

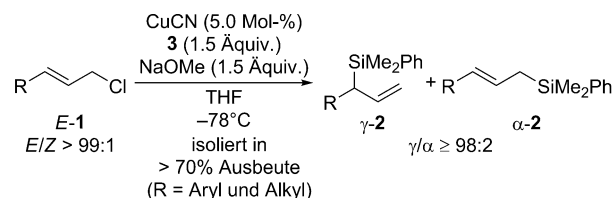
Asymmetrische Synthese α -chiraler Allylsilane durch enantiokonvergente γ -selektive Kupfer(I)-katalysierte allylische Silylierung**

Lukas B. Delvos, Devendra J. Vyas und Martin Oestreich*

Professor Larry E. Overman zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Transmetallierung der Si-B-Bindung an ausgewählten Übergangsmetall-Sauerstoff-Bindungen setzt Siliciumnukleophile frei, die auf verschiedene Akzeptoren unter Knüpfung einer Kohlenstoff-Silicium-Bindung übertragen werden können.^[1,2] Auf der Grundlage dieser Aktivierung wurde jüngst eine eindrucksvolle Zahl an Monofunktionalisierungen entwickelt,^[1] entsprechende katalytische asymmetrische Varianten kennt man jedoch nur für eine Handvoll davon.^[3] Diese beschränken sich im Wesentlichen auf konjugierte Additionen^[4] unter Verwendung chiraler Diphosphan- $\{Rh^I-O\}$ - oder NHC- $\{Cu^I-O\}$ -Komplexe.^[5-7] Gerade kürzlich wurde über eine enantioselektive 1,2-Addition unter Einsatz eines zuvor gebildeten chiralen Diphosphan- $\{Cu^I-F\}$ -Komplexes berichtet.^[8,9] Die Kupfer(I)-katalysierte Transmetallierung ist bemerkenswert allgemein anwendbar,^[1,2,6-8,10,11] und wir hatten eine verzweigtselektive allylische Substitution linearer Allylchloride zur Synthese racemischer α -chiraler Allylsilane ausgearbeitet ($E-1 \rightarrow \gamma-2$, Schema 1).^[10] Eine enantioselektive Reaktionsführung dieser hochgradig regioselektiven Umsetzung ist besonders attraktiv, denn damit böte sich, ausgehend von nicht siliciumhaltigen Vorstufen, ein direkter Zugang zu diesen weit verbreiteten chiralen Reagentien.^[12] Wir stellen hier eine enantio- und regioselektive allylische Substitution linearer Allylchloride^[13,14a] und -phosphate^[14b,c] vor, die durch einen Kupfer(I)-Komplex mit einem chiralen N-heterocyclischen Carbenliganden (NHC) katalysiert wird.^[15,16]

Zu dem Zeitpunkt, als wir die nicht enantioselektive Reaktionsvorschrift zur obigen γ -selektiven allylischen Substitution veröffentlichten,^[10a] hatten wir bereits achirale und chirale Phosphanliganden getestet, aber diese verlangsamten lediglich die Reaktion (Minuten bei -78°C gegenüber Stunden bei 0°C). Mit kommerziell erhältlichen Diphosphanli-



Schema 1. Verzweigtselektive allylische Substitution von Allylchloriden mit Kupfer(I)-katalysierter Aktivierung der Si-B-Bindung in Suginomes $\text{Me}_2\text{PhSiBpin}^{[17]}$ (**3**).^[10a]

ganden wurde keine oder kaum nennenswerte asymmetrische Induktion erhalten.^[18,19] Wir entschieden uns dann für chirale NHCs als Liganden, da sich diese in der γ -selektiven allylischen Substitution mit der verwandten Kupfer(I)-katalysierten B-B-Bindungsaktivierung als effektiv erwiesen hatten.^[20] Zudem war gezeigt worden, dass enantioselektive 1,4-Additionen von Silicium- oder Bornukleophilen, jeweils erzeugt aus der entsprechenden Si-B-^[6] beziehungsweise B-B-Verbindung,^[21] durch NHC- $\{Cu^I-O\}$ -Komplexe katalysiert werden.

