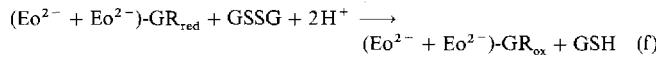
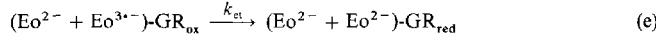
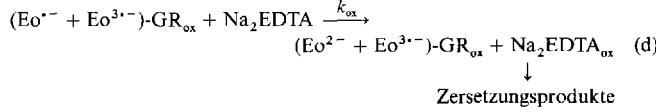
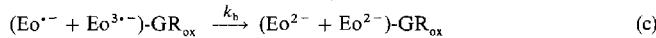
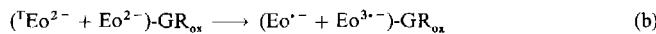


Konzentration des angeregten  $\text{Eo}^{2-}$ -GR-Zustands unter Bildung des Ionenpaares  $\text{Eo}^{+}$  und  $\text{Eo}^{3+}$  abbaut [Gl. (b)]<sup>[9]</sup>. Sind der Elektronendonator  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  und GSSG nicht im Reaktionsgemisch vorhanden, transferiert das photochemisch erzeugte Ionenpaar die Elektronen wieder zurück [Gl. (c)];  $k_b = 2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ <sup>[10]</sup>. In Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  konkurriert die Oxidation des Elektronendonors [Gl. (d)] mit der Rückreaktion



tion [Gl. (c)], wobei  $\text{Eo}^{3+}$  angereichert wird ( $k_{\text{ox}} = 3.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ). In Gegenwart von GSSG und  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  nimmt die Konzentration des photochemisch erzeugten reduzierten Produkts  $\text{Eo}^{3+}$  ab. Dies entspricht einem Elektronentransfer vom Ionenpaar zum Redoxzentrum des Enzyms [Gl. (e);  $k_{\text{el}} = 1.7 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ], an dem GSSG reduziert wird [Gl. (f)]. Die Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransfer von  $\text{Eo}^{3+}$  zum aktiven Zentrum des Proteins ist klein im Vergleich zu bekannten Geschwindigkeitskonstanten<sup>[11]</sup>.

Es sollte noch erwähnt werden, daß das aktive Zentrum von GR aus einer Isoalloxazin-Gruppe, die Teil des Flavinadenindinucleotid(FAD)-Cofaktors ist, und aus einer Disulfid-Bindung zwischen Cys<sup>58</sup> und Cys<sup>63</sup> besteht<sup>[12]</sup>. Wir vermuten, daß die Isoalloxazin-Gruppe beim Elektronentransfer von  $\text{Eo}^{3+}$  zur Disulfidbindung als Mediator fungiert.

Die postulierte Kinetik für den Elektronentransfer [Gl. (b)–(f)] konnte erhärtet werden:  $\alpha$ -Chymotrypsin, ein Hydrolyseenzym ohne aktives Redoxzentrum wurde mit Eosinisothiocyanat **1** umgesetzt. An diesem so modifizierten Enzym laufen analoge Elektronentransfer-Reaktionen zu den Gleichungen (b)–(d) ab. Da diesem Enzym jedoch das aktive Zentrum fehlt, reichert sich bei der Flashphotolyse ( $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ ), in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ,  $\text{Eo}^{3+}$  ohne nennenswerten Abbau an.

