

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Komplexe **2a** und **3a'** (Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}/\text{D}_3\text{COD}$  [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	$\delta\text{CH}_2$	2.60	2.65
	$\delta\text{CH}$	3.74	3.58
	$^3J(\text{H}_2\text{CCH})$	5.6	4.7
$^{13}\text{C}$ -NMR	$\delta\text{COO}$	182.74, 179.95	178.71, 175.52
	$\delta\text{CH}_2$	53.19	52.73
	$\delta\text{CH}$	40.56	37.30
	$^1J(\text{CH}_2)$	128.9	127.4
	$^1J(\text{CH})$	141.7	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]  $\lg K_p=2.43$ . 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. 121 ff; 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. Recasesn, *FEBS Lett.* **175** (1984) 31.
- [10] F. Fischer, J. Helbig, E. Jaeger, E. Wünsch, DBP 2228 101 (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 eingengt. 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:**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{MgNO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r=209.4$ , orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $a=6.140(1)$ ,  $b=9.430(1)$ ,  $c=15.015(1)$  Å,  $V=869.4$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}=1.560$  g/cm<sup>3</sup> für  $Z=4$ ,  $22^\circ\text{C}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=2.0$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000)=440$ . 4087 gemessene Reflexe, davon 1967 unabhängig ( $R_{\text{int}}=0.02$ ) und 1849 „beobachtet“ mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$  ( $\theta-2\theta$ -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  $R=0.027$ ,  $R_w=0.041$ ,  $w=1/\sigma^2(F_o)$  (anisotrop, H-Atome isotrop, 162 Parameter,  $(\text{shift/error})_{\text{max}}=0.002$ ,  $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min})=0.37/-0.50$  e/Å<sup>3</sup>).  $R_w=0.042$  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-

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-Antibiotica. 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.

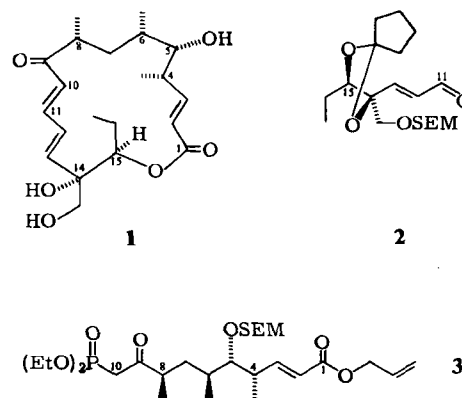


Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **1** und **2**.

