

## 페로센을 이용한 비대칭 유기합성용 금속 촉매의 개발

오영희<sup>†</sup> · 최미진

동의대학교 자연과학대학 화학과  
(1999년 7월 5일 접수, 1999년 7월 16일 채택)

### Development of Ferrocene-Containing Metal Catalysts for Asymmetric Synthesis

Yunghee Oh<sup>†</sup> and Mi-Jin Choi

Department of Chemistry, Donggeui University, Pusan 614-714, Korea  
(Received July 5, 1999; accepted July 16, 1999)

요약: 페로센 카르복시알데히드와 1,2-diaminocyclohexane을 2:1로 반응시켜 키랄 리간드 L(L = N,N'-cyclohexane bis(ferrocenylmethylene)amine)을 합성하고 이를 구리와 반응시켜 새로운 구리 착물을 합성하였다. 이 착물들을 확인하고 비대칭 유기 합성반응에 촉매로 사용하였다. 구리(II) 착물들은 스티렌과 에틸디아조아세테이트와의 시클로프로판화 반응에서 촉매작용을 하지 않았으나 구리(I)화합물, Cu(I)OTf (OTf = trifluoromethanesulfonate)는 시클로프로판 생성물 trans: cis의 비율에 있어 80:20 이상의 높은 regioselectivity를 보였다.

**Abstract:** New copper complexes with a ligand, L(L = N,N'-cyclohexane bis(ferrocenylmethylene)amine) which was obtained from ferrocene carboxaldehyde and 1,2-diaminocyclohexane with a mole ratio of 2:1, were prepared and characterized. Those were adapted to asymmetric catalysis. The copper(II) complexes do not work in cyclopropanation of styrene and ethyl diazoacetate but copper(I) complex catalyzes. The Cu(I)OTf (OTf = trifluoromethanesulfonate) shows a good regioselectivity giving high trans to cis ratio of up to 80:20.

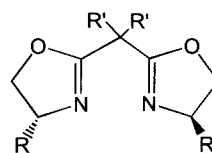
**Keywords:** Asymmetric catalysis, Cyclopropanation, Copper, Regioselectivity, Enantioselectivity

### 1. 서 론

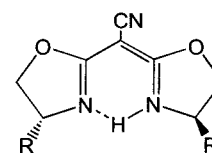
유기 화합물 합성 연구에서 기하 이성질체나 광학 이성질체 중 한가지 생성물을 순도 높게 얻는 것은 많은 학자들의 관심사이다. 특히, AIDS 치료제로 공인된 crivivan<sup>®</sup>과 같이, 한가지 이성질체만이 특별한 약리 작용을 보이는 물질들이 알려져 있으므로, 이들을 합성하기 위해 선택성이 좋은 비대칭 유기 합성 촉매를 고안하고 합성하는 연구가 최근 20여 년간 대단히 활발히 진행되고 있다[1-3].

이러한 비대칭 반응 중에서 올레핀에 diazo 화합물을 반응시켜 시클로프로판화하는 반응이 널리 연구되고 있다. 이 반응에는 구리나 팔라듐 등 전이 금속의 착물들이 촉매로 많이 알려져 있는데, 특히 구리 착물에 관한 보고가 많다. 구리 화합물 중, 구리(I)이 구리(II)보다 시클로프로판화에 성능이 우수하다고 보고되어 있는데 이것은 금속의 배위수, 배위 구조, 산화환원 성질, 전기적 성질 등의 차이에 의해 나타나는 결과이다. Copper(I)의 triflate(triflate = trifluoromethanesulfonate, OTf) 염 그 자체로도 선택성이 좋은 촉매이다[4]. 그러나 대부분의 구리 착물들은 여기에 다른 리간드를 반응시켜 새로이 얻은 물질로서 시클로프로판 생성물의 regioselectivity나 enantioselectivity를 증가시키거나[5], 생체 관련 효소의 유도체로 합성 연구된 경우도 있다[6]. 이 용도로 사용된 리간드는 주로 bisoxazoline(1)[7-14]과 semicorrin(2)[15]의 유도체들이다. 이들은 모두 이민 형태의 작용기를 가지고 있어 이민 질소 원

자가 구리에 배위되면 금속전자와 리간드간의 역결합에 의해 안정한 배위 구조를 갖는다[16].



bisoxazoline(1)

