

Tabelle 2. Schmelzpunkte [K] einiger Lösungsmittel und Inversionstemperaturen  $T_{inv}$  [K] der Reaktion von 1 zu 2 und 3 in diesen Lösungsmitteln.

Solvans	Schmp. [K]	$T_{inv}$ [K]
n-Pentan	143	205.3
n-Hexan	178	227.8
Cyclopentan	179	225.1
n-Octan	216	287
n-Decan	243	271.7
n-Dodecan	261	309.6
Cyclohexan	279.5	317

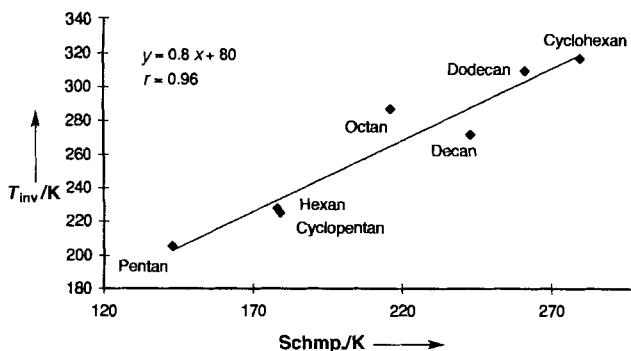


Abb. 4. Korrelation zwischen Schmelzpunkten und Inversionstemperaturen von Kohlenwasserstoffen.

### Experimentelles

In einem typischen Experiment wurde 1 (0.268 g, 2 mmol) in wasserfreiem Lösungsmittel (20 mL) unter Schutzgas gelöst und die Lösung auf die gewünschte Temperatur abgekühlt; dann wurden 2.2 mmol nBuLi (1.37 mL einer 1.6 M Lösung in n-Hexan) zugegeben. Nachdem der Aldehyd umgesetzt war (GC-Kontrolle) wurde die Reaktion bei 0 °C durch Zugabe einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung abgebrochen, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 50 mL) extrahiert und die vereinigten Extrakte über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die HPLC-Analyse dieses Produktgemisches lieferte das anti/syn-Verhältnis und den de-Wert. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel erhielt man eine Mischung der Alkohole 2 und 3, so daß die Ausbeute berechnet werden konnte.

Eingegangen am 27. Juni 1996 [Z9264]

**Stichworte:** Aldehyde · Asymmetrische Reaktionen · Inversionstemperatur · Lithiumverbindungen · Solvenseffekte

- [1] D. J. Cram, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5828.
- [2] G. Cainelli, D. Giacomini, F. Perciaccante, *Tetrahedron Asymmetry* **1994**, *5*, 1913.
- [3] G. Cainelli, D. Giacomini, M. Walzl, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2150.
- [4] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 556.
- [5] Für die Untersuchungen der Diastereoselektivität wurde racemischer Aldehyd eingesetzt. Es ist nur ein willkürlich gewähltes Enantiomer gezeigt.
- [6] M. T. Reetz, S. Stanchev, H. Haning, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 6813.
- [7] Die Diastereoselektivität der Produktbildung erhält man aus dem de-Wert des anti-Produkts, der aus dem Rohprodukt HPL-chromatographisch ermittelt wurde (Accubond-OVS-5V-Säule, 25 × 4.6 cm,  $T = 35^\circ\text{C}$ , Fließgeschwindigkeit 1.5 mL min<sup>-1</sup>, Eluens H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN. Gradient von 10 bis 100% H<sub>2</sub>O in 45 min).
- [8] a) H. Eyring, *J. Phys. Chem.* **1935**, *3*, 107; b) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, 1941, Kap. 4.
- [9] H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, P. Esser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 480; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 477; K. J. Hale, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 357; M. Palucki, P. J. Pospisil, W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9333; J. Brunne, N. Hoffmann, H.-D. Scharf, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6819; T. Göbel, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.*

**1993**, *105*, 1417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1329; J. Muzart, F. Hénin, J.-P. Péte, A. M'boungou-M'Passi, *Tetrahedron Asymmetry* **1993**, *4*, 2531; J. Táth, I. Guo, B. E. Hanson, *Organometallics* **1993**, *12*, 477.