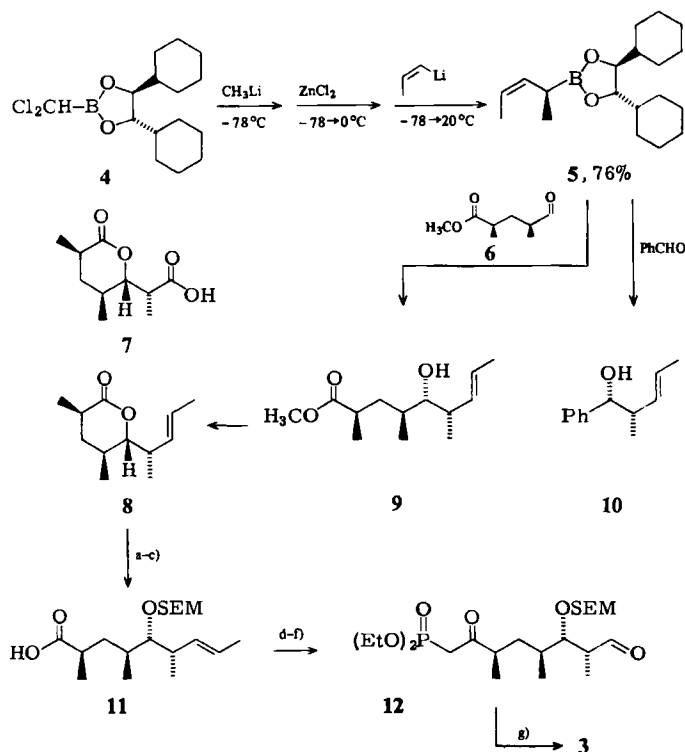
- 1:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz):  $\delta=0.80$  (t,  $J=7.4$  Hz, 3H), 0.99 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H), 1.01 (d,  $J=6.7$  Hz, 3H), 1.01–1.1 (m, 1H), 1.11 (d,  $J=6.9$  Hz, 3H), 1.37–1.46 (m, 1H), 1.54–1.63 (m, 1H), 1.68–1.78 (m, 2H), 2.40–2.46 (m, 1H), 2.48–2.56 (m, 1H), 3.19 (d,  $J=9.6$  Hz, 3H), 3.51 und 3.62 (AB-System,  $J=11.0$  Hz, 2H), 4.92 (dd,  $J=7.6$  und 6.9 Hz, 1H), 5.88 (d,  $J=15.5$  Hz, 1H), 6.22 (d,  $J=15.4$  Hz, 1H), 6.47 (d,  $J=15.1$  Hz, 1H), 6.51 (dd,  $J=15.5$  und 10.2 Hz, 1H), 6.51 (dd,  $J=15.4$  und 11.1 Hz, 1H), 7.04 (dd,  $J=15.1$  und 11.1 Hz, 1H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{D}_2\text{O}$ , 100 MHz, interner Standard:  $\text{CD}_3$ -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, 9H), 0.90–0.94 (m, 2H), 1.03 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H), 1.61–1.78 (m, 8H), 1.86–1.92 (m, 2H), 3.49 und 3.67 (AB-System,  $J_{\text{AB}}=9.8$  Hz, 2H), 3.56–3.64 (m, 3H), 4.64 und 4.67 (AB-System,  $J_{\text{AB}}=6.8$  Hz, 2H), 6.47 (dd,  $J=15.6$  und 7.0 Hz, 1H), 6.91 (d,  $J=15.6$  Hz, 1H), 9.59 (d,  $J=7.0$  Hz, 1H). –  $^{13}\text{C}$ -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 setzten. 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 Homoallylalkohol **10** (68%) in einer Enantiomerenreinheit von 99.0%  $ee$ <sup>[6]</sup> (gaschromatographisch nach Derivatisierung mit Isopro-

[\*] 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.



