

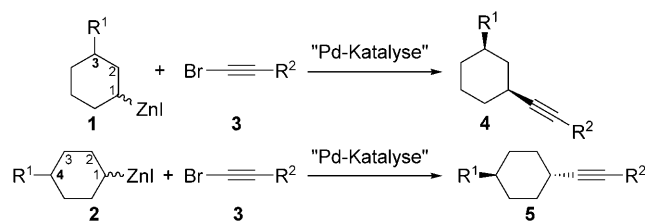
Hoch diastereoselektive C(sp³)-C(sp)-Kreuzkupplungen zwischen 1,3- und 1,4-substituierten Cyclohexylzinkreagentien und Bromalkinen**

Tobias Thaler, Li-Na Guo, Peter Mayer und Paul Knochel*

C-C-Dreifachbindungen kommen in einer Vielzahl von Naturstoffen und biologisch aktiven Molekülen^[1] vor und stellen wichtige Komponenten in vielen funktionellen Materialien^[1c,2] wie Flüssigkristallen,^[3] Farbstoffen^[4] und organischen Leuchtdioden (OLEDs)^[5] dar. Deshalb ist die Entwicklung neuer Methoden für eine effiziente und stereoselektive Einführung der Alkynleinheit in organische Moleküle eine wichtige Aufgabe der modernen Synthesechemie. Während die Knüpfung von C(sp)-C(sp²)-Bindungen durch die Sonogashira-Reaktion^[6] gut entwickelt ist, gibt es nur wenige Methoden für die Kupplung zwischen C(sp³)- und C(sp)-Zentren.^[7–10] Diese Reaktionen werden durch konkurrierende β -Hydrideliminierung und eine langsame reduktive Eliminierung erschwert.^[7] Die meisten der heute vorliegenden Methoden beruhen auf der Kupplung einer metallorganischen Alkynylverbindung oder eines Alkins mit einem Alkylhalogenid.^[8] Brauchbare Ansätze für übergangsmetallkatalysierte Kupplungen, welche auf der Verwendung metallorganischer Alkylverbindungen gründen, wurden erst vor kurzem entwickelt.^[9] Solche Methoden umfassen die oxidative Kupplung von primären Alkylzinkreagentien mit terminalen Alkinen^[9a] oder Alkynylstannanen^[9b,c] sowie die Cu-katalysierte Kupplung von Alkylmagnesiumverbindungen mit Alkynylhalogeniden.^[9d] Pd- und Cu-katalysierte decarboxylierende Kupplungen können auch verwendet werden.^[10] Stereoselektive Varianten dieser Reaktionen sind selten und wurden bis dato nur für C(sp)-C(sp³)-Kreuzkupplungen entwickelt.^[8f,g]

Vor kurzem konnten wir zeigen, dass sich die Pd-Katalyse zur Durchführung hoch diastereoselektiver C(sp³)-C(sp²)-Negishi-Kreuzkupplungen zwischen substituierten Cycloalkylreagentien und (Hetero)Arylhalogeniden eignet.^[11] Dabei

wurde eine ferngesteuerte Stereoselektivität für einige 3- und sogar 4-substituierte Cycloalkylzinkreagentien beobachtet. Eine ähnliche Kreuzkupplung zwischen diesen Cycloalkylzinkreagentien (**1** oder **2**) und Alkynylbromiden (**3**) würde die stereochemisch definierten Alkine des Typs **4** und **5** unter 1,3- bzw. 1,4-Stereokontrolle hervorbringen (Schema 1).



Schema 1. Ferngesteuerte diastereoselektive C(sp³)-C(sp)-Kupplung substituiert Cyclohexylzinkreagentien.