[10] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1990.

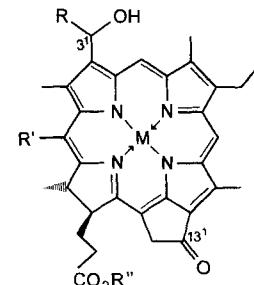
[11] Unserer Meinung nach gilt dieses Verhalten bei diastereoselektiven Reaktionen in Lösung recht allgemein. Immer dann, wenn es keine Inversionstemperatur gab, ließ sich dies mit einem begrenzten Temperaturbereich (die  $T_{inv}$ -Ergebnisse außerhalb des beobachtbaren Bereichs) oder damit erklären, daß die beiden Steigungen der linearen Korrelationen sich zu wenig unterscheiden, um den Scheitelpunkt erkennbar werden zu lassen.

[12] Die Auftragung des ln(anti/syn)-Wertes über der reziproken Temperatur wies für Propan keine Inversionstemperatur auf, da bei dieser Reaktion die Inversionstemperatur niedriger sein könnte als die niedrigste Versuchstemperatur. In diesem Lösungsmittel war der Aldehyd bei  $T \leq -100^\circ\text{C}$  schlecht löslich und wurde kaum umgesetzt.

### Aggregatbildung durch Zink-Chlorine in unpolarer Lösung – Bacteriochlorophyll-c-Modellverbindungen mit vertauschten Hydroxy- und Carbonylfunktionen\*\*

Aldo Jesorka, Teodor Silviu Balaban, Alfred R. Holzwarth\* und Kurt Schaffner

Das zentrale Metallatom und die 3<sup>1</sup>-Hydroxy- und 13<sup>1</sup>-Carbonylfunktionen sind von ausschlaggebender Bedeutung bei der Selbstorganisation des Zink-Chlorins **1** in unpolarer Lösung (Hexan mit  $\leq 1$  Vol.-% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) unter Bildung großer Aggregate<sup>[1]</sup>. Wir zeigen im folgenden, daß die Randbedingungen für solche Aggregatbildungen vertauschte Anordnungen dieser Hydroxy- und Carbonylfunktionen tolerieren. Dieser Befund ist von erheblicher Bedeutung angesichts der experimentellen – und durch Molecular-Modeling-Rechnungen gestützten – Erfahrung, daß das Ausmaß der Selbstorganisation sowie Art und Stabilität der Aggregate von Strukturfaktoren der Monomere insbesondere von einer diastereoselektiven Kontrolle durch die Konfiguration an C3<sup>1</sup> (z.B. in **2**<sup>[2]</sup>) nebst sterischer Hinderung durch Substituenten<sup>[3]</sup> und Länge der Esterseitenkette beeinflußt werden<sup>[4]</sup>. Funktionell „inverse“ Zink-Chlorine (wie



Schema 1. Die Zink-Chlorin-Modellverbindungen **1** und **2** [1, 2] und Bacteriochlorophyll (BChl) c, (Stearyl ester) 3.

[\*] Prof. Dr. A. R. Holzwarth, Dipl.-Chem. A. Jesorka, Dr. T. S. Balaban, Prof. Dr. K. Schaffner  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Postfach 10 13 65, D-45413 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/306-3952  
E-mail: holzwarth@mpi-muelheim.mpg.de

[\*\*] Wir danken Dr. D. Müller, Universität Bochum, für hochauflöste FAB-Massenspektren sowie M. Trinoga, J. Bitter und K. Sand für experimentelle Unterstützung.

