

Chirale 1,3,2-Oxazaborolidine aus chiralen 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborolen und Diphenylketen

Chiral 1,3,2-Oxazaborolidines from the Reaction of Chiral 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaboroles and Diphenylketene

L. Weber*, A. Rausch, H.-G. Stammler und B. Neumann

Bielefeld, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 2005.

Abstract. Reaction of equimolar amounts of diphenylketene with 1,3-di-*tert*-butyl-2-isobutyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborole $t\text{Bu}\overline{\text{NCH}}=\text{CHN}(t\text{Bu})\overline{\text{B}}-i\text{Bu}$ (**1**) regioselectively afforded 1,3,2-oxazaborolidine $t\text{Bu}\overline{\text{N}}-\text{CH}(\text{CH}=\text{N}t\text{Bu})\overline{\text{C}}(=\text{CPh}_2)\overline{\text{O}}\text{B}-i\text{Bu}$ (**2**). The employment of a series of chiral diazaboroles (*S,S*)-Me(Cy)CH- $\overline{\text{NCH}}=\text{CH}-\text{N}\{\text{CH}(\text{Cy})\text{Me}\}\overline{\text{B}}\text{X}$ (**3a**: X = *n*Bu; **b**: *i*Bu; **c**: CH_2SiMe_3 ; **d**: NH*t*Bu) led to the formation of the diastereoisomeric oxazaborolidines Me(Cy)CH $\overline{\text{N}}-\text{CH}\{\text{CH}=\text{NCH}(\text{Cy})\text{Me}\}\overline{\text{C}}(=\text{CPh}_2)\overline{\text{O}}\text{B}\text{X}$ (**4a–d**) with diastereomeric excesses *de*, which increase with the steric demand of X from *de* = 55 % (X = *n*Bu) to *de* ≥ 95 % (X = NH*t*Bu). Under comparable conditions the treatment of the enantiomeri-

cally pure diazaborole (*S*)- $t\text{Bu}\overline{\text{NCH}}=\text{CHN}(t\text{Bu})\overline{\text{B}}-\text{NHCH}(\text{Ph})\text{Me}$ (**6**) with the ketene yielded oxazaborolidine $t\text{Bu}\overline{\text{NCH}}(\text{CH}=\text{N}t\text{Bu})\overline{\text{C}}(=\text{CPh}_2)\overline{\text{O}}\text{BNHCH}(\text{Ph})\text{Me}$ (**7**) with a *de*-value of only 52 %. The new compounds, with exception of **2** and **4d**, are thermolabile solids, which were characterized mainly by spectroscopy (^1H -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, MS). The X-ray structure analysis of **2** revealed a slightly puckered five-membered heterocycle with a long B–O bond.

Keywords: Diazaboroles; Oxazaborolidines; Boron; Nitrogen; Chirality

1 Einleitung

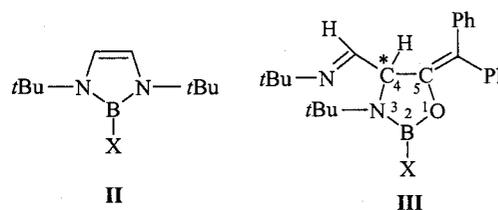
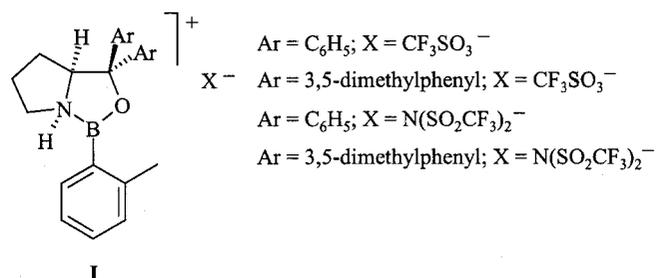
Die ersten 1,3,2-Oxazaborolidine wurden in den frühen 1970er Jahren von Cragg vorgestellt [1]. Das aktuelle Interesse an dieser Verbindungsklasse ist an die Beobachtung geknüpft, dass es sich hierbei um milde Lewis-Säuren handelt, die eine Vielzahl an organisch-chemischen Transformationen effizient katalysieren.

Ein grundlegendes Syntheseprinzip für 1,3,2-Oxazaborolidine basiert auf der Cyclokondensation von Boranen RBX_2 (X = Abgangsgruppe) und 1,2-Aminoalkoholen [1, 2]. Beim Einsatz von chiralen Aminoalkoholen wie (*S*)-(-)-2-(Diphenylhydroxymethyl)pyrrolidin [3, 4], Ephedrin [4–7], Pseudoephedrin [8a] und anderen [8b] erhält man chirale 1,3,2-Oxazaborolidine [8]. Sie katalysieren enantioselectiv die Reduktion von prochiralen Ketonen zu chiralen sekundären Alkoholen mittels Boranen [3, 8, 9] sowie die enantioselective Addition von Diethylzink an Aldehyde [5, 6].

Einige 1,3,2-Oxazaborolidin-5-one wurden durch Borylierung von (*S*)-Alanin, (*S*)-Valin, (*S*)-Leucin, (*S*)-Isoleucin und (*S,R*)-*tert*-Leucin mit (*tert*-Butylimino)-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidino)boran hergestellt [10]. Die Protonierung

von chiralen Oxazaborolidinen auf Prolinbasis mittels $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$ [11–13] oder $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ [14] führt zu chiralen Systemen **I**, die sich hervorragend als chirale Katalysatoren für enantioselective Diels-Alder-Reaktionen eignen. Andere Oxazaborolidine katalysieren die Mukaiyama-Aldol-Reaktion zwischen Aldehyden und Silyl-Enolethern [15, 16] sowie asymmetrische Aldol-Reaktionen von Silylketen-Acetalen [17, 18].

Im Rahmen von Untersuchungen zur Reaktivität von 2,3-Dihydro-1*H*-diazaborolen wurde von uns die Reaktion



X = Br, F, NH₂, NMe₂, Me, SnMe₃ und
CH=C(SnMe₃)(C₆H₄-4-Cl)

* Prof. Dr. L. Weber
Fakultät für Chemie, Anorgan. Chemie II
Universität Bielefeld
Postfach 10 01 31
D-33501 Bielefeld
E-mail: lothar.weber@uni-bielefeld.de

von Diphenylketen mit einer Reihe von 1,3-Di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborolen **1** studiert, die regioselektiv und in guten Ausbeuten zu 1,3,2-Oxazaborolidinen **2** führte [19].

