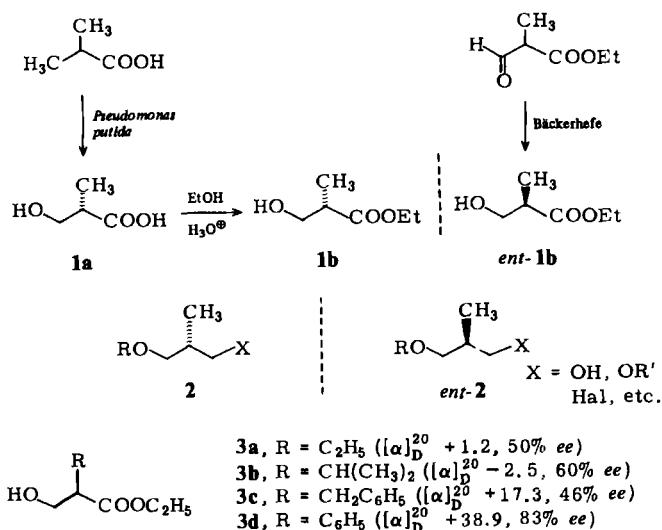


- [1] P. Braunstein, R. Bender, J. Kervennal, *Organometallics* 1 (1982) 1236; zit. Lit.
- [2] a) H. Werner, H.-J. Kraus, P. Thometzek, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2914; b) H. Werner, P. Thometzek, *Angew. Chem.* 94 (1982) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 692; c) P. Thometzek, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) C29.
- [3] 60 MHz-¹H- bzw. 400 MHz-¹³C-NMR bei 25°C in C₆H₆ bzw. C₆D₆, int. TMS. IR in KBr. 5a: ¹H-NMR: δ(C₅H₅) = 5.30 (s), δ(CH₃CO₂) = 2.25 (s); ¹³C-NMR: δ(CO) = 252.36 (s), δ(CH₃CO₂) = 177.04 (s), δ(C₅H₅) = 98.01 (s), δ(CH₃CO₂) = 22.72 (s); IR: ν(CO) 1955 (sh), 1905, 1795 cm⁻¹. - 5b: ¹H-NMR: δ(C₅H₅) = 5.30 (s), δ(CH₃CO₂) = 2.25 (s), δ(CH₃C₆H₄N) = 1.72 (s); ¹³C-NMR: δ(CO) = 252.49 (s), δ(CH₃CO₂) = 177.09 (s), δ(C₅H₅) = 98.05 (s), δ(CH₃CO₂) = 22.78 (s); IR: ν(CO) = 1955 (sh), 1905, 1800 cm⁻¹. - 5c: ¹H-NMR: δ(C₅H₅) = 5.30 (s), δ(CH₃CO₂) = 2.25 (s), δ(C₆H₅C₆H₄N) = 1.00 (s); ¹³C-NMR: δ(CO) = 252.40 (s), δ(CH₃CO₂) = 176.95 (s), δ(C₅H₅) = 98.00 (s), δ(CH₃CO₂) = 22.74 (s); IR: ν(CO) = 1960 (sh), 1905, 1805 cm⁻¹.
- [4] M. H. Chisholm, *Prog. Inorg. Chem.* 20 (1976) 299.
- [5] Rote Blättchen (aus Toluol/Pentan), triklin, Raumgruppe P1, Z=4; a = 812.8(2), b = 1534.9(8), c = 1608.6(5) pm, α = 106.61(4), β = 98.11(3), γ = 90.25(3)°, V = 1901.75 · 10⁶ pm³; ρ(ber.) = 1.72, ρ(exp.) = 1.77 g/cm³; 2° < 2θ < 55° (MoK_α, λ = 71.069 pm); 3195 unabhängige Reflexe mit I > 3.0σ(I); R_{wp} = 0.076, R_{en} = 0.053, R_w = 0.036. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50532, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.* 21 (1976) 1.
- [7] R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1086.
- [8] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böggel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934; zit. Lit.
- [9] H. Werner, J. Roll, P. Thometzek, R. Zolk, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe J. Roll, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1983.

Herstellung von (R)-(-)-3-Hydroxy-2-methyl-propionsäureethylester durch Hefereduktion von α-Formyl-propionsäureethylester

Von Max F. Züger, Fabio Giovannini und Dieter Seebach*

Derivate der 3-Hydroxy-2-methyl-propionsäure **1a** haben sich als chirale Synthesebausteine vielfach bewährt, vor allem auch deshalb, weil durch „Vertauschen“ der beiden funktionalisierten C-Atome mit **2** und **ent-2** beide Enantiomere dieser Bausteine zugänglich sind^[1a]. Die (S)-(+)-Säure **1a** entsteht durch Hydroxylierung der (R)-Methylgruppe von Isobuttersäure mit *Pseudomonas putida*^[1b],



[*] Prof. Dr. D. Seebach, M. F. Züger, F. Giovannini
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

einem im organisch-chemischen Routinelaboratorium nicht leicht zu handhabenden Mikroorganismus; die freie Säure ist nicht sehr stabil, die Isolierung aus der Fermentationslösung nicht unproblematisch und die Vertauschung der „enantiotopen Äste“ mehrstufig^[1].

