung finden.^[1] Im Unterschied zu Phosphanen wurden sekundäre Phosphanoxide (SPOs) bis heute nur begrenzt als Übergangsmetall-Liganden erforscht. Während die chemischen und physikalischen Eigenschaften gut dokumentiert sind, stecken ihre Anwendungen in der asymmetrischen Katalyse noch in den Kinderschuhen.^[2]

SPOs sind stabile Moleküle, die im Gleichgewicht als zwei tautomere Formen existieren:^[3] das bevorzugte fünfwertige Phosphanoxid und die dreiwertige phosphinige Säure. Sind zwei verschiedene Substituenten an das Phosphoratom gebunden, resultiert eine konfigurationsstabile P-chirale Gruppe, die zur Koordination an Metallzentren über das Phosphor- oder das Sauerstoffatom in der Lage ist.

Bis heute wurden nur wenige Anwendungen von chiralen SPOs in der asymmetrischen Katalyse beschrieben.^[2] Ph(*t*Bu)P(O)H, ein einzähniges P-chirales SPO, führte zu etwa 80 % *ee* in der Pd-katalysierten allylischen Alkylierung,^[4] während mit P-chiralen Diaminophosphanoxiden über 90 % *ee* erreicht wurden.^[5] In der enantioselektiven Hydrierung, einer der wichtigsten asymmetrischen katalytischen Reaktionen, bildeten Rh- und Ir-Komplexe von einzähnigen SPO-Liganden nur mäßig aktive und selektive Katalysatoren (Enantiomerenüberschüsse bis 85 % *ee*).^[2c,6]

Wir vermuteten, dass diese eher enttäuschenden Resultate in der asymmetrischen Hydrierung ein Ausdruck der

schwachen Affinität von SPOs gegenüber Rh, Ir oder Ru sein könnten. Unsere Idee bestand nun darin, ein sekundäres Phosphanoxid mit einer Phosphangruppe zu kombinieren, um die Koordination zum Metallzentrum zu verstärken und besser definierte Komplexe zu erhalten. Zur Vermeidung einer aufwändigen Enantiomerentrennung^[2c,6,7] entschieden wir uns, entweder ein chirales Rückgrat oder einen chiralen Substituenten einzuführen, um das chirale sekundäre Phosphanoxid in diastereoselektiven Reaktionen aufzubauen (Schema 1).



Schema 1. Konzept und allgemeine Strukturen der SPO-P-Liganden.

Hier präsentieren wir Resultate für ausgewählte Beispiele von zwei SPO-P-Ligandfamilien: eine Familie mit einem chiralen Ferrocen-Rückgrat und die andere mit einem Menthyl-Substituenten. Der erste Ansatz führt zu Liganden, die strukturell mit den bekannten Josiphos-Liganden verwandt sind^[8] und deswegen JoSPOphos genannt werden. Im zweiten Fall wählten wir die Menthylgruppe als Substituent am Phosphoratom.^[9] Da auch andere Terpenstrukturen als Grundlage möglich sind, werden diese Liganden TerSPOphos genannt. Beide Ligandfamilien sind hoch modular, was eine Feineinstellung der Eigenschaften durch gezielte Einführung von R- und R'-Gruppen ermöglicht. Erste Experimente zeigten, dass die neuen Liganden exzellente Enantioselektivitäten und hohe Umsatzzahlen in der Hydrierung von funktionalisierten Alkenen ergeben.

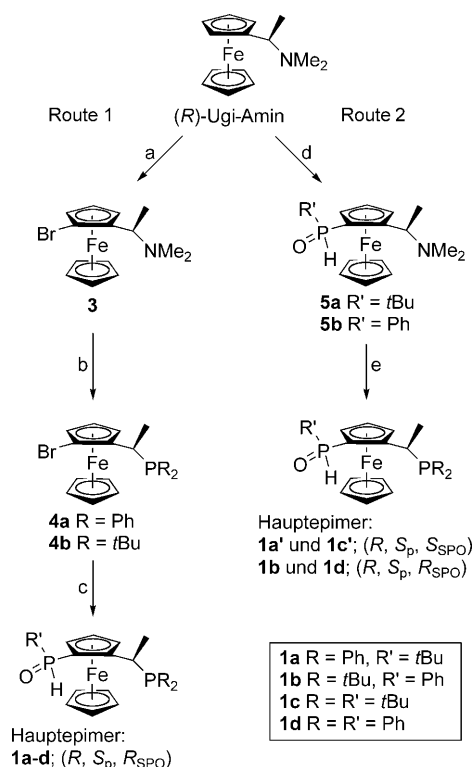
Zwei Syntheserouten wurden für die JoSPOphos-Liganden entwickelt (Schema 2). Ausgehend von (*R*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*S*)-2-bromferrocenyl]ethylamin, erhältlich durch eine Lithierungs-Bromierungs-Sequenz von (*R*)-Ugi-Amin (**3**),^[9] wurde in Route 1 die Phosphan- vor der SPO-Gruppe ein-