Modifiziert man GR mit photoaktiven Gruppen, so wird dieser Biokatalysator zu einem durch Licht aktivierbaren Protein. Der kovalent gebundene, photoaktive Farbstoffsubstituent übernimmt zwei sich ergänzende Funktionen: er löst den photoinduzierten Elektronentransfer aus und wirkt innerhalb des Proteingerüsts als Relais, das die „elektrische Kommunikation“ mit dem Redoxzentrum des Enzyms erleichtert. Die biokatalytische Leistungsfähigkeit von  $\text{Eo}^{2-}$ -GR ist jedoch wesentlich geringer als die des natürlichen Enzyms GR mit NADPH-Cofaktor. Durch die Koordination längerketiger Chromophore an das Protein könnten die elektrische Kommunikation innerhalb des Proteins und die Aktivität des Photoenzymes verbessert werden. Solche durch Chromophore modifizierte Proteine könnten als Grundlage für die Entwicklung künstlicher Photosynthese-Systeme dienen<sup>[13]</sup>. Die Kupplung von zwei Redoxenzymen (einem oxidierenden und einem reduzierenden Protein) und deren Modifizierung mit geeigneten lichtaktiven Verbindungen könnten zu cyclischen Photosynthese-Systemen führen.

Eingegangen am 6. September 1993 [Z 6339]

- [1] I. Willner, B. Willner in *Bioorganic Photochemistry. Biological Application of Photochemical Switches*, Vol. 2 (Hrsg.: H. Morrison), Wiley, New York, 1993, S. 1–110.
- [2] a) I. Willner, S. Rubin, A. Riklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3321–3325; b) N. A. Porter, J. O. Bruhnke, *Photochem. Photobiol.* **1991**, *51*, 37–43.
- [3] a) I. Willner, S. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3150–3151; b) I. Willner, S. Rubin, Y. Cohen, *ibid.* **1993**, *115*, 4937–4938.
- [4] I. Willner, N. Lapidot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3625.
- [5] a) S. L. Mayo, W. R. Ellis, R. J. Crutchley, H. B. Gray, *Science* **1986**, *233*, 948; b) D. Durham, L. P. Pal, J. E. Long, F. Millett, *Biochemistry* **1989**, *28*, 8659; c) R. A. Scott, D. W. Conrad, M. K. Eidsness, A. C. F. Gorren, S. A. Wallin in *Metal Ions in Biological Systems. Electron Transfer Reactions in Metalloproteins* (Hrsg.: H. Sigel, A. Sigel), Dekker, New York, 1991, S. 199–222.
- [6] a) D. N. Beratan, J. N. Betts, J. N. Onuchic, *Science* **1991**, *252*, 1285; b) L. P. Pan, M. Fram, B. Durham, D. Davies, F. Millett, *Biochemistry* **1990**, *29*, 3231; c) H. J. Therien, J. Chang, A. L. Raphael, B. E. Bowler, H. B. Gray, *Struct. Bonding* **1991**, *75*, 109; d) D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. N. Betts, B. E. Bowler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7915.
- [7] a) R. F. Colman in *Method in Enzymology*, Vol. 17B (Hrsg.: S. P. Colomick, N. O. Kaplan), Academic Press, New York, 1971; b) R. F. Colman in [7a], S. 500; c) C. H. Williams, Jr., L. O. Arscott in [7a], S. 503.
- [8] Die GSH-Konzentration wurde nach der Methode von Ellman bestimmt: G. L. Ellman, *Arch. Biochem. Biophys.* **1959**, *82*, 70.
- [9] Über den intermolekularen Elektronentransfer bei Xanthenfarbstoffen in mikroheterogenen Medien ist schon früher berichtet worden: a) L. Lindqvist, *Ark. Kemi* **1960**, *16*, 79–137; b) V. Kasche, L. Lindqvist, *Photochem. Photobiol.* **1965**, *4*, 923–933; c) L. Flamigni, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3311–3337; d) P. Bilsk, R. Dabestani, C. F. Chignell, *ibid.* **1991**, *95*, 5784–5791; e) J. C. Mialocq, P. Hébert, X. Armand, R. Bonneau, J. P. Morand, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1991**, *56*, 323–338; f) V. E. Korobov, A. K. Chibisov, *J. Photochem.* **1978**, *9*, 411–424.
- [10] Die Transiente der Rekombination entspricht der eines monoexponentiellen Zerfalls. Im Bereich von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6} \text{ M}$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Enzymkonzentration, was darauf schließen läßt, daß die Rekombination innerhalb des Proteingerüsts (nicht bimolekular) abläuft.
- [11] Der niedrige Wert der Geschwindigkeitskonstanten für den Elektronentransfer könnte auf die Sperrigkeit des Ladungsträgers  $\text{Eo}^{3+}$  zurückzuführen sein. Die sterische Hinderung innerhalb des Proteins könnte die für den Elektronentransfer angestrebte Ausrichtung von Mediator und Redoxzentrum beeinflussen und zu den geringen Elektronentransfersgeschwindigkeiten führen. D. W. Conrad, H. Zhang, D. E. Stewart, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9909.
- [12] a) P. A. Karplus, G. E. Schultz, *J. Mol. Biol.* **1987**, *195*, 701; b) *ibid.* **1989**, *210*, 163; c) G. E. Schulz, R. H. Schirmer, W. Sachsenheimer, E. F. Pai, *Nature* **1978**, *273*, 120.
- [13] I. Willner, B. Willner, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *159*, 153–218.

