

- (drei Blöcke). $R = 0.058$, $R_w = 0.070$ ($w = w' [1.0 - (\Delta F/6 \cdot \sigma F)^2]^2$, mit $w' =$ Chebychev-Polynom für F , mit drei Koeffizienten (16.3, -0.097 und 12.9)), $R_{int} = 0.045$, anisotrop verfeinert für die Nicht-H-Atome, H-Atome wurden mit C-H-Abstand 1.0 Å idealisiert berechnet und in die abschließende Strukturfaktorberechnung mit einbezogen, aber nicht verfeinert (Programme CRYSTALS und PLUTO). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1 EW (Großbritannien), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] MM2-Rechnungen ergaben eine Energiedifferenz der „sterischen Energie“ zwischen der Konformation des freien Liganden 3 und der im Tris-Ag⁺-Komplex 6 vorliegenden Konformation von ca. 57 kJ mol⁻¹ [auf HP9000 Modell 825S SRX; als Option des Molecular-Modelling-Programms MOLEK9000 (Version Februar 1991), P. Bischof, ISKA (Bensheim)].
- [10] J. C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 2264; b) B. Alpha, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1987.

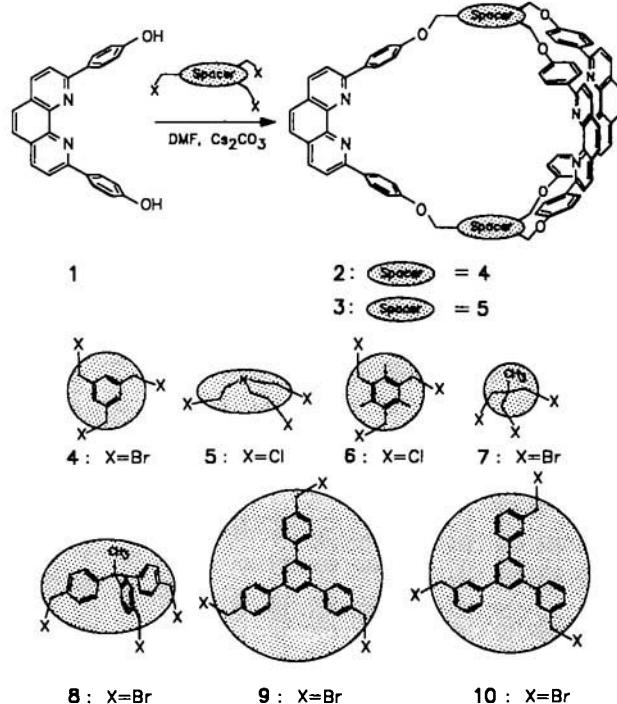
Endorezeptoren mit konvergenten Phenanthrolin-Einheiten: ein Hohlraum für sechs Gastmoleküle **

Von *Fritz Vögtle**, *Ingo Lüer*, *Vincenzo Balzani* und *Nicola Armaroli*

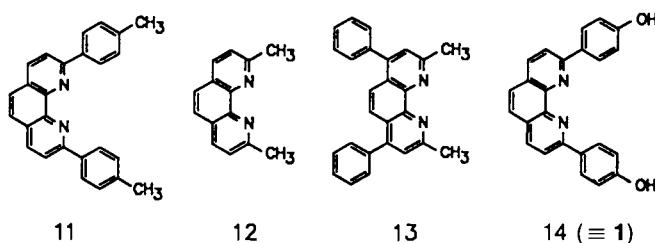
Durch käfigartige Verklammerung dreier 2,2'-Bipyridin-Einheiten wurden bisher Liganden erhalten, deren konformativ-einfache Flexibilität eine Verdrillung der Stickstoff-Donorzentren gegeneinander erlaubt^[1]. Die Verwendung von 1,10-Phenanthrolin anstelle von 2,2'-Bipyridin versprach eine Erhöhung der Präorganisation nach innen gerichteter Bindungsstellen in großen Hohlraum-molekülen, wie Lehn et al.^[2a] für kleinere Liganden beschrieben hatten. Dadurch könnten mehrere organische Gastmoleküle im Innern eines großen Wirtmoleküls fixiert und dabei in enge räumliche Nachbarschaft gebracht werden – eine Voraussetzung für gezielte Reaktionen in Hohlräumen maßgeschneiderter Katalysatoren.