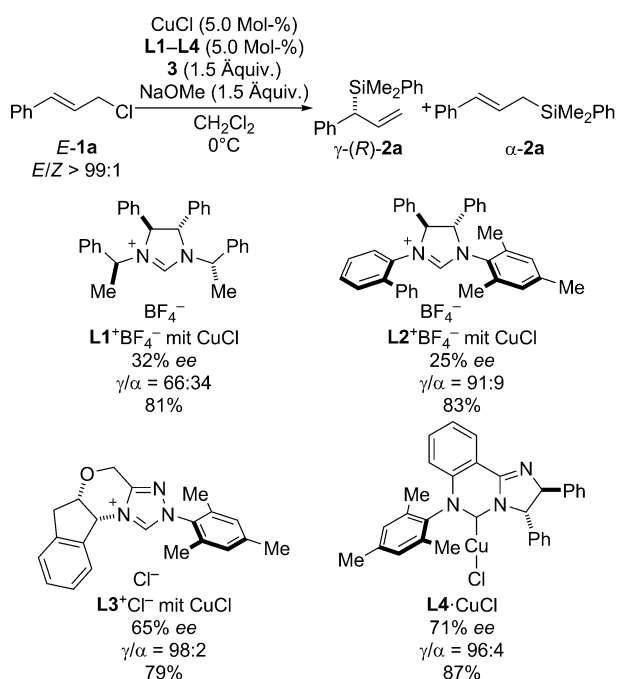
Wir wählten C_2 -symmetrisches **L1** und C_1 -symmetrisches **L2** als repräsentative chirale NHCs aus und nahmen zusätzlich das von einem Triazoliumion abgeleitete NHC **L3** von Bode^[22] in unser Screening auf (Schema 2). **L1** (allylische Substitution mit Kohlenstoffnukleophilen)^[23] und **L2** (allylische Substitution und konjugierte Addition mit Bornukleophilen)^[20a,21a] wurden schon zuvor als Liganden in Kupfer(I)-Katalysen eingesetzt, während **L3** eine eher ungewöhnliche Wahl für eine übergangsmetallkatalysierte Reaktion ist. Die nicht enantioselektive Reaktionsvorschrift (Schema 1) wurde nur geringfügig abgewandelt: CH_2Cl_2 als Lösungsmittel stellte eine bessere Löslichkeit der Azoliums Salze und 0°C als Reaktionstemperatur eine geeignete Reaktionszeit sicher ($E-1a \rightarrow \gamma(R)-2a$, Schema 2). Regio- und Enantioselektivität waren mit **L1** gleichermaßen schlecht, wohingegen die γ/α -Verhältnisse mit **L2** und **L3** hervorragend waren. NHC **L3** induzierte vielversprechende 65% *ee*. Wir waren uns durch unsere frühere Arbeit einer schnellen ligandenfreien Katalyse bewusst,^[10a] und das könnte bei der In-situ-Erzeugung dieser NHC-Komplexe ein Problem darstellen. Um die nicht enantioselektive Hintergrundreaktion zu vermeiden, wandten wir uns zuvor gebildeten NHC-Komplexen zu und entschieden uns für den von McQuade eingeführten NHC-Kupfer(I)-Komplex **L4**-CuCl mit einem sechsgliedrigen NHC.^[24] Dessen erfolgreiche Anwendung in der konjugierten Addition^[21d] und allylischen Substitution^[20b] mit B-B-Bindungsaktivierung hatte zudem unsere Aufmerksamkeit

[*] L. B. Delvos, Prof. Dr. M. Oestreich
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 115, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: martin.oestreich@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.organometallics.tu-berlin.de>

Dr. D. J. Vyas
NRW Graduate School of Chemistry
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

[**] D.J.V. dankt der NRW Graduate School of Chemistry für ein Promotionsstipendium (2008–2011). M.O. wird durch eine Stiftungsprofessur der Einstein Stiftung Berlin gefördert.

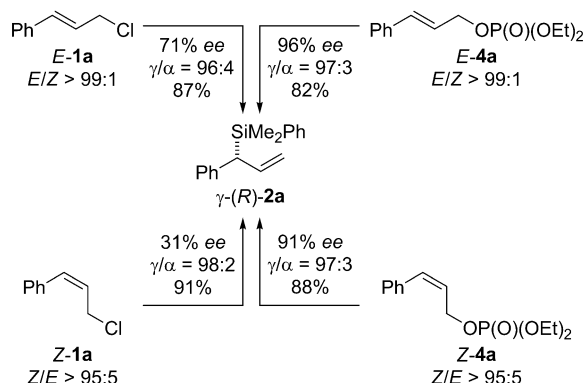
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201300648> zu finden.