**6a-Zn** und **6b-Zn**, siehe unten) eröffnen somit einen Zugang zu neuartigen selbstorganisierten Aggregaten.

Die großen Aggregate von **1** weisen bei 740 nm eine breite, gegenüber der Absorption von monomerem **1** (in Lösungen mit  $\geq 5$  Vol.-%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) um etwa  $1820 \text{ cm}^{-1}$  rotverschobene  $Q_y$ -Bande auf. Diese Absorption entspricht<sup>[5]</sup> der von Bacteriochlorophyll(BChl)-c- (**3**), -d- und -e-Aggregaten, die als Pigmente in Chlorosomen, den Lichtsammlantennen grüner Photosynthese-Bakterien, dienen<sup>[6-8]</sup>. Die in unpolaren Lösungen gebildeten Aggregate von **1-3** und verwandten Verbindungen haben ähnliche supramolekulare Strukturen, die auf kooperativen Wechselwirkungen innerhalb eines Bindungsnetzes aufbauen, wie es aufgrund eingehender Molecular-Modeling-<sup>[3b]</sup> und spektroskopischer<sup>[6b, 7b, 9]</sup> Daten vorgeschlagen wurde und mit der zentralen Struktureinheit in Abbildung 1 illustriert wird.

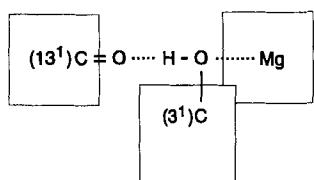


Abb. 1. Schematische Darstellung des zentralen Aggregatbausteins, der durch ein drei Metallochlorin-Moleküle (Rechtecke) verknüpfendes Bindungsmuster gebildet wird: Die  $3^1$ -Hydroxygruppe eines Metallochlorins ist mit einem zweiten über  $\text{Mg}-\text{O}$ -Koordination und gleichzeitig mit der  $13^1$ -Carbonylgruppe eines dritten Metallochlorins über eine Wasserstoffbrückenbindung verknüpft [13].

Die In-vitro-Aggregate weisen tubuläre invertierte Mizellstrukturen auf. Ihre von Katz und Mitarbeitern<sup>[10, 11]</sup> anhand der Neutronen-Kleinwinkelstreuung gemessenen Durchmesser stimmen mit denen der elektronenmikroskopisch im Inneren der Chlorosomen gefundenen BChl-Stäbe überein<sup>[12]</sup>.

Die Verbindungen **6a-Zn** und **6b-Zn** wurden durch  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion von Methyl-Pyrrophäoporphorbid *a* (**4-2H**)<sup>[16]</sup> zu einem 1:1-Gemisch aus den ( $3^1R$ )- und ( $3^1S$ )-konfigurierten diastereoisomeren Alkoholen **5a-2H** bzw. **5b-2H**, anschließende Vinylspaltung mit  $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$ <sup>[17]</sup> zu **6a-2H** bzw. **6b-2H** und Metallierung hergestellt. Die so erhaltenen Diastereomere ließen sich durch HPLC trennen. Die  $C13^1$ -Konfigurationen wurden ausgehend von der feststehenden ( $17S$ )-Konfiguration<sup>[18]</sup> anhand von  $^1\text{H-NMR-NOE}$ -Differenzspektren zugeordnet<sup>[19]</sup>.

Wenn die Lösung eines äquimolaren Gemisches aus **6a-Zn** und **6b-Zn** in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit dem 99fachen Volumen an Hexan verdünnt wurde, trat ein breites, um  $1760 \text{ cm}^{-1}$  von der scharfen  $653\text{-nm-}Q_y$ -Monomerenbande rotverschobenes Maximum bei 738 nm auf (Abb. 2)<sup>[20]</sup>. In Verbindung mit den FT-IR-Daten<sup>[21]</sup> derselben Lösungen (z.B. einer Bande bei  $1640 \text{ cm}^{-1}$  für den H-verbrückten Aldehyd) kann dieses Aggre-

