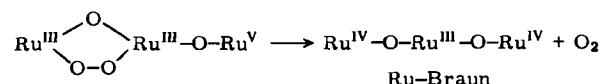
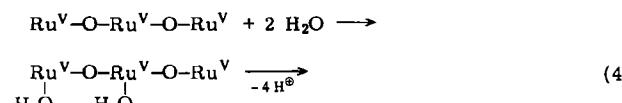
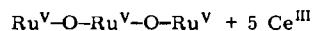
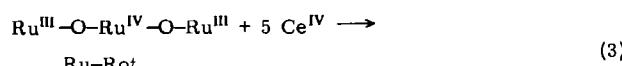


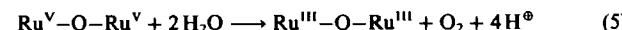
sche Aktivität nicht. Dies zeigt, daß die oxidierte Spezies ein Wassermolekül und kein Hydroxid-Ion ist. Rutheniumrot wird in saurer Lösung in das stabile Rutheniumbraun umgewandelt. Auch bei der anodischen Oxidation von Rutheniumrot (+1.3 V vs. SCE) entsteht Rutheniumbraun;  $\text{RuO}_2$  wird nicht beobachtet.

In jüngster Zeit wurde über Bildung und Stabilität von  $\text{Ru}^{\text{V}}$  in oxo-verbrückten zweikernigen Komplexen und deren katalytische Aktivität berichtet<sup>[3, 4, 10]</sup>. Bei der Wasser-oxidation mit Rutheniumrot und Cer(IV) im Molverhältnis 1:100 ließ sich nach der Reaktion spektrophotometrisch Rutheniumbraun nachweisen; beim Molverhältnis 1:400 zersetzte sich der Katalysator jedoch, und nach der Reaktion wurde ein monomerer Rutheniumkomplex gefunden. Schwarzes  $\text{RuO}_2$  schied sich nicht ab.

Aus den Beobachtungen geht hervor, daß das System Rutheniumrot/Rutheniumbraun die Wasser-oxidation durch Cer(IV) katalysiert. Rutheniumrot bildet das sehr stabile Rutheniumbraun, und zwar sowohl in saurer Lösung als auch in Gegenwart von Anionen wie  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ . Zweikernige Rutheniumkomplexe zersetzen sich dagegen zu monomeren Komplexen.



Ein dreikerniger Rutheniumkomplex im Oxidationszustand V,V,V [Gl. (2)] bildet sich bei Zugabe von Cer(IV) im Überschuß zu Rutheniumrot [Gl. (3)]. Umsetzung mit Wasser liefert Sauerstoff und Rutheniumbraun [Gl. (4)]. Dieses Rutheniumbraun katalysiert einen Kreisprozeß für die Oxidation von Wasser durch Cer(IV) im Überschuß. Bei zweikernigen Rutheniumkomplexen wird die Wasser-oxidation durch Gleichung (5) beschrieben<sup>[4]</sup>.



Earley und Fealey<sup>[6]</sup> untersuchten die Kinetik der Reduktion von Rutheniumbraun durch das  $\text{OH}^-$ -Ion. Sie schlugen als wahrscheinlichsten Schritt vor, daß  $\text{OH}^-$  am zentralen Ru-Atom von Rutheniumbraun angreift, und daß die Reduktion zu Rutheniumrot führt. Nach Endicott und Taube<sup>[11]</sup> kann ein spingepaartes  $\text{d}^4$ -Ion ( $\text{Ru}^{\text{IV}}$ ) sieben Liganden in der Koordinationssphäre unterbringen; die Autoren nehmen an, daß auch  $\text{Ru}^{\text{III}}$  siebenfach koordinierte Spezies (als kinetische Zwischenprodukte) bildet<sup>[12]</sup>. Wir folgern nun, daß zwei Wassermoleküle an der Bildung von einem Sauerstoffmolekül beteiligt sind. Das erste Wassermolekül greift das zentrale  $\text{Ru}^{\text{V}}$  im dreikernigen Rutheniumkomplex an [Gl. (3)], das zweite addiert sich an eines der terminalen  $\text{Ru}^{\text{V}}$ -Atome. Diese Spezies wandelt sich unter Bildung einer O–O-Bindung zwischen den beiden Wassermolekülen in ein cyclisches Zwischenprodukt um. Es zerfällt unter Freisetzung von Sauerstoff und Rückbildung von Rutheniumbraun [Gl. (4)]. Ein Peroxid-Zwischenprodukt bei der Wasser-oxidation mit zweikernigen