In den neuen Endorezeptoren^[2b] **2** und **3** wird durch die konvergent angeordneten Donorzentren das gewünschte Maß an *endo*-Präorganisation der Bindungsstellen erreicht, während die durch die Ether-Brücken bedingte konformativ-einfache Flexibilität die Einlagerung von Gastmolekülen kaum behindern sollte. Die Darstellung von **2** und **3** gelang in einer einstufigen Reaktion des von Sauvage et al.^[3] eingeführten 2,9-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolins **1** mit **4**^[4a] bzw. **5**^[4b] in 11% bzw. 2.3% Ausbeute. Die Ergebnisse von ¹H-NMR- und FAB-Massenspektren sowie von Elementaranalysen sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Wirtstrukturen; die Bildung entsprechender Makrobicyclen mit den Spacern **6**–**10**^[4c–e] wurde durch FAB-MS nachgewiesen.

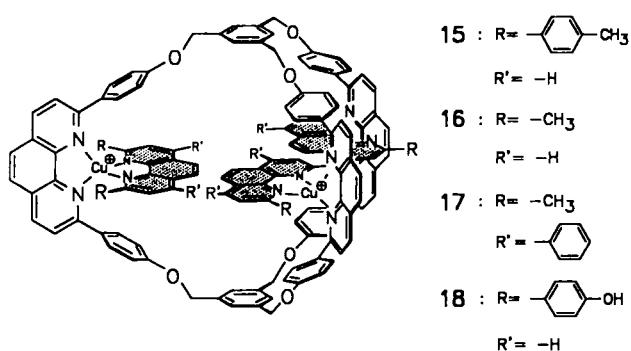
Wie für früher beschriebene Bipyridin-Hohlraum-moleküle^[1b] erwarteten wir auch für **2** und **3** einen Einschluß von Trihydroxybenzolen. Versuche zur Komplexierung von 1,3,5-Trihydroxybenzol waren jedoch nicht erfolgreich, ebensowen-



nig wie solche mit dem besser an die Hohlraumgröße angepaßten 1,3,5-Tris(4-hydroxyphenyl)benzol; dies unterstreicht die Anforderungen an die Wirt/Gast-Komplementarität.



Überraschenderweise lassen sich jedoch im Innern des Makrobicyclus **2** 2,9-disubstituierte 1,10-Phenanthroline wie **11**–**14** als Cu⁺-Komplexe einlagern. Versetzt man eine Lösung von **2** in Dimethylformamid (DMF) mit [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ in CH₃CN, gefolgt von einer Lösung von **11** oder **12** in CH₂Cl₂, so bilden sich quantitativ die an Luft und in Lösung beständigen Komplexe **15** bzw. **16**. Während Elementaranalysen die Summenformeln von [15(BF₄)₃]·3H₂O und [16(BF₄)₃]·3H₂O korrekt ergeben, wird das Vorliegen von *endo*-Komplexen



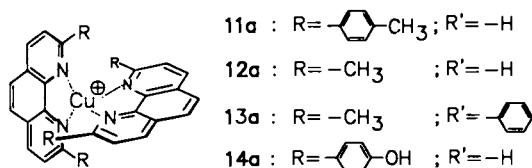
[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. I. Lüer