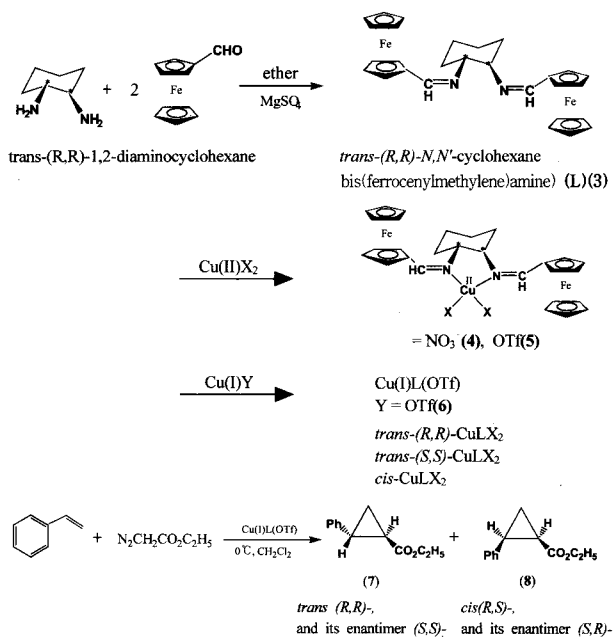


semicorrin(2)

한편 페로센은 전자의 수용체로 전자 주개인 동시에 받개로 작용한다는 것이 널리 알려져 여러 가지 용도로 사용되고 있다[17-18]. 특히 키랄 포스핀을 페로센에 결합시켜 수소화 반응, hydrosilylation 등의 광학 활성 물질의 합성에 촉매로 사용한 예가 보고되었다[19-20]. 그뿐 아니라, bisoxazoline과 페로센을 결합시켜 만든 물질을 구리와 반응시킨 후 시클로프로판화 반응에 촉매로 사용한 보고도 있다[21].

본 연구는 비대칭 유기 합성용 촉매 개발 연구의 일환으로 (1) 1,2-diaminocyclohexane과 페로세닐알데히드를 반응시켜 얻은 리간드를 여러 가지 구리염과 반응시켜 새로운 착물을 합성하고 그들의 특성을 확인하며, (2) 이 물질들이 비대칭 유기합성 반응에서 비대칭 촉매로 작용하는가의 여부를 확인하기 위해 시클로프로판화 반응을 수행하고, (3) 다이아미노시클로hexan의 여러 다른 입체구조인, (R,R)-, (S,S)-, 또는 cis-로 만든, 키랄 구리 착물 촉매에 따른 regioselectivity와 enantioselectivity의 측정과 비교를 목표로

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: yhoh@hyomin.donggeui.ac.kr)



Scheme 1.

수행되었다.

따라서 본 촉매는 두 개의 이민 그룹이 구리에 배위되고 키랄 탄소가 구리에서부터 가까운 곳에 존재하도록 고안하였으며, 두 개의 페로센을 도입시킴으로써 구리 주위의 공간을 제한하여 selectivity에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다(구조3). 이 촉매에 의한 스테리크와 에틸디아조아세테이트의 반응으로 생성된 trans-((R,R)-와 (S,S)-, cis-((R,S)-와 (S,R)-) 시클로프로판 생성물 (Scheme 1)을 조사함으로써, 촉매의 regioselectivity와 enantioselectivity 를 측정하였다.

## 2. 실험

모든 실험은 질소 기류 하에서 시행하였으며, 대부분의 반응 시약들은 특별히 정제하지 않고 사용하였다. 디클로로메탄 등의 용매는 정제하여 사용하였다. 합성된 물질의 원소 분석은 화학연구소와 기초과학연구원(부산대)에 의뢰하였다.

IR 분광기는 Jasco FT-IR-300E를 사용하였고, UV/VIS 분광기는 Hewlett Packard 8453 Diode Array를 사용하였다. 300 MHz-<sup>1</sup>H NMR의 측정은 기초과학연구원(부산대)에 의뢰하였다. 촉매 반응을 확인하기 위해 Hewlett Packard 5890 Gas Chromatograph를 사용하여 밴드의 크기를 분석하였고, 녹는점 측정은 Gallenkamp melting point apparatus를 사용하였으며, optical rotation은 automatic digital polarimeter DIP-1000을 이용하여 측정하였다.

