

niedrigeren Temperaturen die Enantioselektivität nicht (bei  $-78^{\circ}\text{C}$  betrug der *ee*-Wert ebenfalls 65 %). Mit einem höheren Anteil an polymerem Auxiliär (20 Mol-%) konnte die Ausbeute auf 90 % und die Enantioselektivität auf 70 % *ee* gesteigert werden.

Insgesamt liefert die Suspensions-Copolymerisation von einem bis-Styrylmonomer **4** mit Styrol ein an den Vernetzungsstellen funktionalisiertes Polymer **5**, dessen Beladung durch das Monomerenverhältnis einstellbar ist. **5** vermittelt effizient die reduktive Alkylierung von aromatischen Aldehyden sowie die Cyclopropanierung von Zimtalkohol.

### Experimentelles

**Copolymerisation:** In einen 200-mL-Morton-Kolben wurden 100 ml Wasser und 6.0 g Gummiarabicum gegeben und unter Stickstoff bei  $75^{\circ}\text{C}$  für 30 min heftig mit einem Metallrotor gerührt, so daß eine homogene Mischung erhalten wurde. Chlorbenzol, Styrol, **4** und Benzoylperoxid (10 g, 9 g, 1 g bzw. 0.15 g) wurden hinzugefügt und das Gemisch so gerührt, daß sich eine Suspension sehr kleiner organischer Tröpfchen bildete ( $600\text{ Umin}^{-1}$ ). Nach 30 min wurde ein Stabilisator ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.1 g) zugefügt, um eine Aggregation der Polymerperlen zu verhindern. Nach weiteren 2 h wurde die Rührgeschwindigkeit stark vermindert ( $130\text{ Umin}^{-1}$ ), um eine Beschädigung der Perlen zu vermeiden, und bei  $75^{\circ}\text{C}$  wurde für weitere 16 h gerührt. Die Polymerisation wurde durch Zufügen von 1 M HCl abgebrochen, das Gemisch mit THF gewaschen und das Polymer durch Filtration isoliert. Dabei wurden etwa 75 % des Materials erhalten, 25 % waren nicht isolierbar. Dafür hatten 85 % der abfiltrierten Perlen einen Durchmesser zwischen 70 und  $250\text{ }\mu\text{m}$ , ein für Festphasenreagentien geeignetes Maß (im Vergleich mit käuflichen Harzen). Mit der gleichen Methode konnte der Teilchendurchmesser weiter verkleinert werden, indem das Verhältnis von wäßriger zu organischer Phase vergrößert und die Rührgeschwindigkeit erhöht wurde, was nur marginale Auswirkungen auf Teilchenform und Ausbeute hatte. Dies ist ein großer Vorteil, wenn man bedenkt, daß die Geschwindigkeiten derartiger Reaktionen häufig von der Diffusion der Edukte abhängen (in kleineren Perlen steigt daher die Reaktionsgeschwindigkeit).

**Repräsentative Vorschrift für die reduktive Alkylierung von Aldehyden:** Zu **5** (in Toluol gequollen) wurde  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  (1.2 Äquiv.) gegeben und das Gemisch wurde für 30 min am Rückfluß erhitzt, danach auf  $-70^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und langsam mit  $\text{ZnEt}_2$  (1 M in Hexan, 1.2 Äquiv.) versetzt. An dieser Stelle zeigte eine orange (nicht eine gelbe) Färbung die Aktivierung des Katalysators an. Ohne diesen Farbumschlag erhielt man oftmals unbefriedigende Ausbeuten. Benzaldehyd wurde zugegeben und der Ansatz bei  $-70^{\circ}\text{C}$  für weitere 5–24 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1 M HCl unterbrochen, das Polymer durch Filtration abgetrennt und der Alkohol nach Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel durch Flash-Chromatografie (Kieselgel, EtOAc:Hexan 1:3) gereinigt.

**Cyclopropanierung von Zimtalkohol:** Zu **5** (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gequollen) wurden bei  $-70^{\circ}\text{C}$   $\text{ZnEt}_2$  (1 M in Hexan, 2 Äquiv.) und  $\text{CH}_2\text{I}_2$  (3 Äquiv.) gegeben und der Ansatz 1 h gerührt. Nach Zugabe von Zimtalkohol wurde im Verlauf von 24 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1 M NaOH abgebrochen, das Polymer durch Filtration entfernt und der Alkohol nach Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel durch Flash-Chromatografie (Kieselgel, EtOAc:Hexan 1:4) gereinigt.