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Prof. Dr. V. Balzani, Dr. N. Armaroli
Dipartimento di Chimica dell'Università
via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT-0329120A) gefördert. Herrn Dr. G. Eckhardt und Frau Dr. S. Schuh, Universität Bonn, danken wir für die Aufnahme der FAB-Massenspektren, Herrn Prof. Dr. E. Steckhan und Herrn Dipl.-Chem. M. Frede, Universität Bonn, für die Aufnahme und Auswertung der Cyclovoltamogramme.

durch FAB-MS und ^1H -NMR-Spektroskopie bewiesen: FAB-Massenspektren bestätigen die Zusammensetzung von **15** und **16**. Bei m/z 2765 bzw. m/z 2307 erscheinen Peaks für $[\mathbf{15}(\text{BF}_4)_2]^{\oplus}$ bzw. $[\mathbf{16}(\text{BF}_4)_2]^{\oplus}$; weitere Peaks zeigen die durch schrittweise Abspaltung der Phenanthroline und Cu^{\oplus} entstehenden Fragmentierungsprodukte. Das ^1H -NMR-Spektrum von **15** ($5 \cdot 10^{-3}$ M in CD_2Cl_2) weist auf eine symmetrische Anordnung der Gäste im Hohlraum hin: die Signale der OCH_2 -Protonen erscheinen im Vergleich zu denen des freien Liganden **2** um $\Delta\delta = 0.38$ hochfeldverschoben (ein einziges, etwas verbreiteres Signal bei $\delta = 5.00$). Die Signale der sich gegenseitig beeinflussenden Phenylengruppen des eingelagerten Bis(4-methyl-phenyl)phenanthrolins **11** und der Bis(oxyphenyl)phenanthrolin-Einheit des Liganden werden beide hochfeldverschoben^[3b]. Die Signale für die Methylgruppen der eingelagerten Phenanthroline erscheinen gegenüber denen des Komplexes **11a** um $\Delta\delta = 0.06$ zu hohem Feld verschoben bei $\delta = 1.90$; die Signalintensitäten sind die für die Komplexe mit drei Cu^{\oplus} -Zentren und drei Phenanthroline-Gäste zu erwartenden.



Im Komplex **16** absorbieren die OCH_2 -Protonen stärker hochfeldverschoben als in **15** ($\Delta\delta = 0.6$) bei $\delta = 4.78$. Die Einlagerung des Neocuproins **12** bewirkt auch hier Hochfeldverschiebungen der Phenylengruppen des Bis(oxyphenyl)phenanthrolins. Die Signale der Methylgruppen des Neocuproins sind gegenüber denen des Komplexes **12a**^[3b] um $\Delta\delta = 0.2$ hochfeldverschoben und entsprechen dem erwarteten Integrationsverhältnis. Demnach handelt es sich bei **2** um einen wirklichen Endorezeptor: Die konvergente Anordnung der Donorzentren zwingt die Gastmoleküle, im Hohlraum „anzudocken“. Ein völliges Herausschwenken der Gäste ist aus sterischen Gründen nicht möglich.

Das Platzangebot im Hohlraum von **2** ist jedoch nicht unbeschränkt: Während jeweils drei 2,9-disubstituierte Phenanthroline in den Hohlraum passen, konnte für das größere Bathocuproin **13** ($\text{R}' = \text{Phenyl}$) unter analogen Bedingungen nur der Einschluß zweier Moleküle nachgewiesen werden (FAB-MS), d. h. die in **17** angegebene Wirt-Gast-Stöchiometrie von 1:3 wird nicht erreicht.

Obwohl der Wirt **2** in CH_2Cl_2 schwerlöslich ist, sind die durch Einlagerung von **11** und **12** erhaltenen Komplexe **15** bzw. **16** darin gut löslich. Bei Versuchen zur Synthese von **18** wurde hingegen eine in CH_2Cl_2 schwerlösliche Substanz erhalten, die nicht weiter gereinigt werden konnte. ^1H -NMR-

Spektren weisen auf das Vorliegen eines Gemisches aus **18** und **14a** hin.

