

Umfang und Nutzen der hier beschriebenen Techniken auf andere Katalysatorsysteme zur Olefinpolymerisation auszuweiten.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Festphasensynthese des Diketons **3**. Zu einer gekühlten Lösung (0 °C) des 1,2-Diimins **1** (0.50 g, 1.49 mmol) in 15 mL wasserfreiem THF wurde unter Stickstoff LDA (1.09 mL, 1.49 mmol, 1.5 M in THF) zugegeben. Nach 2 h Röhren bei 0 °C wurde Brommethylpolystyrol (1.06 g, 0.75 mmol) zugegeben und die entstandene Suspension weitere 3 h bei 0 °C und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Harz wurde abfiltriert, mit THF (2 × 10 mL), H₂O (2 × 20 mL) und CH₂Cl₂ (2 × 20 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet; es wurden 1.60 g 1,2-Diimin-Harz **2** erhalten. Der Belegungsgrad dieses Harzes wurde basierend auf der Stickstoffanalyse (1.21% N) zu 0.40 mmol g⁻¹ berechnet. Das FT-IR-Spektrum eines einzelnen Harzkügelchens enthielt eine starke Absorptionsbande bei 1635 cm⁻¹ (C=N). Eine Suspension aus dem 1,2-Diimin-Harz **2** (0.25 g, 0.09 mmol) und Oxalsäure (42 mg, 0.47 mmol) in 10 mL THF/H₂O (5/1, v/v) wurde unter Röhren 12 h auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Harz abfiltriert, mit DMF (2 × 10 mL), H₂O (2 × 10 mL) und THF (2 × 10 mL) gewaschen. Das Diketon-Harz **3** wurde in einer Ausbeute von 0.15 g isoliert. Das FT-IR-Spektrum eines einzelnen Harzkügelchens enthielt bei 1712 cm⁻¹ (C=O) eine starke Absorptionsbande.

Allgemeine Vorschrift für die Festphasensynthese des 1,2-Diimin-Harzes **4** und der entsprechenden Ni^{II}- und Pd^{II}-Komplexe. Die Reaktionen wurden in Glaskrüppchen in einem Parallelreaktor mit 48 Kammern durchgeführt. Zu einer Suspension des Diketon-Harzes **2** (0.10 g, 0.08 mmol) in 8 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ wurde das entsprechende Aminoaromat (2.40 mmol) und TiCl₄ (1.20 mL, 1.20 mmol, 1.0 M in CH₂Cl₂) unter Stickstoff gegeben. Die Suspensionen wurden 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt; danach wurden die Harzkügelchen abfiltriert und ausgiebig mit CH₂Cl₂ (3 × 10 mL), NaOCH₃ in THF/MeOH (3 × 10 mL) sowie THF (3 × 10 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden die gewünschten Diimin-Harze **4** erhalten. Die verschiedenen Harze wurden auf die Vertiefungen eines Reaktionsblocks verteilt und in die Ni^{II}- und Pd^{II}-Komplexe **5** bzw. **6** überführt. Dazu wurde [(dme)NiBr₂] (30 mg, 0.10 mmol) bzw. [(cod)PdMeCl] (27 mg, 0.10 mmol) in 10 mL CH₂Cl₂ zugegeben und der Reaktionsblock 12 h geschüttelt. Die Harze wurden mit CH₂Cl₂ (4 × 10 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet; es entstanden die gewünschten harzgebundenen Komplexe. Der Belegungsgrad dieser Harze wurde basierend auf Ni- und Pd-Analysen zu etwa 0.30 mmol g⁻¹ bestimmt.