## Rutheniumkomplex-katalysierte [2 + 2]-Cycloaddition von Norbornen- mit Ethinderivaten\*\*

Take-aki Mitsudo\*, Hiroshi Naruse, Teruyuki Kondo, Yoshihiko Ozaki und Yoshihisa Watanabe\*

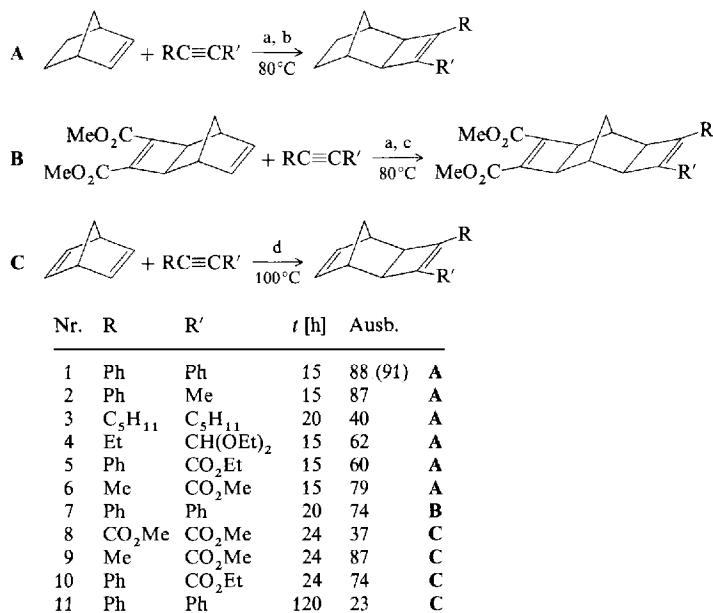
Die [2 + 2]-Cycloaddition von Olefinen und/oder Ethinderivaten ist ein vielseitiges Verfahren zur Herstellung von Cyclobutanen, das thermisch über Diradikal-Zwischenstufen<sup>[1]</sup>, photolytisch<sup>[2]</sup> oder Übergangsmetall-katalysiert<sup>[3]</sup> durchgeführt werden kann. Die Rutheniumkomplex-katalysierte Cycloaddition von Norbornenen (Bicyclo[2.2.1]hepten-Derivaten) mit Ethindicarbonsäureestern ist ungewöhnlich<sup>[3]</sup>; sie wurde zur Synthese von Pseudo-Leiterverbindungen mit  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  oder  $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})/\text{PR}_3]$  (cod = 1,5-Cyclooctadien,

[\*] Prof. Dr. T. Mitsudo, Prof. Dr. Y. Watanabe, H. Naruse, Dr. T. Kondo, Y. Ozaki  
Division of Energy and Hydrocarbon Chemistry  
Graduate School of Engineering, Kyoto University  
Sakyo-ku, Kyoto, 606-01 (Japan)  
Telefax: Int. + 81/75753-4976