Die Absorptions- und Lumineszenzdaten von **11a** und **12a** sowie **15** und **16** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; die Emissionsmaxima sind korrigiert. Abbildung 1 zeigt die Absorptions- und (unkorrigierten) Lumineszenzspektren von **15** und **16**. Die photophysikalischen Eigenschaften von **12a** und ähnlichen Komplexen, so auch der Cu^{I} -Catenate, sind gut untersucht^[15]. Die intensiven Absorptionsbanden im UV werden durch ligandzentrierte $\pi\pi^*$ -Übergänge bewirkt; die Banden im sichtbaren Bereich sind den Metall \rightarrow Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Übergängen zuzuschreiben. Die drei metallhaltigen chromophoren Einheiten der dreikernigen Komplexe **15** und **16** sind jeweils äquivalent. Die Lumineszenzbanden von **15** und **16** sollten einem MLCT-angeregten Zustand unter Beteiligung des Liganden (**11** bzw. **12**) zuzuordnen sein. Diese Annahme basiert auf der beobachteten Rotverschiebung der Lumineszenzbande von **15** gegenüber **11a** bzw. **16** gegenüber **12a**, was bei Ersatz eines Liganden in **11a** und **12a** durch die basischere^[5e] Bis(anisyl)phenanthrolin-Einheit des Makrobicyclus erwartet werden kann. Die Tolylsubstituenten in **15** und **11a** schützen den angeregten Zustand gegen die Bildung kurzlebiger Exciplexe, was sich in einer gegenüber **16** und **12a** erhöhten Lumineszenzintensität und -lebensdauer auswirkt^[5d].

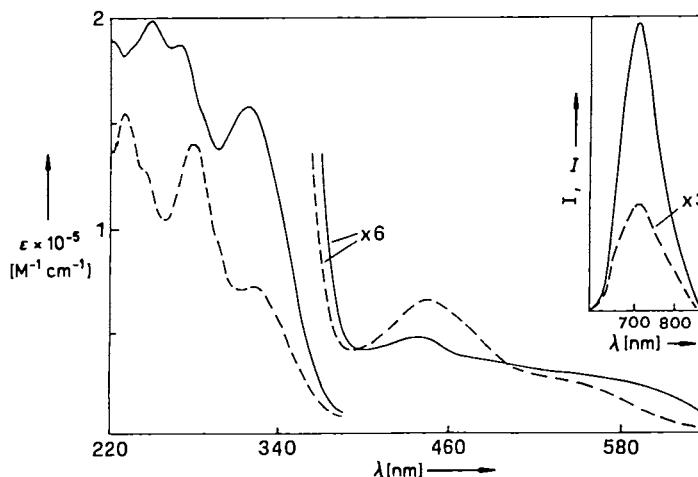


Abb. 1. Absorptions- und (eingefügt) unkorrigierte Lumineszenzspektren von **15** (—) und **16** (---) in CH_2Cl_2 .

Diese stabilisierende Wirkung der Tolylsubstituenten im Gast wird auch bei cyclovoltammetrischen Messungen an **15** und **16** deutlich. Obwohl Adsorptionseffekte an der Arbeitselektrode aus glasartigem Kohlenstoff die Untersuchung der Komplexe erschweren, läßt sich für **15** eine chemisch weitgehend reversible Reduktion erkennen, die dem formalen Übergang $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{0}}$ zuzuordnen sein sollte, während **16** irreversibel reduziert wird.

Der neue Komplextyp bietet die Möglichkeit, nach den von *Sauvage* et al.^[13d-e] entwickelten Methoden einen noch nicht bekannten Catenan-Typ darzustellen, in dem **2** symmetrisch mit drei Kronenethern verschlungen wäre. Die erstmals gelungene Fixierung und Ausrichtung dreier Gäste in enger Nachbarschaft in *einem* Hohlräummolekül zeigt neue Möglichkeiten zur Entwicklung von Katalysatoren für selektive Reaktionen zwischen mehreren im Hohlraum ausgerichteten Gästen auf.

