

Kupferkatalysierte Si-B-Bindungsaktivierung in der verzweigt-selektiven allylischen Substitution linearer Allylchloride**

Devendra J. Vyas und Martin Oestreich*

Die Transmetallierung von Interelementbindungen mit Cu^I-OAlkyl-Komplexen bietet einen einfachen Zugang zu nucleophilen Hauptgruppenelement-Kupfer(I)-Verbindungen. Als Aktivierungsschritt wird eine σ-Bindungsmetathese angenommen, was eine Brücke zwischen den aufstrebenden Bereichen der Cu^I-H-,^[1a] Cu^I-B-^[1b] und Cu^I-Si-Chemie^[1c] schlägt (**I–III**; Abbildung 1). Konjugierte Additionen^[2–4] sowie allylische oder propargyliche Substitutionen^[5–7] mit diesen Reagentien ziehen derzeit enorme Aufmerksamkeit auf sich.

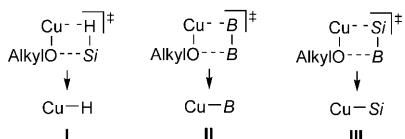
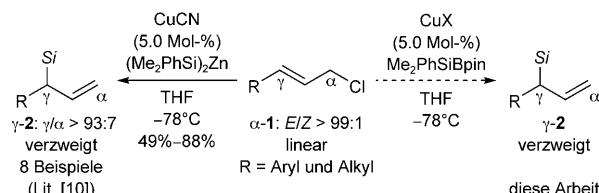


Abbildung 1. Transmetallierung von Interelementbindungen durch σ-Bindungsmetathese als gemeinsamen Nenner ($\text{Si} = \text{SiMe}_2\text{Ph}$ und $B = \text{Bpin}$ mit pin = Pinakolato).

Im Rahmen unserer Untersuchungen zu selektiven C-Si-Bindungsknüpfungen entwickelten wir ausgehend von (Me_2PhSi)₂Zn und CuX (X = I oder CN) eine breit anwendbare Methode für die katalytische Erzeugung von Cu^I-Si-Reagentien.^[8] Die so gebildeten siliciumbasierten Cuprat-reagentien hatten sich gerade als nützlich für die Herstellung von verzweigten Allylsilanen erwiesen, entweder durch enantiospezifische allylische Substitution α-chiraler Allyl-vorstufen mit Sauerstoffabgangsgruppe (Carboxylat oder Carbamat)^[9] oder durch regioselektive allylische Umlagerung linearer Allylhalogenide (**α-1** → **γ-2**; Schema 1, links).^[10] Ein alternativer Weg, ein Cu^I-Si-Reagens zugänglich zu machen, ist die oben erwähnte Aktivierung einer Si-B-Bindung mit Kupfer(I)-Alkoholaten (**III**; Abbildung 1).^[4,11] Die Umsetzung von bequem herstellbarem Me₂PhSiBpin^[12] mit CuX (X = OTBu^[4] oder OAc^[11]) müsste eigentlich Me₂PhSiCu ergeben, also den gleichen Kupfer(I)-Komplex, der aus



Schema 1. Verzweigte Selektive allylische Substitution von Allylchloriden. THF = Tetrahydrofuran.

(Me_2PhSi)₂Zn und CuX (X = I oder CN) hervorgeht. Diese Cu^I-Si-Reagentien sind allerdings nur vordergründig identisch (unter Vernachlässigung unterschiedlicher Gegenanionen), denn das zweitgenannte Produkt ist mit einem durch das Zinkreagens eingeschleppten Überschuss an Lithiumchlorid verunreinigt.^[8] Dieses Lithiumchlorid ist in asymmetrischen Reaktionsvarianten ein Problem, und wir belegten die nachteilige Wirkung von Lithiumkationen bereits in konjugierten Additionen.^[13] Die Rolle der Chloridanionen ist noch ungeklärt. Aus diesem Grund ist die Entwicklung einer Methode zur Erzeugung nicht mit Lithiumchlorid belasteter Cu^I-Si-Reagentien erstrebenswert.^[14] Wir berichten hier über eine neuartige allylische Substitution von linearen Allylchloriden zur Synthese von verzweigten Allylsilanen über die kupferkatalysierte Aktivierung einer Si-B-Bindung (**α-1** → **γ-2**; Schema 1, rechts).