[*] H. Landert, Dr. F. Spindler, A. Wyss, Dr. H.-U. Blaser, Dr. B. Pugin
Solvias AG, 4002 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 616-866-311
E-Mail: benoit.pugin@solvias.com
Homepage: www.solvias.com

Dr. Y. Ribourduoille, B. Gschwend, Dr. B. Ramalingam, Prof. A. Pfaltz
Department Chemie, Universität Basel, Organische Chemie
St.-Johanns-Ring 19, 4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 612-671-103
E-Mail: andreas.pfaltz@unibas.ch

[**] Wir danken Raphael Aardoom für Unterstützung bei den Experimenten. Diese Arbeit wurde durch die Kommission für Technologie und Innovation (KTI) finanziell unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (detaillierte Prozeduren für die Ligandensynthesen und für die Hydrierexperimente) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002225> zu finden.



Scheme 2. Synthese und absolute Konfiguration der JoSPOphos-Liganden **1a–d**. Reagentien und Bedingungen: a) 1. *s*BuLi, Et₂O; 2. (BrF₂C)₂ oder (BrCl₂C)₂; b) HPR₂, AcOH; c) 1. *n*BuLi, TBME; 2. Cl₂PR'; 3. Hydrolyse; d) 1. *s*BuLi, Et₂O; 2. Cl₂PR'; 3. Hydrolyse; e) HPR₂, AcOH.

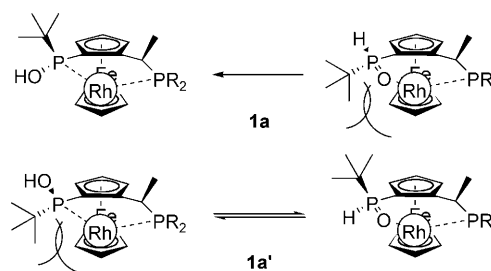
geführt. Unter Verwendung der gleichen Reaktionsbedingungen wie in der Synthese der Josiphos-Liganden wurde die Dimethylaminogruppe gegen die gewünschte Phosphangruppe unter Retention der Konfiguration ausgetauscht, was zu den Phosphan-Ferrocenylbromiden **4** führte. Die JoSPOphos-Liganden **1a–d** wurden schließlich durch Lithiierung von **4a** oder **4b** gefolgt von der Zugabe des gewünschten Phosphandichlorids und anschließender Hydrolyse mit Wasser erhalten. Da das SPO heißer Essigsäure überraschenderweise widerstand, ergab sich eine weitere, komplementäre Syntheseoption, in welcher das SPO zuerst eingeführt wird. Die so erhaltenen SPO-Amine **5** konnten dann durch Reaktion mit den gewünschten Phosphanen in Essigsäure zu den entsprechenden Liganden umgesetzt werden. Auf diese Weise war es möglich, den Lithierungs-Bromierungs-Schritt und die Isolierung des Bromferrocens **3** zu vermeiden.

Durch beide Varianten konnten die JoSPOphos-Liganden **1** in guter Ausbeute und mit Diastereomerenverhältnissen von üblicherweise ca. 10:1 erhalten werden. Die abschließende Reinigung erfolgte durch Kristallisation oder Chromatographie. Während das stereogene Kohlenstoffatom (*R*-Konfiguration) und der stereogene Ferrocenring (S_p -Konfiguration) in beiden Routen dieselbe absolute Konfiguration aufweisen (definiert durch die Konfiguration des Ugi-Amins), hängt die Konfiguration der SPO-Gruppe vom Substituenten R' ab. Im Fall von R' = Ph (**1b** und **1d**) ergaben beide Synthesewege bevorzugt R_{SPO} -Liganden. Dagegen führte R' =

