

(drei Blöcke).  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.070$  ( $w = w'[1.0 - (\Delta F/6 \cdot \sigma F)^2]^2$ , mit  $w' =$  Chebyshev-Polynom für  $F_c$  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  $1.0 \text{ \AA}$  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  $\text{Tris-Ag}^+$ -Komplex **6** vorliegenden Konformation von ca.  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$  [auf HP9000 Modell 8255 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.

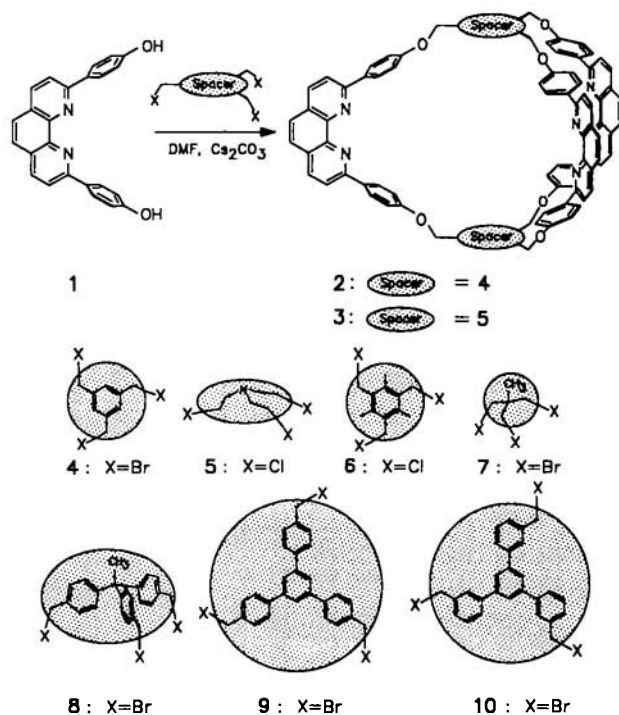
## Endorezeptoren mit konvergenten Phenanthrolin-Einheiten: ein Hohlraum für sechs Gastmoleküle \*\*

Von Fritz Vögtle\*, Ingo Lühr, Vincenzo Balzani und Nicola Armaroli

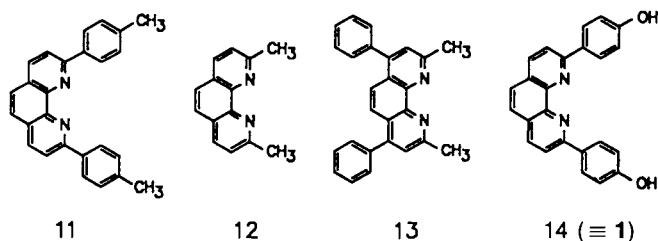
Durch käfigartige Verklammerung dreier 2,2'-Bipyridin-Einheiten wurden bisher Liganden erhalten, deren konformative Flexibilität eine Verdrehung der Stickstoff-Donorzentren gegeneinander erlaubt<sup>[1]</sup>. Die Verwendung von 1,10-Phenanthrolin anstelle von 2,2'-Bipyridin versprach eine Erhöhung der Präorganisation nach innen gerichteter Bindungsstellen in großen Hohlraumstrukturen, wie Lehn et al.<sup>[2a]</sup> 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<sup>[2b]</sup> **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 konformative Flexibilität die Einlagerung von Gastmolekülen kaum behindern sollte. Die Darstellung von **2** und **3** gelang in einer einstufigen Reaktion des von Sauvage et al.<sup>[3]</sup> eingeführten 2,9-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolins **1** mit **4**<sup>[4a]</sup> bzw. **5**<sup>[4b]</sup> in 11 % bzw. 2.3 % Ausbeute. Die Ergebnisse von  $^1\text{H-NMR}$ - und FAB-Massenspektren sowie von Elementaranalysen sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Wirtstrukturen; die Bildung entsprechender Makrobicyclen mit den Spacern **6–10**<sup>[4c–e]</sup> wurde durch FAB-MS nachgewiesen.

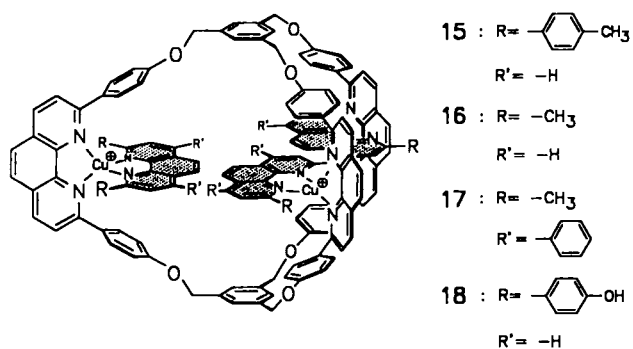
Wie für früher beschriebene Bipyridin-Hohlraummoleküle<sup>[1b]</sup> erwarteten wir auch für **2** und **3** einen Einschluß von Trihydroxybenzolen. Versuche zur Komplexbildung von 1,3,5-Trihydroxybenzol waren jedoch nicht erfolgreich, ebenso-