Eingegangen am 25. August 1997 [Z10847]

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse • Lewis-Säuren • Polymere • Sulfonamide • Vernetzung

[1] R. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2149.

[2] Neuere Übersichten über organische Festphasenreaktionen: a) P. Hermkens, H. Ottenheim, D. Rees, *Tetrahedron* **1997**, 53, 5643–5678; b) *ibid.* **1996**, 52, 4527–4554.

- [3] a) J. Parlow, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1395–1396; b) P. Wipf, S. Venkatraman, *ibid.* **1996**, 37, 4659–4662; c) A. Guyot, P. Hodge, D. Sherrington, H. Wiedeker, *Reactive Polymers*, **1991**, 16, 233–259.
- [4] a) S. Itsuno, K. Kamahori, K. Watanabe, T. Koizumi, K. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 523–526; b) M. Zupan, D. Dolenc, *Tetrahedron* **1991**, 47, 5025–5028; c) M. Zupan, N. Segatin, *Synth. Commun.* **1991**, 21, 597–609; d) Neuere Übersicht: S. Schlick, E. Bortel, K. Dyrek, *Acta Polym.* **1996**, 47, 1–15.
- [5] J. S. Fruechtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 19–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 17–42.
- [6] a) H. Han, M. Wolfe, S. Brenner, K. Janda, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, 92, 6419–6423; b) R. Quarrell, T. Claridge, G. Weaver, G. Lowe, *Molecular Diversity* **1996**, 1, 223–232; c) B. Zhao, G. Panigrahi, P. Sadowski, J. Krepinsky, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3093–3096; d) J. W. Labadie, T. L. Deegan, O. W. Gooding, K. Heisler, W. S. Newcomb, J. A. Porco, Jr., T. H. Tran, P. van Eikeren, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1996**, 75, 389–390.
- [7] a) S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Ito, T. Maruyama, S. Nakahama, J. Frechet, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 304–310; b) G. Liu, J. Ellman, *ibid.* **1995**, 60, 7712–7713.
- [8] a) B. De, B. Lohray, S. Sivaram, P. Dhal, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 9, 2105–2108; b) F. Minutolo, D. Pini, P. Salvadori, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 17, 3375–3378.
- [9] J. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1581–1590.
- [10] a) M. Yoshioka, T. Kawakita, M. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 13, 1657–1660; b) H. Takahashi, *ibid.* **1989**, 50, 7095–7098.
- [11] Trennung chiraler Gemische: T. Whitney, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4214–4216.
- [12] H. Kamogawa, A. Kanzawa, M. Kadoya, T. Naito, M. Nanasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 762–765.
- [13] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley, New York, **1981**.
- [14] a) H. Takahashi, M. Yoshioka, M. Ohno, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 18, 2575–2578; b) Lewis-Säure-katalysierte Cyclopropanierungen: A. Charette, C. Brochu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11367–11368.
- [15] Die Enantioselektivitäten können durch den Ersatz von Phenyl durch Nitrophenyl in **6** noch erhöht werden, siehe: S. Denmark, B. Christenson, S. O'Connor, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2219–2222.
- [16] S. Denmark, B. Christenson, D. Coe, S. O'Connor, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2215–2218.

## Der Einfluß von externen chiralen Liganden auf die asymmetrische Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion\*\*

Masashi Mizuno, Kunihiko Fujii und Kiyoshi Tomioka\*

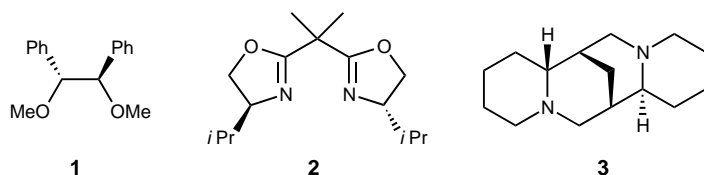
Im letzten Jahrzehnt gab es bemerkenswerte Aktivitäten auf dem Gebiet der asymmetrischen Horner-Wadsworth-Emmons(HWE)-Reaktion prochiraler Ketone zur Synthese von chiralen Olefinen.<sup>[1]</sup> Es wurde gezeigt, daß die asymmetrische HWE-Reaktion der Anionen chiraler Phosphorane,<sup>[2]</sup> Phosphanoxide,<sup>[3]</sup> Phosphonamide,<sup>[4]</sup> Phosphonamidate<sup>[5]</sup> und Phosphonate<sup>[6]</sup> zu chiralen Olefinen führt. Die Carbonsäure-derivate mit chiralen Alkohol-<sup>[7]</sup> oder Amingruppen<sup>[8]</sup> führten ebenfalls zu den chiralen Carbonyl-olefinierungsprodukten.