Rutheniumkomplexen unter  $\text{O}_2$ -Erzeugung ist bereits von Meyer et al.<sup>[3]</sup> vorgeschlagen worden. Ein analoges Modell für die Wasser-oxidation mit Mangankomplexen in heterogener Umgebung könnte das Verständnis der  $\text{O}_2$ -Erzeugung bei der Photosynthese erleichtern<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 8. Juli,  
veränderte Fassung am 15. September 1986 [Z 1849]

- [1] M. Grätzel (Hrsg.): *Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press, New York 1983; J. S. Connolly (Hrsg.): *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Academic Press, New York 1981.
- [2] J. Kiwi, M. Grätzel, *Angew. Chem.* 90 (1978) 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 860; *ibid.* 91 (1979) 659 bzw. 18 (1979) 624; J. M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 423; M. Kaneko, N. Awaya, A. Yamada, *Chem. Lett.* 1982, 619.
- [3] J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy, Jr., D. A. Geselowitz, S. W. Gersten, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3855.
- [4] R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 82 (1986), im Druck.
- [5] R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko, *Angew. Chem.* 98 (1986) 824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 825.
- [6] J. E. Earley, T. Fealey, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 323.
- [7] J. M. Fletcher, B. F. Greenfield, C. J. Hardly, D. Scargill, J. L. Woodward, *J. Chem. Soc. 1961*, 2000; C. A. Clausen, R. A. Prados, M. Good, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7 (1971) 485.
- [8] T. R. Weaver, T. J. Meyer, S. A. Adeyemi, G. M. Brown, R. P. Eckberg, W. E. Hatfield, E. C. Johnson, R. W. Murray, D. Untereker, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3039.
- [9] H. S. Lim, D. J. Barclay, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1460.
- [10] W. Kutner, J. A. Gilbert, A. Tomaszewski, T. J. Meyer, R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* 205 (1986) 185.
- [11] J. F. Endicott, H. Taube, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 437.
- [12] H. Scheidiger, J. Armor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5928.
- [13] G. Renger (Hrsg.): *Photosynthetic Water Oxidation*, Academic Press, New York 1978, S. 229; Govindjee, T. Kambara, W. Coleman, *Photochem. Photobiol.* 42 (1985) 187.

## Ein Beitrag zur Strukturaufklärung des pharmakologisch wirksamen Magnesium-L-aspartat-Komplexes

Von Hubert Schmidbaur\*, Gerhard Müller, Jürgen Riede, Gebhard Manninger und Joachim Helbig