Eingegangen am 22. Juni 1998 [Z12025]

Stichwörter: Festphasensynthesen • Heterogene Katalyse • Kombinatorische Chemie • Polymere

- [1] a) N. K. Terrett, M. Gardner, D. W. Gordon, R. J. Kobylecki, J. Steele, *Tetrahedron* **1995**, *30*, 8135–8173; b) E. M. Gordon, M. A. Gallop, D. V. Patel, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 144–154.
- [2] a) X.-D. Xiang, X. S. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, *268*, 1738–1740; b) G. Briceño, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, S.-W. Chen, *Science* **1995**, *270*, 273–275; c) K. Burgess, D. Moye-Sherman, A. M. Porte in *Molecular Diversity Combinatorial Chemistry: Library Drug Discovery* (Hrsg.: I. M. Irwin, K. D. Janda), American Chemical Society, Washington, DC, **1996**, S. 128–136; d) K. Burgess, A. M. Porte, *Adv. Catal. Processes* **1997**, *2*, 69–82; e) E. Danielson, J. H. Golden, E. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, *389*, 944–948; f) H. W. Weinberg, B. Jandeleit, K. Self, H. Turner, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 104–110.
- [3] a) K. Burgess, H.-J. Lim, A. M. Porte, G. A. Sulikowski, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 192–194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 220–222; b) K. D. Shimuzu, B. M. Cole, C. A. Krueger, K. W. Kuntz, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1784–1785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1700–1702; c) S. R. Gilbertson,

- X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6475–6478; d) G. Lui, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7712–7713; e) M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4901–4902; f) M. B. Francis, N. S. Finney, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8983–8984.
- [4] N. Kashiwa, J. Imuta, *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, *1*, 125–142.
- [5] a) L. Sun, A. Shariati, J. C. Hsu, D. W. Bacon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *89*, 81–89; b) L. Sun, C. C. Hsu, D. W. Bacon, *J. Polym. Sci. Part A* **1994**, *32*, 2127–2134.
- [6] S. B. Roscoe, J. M. Fréchet, J. F. Walzer, A. J. Dias, *Science* **1998**, *280*, 270–273.
- [7] a) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436–2488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288–2337; b) J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 19–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 17–42; c) L. A. Thompson, J. Ellman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 555–600; d) P. H. H. Hermkens, H. C. J. Ottenheijm, D. Rees, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4527–4554; e) S. J. Shuttleworth, S. M. Allin, P. K. Sharma, *Synthesis* **1997**, *1217*–1239.
- [8] a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6415; b) C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005–2007; c) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049–4050; d) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberly, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849–850.
- [9] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267–268.
- [10] W. H. Weinberg, E. McFarland, I. Goldwasser, T. Bousie, H. Turner, J. A. M. van Beek, V. Murphy, T. Powers (Symyx Technologies), WO-A-98/03521, **1998**.
- [11] N. DeKimpe, L. D'Hondt, E. Stanoeva, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3879–3882.
- [12] a) D. Maclean, J. R. Schullek, M. M. Murphy, Z. J. Ni, E. M. Gordon, M. A. Gallop, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 2805–2810; b) Z. J. Ni, D. Maclean, C. P. Holmes, B. Ruhland, M. M. Murphy, J. W. Jacobs, E. M. Gordon, M. A. Gallop, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1601–1608.
- [13] Übersicht über Kodierungsstrategien: A. W. Czarnik, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, *1*, 60–66, zit. Lit.
- [14] Die verwendete Methode gleicht einer bereits beschriebenen: P. Conti, D. Demont, J. Cals, H. Ottenheijm, D. Leysen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2915–2918.
- [15] Die markierten Katalysatoren wurden auch getrennt eingesetzt, um die relativen Aktivitätstrends bestimmen zu können.

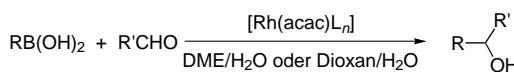
Rhodiumkatalysierte Addition von Organoboronsäuren an Aldehyde

Masaaki Sakai, Masato Ueda und Norio Miyaura*

Die Transmetallierung zwischen Organo-Hauptgruppenmetall-Reagentien und Übergangsmetallverbindungen ist im Hinblick auf eine Anwendung in der organischen Synthese von großer Bedeutung, da sie die Bildung neuer C-C-Bindungen zwischen verschiedenen metallorganischen Einheiten und Elektrophilen ermöglicht. Über die erfolgreiche Transmetallierung zwischen Bor- und Palladiumreagentien haben wir bereits bei der Kreuzkupplung von Organoborver-