### 2.1. 리간드, ((S,S)-, (R,R) 또는 cis-N,N'-cyclohexane bis(ferrocenylmethylene)amine(L), 3)의 합성

유사한 리간드의 합성에 사용된 방법을 개선하여 실시하였다 [22]. 100 mL 둥근 플라스크에 20 mL의 에테르를 넣고 ferrocene carboxaldehyde(865.0 mg, 4 mmol)와 trans-[(R,R)-, 또는 (S,S)-,] 또는 cis-1,2-diaminocyclohexane(234.5 mg, 2 mmol)과 무수 MgSO<sub>4</sub>(0.3 g)를 녹인 후 상온에서 20시간 이상 교반시킨다. 생성된 주황색 고체를 여과시켜 얻었다. 수율을 높이기 위해 여액을 rotary evaporator를 사용하여 용매를 완전 증발시켰다. 여과시켜

얻은 고체와 여액에서 얻은 고체를 diethyl ether와 toluene으로부터 재결정시켰다. 주황색 고체, Yield 83%. mp 194 °C. Anal. Calcd(%) for C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>: C, 66.43; H, 5.97; N, 5.53. Found(%) : C, 66.19; H, 6.03; N, 5.63. IR(KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): ν(C=N), 1643 vs. <sup>1</sup>H nmr (in CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.46(4H 2CH<sub>2</sub>), 1.72(2H 2CH), 3.27(2H 2CH), 4.14 (10H 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.38, 4.60(8H 2C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 8.16(2H HC=N).

### 2.2. trans-(R,R)-[Cu(II)L](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

질소 치환 후 상온에서 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(89.8 mg, 0.4 mmol)를 10 mL의 디클로로메탄에 녹인 후 1에서 합성한 ligand L(204.6 mg, 0.4 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 2시간 동안 교반한다. 용액을 거른 후 보라색의 여액을 rotary evaporator를 사용하여 용매를 날림으로써, 부피를 반으로 줄인다. 헵탄을 첨가하여 짙은 보라색의 가루 형태 고체를 얻었다. 이 고체를 디클로로메탄에 다시 녹이고 헵탄을 첨가하여 냉장고에 1일간 보관하여 재결정하였다. Yield 84%. mp 126 °C(decomp). Anal. Calcd(%) for C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>Cu: C, 48.47; H, 4.36; N, 8.07. Found(%) : C, 48.36; H, 4.47; N, 8.43. IR(KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): ν(C=N), 1650 vs. UV/VIS(in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm): λ<sub>max</sub>(ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 372 sh (2060), 519 bd (1853).

### 2.3. trans-(R,R)-[Cu(II)L](OTf)<sub>2</sub>

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 대신에 Cu(OTf)<sub>2</sub>(73.9 mg, 0.2 mmol)를 사용하고 단계 1에서 얻은 리간드(104.5 mg, 0.2 mmol)와 위의 실험 단계 2와 같은 방법으로 반응시킴으로써 합성하였다. 디클로로메탄과 헵탄에 재결정하여 짙은 보라색의 고체를 얻었다. Yield 65%. Anal. Calcd(%) for C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>Cu: C, 41.52; H, 3.48; N, 3.22. Found(%) : C, 41.33; H, 3.58; N, 3.60. IR(KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): ν(C=N), 1636 vs. UV/VIS(in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 373 sh (3969), 521 bd (4544).

### 2.4. 시클로프로판화 반응과 생성물 분석

Cu(I) 촉매의 촉매 반응은 다음과 같이 수행하였다. 질소 기류 하에서 Cu(OTf)(74.2 mg, 0.2 mmol)를 20 mL dichloromethane에 녹인 후 단계 1에서 합성한 리간드를 첨가하여 상온에서 2시간 동안 교반시킨다. 반응이 모두 진행되면 질소 하에서 거른다. 여액을 플라스크에 넣고 온도를 0 °C로 낮춘 후 4 mL의 디클로로메탄에 녹인 styrene(22.9 mL, 0.2 mmol)을 dropping funnel을 사용하여 천천히 가한다. 이 용액에 10 mL의 디클로로메탄에 녹인 ethyl diazoacetate(2.1 mL, 0.02 mmol)를 dropping funnel을 사용하여 5시간 동안 천천히 적가한다. 상온에서 14시간 이상 더 교반하고 감압 농축한 후 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 10% ether/hexane)로 분리하여 용매를 증발시킴으로써 생성물을 얻었다(평균 수율 68%).

시클로프로판 생성물의 trans/cis의 비율은 GC와 <sup>1</sup>H nmr을 이용하여 각 이성질체에 해당하는 피크의 면적비를 측정하여 구하였다. GC 컬럼은 HP-5를 사용하였다. 본 실험 조건에서 trans-생성물의 retention time은 19분이었으며, <sup>1</sup>H nmr 측정 결과는 보고되어 있는 것과 같았다[23]. cis-생성물은 retention time이 22분이었으며 역시 nmr로 확인하였다.