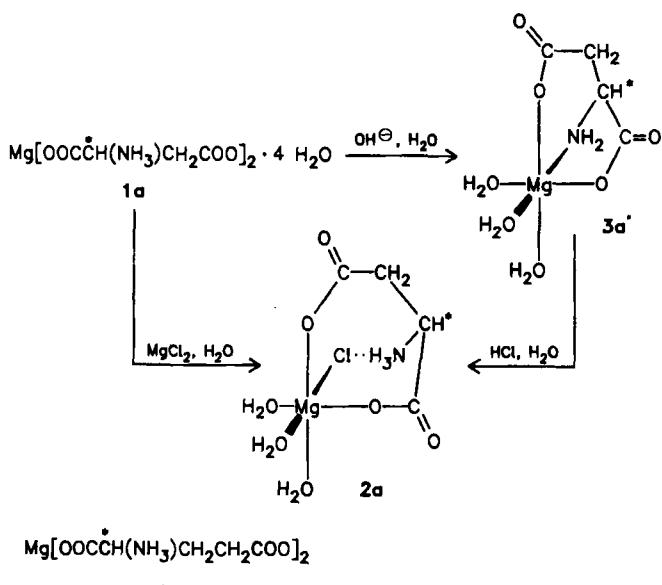
Die Bedeutung der Magnesium-Therapie hat auf mehreren breiten medizinischen Anwendungsbereichen in jüngster Zeit sprunghaft zugenommen<sup>[1, 2]</sup>. Von besonderem Interesse sind die Magnesiumsalze der L-Asparagin- und L-Glutaminsäure, die häufig als Applikationsform bevorzugt werden<sup>[3, 4]</sup>. Es bestehen Gründe für die Annahme, daß die beiden Aminodicarbonsäuren mit Magnesium schwache Komplexe bilden<sup>[5, 6]</sup>, die für den Magnesiumtransport durch Membranen sowie über die Blut-Hirn-Schranke und über Gefäßbarrieren hinweg entscheidend sind. Zugleich aber wird das Magnesium-Ion nicht irreversibel komplexiert, sondern ist offenbar leicht wieder freizusetzen<sup>[7]</sup>.

Neben den durch Neutralisation von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$  oder  $\text{MgCO}_3$  mit den freien Säuren leicht erhältlichen (aber strukturell noch nicht aufgeklärten) Salzen **1a** und **1b**<sup>[8]</sup> spielen die Magnesiumhalogenid-aspartate bzw. -glutamate therapeutisch eine herausragende Rolle, denn es geht aus in-vivo-Versuchen hervor, daß z. B. mit der Zusammensetzung  $\text{Mg} : \text{Cl} : \text{Asp}(\text{Glu}) = 1 : 1 : 1$  optimale phy-

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dr. G. Müller, J. Riede  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching  
Dr. G. Manninger, Dr. J. Helbig  
Wissenschaftliche Abteilung der Verla-Pharm GmbH & Co. KG  
D-8132 Tutzing

siologische Wirkungen erzielt werden<sup>[9]</sup>. Diese Salze entstehen aus **1a**, **b** und der Salzsäure des Magens meist nur unvollständig. Sie sind aber aus Magnesiumhalogeniden und **1a**, **b** leicht in Substanz herstellbar<sup>[10]</sup>.

Bei Untersuchungen über die Natur der Wechselwirkung zwischen  $(Mg^{2+})_{aq}$  und Aspartat- oder Glutamat-Ionen in Lösung und im festen Zustand wurde jetzt erstmals ein nur im basischen Bereich existentes Magnesiumaspartat-trihydrat **3a** kristallin erhalten und strukturell aufgeklärt<sup>[11]</sup>.



Aus den Abbildungen 1 und 2 geht hervor, daß das Di-anion L-Aspartat in **3a** als dreizähniger Ligand facial an das Metallatom gebunden ist. Zwei weitere Haftstellen der oktaedrischen Koordinationssphäre werden durch Wassermoleküle, eine sechste durch ein Sauerstoffatom einer Carboxygruppe eines Nachbarkomplexes abgesättigt ( $O4^*$ ). Die so gebildeten Stränge von **3a** verlaufen parallel zur kristallographischen  $\alpha$ -Achse (Abb. 2) und werden durch ein kompliziertes System von Wasserstoffbrücken zusammengehalten, an denen auch das dritte Wassermole-