Daher ließen wir in einer ersten Versuchsreihe die 3-substituierte Cyclohexylzinkverbindung **1a**, die durch LiCl-vermittelte Zn-Insertion in das entsprechende Iodid erhalten wurde,^[12] mit 1-Bromphenylacetylen^[13] (**3a**) in THF unter Verwendung verschiedener Katalysatoren reagieren (Tabelle 1). Mit 10 Mol-% CuCN·2LiCl^[14] als Katalysator wurde das Kreuzkupplungsprodukt **4a** zwar mit einem guten Umsatz, jedoch mit nur mäßiger Diastereoselektivität gebildet (d.r.: 68:32; Nr. 1 in Tabelle 1). Der Einsatz des Pd-Komplexes [PdCl₂(tmpp)₂] (tmpp = Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphan)^[15] lieferte **4a** mit einem hohen d.r. von 95:5. Wir beobachteten dabei auch die Bildung eines regioisomeren Nebenprodukts (ca. 4 %).^[16] Diese Diastereoselektivität konnte weiter verbessert werden, indem der Phosphanligand tmpp durch verschiedene Bipyridine (**6a,b**; Nr. 3) und Orthophenanthroline (**7a–d**; Nr. 4) ersetzt wurde. Die N-Liganden erwiesen sich als deutlich überlegen, vor allem Neocuproin^[17] (**7b**), das kommerziell erhältlich und kostengünstig ist und eine herausragende Diastereoselektivität mit nur geringer Regioisomerenbildung (< 2 %) verbindet. PdCl₂ wurde als die beste Pd-Quelle identifiziert. Der Austausch von Pd gegen Ni im Katalysatorsystem verschlechterte das Diastereomerenverhältnis (d.r.: 87:13; Nr. 7). Zweizählige N-Liganden stabilisieren Pd⁰ wirksamer als einzählige Phosphane,^[17b] was eine schnellere reduktive Eliminierung zur Folge hat, sodass β -Hydrideliminierungsprozesse und die Bildung von regioisomeren Produkt unterdrückt wurden.

Anschließend wurde das 3-substituierte Cyclohexylzinkreagens **1a** mit den 1-Bromalkinen **3a–d** unter Verwendung des optimierten Katalysatorsystems (2 Mol-% PdCl₂, 4 Mol-% **7b**) gekuppelt. Wie erwartet wurden die thermodynamisch

[*] T. Thaler, Dr. P. Mayer, Prof. Dr. P. Knochel
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13, Haus F, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77680
E-Mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

Dr. L.-N. Guo
Department of Material Chemistry, Faculty of Science
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049 (Volksrepublik China)

[**] L.-N.G. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung. Wir danken dem Europäischen Forschungsrat (ERC) für finanzielle Unterstützung im Zuge des Siebten Rahmenprogramms der Europäischen Union (FP7/2007-2013, ERC-Fördernummer 227763). Wir danken dem SFB 749 und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie BASF AG, W. C. Heraeus GmbH, Chemetall GmbH und Solvias AG für ihre großzügigen Chemikalienspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201006879> zu finden.

Tabelle 1: Optimierung der Diastereoselektivität.

Nr.	Katalysator	Ligand	d.r. ^[a]
1	CuCN·2 LiCl ^[b]	–	68:32
2	PdCl ₂	tmpp	95:5 (4)
3	PdCl ₂	 6a: R = H 6b: R = Me	96:4 (<3) 98:2 (<2)
4	PdCl ₂	 7a: R = H 7b: R = Me 7c: R = Ph 7d: R = tBu	96:4 (<3) 98:2 (<2) 96:4 (<4) 96:4 (<3)
5	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	7b	96:4 (3)
6	[Pd(dba) ₂]	7b	97:3 (2)
7	[Ni(acac) ₂]	7b	87:13

[a] Bestimmt durch Kapillar-GC-Analyse. Der Prozentsatz an Regioisomer ist in Klammern angegeben. [b] 10 Mol-%.