(R,R)-, (S,S)-, (R,S)-, (S,R)-의 화합물을 확인하고 그 비율을 측정하기 위하여 시클로프로판 반응의 생성물을 아미드화하여 diastereomer로 만든 후 GC를 이용하여 측정하였다. 아미드화 반응은 Evans의 방법을 사용하였다[6].

분리하여 얻은 구리(II) 화합물을 촉매로 사용하는 반응은 구리 화합물을 플라스크에 넣어 20 mL의 디클로로메탄에 녹이고 온도를 0 °C로 낮춘 후 위와 같은 순서로 시클로프로판화 반응을 실시

하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 합성과 물질의 특성 확인

Scheme 1에서 보는 것과 같이 1몰의 1,2-diaminocyclohexane 과 2몰 비의 ferrocene carboxaldehyde 가 반응하여 생성된 리간드는 시클로헥산의 메틸렌기와 페로센 간에 입체 장애 효과를 고려해 볼 때 구조 3으로 예측할 수가 있다. 유사한 구조의 화합물로서 알킬 알루미늄을 다리로 두 페로센 그룹이 엇갈려 있는 결정 구조가 이미 보고 되어 있다[24]. 이 고체는 녹는점이 114 °C로 공기중에서 안정하다. IR 스펙트럼 상에서  $\nu(\text{C}=\text{N})$ 이 1643  $\text{cm}^{-1}$ 에서 측정되었다. 그 밖의 물리적 특성은 실험과정에 기술되어 있다.

이 물질을 구리(II)염과 반응시켜 구리(II) 착물들을 합성하여 분광학적 방법으로 확인하였다. 이 착물들은 공기 중에서 서서히 분해되어 페로센을 포함한 물질과 다른 부산물로 변해 감을 UV/VIS 스펙트럼과 TLC 결과로부터 알 수 있었다. 이 구리(II) 착물들은 상자성을 보이는 물질이므로 NMR 스펙트럼상에서 상자성의 원인인 구리 주변의 수소는 발견할 수 없었으며 단지 구리와 멀리 떨어진 페로센의 수소가 8.16 ppm에 관측되었다. IR 스펙트럼에서는  $\nu(\text{C}=\text{N})$ 이 1636(OTf 착물), 1650( $\text{NO}_3$  착물)  $\text{cm}^{-1}$ 에서 발견되었다.

구리(I) 착물의 경우는 분리하는 과정에서 구리(II)로 산화되었다. 따라서 구리(I) 착물의 고체 상태에서의 확인은 성공하지 못하였다. 이 불안정성은 이미 발표된 많은 bisoxazoline 관련 연구에서도 확인되었다[25]. 따라서 실험 과정에 기술한 바와 같이, 착물 생성 반응의 혼합물을 그대로 시클로프로판화 반응에 촉매로 사용하였다.

#### 3.2. 비대칭 반응에의 촉매 작용

합성된 구리 착물들을 촉매로 에틸디아자아세테이트를 사용한 스티렌의 시클로프로판화 반응을 실시하였다. 실험에서 기술된 반응 조건에서  $\text{CuL}(\text{NO}_3)_2$  착물(4)은 거의 촉매 작용을 하지 않았다. 구리 착물을 합성하는 단계의 혼합물을 분리하지 않은 채, 스티렌과 에틸디아자아세테이트를 반응시키도 역시 촉매 작용을 하지 않았다. 일반적으로, 구리(II)의 촉매반응에서 페닐히드라진을 가하여 활성화시킴으로써 촉매작용을 개선하였다는 연구가 이미 알려져 있어[16], 본 구리(II) 착물 4에도 같은 조건으로 실시해 본 결과 3% 이하의 시클로프로판을 생성하는데 그쳤다. Table 1에서 보는 것처럼 합성한 다른 구리(II) 화합물인  $\text{CuL}(\text{OTf})_2$  착물(5)도 성능 좋은 촉매로서의 가능성은 보이지 않았다.