Schema 2. Chirale NHCs als Liganden im Kupfer(I)-katalysierten, regio- und enantioselektiven allylischen Silyltransfer auf Allylchloride. (NHCs wurden mit KO^tBu vor der Zugabe der Reaktanten erzeugt.)

erregt. Erfreulicherweise erhielten wir mit zuvor gebildetem **L4**·CuCl γ/α = 96:4 und 71 % ee bei hoher Ausbeute an isoliertem Produkt, wohingegen dessen In-situ-Erzeugung zu nicht reproduzierbaren Enantiomerenüberschüssen führte.

Die Übertragung der Reaktionsvorschrift auf das andere Alkenisomer resultierte in einem deutlich niedrigeren Enantiomerenüberschuss bei unveränderter Absolutkonfiguration (*E-1a* und *Z-1a* → γ -(*R*)-**2a**, Schema 3). McQuade und Mitarbeiter hatten diese besondere Enantiokonvergenz bereits in ihrer enantioselektiven Synthese verzweigter Allylboronate ausgehend von linearen Allylarylethern entdeckt, aber die Enantiomerenüberschüsse lagen dort in einer ähnlichen Größenordnung.^[20b] Wir testeten auch Phosphat als Abgangsgruppe (γ/α = 91:9 in der racemischen Reihe^[10a]) und



Schema 3. Enantiokonvergente allylische Substitution von Allylchloriden und -phosphaten. Reaktionsbedingungen: **L4**·CuCl (5.0 Mol-%), **3** (1.5 Äquiv.), NaOMe (1.5 Äquiv.), CH₂Cl₂, 0°C.

konnten McQuades Beobachtungen in unserer allylischen Silylierung bestätigen (*E-4a* und *Z-4a* → γ -(*R*)-**2a**, Schema 3). Der Grad der Enantiokontrolle war exzellent, und beide Alkengeometrien wurden in die *R*-Konfiguration mit mehr als 90 % ee überführt.

Wir führen dann mit repräsentativen *E*-konfigurierten Allylphosphaten fort (Tabelle 1). Arylsubstituierte *E-4a*–*E-4c* reagierten unabhängig von den elektronischen Eigenschaften des Substituenten an der Arylgruppe „glatt“ mit

Tabelle 1: Enantio- und regioselektive Kupfer(I)-katalysierte S_N2'-allylische Silylierung von Allylphosphaten.

Reagents: **L4**·CuCl (5.0 Mol-%), **3** (1.5 Äquiv.), NaOMe (1.5 Äquiv.), CH₂Cl₂, 0°C

Substrat: $\text{R}^1\text{-CH=CH-CH}_2\text{-OP(O)(OEt)}_2$ (*E-4a*–*E-4h*, *E/Z* > 95:5)

Produkte: $\text{R}^1\text{-CH=CH-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Ph}$ (γ -(*R*)-**2a**– γ -(*R*)-**2c**, γ -(*S*)-**2d**, γ -(*R*)-**2e**, γ -(*S*)-**2f** und γ -(*R*)-**2h** (α -**2g** nicht abgebildet))

Nr.	Phosphat	Allylsilan	γ/α ^[a]	Ausb. [%] ^[b]	ee [%] ^[c]
1	<i>E-4a</i>	γ -(<i>R</i>)- 2a	97:3	82	96 ^[d]
2	<i>E-4b</i>	γ -(<i>R</i>)- 2b	96:4	92	95
3	<i>E-4c</i>	γ -(<i>R</i>)- 2c	97:3	93	93
4	<i>E-4d</i>	γ -(<i>S</i>)- 2d	97:3	81	88 ^[d]
5	<i>E-4e</i>	γ -(<i>R</i>)- 2e	98:2	88	95 ^[e]
6	<i>E-4f</i>	γ -(<i>S</i>)- 2f	97:3	91	97 ^[d]
7	<i>E-4g</i>	α - 2g	6:94	35	–
8	<i>E-4h</i>	γ -(<i>R</i>)- 2h	65:35	25	78

[a] Bestimmung durch GLC- und ¹H-NMR-Analyse. [b] Gesamtausbeute an analytisch reinen Regioisomeren nach Aufreinigung durch Flash-Chromatographie an Kieselgel. [c] Bestimmung durch HPLC-Analyse an chiralen stationären Phasen. [d] Zuordnung der Absolutkonfiguration durch Vergleich mit dem Drehwert der literaturbekannten Allylsilane.^[14b,25] [e] Messwert wegen nicht vollständiger Basislinientrennung der Enantiomere wahrscheinlich höher.