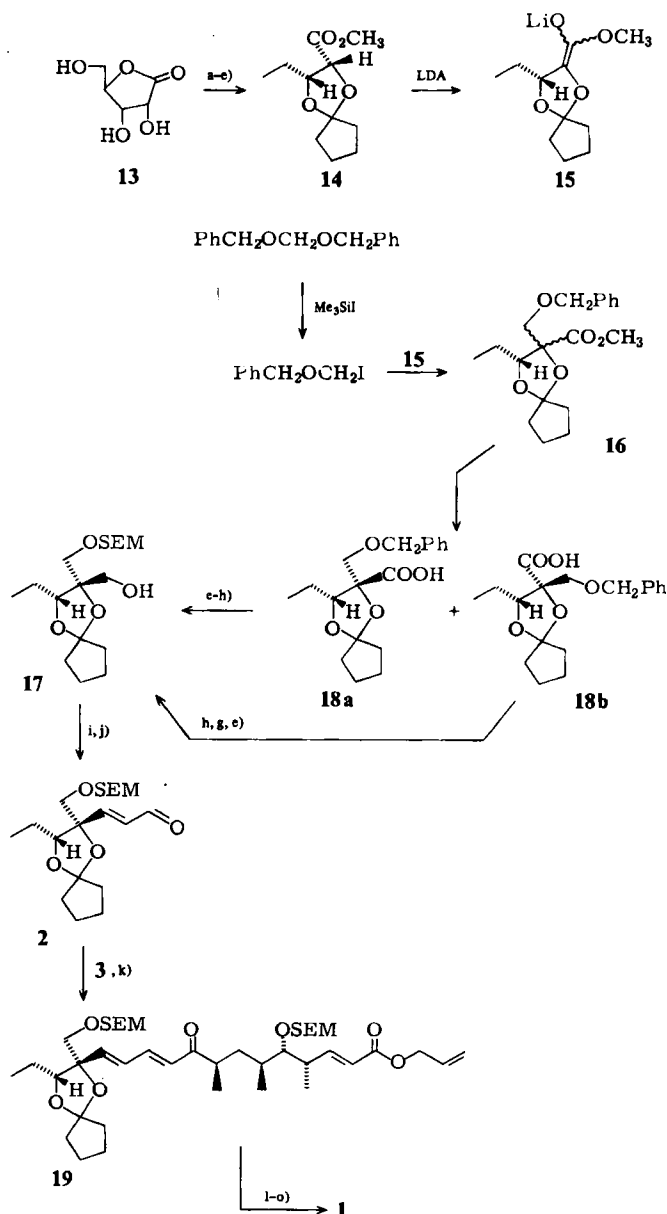
Schema 1. a) 1 Äquiv. KOH, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O, 12 h, 20°C; b) 3 Äquiv. SEMCl, 4 Äquiv. Ethyl-diisopropylamin, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3 d, 20°C; c) 25proz. wäßrige KOH, 6 h Rückfluß; d) 1.2 Äquiv. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CCl[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3 h, 0°C; e) 1.2 Äquiv. (EtO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>Li, 1.2 Äquiv. CuI, Tetrahydrofuran (THF), 12 h, 0→20°C; f) 1. O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -78°C; 2. Zn, AcOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 h, 20°C; g) 9 Äquiv. (H<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 6 Äquiv. KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, THF; Reagents bei 0–20°C bereitet (1 h), Reaktion bei -78→20°C, 12 h.

pylisocyanat an einer XE-60-S-Valin-S-α-Phenylethylamid-Säule<sup>[7]</sup> bestimmt). Die absolute Konfiguration von 5 – und damit indirekt die von 10 – folgte aus der Umsetzung des Boronsäureesters 5 mit dem Aldehyd 6<sup>[8]</sup> (7 d, 20°C). Der dabei in 85% Ausbeute und mit einer Diastereoselektivität von >95% (<sup>1</sup>H-NMR) gewonnene Hydroxyester 9 wurde in das Lacton 8 übergeführt, das die gleiche Konfiguration wie das Prelog-Djerassi-Lacton 7 aufweist. Unter Annahme eines cyclischen sechsgliedrigen Übergangszustandes der Allylboronsäureester-Addition an Aldehyde kann man dann auf die Konfiguration des neuen Stereozentrums in 5 rückschließen: Sie ist so, wie sie nach den Ergebnissen von Matteson et al.<sup>[4]</sup> zu erwarten war.

Durch die Verknüpfung des Boronsäureesters 5 mit dem Aldehyd 6 zum Hydroxyester 9 waren die stereogenen Zentren an C-4 bis C-8 des Mycinolidgerüsts aufgebaut. Dabei ist der Einsatz des *chiralen* Boronsäureesters entscheidend<sup>[9]</sup> für die „reagenskontrollierte Stereoselektivität“<sup>[10]</sup>. Für die weitere Überführung des Lactons 8 in den Phosphonsäureester 12 folgten wir dem von Yamaguchi et al. bei der Synthese des Protomycinolids<sup>[2]</sup> vorgezeichneten Weg, nachdem sich unser ursprünglich für diesen Teilschritt entwickeltes Verfahren<sup>[11]</sup> nicht zur Gewinnung der β-Trimethylsilylethoxymethyl(SEM)-Derivate eignete. Die nach alkalischer Öffnung des Lactons, Umsetzung mit drei Äquivalenten SEM-Chlorid und alkalischer Verseifung des SEM-Esters in 78% Ausbeute erhaltene Carbonsäure 11 wurde mit einem α-Chlor-enamin<sup>[12]</sup> aktiviert und mit dem Cuprat des Methanphosphonsäureester-Anions zum β-Ketophosphonsäureester umgesetzt<sup>[13]</sup>. Daran schloß sich die Ozonolyse zum Aldehyd 12 an (Gesamtausbeute 8→12:

40%). Der Baustein 3 (vgl.<sup>[2]</sup>) wurde schließlich durch Kupplung von 12 mit Phosphonoessigsäure-allylester in 84% Ausbeute erhalten. Dabei wurde eine intermolekulare Horner-Emmons-Reaktion mit einem externen Reagens an einem Substrat realisiert, das mit sich selbst intra- oder intermolekulare Horner-Emmons-Reaktionen eingehen kann.

Ausgangspunkt zur Gewinnung des hochfunktionalisierten C-11–C-17-Teilstücks 2 (Schema 2) ist der Ester 14, der aus D-Ribonolacton 13 analog zu unseren früheren Arbeiten<sup>[14]</sup> in fünf Stufen (37%) gewonnen wurde. Zum Aufbau des stereogenen Zentrums an C-14 wurde dann das



Schema 2. a) 1,1-Dimethoxycyclopentan, Cyclopentanon, H<sup>+</sup>, 12 h, 20°C; b) Tosylchlorid, Pyridin; c) 0.95 Äquiv. CH<sub>3</sub>ONa, CH<sub>3</sub>OH, vgl. [14]; d) 3.2 Äquiv. Zn, 1.4 Äquiv. NaI, AcOH, NaOAc, 0→25°C [20]; e) 6–7 bar H<sub>2</sub>, 5% Pd/C, AcOMe; f) CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Ether; g) 3.5 Äquiv. SEMCl, 4.5 Äquiv. Ethyl-diisopropylamin, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 12 h, 20°C; h) 2.5 Äquiv. LiAlH<sub>4</sub>, Ether, 0→20°C, 4 h; i) Oxalylchlorid, Dimethylsulfoxid (DMSO); j) 1 Äquiv. Ph<sub>3</sub>P=CH–CHO, Benzol, 5 d, 20°C; k) 0.95 Äquiv. KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, THF, 1 h, 0→20°C; -78°C, 3, -0°C, 12 h; l) Pd(OAc)<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub>P, 1.1 Äquiv. Morpholin, THF, 12 h, 20°C; m) HCl, CH<sub>2</sub>CN, 4 h, 20°C; n) 1 Äquiv. 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid, 1.1 Äquiv. Et<sub>3</sub>N, THF, dann 6 Äquiv. DMAP, Benzol, 80°C [17]; o) 8 Äquiv. LiBF<sub>4</sub>, wäßriges CH<sub>3</sub>CN, 5 h, 72°C. – LDA = Lithiumdiisopropylamid.

Enolat **15** mit dem in situ hergestellten Benzyloxymethyl-iodid alkyliert. In dem mit einer Selektivität<sup>[15]</sup> von nur 3 : 2 erhaltenen Alkylierungsprodukt **16** ist die Benzyloxymethylgruppe nach dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum<sup>[14]</sup> überwiegend *cis* zum Ethylrest am Dioxolanring eingetreten. Nach Verseifen zur Carbonsäure konnte das Hauptisomer **18a** (41% bezogen auf **14**) als Cyclohexylammoniumsalz kristallisiert werden. Daneben ließ sich das Isomer **18b** mit 12% gewinnen. Bei der Umwandlung von **18a** in **17** (78%) wurde die Benzyl- gegen die SEM-Schutzgruppe ausgetauscht. Die anschließende Kettenverlängerung von **17** zu **2** verlief mit 84% Ausbeute über zwei Stufen problemlos.