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur, Japan, (Grant-in-Aid for Scientific Research, Nr. 04650732, 05403024) gefördert.

cot = 1,3,5-Cyclooctatrien) als Katalysator eingesetzt<sup>[4, 5]</sup>. Wir berichten hier über die [2 + 2]-Cycloaddition von Norbornenen mit unterschiedlich substituierten Ethinen, die von  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})]$  **1**<sup>[6]</sup> ( $\text{Cp}^*$  = Pentamethylcyclopentadienyl) exzellent katalysiert wird. Die analoge Umsetzung terminaler Ethinderivate mit Norbornadien (nbd, Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien) liefert sowohl 1,3-disubstituierte Benzolderivate als auch [2 + 2]-Addukte.

Aliphatische und aromatische innere Ethinverbindungen reagieren mit Norbornen glatt in Gegenwart katalytischer Mengen an **1** bei 80 °C zu den entsprechenden [2 + 2]-Cycloaddukten, den *exo*-3,4-disubstituierten Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-3-enen in hohen Ausbeuten (Schema 1, **A/B**). Die *exo*-Struktur dieser Addukte wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen, da zwischen den Protonen in 2- und 5-Position und den Brückenkopfprotonen keine Kopplung auftritt<sup>[7]</sup>. Unsymmetrische und symmetrische innere Ethinderivate reagieren gleichermaßen gut. Darüber hinaus wurde durch stufenweise Reaktion ein doppeltes Cycloaddukt synthetisiert (Nr. 7).



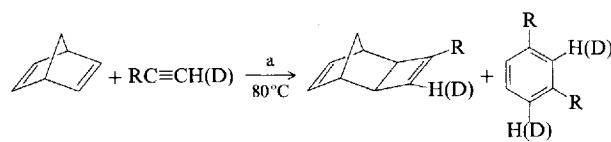
Schema 1.  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})]$ -katalysierte [2 + 2]-Cycloaddition von Norbornenen und Norbornadien mit Ethinen. Die Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. a) 4.0 mmol Norbornen, 2.0 mmol Ethin, 0.1 mmol  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})]$  **1**; b) 1.5 mL  $\text{NEt}_3$  als Solvens; c) 1 mL Benzol als Solvens; d) 10.0 mmol Norbornadien, 2.0 mmol Ethin, 0.1 mmol **1**, kein Lösungsmittel. Die Ausbeuten beziehen sich auf die Ethinkonzentration, die Ausbeute in Klammer entspricht GC-Ausbeute.

Komplex **1** katalysiert auch die [2 + 2]-Cycloaddition innerer Ethinderivate mit Norbornadien (Schema 1, **C**), wobei **1** vollständig zu  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{nbd})]$  umgewandelt wird. Da der gebildete  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{nbd})]$ -Komplex stabiler als **1** ist, läuft die [2 + 2]-Cycloaddition von Diphenylethin mit Norbornadien (Nr. 11) langsamer als die mit Norbornen (Nr. 1) ab. Ethinderivate mit elektronenziehenden Gruppen wie 2-Butinsäuremethylester (Nr. 9) und 3-Phenylprop-2-insäureethylester (Nr. 10) reagieren jedoch rasch und in hoher Ausbeute zu den entsprechenden Addukten.