반면에 구리(I) 착물은 시클로프로판화에 좋은 촉매 작용을 보였다. *trans*-(*R,R*)-, 또는 (*S,S*)-와 *cis* 화합물 리간드를 포함한 구리 촉매사용의 경우 스티렌에 대하여 각각 77%, 62%, 64%의 시클로프로판화반응의 수율을 보였다. 이것은 semicorrin, bisoxazoline 이나 bisoxazolinylferrocene을 이용한 구리(I)촉매와 비교해 볼 때 유사한 성능을 보인다. 그러나 *trans*-7의 regioselectivity 면에 있어서는 본 연구의 촉매가 가장 우수하다. Table 1에서 보는 것처럼 *trans*:*cis*가 80:20을 넘어서는 것을 볼 수 있다. 한편 enantioselectivity에 있어서는 예상 밖으로 특별한 효과를 보이지 않았다. Evans[7]나 Pfaltz[12]의 키랄 촉매가 보이는 값에 비해서 성능이 좋지 않은 편이다. 그러나 페로센에 키랄 치환기를 도입하면 enantioselectivity를 개선할 수 있으리라 본다. Table 1의 9, 10 제 줄에서 보이는 Ahn의 연구에서 페로센기에 치환기를 도입하여 %ee가 1.7에서 70으로 증가한 것이 보여지고 있다[21].

각 키랄 촉매마다 입체선택성의 차이를 보이는 것은 촉매인 구

**Table 1.** Asymmetric Cyclopropanation of Styrene with Ethyldiazoacetate Catalyzed by Various Copper Complexes(L = N,N'-cyclohexane bis(ferrocenylmethylene)amine)

Copper Catalysts	% yield <sup>a</sup>	Regioselectivity <i>trans</i> : <i>cis</i> <sup>b</sup>	Enantioselectivity (%ee)	
			<i>trans</i> <sup>c</sup> (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ) <sup>d</sup>	<i>cis</i> <sup>c</sup> (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ) <sup>d</sup>
<i>trans</i> -( <i>R,R</i> )-Cu(II)L(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NR	-	-	-
<i>trans</i> -( <i>R,R</i> )-Cu(II)L(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>e</sup>	<3	-	-	-
<i>trans</i> -( <i>R,R</i> )-Cu(II)L(OTf) <sub>2</sub>	NR	-	-	-
<i>trans</i> -( <i>R,R</i> )-Cu(I)LOtF	77	81 : 19	50	24
<i>trans</i> -( <i>S,S</i> )-Cu(I)LOtF	62	83 : 17	30	6
<i>cis</i> -Cu(I)LOtF	64	80 : 20	26	10
Cu(I)(semicorrin)OTf <sup>f</sup>	80	75 : 25	66	43
Cu(I)(bisoxazoline)OTf <sup>g</sup>	77	73 : 27	99	97
Cu(I)(bisoxazolinyl)	47			
biferroceneOTf <sup>h</sup>		66 : 34	1.7	27
Cu(I)(bisoxazolinyl)	58			
biferroceneOTf <sup>h,i</sup>		66 : 34	70	83

a. Isolated yield of a mixture of *trans*-7 and *cis*-8.

b. Determined by GC.

c. Determined by the conversion to the 1-phenyl ethylamide.

d. Based on the sign of optical rotation.

e. Activated with phenylhydrazine before styrene addition.

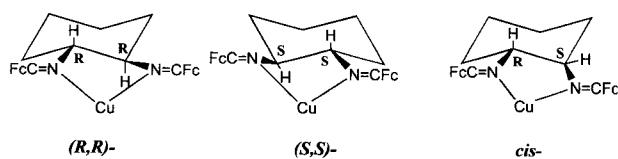
f. Results taken from ref. 12.

g. Results taken from ref. 7.

h. Results taken from ref. 21.

i. After addition of the chiral group on ferrocene groups.

리 주위의 공간의 서로 다른 비대칭성으로 인한 유기반응물의 배향이 각 경우마다 달라짐으로써 생기는 현상으로 볼 수 있다. 즉, 시클로헥산에 결합된 이민노기의 *trans*-(*R,R*)-과 (*S,S*)-, *cis*- 배향에 따라 시클로헥산과 페로센의 배향이 달라질 것이고 구리 주위의 공간 배열이 다를 것이다(아래 그림 참조). 금속 촉매를 사용하는 시클로프로판화반응에서 첫 단계는 금속 주위에 디아조 화합물이 결합함으로써 키랄 카베노이드의 생성 단계로 알려져 있다[26]. 여기에 스티렌이 접근함으로써 반응이 진행되는데, 이 때 시클로헥산의 methylene과 페로센과의 입체 장애 형태가 각 이성질



체마다 다를 것은 확실하며, 이에 따라 생성물의 선택성이 달라질 것이다. 이와 유사한 예는 두 개의 페닐기와 나프틸기가 oxazoline에 결합된 리간드의 구리착물 촉매 반응에서 보고된 바 있다[25,27].