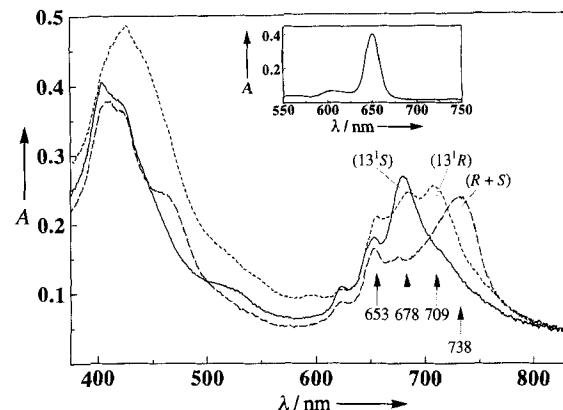


Abb. 2. UV/Vis-Absorptionsspektren von **6a-Zn** ( $13^1R$ , -----), **6b-Zn** ( $13^1S$ , —) und einem 1:1-Epimerengemisch aus **6a-Zn** und **6b-Zn** ( $13^1R + 13^1S$ , ---). Alle Probenlösungen ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan, 1/99, v/v) wurden durch Verdünnung von konzentrierten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen mit Hexan hergestellt. Einschub: Spektrum des Epimerengemisches in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan/Methanol 1/99/5, v/v/v (Desaggregation nach Zugabe von Methanol). Alle Spektren ohne Korrektur der Streuung.

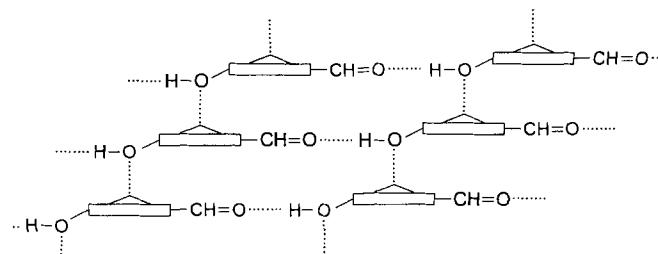
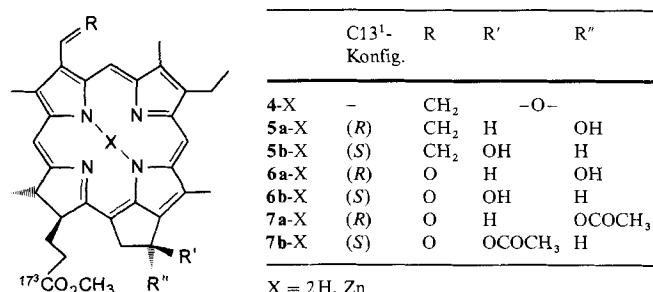


Abb. 3. Vorgeschlagenes Bindungsnetz der großen Aggregate, das auf dem in Abb. 1 gezeigten Bindungsmuster von **6a-Zn** und **6b-Zn** in *n*-Hexan (Absorption bei  $\lambda_{\max} = 738 \text{ nm}$ ) basiert. Δ: zentrales Zinkatom.

gat mit dem in Abbildung 3 wiedergegebenen Bindungsnetz beschrieben werden, das analog zu dem für BChl *c* und Modellverbindungen nachgewiesenen ist<sup>[3b, 9]</sup>. Sowohl die „normalen“ als auch die „inversen“ Verbindungen führen demnach zur grundlegend gleichen relativen Orientierung der Chlorinringe. Die Aggregatbildung von **6a-Zn** unterliegt allerdings einer diastereoselektiven Kontrolle, die ausgeprägter ist als die bei der Aggregation von **2** und **3**<sup>[2, 9b]</sup>. Die Absorptionsspektren der separaten (*R*)- und (*S*)-Epimere unter identischen Bedingungen zeigen ferner, daß die Monomere ( $\lambda_{\max} = 653 \text{ nm}$ ) und die Dimere ( $\lambda_{\max} = 678 \text{ nm}$ ) die Hauptkomponenten sind, aber deutlich weniger zur Gesamtabsorption des Epimerengemisches beitragen. Kleinere Oligomere, die bei ca. 708 nm absorbieren, liegen in allen drei Proben vor, was auch durch eine Gauß-Dekonvolution nachgewiesen wurde. In den Spektren der separaten Epimere tritt zudem eine längerwellige Absorptionsbande auf, die wie jene des Epimerengemisches großen Aggregaten zuzuschreiben ist; diese Bande ist beim ( $13^1R$ )-Epimer stärker als beim ( $13^1S$ )-Epimer, wo sie erst bei höheren Konzentrationen erkennbar ist.

