

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 C3¹ oder C13¹ geschützt ist, wird die Absorption bei Verdünnung der CH₂Cl₂-Lösungen mit Hexan nach $\geq 653 \text{ nm}$ rotverschoben. Dies stimmt mit einem früheren Befund von Smith et al.^[8] überein und bestätigt die Bedeutung der 3¹-Carbonyl- und der 13¹-Hydroxygruppe für die Aggregatbildung (Abb. 1), wie bereits für die ursprüngliche Anordnung dieser Funktionsgruppen in **1–3** postuliert worden ist^[23]. Außerdem werden damit die Postulate, daß die C13¹-Keton-^[14c] und C17³-Ester-Carbonylgruppen^[14d] im BChl-*c*-Aggregat direkt Mg²⁺-Ionen koordinieren, ein weiteres Mal (zusätzlich zu FT-IR-Befunden^[21]) 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^[24] – 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 CH₂Cl₂-Lösungen von **6a**-Zn eine schmale Absorptionsbande bei 622 nm. Durch Waschen der CH₂Cl₂-Extrakte von **6a**-Zn mit gesättigter Kochsalzlösung wurde diese Absorption eliminiert.
- [21] Die Ester-CO-Bande von **6a**-Zn und **6b**-Zn in CH₂Cl₂ liegt bei 1733 cm⁻¹, jene des Aldehyds bei 1664 cm⁻¹ und eine Chlorinmode bei 1606 cm⁻¹. 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 CH₂Cl₂-Lösung mit Hexan verdünnt wird, verschiebt sich die Ester-CO-Bande zwar nur geringfügig zu größeren Wellenzahlen (1738 cm⁻¹), während die Verschiebung der Aldehyd-CO-Bande zu kleineren Wellenzahlen wesentlich stärker ausfällt (für das besser lösliche (13¹S)-Epimer tritt eine breite Bande bei 1640 cm⁻¹ auf). Dies erinnert an die starke Verschiebung der 13¹-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 CH₂Cl₂-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^[1].

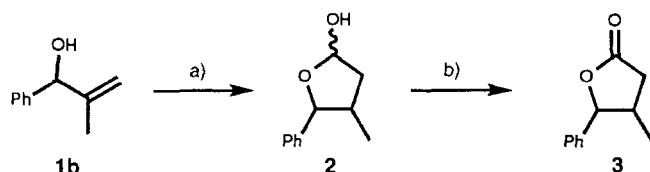
[*] Dr. B. Breit

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.

Um die Synthese effizient zu machen, müßte dieser Schritt eine Kohlenstoffgerüst-aufbauende Reaktion sein. Dieser Forderung würde die Hydroformylierung von Methallylalkoholen entsprechen^[2,3].

Allerdings zeigte sich in orientierenden Versuchen an freien Methallylalkoholen, daß im Gegensatz zur Rhodium-katalysierten Hydrierung von in 2-Stellung substituierten Allylalkoholen^[4], die Hydroxyfunktion alleine als dirigierende Einheit bei der Hydroformylierung ungeeignet ist. So führte die Hydroformylierung des Methallylalkohols **1b** zu einem 1:1-*syn/anti*-Gemisch der Lactole **2**, deren Diastereomerenverhältnis nach Oxidation zu den Lactonen **3** detektiert wurde (Schema 1).



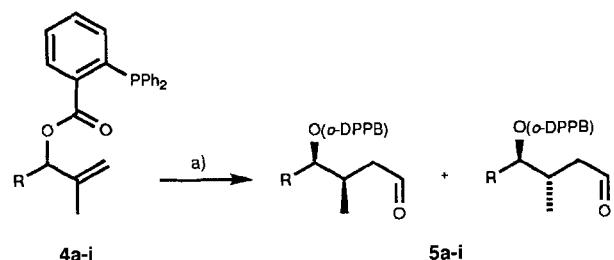
Schema 1. a) [Rh(CO)₂(acac)], 20 Äquiv. PPh₃, 20 bar H₂/CO (1:1), Toluol, 90°C, 24 h, 83%; b) Pyridiniumchlorocromat, CH₂Cl₂, 20°C, 16 h, 95%. *syn/anti*-Verhältnis (**3**) = 1:1. Hacac = Acetylacetone.