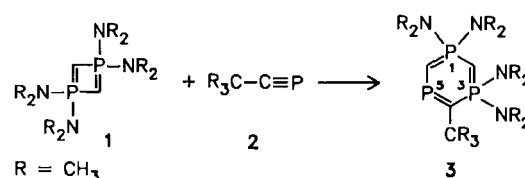
Die Verknüpfung des Bausteins **2** mit dem C-1–C-10-Teilstück **3** ergab das vollständige Molekülgerüst **19** von Mycinolid V **1** in 88% Ausbeute: Spaltung des Allylesters mit Pd(OAc)<sub>2</sub> (95%)<sup>[16]</sup> und Abspaltung des Cyclopentyliden-Restes mit HCl (44%) führten zur gewünschten Dihydroxycarbonsäure. Diese wurde mit Trichlorbenzoylchlorid aktiviert<sup>[17]</sup> und mit *N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) zum geschützten Mycinolid V makrocyclisiert (46%). Im letzten Schritt wurden die SEM-Gruppen mit LiBF<sub>4</sub> abgespalten<sup>[18]</sup> (72%). Das freie Mycinolid V **1** stimmte im Schmelzpunkt (267°C), Drehwert (+36°), Löslichkeitsverhalten und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit den Literaturangaben<sup>[19]</sup> überein.

Eingegangen am 23. Juli,  
veränderte Fassung am 25. August 1986 [Z 1869/1870]

## Ein 1λ<sup>5</sup>,3λ<sup>5</sup>,5λ<sup>3</sup>-Triphosphabenzol-Derivat

Von Ekkehard Fluck\*, Gerd Becker, Bernhard Neumüller, Robert Knebl, Gernot Heckmann und Heinz Riffel

Nachdem Monophosphabenzol und eine Reihe seiner Derivate noch in den sechziger Jahren beschrieben wurden und später auch Diphosphabenzole bekannt geworden sind<sup>[1]</sup>, gelang uns jetzt die Synthese des ersten 1,3,5-Triphosphabenzol-Derivats. 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-4-*tert*-butyl-1λ<sup>5</sup>,3λ<sup>5</sup>,5λ<sup>3</sup>-triphosphabenzol **3** entsteht als einziges Produkt der Umsetzung zwischen 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1λ<sup>5</sup>,3λ<sup>5</sup>-diphosphet **1**<sup>[2]</sup> und 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan **2**<sup>[3]</sup>. Formal kann die Reaktion als Insertion betrachtet werden. Mechanistisch handelt es sich wahrscheinlich um eine Cycloaddition, der spontane Valenzisomerisierung folgt<sup>[4]</sup>.



**3** bildet luft- und feuchtigkeitsempfindliche, in Benzol und *n*-Pentan lösliche, blaßgelbe Kristalle, Fp = 50–55°C. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Standard 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) von **3** betragen die chemischen Verschiebungen der P-Atome 1, 3 und 5 δ = 57.5, 59.0 bzw. 295.5. Die C-Atome 6 und 4 weisen im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Standard TMS) mit δ = 62.8 bzw. 100.8 die kleinsten chemischen Verschiebungen auf, die bisher bei Phosphaalenen gemessen wurden; dies deutet auf den hohen ylidischen Charakter der Gruppierung C4–P5–C6 hin. Die durch NMR-Tripelresonanzexperimente gesicherte Ringstruktur von **3** ist im Einklang mit dem Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)<sup>[5]</sup>.

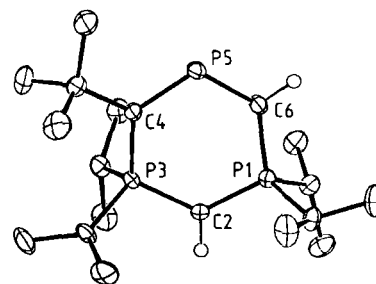


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–C2 168.8(2), C2–P3 169.7(2), P3–C4 175.8(2), C4–P5 170.9(2), P5–C6 170.0(2), C6–P1 171.5(2); P1C2P3 128.1(1), C2P3C4 111.9(1), P3C4C5 121.9(1), C4P5C6 113.7(1), P5C6P1 128.2(1), C6P1C2 109.4(1). Die Numerierung der Atome entspricht dem systematischen Namen von **3**.