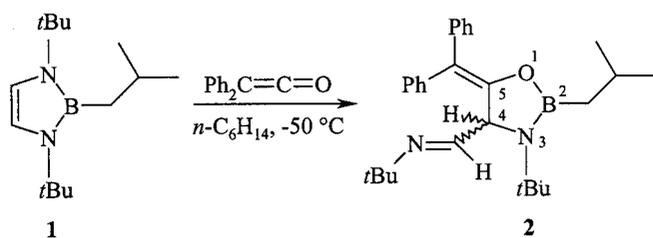
Hierbei entsteht am Ringkohlenstoffatom C(4) ein stereogenes Zentrum. Es war naheliegend, nach Bedingungen für eine stereoselektive Synthese dieser Verbindungen zu suchen.

Kürzlich berichteten wir über leistungsfähige Synthesen von chiralen 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborolen, die als Ausgangsmaterialien für die Reaktion mit Diphenylketen unerlässlich waren [20, 24].

2 Ergebnisse und Diskussion

Die Intension dieser Arbeit besteht in der Herstellung diastereomerenreiner 1,3,2-Oxazaborolidine nach den von uns erarbeiteten Syntheseverfahren [19]. Ein aussichtsreicher Weg zu diesem Ziel beruht auf der Verwendung von sperrig-substituierten 1,3,2-Diazaborolen, die überdies chirale Funktionen an den Ringstickstoffatomen tragen. Alternativ ist denkbar, dass die chirale Information auch vom Substituenten am Boratom beigesteuert wird.

Um über Referenzdaten für die später herzustellenden chiralen Oxazaborolidine zu verfügen, erschien es zunächst sinnvoll, ein racemisches Oxazaborolidin herzustellen und vollständig zu charakterisieren. Die Behandlung des 2-Isobutyl-1,3,2-diazaborols **1** mit einem Äquivalent Diphenylketen in Hexan bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert das racemische 1,3,2-Oxazaborolidin **2**, welches nach Kristallisation aus Hexan bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 45 % Ausbeute als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten wird (Schema 1).

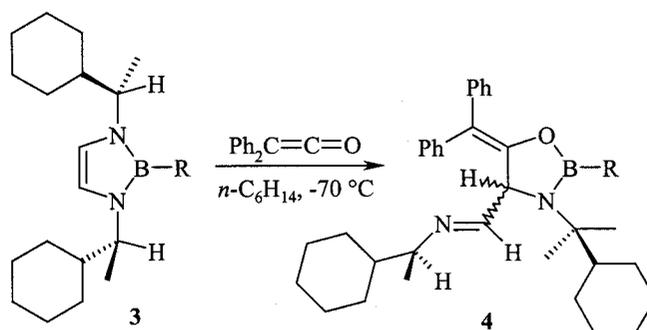


Scheme 1

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **2** sind zwei Singulets für die Protonen der chemisch und magnetisch verschiedenen *tert*-Butylgruppen bei $\delta = 1.02$ und 1.25 sowie das Dublett für das Proton am Ringatom C(4) bei $\delta = 4.86$ ($^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz) kennzeichnend. Die beiden Methylgruppen des Isobutylsubstituenten sind diastereotop und geben zu Dubletts bei $\delta = 1.04$ ($^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz) und $\delta = 1.06$ ($^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz) Anlass. Multipletts bei $\delta = 1.11$ (2H) und $\delta = 2.05$ (1H) ordnen wir den Protonen der BCH_2 -Gruppe bzw. dem Methinproton am Isobutylrest zu. Das Wasserstoffatom an der Aldiminfunktion wird von den Multipletts der Phenylprotonen verdeckt. Demgegenüber ist das Kohlenstoffatom der Iminogruppe im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 156.0$ zu beobachten. Das Signal bei $\delta = 151.6$ ordnen wir dem

dreifach-koordinierten Ringkohlenstoffatom C(5) zu. Das Ringkohlenstoffatom C(4) absorbiert bei $\delta = 66.5$. Die Resonanzen für die beiden unterschiedlichen *tert*-Butyl- wie auch Phenylgruppen entsprechen den Erwartungen. Die Resonanz des zum Boratom β -ständigen Kohlenstoffatoms ($\delta = 25.5$) ist gegenüber jenem im Diazaborol **1** ($\delta = 28.6$) um 3.1 ppm zu höherem Feld verschoben. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **2** zeigt ein Singulett ($\delta = 34.9$ in CD_2Cl_2) welches gegenüber jenem von **1** ($\delta = 26.7$ in C_6D_6) kräftig entschirmt ist.

Die Umsetzung der enantiomerenreinen 1,3-Bis-(*S,S*)-(1-cyclohexylethyl)-1,3,2-diazaborole **3a–d** mit Diphenylketen in *n*-Hexan bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zur diastereoselektiven Bildung der (*S,S,R/S*)-3-(1-Cyclohexylethyl)-4-(*E*)-(1-cyclohexylethyl)iminomethyl-1,3,2-oxazaborolidine **4a–d** in guten chemischen Ausbeuten (70–98 %) (Schema 2).



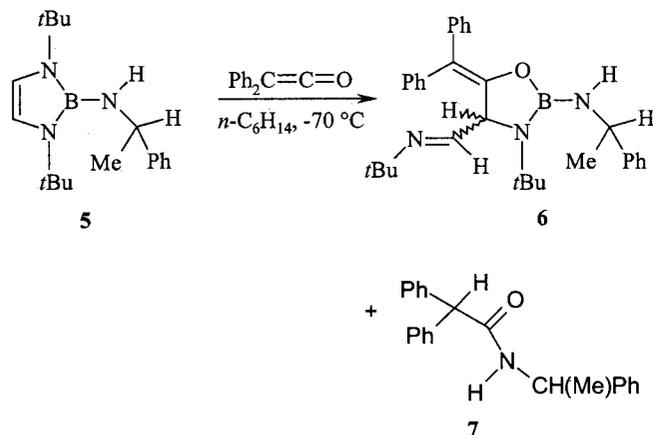
3,4	a	b	c	d
R	<i>n</i> Bu	<i>t</i> Bu	CH_2SiMe_3	NH- <i>t</i> Bu
Ausb. %	82	85	70	98
de	55	74	80	≥ 95

Scheme 2

Die Diastereoselektivität steigt dabei mit dem Raumanpruch des Substituenten am Boratom von $de = 55$ für **4a** mit der *n*-Butylgruppe bis zu $de \geq 95$ für **4d** mit dem *tert*-Butylaminorest an. Das Verhältnis der Diastereomeren wurde dabei $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Für **4d** läßt sich unter Berücksichtigung der Nachweisgrenze der Methode nur der Datensatz für ein einziges Isomer ermitteln, so dass wir von einem de -Wert von mindestens 95 % ausgehen. Die geringere Diastereoselektivität bei der Bildung von **4c** (80 % de) relativ zu jener von **4d** führen wir auf die geringere sterische Abschirmung des Boratoms durch die SiMe_3 -Gruppe in **3c**.