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  $\text{Cu}^+$ -Komplexe einlagern. Versetzt man eine Lösung von **2** in Dimethylformamid (DMF) mit  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , gefolgt von einer Lösung von **11** oder **12** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , so bilden sich quantitativ die an Luft und in Lösung beständigen Komplexe **15** bzw. **16**. Während Elementaranalysen die Summenformeln von  $[\text{15}(\text{BF}_4)_3] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  und  $[\text{16}(\text{BF}_4)_3] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  korrekt ergeben, wird das Vorliegen von *endo*-Komplexen

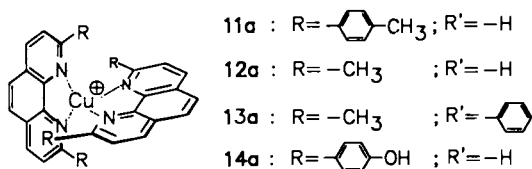


[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. I. Lühr  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

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-0 329 120 A) gefördert. Herrn Dr. G. Eckhardt und Frau Dr. S. Schuth, 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 Cyclovoltammogramme.

durch FAB-MS und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bewiesen: FAB-Massenspektren bestätigen die Zusammensetzung von **15** und **16**. Bei  $m/z$  2765 bzw.  $m/z$  2307 erscheinen Peaks für  $[\text{15}(\text{BF}_4)_2]^+$  bzw.  $[\text{16}(\text{BF}_4)_2]^+$ ; weitere Peaks zeigen die durch schrittweise Abspaltung der Phenanthroline und  $\text{Cu}^+$  entstehenden Fragmentierungsprodukte. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) weist auf eine symmetrische Anordnung der Gäste im Hohlraum hin: die Signale der  $\text{OCH}_2$ -Protonen erscheinen im Vergleich zu denen des freien Liganden **2** um  $\Delta\delta = 0.38$  hochfeldverschoben (ein einziges, etwas verbreitertes 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<sup>[3b]</sup>. 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  $\text{Cu}^+$ -Zentren und drei Phenanthrolin-Gäste zu erwartenden.



Im Komplex **16** absorbieren die  $\text{OCH}_2$ -Protonen stärker hochfeldverschoben als in **15** ( $\Delta\delta = 0.6$ ) bei  $\delta = 4.78$ . Die Einlagerung des Neocuproins **12** bewirkt auch hier Hochfeldverschiebungen der Phenylprotonensignale des Bis(oxyphenyl)phenanthrolins. Die Signale der Methylgruppen des Neocuproins sind gegenüber denen des Komplexes **12a**<sup>[3b]</sup> 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 Phenanthrolinmoleküle 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  schwerlösliche Substanz erhalten, die nicht weiter gereinigt werden konnte.  $^1\text{H-NMR}$ -

Spektren weisen auf das Vorliegen eines Gemischs 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  $\text{Cu}^+$ -Catenate, sind gut untersucht<sup>[5]</sup>. Die intensiven Absorptionsbanden im UV werden durch ligandenzentrierte  $\pi\pi^*$ -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<sup>[5e]</sup> Bis(anisyl)phenanthrolin-Einheit des Makrobicyclus erwartet werden kann. Die Toly substituenten 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<sup>[5d]</sup>.

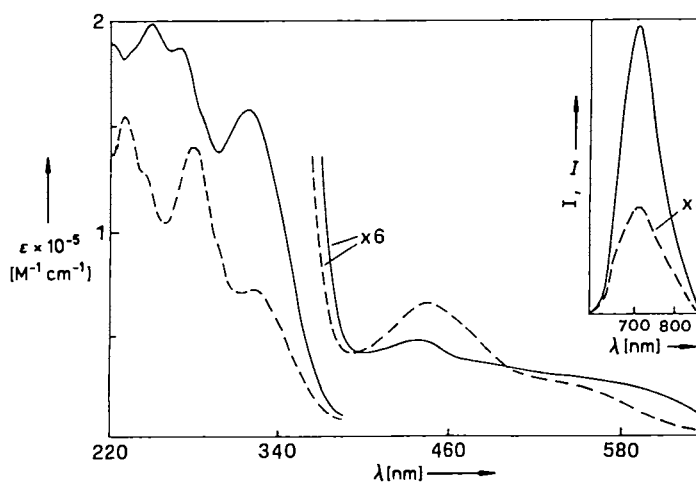


Abb. 1. Absorptions- und (eingefügt) unkorrigierte Lumineszenzspektren von **15** (—) und **16** (---) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Diese stabilisierende Wirkung der Toly substituenten 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  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$  zuzuordnen sein sollte, während **16** irreversibel reduziert wird.