[*] Prof. Dr. N. Miyaura, M. Sakai, M. Ueda
Division of Molecular Chemistry
Graduate School of Engineering
Hokkaido University
Sapporo 060-8628 (Japan)
Fax: (+81) 11-706-6561, 11-706-7882
E-mail: miyaura@org-mc.eng.hokudai.ac.jp

bindungen mit organischen Elektrophilen^[1] und über die Transmetallierung zwischen Bor- und Rhodiumreagentien haben wir bei der katalytischen 1,4-Addition von Aryl- oder 1-Alkenylboronsäuren an Enone^[2] berichtet. Eine analoge Addition von Organozinnverbindungen an Enone^[3] und Aldehyde^[4] wurde vor kurzem beschrieben. Hier berichten wir über unsere ersten Versuche, diese Reaktion auf die Addition von Aryl- und 1-Alkenylboronsäuren an Aldehyde in wässriger Lösung auszuweiten (Schema 1). Zwar wurde der



Schema 1. Rhodiumkatalysierte Addition von Organoboronsäuren an Aldehyde. R = Aryl, 1-Alkenyl; R' = Alkyl, Aryl.

Insertion von Carbonylgruppen in Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen keine große Aufmerksamkeit gewidmet, aber der Einsatz von Übergangsmetallen als Katalysatoren könnte die Addition von ansonsten inerten Organometallverbindungen,^[5] die asymmetrische Addition mit einem chiralen Phosphankomplex^[6] oder eine Reaktion in einem wässrigen System ermöglichen.

Die Kombination von $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (acac = Acetylacetonat) mit einem Phosphanliganden in einem wässrigen Lösungsmittel, Bedingungen, die bei der 1,4-Addition von Organoboronsäuren an Enone gute Ergebnisse erbrachten,^[2] erwies sich auch bei der Addition an Aldehyde (Tabelle 1) als wirksam. Die Reaktion fand statt, wenn Phosphankomplexe mit einem großen P-Rh-P-Winkel^[7a] eingesetzt wurden, welcher möglicherweise die Geschwindigkeit der Carbonylinsertion in die Rh-C-Bindung beeinflusst.^[7b-d] Einzähnige Phosphane und dppe waren dagegen völlig wirkungslose Liganden (Nr. 1–4), während die aus dppp, diop und dppf abgeleiteten Komplexe eine hohe katalytische Aktivität (Nr. 5, 7 und 8) aufwiesen. Mit dem Ligand dppb war die Ausbeute jedoch, trotz eines ähnlichen Bißwinkels unerwartet niedrig (Nr. 6). Die Reaktion verlief in wässrigem 1,2-Dimethoxyethan (DME), Dioxan und Propanol bei Tempera-

Tabelle 1. Der Einfluß des Liganden und des Lösungsmittels bei der Addition von Phenylboronsäure an 4-Methoxybenzaldehyd in Gegenwart von $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$.^[a]

| Nr. | Ligand | Lösungsmittel | Ausb. [%] ^[b] |
|-----|---------------------|-------------------------|--------------------------|
| 1 | 3Ph ₃ P | DME/H ₂ O | 0 |
| 2 | 3Ph ₃ As | DME/H ₂ O | <1 |
| 3 | 3Cy ₃ P | DME/H ₂ O | 5 |
| 4 | dppe ^[c] | DME/H ₂ O | 0 |
| 5 | dppp ^[d] | DME/H ₂ O | 82 (79) |
| 6 | dppb ^[e] | DME/H ₂ O | 17 |
| 7 | diop ^[f] | DME/H ₂ O | 66 |
| 8 | dppf ^[g] | DME/H ₂ O | 99 (83) |
| 9 | dppf ^[g] | Dioxan/H ₂ O | 72 |
| 10 | dppf ^[g] | nPrOH/H ₂ O | 84 |

[a] Eine Mischung aus 4-MeOC₆H₄CHO (1 mmol), PhB(OH)₂ (2 mmol) und $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ /Ligand (3 Mol-%) wurde 16 h bei 80 °C in Lösungsmittel/H₂O (1/1, 6 mL) gerührt. [b] Auf dem Aldehyd basierende GC-Ausbeuten, Ausbeuten der isolierten Produkte in Klammern. [c] 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan. [d] 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan. [e] 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan. [f] 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphanyl)butan. [g] 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen.

turen oberhalb von 80 °C (Nr. 9 und 10) glatt, war aber sehr langsam, wenn kein Wasser zugegen war oder die Temperatur unter 80 °C lag.