Auch dem Gedanken, die chirale Information über Substituenten am Boratom zu vermitteln, wurde nachgegangen. Die Reaktion von **5** mit Diphenylketen liefert unter sonst analogen Bedingungen das Oxazaborolidin **6** in nahezu quantitativer Ausbeute. Reinigungsversuche schlugen fehl. Demgegenüber kristallisiert als Nebenprodukt anfallendes (*N*-1-Phenylethyl)diphenyl-essigsäureamid **7** hierbei analy-

senrein aus. Gemäß $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie lässt sich für **6** ein Diastereomerenverhältnis von 76:24 ($de = 52\%$) bestimmen (Schema 3).



Schema 3

Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der hier bearbeiteten 1,3,2-Oxazaborolidine teilen sich je nach dem Substituententyp am Boratom in zwei Gruppen. In den Verbindungen **2a**, **4a**, **4b** und **4c** mit Alkylresten am B-Atom werden breite Singulets im Bereich von $\delta = 33.5 - 33.9$ beobachtet. Dieser liegt damit nah an der Resonanz des früher hergestellten $t\text{BuN}^-\text{CH}(\text{CH}=\text{N}t\text{Bu})\text{-C}(\text{CPh}_2)\text{OBMe}$ ($\delta^{11}\text{B} = 34.5$) [19]. Demgegenüber sind die ^{11}B -Kerne der Ringe **4d** und **6** mit Aminosubstituenten stark abgeschirmt ($\delta^{11}\text{B} = 24.6$). Hier bietet sich der Vergleich mit $t\text{BuN}^-\text{CH}(\text{CH}=\text{N}t\text{Bu})\text{C}(\text{CPh}_2)\text{OBNMe}_2$ ($\delta^{11}\text{B} = 24.8$) [19] an. Weiterhin ist bemerkenswert, dass beim Übergang von den am Bor alkylsubstituierten Diazaborolen **1** und **3a–3c** zu den entsprechenden Oxazaborolidinen **2** und **4a–4c** die ^{11}B Kerne kräftig entschirmt werden. ($\Delta\delta^{11}\text{B} = 6.6 - 8.2$), was wir mit der Zerstörung der Ringaromatizität erklären. Dieser Effekt wird durch den Aminosubstituenten am Boratom in **3d**, **5** und **4d**, **6** weitgehend nivelliert ($\Delta\delta^{11}\text{B} = 2.3 - 2.5$) (Tabelle 1).

Tabelle 1 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Daten der Oxazaborolidine **2**, **4a–d** und **6** sowie der 1,3,2-Diazaborole **1**, **3a–d** und **5**.

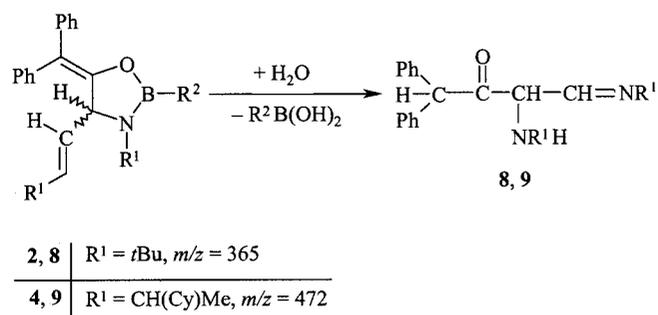
1,3,2-Oxazaborolidin Verb.	$\delta^{11}\text{B}$	1,3,2-Diazaborol Verb.	$\delta^{11}\text{B}$	$\Delta\delta^{11}\text{B}^{\text{a)}$
2	34.9	1	26.7	8.2
4a	33.9	3a	26.4	7.5
4b	35.8	3b	26.7	9.1
4c	33.5	3c	26.9	6.6
4d	24.6	3d	22.1	2.5
5	24.6	6	22.3	2.3

^{a)} $\Delta\delta^{11}\text{B} = \delta^{11}\text{B}_{(\text{Oxazaborolidin})} - \delta^{11}\text{B}_{(\text{Diazaborol})}$

Das am Ringkohlenstoffatom C(4) befindliche Proton absorbiert in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Hauptisomeren von Verbindungen **2**, **4a–4d** und **6** als Dublett ($^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$) im engen Bereich $\delta = 4.86 - 4.99$. Das hierzu gehörige Kohlenstoffatom gibt in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren

zu jeweils einem Singulett bei $\delta^{13}\text{C} = 66.2 - 70.6$ Anlass. Dem dreifach-kooordinierten Ringatom C(5) in **2**, **4a** und **7** ordnen wir Singulets bei $\delta^{13}\text{C} = 150.6 - 151.9$ zu, während Singulets bei $\delta^{13}\text{C} = 156.0 - 158.3$ vom C-Atom der Azomethingruppen herrühren. Das Wasserstoffatom dieser Funktion konnte in den $^1\text{H-NMR}$ Spektren nicht beobachtet werden, da es wahrscheinlich von den Multipletts der Phenylprotonen verdeckt wird.

In den Massenspektren (EI bzw. CI-Technik) werden Molekülpeaks für die Oxazaborolidine **2** (26%), **4a** (3%), **4b** (27%), **4c** (30%) und **4d** (1%) beobachtet. In allen Fällen jedoch wird ein prominentes Signal bei $m/z = 473$ (**4a,b,d**) (14–91% rel. Intensität) bzw. im Spektrum von **2** bei $m/z = 365$ (100%) beobachtet, das wir einer Spezies zuordnen, die durch Hydrolyse der Oxazaborolidine entstanden sein mag (Schema 4).