Der neue Komplextyp bietet die Möglichkeit, nach den von *Sauvage* et al.<sup>[3d-e]</sup> 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 Hohlraummolekül 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]	$\tau_{\text{em}}$ [ns][e]
<b>11a</b>	440	720	1.70	237
<b>12a</b> [f]	457	750	0.40	73
<b>15</b>	437	730	0.70	170
<b>16</b>	443	760	0.08	50

[a] Raumtemperatur, entgaste  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. [b] Absorptionsmaximum bei größter Wellenlänge. [c] Aus korrigierten Emissionsspektren; geschätzter Fehler  $\pm 5 \text{ nm}$ . [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 CsCO<sub>3</sub> in 1.2 L DMF getropft. Danach wird weitere 15 h bei 70 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert und durch Chromatographie an Kieselgel (Eluens: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 10:1) gereinigt (*R<sub>f</sub>*-Wert: 0.63); Fp = 282–285 °C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TFA): δ = 5.38 (s, 12H, <sup>3</sup>J = 9 Hz), 7.63 (s, 6H), 8.08 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 9 Hz), 8.37 (s, 6H), 8.5 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 8 Hz), 9.07 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 8 Hz); FAB-MS (Matrix: *m*-Nitrobenzylalkohol): *m/z* 1321 (*M*<sup>+</sup> + H). Die extreme Schwerlöslichkeit von **2** in reinem CDCl<sub>3</sub> ermöglichte nur die Aufnahme eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums unbefriedigender Qualität; man erkennt jedoch deutlich, daß die Verschiebung der OCH<sub>2</sub>-Protonen gegenüber der Messung in CDCl<sub>3</sub>/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: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 40:1) erhalten (*R<sub>f</sub>*-Wert: 0.27); Fp = 263 °C; <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 3.2 (t, 12H, <sup>3</sup>J = 5 Hz), 4.26 (t, 12H, <sup>3</sup>J = 5 Hz), 7.06 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 9 Hz), 7.55 (s, 6H), 7.82 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 8 Hz), 8.04 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 8 Hz), 8.26 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 9 Hz); FAB-MS (Matrix: Dithioerythritol/Dithiothreitol + 2 N HCl): *m/z* 1283 (100%, (*M*<sup>+</sup> + 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(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> [6] in 15 mL entgastem CH<sub>3</sub>CN 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu. Nach 3 h wird zur Trockne eingedampft, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, durch präparative Schichtchromatographie (PSC) gereinigt (Eluens: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol, 10:1) und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Benzol umkristallisiert. [**15**(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O: Fp = 302–303 °C; [**16**(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O: Fp = 285–287 °C.

**11a, 13a, 14a:** Darstellung analog zu der von **12a** [3b]. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-λ<sup>0</sup>-Spektrophotometer, die Lumineszenzspektren mit einem Perkin-Elmer-650-40-Spektrofluorimeter aufgenommen. Die Emissionslebensdauern wurden mit einem Edinburgh-Photonenzähler gemessen. Die Quantenausbeuten wurden mit [Os(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> als Standard bestimmt (φ = 5 · 10<sup>-3</sup> in CH<sub>3</sub>CN 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.

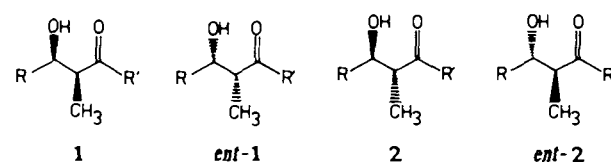
- [1] a) S. Grammenudi, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1119; b) F. Ebmeyer, F. Vögtle, *ibid.* **101** (1989) 95 bzw. **28** (1989) 79; c) J. de Mendoza, E. Mesa, J.-C. Rodriguez-Ubis, P. Vasquez, F. Vögtle, P.-M. Windscheif, K. Rissanen, J. 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. Lichtenthaler, *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. Kißner, 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-selektive Aldolreaktionen mit (R)-(2-Siloxy-1,2,2-triphenylethyl)propionat \*\*

Von Manfred Braun\* und Hubert Sacha

Professor Leonhard Birkofer 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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier erstmals über



*anti*- und diastereofacial-selektive 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<sup>[3]</sup>.

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<sup>[4]</sup> 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 [Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] 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 Diastereomerenverhältnisse **6:7** liegen zwischen 97:3 und > 98:2.

Die alkalische Hydrolyse des mit Benzaldehyd erhaltenen Adduktgemischs **6a/7a/8a/9a** zur 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<sup>[5]</sup> beweist die (2*R*,3*S*)-Konfiguration des Esters **10b**, dessen optische Reinheit zusätzlich durch <sup>1</sup>H-NMR-Messungen mit dem Verschiebungsreagens [Eu(hfc)<sub>3</sub>]<sup>[6]</sup> bestätigt wird. Die LiAlH<sub>4</sub>-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, W-4000 Düsseldorf 1

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