[\*] Prof. Dr. K. Tomioka, M. Mizuno, K. Fujii  
Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University  
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-01 (Japan)  
Telefax: Int. +75/753-4604  
E-mail: tomioka@pharm.kyoto-u.ac.jp

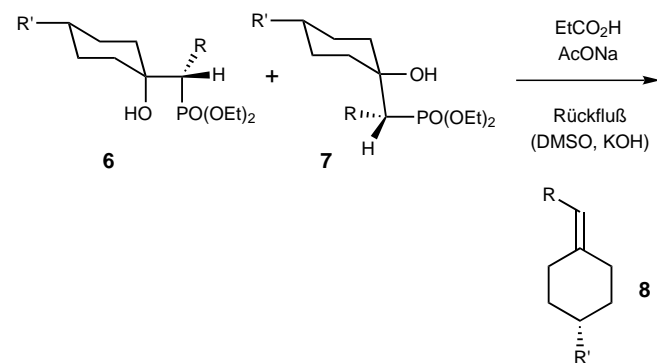
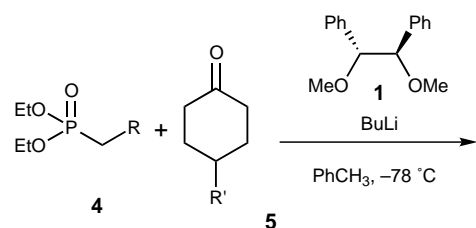
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Japan Society for Promotion of Science (JSPS; RFTF-96P00302), vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur sowie von der japanischen Wissenschafts- und Technologieagentur gefördert.

Trotz des eindrucksvollen Fortschritts auf dem Gebiet der asymmetrischen Reaktionen mit internen chiralen Auxiliaren wurden den von externen chiralen Liganden gesteuerten HWE- oder Wittig-Reaktionen bisher vergleichsweise wenig Anstrengungen gewidmet.<sup>[9, 10]</sup> Wir berichten im folgenden über unseren Ansatz, bei dem zunächst ein achirales Lithiumphosphonat kontrolliert durch einen externen chiralen Liganden an ein Keton addiert wird und anschließend der entstandene chirale Alkohol stereoselektiv olefiniert wird.<sup>[11]</sup>

Auf der Grundlage unserer vorangegangenen Untersuchungen asymmetrischer Reaktionen von Lithiumcarbonucleophilen<sup>[12]</sup> haben wir die chiralen Verbindungen **1–3** und

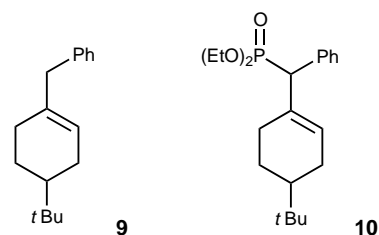


Diethylbenzylphosphonat **4**<sup>[13]</sup> als chirale Liganden bzw. als Nucleophil gewählt. Die Reaktion von lithiiertem Diethylbenzylphosphonat **4** ( $R = \text{Ph}$ , 1.2 Äquiv.) mit 4-*tert*-Butylcy-



clohexanon **5** ( $R' = t\text{Bu}$ ) in Gegenwart von **1** (1.4 Äquiv.) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  0.5 h lieferte ein trennbares Gemisch der Diastereomere (*S*)-*cis*-Alkohol **6** und (*R*)-*trans*-Alkohol **7** ( $R = \text{Ph}$ ,  $R' = t\text{Bu}$ )<sup>[14]</sup> mit 82 bzw. 12% *ee* und in 89 bzw. 5% Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 1).<sup>[15]</sup> Der chirale Ligand **1** wurde quantitativ zurückgewonnen.