ausgezeichneten Enantiomerenüberschüssen (Nr. 1–3). Ausbeuten und asymmetrische Induktion waren mit primären und sekundären alkylsubstituierten *E*-**4d**–*E*-**4f** ebenfalls hervorragend (Nr. 4–6). Die γ/α -Verhältnisse waren allesamt synthetisch nützlich, außer mit einer tertiären Alkylgruppe am Alken. Bei *E*-**4g** wurde das Verhältnis im Grunde genommen umgekehrt (Nr. 7). Es ist erwähnenswert, dass der Umsatz und die Ausbeute für den *tert*-Butyl-substituierten Akzeptor niedrig waren, α -**2g** konnte nur in 35% Ausbeute isoliert werden. Dieses Ergebnis stützt die Vorstellung, dass **L4**·CuCl das γ -Kohlenstoffatom klar bevorzugt und, falls dieses nicht erreichbar ist, der α -Angriff keine konkurrenzfähige Alternative ist. Ein Substituent in der C2-Position wie in *E*-**4h** senkte das γ/α -Verhältnis und den Enantiomerenüberschuss ebenfalls, und die Ausbeute an isoliertem Produkt war abermals niedrig (Nr. 8).

Die Allylsilane γ -(*R*)-**2a** mit einer Aryl- sowie γ -(*S*)-**2d** und γ -(*S*)-**2f** mit einer Alkylgruppe waren bereits zuvor hergestellt und vollständig charakterisiert worden,^[14b,25] und wir ordneten diesen die Absolutkonfigurationen *R* beziehungsweise *S* durch Vergleich der Drehwerte zu. Diese Konfigurationen sind im Einklang mit dem von McQuade für seine Kupfer(I)-katalysierte enantiokonvergente allylische Substitution mit einem Bornukleophil vorgeschlagenen Modell,^[20b] und eben diese Analyse könnte auch für unsere Katalyse mit dem Siliciumnukleophil herangezogen werden (**I_E** und **I_Z**, Abbildung 1, oben). Enantiokonvergenz ist jedoch auch ein Indiz für eine gemeinsame Zwischenstufe in Katalysen ausgehend von diastereomeren allylischen Akzeptoren. Wir schlagen daher den η^3 - π -Allylkupfer(III)-Komplex **II** vor (Abbildung 1, unten), können aber derzeit ebenso wie McQuade keinen der beiden Reaktionspfade ausschließen.

Die allylische Substitution von δ -hydroxysubstituierten Allylphosphaten ist eine besonders interessante Reaktion (*E*-**4i**→ γ -(*R*)-**2i**, Schema 4). Mit ihr wird ein geschütztes β -hydroxysubstituiertes α -chirales Allylsilan zugänglich gemacht,

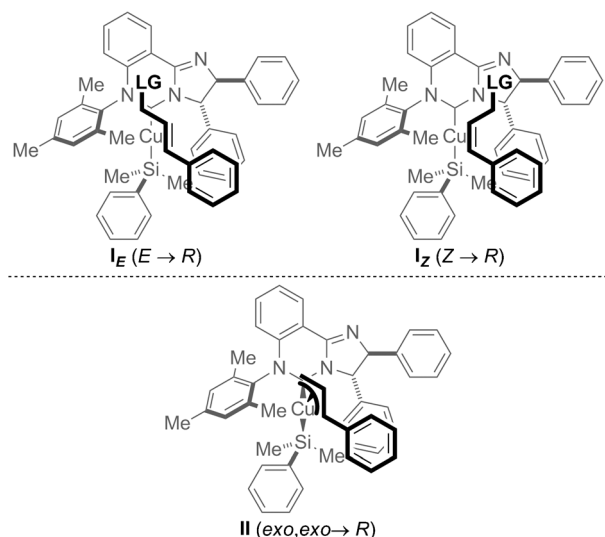
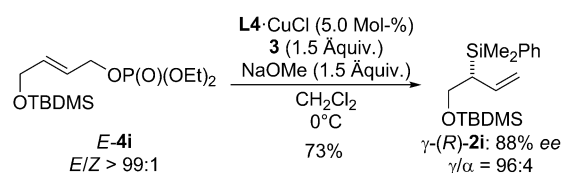


Abbildung 1. McQuades Modell^[20b] (oben) oder η^3 - π -Allylkupfer(III)-Zwischenstufe (unten) als Erklärung für die Enantiokonvergenz (LG = Abgangsgruppe).