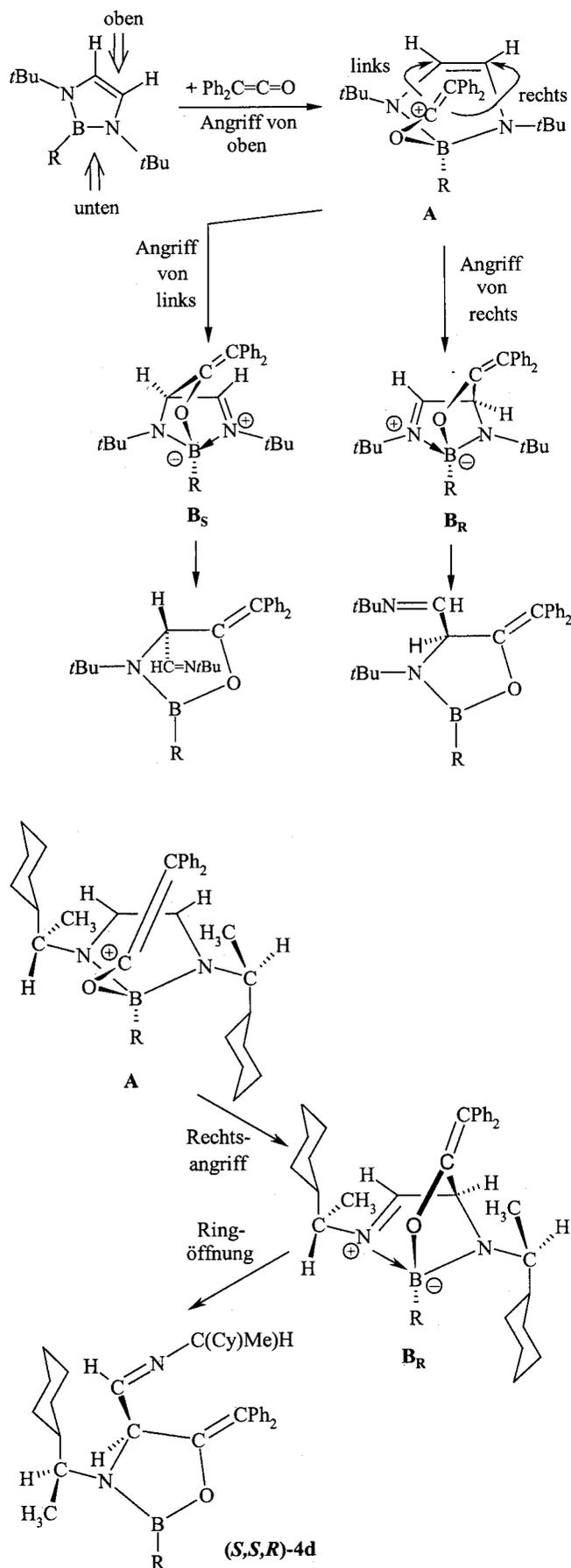


Schema 4

Für den Reaktionsablauf mit achiralen Diazaborolen schlagen wir folgenden Mechanismus vor. Der planare Ring kann am Boratom vom Sauerstoffatom des Ketens mit gleicher Wahrscheinlichkeit von oben wie von unten attackiert werden. Beim Angriff von oben entsteht **A**. Das elektrophile Carbonylkohlenstoffatom kann nun die C–C-Doppelbindung mit gleicher Wahrscheinlichkeit an der linken Seite oder an der rechten Seite angreifen. Im Falle des linksseitigen Angriffs resultiert Intermediat **B_S**, das nach Ringöffnung das Oxazaborolidin mit *S*-Konfiguration am asymmetrischen C-Atom ergibt.

Entsprechend liefert der Rechtsangriff als Endprodukt das Oxazaborolidin mit einem *R*-konfigurierten asymmetrischen Ringkohlenstoffatom. Folgerichtig erhalten wir das Produkt als Racemat.

In analoger Weise kann auch das chirale Diazaborol (*S,S*)-**4d** am Boratom mit gleicher Wahrscheinlichkeit von oben und unten attackiert werden. Der Angriff von oben liefert **A**. Aus sterischen Gründen wird die C–C-Doppelbindung hierin bevorzugt auf der rechten Seite angegriffen, woraus die Zwischenstufe **B_R** und nach Ringöffnung das Endprodukt (*S,S,R*)-**4d** hervorgeht. Erfolgt der Angriff des Ketensauerstoffatoms von der unteren Ringseite, ist die C–C-Bindung auf der linken Seite für den elektrophilen Angriff offen. Auch hier resultiert Intermediat **B_R** und Produkt (*S,S,R*)-**4d**.



Da von unserem diastereomerenreinen Präparat **4d** keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle zu erhalten waren, fehlt leider der experimentelle Beleg für die vorstehenden Überlegungen.

Röntgenstrukturanalyse von **2**

Farblose Einkristalle der Verbindung wurden aus *n*-Hexan bei -25° während **4d** gezüchtet. Das Oxazaborolidin kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Ein wesentliches strukturelles Charakteristikum ist der leicht gefaltete fünf-gliedrige Heterocyclus, wobei Atom C(2) aus der Ebene der restlichen vier Ringatome um 0.20 \AA herausragt. Der hierbei resultierende Interplanarwinkel beträgt 11.7° . Die Summe der endocyclischen Winkel ist mit 538.4° nahe am theoretischen Wert von 540° für ein planares Fünfeck. Die endocyclischen Bindungen B(1)–N(1) [$1.406(2) \text{ \AA}$] und B(1)–O(1) [$1.412(2) \text{ \AA}$] sind ähnlich lang. Im Oxazaborolidin *t*BuNC(H)–{CH=N*t*Bu}C(=CPh₂)OBNMe₂ [19] ist die endocyclische B–N-Bindung mit $1.429(2) \text{ \AA}$ wegen der π -Konjugation des Bors mit dem Dimethylaminoest [B–N = $1.405(2) \text{ \AA}$] im Vergleich zu **2** aufgeweitet. Die B–O-Bindung ist gegenüber den entsprechenden BO-Abständen in {*t*BuNCH=CHN(*t*Bu)B₂O} [1.365(4), $1.354(4) \text{ \AA}$] deutlich gedehnt [21]. Die Bindungslänge C(1)–C(3) [$1.341(2) \text{ \AA}$] entspricht einer lokalisierten Doppelbindung wie es auch für die C=N-Bindung [$1.260(2) \text{ \AA}$] der exocyclischen *N*-*tert*-Butylmethanimino-Gruppe beobachtet wird. Wegen erheblicher sterischer Spannungen sind die exocyclischen Winkel B(1)–N(1)–C(21) [$130.8(1)^\circ$] und N(1)–B(1)–C(25) [$134.0(1)^\circ$] signifikant aufgeweitet, vergleicht man sie mit den Winkeln C(21)–N(1)–C(2) [$120.0(1)^\circ$] und O(1)–B(1)–C(25) [$116.6(1)^\circ$] (Abbildung 1, Tabelle 2 und 3).