Der Einfluß des Lösungsmittels und von Additiven wurde anhand der durch **1** katalysierten Cycloaddition von Diphenylethin mit Norbornen (Nr. 1) untersucht. Die Umsetzung verläuft innerhalb von 15 h bei 80 °C glatt in *n*-Hexan (85 % Ausbeute, gaschromatographisch bestimmt), Benzol (83 %),

Triethylamin (91 %) und THF (85 %); in Pyridin (2 %) oder Dimethylsulfoxid (0 %) wird die Reaktion jedoch unterdrückt. Obwohl die Gegenwart von Phosphanliganden bei der durch  $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{cot})]/\text{PnBu}_3$  oder  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ <sup>[3]</sup> katalysierten Addition von Ethindicarbonsäuredimethylester an Norbornen sehr wirksam ist, bewirkte die Zugabe von  $\text{PPh}_3$  ( $\text{PPh}_3/\text{Ru} = 1.0$  oder 2.0 mol/mol) bei der entsprechenden Reaktion mit  $\text{Ph}_2\text{C}_2$  in Benzol die Senkung der Ausbeute auf 51 bzw. auf 26 %. Cyclopentadienylphosphan-Komplexe wie  $[\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2]$  waren katalytisch unwirksam. Wird **1** mit  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$  in  $\text{NEt}_3$  behandelt, um die Spezies  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$  zu erzeugen<sup>[8]</sup>, vermindert auch dies die katalytische Aktivität (26 % Ausbeute). Diese Ergebnisse deuten stark darauf hin, daß die katalytisch aktive Spezies bei unseren Reaktionen eine neutrale „ $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]^{--}$ -Einheit ist.

Aromatisch und aliphatisch substituierte terminale Ethinderivate reagieren mit Norbornadien ebenfalls glatt bei 80 °C in Gegenwart katalytischer Mengen an **1** zu den entsprechenden [2 + 2]-Cycloaddukten sowie zu den überraschend gebildeten 1,3-disubstituierten Benzolverbindungen (Schema 2). 1,4- oder



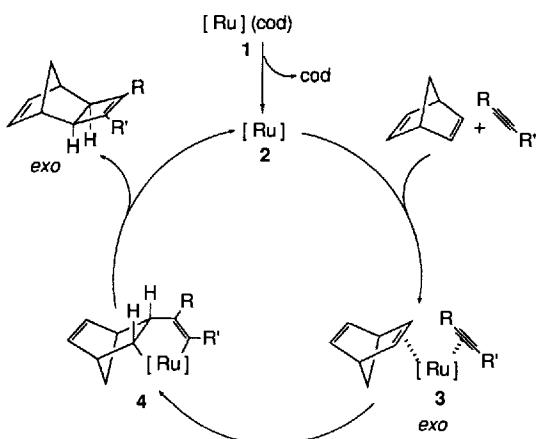
Nr.	R	t [h]	Ausb. (Add.)	Ausb. (Benzol.)
12	Ph	16	44	26
13	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	40	23	20
14	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	40	23	12

Schema 2.  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})]$ -katalysierte Reaktion von Norbornadien mit terminalen Alkinerivaten. Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt. a) 10 mmol Norbornadien, 2 mmol Ethin, 0.10 mmol **1**. Add. = [2 + 2]-Cycloadditionsprodukt, Benzol. = Benzolderivat.

1,2-disubstituierte Isomere wurden nicht nachgewiesen. Setzt man Norbornadien mit  $[\text{D}_3]\text{Phenylethin}$  um, so ist im [2 + 2]-Cycloaddukt die erwartete Position durch Deuterium markiert und im 1,3-disubstituierten Benzol selektiv die 2- und 4-Stellung. Darüber hinaus wurde im Reaktionsgemisch das durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien gebildete Dicyclopentadien nachgewiesen. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Atome C5 und C6 der Benzolderivate den olefinischen C-Atomen des Norbornadiens, C1–C4 dagegen den C-Atomen der Ethinmoleküle entstammen.