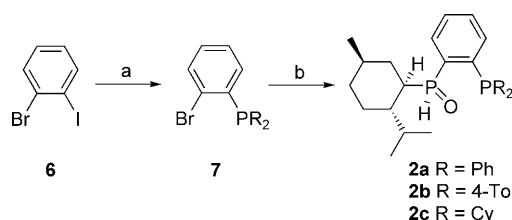
*t*Bu (**1a** und **1c**) in Route 1 zu R_{SPO} -Verbindungen, in Route 2 aber überwiegend zu den S_{SPO} -Isomeren. Dies ermöglichte eine kontrollierte Synthese beider Epimere, und des Weiteren öffnete eine Anpassung der Hydrolysebedingungen^[10] in Route 2 einen Zugang zu einer kleinen Menge an S_{SPO} -Ligand **1b'**.

Die absolute Konfiguration der JoSPOphos-Liganden sowie auch das Koordinationsverhalten (Bindung über P oder O) wurden durch Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen eines Rhodium-Norbornadien-Tetrafluorborat-Komplexes von (S_{SPO})-**1a'** und eines ZnBr₂-Komplexes von (R_{SPO})-**1b** bestimmt.^[11] Wie erwartet koordiniert das oxophile Zinkion an das Sauerstoffatom des SPO in dessen Phosphanoxid-Form. Das Koordinationsverhalten in den Rhodiumkomplexen ist hingegen etwas komplizierter. Von besonderem Interesse war der Vergleich zwischen **1a** und **1a'**, die sich nur in der absoluten Konfiguration des SPO-Zentrums unterscheiden. Die Zugabe von **1a** zu [Rh(nbd)₂]BF₄ in CDCl₃ ergab ein Phosphor-NMR-Spektrum mit zwei Dubletts von Dubletts bei chemischen Verschiebungen von 113.1 und 58.4 ppm (beide J_{RhP} = 165 Hz, J_{PP} = 35 Hz), was einem Rhodium-Komplex mit zwei koordinierenden P-Atomen entspricht. **1a'** hingegen führte zu einer Mischung von zwei Komplexen: einem P,P-Komplex mit zwei Dubletts von Dubletts bei 132.3 und 57.9 ppm (beide J_{RhP} = 168 Hz, J_{PP} = 39 Hz) sowie einem P,O-Komplex (PR₂: Dublett vom Dublett bei 40.5 ppm, J_{RhP} = 174 Hz, J_{PP} = 2 Hz; SPO: Dublett bei 66.2 ppm, J_{PP} = 2 Hz). Wir vermuten als Grund des unterschiedlichen Koordinationsverhaltens von **1a** und **1a'** eine sterische Wechselwirkung der *tert*-Butyl-Gruppe des SPO mit dem Ferrocen-Rückgrat (siehe Schema 3).

Die TerSPOphos-Liganden **2a–c** wurden ausgehend von 2-Bromiodbenzol (**6**) hergestellt (Schema 4). Selektive Metallierung von **6** und Reaktion mit einem gewünschten Phosphanchlorid führten zu den Phosphanen **7**. Lithiierung



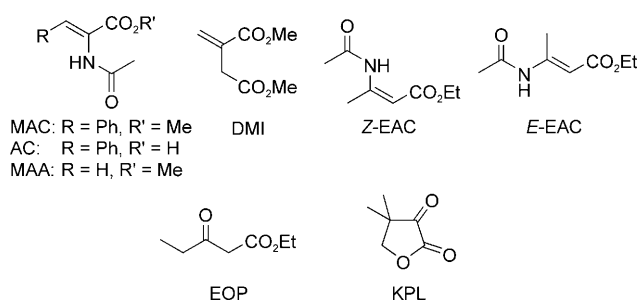
Scheme 3. Koordinationsmodi von **1a** und **1a'** in Rhodiumkomplexen.