Der erste Versuch zur Olefinierung von **6** ( $R = \text{Ph}$ ,  $R' = t\text{Bu}$ ) bei  $100^\circ\text{C}$  und 20 h in  $\text{AcOH}$ <sup>[4, 16]</sup> lieferte ein nicht trennbares Gemisch aus dem Olefin **8** ( $R = \text{Ph}$ ,  $R' = t\text{Bu}$ ) und dem isomerisierten Olefin **9** im Verhältnis 92:8 in 73% Ausbeute sowie **6** (9%). Um die Bildung von **9** zurückzudrängen und den Umsatz von **6** zu erhöhen, wurde **6** unter Rückfluß in  $\text{AcOH}$  in Gegenwart von 4 Äquiv.  $\text{NaOAc}$  2.5 h erhitzt, was zu **8** in 79% Ausbeute und dehydriertem **10** in 14% Ausbeute führte; **9** entstand unter diesen Bedingungen nicht. Mit der weniger aciden Propionsäure statt Essigsäure in Gegenwart von  $\text{NaOAc}$  wurde unter Rückfluß nach 0.5 h als einziges isolierbares Produkt **8** in 85% Ausbeute erhalten. Im Falle der säureempfindlichen Verbindungen **6** und **8** (z. B. Allylidencyclohexan) wurde **8** unter basischen Reaktionsbedingungen ( $\text{KOH}$  in  $\text{DMSO}$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 0.5 h) in ähnlicher Ausbeute isoliert.<sup>[3]</sup>



Erhitzen von **6** (82% *ee*,  $R = \text{Ph}$ ,  $R' = t\text{Bu}$ ) in Propionsäure/ $\text{NaOAc}$  lieferte glatt (+)-(*S*)-Benzyliden-4-*tert*-butylcyclohexan **8** ( $R = \text{Ph}$ ,  $R' = t\text{Bu}$ ) mit 84% *ee*, wobei die Enantiomerenreinheit von **6** nicht abnahm (Tabelle 1, Nr. 1). Analog wurde ausgehend von **7** (12% *ee*,  $R = \text{Ph}$ ,  $R' = t\text{Bu}$ ) (+)-(*S*)-**8** mit 12% *ee* und in 76% Ausbeute erhalten, ebenfalls ohne Abnahme der Enantiomerenreinheit von **7**. Die absolute Konfiguration von **8** ( $R = \text{Ph}$ ,  $R' = t\text{Bu}$ ) wurde durch Vergleich der spezifischen Rotation zu *S* ermittelt.<sup>[4b]</sup> Da die Olefinierung mit *syn*-Orientierung abläuft,<sup>[1]</sup> sind die absoluten Konfigurationen von **6** und **7** ( $R = \text{Ph}$ ,  $R' = t\text{Bu}$ ) wie angegeben *S* und *R*. Unter den gleichen Bedingungen für die

Tabelle 1. Asymmetrische Addition von Phosphonaten an 4-substituierte Cyclohexanone.

Nr.	R	R'	<b>6</b> <sup>[a]</sup>		<b>7</b> <sup>[a]</sup>		<b>8</b> <sup>[b]</sup>		Konfig.
			Ausb. [%]	<i>ee</i> [%]	Ausb. [%]	<i>ee</i> [%]	Ausb. [%]	<i>ee</i> [%]	
1	Ph	<i>t</i> Bu	89	82	5	12	85	84	<i>S</i>
2	Ph	Me	92	71	7	0	84	70	<i>S</i>
3	Ph	Ph	94	64	4	51	80		
4	Vinyl	<i>t</i> Bu	91	54	Spuren	–	83 <sup>[c]</sup>	51	<i>S</i>
5	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>t</i> Bu	94	64	2	n.b.	84 <sup>[c]</sup>		
6	1-Naphthyl	<i>t</i> Bu	74	64	2	18	82 <sup>[c]</sup>		
7	2-Naphthyl	<i>t</i> Bu	99	90 <sup>[d]</sup>	Spuren	–	84 <sup>[c]</sup>		

[a] Die *ee*-Werte wurden durch HPLC mit einer chiralen stationären Phase (Daicel Chiracel OD-H) ermittelt. n.b. = nicht bestimmt. [b] Das Hauptdiastereomer **6** wurde zu **8** umgesetzt. Die absolute Konfiguration und der *ee*-Wert wurden über die spezifische Rotation von **8** ( $R = \text{Ph}$ ,  $R' = \text{Me}$ )<sup>[4b]</sup> ( $R = \text{Ph}$ ,  $R' = t\text{Bu}$ )<sup>[4b]</sup> und ( $R = \text{Vinyl}$ ,  $R' = t\text{Bu}$ )<sup>[20]</sup> bestimmt. Die Konfiguration wurde über die Analogie zu anderen Olefinen zugeordnet. [c] Olefinierung mit  $\text{DMSO}/\text{KOH}$  bei  $50^\circ\text{C}$ . [d] Die Addition wurde bei  $-100^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Addition gaben die Liganden **2**<sup>[17]</sup> und **3**<sup>[18]</sup> allerdings (*R*)- und (*S*)-**6** (*R* = Ph, *R'* = *t*Bu) mit nur 15 bzw. 17% *ee*.