Aus unseren früheren Arbeiten zur γ-selektiven allylischen Umlagerung von linearen Allylvorstufen mit dem (Me_2PhSi)₂Zn-abgeleiteten Kupfer(I)-Reagens waren Allylchloride **α-1** als ideal hervorgegangen (γ/α -Verhältnis > 93:7; vgl. Schema 1).^[10] Daher begannen wir unsere Untersuchung von Me₂PhSiBpin-CuCN-Kombinationen mit und ohne Zusätze in eben dieser Reaktion (**α-1a** → **γ-2a** und **α-2a**; Tabelle 1). CuCN alleine war nicht in der Lage, diese allylische Substitution zu katalysieren (Tabelle 1, Nr. 1). Wir konnten – etwas unerwartet – trotz Zugabe von NaOtBu zur Bildung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichem CuOtBu keinen Umsatz feststellen (Tabelle 1, Nr. 2). NaOtBu ist eine gängige Base in solchen Kupfer(I)-Katalysen,^[2–6] und unser Befund steht im Widerspruch zu dem von Hoveyda und Lee (vgl. Schema 2).^[4] Der Einsatz von NaOMe anstatt des sperrigen NaOtBu war hingegen erfolgreich (Tabelle 1, Nr. 3), und das stimmt mit den Befunden von Chatani et al. überein (CuOAc/MeOH).^[11]

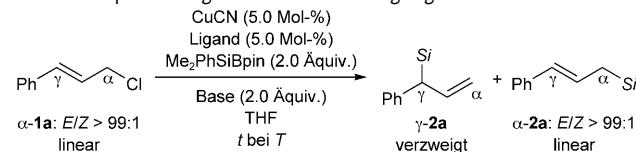
Das mäßige Niveau der Regiokontrolle ($\gamma/\alpha = 90:10$) wurde durch Absenken der Reaktionstemperatur von 0 auf -78°C zu einer exzellenten Regioselektivität ($\gamma/\alpha = 98:2$) verbessert (Tabelle 1, Nr. 3 und 4). Beide γ/α -Verhältnisse sind perfekt in Einklang mit jenen, die mit dem (Me_2PhSi)₂Zn-CuCN-Reagens erhalten worden waren.^[10]

[*] D. J. Vyas, 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>

[**] D.J.V. dankt der NRW Graduate School of Chemistry für ein Promotionsstipendium (2008–2011).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004658> zu finden.

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen.^[a]



| Nr. | Base | Ligand | T [°C] | t [h] | $\gamma/\alpha^{[b]}$ | Ausb. [%] ^[c] |
|-----|--------|----------------------------------|-----------|----------|-----------------------|-----------------------------|
| 1 | – | – | 0 → RT | 48 | – | – ^[d] |
| 2 | NaOtBu | – | 0 | 1 | – | – ^[e] |
| 3 | NaOMe | – | 0 | 1 | 90:10 | 71 |
| 4 | NaOMe | – | -78 | 6 | 98:2 | 88 |
| 5 | NaOMe | Ph ₃ P ^[f] | 0 → RT | 24 | 96:4 | 71 |
| 6 | NaOMe | dppp | 0 → RT | 72 | 95:5 | 56 |
| 7 | NaOMe | dppf | 0 → RT | 24 | 98:2 | 71 |
| 8 | NaOMe | DPEphos | 0 → RT | 48 | 98:2 | 57 |