Scheme 4. Synthese der TerSPOphos-Liganden **2a–c**. Reagentien und Bedingungen: a) 1. *i*PrMgCl, THF; 2. ClPR₂; b) 1. *n*BuLi, THF; 2. (L-Menthyl)PCl₂, 3. Hydrolyse.

des Arylphosphans **7** und Umsetzung mit (–)-Menthylphosphandichlorid^[12] ergaben die entsprechenden Phosphandichlorid-Zwischenstufen, die mit 0.1 M NaOH-Lösung hydrolysiert wurden. Die SPO-P-Liganden konnten in guter Ausbeute und mit einem Diastereomerenverhältnis von etwa 10:1 erhalten werden. Eine weitere Aufreinigung durch Chromatographie oder Umkristallisation lieferte schließlich die Liganden **2a–c**. Eine Röntgenstrukturanalyse eines ZnBr₂-Komplexes von **2b** ermöglichte die Bestimmung der absoluten Konfiguration der Hauptepimere von **2a–c** (*S*_{SPO}-konfiguriert).^[11] Das SPO nimmt in dieser Struktur seine fünfwertige Phosphanoxid-Form ein, und das Zn-Atom ist wiederum an das Sauerstoffatom koordiniert.

Die Liganden wurden folgend in Hydrierexperimenten mit Standardsubstraten getestet (Schema 5), um ihren An-



Schema 5. Testsubstrate für die Hydrierexperimente.

wendungsbereich in der organischen Synthese zu eruieren. Die meisten Versuche wurden an einem Symyx-Hydrierroboter durchgeführt, der Reaktionsplatten mit 96 Reaktionsgefäßen verwendet (für die Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 1). Für ausgewählte Hydrierungen bei höherem Substrat/Katalysator-Verhältnis (*s/c*) wurden auch 10–50 mL große Reaktoren verwendet.

Der überwiegende Teil der Experimente wurde mit sechs funktionalisierten Alkenen durchgeführt. Tabelle 1 fasst ausgewählte Ergebnisse zusammen, die mit JoSPOphos- (Nr. 1–7) oder TerSPOphos-Komplexen (Nr. 8–10) erhalten wurden. Die Komplexe beider Ligandfamilien erwiesen sich als ausgezeichnete Katalysatoren, und viele Liganden ergaben sehr gute Enantioselektivitäten mit mehreren Substraten. Besonders hervorzuheben ist der Ligand **1b**, der, unabhängig vom Substrat, außergewöhnlich hohe Enantiomerenüberschüsse von 90 % bis > 99 % *ee* erreichte. Von großem Interesse ist auch die Tatsache, dass *E*- sowie *Z*-EAC das überwiegende Hydrierprodukt mit der gleichen absoluten Konfiguration ergaben, sodass die Verwendung von *E/Z*-Gemischen möglich ist.^[13]

Interessanterweise übertrifft **1b** mit einer Phenyl-Gruppe am SPO und *tert*-Butyl-Gruppen am Phosphan die Liganden **1a** mit der umgekehrten Anordnung sowie **1c** und **1d** mit zwei *tert*-Butyl- bzw. Phenyl-Gruppen. Die absolute Konfiguration des Phosphorzentrums scheint die Selektivität des Katalysators vorzugeben. In fast jedem der getesteten Fälle ändert sich die absolute Konfiguration des Produkts beim Wechsel vom *R*_{SPO}- zum *S*_{SPO}-Liganden. Der Einfluss der anderen stereogenen Einheiten ist weniger deutlich, aber es scheint, als wäre für R' = *t*Bu das *R*_{SPO}, *S*_{SPO}-Isomer (z. B. **1c'**) dem *R*_{SPO}-Isomer (z. B. **1c**) überlegen, während für R' = Ph das umgekehrte Verhalten beobachtet wird.

Vergleichbare Resultate wurden mit den TerSPOphos-Liganden erhalten. Auch hierbei konnten die meisten Substrate mit Enantiomerenüberschüssen von 94 % bis > 99 % *ee* hydriert werden. Die Tatsache, dass die Komplexe von **2a** und **2b** mit *PAR*₂-Gruppen eine ähnliche Enantioselektivität aufweisen wie jener von **2c** (R = Cy), deutet an, dass elektronische Effekte der Phosphangruppe die Enantioselektivität nur geringfügig beeinflussen.

Einige Reaktionen mit MAA und DMI wurden in 50-mL-Reaktoren mit *s/c* = 200–1000 unter 1 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Alle Hydrierungen zeigten normalerweise, unabhängig von den verwendeten Liganden, vollständigen Umsatz innerhalb von 5 Minuten (was Umsatzfrequenzen (TOF) von 2000–20000 h^{–1} entspricht). Dies bestätigt die hohe Aktivität von Katalysatoren mit den beiden Ligandtypen in der Hydrierung von disubstituierten Alkenen.