Als Konsequenz aus diesem Experiment mußte eine effektiv dirigierende, koordinationsfähige Hilfsgruppe entwickelt werden, an die bestimmte Anforderungen gestellt wurden: Zum einen muß diese Hilfsgruppe als Ligand konkurrenzfähig zu dem im großen Überschuß vorhandenen Kohlenmonoxid sein. Gleichzeitig darf das Substrat aber nicht irreversibel über diese Hilfsgruppe an das katalytisch aktive Übergangsmetall koordiniert werden, da ansonsten stöchiometrische Mengen an Rhodium benötigt werden, d. h. keine Katalyse möglich ist. Ein Ligand mit dieser Eigenschaft wäre ein Triarylphosphan, denn der rasche Austausch von einzähnigen Triarylphosphanen an Rhodiumkomplexen unter Hydroformylierungsbedingungen ist dokumentiert^[5]. Des weiteren muß diese koordinierende Gruppe leicht einführbar und auch wieder abspaltbar sein, und sie soll außerdem ausreichende Stabilität gegenüber Oxidation und Hydrolyse aufweisen. Eine Verbindung, die all diese Anforderungen erfüllt, ist *ortho*-Diphenylphosphinobenzoësäure (*o*-DPPBA), die leicht aus Triphenylphosphan, Natrium und *ortho*-Chlorbenzoësäure zugänglich ist^[6]. Die entsprechenden Methallyl-*ortho*-diphenylphosphinobenzoate **4a–i** erhielt man durch Veresterung mit Dicyclohexylcarbodiimid in Gegenwart katalytischer Mengen an *N,N*-Dimethylaminopyridin^[7].

Da aber in der katalytisch aktiven Spezies bei der Hydroformylierung neben dem Olefin in der Regel zwei P-Donor-Liganden an das Rhodium koordiniert sind, wird neben dem P-Donor der koordinierenden Hilfsgruppe, d. h. der *o*-DPPB-Einheit, ein weiterer P-Donor-Ligand, d. h. ein Coligand, benötigt^[5]. Der ideale Coligand soll neben seiner Katalysator-stabilisierenden Funktion durch größere sterische Wechselwirkungen die Stereoselektivität der Reaktion günstig beeinflussen sowie die Katalysatoraktivität erhöhen. Beides ließe sich durch sterisch anspruchsvolle π -Acceptor-Liganden erreichen, so daß als Coligand Triphenylphosphit gewählt wurde^[8].

Die sich anschließende Hydroformylierung der Methallyl-*ortho*-diphenylphosphinobenzoate **4a–i** mit dem Katalysatorsystem [Rh(CO)₂acac]/P(OPh)₃ lieferte in meist sehr guten Ausbeuten und mit größtenteils ausgezeichneten Diastereoselektivitäten die *syn*-Aldehyde **5a–i** als Hauptdiastereomere (Schema 2, Tabelle 1, 2).

Vor allem Methallylalkohole mit in α -Position verzweigten Substituenten, die über sp^2 - oder sp^3 -Kohlenstoffatome angeknüpft sind, ergaben präparativ wertvolle Diastereomerenver-



Schema 2. a) 0.7 Mol-% [Rh(CO)₂(acac)], 4 Äquiv. P(OPh)₃, 20 bar H₂/CO (1:1), Toluol, 90°C, 24 h, 60–100%. *syn/anti*-Verhältnis (**5a–i**) bis zu 96:4. *o*-DPPB = *ortho*-Diphenylphosphinobenzoat.

Tabelle 1. Ergebnisse der diastereoselektiven Hydroformylierung ausgewählter Methallylalkohol-*o*-DPPB-Ester (**4** → **5**).

Nr.	Methallyl-alkohol 1	Haupt-diastereomer 5 [a]	Ausb. 5 [%] [b]	dr (<i>syn/anti</i>) [c]
1	(±)- 1a	(±)- 5a	97	96:4
2	(±)- 1b	(±)- 5b	99	92:8
3	(+)- 1b	(+)- 5b	98	92:8
4	(±)- 1c	(±)- 5c	63 [d]	93:7
5	(±)- 1d	(±)- 5d	80	90:10
6	(±)- 1e	(±)- 5e	90 [e]	96:4
7	(±)- 1f	(±)- 5f	83	73:27
8	(±)- 1g	(±)- 5g	75	80:20
9	(±)- 1h	(±)- 5h	98	81:19
10	(±)- 1i	(±)- 5i	82	94:6

[a] Die Hydroformylierung der entsprechenden *o*-DPPB-Ester **4** wurden alle unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt entsprechend der Arbeitsvorschrift für **5a**. [b] Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung. [c] Aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt. [d] Hydroformylierung bei 70°C durchgeführt. [e] Bei 40% Umsatz.

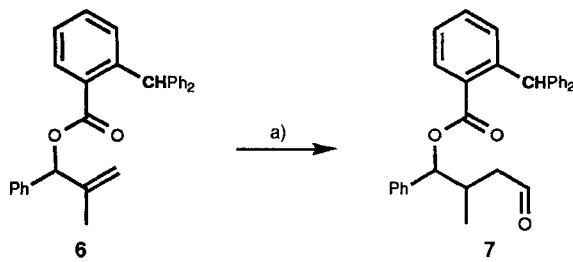
Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten von **4a** und **5a**.