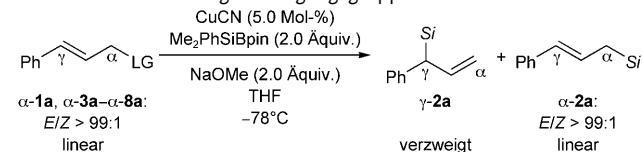
[a] Alle Reaktionen wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift, gegebenenfalls unter Zusatz des angegebenen Liganden (Nr. 5–8), durchgeführt. [b] Das Regioisomerenverhältnis wurde durch GLC-Analyse vor der Aufreinigung bestimmt. [c] Gesamtausbeute an analytisch reinen Regioisomeren nach Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel. [d] Keine Reaktion. [e] Kein Umsatz des Allylchlorids und Zersetzung von Me₂PhSiBpin beobachtet. [f] 10 Mol-%. dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan, dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)-ferrocen, DPEphos = Bis(2-diphenylphosphanylphenyl)ether.

Dies bestätigt erneut die Annahme, dass Me₂PhSiCu das Nucleophil in diesen Katalysen ist.^[8d,10] Wir testeten anschließend Ph₃P und eine Reihe zweizähniger Phosphine (Tabelle 1, Nr. 5–8), um die Erfolgssäusichten einer zukünftigen asymmetrischen Reaktionsvariante zu prüfen. Jeder zugesetzte Ligand hatte einen dramatischen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit, und die Reaktionen mussten bei 0 °C durchgeführt werden. Es ist allerdings bemerkenswert, dass die Regioselektivitäten genauso hoch wie unter „ligandenfreien“ Reaktionsbedingungen bei -78 °C waren. Ein Kontrollexperiment ohne CuCN, aber mit NaOMe ergab keinen Umsatz.

Anhand der phosphinfreien Reaktionsvorschift prüften wir nun den Einfluss der Abgangsgruppe auf die Regioselektivität ($\alpha\text{-}3\text{a}\text{-}\alpha\text{-}8\text{a} \rightarrow \gamma\text{-}2\text{a}$ und $\alpha\text{-}2\text{a}$; Tabelle 2). Wir erwarteten denselben Trend wie in unserer vorausgegangenen Untersuchung,^[10] nämlich γ -Selektivität bei Halogeniden und Phosphaten (Tabelle 2, Nr. 1–3) sowie α -Selektivität bei Carbonaten, Carbamat en und Carboxylaten (Tabelle 2, Nr. 4–7). Dies sahen wir auch für das neue Katalysatorsystem, mit einer erwähnenswerten Abweichung, bestätigt: $\alpha\text{-}5\text{a}\text{-}\alpha\text{-}8\text{a}$ mit Sauerstoffabgangsgruppen reagieren mit beträchtlich verschlechterten α -Selektivitäten von $\gamma/\alpha \approx 18:82$ (Tabelle 2, Nr. 4–7) im Unterschied zu makellosen $\gamma/\alpha < 1:99$ in der Cupratreihe.^[8c,10] Aus diesem Datensatz geht unseres Erachtens hervor, dass das Me₂PhSiBpin-CuCN-NaOMe-System dazu neigt, das verzweigte Isomer zu bevorzugen.

Die mit $\alpha\text{-}1\text{a}$ erhaltenen, hervorragenden Regioselektivitäten veranlassten uns, die Anwendungsbreite der neuen Methode zu vergrößern ($\alpha\text{-}1\text{b}\text{-}\alpha\text{-}1\text{h} \rightarrow \gamma\text{-}2\text{b}\text{-}\gamma\text{-}2\text{h}$ und $\alpha\text{-}2\text{b}\text{-}\alpha\text{-}2\text{h}$; Tabelle 3). Uns gelang es auch, die Menge an Me₂PhSiBpin und NaOMe auf jeweils 1.5 Äquivalente zu verringern. Sowohl aryl- als auch alkylsubstituierte Vorstufen