bevorzugten *cis*-1,3-disubstituierten Cyclohexanderivate^[18] mit guten Ausbeuten und hervorragenden Diastereoselektivitäten erhalten (d.r.: 94:6 bis 98:2; Nr. 1–5 in Tabelle 2). Bromalkine mit aromatischen (**3a,b**), aliphatischen (**3c**) und Silylsubstituenten (**3d**) konnten erfolgreich gekuppelt werden. Die Einführung des größeren Substituenten *t*Bu anstelle von *i*Pr am Cyclohexylzinkreagens hatte keine Auswirkungen auf Diastereoselektivität oder Ausbeute (vgl. **4c** (77 %; d.r.: 97:3) und **4f** (74 %; d.r.: 97:3); Nr. 3 und 6), und der Austausch von *i*Pr gegen den kleineren Substituenten Me führte nur zu einem geringen Verlust an Diastereoselektivität (vgl. **4a** (82 %; d.r.: 98:2) mit **4g** (79 %; d.r.: 96:4); Nr. 1 und 7). Funktionalisierte Cyclohexylzinkreagentien mit einer OTBS-Gruppe (OSiMe₂tBu) lieferten ebenso hohe Diastereoselektivitäten (d.r.: 96:4 und 98:2; **4i,j**; Nr. 9,10).

Als nächstes untersuchten wir die C(sp³)-C(sp)-Kreuzkupplungen mit den 4-substituierten Cyclohexylzinkreagentien **2a–c** (Tabelle 2). Die Diastereoselektivitäten waren hierbei ebenso hoch wie für die 3-substituierten Cyclohexylzinkverbindungen (d.r.: 94:6 bis 98:2; vgl. Tabelle 2 und Tabelle 3). In allen Fällen wurden die thermodynamisch begünstigten *trans*-1,4-disubstituierten Cyclohexane bevorzugt gebildet (Tabelle 3).^[18] Wie für die 3-substituierten Cyclohexylzinkreagentien hatte die Größe des jeweiligen Ringsubstituenten nur einen geringen Einfluss auf die Diastereoselektivität. So lieferte das Cyclohexylzinkreagens **2a** mit einem sperrigen *t*Bu-Substituenten die Kreuzkupplungsprodukte **5a–d** mit d.r. ≥ 96:4 (Nr. 1–4 in Tabelle 3), während die Kupplungen des methylsubstituierten Zinkreagens **2b** zu einem geringfügig niedrigeren d.r. von 95:5 führten (Nr. 5 und 6). Die Kreuzkupplungen des funktionalisierten Organozinkiodids **2c** verliefen ebenfalls hoch diastereoselektiv (d.r.: 95:5 bis 96:4) und lieferten die *trans*-konfigurierten Produkte **5g–i** mit hervorragenden Ausbeuten (88–94 %; Nr. 7–9).

Tabelle 2: Diastereoselektive C(sp³)-C(sp)-Kupplung von 3-substituierten Cyclohexylzinkreagentien (TIPS = Triisopropylsilyl).

1a R ¹ = <i>i</i> Pr	3a R ² = Ph	74–94%; d.r.: 94:6 bis 98:2	
1b R ¹ = <i>t</i> Bu	3b R ² = 4-NC-C ₆ H ₄		
1c R ¹ = Me	3c R ² = (CH ₂) ₂ OTBS		
1d R ¹ = OTBS	3d R ² = TIPS		
Nr.	Produkt	Ausb. [%] ^[a]	d.r. ^[b]
1	4a : R = Ph	82	98:2
2	4b : R = 4-NC-C ₆ H ₄	87	94:6
3	4c : R = (CH ₂) ₂ OTBS	77	97:3
4	4d : R = TIPS	79	94:6
		76 ^[c]	96:4 ^[c]
5	4e : R = 4-NC-C ₆ H ₄	85	95:5
6	4f : R = (CH ₂) ₂ OTBS	74	97:3
7	4g : R = Ph	79	96:4
8	4h : R = 4-NC-C ₆ H ₄	88	96:4
9	4i : R = TIPS	81	98:2
10	4j : Ar = (CH ₂) ₂ OTBS	94	96:4

[a] Ausbeute an isoliertem, analytisch reinem Produkt. [b] Bestimmt durch Kapillar-GC-Analyse vor und nach der Aufreinigung. Der Prozentsatz an Regioisomeren betrug 0–5 %. Für Einzelheiten siehe die Hintergrundinformationen. [c] Mit **6b** (4 Mol-%).