Tabelle 1. Absorptions- und Lumineszenzdaten von **11a**, **12a**, **15** und **16**[a].

Komplex	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ [nm][b]	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ [nm][c]	$\phi^{\text{em}} \times 10^3$ [d]	τ_{em} [ns][e]
11a	440	720	1.70	237
12a [f]	457	750	0.40	73
15	437	730	0.70	170
16	443	760	0.08	50

[a] Raumtemperatur, entgaste CH_2Cl_2 -Lösung. [b] Absorptionsmaximum bei größter Wellenlänge. [c] Aus korrigierten Emissionsspektren; geschätzter Fehler ± 5 nm. [d] Quantenausbeute; geschätzter Fehler ca. 25%. [e] Lebensdauer; geschätzter Fehler $\leq 10\%$. [f] Siehe auch Lit. [5b].

Experimentelles

2: Unter Ar werden bei 70 °C innerhalb von 15 h Lösungen von 3.3 g (9 mmol) 1 in 250 mL wasserfreiem DMF und 2.14 g (6 mmol) 4 in 250 mL DMF synchron zu 8 g CsCO₃ in 1.2 L DMF getropft. Danach wird weitere 15 h bei 70 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird mit CHCl₃ extrahiert und durch Chromatographie an Kieselgel (Eluens: CH₂Cl₂/MeOH, 10:1) gereinigt (*R_f*-Wert: 0.63); Fp = 282–285 °C; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TFA): δ = 5.38 (s, 12 H), 7.35 (d, 12 H, ³J = 9 Hz), 7.63 (s, 6 H), 8.08 (d, 12 H, ³J = 9 Hz), 8.37 (s, 6 H), 8.5 (d, 6 H, ³J = 8 Hz), 9.07 (d, 6 H, ³J = 8 Hz); FAB-MS (Matrix: m-Nitrobenzylalkohol): *m/z* 1321 (M^{\oplus} + H). Die extreme Schwerlöslichkeit von 2 in reinem CDCl₃ ermöglichte nur die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums unbefriedigender Qualität; man erkennt jedoch deutlich, daß die Verschiebung der OCH₂-Protonen gegenüber der Messung in CDCl₃/TFA unverändert ist (δ = 5.39). Die aromatischen Protonen absorbieren bei δ = 7.17–8.33.

3: Darstellung analog zu der von 2. Das Produkt wird nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens: CH₂Cl₂/MeOH, 40:1) erhalten (*R_f*-Wert: 0.27); Fp = 263 °C; ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.2 (t, 12 H, ³J = 5 Hz), 4.26 (t, 12 H, ³J = 5 Hz), 7.06 (d, 12 H, ³J = 9 Hz), 7.55 (s, 6 H), 7.82 (d, 6 H, ³J = 8 Hz), 8.04 (d, 6 H, ³J = 8 Hz), 8.26 (d, 12 H, ³J = 9 Hz); FAB-MS (Matrix: Dithioerythritol/Dithiothreitol + 2 n HCl): *m/z* 1283 (100%, (M^{\oplus} + H)), 1256 (17%).

15–17: Zu 132 mg (0.1 mmol) 2 in 20 mL entgastem DMF werden unter Rühren in Ar-Atmosphäre 95 mg (0.3 mmol) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄[6] in 15 mL entgastem CH₃CN gegeben. Die Lösung färbt sich rotbraun. Man läßt 10 min Rühren und gibt dann kontinuierlich innerhalb 1 h 0.3 mmol des Phenanthrolin-Gastes, gelöst in 15 mL entgastem CH₂Cl₂, zu. Nach 3 h wird zur Trockne eingedampft, in CH₂Cl₂ aufgenommen, durch préparative Schichtchromatographie (PSC) gereinigt (Eluens: CH₂Cl₂/Methanol, 10:1) und aus CH₂Cl₂/Benzol umkristallisiert. [15(BF₄)₃]·3H₂O: Fp = 302–303 °C; [16(BF₄)₃]·3H₂O: Fp = 285–287 °C.