Schema 3 zeigt einen plausiblen Mechanismus für die [2 + 2]-Cycloaddition. Danach spaltet sich zunächst cod aus **1** ab, wobei der ungesättigte Komplex **2** entsteht, an den Norbornen und das Ethin unter Bildung von **3** koordinieren. Die Koordination von Norbornen erfolgt ausnahmslos an der *exo*-Seite, da diese eine höhere  $\pi$ -Elektronendichte als die *endo*-Seite aufweist<sup>[9]</sup>. Die oxidative Cyclisierung von **3** führt zum Ruthenacyclopentenkomplex **4**. Aus diesem bildet sich durch schrittweise reduktive Eliminierung das *exo*-[2 + 2]-Cycloaddukt, wobei **2** freigesetzt wird. Reaktionszwischenstufen, die dem Ruthenacyclopenten-Komplex **4** ähneln, wurden bei der Dimerisierung von Norbornadien mit  $\text{Ir}^{[10]}$  oder Ni-Katalysatoren<sup>[11]</sup> isoliert.

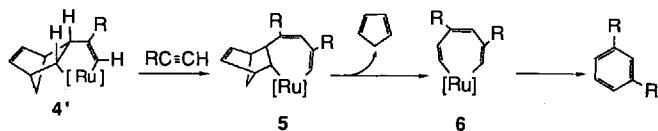
Setzt man einen Überschuß an Norbornadien ein, so wird nach vollständigem Verbrauch des Ethins der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{nbd})]$  erhalten, wobei keine Deaktivierung des Katalysatorsystems beobachtet wird. Bei Reaktionen mit einem Überschuß an Norbornen konnten anschließend weder



Schema 3. Möglicher Mechanismus der [2 + 2]-Cycloaddition.  $[\text{Ru}] = \text{Cp}^*\text{RuCl}$ .

$[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{norbornen})_2]$  noch  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})]$  nachgewiesen werden. Die katalytische Aktivität von  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})]$  war hier so hoch, daß der Komplex 4 nicht beobachtet werden konnte. Ferner wurde die stöchiometrische Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{nbd})]$  mit Diphenylethin bei  $100^\circ\text{C}$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt; hier traten nur die Signale der Substrate, von  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{nbd})]$  und des Produkts auf. Die Komplexe 3 und 4 konnten nicht nachgewiesen werden, was darauf schließen läßt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion die simultane Koordinierung der Norbornadien- und Ethinmoleküle zu 3 ist.

Die Bildung der 1,3-disubstituierten Benzolderivate wird durch den Reaktionsweg über den Ruthenacyclopentenkomplex 4' in Schema 4 erklärt. Ein zweites Ethinmolekül inseriert in 4' unter Bildung von 5, aus dem Cyclopentadien durch Retro-Diels-Alder-Reaktion eliminiert<sup>[12]</sup> wird. Anschließende reduktive Eliminierung führt zu den 1,3-disubstituierten Benzolderivaten.



Schema 4. Möglicher Mechanismus für die Bildung 1,3-disubstituierter Benzole.  $[\text{Ru}] = \text{Cp}^*\text{RuCl}$ .

Die hier besprochenen Reaktionen sind unseres Wissens die ersten Beispiele für C-C-Verknüpfungen, die durch einen neutralen, hochaktiven  $\text{Cp}^*\text{Ru}$ -Komplex katalysiert werden.

Eingegangen am 16. September 1993 [Z 6359]

- [1] J. E. Baldwin in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, 1991, S. 63.
- [2] M. T. Crimmins in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, 1991, S. 123.
- [3] T. Mitsudo, K. Kokuryo, T. Shinsugi, Y. Nakagawa, Y. Watanabe, Y. Takegami, *J. Org. Chem.* 1979, **44**, 4492, zit. Lit.; T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.* 1987, **334**, 157.
- [4] R. N. Warrener, I. G. Pitt, D. N. Butler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1340.
- [5] H. Oevering, M. N. Paddon-Row, M. Heppener, A. M. Oliver, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, **109**, 3258.
- [6] N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-oka, *Chem. Lett.* 1984, 1161.