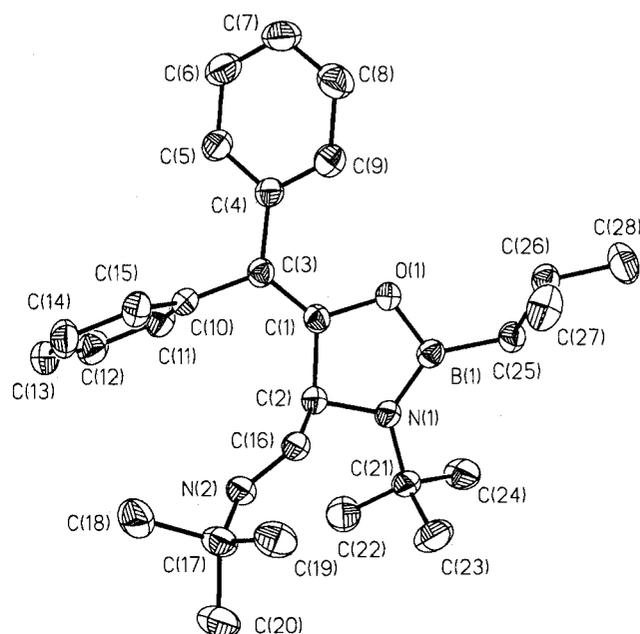


Abb. 1 Molekülstruktur von **2** im Kristall

Tabelle 2 Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von **2**

Summenformel	C ₂₈ H ₃₉ BN ₂ O
Molmasse / g mol ⁻¹	430.42
Meßtemperatur / K	150
Kristallgröße / mm ³	0.27 x 0.16 x 0.10
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
Zellparameter	
<i>a</i> / Å	10.2380(2)
<i>b</i> / Å	11.5250(2)
<i>c</i> / Å	12.7530(2)
α / °	69.0760(7)
β / °	70.9960(7)
γ / °	88.2100(9)
Zellvolumen / Å ³	1322.75(4)
Z	2
<i>d</i> _{ber} / g cm ⁻³	1.081
MoK α , λ / Å	0.71073
μ / mm ⁻¹	0.064
Meßgerät	Nonius Kappa CCD
Meßbereich	3.0 < Θ < 27.5
gemessene Reflexe	24207
unabhängige Reflexe (R _{int})	5904 (0.033)
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4403
Absorptionskorrektur	multi-scan
Zahl der Parameter	297
<i>R</i> für Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	0.0490
<i>wR</i> (<i>F</i> ²), alle Reflexe	0.1382
Restelektronendichte / eÅ ⁻³ (min / max)	-0.250 / 0.318
Strukturlösung und Verfeinerungsprogramm	SHELXS97 / SHELXL97

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / ° von **2**

B(1)–N(1)	1.406(2)	N(1)–B(1)–O(1)	109.4(1)
N(1)–C(2)	1.483(2)	O(1)–B(1)–C(25)	116.6(1)
N(1)–C(21)	1.489(2)	N(1)–B(1)–C(25)	134.0(1)
C(2)–C(16)	1.516(2)	B(1)–N(1)–C(2)	108.8(1)
N(2)–C(16)	1.260(2)	N(1)–C(2)–C(1)	102.1(1)
N(2)–C(17)	1.482(2)	N(1)–C(2)–C(16)	111.2(1)
C(1)–C(2)	1.521(2)	C(2)–C(16)–N(2)	120.9(1)
C(1)–C(3)	1.341(2)	C(16)–N(2)–C(17)	121.4(1)
C(3)–C(4)	1.487(2)	C(2)–C(1)–O(1)	108.7(1)
C(3)–C(10)	1.497(2)	C(2)–C(1)–C(3)	128.4(1)
C(1)–O(1)	1.379(2)	O(1)–C(1)–C(3)	122.9(1)
B(1)–O(1)	1.412(2)	C(1)–O(1)–B(1)	109.4(1)
B(1)–C(25)	1.570(2)	C(1)–C(3)–C(4)	123.8(1)
		C(1)–C(3)–C(10)	118.9(1)
		C(4)–C(3)–C(10)	117.3(1)
		B(1)–N(1)–C(21)	130.8(1)
		C(2)–N(1)–C(21)	120.0(1)
		C(1)–C(2)–C(16)	110.5(1)

Die kristallographischen Daten zur Struktur sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenfrei unter der Nr. CCDC-262410 beim The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (UK) (Fax: int.code +(1223)336-033; e-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk) angefordert werden.

3 Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Schutzgas (N₂ oder Ar) in Schutzgas-gesättigten absolut wasserfreien Lösemitteln. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift erhalten: Ph₂C=C=O [22], *t*BuN̄–CH=CH–N(*t*Bu)B̄–*i*Bu (**1**) [23], Me(Cy)HC–N̄–CH=CH–N̄–

{CH(Cy)Me}BX (**3a**: X = *n*Bu, **b**: *i*Bu, **c**: CH₂SiMe₃, **d**: NH*t*Bu [20, 24], *t*BuN̄CH=CHN(*t*Bu)BNHCH(Ph)Me (**5**) [20]. ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-NMR Spektren: Bruker Avance DRX 500 (¹H, 500.13 MHz; ¹¹B, 160.46 MHz; ¹³C, 127.75 MHz); Standards: SiMe₄ (¹H, ¹³C), BF₃OEt₂ (¹¹B). Massenspektren EI (70 eV), CI (NH₃) Autospec sector-field mass spectrometer (Micromass).

*t*BuN̄CH(CH=N*t*Bu)–C(=CPh₂)–OB̄–*i*Bu (**2**). Zur Lösung von 0.57 g (2.4 mmol) Diazaborol **1** in 60 ml *n*-Hexan tropft man unter Kühlung (–50 °C) die Lösung von 0.47 g (2.4 mmol) Diphenylketen in 20 ml *n*-Hexan. Die so erhaltene klare gelbe Lösung wird 16 h bei 20 °C gerührt. Nach fünftägiger Lagerung des Reaktionsgemisches bei –4 °C filtriert man von einer geringen Menge an farblosem Feststoff ab, und engt das Filtrat auf ca 5 ml ein. Nach 4 d bei –25 °C haben sich 0.47 g **2** in Form farbloser Kristalle abgeschieden (45 % Ausbeute).