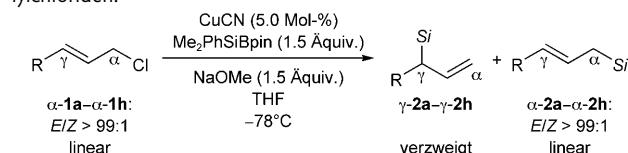
Tabelle 2: Untersuchung der Abgangsgruppen.^[a]



| Nr. | Allyl- vorstufe | Abgangs- gruppe | $\gamma/\alpha^{[b]}$ | Ausb. [%] ^[c] |
|-----|---------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 1 | $\alpha\text{-}1\text{a}$ | Cl | 98:2 | 88 |
| 2 | $\alpha\text{-}3\text{a}$ | Br | 72:28 | 89 |
| 3 | $\alpha\text{-}4\text{a}$ | OP(O)(OEt) ₂ | 91:9 | 85 |
| 4 | $\alpha\text{-}5\text{a}$ | OC(O)OEt | 16:84 | 79 |
| 5 | $\alpha\text{-}6\text{a}$ | OC(O)NHPH | 18:82 | 70 |
| 6 | $\alpha\text{-}7\text{a}$ | OC(O)Ph | 18:82 | 83 |
| 7 | $\alpha\text{-}8\text{a}$ | OC(O)Me | 19:81 | 74 |

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter Verwendung der angegebenen Allylvorstufen $\alpha\text{-}3\text{a}\text{-}\alpha\text{-}8\text{a}$ durchgeführt. [b] Das Regioisomerenverhältnis wurde durch GLC-Analyse vor der Aufreinigung bestimmt. [c] Gesamtausbeute an analytisch reinen Regioisomeren nach Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel. LG = Abgangsgruppe.

Tabelle 3: Kupferkatalysierte, γ -selektive allylische Substitution von Allylchloriden.

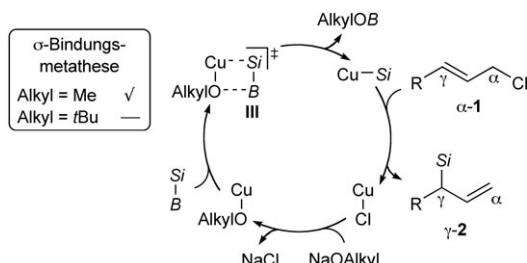


| Nr. | Allyl- vorstufe | Substituent R | Allyl- silan | $\gamma/\alpha^{[a]}$ | Ausb. [%] ^[b] |
|-----|---------------------------|---|---------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 1 | $\alpha\text{-}1\text{a}$ | Ph | $\gamma\text{-}2\text{a}$ | 98:2 | 88 |
| 2 | $\alpha\text{-}1\text{b}$ | 4-MeOC ₆ H ₄ | $\gamma\text{-}2\text{b}$ | 98:2 | 77 ^[c] |
| 3 | $\alpha\text{-}1\text{c}$ | 3-MeOC ₆ H ₄ | $\gamma\text{-}2\text{c}$ | 99:1 | 94 |
| 4 | $\alpha\text{-}1\text{d}$ | 4-F ₃ CC ₆ H ₄ | $\gamma\text{-}2\text{d}$ | 98:2 | 83 |
| 5 | $\alpha\text{-}1\text{e}$ | 4-BrC ₆ H ₄ | $\gamma\text{-}2\text{e}$ | 98:2 | 95 |
| 6 | $\alpha\text{-}1\text{f}$ | Cy | $\gamma\text{-}2\text{f}$ | > 99:1 | 81 |
| 7 | $\alpha\text{-}1\text{g}$ | iPr | $\gamma\text{-}2\text{g}$ | > 99:1 | 84 |
| 8 | $\alpha\text{-}1\text{h}$ | Me ₃ Si | $\gamma\text{-}2\text{h}$ | 76:24 | 72 |

[a] Das Regioisomerenverhältnis wurde entweder gaschromatographisch oder ¹H-NMR-spektroskopisch vor der Aufreinigung bestimmt. [b] Gesamtausbeute an analytisch reinen Regioisomeren nach Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt über zwei Stufen basierend auf dem entsprechenden Allylalkohol. Cy = Cyclohexyl.