In diesen diastereoselektiven Kreuzkupplungen diktiert die sterische Wechselwirkung zwischen den Liganden am Pd-Zentrum und dem Substituenten am Cyclohexylring das stereochemische Ergebnis. Dabei wird angenommen, dass die Stereokontrolle durch einen selektiven Transmetallierungsschritt zwischen dem jeweiligen Cyclohexylzinkreagens und dem Alkynyl(bromo)palladium-Komplex bedingt wird, der zur Bildung des thermodynamisch bevorzugten Palladiumintermediats führt. Die anschließende reduktive Eliminierung unter Retention der Konfiguration liefert die entsprechenden 1,3- und 1,4-disubstituierten Produkte mit hohen Diastereoselektivitäten.^[11]

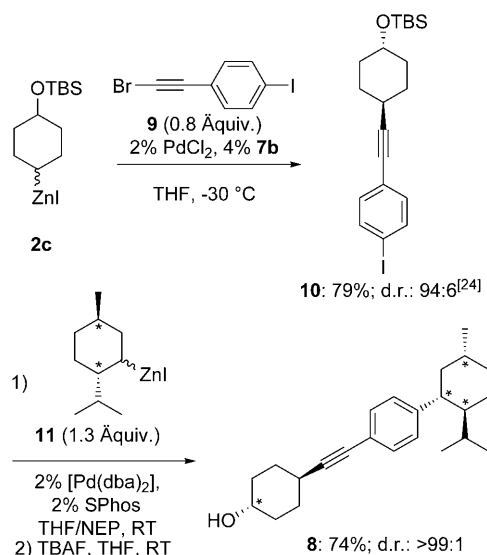
Trans-1,4-disubstituierte Cyclohexane,^[19] einschließlich ihrer Alkynyl-derivate,^[20] sind wichtige Bausteine für Flüssigkristalle, weil sie über einzigartige Eigenschaften wie geringe Viskositätskoeffizienten und eine hohe optische Anisotropie verfügen. Unsere neue Kupplungsmethode eröffnet einen direkten, hoch stereoselektiven Zugang zu dieser Verbindungsklasse (Tabelle 3). Supramolekulare Chiralität kann in Flüssigkristallen durch chirale Dotierungsmittel induziert werden.^[21] Da chirale Dotierungsmittel mit Menthyl-Endgruppen^[22] bereits erfolgreich zur Einführung von Chiralität in Flüssigkristalle eingesetzt wurden, zogen wir die Synthese

Tabelle 3: Diastereoselektive C(sp³)-C(sp)-Kupplung 4-substituierter Cyclohexylzinkreagentien.

$\text{R}^1\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-ZnI} + \text{Br-C}\equiv\text{C-R}^2 \xrightarrow[\text{THF, -30 }^\circ\text{C, 12 h}]{\text{7b (4 Mol-)}, \text{PdCl}_2 \text{ (2 Mol-)}, \text{(0.8 Äquiv.)}} \text{R}^1\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-C}\equiv\text{C-R}^2$				
2a R ¹ = <i>t</i> Bu 2b R ¹ = Me 2c R ¹ = OTBS				
75–94%; d.r.: 95:5 bis 98:2				
Nr.	Produkt	Ausb. [%] ^[a]	d.r. ^[b]	
1		76	97:3	
2	5b : R = 4-NC-C ₆ H ₄	84	96:4	
3	5c : R = (CH ₂) ₂ OTBS	79	98:2	
4	5d : R = TIPS	75	96:4	
5	5e : R = (CH ₂) ₂ OTBS	74	95:5	
6	5f : R = TIPS	71	95:5	
7	5g : R = (CH ₂) ₂ OTBS	88	96:4	
8	5h : R = TIPS	93	95:5	
9	5i : R = 4-NC-C ₆ H ₄	94	96:4	

[a] Ausbeute an isoliertem, analytisch reinem Produkt. [b] Bestimmt durch Kapillar-GC-Analyse vor und nach der Aufreinigung. Der Prozentsatz an Regioisomeren betrug 1–6%. Für Einzelheiten siehe die Hintergrundinformationen.