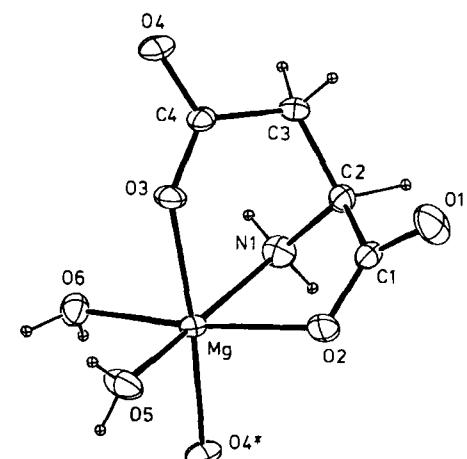


Abb. 1. Struktur des Komplexes **3a** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, H-Atome mit willkürlichen Radien).  $O4^*$  ist das Sauerstoffatom  $O4$  eines benachbarten Moleküls. Sämtliche H-Atome wurden lokalisiert und verfeinert: Von den O- und N-ständigen H-Atomen nimmt lediglich ein N-ständiges H-Atom nicht am dreidimensionalen H-Brückennetz teil. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Mg-O2 2.075(2), Mg-O3 2.066(2), Mg-O4\* 1.999(2), Mg-O5 2.074(2), Mg-O6 2.090(2), Mg-N1 2.203(3), O3-Mg-O4\* 174.1(1), O2-Mg-O3 90.0(1), O2-Mg-N1 77.2(1), O3-Mg-N1 84.4(1).

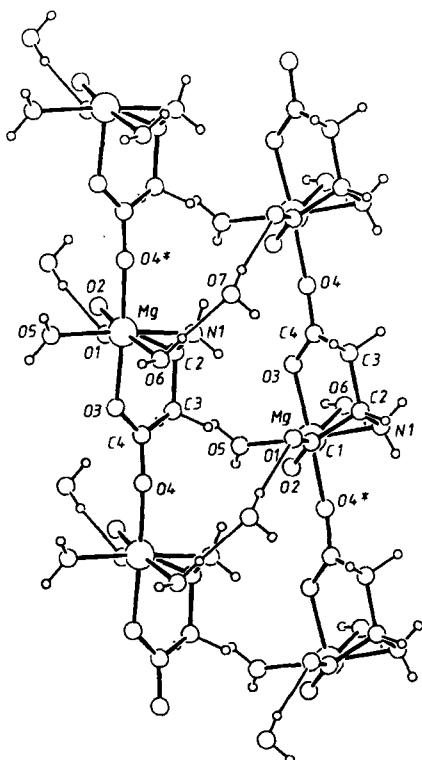


Abb. 2. Darstellung zweier parallel zur  $\alpha$ -Achse des Kristalls verlaufenden Stränge von **3a**. Das Kristallwassermolekül  $H_2O7$  verknüpft die beiden Stränge durch H-Brückenbindungen. Weitere intermolekulare H-Brücken bestehen zu den anderen Molekülsträngen.

kül des kristallinen Trihydrats teilnimmt. Beim Lösungsvorgang besetzt vermutlich ein Wassermolekül die sechste Koordinationsstelle der voneinander getrennten Komplexmoleküle (Formel **3a'**). Alle Aspartat-Ionen haben L-Konfiguration.

**3a** reagiert in Wasser basisch ( $pH = 9.85$  bei  $20^\circ C$ , gesättigte Lösung) und hat nur geringe elektrische Leitfähigkeit ( $\chi_M = 2.55 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$ ). Mit HCl entsteht im Sinne einer Neutralisation das Chloridaspartat **2a** ( $pH = 7.13$  bei  $20^\circ C$ ). Die Leitfähigkeit dieses Salzes in Wasser ( $\chi_M = 5.35 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$ ) bleibt weit hinter dem für einen 1:2-Elektrolyten erwarteten Wert zurück. Daraus ist zu schließen, daß auch die Abdissoziation des Chlorid-Ions vom Magnesium nur sehr unvollständig ist. Dieses Ergebnis deckt sich sehr gut mit den physiologischen Beobachtungen, nach denen der Lösung mit 1:1:1-Stöchiometrie besondere Wirksamkeit zukommt. Schon früher wurde aus Messungen mit ionensensitiven Elektroden auf eine Ionenassoziation im Sinne der Formel **2a** geschlossen<sup>[12]</sup>. Offenbar kann die durch Protonierung der Aminogruppe in **3a'** entstehende Ammoniumgruppierung in **2a** (elektrostatisch oder über schwache Wasserstoffbrückenbindungen) koordinative Hilfestellung leisten, die die Abdissoziation des Chlorid-Ions zurückdrängt.

