

stimmung 1 g Probenmaterial mit 2 ml Oxydationslösung (Gemisch aus  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{EtOH}$ ) versetzen und bei  $550^\circ$  veraschen. Die Asche in verdünnter  $\text{HCl}$  aufnehmen, 10 min kochen und nach Abkühlung mit entionisiertem Wasser verdünnen. Nach der Filtration wird der Schwefel turbidimetrisch mittels FIA bestimmt.

### 6.3. Hofdüngeranalysen

Die Aufbereitung der Hofdüngerproben stellt spezielle Probleme. Feste Proben werden vorgängig aufgeschlämmt. Mit Zugabe von  $\text{HCl}$  das pH soweit absenken, dass beim Trocknungsprozess keine Ammoniak-Verluste auftreten können. Anschliessend die Proben wie das Pflanzenmaterial für die Pflanzenanalysen aufbereiten. Die Elemente N, S, P, K, Mg, Ca, Na, Zn, Mn, Cu, Fe, B und Al werden analog den Pflanzenproben analysiert.

Zudem wird der Ammoniumstickstoff bestimmt. Aufgeschlämmtes Probenmaterial (pH 7,0) mit Formaldehyd (pH 7,0) versetzen und unter Umrühren mit  $1\text{M NaOH}$  auf pH 7,0 titrieren.

Eingegangen am 27. Mai 1991

- [1] C. Gysi, *Schweiz. Z. Obst- und Weinbau* **1983**, 119, 698.
- [2] C. Gysi, *Schweiz. Z. Obst- und Weinbau* **1987**, 123, 29, 70.
- [3] 'Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen: Entstehung und Diagnose', Ed. W. Bergmann, G. Fischer-Verlag, Stuttgart, 1983, pp. 614.
- [4] 'Dünger und Düngung', Ed. A. Finck, Verlag Chemie, Weinheim-New York, 1979, pp. 442.
- [5] A. Finck, *Z. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde* **1968**, 119, 197.
- [6] Proceedings of the International Winter Conference San Juan, Puerto Rico, 7-11 January 1980, Ed. R.M. Barnes, Heyden, London-Philadelphia-Rheine.
- [7] H.-J. Hoffmann R. Röhl, in 'Analytiker Taschenbuch', Eds. W. Fresenius, H. Günzler, W. Huber, I. Lüderwald, G. Tölg und H. Wisser, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1985, Vol. 5, p. 69.
- [8] J.A.C. Broekaert, *Trends Anal. Chem.* **1988**, 7, 153
- [9] E. Lakanen, R. Erviö, *Acta agraria Fennica* **1971**, 123, 223.
- [10] K. Christensen, LONZA AG, 1990, interner Bericht.
- [11] K. Christensen, LONZA AG, 1988, interner Bericht.
- [12] 'Lehrbuch der Bodenkunde', Eds. P. Schachtschabel, H.-P. Blume, K.-H. Hartge und U. Schwertmann, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1982, p. 112.
- [13] M. Baumgartner, LONZA AG, 1986, interner Bericht.
- [14] Bodenanalyse - Grundlagen der gezielten pflanzen- und umweltgerechten Düngung. Fachreferate der Pflanzenbautagung vom 26. Januar 1990, Pflanzenbaukommission des Schweiz. Landw. Vereins, Zürich.

Chimia 45 (1991) 238-244  
© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

## Grossansätze zur Herstellung von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanolen (TADDOLe): Nützliche Hilfsstoffe für die EPC-Synthese und ihre Struktur im Festkörper

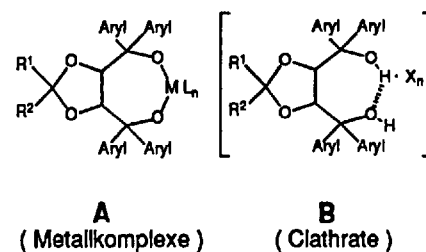
Albert K. Beck<sup>a)</sup>, Bahram Bastani<sup>a)b)</sup>, Dietmar A. Plattner<sup>a)</sup>, Walter Petter<sup>c)</sup>, Dieter Seebach<sup>a)\*</sup>, Hans Braunschweiger<sup>d)</sup>, Peter Gysi<sup>d)</sup> und Luigi La Vecchia<sup>d)</sup>

**Abstract.** The large-scale preparation of  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol derivatives is described. It consists of acetalization of dimethyl tartrate and Grignard addition. The diols **2-12** thus obtained are crystalline and stable. They are useful as versatile auxiliaries for enantioselective reactions and for resolutions by clathrate formation. The X-ray crystal structure of the inclusion compound from one of the TADDOLs and  $\text{CCl}_4$  is described (**6.2**  $\text{CCl}_4$ ) and compared with the structures of analogous derivatives, including  $\text{C}_2$ -symmetrical diphosphines. Reference is given to other chiral auxiliaries containing the diaryl-methanol group.