Im Epimerengemisch liegt mehr an stark rotverschoben absorbierendem Aggregat vor als bei jedem Epimer an sich. Eine Erklärung für diesen Befund steht noch aus. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß in **1-3** die Konfigurations- und Konformationsisomeren auf den C3-Substituenten beschränkt sind, während in **6a** und **6b** unterschiedliche Konformationen des C3-Substituenten und zwei Konfigurationen an  $C13^1$  möglich sind. Die kooperative Selbstorganisation<sup>[15]</sup> zu großen Aggregaten (Abb. 3) könnte folglich durch diastereoselektive Kombination hinreichend kontrolliert werden.



Schema 2. Die „inversen“ Chlorinverbindungen **4-7**.

Durch Zugabe von Methanol, das als Ligand für das Zn-Ion mit der  $13^1$ -Hydroxygruppe konkurrieren kann, wurden die Aggregate von **6a**-Zn, **6b**-Zn und **6a**-Zn/**6b**-Zn gelöst, und es bildeten sich durchweg homogene Monomerlösungen ( $\lambda_{\text{max}} = 653 \text{ nm}$ ; siehe Einschub in Abb. 2).

Weder bei **5a**-Zn noch bei **7a**-Zn und **7b**-Zn, in welchen eine der funktionellen Gruppen an C3<sup>1</sup> oder C13<sup>1</sup> geschützt ist, wird die Absorption bei Verdünnung der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen mit Hexan nach  $\geq 653 \text{ nm}$  rotverschoben. Dies stimmt mit einem früheren Befund von Smith et al.<sup>[8]</sup> überein und bestätigt die Bedeutung der 3<sup>1</sup>-Carbonyl- und der 13<sup>1</sup>-Hydroxygruppe für die Aggregatbildung (Abb. 1), wie bereits für die ursprüngliche Anordnung dieser Funktionsgruppen in **1–3** postuliert worden ist<sup>[23]</sup>. Außerdem werden damit die Postulate, daß die C13<sup>1</sup>-Keton-<sup>[14c]</sup> und C17<sup>3</sup>-Ester-Carbonylgruppen<sup>[14d]</sup> im BChl-*c*-Aggregat direkt Mg<sup>2+</sup>-Ionen koordinieren, ein weiteres Mal (zusätzlich zu FT-IR-Befunden<sup>[21]</sup>) und auf unabhängige Weise entkräftet.

Es ist zu erwarten, daß basierend auf den Strukturparametern der beiden Metallochlorinen-Klassen **1–3** sowie **6a**-Zn und **6b**-Zn neue Makrocyclen, die sich zur Bildung von Aggregaten vom chlorosomalen Typ eignen, entwickelt werden und man damit – z.B. durch Kopplung mit geeigneten Energie- oder Elektronenacceptoren<sup>[24]</sup> – auch zu photophysikalisch bzw. photochemisch aktiven Funktionseinheiten gelangen wird.

Eingegangen am 25. Juli 1996 [Z 9383]