Die Ligandfamilien **1** und **2** wurden auch in der Ru- und Rh-katalysierten Hydrierung von α- und β-Ketoestern getestet. Die Resultate deuten an, dass die Hydrierung dieser Substrate mit SPO-P-Liganden schwieriger ist und die Selektivität stark von der Carbonylverbindung abhängt. Die besten Ergebnisse lieferte der JoSPOphos-Ligand **1a** (R' = *t*Bu) in der Ru-katalysierten Hydrierung von EOP (92 % *ee*) und in der Rh-katalysierten Hydrierung von KPL (89 % *ee*). Als positiver Punkt ist anzumerken, dass der Katalysator aus **1a** und [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ hoch aktiv war und das Substrat EOP bei *s/c* = 5000 in weniger als 17 h vollständig umsetzte.

Tabelle 1: Enantioselektivitäten der Rh-katalysierten Hydrierungen von funktionalisierten Alkenen (siehe Schema 5) in Gegenwart von JoSPOphos- und TerSPOphos-Liganden.^[a]

Nr.	Ligand	R (P)	R' (SPO)	Konfig. SPO	MAC	AC	MAA	DMI	Z-EAC	E-EAC
1	1a	Ph	<i>t</i> Bu	<i>R</i>	+38 ^[b]	+98 ^[b]	+71 ^[c]	+95 ^[c,f]	+25 ^[c,f]	–96 ^[b,f]
2	1a'	Ph	<i>t</i> Bu	<i>S</i>	–97 ^[b]	–99 ^[b]	–97 ^[b]	–98 ^[b]	+61 ^[c]	+94 ^[c]
3	1b	<i>t</i> Bu	Ph	<i>R</i>	+90 ^[b]	+98 ^[b]	+99 ^[d]	+94 ^[c]	–98 ^[c]	–99 ^[c]
4	1b'	<i>t</i> Bu	Ph	<i>S</i>	–	–	–	–84 ^[c]	–1 ^[c]	+70 ^[c]
5	1c	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>R</i>	+75 ^[b]	–11 ^[b]	+94 ^[c]	+19 ^[c]	–51 ^[c]	–58 ^[b]
6	1c'	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>S</i>	–99 ^[b]	–99 ^[b]	–98 ^[b]	–93 ^[c]	+76 ^[b]	+76 ^[b]
7	1d	Ph	Ph	<i>R</i>	+85 ^[b]	+98 ^[b]	+93 ^[c]	+99 ^[b]	–72 ^[b]	–90 ^[b]
8	2a	L-Men	Ph	<i>S</i>	–	–	–95 ^[e]	–	–	–
9	2b	L-Men	4-Tol	<i>S</i>	–96 ^[b]	–99 ^[b]	–98 ^[b]	–98 ^[b]	+68 ^[b]	+94 ^[c]
10	2c	L-Men	Cy	<i>S</i>	–94 ^[b]	–98 ^[b]	–96 ^[b]	–	–	–

[a] *ee*-Werte ≥ 90 % sind fettgedruckt. Reaktionen mit *s/c* = 100 und 1 bar H₂-Druck ergaben innerhalb von 2 h bei RT vollständigen Umsatz. Die Katalysatoren wurden in situ aus 1.1 Äquivalent Ligand mit 1 Äquivalent einer Rh-Quelle hergestellt. [b] Rh-Quelle = [Rh(nbd)₂]BF₄; Lösungsmittel (LM) = EtOH. [c] Rh-Quelle = [Rh(nbd)₂]BF₄; LM = THF. [d] Rh-Quelle = [Rh(cod)Cl]₂; LM = 1,2-Dichlorethan. [e] Wie [b], aber *s/c* = 200. [f] Reaktionszeit 14 h. nbd = Norbornadien, cod = 1,5-Cyclooctadien.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Kombination einer SPO- und einer Phosphangruppe zu Chelatliganden führt, die sehr effektive Hydrierungskatalysatoren ergeben. Die Verwendung eines chiralen Rückgrats oder eines chiralen Substituenten an der SPO-Gruppe öffnet einen einfachen Zugang zu dieser modularen Ligandklasse. Wir beobachteten unterschiedliche Koordinationsmodi der SPO-P-Liganden gegenüber Metallen: entweder eine Komplexierung durch beide Phosphoratome oder durch einen Phosphor- und einen Sauerstoffdonor. Obschon wir zu diesem Zeitpunkt über keine experimentellen Beweise verfügen, vermuten wir, dass es sich bei dem aktiven Katalysator eher um den P,P- als um den P,O-Komplex handelt. Unsere Resultate zeigen, dass die entsprechenden Rh- und Ru-Komplexe ausgezeichnete Aktivitäten und Enantioselektivitäten in der Hydrierung von funktionalisierten Alkenen und mäßige Enantioselektivitäten in der Hydrierung von Ketoestern aufweisen. Aus diesem Grund erscheint uns die Kombination eines SPO mit einer Phosphangruppe in einem Chelatliganden als ein vielversprechender Ansatz. Erste Resultate zeigen, dass dieses Konzept auch auf Analoga von **1** mit anderem chiralen Rückgrat, z.B. Biaryle, oder Derivate von **2** mit weiteren Arylsystemen oder Terpenen als chirale Gruppe anwendbar ist.