Repräsentative Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Reaktion ist, sowohl hinsichtlich der Aldehyd- als auch der Arylboronsäure-Komponente, empfindlich gegenüber elektronischen Einflüssen, was darauf schließen läßt, daß der Mechanismus über den nucleophilen Angriff der

Tabelle 2. Addition von Arylboronsäuren an Aldehyde.^[a]

| Nr. | ArB(OH) ₂ | Aldehyd | Ausb. [%] ^[b] |
|-----|--|---|--------------------------|
| 1 | PhB(OH) ₂ | PhCHO | 92 |
| 2 | PhB(OH) ₂ | 4-CF ₃ C ₆ H ₄ CHO | 97 |
| 3 | PhB(OH) ₂ | 4-NCC ₆ H ₄ CHO | 97 |
| 4 | PhB(OH) ₂ | 4-MeCOC ₆ H ₄ CHO | 93 |
| 5 | PhB(OH) ₂ | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ CHO | <1 ^[c] |
| 6 | PhB(OH) ₂ | 4-BrC ₆ H ₄ CHO | 88 |
| 7 | PhB(OH) ₂ | 4-MeC ₆ H ₄ CHO | 48 (76) ^[d] |
| 8 | 4-MeOC ₆ H ₄ B(OH) ₂ | 4-NCC ₆ H ₄ CHO | 84 |
| 9 | 4-MeC ₆ H ₄ B(OH) ₂ | 4-NCC ₆ H ₄ CHO | 99 |
| 10 | 4-FC ₆ H ₄ B(OH) ₂ | 4-NCC ₆ H ₄ CHO | 52 |
| 11 | 4-MeCOC ₆ H ₄ B(OH) ₂ | 4-NCC ₆ H ₄ CHO | <1 ^[c] |
| 12 | 2-MeC ₆ H ₄ B(OH) ₂ | 4-MeOC ₆ H ₄ CHO | 80 (86) ^[d] |
| 13 | 2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ B(OH) ₂ | 4-MeOC ₆ H ₄ CHO | 31 (43) ^[d] |
| 14 | PhB(OH) ₂ | 2-Furanal | 78 |
| 15 | PhB(OH) ₂ | 1-Naphthaldehyd | 91 |
| 16 | PhB(OH) ₂ | C ₅ H ₁₁ CHO | 69 |
| 17 | PhB(OH) ₂ | C ₆ H ₁₁ CHO | 45 (95) ^[d] |
| 18 | (E)-C ₄ H ₉ CH=CHB(OH) ₂ | 4-NCC ₆ H ₄ CHO | 76 |

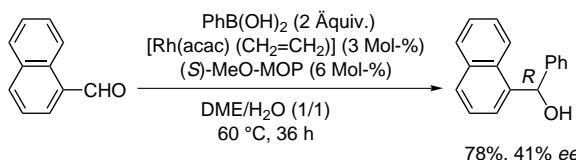
[a] Eine Lösung von ArB(OH)₂ (2 mmol), Aldehyd (1 mmol), $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (3 Mol-%) und dppf (3 Mol-%) in DME/H₂O (1/1, 6 mL) wurde, falls nicht anders angegeben, 16 h bei 80 °C gerührt. [b] Ausbeuten nach der chromatographischen Reinigung (Silicagel) der Produkte. [c] Der Aldehyd wurde unverändert wiedergewonnen. [d] 16 h bei 95 °C in Dioxan/H₂O (1/1, 6 mL).

Arylgruppe an der Carbonylgruppe verläuft. Daher ging die Reaktion in Gegenwart einer elektronenziehenden Gruppe bei aromatischen Aldehyden (Nr. 1–7) und einer Donorgruppe bei Arylboronsäuren (Nr. 8–11) leichter vonstatten. Dagegen verliefen die Addition an elektronenreiche Aldehyde (Nr. 7) und die Arylierung mit elektronenarmen Arylboronsäuren (Nr. 10 und 11) bei 80 °C langsam. Die einzige Ausnahme war 4-Nitrobenzaldehyd, das nicht umgesetzt wurde (Nr. 5).