C₂₈H₃₉BN₂O (430.45); C 78.13 (ber. 78.13); H 9.01 (9.13), N 6.42 (6.51) %.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.02 [s, 9H, C=NC(CH₃)₃], 1.04 [d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.06 [d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.11 (m, 2H, BCH₂), 1.25 [s, 9H, BNC(CH₃)₃], 2.05 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 4.86 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, OCCH), 7.15 – 7.41 (m, 11H, Ph + CH=N). – ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): δ = 25.5 [s, CH(CH₃)₂], 25.94 [s, CH(CH₃)₂], 25.95 [s, CH(CH₃)₂], 29.1 [s, C(CH₃)₃], 31.8 [s, C(CH₃)₃], 52.0 [s, C(CH₃)₃], 56.9 [s, C(CH₃)₃], 66.5 (s, BNCH), 116.6 (s, CPh₂), 126.1 (s, Ph), 127.1 (s, Ph), 127.9 (s, Ph), 128.9 (s, Ph), 129.5 (s, Ph), 131.5 (s, Ph), 139.8 (s, Ph), 140.2 (s, Ph), 151.6 (s, BOC), 156.0 (C=N). – ¹¹B{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): δ = 34.9 s. – MS/CI *m/z* (%) 431 (HM⁺, 26), 365 (8⁺, 100).

Cy(Me)HC–N̄CH{CH=NCH(Me)Cy}C(=CPh₂)–OB̄–*n*Bu (**4a**). Eine Lösung von 0.25 g (0.7 mmol) Diazaborol-(*S,S*)-**3a** in 25 ml *n*-Hexan wird auf –70 °C gekühlt und mit einer Lösung von 0.14 g (0.7 mmol) Diphenylketen in 5 ml *n*-Hexan versetzt. Der Ansatz wird während 45 min unter Rühren auf 20 °C erwärmt. Die überstehende flüssige Phase wird abgetrennt und zur Trockene eingengt. Es verbleiben 0.31 g eines farblosen Wachses, das sich ¹H-NMR spektroskopisch als ein Gemisch der beiden Diastereomeren von **4a** erweist (**4a**_(min) : **4a**_(maj) = 29 : 100) (82 % Rohprodukt). Die Substanz konnte mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht unzersetzt aufgereinigt werden. Aus den ¹H-NMR Spektren ergibt sich ein Diastereomerenüberschuss von 55 %.

¹H-NMR (C₆D₆) von **4a** (maj. Isomer): δ = 0.62 – 1.91 (m, ca. 30H, *c*-Cy und BCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.96 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, BCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.97 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, NCH–CH₃), 1.12 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, NCHCH₃), 2.54 (m, 1H, NCHCH₃), 2.82 (m, 1H, NCHCH₃), 4.96 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, OCCH), 7.01–7.26 (m, Ph), 7.76 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, Ph); **4a** (Nebenprodukt): ¹H-NMR (C₆D₆): Die Resonanzen der Alkylsignale wurden durch die Cyclohexylprotonen des Hauptisomeren verdeckt. δ = 2.70 (m, 1H, NCHCH₃), 2.75 – 2.85 (m, 1H, NCHCH₃), 5.00 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, OCCH), 7.01 – 7.27 (m, Ph), 7.74 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, Ph). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) Hauptisomer: δ = 14.3 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 18.8 (s, NCHCH₃), 19.8 (s, NCHCH₃), 26.0 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 26.5, 26.6, 26.7, 26.9, 27.0, 27.2, 28.9, 29.7, 30.4 und 30.5 (10s, Cy und *n*-Bu), 43.6 (s, *i*-Cy), 44.0 (s, *i*-Cy), 54.1 (s, NCHCH₃), 65.7 (s, NCHCH₃), 70.1 (s, OCCH), 117.7 (s, Ph₂C), 126.3, 127.0, 128.0, 128.9, 129.9, 131.3, 140.0 und 140.4 (8s, Ph), 151.85 (s, BOC), 157.6 (s, N=CH). Vom Nebenprodukt wurden nur folgende Resonanzen identifiziert: δ = 14.4 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 54.6 (s, NCHCH₃), 65.7 (s, NCHCH₃), 70.1 (s, OCCH), 117.7 (s, Ph₂C), 151.90 (s, BOC), 158.7 (s, N=CH). – ¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 33.9 (s, br). – MS/CI *m/z* (%) 539 (HM⁺, 3), 473 (9 + H⁺, 23).

Cy(Me)HC–N̄CH{CH=NCH(Me)Cy}C(=CPh₂)–OB̄–*i*Bu (**4b**). Zur Suspension von 0.46 g (1.3 mmol) Diazaborol **3b** in 20 ml *n*-Hexan tropft man bei –40 °C die Lösung von 0.25 g (1.3 mmol) Diphenylketen in 5 ml *n*-Hexan und rührt danach 2 h unter Erwärmung auf 20 °C. Die klare Lösung wird von einem farblosen Niederschlag dekantiert und zur Trockene eingengt, wobei 0.55 g eines farblosen Öls erhalten werden. Laut ¹H-NMR Spektrum be-

steht dieses aus den zwei Diastereoisomeren des Produktes **4b** im Verhältnis 15 : 100 (85 % Ausbeute). Das Rohprodukt konnte nicht ohne weitere Zersetzung gereinigt werden.

$C_{32}H_{40}BN_3O$ (493.49); C 77.24 (ber. 80.28); H 9.27 (9.54); N 4.15 (5.20) %.

1H -NMR (C_6D_6) Hauptprodukt: $\delta = 0.62 - 1.19$ (m, 24H, Cy, B-CH₂), 0.96 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H, NCHCH₃), 1.05 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H, NCHCH₃), 1.11 [d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 2.18 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 2.54 (m, 1H, NCHCH₃), 2.81 (m, 1H, NCHCH₃), 4.95 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 1H, OCCH), 7.01 - 7.26 (m, 9H, Ph und CH=N), 7.74 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, Ph); Vom Nebenprodukt sind wegen Überlagerungen nur die Resonanzen bei $\delta = 5.00$ (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 1H, OCCH) und 7.01 - 7.26 (m, 9H, Ph und CH=N) sowie 7.70 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2H, Ph) zu erkennen. - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) Hauptisomer: $\delta = 18.8$ (s, NCHCH₃), 19.9 (s, NCHCH₃), 25.7 [s, CH(CH₃)₂], 26.50, 26.52, 26.6, 26.7, 26.9, 27.0, 28.9, 29.7, 30.5, 30.6 (10s, Cy), 43.6 (s, *i*-Cy), 44.1 (s, *i*-Cy), 54.2 (s, NCHCH₃), 67.8 (s, NCHCH₃), 70.4 (s, OCC), 117.6 (s, Ph₂C), 126.3, 127.0, 128.0, 128.8, 129.9, 131.2, 140.0, 140.4 (8s, Ph), 151.8 (s, BOC), 157.5 (N=CH); Nebenprodukt: Folgende Signale des anderen Diastereomers sind erkennbar: $\delta = 55.5$ (s, NCHCH₃), 65.2 (s, NCCH₃), 70.1 (s, OCC), 122.1 (s, Ph₂C), 126.7, 127.2, 130.0, 131.4, 140.0, 140.5 (6s, Ph), 151.9 (s, BOC), 157.6 (N=CH). - $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 35.8$ (s). - MS/EI *m/z* (%) 538 (M⁺, 27), 472 (9⁺, 91), 389 [Ph₂HC-C(O)-CH(Me){CH=NCH(Cy)Me}], 62, 167 (Ph₂CH⁺, 100).