Schema 4. Selektive Überführung eines δ -hydroxysubstituierten Allylphosphats in ein β -hydroxysubstituiertes α -chirales Allylsilan.

dessen Synthese durch Allylierung von Formaldehyd mit Roushs γ -siliciumsubstituierten Allylboronaten nicht einfach ist.^[26]

Wir haben hier eine Lösung der langjährigen Herausforderung vorgestellt, α -chirale Allylsilane ausgehend von linearen Akzeptoren durch regio- und enantioselektive allylische Substitution mit einem Siliciumnukleophil zugänglich zu machen. Das wurde durch Verwendung von McQuades NHC-Kupfer(I)-Komplex **L4**·CuCl als Katalysator erreicht. Neben Hayashis wegweisender Arbeit^[13] bietet die vorgestellte Methode endlich einen verlässlichen Weg zur direkten Synthese α -chiraler Allylsilane in hohen Enantiomerenüberschüssen aus einfachen, von Allylalkoholen abgeleiteten, linearen Akzeptoren.

Eingegangen am 24. Januar 2013

Online veröffentlicht am 19. März 2013

Stichwörter: Allylische Substitution · Asymmetrische Katalyse · Carbenliganden · Kupfer · Silicium

- [1] Allgemeiner Übersichtsartikel zur Si-B-Bindungsaktivierung: M. Oestreich, E. Hartmann, M. Mewald, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 402–441.
- [2] Kurze Zusammenfassung der Si-B-Bindungsaktivierung durch Transmetallierung: E. Hartmann, M. Oestreich, *Chim. Oggi* **2011**, *29*, 34–36.
- [3] Enantioselektive Difunktionalisierung, d.h. Kohlenstoff-Bor- und Kohlenstoff-Silicium-Bindungsknüpfung in einem Syntheseschritt, von ungesättigten Molekülen mit oxidativer Addition der Si-B-Bindung an einen chiralen späten Übergangsmetallkomplex ist erheblich etablierter: a) Lit. [1]; b) T. Ohmura, M. Sugimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 29–49.
- [4] Maßgeblicher Übersichtsartikel zur enantioselektiven konjugierten Addition von Silicium- und Bornukleophilen: E. Hartmann, D. J. Vyas, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7917–7932.
- [5] 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; e) E. Hartmann, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2406–2409.
- [6] a) K.-s. Lee, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2898–2900; b) H. Y. Harb, K. D. Collins, J. V. Garcia Altur, S. Bowker, L. Campbell, D. J. Procter, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5446–5449; c) K.-s. Lee, H. Wu, F. Haefner, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2012**, *31*, 7823–7826.
- [7] Verwandte stereoselektive kupferkatalysierte 1,4-Additionen: a) A. Welle, J. Petrignet, B. Tinant, J. Wouters, O. Riant, *Chem.*