4a: farblose Kristalle, Schmp. = 98–99 °C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.9 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 6.82 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.94 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 6.64 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.74 (s, 3H, CH_3), 2.0 (pseudo sext., $J(\text{H},\text{H})$ = 6.83 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.92 (s, 1H, = CH_2), 4.99 (s, 1H, = CH_2), 5.18 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.48 Hz, OCH), 7.0 (m, 1H, Ar-H), 7.32–7.42 (m, 12H, Ar-H), 8.2 (m, 1H, Ar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.469 MHz, CDCl_3): δ = 18.05, 18.52, 19.03, 29.87, 83.06, 114.08, 128.17, 128.39 (d, $^3J(\text{C},\text{P})$ = 7.1 Hz), 128.48 (d, $^4J(\text{C},\text{P})$ = 1.5 Hz), 130.43 (d, $^3J(\text{C},\text{P})$ = 2.3 Hz), 131.77, 133.84 (d, $^2J(\text{C},\text{P})$ = 20.7 Hz), 133.97 (d, $^2J(\text{C},\text{P})$ = 20.8 Hz), 134.34, 134.73 (d, $^2J(\text{C},\text{P})$ = 18.9 Hz), 138.14 (d, $^1J(\text{C},\text{P})$ = 12.5 Hz), 138.26 (d, $^1J(\text{C},\text{P})$ = 11.9 Hz), 140.75 (d, $^1J(\text{C},\text{P})$ = 27.9 Hz), 141.9, 165.7; $^{31}\text{P-NMR}$ (161.978 MHz, CDCl_3): δ = -4.43; Elementaranalyse ber. für: $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$; C 77.59, H 6.76; gef.: C 77.32, H 6.8.

syn-5a: farbloses, viskoses Öl. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.9 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 6.59 Hz, 3H, CH_3), (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 6.84 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.98 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 6.77 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.94 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.11 (ddd, $^2J(\text{H},\text{H})$ = 17.62 Hz, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 8.26 bzw. 1.76 Hz, 1H, CH_2), 2.30 (dd, $^2J(\text{H},\text{H})$ = 17.62 Hz, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 5.33 Hz, 1H, CH_2), 2.52 (m, 1H, H an C2), 4.87 (dd, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 8.89 bzw. 3.25 Hz, 1H, CH), 7.02 (m, 1H, Ar-H), 7.22–7.47 (m, 12H, Ar-H), 8.2 (m, 1H, Ar-H), 9.57 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 0.73 Hz, CHO-syn) [9.68 (CHO-anti)]; $^{13}\text{C-NMR}$ (75.469 MHz; CDCl_3): δ = 13.69, 19.15, 29.09, 29.83, 48.33, 82.07, 125.47, 128.62 (d, $^4J(\text{C},\text{P})$ = 2.1 Hz), 128.81 (d, $^3J(\text{C},\text{P})$ = 7.3 Hz), 130.72 (d, $^3J(\text{C},\text{P})$ = 1.7 Hz), 132.23, 133.85 (d, $^2J(\text{C},\text{P})$ = 18 Hz), 134.08 (d, $^2J(\text{C},\text{P})$ = 20.8 Hz), 134.28 (d, $^2J(\text{C},\text{P})$ = 21.1 Hz), 134.41, 166.62, 201.47 (CHO-syn) [202.03 (CHO-anti)]; $^{31}\text{P-NMR}$ (161.978 MHz, CDCl_3): δ = -3.1 (s); Elementaranalyse ber. für: $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{P}$; C 74.98, H 6.76; gef.: C 74.91, H 6.90

hältnisse von 90:10 bis zu 96:4 (Tabelle 1, Einträge 1–6 und 10). Lediglich im Falle primärer Alkylreste am stereogenen Zentrum des Methallylalkohols (Einträge 7 und 8) waren die Diastereoselektivitäten geringer. Offensichtlich ist ein bestimmter Raumanspruch dieses α -Substituenten für eine effektive Differenzierung der diastereotopen Olefinseiten notwendig. Der Einfluß eines zweiten Stereozentrums im Methallylalkohol wurde an den zueinander diastereomeren Substraten **1h** und **1i** (**4h** bzw. **4i**) untersucht. Die Hydroformylierung führte in beiden Fällen zum Aufbau von Stereotriaden – dem zentralen Strukturinkrement polyketidischer Naturstoffe – mit ausgezeichneter Diastereoselektivität (*syn/anti*, 94:6) für **4i** (\rightarrow **5i**)^[9]. Die Abspaltung der *o*-DPPB-Einheit wurde exemplarisch an **5b** durchgeführt. Sie gelang quantitativ durch alkalische Hydrolyse unter vollständiger Rückgewinnung der Phosphinocarbonsäure. Oxidation der Lactole **2** lieferte die bekannten Lactone *syn-3* und *anti-3*^[10].