**Stichworte:** Aggregate · Chlorine · Chlorosomen · Selbstorganisation

- [1] H. Tamiaki, A. R. H. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **1992**, *15*, 355–360; H. Amakawa, Y. Shimono, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photochem. Photobiol.* **1996**, *63*, 92–99.
- [2] a) H. Tamiaki, S. Takeuchi, R. Tanikaga, S. T. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Chem. Lett.* **1994**, 401–402; b) T. S. Balaban, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] a) K. M. Smith, D. A. Goff, J. Fajer, K. M. Barkigia, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1674–1676; b) A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 225–233.
- [4] H. Tamiaki, S. Miyata, Y. Kureishi, R. Tanikaga, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12421–12432.
- [5] Für Analogien zwischen Magnesium- und Zink-Chlorinen siehe Lit. [8].
- [6] a) M. I. Bystrøva, I. N. Mal'gosheva, A. A. Krasnovskii, *Mol. Biol. Engl. Transl.* **1979**, *13*, 440–451; b) A. R. Holzwarth, K. Griebenow, K. Schaffner, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1992**, *65*, 61–71, zit. Lit.
- [7] a) Neuere Übersichtsartikel: R. E. Blankenship, J. M. Olson, M. Miller in *Anoxygenic Photosynthetic Bacteria* (Hrsg.: R. E. Blankenship, M. T. Madigan, C. E. Bauer), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 399–435; b) siehe auch T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, G.-J. Boender, H. J. M. de Groot, *Biochemistry* **1995**, *34*, 15259–15266, zit. Lit.
- [8] K. M. Smith, L. A. Kehres, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1387–1389.
- [9] a) P. Hildebrandt, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2192–2197; b) J. Chieffari, F. Fages, K. Griebenow, N. Griebenow, T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *ibid.* **1995**, 1357–1365.
- [10] a) D. L. Worcester, T. J. Michalski, J. J. Katz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 3791–3795; b) D. L. Worcester, T. J. Michalski, M. K. Bowman, J. J. Katz, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *174*, 157–161.
- [11] Die Bildung röhrenförmiger invertierter Mizellen aus Chlorophyll *a*, welches eine 3-Vinyl- statt einer 3-(1-Hydroxyethyl)-Gruppe aufweist, wird durch Verbrückung mit Wassermolekülen vermittelt [10], wie aus Kristallstrukturanalysen hervorgeht: R. Serlin, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7230–7237; R. Serlin, H.-C. Chow, C. E. Strouse, *ibid.* **1975**, *97*, 7237–7242; C. Kratky, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 1586–1589.
- [12] L. A. Staehelin, J. R. Golecki, R. C. Fuller, G. Drews, *Arch. Mikrobiol.* **1978**, *119*, 269–277.
- [13] Das Bindungsmuster in Abb. 1 ist eine erweiterte Version des ursprünglich von Smith et al. [8] vorgeschlagenen Modells. Keiner der zahlreichen anderen Vorschläge [10a, 14] zur Organisation der Struktur solcher Aggregate ergeben nach Molecular-Modellierung-Rechnungen [3b, 15] tubuläre Anordnungen mit den erforderlichen Durchmessern.
- [14] a) D. C. Brune, T. Nozawa, R. E. Blankenship, *Biochemistry* **1987**, *26*, 8644–8652; b) D. C. Brune, G. H. King, R. E. Blankenship in *Photosynthetic Light-harvesting Systems* (Hrsg.: H. Scheer, S. Schneider), Walter de Gruyter, Berlin,

**1988**, S. 141–151; c) M. Lutz, G. van Brakel in *Green Photosynthetic Bacteria* (Hrsg.: J. M. Olson, J. G. Ormerod, J. Ames, E. Stackebrandt, H. G. Trüper), Plenum, New York, **1988**, S. 23–34; d) T. Nozawa, M. Suzuki, S. Kanno, S. Shirai, *Chem. Lett.* **1990**, 1805–1808; e) T. Nozawa, M. Suzuki, K. Ohtomo, Y. Morishita, H. Konomi, M. T. Madigan, *ibid.* **1991**, 164; f) K. Uehara, J. M. Olson, *Photosynth. Res.* **1992**, *33*, 251–257; g) K. Matsuura, M. Hirota, K. Shimada, M. Mimuro, *Photochem. Photobiol.* **1993**, *57*, 92–97; h) T. Nozawa, K. Ohtomo, M. Suzuki, M. Morishita, M. T. Madigan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 231; i) H. Sato, K. Uehara, T. Ishii, Y. Ozaki, *Biochemistry* **1995**, *34*, 7854–7860; j) T. Oba, T. Watanabe, M. Mimuro, M. Kobayashi, S. Yoshida, *Photochem. Photobiol.* **1996**, *63*, 639–648.