Eingegangen am 15. April 2010

Online veröffentlicht am 16. August 2010

Stichwörter: Alkene · Asymmetrische Katalyse · Hydrierungen · Phosphanoxide · Rhodium

- [1] M. Thommen, H.-U. Blaser, *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis* (Hrsg.: A. Börner), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 1457–1471.
- [2] Siehe die Literaturverweise in a) N. V. Dubrovina, A. Börner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6007–6010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5883–5886; b) L. Ackermann, *Synthesis* **2006**, 1557–1571; c) X.-b. Jiang, A. J. Minnaard, B. Hessen, B. L. Feringa, A. L. L. Duchateau, J. G. O. Andrien, J. A. F. Boogers, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1503–1506.
- [3] M. J. Gallagher, *The Chemistry of the Organophosphorus Compounds*, Band 2 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, New York, **1992**.
- [4] W.-M. Dai, K. K. Y. Yeung, W. H. Leung, R. K. Haynes, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2821–2826.
- [5] a) T. Nemoto, T. Matsumoto, T. Masuda, T. Hitomi, K. Hatano, Y. Hamada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3690–3691; b) T. Nemoto, T. Masuda, T. Matsumoto, Y. Hamada, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7172–7178.
- [6] a) X.-b. Jiang, M. van den Berg, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2223–2229; b) A. Galland, C. Dobrota, M. Toffano, J.-C. Fiaud, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2354–2357.
- [7] Beispiele: a) O. I. Kolodiazny, E. V. Gryshkun, N. V. Andrusko, M. Freytag, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 181–183; b) A. Leyris, J. Bigeault, D. Nuel, L. Giordano, G. Buono, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5247–5250; c) J. Holt, A. M. Maj, E. P. Schudde, K. M. Pietrusiewicz, L. Sieron, W. Wiczorek, T. Jeraphagnon, I. W. C. E. Arends, U. Hanafeld, A. J. Minnaard, *Synthesis* **2009**, 2061–2065.
- [8] a) A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062–4066; b) H. U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 3–16.
- [9] a) J. W. Han, N. Tokunaga, T. Hayashi, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3848–3854; b) P. Barbaro, C. Bianchini, G. Giambastiani, A. Togni, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8279–8283.
- [10] Die Hydrolyse wurde ursprünglich durch Zugabe von Wasser zu den Phosphanmonochlorid-Intermediaten durchgeführt. Wir erkannten, dass die Hydrolysebedingungen in Route 2 das Diastereomerenverhältnis des SPO stark beeinflussen, während dies in Route 1 nicht der Fall ist. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn die Reaktionsmischung in eine gerührte NEt₃-Wasser-Mischung (1:10) gegossen wurde.
- [11] Die Kristallstrukturanalysen werden an anderer Stelle näher diskutiert werden.
- [12] [(–)- und (+)-Menthyl]phosphandichlorid wurden nach Literaturbedingungen synthetisiert: a) M. Minato, T. Kaneko, S. Masauji, T. Ito, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2483–2488; b) A. Hinke, W. Kuchen, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *15*, 93–98. In unserem Fall war das Produkt immer mit bis zu 10% eines Nebenprodukts verunreinigt. Wir nehmen an, dass es sich dabei um die entsprechende Neomenthylverbindung handelt.
- [13] H.-J. Drexler, J. You, S. Zhang, C. Fischer, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 355–361.