Wie erwartet zeigt sich der Übergang  $2a \rightarrow 3a'$  auch in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der wäßrigen Lösungen durch eine deutliche Verschiebung der Signale und Veränderungen der Kopplungskonstanten (Tabelle 1). Demnach haben die Aspartat-Komponenten von **2a** und **3a'** auch in wäßriger Lösung stark verschiedene Funktionen. Dabei sind die Abweichungen an den den Amino/Ammonium-Gruppen benachbarten Atomen am stärksten, so daß für die Lösung ebenfalls eine Protonierung am Stickstoffatom anzunehmen ist.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Komplexe **2a** und **3a'** (Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2\text{COD}$  [30:1],  $c=5$  Gew.-%,  $30^\circ\text{C}$ ; Standard TMS ext. bzw.  $\text{D}_3^{13}\text{COD}$  ( $\delta=49.00$ );  $J$ -Werte in Hz).

	<b>2a</b>	<b>3a'</b>
$^1\text{H}$ -NMR	$\delta\text{CH}_2$ $\delta\text{CH}$ $^3J(\text{H}_2\text{CCH})$	2.60 3.74 5.6 182.74, 179.95 53.19 40.56 $^1J(\text{CH}_2)$ $^1J(\text{CH})$
$^{13}\text{C}$ -NMR	$\delta\text{COO}$ $\delta\text{CH}_2$ $\delta\text{CH}$ $^1J(\text{CH}_2)$ $^1J(\text{CH})$	2.65 3.58 4.7 178.71, 175.52 52.73 37.30 127.4 144.5

Insgesamt verdichten sich die Vorstellungen, daß Komplexe des Typs **2** die für die pharmakologische Wirkung entscheidenden Carrier-Eigenschaften für Magnesium-Ionen aufweisen.

Eingegangen am 30. Juni 1986 [Z 1838]

[1] H. G. Classen et al., *Magnesium Bull.* 8 (1986) 127 (deutsche Fassung); 8 (1986) 117 (engl. Fassung).  
[2] H. G. Classen, *Magnesium* 5 (1986) 105.  
[3] H. Ippen: *Index Pharmacorum*, Thieme, Stuttgart 1968.  
[4] Pharmazeutische Stoffliste, 4. Aufl., Arzneibüro der Bundesvereinigung Deutscher Apothekerverbände, Frankfurt am Main 1984.  
[5]  $\lg K_\text{P}=2.43$ . R. F. Lumb, A. E. Martell, *J. Chem. Phys.* 57 (1953) 690; L. G. Sillén, A. E. Martell, *Spec. Publ. Chem. Soc.* 17 (1964).  
[6] H. Sigel: *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 9, Dekker, New York 1979.  
[7] G. L. Eichhorn (Hrsg.): *Inorganic Biochemistry*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam 1973, S. 121ff; H. C. Freeman, *Adv. Protein Chem.* 22 (1967) 258.  
[8] H. Tanner, P. Scherberich, DOS 2752287 (31. Mai 1979).  
[9] J. P. Pin, J. Bockaert, M. Recasens, *FEBS Lett.* 175 (1984) 31.  
[10] F. Fischer, J. Helbig, E. Jaeger, E. Wünsch, DBP 2228101 (9. Nov. 1978).  
[11] *Arbeitsvorschrift*: Eine Lösung von 225 g **1a** (als Tetrahydrat) in 250 mL Wasser wird mit konzentrierter wäßriger Kalilauge auf  $\text{pH}=10.6$  gebracht. Anschließend wird 1 h gerührt und dann bei  $40^\circ\text{C}$  im Vakuum auf 250 mL eingeengt. Beim Stehen kristallisieren 60–65 g farbloses **3a** (45–50% Ausb.) aus. Durch Waschen mit kaltem Wasser und Aceton sowie Trocknen im Vakuum bei  $80^\circ\text{C}$  wird das Trihydrat analysenrein erhalten. Es gibt bei  $147^\circ\text{C}$  Wasser ab, schmilzt aber bis  $300^\circ\text{C}$  nicht. – *Kristallstrukturdaten*:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{MgNO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r=209.4$ , orthorhomatisch,  $P2_12_11$ ,  $a=6.140(1)$ ,  $b=9.430(1)$ ,  $c=15.015(1)$  Å,  $V=869.4$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber}}=1.560$  g/cm $^3$  für  $Z=4$ ,  $22^\circ\text{C}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha)=2.0$  cm $^{-1}$ ,  $F(000)=440$ , 4087 gemessene Reflexe, davon 1967 unabhängig ( $R_{\text{int}}=0.02$ ) und 1849 „beobachtet“ mit  $I > 2.0\sigma(I)$  ( $\theta=2\theta$ -Scan,  $\Delta\omega=1.1+0.35\tan\theta$ ,  $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}=0.648$ ,  $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda=0.71069$  Å, Enraf-Nonius CAD4). Lösung durch Patterson-Methoden und Verfeinerung des korrekten Enantiomorphs (L-Aspartat) bis  $R=0.027$ ,  $R_w=0.041$ ,  $w=1/\sigma^2(F_0)$  (anisotrop, H-Atome isotrop, 162 Parameter, (shift/error) $_{\text{max}}=0.002$ ,  $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max}/\text{min})=0.37/-0.50$  e/Å $^3$ ).  $R_w=0.042$  für inversen Koordinatensatz. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52029, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[12] H. Schmidbaur, unveröffentlicht.