Die Reaktion ist für Aldehyde spezifisch. Aromatische Ketone, Ester, Nitrile und Halogenide (Cl, Br) reagierten nicht. Ein sterisch anspruchsvoller Substituent am Boratom verlangsamt die Reaktion (Nr. 13), während die Reaktionen der *ortho*-monosubstituierten Arylboronsäuren bei 80 °C glatt verliefen (Nr. 12). Die Additionen an aliphatische Aldehyde wie Hexanal und Cyclohexancarbaldehyd verliefen bei 80 °C sehr langsam, da diese Aldehyde weniger elektrophil sind als die aromatischen; dagegen lieferte die Reaktion bei 95 °C in Dioxan/H₂O die entsprechenden tertiären Alkohole in hohen Ausbeuten (Nr. 16 und 17). (E)-1-Hexenylboronsäure wurde ebenfalls katalytisch umgesetzt, wobei seine Konfiguration im Produkt erhalten blieb (Nr. 18).

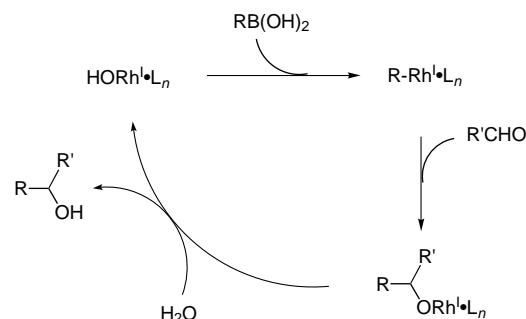
Die glatt verlaufende Addition von Arylboronsäuren an Aldehyde ermutigte uns, die asymmetrische Variante dieser Reaktion zu untersuchen (Schema 2). Der einzähnige Ligand

(S)-2-(Diphenylphosphanyl)-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl ((S)-MeO-MOP)^[8] führte zu einer mäßigen asymmetrischen Induktion: (R)-(+)-(1-Naphthyl)(phenyl)methanol wurde bevorzugt gebildet ($[\alpha]_D^{20} = +9.3$ ($c = 0.01$ in EtOH), 41 % ee); dagegen führten chirale zweizähnige Liganden wie diop und binap zur Bildung der racemischen Alkohole.



Schema 2. Asymmetrische Addition.

Die Reaktion verläuft möglicherweise über die Transmetallierung zwischen der Arylboronsäure und der RO-Rh-Spezies (RO = acac oder OH) zu einem Ar-Rh^I-Komplex und die Insertion des Aldehyds in die Ar-Rh-Bindung (Schema 3).^[4] Die Arylrhodium(I)-Komplexe sind instabil, so daß



Schema 3. Vorgeschlagener Katalysecyclus.

sie nicht in reiner Form isoliert werden können, aber die Annahme, daß sie bei verschiedenen Kupplungsreaktionen mit organischen Halogeniden^[9] und bei der Addition an Alkene und Alkine^[10] die entscheidenden Intermediate sind, erscheint plausibel. Jedoch tritt die Insertion von Aldehyden in die Kohlenstoff-Metall-Bindung, wenn man von Allylderivaten^[5, 11] absieht, bei Übergangsmetallen sehr selten auf.

Experimentelles

Vorschrift für die in Tabelle 1 und 2 aufgeführten Reaktionen: [Rh(acac)
(CO)₂] (8 mg, 0.03 mmol, 3 Mol-%), dppf (17 mg, 0.03 mmol, 3 Mol-%), PhB(OH)₂ (0.244 g, 2 mmol) und Naphthaldehyd (0.156 g, 1.0 mmol) wurden unter Stickstoff in DME (3 mL) und Wasser (3 mL) gelöst. Nach 16 h Rühren bei 80 °C wurde das Produkt mit Benzol extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Die anschließende chromatographische Aufarbeitung (Silicagel, Hexan/Ethylacetat, 20/1) gab (1-Naphthyl)(phenyl)methanol (0.213 g, 0.91 mmol, 91 %).