Cy(Me)HC-NCH{CH=NCH(Me)Cy}C(=CPh₂)-OBCH₂SiMe₃ (**4c**): Zur gekühlten Lösung (-70 °C) von 1.44 g (3.9 mmol) Diazaborol (**3c**) in 40 ml *n*-Hexan wird eine auf -10 °C gekühlte Lösung von 0.75 g (3.9 mmol) Diphenylketen in 40 ml *n*-Hexan getropft. Der Ansatz wird unter zweistündigem Rühren auf 0 °C erwärmt, wobei sich das braune trübe Gemisch aufklärt. Man engt auf ca. 20 ml ein. Der dabei ausfallende farblose Feststoff wird abfiltriert und das orangefarbene Filtrat bei +4 °C gelagert. Nach 60 d haben sich 0.2 g Ph₂CH-C(O)NHCH(Me)Cy als farblose Kristalle abgesetzt. Die Mutterlauge wird im Vakuum von Lösungsmitteln und flüchtigen Komponenten befreit, wobei 0.52 g **4c** (70 % Ausbeute) als Diastereomerenmisch (10 : 1.1) (80 % de) erhalten wird. Versuche zur Aufreinigung wurden von einer fortschreitenden Zersetzung des Präparates begleitet.

1H -NMR (C_6D_6) Hauptprodukt: $\delta = 0.21$ (s, 9H, SiMe₃), 0.64 - 1.72 (m, 24H, Cy und BCH₂), 0.98 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H, NCHCH₃), 1.15 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H, NCHCH₃), 2.56 (m, 1H, NCHCH₃), 2.83 (m, 1H, NCHCH₃), 4.99 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 1H, OCCH), 6.97 - 7.26 (m, 11H, Ph und CH=N), 7.70 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2H, Ph); Vom Nebenprodukt sind nur folgende Resonanzen eindeutig erkennbar: $\delta = 2.77$ (m, 1H, NCHCH₃), 2.94 (m, 1H, NCHCH₃), 5.02 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, OCCH), 7.69 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2H, Ph). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) Hauptisomer: $\delta = 0.9$ [s, Si(CH₃)₃], 18.9 (s, NCHCH₃), 26.50, 26.52, 26.6, 26.7, 26.9, 27.0, 28.9, 29.7, 30.6, 30.7 (10s, Cy), 43.6 (s, *i*-Cy), 44.2 (s, *i*-Cy), 54.4 (s, NCHCH₃), 67.6 (s, NCHCH₃), 70.6 (s, OCCH), 117.3 (s, Ph₂C), 126.3, 126.6, 127.9, 128.3, 128.9, 130.1, 140.1, 140.4 (8s, Ph), 151.8 (s, BOC), 157.5 (N=CH). Vom Nebenprodukt ist nur das Singulett bei $\delta = 0.8$ den ^{13}C -Kernen der Me₃Si-Gruppe zuzuordnen. - $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 33.5$ (s) - MS/EI *m/z* (%) 568 (M⁺, 30), 472 (9⁺, 100).

Spektroskopische Daten für N-(1-Cyclohexylethyl)-diphenyllessigsäureamid:

1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.64 - 1.58$ (m, 11H, Cy), 0.83 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H, NCHCH₃), 4.01 (m, 1H, NCHCH₃), 4.69 (s, 1H, Ph₂CH), 5.12 (d, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, 1H, NH), 7.02 (m, 2H, *p*-H-Ph), 7.12 (m, 4H, *m*-H-Ph), 7.35 (dd, $^3J_{HH} = 7.5$, $^4J_{HH} = 1.9$ Hz, 4H, *o*-H-Ph). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 18.0$ (s, CH₃), 24.4, 26.7, 29.0, 29.3, 40.3 (6s, Cy), 49.5 (s, Ph₂C), 59.5 (s, NCHMe), 127.2, 128.74, 128.76, 129.32, 129.34, 140.8 (6s, Ph), 170.2 (s, C=O). - MS/EI *m/z* (%): 321 (M⁺, 3), 168 (Ph₂CH₂⁺, 100).

Cy(Me)HC-NCH{CH=NCH(Me)Cy}C(=CPh₂)-OBnHtBu(**4d**). Zur gekühlten Lösung (-70 °C) von 0.67 g (1.86 mmol) Diazaborol (*S,S*)-**3d** in 60 ml *n*-Hexan wird unter Rühren eine gekühlte Lösung (-70 °C) von 0.36 g (1.86 mmol) Diphenylketen in 20 ml *n*-Hexan zugegeben und 2h bei -15 °C gerührt. Das Reaktionsge-

misch wird 12d bei -30 °C gelagert. Die überstehende Lösung wird von einem farblosen Niederschlag dekantiert und im Vakuum vom Lösemittel und flüchtigen Komponenten befreit, wobei 1.01 g **4d** (98 %) als hellbraunes Pulver gewonnen werden.

$C_{36}H_{52}BN_3O$ (553.65); C 77.75 (ber. 78.10); H 9.63 (9.47); N 7.28 (7.59) %.

1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.65 - 1.70$ (m, 22H, Cy), 0.97 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H, CH₃), 1.11 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H, CH₃), 1.30 (s, 9H, *t*Bu), 2.29 (s, 1H, NH), 2.52 (m, 1H, NCHCH₃), 2.71 (m, 1H, NCHCH₃), 4.95 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 1H, OCCH), 7.00 - 7.28 (m, 9H, Ph + N=CH), 7.73 (m, 2H, Ph). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 18.9$ (s, NCHCH₃), 19.2 (s, NCHCH₃), 26.6 - 27.2 (6s, Cy), 28.9, 29.7, 30.6, 30.7 (4s, Cy), 32.6 [s, C(CH₃)₃], 43.6 (s, *i*-Cy), 43.9 (s, *i*-Cy), 48.9 [s, C(CH₃)₃], 53.5 (s, NCHCH₃), 70.4 (s, NCHCH₃), 66.3 (s, OCC), 116.9 (s, Ph₂C), 126.2, 126.8, 127.9, 128.8, 130.1, 131.3, 140.1, 140.8 (8s, Ph), 151.4 (s, BOC), 158.3 (s, N=CH). - $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.6$ (s, br). - MS/CI *m/z* (%): 553 (M⁺, 1), 473 (9 + H⁺, 14), 167 (Ph₂CH⁺, 100).