Um die Enantioselektivität zu erhöhen, muß zur Bildung des Chelatkomplexes aus dem Lithiumphosphonat und **1** auf 0°C erwärmt werden, bevor **5** zugegeben wird. Ohne Erwärmung führte die Reaktion zu **6** (*R* = Ph, *R'* = *t*Bu) mit 79% *ee*.<sup>[19]</sup> Andere 4-substituierte Cyclohexanone **5** wurden in den entsprechenden *cis*-Alkohol **6** (*R* = Ph) und die Benzyliden-cyclohexane **8** (*R* = Ph) mit 64–84% *ee* umgewandelt (Tabelle 1, Nr. 1–3). Andere Diethylphosphonate **4** (*R* = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1-, 2-Naphthyl, Vinyl) gaben den entsprechenden Alkohol **6** und die Olefine **8** mit 51–90% *ee* (Nr. 4–7).

Die hier beschriebene Reaktion, die durch externe chirale Liganden kontrolliert wird, hat den Vorteil, daß umständliche Reaktionsschritte zur Synthese der Derivate chiraler Phosphonate wegfallen. Sie eröffnet damit möglicherweise einen Weg zur katalytischen asymmetrischen HWE-Reaktion.

### Experimentelles

Bei –78°C wurde eine Lösung von BuLi in Hexan (0.81 mL, 1.48 M, 1.2 mmol) zu einer Lösung von **1** (338 mg, 1.4 mmol) in Toluol (6.5 mL) gegeben. Diese Lösung wurde 0.5 h gerührt, und dann wurde tropfenweise in 5 min eine Lösung von **4** (274 mg, 1.2 mmol) in Toluol (2.0 mL) zugegeben. Die Lösung wurde erst 0.5 h bei –78°C und dann 0.5 h bei 0°C gerührt. Eine Lösung von 4-*tert*-Butylcyclohexanon **5** (*R'* = *t*Bu; 154 mg, 1.0 mmol) in Toluol (2.0 mL) wurde bei –78°C in 5 min zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde dann 0.5 h bei –78°C gerührt, bevor sie mit gesättigter Kochsalzlösung (10 mL) abgebrochen wurde. Die wäßrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 × 10 mL) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen (20 mL) und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen wurden durch säulenchromatographische Reinigung (Silicagel; Hexan/Ethylacetat, 5/1, danach 1/1) (*S*)-**6** (*R* = Ph, *R'* = *t*Bu; 340 mg, 89%, 82% *ee*) und (*R*)-**7** (*R* = Ph, *R'* = *t*Bu; 18 mg, 5%, 12% *ee*) sowie **1** (337 mg, 90%) isoliert.

Eine Mischung aus (*S*)-**6** (*R* = Ph, *R'* = *t*Bu; 82% *ee*, 203 mg, 0.67 mmol) und Natriumacetat (220 mg, 2.5 mmol) in Propionsäure (1.0 mL) wurde 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Ethylacetat (10 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumdihydrogencarbonatlösung (10 mL) sowie mit gesättigter Kochsalzlösung (10 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen wurde durch säulenchromatographische Reinigung (Silicagel; Hexan) das Olefin (*S*)-**8** (156 mg, 85%) (*R* = Ph, *R'* = *t*Bu) mit 84% *ee* erhalten.

Eingegangen am 23. September 1997 [Z10962]

**Stichwörter:** Asymmetrische Synthesen • Carbanionen • Chirale Liganden • Lithium • Olefinierungen

- [1] a) L. Horner, *Pure Appl. Chem.* **1964**, 9, 225–244; b) W. S. Wadsworth, Jr., W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1733–1738; c) W. S. Wadsworth, Jr., *Organic Reactions*, Vol. 25, Wiley, New York, **1977**, S. 73–253; d) K. C. Nicolaou, M. W. Härter, J. L. Cunzner, A. Nadin, *Liebigs Ann.* **1997**, 1283–1301; e) E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, Kap. 14.
- [2] a) H. J. Bestmann, J. Lienert, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 751–752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 763–764; b) B. M. Trost, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5699–5700.
- [3] N. J. S. Harmat, S. Warren, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2743–2746.
- [4] S. Hanessian, S. Beaudoin, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7655–7658.
- [5] S. E. Denmark, C.-T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10674–10676.