- [7] C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 1966, **88**, 4273; J. Meinwald, J. C. Meinwald, T. N. Baker, *ibid.* 1964, **86**, 4074.
- [8] K. Masuda, H. Ohkita, S. Kurmatani, K. Itoh, *Organometallics* 1993, **12**, 2221, zit. Lit.: R. Carreno, B. Chaudret, D. Labroue, S. Sao-Etienne, *ibid.* 1993, **12**, 13; B. M. Trost, A. Indolese, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 4361.
- [9] S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, **98**, 4054.
- [10] A. R. Fraser, P. H. Bird, S. A. Bezman, J. R. Sharpley, R. White, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, **95**, 597.
- [11] M. J. Doyle, J. McMeeking, P. Binger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 376.
- [12] Die Möglichkeit einer Retro-Diels-Alder-Reaktion nach der reduktiven Eliminierung von 5 sollte diskutiert werden. Ein aus der solchen Eliminierung stammendes Cyclohexadienidcravat wurde nicht nachgewiesen. Einzelheiten werden veröffentlicht.

## Kinetische Enantiomerentrennung des Acrolein-Dimers durch asymmetrische Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen \*\*

Tobias Rein\*, Nina Kann, Reinhard Kreuder, Benoit Gangloff und Oliver Reiser\*

Professor Björn Åkermark zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Diels-Alder-Dimer **1** von Acrolein<sup>[11]</sup> ist in großen Mengen verfügbar und hat aufgrund seiner Aldehyd- und Enoletherfunktionalität ein beträchtliches Synthesepotential. Dennoch ist **1** bislang nur begrenzt als Synthesebaustein verwendet worden<sup>[12]</sup>, da es nur in racemischer Form zugänglich ist. Als Teil unserer Studien zur asymmetrischen Synthese von Alkenen<sup>[3]</sup> und zur Verwendung von vinylsubstituierten Dihydropyranen als Homoadoläquivalente<sup>[14]</sup> haben wir die kinetische Enantiomerentrennung von racemischen **1** durch Reaktion mit chiralen Phosphonaten zu Dihydropyranen **3** untersucht. Alle bisherigen Berichte über kinetische Enantiomerentrennungen durch asymmetrische Olefinsynthesen gehen von Ketonen aus<sup>[5]</sup>; wir zeigen hier, daß diese Trennung auch bei racemischen Aldehyden mit hoher Diastereoselektivität gelingt und daß je nach den Bedingungen das (*E*)- oder das (*Z*)-konfigurierte Olefin als Hauptprodukt entsteht.

Erste Untersuchungen wurden mit dem chiralen Phosphonat **2a** durchgeführt<sup>[6]</sup>, das bereits früher für asymmetrische Al-

[\*] Dr. T. Rein, Dipl.-Chem. N. Kann  
Organic Chemistry, Royal Institute of Technology  
S-100 44 Stockholm (Schweden)  
Telefax: Int + 46/8 791 2333  
Dr. O. Reiser, R. Kreuder<sup>[+]</sup>  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammstraße 2, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int + 49/551399475  
B. Gangloff<sup>[+]</sup>  
Université de Marseille, Marseille (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Swedish Natural Sciences Research Council, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Re 948/1-2), der Carl Tryggers Foundation for Scientific Research, der Foundation Bengt Lundqvists Minne, der Helge Ax:son Johnsons Foundation und vom Royal Institute of Technology, Stockholm, gefördert. Wir danken Dr. D. Yu, Degussa AG, für eine großzügige Spende des Aldehyds **1**. Finanzielle Unterstützung in Form von Reisestipendien wurde vom Erasmus-Austauschprogramm für Studenten (B. G. und R. K.) und vom Bundesamt für Ausbildungsförderung, Flensburg, (R. K.) gewährt. Wir danken den Professoren B. Åkermark, Royal Institute of Technology, Stockholm, A. de Meijere, Universität Göttingen, und P. Helquist, Universität Notre Dame, Indiana, USA, für ihre Unterstützung und ihr stetes Interesse sowie Frau Gurli Hammarberg für die Assistenz bei den spektroskopischen Analysen.

[+] Erasmus-Austauschstudent am Royal Institute of Technology, Stockholm.