von **8** in Erwägung, das aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit mit einigen Mesogenen^[20] als potenzieller Baustein für chirale Dotierungsmittel betrachtet werden kann. Eine Kreuzkupplung des funktionalisierten Cyclohexylzinkreagentes **2c** mit dem Bromalkin **9** lieferte das *trans*-1,4-Cyclohexylalkin **10** (79%; d.r.: 94:6; Schema 2). Das Iodat am aromatischen Ring von **10** ermöglichte anschließend eine Kreuzkupplung mit (–)-Menthylzinkiodid (**11**) unter Verwendung von [Pd(dba)₂] und SPhos (Dicyclohexyl(2',6'-dimethoxybiphenyl-2-yl)phosphan)^[23] als Katalysator.^[11] Entschützen mit TBAF lieferte das stabförmige chirale Produkt **8** mit vollständiger Diastereoselektivität (74%; d.r.: > 99:1).



Schema 2. Synthese von **8**, einem möglichen Baustein für chirale Dotierungsmittel, durch sequenzielle diastereoselektive C(sp³)-C(sp)- und C(sp³)-C(sp²)-Kupplung. NEP = *N*-Ethylpyrrolidon.

Zusammenfassend betrachtet haben wir eine allgemeine und hoch stereoselektive Methode für die Pd-katalysierte Kreuzkupplung von 3- und 4-substituierten Cyclohexylzinkreagentien mit Bromalkinen entwickelt. Es ist hervorzuheben, dass hierbei die Substituenten am Cyclohexanring, die weit von der C-Zn-Bindung entfernt sind, sehr hohe Diastereoselektivitäten induzieren. Die Kupplung von 4-substituierten Cyclohexylzinkverbindungen ist von besonderem Interesse, da sie einen direkten und hoch stereoselektiven Zugang zu potenziellen Mesogenen eröffnet.^[20] Es wurde gezeigt, dass sich die Sequenz von diastereoselektiver C(sp³)-C(sp)- und C(sp³)-C(sp²)-Kupplung auf die Synthese von potenziellen chiralen Dotierungsmitteln anwenden lässt. Erweiterungen dieser Methode sowie ihre direkte Anwendung auf die Synthese von Flüssigkristallen werden zurzeit in unseren Laboratorien entwickelt.

Eingegangen am 2. November 2010

Online veröffentlicht am 1. Februar 2011

Stichwörter: Alkine · C-C-Kupplungen · Diastereoselektivität · Homogene Katalyse · Palladium

- [1] a) B. W. Gung, *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 489; b) A. L. K. Shi Shun, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1034; c) *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] Übersicht zu Alkinpolymeren: J. Liu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5799.
- [3] a) H. K. Bisoyi, S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 264; b) C. T. Imrie, P. A. Henderson, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 2096; c) A. L. Sadowy, R. R. Tykwinski in *Modern Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 185–231.
- [4] a) R. Ziessel, A. De Nicola, *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 450; b) S. Nakatsuji, K. Nakashima, S. Akiyama, H. Nakazumi, *Dyes Pigm.* **1994**, *24*, 37.
- [5] M. Kivala, F. Diederich, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 235.
- [6] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467; Übersichten zu C(sp²)-C(sp)-Kreuzkupplungen: b) H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 834; c) H. Plenio, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6954.
- [7] T.-Y. Luh, M. K. Leung, K.-T. Wong, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3187.
- [8] Kupplungen zwischen metallorganischen Alkinyilverbindungen und Alkylhalogeniden: a) M. Peña-López, M. Ayán-Varela, L. A. Sarandeses, J. P. Sestelo, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9905; b) W. Shi, C. Liu, Z. Yu, A. Lei, *Chem. Commun.* **2007**, 2342; c) M. Qian, E.-i. Negishi, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2927; d) M. Qian, E.-i. Negishi, *Synlett* **2005**, 1789; e) L.-M. Yang, L.-F. Huang, T.-Y. Luh, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1461; stereoselektive Kupplungen: f) H. Ohmiya, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3093; g) J. Caeiro, J. P. Sestelo, L. A. Sarandeses, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 741; Kupplungen von Alkylhalogeniden mit Alkinen: h) O. Vechorkin, D. Barmaz, V. Proust, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12078; i) G. Altenhoff, S. Würtz, F. Glorius, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2925; j) M. Eckhardt, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13642.
- [9] a) M. Chen, X. Zheng, W. Li, J. He, A. Lei, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4101; b) L. Jin, Y. Zhao, H. Wang, A. Lei, *Synthesis* **2008**, 649; c) Y. Zhao, H. Wang, X. Hou, Y. Hu, A. Lei, H. Zhang, L. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15048; d) G. Cahiez,