Zwar ist die *ortho*-Diphenylphosphinobenzoat-Einheit eine zur Präkoordination befähigte Ligandfunktion, doch ist zunächst diese Eigenschaft als Ursache der gefundenen Diastereoselektion nicht bewiesen. Ein Experiment, das hier Aufschluß geben kann, ist die Hydroformylierung des Methallylbenzoats **6**, das sich von **4b** lediglich durch Ersatz des Phosphoratoms durch eine CH-Einheit unterscheidet. Während die sterischen Eigenschaften der Benzoatfunktion in **6** nahezu identisch mit denen der *o*-DPPB-Einheit in **4b** sein sollten, ist für **6** eine temporäre Koordination an das katalytisch aktive Übergangsmetallzentrum ausgeschlossen (Schema 3).



Schema 3. a) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$, 4 Äquiv. $\text{P}(\text{OPh})_3$, 20 bar H_2/CO (1:1), Toluol, 90 °C, 24 h, 60% Umsatz. *syn-anti*-Verhältnis (7) = 1:1.

Das Hydroformylierungsexperiment wurde mit **6** unter identischen Bedingungen wie für **4b** durchgeführt und lieferte bei lediglich 60% Umsatz ein *syn/anti*-Gemisch der beiden Diastereomere **7** von 1:1, d. h. keine Diastereoselektivität, während **4b** quantitativ zu **5b** (*syn/anti*, 92:8) reagierte. Das Experiment macht klar, daß die bloße Anwesenheit eines sterisch aufwendigen Substituenten allein keine Option zur Steuerung von Diastereoselektivität bei der Hydroformylierung von Methallylalkoholen ist, daß aber eine geometrisch und elektronisch geeignete Funktion wie die *o*-DPPB-Einheit als dirigierende Hilfsgruppe bei der Hydroformylierung, zu präparativ wertvollen Diastereoselektivitäten führen kann.

Die Ausweitung dieses Konzeptes auf weitere Substrate sowie Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen ist momentan im Gange.

Arbeitsvorschrift

5a (Nr. 1 in Tabelle 1; Daten siehe Tabelle 2): Zu einer Lösung von 0.9 mg $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ (3.5×10^{-3} mmol) in 3 mL Toluol gibt man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei 20 °C 4.5 mg (1.4×10^{-2} mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ und läßt 15 min bei 20 °C röhren. Anschließend werden 201 mg (0.5 mmol) **4a** zugegeben und die resultierende Lösung mit einer Kanüle in einen zuvor mehrfach evakuierten und mit Argon belüfteten Edelstahlautoklaven transferiert. Man spült zweimal mit je 1 mL Toluol nach, verschließt den Autoklaven, heizt auf 90 °C und preßt sukzessive je 10 bar Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf. Nach 24 h Röhren bei 90 °C kühlte man rasch auf 20 °C ab, entspannt und filtriert die Rohlösung über wenig Kieselgel mit 30 mL *tert*-Butylmethylether. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt zur Bestimmung von Umsatz (99%) und Diastereomerieverhältnis (96:4) NMR-spektroskopisch untersucht. Nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittel: 1/9 *tert*-Butylmethylether/Petrolether) erhält man 210 mg (97%) **5a** als farbloses, hochviskoses Öl.

Eingegangen am 30. April,
veränderte Fassung am 26. Juni 1996 [Z 9084]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Hydroformylierungen · Katalyse · Rhodiumverbindungen

- [1] A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307–1370.
- [2] Übersicht zur Hydroformylierung: J. K. Stille in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 913–950.
- [3] Zur substratdirigierten, diastereoselektiven Hydroformylierung an cyclischen Systemen siehe a) S. D. Burke, J. E. Cobb, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4237–4240; b) W. R. Jackson, P. Perlmuter, E. E. Tasden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 763–764.
- [4] Übersicht: J. M. Brown, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 169–182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 190–203.
- [5] J. M. Brown, A. G. Kent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1597–1607. Ein zweizähniger Ligand wäre hier ungeeignet, da er aufgrund des Chelateffektes eine zu große Bindungskonstante aufwies.
- [6] J. E. Hootes, T. B. Rauchfuss, D. A. Wroblewski, H. C. Knachel, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 175–179.
- [7] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *17*, 602–615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569–583.
- [8] Ohne Coligand findet keine Reaktion statt, und der Katalysator zerstetzt sich. Mit Triphenylphosphan als Coligand verläuft die Reaktion zufriedenstellend. Allerdings sind Reaktivität und Diastereoselektivität geringer als mit Triphenylphosphit.
- [9] Zum Begriff Stereotriade siehe R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 503–517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 489–503.
- [10] J.-M. Fang, B.-C. Hong, L.-F. Liao, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 855–861.