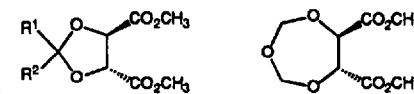
Die 1983 eingeführten [1]  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanole (TADDOLe) haben sich als Hilfsstoffe für die Anwendung der verschiedensten Methoden zur Herstellung enantiomerenreiner Verbindungen (EPC-Synthese [2]) bewährt. So wurden Metallkomplexe **A** für die stöchiometrische [1] [3] und katalytische [4] nucleophile Addition an Aldehyde und die

Reduktion von Ketonen, für die Lewis-Säure-vermittelte [2+2]- und [4+2]-Cycloaddition [1e] [5], für En-Reaktionen [6], sowie in einer enantioselektiven Variante der Cyanhydrin-Addition [7] eingesetzt. In einer Reihe von Veröffentlichungen aus den Arbeitskreisen von *Toda* und *Weber* ist belegt, dass die TADDOLe mit den verschiedensten organischen Verbindungen Clathrate

**B** bilden [8-10], die sowohl zur Racematspaltung [11] als auch für enantioselektive Festphasenreaktionen [12] benutzt werden können.



Im Gegensatz zu anderen breit anwendbaren chiralen Liganden, wie z.B. den Binaphthyl-Derivaten, sind die TADDOLe sehr stabil, leicht zugänglich und damit wohlfeil. Ihre Herstellung (in beiden enantiomeren Formen) ist denkbar einfach [13]: die aus Weinsäure in einem ( $\rightarrow$  **1c** [14]) oder zwei Schritten [15] erhältlichen Dioxolandicarboxylate **1a-d** werden mit überschüssiger Aryl-Grignard-Verbindung in THF



- 1a** ( $\text{R}^1-\text{R}^2=\text{H}$ )      **1e**  
**1b** ( $\text{R}^1=t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$ )  
**1c** ( $\text{R}^1-\text{R}^2=\text{CH}_3$ )  
**1d** ( $\text{R}^1-\text{R}^2=(\text{CH}_2)_5$ )

\*Korrespondenz: Prof. Dr. D. Seebach

- a) Laboratorium für Organische Chemie Eidgenössische Technische Hochschule Zürich ETH-Zentrum, Universitätsstr. 16, CH-8092 Zürich
- b) Beurlaubt von der Universität Esfahan, Iran, 1989/90
- c) Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH-Zürich, CH-8092 Zürich
- d) Sandoz Pharma AG, PKF, CF, Kilolabor, Werk Muttenz, Rothausstr. 61, CH-4133 Pratteln

stimmung 1 g Probenmaterial mit 2 ml Oxydationslösung (Gemisch aus  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{EtOH}$ ) versetzen und bei  $550^\circ$  veraschen. Die Asche in verdünnter  $\text{HCl}$  aufnehmen, 10 min kochen und nach Abkühlung mit entionisiertem Wasser verdünnen. Nach der Filtration wird der Schwefel turbidimetrisch mittels FIA bestimmt.

### 6.3. Hofdüngeranalysen

Die Aufbereitung der Hofdüngerproben stellt spezielle Probleme. Feste Proben werden vorgängig aufgeschlämmt. Mit Zugabe von  $\text{HCl}$  das pH soweit absenken, dass beim Trocknungsprozess keine Ammoniak-Verluste auftreten können. Anschliessend die Proben wie das Pflanzenmaterial für die Pflanzenanalysen aufbereiten. Die Elemente N, S, P, K, Mg, Ca, Na, Zn, Mn, Cu, Fe, B und Al werden analog den Pflanzenproben analysiert.

Zudem wird der Ammoniumstickstoff bestimmt. Aufgeschlämmtes Probenmaterial (pH 7,0) mit Formaldehyd (pH 7,0) versetzen und unter Umrühren mit  $1\text{M NaOH}$  auf pH 7,0 titrieren.