- Eur. J.* **2010**, *16*, 10980–10983 (Dominoreaktion mit asymmetrischer Induktion nach der 1,4-Addition); b) I. Ibrahim, S. Santoro, F. Himo, A. Córdova, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 245–252 (Kupferkatalyse in Verbindung mit asymmetrischer Organokatalyse).
- [8] a) V. Cirriez, C. Rasson, T. Hermant, J. Pettrignet, J. Díaz Álvarez, K. Robeyns, O. Riant, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1829–1832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1785–1788; Katalysatorsysteme für die nicht enantioselektive Reaktion: b) C. Kleeberg, E. Feldmann, E. Hartmann, D. J. Vyas, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13538–13543.
- [9] Unkonventionelle enantioselektive Synthese α -chiraler Allylsilane mit Si-B-Transmetallierung an einer $\{\text{Ni}^{\text{II}}\text{-O}\}$ -Phosphoramidit-Zwischenstufe: N. Saito, A. Kobayashi, Y. Sato, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1254–1257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1228–1231.
- [10] a) D. J. Vyas, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8692–8694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8513–8515; hoch diastereoselektive $\text{S}_{\text{N}}2'$ -allylische Substitution δ -hydroxysubstituierter Allylchloride: b) C. K. Hazra, M. Oestreich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] a) M. Tobisu, H. Fujihara, K. Koh, N. Chatani, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4841–4847; b) P. Wang, X.-L. Yeo, T. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1254–1256; c) D. J. Vyas, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2094–2097; d) D. J. Vyas, C. K. Hazra, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4462–4465; e) C. Kleeberg, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19060–19063.
- [12] Allgemeine Übersichtsartikel zur Chemie von Allylsilanen: a) L. Chabaud, P. James, Y. Landais, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3173–3199; b) A. Hosomi, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 200–206.
- [13] Wegweisende Arbeiten zur katalytischen asymmetrischen allylischen Substitution von Allylchloriden mit einem durch Palladium(0)-katalysierte Si-Si-Bindungsaktivierung freigesetzten Siliciumnukleophil: a) Y. Matsumoto, A. Ohno, T. Hayashi, *Organometallics* **1993**, *12*, 4051–4055; b) T. Hayashi, A. Ohno, S.-j. Lu, Y. Matsumoto, E. Fukuyo, K. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4221–4226.
- [14] Indirekte Synthesen α -chiraler Allylsilane durch enantioselektive Kupfer(I)-katalysierte $\text{S}_{\text{N}}2'$ -allylische Substitution mit Kohlenstoffnukleophilen: a) Y. Shido, M. Yoshida, M. Tanabe, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18573–18576 (Chlorid als Abgangsgruppe); 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; c) F. Gao, K. P. McGrath, Y. Lee, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14315–14320 (Phosphat als Abgangsgruppe).
- [15] Indirekte Synthese α -chiraler Allylsilane durch enantioselektive Palladium(II)-katalysierte allylische Substitution chiraler Allylbenzoate mit Kohlenstoffnukleophilen: D. Li, T. Tanaka, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3344–3347.
- [16] a) Im Zuge ihrer Arbeiten zur enantioselektiven konjugierten Addition unter Einsatz chiraler NHC- $\{\text{Cu}^{\text{I}}\text{-O}\}$ -Komplexe für die Si-B-Transmetallierung berichteten Hoveyda und Mitarbeiter über hochgradig regioselektive 1,4- und 1,6-Additionen an $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigte Akzeptoren zur Synthese von α -chiralen Allylsilanen.^[6a,c] Eine Reihe weiterer Synthesen von α -chiralen Allylsilanen findet sich in b) Lit. [1,3].
- [17] M. Sugimoto, T. Matsuda, Y. Ito, *Organometallics* **2000**, *19*, 4647–4649.
- [18] Ausgewählte Experimente umfassen Binap (0% ee, $\gamma/\alpha = 98:2$, 62%, unvollständiger Umsatz nach 24 h),^[10a] Josiphos (0% ee, $\gamma/\alpha = 88:12$, 52%, unvollständiger Umsatz nach 48 h),^[10a] Segphos (7% ee, $\gamma/\alpha = 70:30$, 20%, unvollständiger Umsatz nach 24 h) und QuinoxP*^[19] (0% ee, $\gamma/\alpha = 76:24$, 58%, unvollständiger Umsatz nach 48 h).
- [19] Enantioselektive Kupfer(I)-katalysierte allylische Borylierung mit QuinoxP* als chiralem Liganden: H. Ito, S. Ito, Y. Sasaki, K. Matsuura, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14856–14857.
- [20] a) A. Guzman-Martinez, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10634–10637; b) J. K. Park, H. H. Lackey, B. A. Ondrusek, D. T. McQuade, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2410–2413.
- [21] a) V. Lillo, A. Prieto, A. Bonet, M. M. Díaz-Requejo, J. Ramírez, P. J. Pérez, E. Fernández, *Organometallics* **2009**, *28*, 659–662; b) J. M. O'Brien, K.-S. Lee, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10630–10633; c) D. Hirsch-Weil, K. A. Abboud, S. Hong, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7525–7527; d) J. K. Park, H. H. Lackey, M. D. Rexford, K. Kovnir, M. Shatruk, D. T. McQuade, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5008–5011.
- [22] J. R. Struble, J. W. Bode, *Org. Synth.* **2010**, *87*, 362–376.
- [23] S. Tominaga, Y. Oi, T. Kato, D. K. An, S. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5585–5588.
- [24] J. K. Park, D. T. McQuade, *Synthesis* **2012**, 1485–1490.
- [25] V. K. Aggarwal, M. Binanzer, M. C. de Ceglie, M. Gallanti, B. W. Glasspoole, S. J. F. Kendrick, R. P. Sonawane, A. Vázquez-Romero, M. P. Webster, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1490–1493.
- [26] 76% ee mit Roushs Reagents: a) R. T. Dey, Sk. A. Haque, A. Hazra, S. Basak, T. K. Sarkar, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6671–6673; b) W. R. Roush, A. N. Pinchuk, G. C. Micalizio, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9413–9417; c) vollständige Literaturliste zur Synthese und Anwendung β -hydroxysubstituierter α -chiraler Allylsilane: Lit. [10b].