- [6] a) T. Takahashi, M. Matsui, N. Maeno, T. Koizumi, *Heterocycles*, **1990**, 30, 353–357; b) K. Narasaka, E. Hidai, Y. Hayashi, J.-L. Gras, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 102–104; c) K. Tanaka, Y. Ohta, K. Fuji, Taga, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4071–4074.
- [7] a) I. Tömösközi, G. Janszo, *Chem. Ind. (London)* **1962**, 2085–2086; b) H.-J. Gais, G. Schmiedl, W. A. Ball, J. Bund, G. Hellmann, I. Erdelmeier, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1773–1774; c) H. Rehwinkel, J. Skupsch, H. Vorbrüggen, *ibid.* **1988**, 29, 1775–1776; d) N. Kann, T. Rein, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3802–3804; e) T. Furuta, M. Iwamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2167–2168; f) T. Mandai, Y. Kaihara, J. Tsuji, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5847–5849.
- [8] A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1077–1080.
- [9] F. Toda, H. Akai, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3446–3447.
- [10] T. Kumamoto, K. Koga, *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, 45, 753–755.
- [11] K. Tomioka, *Synthesis* **1990**, 541–549.
- [12] H. Fujieda, M. Kanai, T. Kambara, A. Iida, K. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2060–2061.
- [13] Die in dieser Arbeit eingesetzten Phosphonate wurden über die Arbuzov-Reaktion hergestellt.
- [14] Es gibt viele Beispiele für den äquatorialen Angriff von Phosphonat-Ionen.<sup>[4, 5]</sup> Die Signale der Benzyl-Methylprotonen von **6** und **7** liegen mit  $\delta = 3.09$  bzw. 3.50 im gleichen Bereich wie die Literaturwerte.<sup>[4, 5]</sup> Siehe hierzu auch: J. E. Anderson, *J. Chem. Soc. Perkin 2* **1974**, 10–13.
- [15] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.
- [16] Unter den optimierten neutralen Bedingungen von Denmark<sup>[5a]</sup> reagieren **6** und **7** zu den Ausgangsalkoholen und nicht zu **8**.
- [17] A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339–345.
- [18] P. Beak, A. Basu, D. J. Gallagher, Y. S. Park, S. Thayumanavan, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 552–560.
- [19] Wiederholte Versuche ohne Erwärmung auf 0°C ergaben ebenfalls leicht verringerte *ee*-Werte.
- [20] M. Duraisamy, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3252–3264.

## Oxidative Spaltung von Chlorbrenzkatechinen mit molekularem Sauerstoff unter Katalyse durch Nicht-Häm-Eisen(III)-Komplexe und deren Bedeutung als Chlorbrenzkatechin-Dioxygenase-Modellverbindungen\*\*

Takuzo Funabiki,\* Tamio Yamazaki, Atsushi Fukui, Tsunehiro Tanaka und Satoshi Yoshida

Zahlreiche halogenierte aromatische Verbindungen, die sowohl durch chemische als auch durch biologische Oxygenierung nur schwer abbaubar sind, werden in die Umwelt freigesetzt. Vor kurzem wurden Nicht-Häm-Eisenenzyme (Chlorbrenzkatechin-Dioxygenasen, CCD) isoliert, die Mono- und Polyhalogenbrenzkatechine abbauen.<sup>[1–5]</sup> Dies läßt es möglich erscheinen, Nicht-Häm-Eisenkomplexe zu entwickeln, die in ähnlicher Weise wie die Chlorbrenzkatechin-Dioxygenasen halogenierte Arene zersetzen. Wir beschreiben hier die erste oxidative Spaltung von 3- und 4-Chlorbrenzkatechinen mit molekularem Sauerstoff und einem Nicht-Häm-

[\*] Prof. Dr. T. Funabiki, T. Yamazaki, A. Fukui, T. Tanaka, S. Yoshida  
Department of Molecular Engineering  
Graduate School of Engineering  
Kyoto University, Kyoto 606-8501 (Japan)  
Telefax: Int. +75/753-5925  
E-mail: funabiki@scl.kyoto-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Nr. 07455322, 07305062, 0215239 und 0216238) gefördert. Wir danken M. Kodera, Doshisha University, für die Messung der FAB-Massenspektren.