## Totalsynthese von Mycinolid V, dem Aglycon eines Makrolid-Antibiotikums der Mycinamycin-Reihe\*\*

Von Klaus Ditrich, Tomas Bube, Rainer Stürmer und Reinhard W. Hoffmann\*

Von den Mycinoliden, einer Klasse 16gliedriger Makrolide<sup>[1]</sup>, ist bisher nur der einfachste Vertreter, das Protomy-

[\*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Ditrich, T. Bube, cand. chem. R. Stürmer  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

cinolid, synthetisiert worden<sup>[2]</sup>. Mycinolid V **1** ist insofern von Interesse, als es am quartären Zentrum C-14 umgekehrt konfiguriert ist wie die meisten normalen Makrolid-Antibiotika. In den Mycinoliden befinden sich die stereogenen Zentren in zwei voneinander getrennten Regionen des Moleküls. Unsere Synthese von Mycinolid V **1** trägt dieser Situation dadurch Rechnung, daß sie die getrennt hergestellten, enantiomerenreinen Bausteine C-11–C-17 und C-1–C-10 **2** bzw. **3** verknüpft.

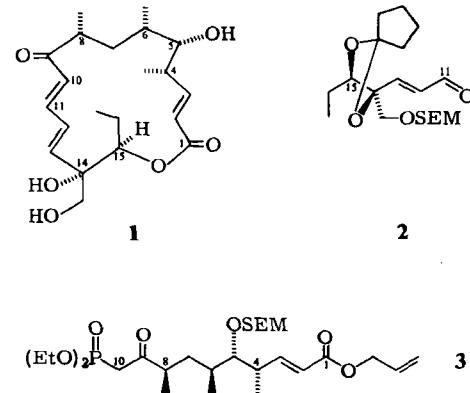


Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **1** und **2**.