- O. Gager, J. Buendia, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1278.
- [10] a) W.-W. Zhang, X.-G. Zhang, J.-H. Li, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5259; b) H.-P. Bi, Q. Teng, M. Guan, W.-W. Chen, Y.-M. Liang, X. Yao, C.-J. Li, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 783; c) H.-P. Bi, L. Zhao, Y.-M. Liang, C.-J. Li, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 792; d) D. K. Rayabarapu, J. A. Tunge, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13510.
- [11] T. Thaler, B. Haag, A. Gavryushin, K. Schober, E. Hartmann, R. M. Gschwind, H. Zipse, P. Mayer, P. Knochel, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 125.
- [12] A. Krasovskiy, V. Malakhov, A. Gavryushin, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6040.
- [13] Y. Zhang, R. P. Hsung, M. R. Tracey, K. C. M. Kurtz, E. L. Vera, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1151.
- [14] a) M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4799; b) P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390. CuCN·2LiCl ist ein effizienter Katalysator für die diastereoselektive Kupplung von 2-substituierten Cyclohexylmetallreagentien mit 1-Bromalkinen.
- [15] K. R. Dunbar, J.-S. Sun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2387.
- [16] Die Cu-katalysierte Kupplung lieferte nur die zwei Diastereomeren Produkte. Kleine Mengen an Regioisomeren (gleiche Masse im GC-MS wie die diastereomeren Verbindungen) wurden nur unter Pd-Katalyse gebildet.
- [17] a) L. Canovese, F. Visentin, C. Santo, A. Dolmella, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 411; b) A. Svennebring, P. J. R. Sjöberg, M. Larhed, P. Nilsson, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1808; c) K. S. Yoo, H. Cheol, K. W. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16384.
- [18] Die relativen Konfigurationen von **4i** und **5h** wurden durch Desilylierung mit anschließender Tosylierung der resultierenden Alkohole bestimmt. Die Kristalle der Tosylate erwiesen sich als geeignet für die Röntgen-Kristallographie. Die relative Stereo-konfiguration von **5b** wurde direkt mithilfe von Röntgen-Kristallographie bestimmt (siehe die Hintergrundinformationen).
- [19] a) R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 100; b) D. Pauluth, K. Tarumi, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1219; c) R. Dąbrowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *421*, 1; d) P. Kirsch, M. Bremer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4384; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4216; e) V. F. Petrov, S. I. Torgova, L. A. Karamysheva, S. Takenaka, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1141.
- [20] a) B. Chen, G. Sun, S. Xu, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 767; b) B. Chen, G. Sun, S. Xu, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 421.
- [21] R. Eelkema, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3729.
- [22] a) J.-H. Liu, P.-C. Yang, H.-J. Hung, D.-J. Liaw, *Liq. Cryst.* **2007**, *34*, 891; b) A. Yu. Bobrovsky, V. P. Shibaev, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 367; c) R. A. Vora, A. K. Prajapati, J. B. Kevat, K. K. Raina, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 983; d) A. Yu. Bobrovsky, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, E. Prudnikova, S. I. Torgova, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 1381; e) M. M. Green, S. Zanella, H. Gu, T. Sato, G. Gottarelli, S. K. Jha, G. P. Spada, A. M. Schoevaars, B. Feringa, A. Teramoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9810.
- [23] S. D. Walker, T. E. Barder, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1871.
- [24] Das Diastereomerenverhältnis (d.r.) von 94:6 stellt die Diastereoselektivität in der nicht aufgearbeiteten Reaktionsmischung dar. Das Nebendiastereomer (6 %) konnte durch säulenchromatographische Aufreinigung entfernt werden.