*t*BuNCH{CH=N*t*Bu}C(=CPh₂)-OB-NHCH(Me)Ph (**6**). Zur gekühlten Lösung (-70 °C) von 1.0 g (3.3 mmol) Diazaborol (*S*)-**5** in 60 ml *n*-Hexan wird unter Rühren eine Lösung von 0.65 g (3.3 mmol) Diphenylketen in 20 ml *n*-Hexan getropft. Man erwärmt langsam auf 20 °C und entfernt Lösemittel und flüchtige Substanzen im Vakuum. Als Rückstand erhält man 1.7 g Oxazaborolidin **6** als farbloses Wachs (100 % Rohausbeute). Kristallisationsversuche in Pentan/Toluol-Gemischen bei -4 °C führen nach 20d zu Kristallen, die aber leider für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeignet waren. Demgegenüber kristallisiert das als Nebenprodukt anfallende N-(1-Phenylethylamino)diphenyllessigsäureamid **7** tadellos. Gemäß 1H -NMR Spektroskopie läßt sich ein Diastereomerenverhältnis von 76 : 24 also ein de = 52 % ermitteln.

$C_{32}H_{40}BN_3O$ (493.49); C 76.44 (ber. 77.88); H 7.96 (8.17); N 7.94 (8.51) %. Aufreinigungsversuche brachten keine besseren Werte. Wiederholte Bestimmungen desselben Präparates führten aufgrund von Zersetzung zu sinkenden C- und N-Werten.

1H -NMR (C_6D_6) Hauptprodukt: 0.97 [s, 9H, BNC(CH₃)₃], 1.12 [s, 9H, C=NC(CH₃)₃], 1.36 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H, NCHCH₃), 2.62 (d, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, 1H, NH), 4.76 (m, 1H, NCHCH₃), 4.96 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 1H, OCCH), 7.0 - 7.3 (m, 14H, Ph + CH=N), 7.60 - 7.66 (m, 2H, Ph); Nebenprodukt: $\delta = 0.85$ [s, 9H, BNC(CH₃)₃], 1.15 [s, 9H, C=NC(CH₃)₃], 1.27 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H, NCHCH₃), 2.60 (d, $^3J_{HH} = 9.4$ Hz, 1H, NH), 4.70 (m, 1H, NCHCH₃), 5.14 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 1H, OCCH), 7.00 - 7.30 (m, 14H, Ph + CH=N), 7.60 - 7.66 (m, 2H, Ph). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) Hauptprodukt: $\delta = 26.2$ (s, CHCH₃), 29.1 [s, C(CH₃)₃], 31.2 [s, C(CH₃)₃], 50.9 [s, C(CH₃)₃], 51.6 (s, CHCH₃), 56.4 [s, C(CH₃)₃], 66.2 (s, BNCCO), 116.8 (s, Ph₂C), von $\delta = 126.0$ bis $\delta = 131.3$ 28s für Ph beider Isomere, 139.8, 140.5, 148.2 (3s, *i*-C-Ph), 150.6 (BOC), 156.1 (N=CH). - $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.6$ (s). - MS/EI *m/z* (%): 364 [Ph₂HC-C(O)-CH{NH*t*Bu}{CH=N-*t*Bu}⁺, 20].

Literatur

- [1] R. H. Cragg, A. F. Weston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 93-95.
- [2] W. Maringgele, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 401-425.
- [3] a) E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551-5553; b) E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, C.-P. Chen, V. K. Sing, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7925-7926; c) E. J. Corey, S. Shibata, R. K. Bakshi, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *53*, 2861-2863.
- [4] Y. Y. Chavant, M. Vaultier, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *455*, 37-46.
- [5] N. N. Joshi, M. Srebnik, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5551-5554.
- [6] N. El Moulaj, C. Caze, *Eur. Polym. J.* **1995**, *31*, 193-198.

- [7] a) J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *Tetrahedron Asymmetry* **1990**, *1*, 869; b) J. M. Brown, S. W. Leppart, G. C. Lloyd-Jones, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 261–266; c) J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 710–712; d) J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 866–878.
- [8] a) R. Berenguer, J. Garcia, M. González, J. Vilarrasa, *Tetrahedron Asymmetry* **1993**, *4*, 13–16; b) J.-B. Toumelin, M. Baboulène, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8*, 1259–1265.
- [9] Review: L. Deloux, M. Srebnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 763–784.
- [10] G. Geisberger, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 953–784.
- [11] E. J. Corey, T. Shibata, T. W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3808–3809.
- [12] D. H. Ryu, T. W. Lee, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9992–9993.
- [13] E. J. Corey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1724–1741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1650–1667.
- [14] D. H. Ryu, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6388–6390.
- [15] E. J. Corey, C. L. Cywin, T. O. Roper, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6907–6910.
- [16] K. Ishikara, S. Kondo, H. Yamamoto, *Synlett* **1999**, 1283–1285.
- [17] a) S. Kiyooka, Y. Kaneko, M. Konaura, H. Matsuo, M. Nakano, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2276–2278; b) S. Kiyooka, Y. Kaneko, K. Kume, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4927–4930.
- [18] a) E. R. Parmee, O. Tempkin, S. Masamune, A. Abiko, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9365–9366; b) E. R. Parmee, Y. Hong, O. Tempkin, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1729–1732.
- [19] L. Weber, M. Schnieder, T. C. Maciel, H. B. Wartig, M. Schimmel, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics* **2000**, *19*, 5791–5794.
- [20] L. Weber, A. Rausch, H. B. Wartig, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2438–2446.
- [21] L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammer, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 705–710.
- [22] E. C. Taylor, A. Mc Killop, G. H. Hawks, *Org. Synth.* **1972**, *52*, 36.
- [23] L. Weber, I. Domke, A. Rausch, A. Chrostowska, A. Dargelos, *Dalton Trans.* **2004**, 2188–2191.
- [24] L. Weber, A. Rausch, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2657–2664.