Asymmetrische Arylierung (Schema 2): [Rh(acac)(CH₂=CH₂)₂] (8 mg, 0.03 mmol, 3 Mol-%), (S)-MeO-MOP (28 mg, 0.06 mmol, 6 Mol-%), PhB(OH)₂ (0.243 g, 2 mmol) und Naphthaldehyd (0.156 g, 1.0 mmol) wurden unter Stickstoff in DME (3 mL) und Wasser (3 mL) gelöst. Die Lösung wurde 36 h bei 60 °C gerührt und dann aufgearbeitet. Die chromatographische Reinigung (Silicagel, Hexane/Ethylacetat, 10/1) gab den Alkohol (0.181 g, 0.77 mmol, 77 %). Die Enantiomerenreinheit (41 % ee) und die absolute Konfiguration (R) wurden durch HPLC (Daicel Chiracel OD-H, Hexan/2-Propanol, 4/1) und anhand des Drehwertes^[12] bestimmt.

Ein eingegangen am 22. Juni 1998 [Z12024]

Stichwörter: Aldehyde • Bor • Homogene Katalyse • Nucleophile Additionen • Rhodium

- [1] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [2] M. Sakai, H. Hayashi, N. Miyaura, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4229–4230; asymmetrische 1,4-Addition von Aryl- oder 1-Alkenylboronsäuren an Enone: Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, M. Sakai, N. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5579–5580.
- [3] S. Oi, M. Moro, S. Ono, Y. Inoue, *Chem. Lett.* **1998**, 83–84.
- [4] S. Oi, M. Moro, Y. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1621–1622.
- [5] H. Nakamura, H. Iwama, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6641–6647.
- [6] H. Nakamura, K. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4242–4243; J. M. Nuss, R. A. Rennels, *Chem. Lett.* **1993**, 197–200.
- [7] Die Größe der P-Rh-P-Winkel nimmt in der Reihe dppe < dpp < dppf zu: a) K. Angermund, W. Baumann, E. Dinjus, R. Fornika, H. Görts, M. Kessler, K. Krüger, W. Leitner, F. Lutz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 755–764; zur Wirkung auf die Hydroformylierung von Alkenen: b) C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney Jr., D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535–5543; c) M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3081–3089; zur Wirkung auf die Hydrierung von CO₂; d) R. Fornika, H. Görts, B. Seemann, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1479–1481.
- [8] Y. Uozumi, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9887–9888.
- [9] L. S. Hegedus, P. M. Kendall, S. M. Lo, J. R. Sheats, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5448–5452; M. F. Semmelhack, L. Ryono, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2967–2970.
- [10] M. Michman, M. Balog, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 395.
- [11] T. Kondo, H. Ono, N. Satake, T. Mitsudo, Y. Watanabe, *Organometallics*, **1995**, *14*, 1945.
- [12] O. Cervinka, V. Suchan, B. Masar, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1965**, *30*, 1693–1699.

Konjugate eines zweikernigen Zink(II)-Komplexes mit DNA-Oligomeren als sequenzselektive künstliche Ribonucleasen**

Shigeo Matsuda, Akira Ishikubo, Akinori Kuzuya, Morio Yashiro und Makoto Komiyama*

Die sequenzselektive Spaltung von RNA ist wegen ihrer potentiellen Anwendungen, sowohl in vivo als auch in vitro, von Interesse.^[1] Man hat künstliche Ribonucleasen hergestellt, indem katalytisch aktive Metallionen (meistens Lanthanoidionen) mit DNA-Oligomeren als sequenzerkennende

[*] Prof. Dr. M. Komiyama, S. Matsuda, A. Ishikubo, A. Kuzuya, Prof. Dr. M. Yashiro
Department of Chemistry and Biotechnology
Graduate School of Engineering, University of Tokyo
Hongo, Tokyo 113-8656 (Japan)
Fax: (+81) 3-5802-3340
E-mail: mkomiyama@chembio.t.u-tokyo.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.