11a, 13a, 14a: Darstellung analog zu der von 12a[3b]. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-λ⁶-Spektrophotometer, die Lumineszenzspektren mit einem Perkin-Elmer-650-40-Spektrofluorimeter aufgenommen. Die Emissionslebensdauern wurden mit einem Edinburg-Photonenzähler gemessen. Die Quantenausbeuten wurden mit [Os(bpy)₃]²⁺ als Standard bestimmt ($\phi = 5 \cdot 10^{-3}$ in CH₃CN bei Raumtemperatur [7]).

Eingegangen am 4. Juni 1991 [Z 4676]

CAS-Registry-Nummern:

- 1, 88498-43-5; 2, 136034-17-8; 3, 136059-97-7; 4, 18226-42-1; 5, 555-77-1; 11, 116287-98-0; 11a, 136059-96-6; 12, 484-11-7; 13, 4733-39-5; 13a, 111290-82-5; 14a, 128039-68-9; 15, 136088-30-7; 16, 136088-32-9; 17, 136088-34-1.

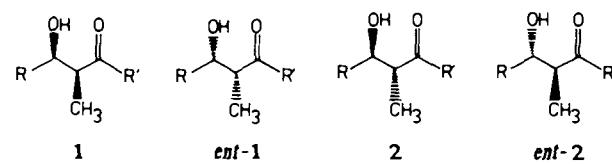
- [1] a) S. Grammenudi, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1119; b) F. Ebmeyer, F. Vögtle, *ibid.* 101 (1989) 95 bzw. 28 (1989) 79; c) J. de Mendoza, E. Mesa, J.-C. Rodriguez-Ubis, P. Vasquez, F. Vögtle, P.-M. Windscheif, K. Rissanen, J. M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessel, *ibid.* 103 (1991) 1365 bzw. 30 (1991) Nr. 10; d) F. Ebmeyer, F. Vögtle in *Bioorganic Chemistry Frontiers*, Vol. 1 Springer, Berlin 1990, S. 145.
[2] a) J.-C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Planchel, J. M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 2264; b) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89.
[3] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5091; b) C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, J. P. Kintzinger, P. Maltese, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 573; c) C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 513; d) J. C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, C. Hemmert, A. K. Khemiss, D. Mitchell, J. P. Sauvage, J. Weiss, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 8002; e) J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 319.
[4] a) F. Vögtle, M. Zuber, R. G. Lichtenhaller, *Chem. Ber.* 106 (1973) 717; b) K. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 914; c) H. Stetter, W. Böckmann, *Chem. Ber.* 84 (1951) 834; d) B. Dung, F. Vögtle, *J. Inclusion Phenom.* 6 (1988) 429; e) N. Sendhoff, W. Kißener, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *Chem. Ber.* 121 (1988) 2179.
[5] a) A. K. Ichinaga, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4290; b) A. K. I. Gushurst, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *ibid.* 28 (1989) 4070; c) R. M. Everly, R. Ziessel, R. Suffert, D. R. McMillin, *ibid.* 30 (1991) 559; d) R. M. Everly, D. R. McMillin, *Photochem. Photobiol.* 50 (1989) 711; e) N. Armaroli, V. Balzani, L. DeCola, J. P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J. M. Kern, unveröffentlicht; f) N. Armaroli, V. Balzani, F. Barigelli, L. DeCola, J. P. Sauvage, C. Hemmert, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4033; g) Übersicht: V. Balzani, F. Scandola: *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester 1991.
[6] H. Meerwein, V. Hederich, K. Wunderlich, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* 291 (1958) 541.
[7] E. M. Kober, J. V. Caspar, R. S. Lumpkin, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3722.