- [15] T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] K. M. Smith, D. J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4946–4954.
- [17] H. Tamiaki, M. Amakawa, Y. Shimono, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photochem. Photobiol.* **1996**, *63*, 92–99.
- [18] H. Scheer in *Chlorophylls* (Hrsg.: H. Scheer), CRC Press, Boca Raton, FL, **1991**, S. 4.
- [19] Für alle neuen Verbindungen wurden zufriedenstellende analytische Daten erhalten.
- [20] Nach der HPLC-Elution mit wäßrigem Methanol und Abdampfen der Lösungsmittel zeigten die mit Hexan verdünnten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen von **6a**-Zn eine schmale Absorptionsbande bei 622 nm. Durch Waschen der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakte von **6a**-Zn mit gesättigter Kochsalzlösung wurde diese Absorption eliminiert.
- [21] Die Ester-CO-Bande von **6a**-Zn und **6b**-Zn in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> liegt bei 1733 cm<sup>-1</sup>, jene des Aldehyds bei 1664 cm<sup>-1</sup> und eine Chlorinmode bei 1606 cm<sup>-1</sup>. Bei Zugabe von Methanol bleibt die Lage der Ester-CO-Bande unverändert, während sich die der Aldehyd-CO-Bande vermutlich infolge einer Wasserstoffbrückenbindung mit Methanol nach  $1657 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Wenn hingegen die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung mit Hexan verdünnt wird, verschiebt sich die Ester-CO-Bande zwar nur geringfügig zu größeren Wellenzahlen (1738 cm<sup>-1</sup>), während die Verschiebung der Aldehyd-CO-Bande zu kleineren Wellenzahlen wesentlich stärker ausfällt (für das besser lösliche (13<sup>1</sup>S)-Epimer tritt eine breite Bande bei 1640 cm<sup>-1</sup> auf). Dies erinnert an die starke Verschiebung der 13<sup>1</sup>-Carbonylbande zu kleineren Wellenzahlen in großen BChl-*c*-Aggregaten und Chlorosomen [9b]. Wir ordnen dementsprechend diese Bande der Aldehyd-Carbonylgruppe zu, die über eine starke Wasserstoffbrückenbindung an eine gleichzeitig das Zinkatom koordinierende Hydroxygruppe gebunden ist.
- [22] Der Anteil an rotverschoben absorbierenden Oligomeren ist bei der Aggregation in Pentan etwas größer als bei der in Hexan und Heptan. Dieser Anteil wird überdies auch durch die Konzentration der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Stammlösung bestimmt: Je höher die Konzentration, desto mehr Aggregate werden gebildet, wie dies von einem kooperativen Prozeß der Selbstorganisation zu erwarten und im Fall der Bildung von BChl-*c*-Oligomeren (überwiegend Tetrameren; Kooperativität 3.6) nachgewiesen worden ist [15].
- [23] Hexanolösungen von **5a**-Zn und **5b**-Zn neigen beim Stehenlassen zur Bildung von Niederschlägen, wobei allerdings keine Rotverschiebung der Absorption des Überstandes eintritt.
- [24] Wir berichten kürzlich über das erste Beispiel für eine Funktionseinheit, die durch selbstorganisierte Aggregation von mit einem metallfreien Bacteriochlorin als Energieträger verknüpften Zink-Chlorin entsteht: H. Tamiaki, T. Miyatake, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 810–812; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 772–774.

## Substratdirigierte, diastereoselektive Hydroformylierung von Methallylalkoholen\*\*

Bernhard Breit\*

Ziele der stereoselektiven Synthese sind oft Struktureinheiten mit zwei benachbarten Stereozentren. Häufig ist es dabei vorteilhaft, von einer Verbindung mit einem bereits vorhandenen Stereozentrum auszugehen und das zweite Stereozentrum durch substratgesteuerte asymmetrische Induktion aufzubauen<sup>[1]</sup>.

[\*] Dr. B. Breit

Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35043 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/28-8917  
E-mail: breit@ps151.chemie.uni-marburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für B. B.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) gefördert. Der Autor dankt Prof. R. W. Hoffmann für großzügige Unterstützung sowie den Firmen BASF und Degussa für Chemikalienspenden.