구조와 regioselectivity, enantioselectivity를 연관시켜 그 경향성을 찾기 위한 연구가 현재 진행 중이다. 디아조 화합물의 에스테르기에 에틸기 보다 더 복잡한 알킬기를 도입하여 시클로프로판화 반응을 실시하면, 그 선택성이 향상될 것으로 생각된다.

### 4. 결 론

두 개의 페로센 카르복시알데히드와 *trans*-(*R,R*)-, (*S,S*)-, *cis*-1,2-diaminocyclohexane을 반응시켜 합성한 리간드를 구리에 결합시킴으로써 새로운 착물을 얻었다. 이 착물을 분광학적 방법으로 확인하였고 비대칭 촉매반응에 도입하였다. 구리(II)착물들은 시클

로프로판화 반응에 촉매작용을 하지 않았으나 구리(I)착물은 촉매 작용을 하였다. 특히 각 키랄 형태의 촉매가 regioselectivity에 좋은 결과를 보였다. enantioselectivity에 있어서는 그다지 좋은 결과를 보이지는 않았다. (S,S)-구조의 촉매의 경우에도 오히려 (R,R)-cyclopropane 을 많이 생성하는 것을 보이고 있다. 이 구조와 선택성과의 연관 관계를, 좀더 복잡한 알킬과 디아조아세테이트와의 반응을 통하여 확인하고자 연구를 진행중이다.

### 감 사

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

### 참 고 문 헌

1. R. E. Lowenthal, A. Abiko and S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6005(1990).
2. M. P. Doyle, *Chem. Rev.*, **86**, 919(1986).
3. I. W. Davies, L. Gerena, D. Cai, R. D. Larsen, T. R. Verhoeven and P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1145(1997).
4. R. J. Sundberg and W. J. Pitts, *J. Org. Chem.*, **56**, 3048(1991).
5. K. Ito and T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 2661(1993).
6. M. Sawamura and Y. Ito, *Chem. Rev.*, **92**, 857(1992).
7. D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinmal and M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 726(1991).
8. A. V. Bedekar and P. G. Andersson, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4073(1996).
9. D. Muller, G. Umbricht, B. Weber, and A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta.*, **74**, 232(1991).
10. R. E. Lowenthal and S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 7373(1991).
11. J. M. Fraile, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, and T. Tarnal, *Tetrahedron: Asymmetry*, **8**, 2089(1997).
12. U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. von Matt, and A. Pfaltz, *Tetrahedron*, **48**, 2143(1992).
13. A. M. Harm, J. G. Knight, and G. Stemp, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 6189(1996).
14. A. V. Bedekar, E. B. Koroleva, and P. G. Andersson, *J. Org. Chem.*, **62**, 2518(1997).
15. H. Fritschi, U. Leutenegger, K. Siegmann, and A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta.*, **71**, 1541(1988).
16. S. Kanemasa, S. Hamura, E. Harada and H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7985(1994).
17. H. S. Kim, J. W. Kim, S. C. Kwon, S. C. Shim, and T. J. Kim, *J. Organomet. Chem.*, 545(1997).
18. F. C. J. M. van Veggel, W. Verboom, and D. N. Reinhoudt, *Chem. Rev.*, **94**, 279(1994).
19. A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, and A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4062(1994).
20. W. R. Cullen, S. V. Evans, N. F. Han, and J. Trotter, *Inorg. Chem.*, **26**, 514(1987).
21. S. G. Kim, C. W. Cho, and K. H. Ahn, *Tetrahedron: Asymmetry*, **8**, 1023(1997).
22. A. Benito, J. Cano, R. M. Manez, J. Soto, J. Paya, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, and M. D. Marcos, *Inorg. Chem.*, **32**, 1197(1993).
23. J. Green, E. Sinn and S. Woodward, *Polyhedron*, **12**, 991(1993).
24. S. Nlate, E. Herdtweck, J. Blumel, and R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **97**, 545(1997).
25. T. Ichyanagi, M. Shimizu, and T. Fujisawa, *Tetrahedron*, **53**, 9599(1997).
26. M. P. Doyle, *Acc. Chem. Res.*, **19**, 348(1986).
27. Y. Uozumi, H. Kyota, E. Kishi, K. Kitayama, and T. Hayashi, *Tetrahedron*, **7**, 1603(1996).