Wir fanden jetzt, daß einfache Hefereduktion^[2] von α-Formyl-propionsäureethylester^[3] (ca. 12 g/L Wasser) in 70–80% Ausbeute den (R)-(-)-Ester **ent-1b** (60–65% ee) liefert. Enantiomerenreinen Ester **ent-1b** ($[\alpha]_D^{20} = -21.6$ (c = 4, CH₃OH); Lit. 19.9^[1b]) erhält man über das kristalline 3,5-Dinitrobenzoat in ca. 25% Ausbeute (bezogen auf Formylester)^[4]. Die Optimierung der Reaktion mit anderen Mikroorganismen führt zu beträchtlich höheren ee-Werten.

Asymmetrische Hefereduktionen anderer Formylester sind ebenfalls möglich. So erhielten wir die optisch aktiven Hydroxyester **3a–c** in unbekannter absoluter Konfiguration in Ausbeuten von 50–70% sowie den (R)-Tropasäureethylester **3d**^[5].

Eingegangen am 11. April 1983 [Z 337]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1b: 87884-36-4 / 3,5-Dinitrobenzoat von **1b**: 87884-37-5 / **3a**: 87884-38-6 / **3b**: 87884-39-7 / **3c**: 87884-40-0 / **3d**: 33173-46-5 / α-Formylpropionsäureethylester: 27772-62-9 / 3,5-Dinitrobenzoylchlorid: 99-33-2 / Ethyl-2-formyl-butyrat: 36873-42-4 / Ethyl-2-formyl-3-methylbutyrat: 21474-92-0 / Ethyl-β-formylphenylpropionat: 2016-00-4 / Ethyl-α-formylphenylacetat: 17838-69-6.

[1] a) Übersicht: A. Fischli in R. Scheffold: *Modern Synthetic Methods*, Salie + Sauerländer, Aarau 1980, S. 269. Neueste Beispiele: P. R. McGuirk, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4496; S. Masamune, B. Imperiali, D. S. Garvey, *ibid.* 104 (1982) 5528. - b) C. T. Goodhue, J. R. Schaeffer, *Biotechnol. Bioeng.* 13 (1971) 203.

[2] 375 g Rohrzucker, 250 g Bäckerhefe, 2 L Wasser, 30°C; Zugabe von 4 g Ester auf einmal und von 21 g in 16 h; Aufarbeitung nach 1.5 d wie üblich. Vergleiche Vorschriften in: B. Seuring, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1175; E. Hungerbühler, D. Seebach, D. Wasmuth, *ibid.* 64 (1981) 1467; D. Seebach, M. F. Züger, *ibid.* 65 (1982) 495. - Vgl. auch die Hefereduktion von α-Alkyl-β-ketoestern: G. Fräter, *ibid.* 63 (1980) 1383; R. W. Hoffmann, W. Helbig, W. Ladner, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3479.

[3] Aus Propionsäureethylester und Ameisensäureethylester mit NaH in Ether, vgl. Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. VII, 1, Thieme, Stuttgart 1954, S. 48.

[4] Aus **1b**, 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, Et₃N in Ether, 95% Benzoat (Fp = 50–54°C), das in siedendem Ether gelöst und unter kräftigem Rühren mit dem halben Volumen Pentan gefällt wird (20°C → 0°C). Nach 3, 4, 5 und 6 Umkristallisationen 84, 91, 97 bzw. 100% ee. Fp des enantiomerenreinen Benzoates (40% Ausbeute) 61.5–62.5°C, $[\alpha]_D^{20} = -12.25$ (c = 2, CH₂Cl₂). Hydrolyse zu **1b** mit 1.2 Äquivalenten KOH in Tetrahydrofuran 1 h bei 0°C (88%).

[5] Alle $[\alpha]_D$ -Werte bei c = 4 in MeOH; % ee von **3a** und **3b** mit dem Mosher-Reagens, von **3c** durch Kristallisation des 3,5-Dinitrobenzoates zu konstantem $[\alpha]_D$ und Fp, von **3d** durch Literaturvergleich.

Ein neuer und allgemeiner Weg zu (η⁵-Borol)metall-Komplexen: Verbindungen von Mangan, Ruthenium und Rhodium**

Von Gerhard E. Herberich*, Bernd Heßner,
Wilfried Boveleth, Herbert Lüthe, Roland Saive und
Ljerka Zelenka

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Borole **1** können als Vierelektronenliganden Übergangsmetallkomplexe mit *clos*- und *nido*-Strukturen bilden^[1]. Derartige Komplexe sind bisher nur in wenigen Beispielen bekannt und nur nach speziellen Synthesewegen zugänglich.

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. B. Heßner, W. Boveleth,
H. Lüthe, R. Saive, L. Zelenka
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[**] Derivate des Borols, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: Siehe [1].