**1:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz):  $\delta=0.80$  (t,  $J=7.4$  Hz, 3 H), 0.99 (d,  $J=6.8$  Hz, 3 H), 1.01 (d,  $J=6.7$  Hz, 3 H), 1.01–1.1 (m, 1 H), 1.11 (d,  $J=6.9$  Hz, 3 H), 1.37–1.46 (m, 1 H), 1.54–1.63 (m, 1 H), 1.68–1.78 (m, 2 H), 2.40–2.46 (m, 1 H), 2.48–2.56 (m, 1 H), 3.19 (d,  $J=9.6$  Hz, 3 H), 3.51 und 3.62 (AB-System,  $J=11.0$  Hz, 2 H), 4.92 (dd,  $J=7.6$  und 6.9 Hz, 1 H), 5.88 (d,  $J=15.5$  Hz, 1 H), 6.22 (d,  $J=15.4$  Hz, 1 H), 6.47 (d,  $J=15.1$  Hz, 1 H), 6.51 (dd,  $J=15.5$  und 10.2 Hz, 1 H), 6.51 (dd,  $J=15.4$  und 11.1 Hz, 1 H), 7.04 (dd,  $J=15.1$  und 11.1 Hz, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{D}_2\text{O}$ , 100 MHz, interner Standard:  $\text{CD}_3\text{O}$ -Signal des Solvens bei  $\delta=29.80$ ):  $\delta=10.7$ , 17.6, 17.6, 19.6, 21.1, 32.1, 34.8, 41.0, 45.5, 65.6, 76.9, 78.4, 79.8, 121.8, 124.7, 130.8, 142.4, 144.8, 152.8, 167.3, 205.5  
**2:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta=-0.01$  (s, 9 H), 0.90–0.94 (m, 2 H), 1.03 (t,  $J=7.4$  Hz, 3 H), 1.61–1.78 (m, 8 H), 1.86–1.92 (m, 2 H), 3.49 und 3.67 (AB-System,  $J_{\text{AB}}=9.8$  Hz, 2 H), 3.56–3.64 (m, 3 H), 4.64 und 4.67 (AB-System,  $J_{\text{AB}}=6.8$  Hz, 2 H), 6.47 (dd,  $J=15.6$  und 7.0 Hz, 1 H), 6.91 (d,  $J=15.6$  Hz, 1 H), 9.59 (d,  $J=7.0$  Hz, 1 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 MHz):  $\delta=-1.6$ , 11.3, 17.9, 21.4, 22.9, 23.7, 37.3, 37.4, 65.3, 68.6, 82.4, 84.3, 95.1, 118.3, 131.7, 155.4, 193.0

Bei der Synthese von **3** (Schema 1) geht es um den Aufbau der stereogenen Zentren im Bereich von C-4 bis C-8. Die Teilstruktur dieses Molekülsegments entspricht in ihrer relativen und absoluten Konfiguration der des Prelog-Djerassi-Lactons **7**. Für diesen Schlüsselbaustein bei Makrolidsynthesen sind zahlreiche stereoselektive Synthesen bekannt<sup>[3]</sup>, die Maßstäbe für die zu erzielende Stereoselektivität setzen. Wir nahmen deswegen die Synthese von Mycinolid V **1** zum Anlaß, um die Höhe der Stereoselektivität bei der Addition chiraler,  $\alpha$ -substituierter (*Z*)-Crotylboronsäureester an Aldehyde zu testen. Der dazu benötigte Boronsäureester **5** wurde in Anlehnung an das Verfahren von Matteson et al.<sup>[4]</sup> ausgehend von **4** in einer Eintopfsynthese aufgebaut. Als chirales Auxiliar diente 1,2-Dicyclohexyl-1,2-ethandiol, das durch Hydrierung (6–7 bar  $\text{H}_2$ , 5%  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ) von enantiomerenreinem Hydrobenzoin<sup>[5]</sup> gewonnen wurde.

Die Diastereomerenreinheit von **5** konnte nicht direkt ( $^{13}\text{C}$ -NMR) bestimmt werden, sie folgte jedoch aus dem Ausmaß der Chiralitätsübertragung bei der Addition von **5** an Benzaldehyd. Dabei resultierte der Homoallylkohol **10** (68%) in einer Enantiomerenreinheit von 99.0% *ee*<sup>[6]</sup> (gaschromatographisch nach Derivatisierung mit Isopro-