Anti- und diastereofacial-selective Aldolreaktionen mit (R)-(2-Siloxy-1,2,2-triphenylethyl)propionat **

Von Manfred Braun* und Hubert Sacha

Professor Leonhard Birköfer zum 80. Geburtstag gewidmet

Für die gezielte Synthese der *syn*- β -Hydroxycarbonylverbindungen 1 und *ent*-1 stehen heute hocheffiziente Varianten der Aldolreaktion zur Verfügung, deren Ausgangsverbindungen größtenteils chirale Propionamide sind. Dagegen sind *anti*-selektive Aldolreaktionen, die auf der Addition chiraler Propionsäureester an Aldehyde basieren, teils aufgrund mangelnder einfacher Diastereoselektivität (*anti*-2 versus *syn*-1), teils aufgrund unzureichender diastereofacialer Selektivität (2 versus *ent*-2) als problematisch bekannt^[1]. In neuerer Zeit wurden in Ansätzen effektivere Enolate und Silylketenacetale als Ausgangsverbindungen entwickelt, die aber aufgrund teilweise schwer zugänglicher chiraler Auxiliare nicht leicht verfügbar sind^[2]. Wir berichten hier erstmals über



anti- und diastereofacial-selective Aldoladditionen des Propionsäureesters 4b, dessen chiraler Baustein Triphenylglycol in beiden enantiomeren Formen (3 und *ent*-3) leicht zu erhalten ist und sich als Acetat bereits vielfach bewährt hat^[3].

Die Veresterung des *R*-Diols 3 mit Propionylchlorid erfolgt erwartungsgemäß ausschließlich an der sekundären Hydroxygruppe und führt zum Propionat 4a, das sich durch *O*-Silylierung^[4] in den Propionsäureester 4b (90% Gesamtausbeute) umwandeln läßt (Schema 1, Tabelle 1). Wird das durch Deprotonierung von (2-Siloxy-1,2,2-triphenylethyl)propionat 4b mit Lithiumcyclohexylisopropylamid in situ erzeugte Lithiumenolat 5a mit [Cp₂ZrCl₂] zu 5b ummetalliert, so führt die anschließende Addition an Aldehyde zur überwiegenden Bildung der *anti*-Diastereomere 6/7 (Tabelle 1), deren Anteil am Rohproduktgemisch sich jeweils NMR-spektroskopisch ermitteln läßt (Tabelle 2). Zugleich werden bei dieser Aldoladdition auch hohe diastereofaciale Selektivitäten beobachtet: die Diasteromerenverhältnisse 6:7 liegen zwischen 97:3 und > 98:2.

Die alkalische Hydrolyse des mit Benzaldehyd erhaltenen Adduktgemisches 6a/7a/8a/9a zu Carbonsäure 10a und die anschließende Umsetzung mit Diazomethan führen nach Säulenchromatographischer Reinigung (zur Abtrennung des *syn*-Isomers) zum Methylester 10b (85% Ausb.), der mit 96% ee anfällt. Ein Drehwertvergleich^[5] beweist die (2R,3S)-Konfiguration des Esters 10b, dessen optische Reinheit zusätzlich durch ¹H-NMR-Messungen mit dem Verschiebungssreagens [Eu(hfc)₃]^[6] bestätigt wird. Die LiAlH₄-Reduktion der Rohprodukte 6b/7b/8b/9b und 6c/7c/8c/9c, die durch Addition des Zirconiumenolats 5b an Isobutyraldehyd bzw. Pivalaldehyd entstehen, liefert die Diole 11a bzw. 11b, die nach Säulenchromatographie an Kieselgel (zur Abtrennung von 3 sowie von den jeweiligen *syn*-Isomeren) mit Diastereomerenreinheiten von > 98% de anfallen (chemische Aus-

[*] Prof. Dr. M. Braun, Dipl.-Chem. H. Sacha
Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie von der BASF AG (Chemikalien-spenden) gefördert.