$\alpha\text{-}1\text{a}\text{-}\alpha\text{-}1\text{e}$ bzw. $\alpha\text{-}1\text{f}\text{-}\alpha\text{-}1\text{g}$ ergaben die entsprechenden Allysilane mit erstklassigen Regioselektivitäten (Tabelle 3, Nr. 1–5 bzw. Nr. 6 und 7). Unsere zuvor erhaltenen Werte wurden sogar noch übertroffen.^[10] Das γ/α -Verhältnis für das silylsubstituierte $\alpha\text{-}1\text{h}$ war mit dem der bekannten Methode vergleichbar^[10] (Tabelle 3, Nr. 8). Wir erklären die moderate γ -Selektivität ($\gamma/\alpha = 76:24$) eher mit einem sterischen als mit einem elektronischen Effekt, da das tBu-substituierte Allylchlorid (nicht gezeigt) mit noch schlechterer Selektivität reagierte ($\gamma/\alpha = 62:38$), während iPr-substituiertes $\alpha\text{-}1\text{g}$ das γ -Regioisomer mit $\gamma/\alpha > 99:1$ bildete (Tabelle 3, Nr. 7).

Der vorsichtig formulierte Mechanismus (Schema 2) stützt sich auf die quantenchemische Analyse der verwandten Aktivierung der B-B-Bindung von Marder und Mitarbeitern (**II** und **III**; Abbildung 1).^[1b] Wir betonen vor allem die Rolle



Schema 2. Vorgeschlagener Katalysezyklus.

des zugesetzten oder erzeugten Alkoholats: $\text{OtBu}^{[4]}$ (in CuOrBu) ist vermutlich für die σ -Bindungsmetathese sterisch zu gehindert, während OMe (in $\text{CuOMe}^{[11]}$) die Si-B-Bindungsaktivierung reibungslos gewährleistet. Genau das bestätigen unsere Experimente (Tabelle 1, Nr. 2 und 3).

Diese kupferkatalysierte Si-B-Bindungsaktivierung durch Transmetallierung schließt zusammen mit ihrer Anwendung in der allylischen Substitution eine wichtige Lücke^[18] und ist eine effiziente Alternative zur etablierten Cupratchemie.^[8a,10] Verzweigte Allylsilane können jetzt mit präparativ nützlichen Regioselektivitäten zugänglich gemacht werden. Wir zeigten zudem, dass Phosphinliganden in dieser Katalyse toleriert werden, was endlich die Tür zu asymmetrischen Varianten öffnen könnte.^[9,19–21]

Eingegangen am 28. Juli 2010
Online veröffentlicht am 10. September 2010

Stichwörter: Allylische Substitutionen · Kupfer · Regioselektivität · Silicium · Transmetallierungen

- [1] Mechanistische Untersuchungen: a) $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-H}$: S. Rendler, O. Plefka, B. Karatas, G. Auer, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11512–11528; b) $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-B}$: L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Organometallics* **2008**, *27*, 4443–4454; c) $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Si}$: Uns ist keine Untersuchung dieser Transmetallierung bekannt.
- [2] Führende Übersichten zu $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-H}$ in konjugierter Addition: a) C. Deutsch, N. Krause, B. H. Lipshutz, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2916–2927; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 504–510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 498–504.
- [3] Jüngste Übersichten zu $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-B}$ in konjugierter Addition: a) J. A. Schiffner, K. Müther, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1214–1216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1194–1196; b) L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 3987–3995.
- [4] $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Si}$ in konjugierter Addition: K.-s. Lee, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2898–2900.
- [5] $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-H}$ in propargylicher Substitution: a) C. Zhong, Y. Sasaki, H. Ito, M. Sawamura, *Chem. Commun.* **2009**, 5850–5852; b) C. Deutsch, N. Krause, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5010–5012.