Der sechsgliedrige Ring ist nahezu eben, die Abstände der Ringatome sind mit 170.2 ± 1.2 pm fast gleich. Eine Ausnahme bildet der Abstand P3–C4 mit 175.8 pm. Im

- [1] K. Kinoshita, S. Sato, M. Hayashi, K. Harada, M. Suzuki, K. Nakatsu, *J. Antibiotics* **38** (1985) 525, zit. Lit.
- [2] M. Honda, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3857.
- [3] Siehe beispielsweise I. Paterson, M. M. Mansuri, *Tetrahedron* **41** (1985) 3569, dort S. 3575.
- [4] K. M. Sadhu, D. S. Matteson, G. D. Hurst, J. M. Kurosky, *Organometallics* **3** (1984) 804.
- [5] F. Dietl, J. Haunschild, A. Merz, *Tetrahedron* **41** (1985) 1193.
- [6] Die hohe asymmetrische Induktion basiert so gut wie ausschließlich auf der Chiralitätsübertragung vom α-Zentrum des Boronsäureesters **5** und nicht auf einer Induktion des chiralen Glykolteils, denn bei der Addition des **5** entsprechenden Crotylboronsäureesters an Benzaldehyd lag die asymmetrische Induktion bei <5% ee.
- [7] W. A. König, W. Francke, I. Benecke, *J. Chromatogr.* **239** (1982) 227.
- [8] Für die Addition anderer Pentenylmetall-Verbindungen an **6** vgl. Y. Yamamoto, K. Taniguchi, K. Maruyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1429; C. Santelli-Rouvier, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4371.
- [9] Die bei der Umsetzung von *rac*-**6** mit *rac*-Pentenylmetall-Verbindungen erzielten Selektivitäten [8] sind nicht auf die Umsetzung von enantiomerenreinem **6** mit *rac*-Pentenylmetall-Verbindungen übertragbar. Man beachte, daß bei der Umsetzung des enantiomerenreinen Aldehyds **6** ein chirales Pentenylmetall-Reagens zur Erzielung einer hohen Diastereoselektivität nötig ist.
- [10] S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1.
- [11] K. Ditrich, R. W. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 6325.
- [12] T. Fujisawa, T. Mori, K. Higuchi, T. Sato, *Chem. Lett.* **1983**, 1791.
- [13] Vgl. K. Hartke, O. Kunze, W. Hoederath, *Synthesis* **1985**, 960.
- [14] R. W. Hoffmann, W. Ladner, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1631.
- [15] Die niedrige Diastereoselektivität der Alkylierung zu **18a** ist nicht gravierend, da auch das Epimer **18b** – in nur drei Schritten – in das Zwischenprodukt **17** überführt werden konnte (88%). Eine Alkylierung (57% Ausbeute) mit >95% Stereoselektivität ist möglich, wenn man die 3,3-Dimethyl-2-butylden-Gruppe anstelle des Cyclopentyliden-Restes in **15** einsetzt.
- [16] P. D. Jeffrey, S. W. McCombie, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 587.
- [17] I. Inanaga, K. Hirata, H. Saeki, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 1989.
- [18] B. H. Lipshutz, D. F. Harvey, *Synth. Commun.* **12** (1982) 267.
- [19] M. Hayashi, M. Ohno, K. Kinoshita, S. Sato, M. Suzuki, K. Harada, *J. Antibiotics* **34** (1981) 346.
- [20] J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, K. K. Mathew, *J. Chem. Soc. (London)* **1959**, 112.

[\*] Prof. Dr. E. Fluck  
Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft  
Varrentrappstraße 40/42, D-6000 Frankfurt am Main 90  
Prof. Dr. G. Becker, Dipl.-Chem. B. Neumüller, Dipl.-Chem. R. Knebl,  
Dr. G. Heckmann, Dr. H. Riffel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80