- [6] $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-B}$ in allylischer Substitution: a) H. Ito, C. Kawakami, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16034–16035; b) H. Ito, S. Ito, Y. Sasaki, K. Matsuura, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14856–14857; c) H. Ito, T. Okura, K. Matsuura, M. Sawamura, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 570–573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 560–563; d) A. Guzman-Martinez, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10634–10637.
- [7] Die allylische Substitution mit $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Si}$ über die Transmetallierung von Interelementbindungen war zuvor unbekannt. Dies ist das Thema der vorliegenden Arbeit.
- [8] Bericht zur vielseitigen Chemie von $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn-CuX}$: a) A. Weickgenannt, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 402–412; konjugierte Addition: b) M. Oestreich, B. Weiner, *Synlett* **2004**, 2139–2142; allylische Substitution: c) M. Oestreich, G. Auer, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 637–640; Additionen an Alkine, Diene und Styrole: d) G. Auer, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2006**, 311–313.
- [9] E. Schmidtmann, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2006**, 3643–3645.
- [10] D. J. Vyas, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 568–570, zit. Lit.
- [11] Bislang einzige Arbeiten zu dieser $\text{Me}_2\text{PhSiBpin}$ -Aktivierung: a) Lit. [4]; b) M. Tobisu, H. Fujihara, K. Koh, N. Chatani, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4841–4847.
- [12] Herstellung von $\text{Me}_2\text{PhSiBpin}$ aus Me_2PhSiLi und HBpin: a) M. Sugino, T. Matsuda, Y. Ito, *Organometallics* **2000**, *19*, 4647–4649; Übersicht zur Chemie von $\text{Me}_2\text{PhSiBpin}$: b) T. Ohmura, M. Sugino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 29–49.
- [13] G. Auer, B. Weiner, M. Oestreich, *Synthesis* **2006**, 2113–2116.
- [14] Unsere Arbeitsgruppe führte die rhodiumkatalysierte Si-B-Bindungsaktivierung ein,^[15] die höchstwahrscheinlich einem ähnlichen Transmetallierungsmechanismus folgt (vgl. **III**; Abbildung 1). Das entstehende nucleophile $\text{Rh}^{\text{I}}\text{-Si-Reagens}$ nimmt zwar an konjugierten Additionen^[15] und propargylichen Substitutionen^[16] teil, aber in unseren Händen nicht an allylischen Substitutionen.^[17] Wir entschieden uns daher für die Untersuchung der verwandten Kupfer(I)-Katalyse.
- [15] a) C. Walter, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5803–5805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5675–5677; b) C. Walter, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3878–3880; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3818–3820; c) C. Walter, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5513–5520; d) E. Hartmann, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6331–6334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6195–6198.
- [16] H. Ohmiya, H. Ito, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5618–5620.
- [17] K. Müther, M. Oestreich, unveröffentlichte Experimente, **2009**.
- [18] Palladiumkatalysierte Synthese von Allylsilanen über oxidative Addition von $\text{Me}_2\text{PhSiBpin}$: T. Ohmura, H. Taniguchi, M. Sugino, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13682–13683.
- [19] Übersicht zur Chemie von Allylsilanen: a) L. Chabaud, P. James, Y. Landais, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3173–3199; Herstellung von Allylsilanen: b) T. K. Sarkar in *Science of Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: I. Fleming), Thieme, Stuttgart, **2002**, S. 837–925.
- [20] Jüngere (indirekte) Synthesen von α -chiralen Allylsilanen: a) D. Li, T. Tanaka, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3344–3347; b) M. A. Kacprzynski, T. L. May, S. A. Kazane, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4638–4642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4554–4558.
- [21] Einige Vorversuche mit Binap ($\gamma/\alpha = 98:2$) und Josiphos ($\gamma/\alpha = 90:10$) ergaben lediglich racemisches $\gamma\text{-2a}$, und vollständiger Umsatz wurde noch nicht einmal nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur erreicht (Binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl und Josiphos = 1-[2-(Diphenylphosphanyl)-ferrocenyl]ethylidicyclohexylphosphin).