Eingegangen am 27. Mai 1991

- [1] C. Gysi, *Schweiz. Z. Obst- und Weinbau* **1983**, 119, 698.
- [2] C. Gysi, *Schweiz. Z. Obst- und Weinbau* **1987**, 123, 29, 70.
- [3] 'Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen: Entstehung und Diagnose', Ed. W. Bergmann, G. Fischer-Verlag, Stuttgart, 1983, pp. 614.
- [4] 'Dünger und Düngung', Ed. A. Finck, Verlag Chemie, Weinheim-New York, 1979, pp. 442.
- [5] A. Finck, *Z. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde* **1968**, 119, 197.
- [6] Proceedings of the International Winter Conference San Juan, Puerto Rico, 7-11 January 1980, Ed. R.M. Barnes, Heyden, London-Philadelphia-Rheine.
- [7] H.-J. Hoffmann R. Röhl, in 'Analytiker Taschenbuch', Eds. W. Fresenius, H. Günzler, W. Huber, I. Lüderwald, G. Tölg und H. Wisser, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1985, Vol. 5, p. 69.
- [8] J.A.C. Broekaert, *Trends Anal. Chem.* **1988**, 7, 153
- [9] E. Lakanen, R. Erviö, *Acta agraria Fennica* **1971**, 123, 223.
- [10] K. Christensen, LONZA AG, 1990, interner Bericht.
- [11] K. Christensen, LONZA AG, 1988, interner Bericht.
- [12] 'Lehrbuch der Bodenkunde', Eds. P. Schachtschabel, H.-P. Blume, K.-H. Hartge und U. Schwertmann, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1982, p. 112.
- [13] M. Baumgartner, LONZA AG, 1986, interner Bericht.
- [14] Bodenanalyse - Grundlagen der gezielten pflanzen- und umweltgerechten Düngung. Fachreferate der Pflanzenbautagung vom 26. Januar 1990, Pflanzenbaukommission des Schweiz. Landw. Vereins, Zürich.

Chimia 45 (1991) 238-244  
© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

## Grossansätze zur Herstellung von $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanolen (TADDOLe): Nützliche Hilfsstoffe für die EPC-Synthese und ihre Struktur im Festkörper

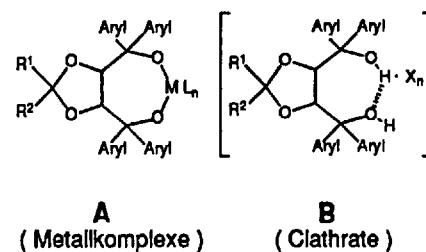
Albert K. Beck<sup>a)</sup>, Bahram Bastani<sup>a)b)</sup>, Dietmar A. Plattner<sup>a)</sup>, Walter Petter<sup>c)</sup>, Dieter Seebach<sup>a)\*</sup>, Hans Braunschweiger<sup>d)</sup>, Peter Gysi<sup>d)</sup> und Luigi La Vecchia<sup>d)</sup>

**Abstract.** The large-scale preparation of  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol derivatives is described. It consists of acetalization of dimethyl tartrate and Grignard addition. The diols **2-12** thus obtained are crystalline and stable. They are useful as versatile auxiliaries for enantioselective reactions and for resolutions by clathrate formation. The X-ray crystal structure of the inclusion compound from one of the TADDOLs and  $\text{CCl}_4$  is described (**6.2**  $\text{CCl}_4$ ) and compared with the structures of analogous derivatives, including  $\text{C}_2$ -symmetrical diphosphines. Reference is given to other chiral auxiliaries containing the diaryl-methanol group.

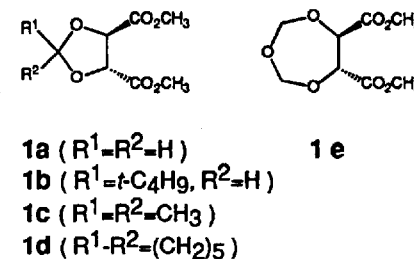
Die 1983 eingeführten [1]  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanole (TADDOLe) haben sich als Hilfsstoffe für die Anwendung der verschiedensten Methoden zur Herstellung enantiomerenreiner Verbindungen (EPC-Synthese [2]) bewährt. So wurden Metallkomplexe **A** für die stöchiometrische [1] [3] und katalytische [4] nucleophile Addition an Aldehyde und die

Reduktion von Ketonen, für die Lewis-Säure-vermittelte [2+2]- und [4+2]-Cycloaddition [1e] [5], für En-Reaktionen [6], sowie in einer enantioselektiven Variante der Cyanhydrin-Addition [7] eingesetzt. In einer Reihe von Veröffentlichungen aus den Arbeitskreisen von *Toda* und *Weber* ist belegt, dass die TADDOLe mit den verschiedensten organischen Verbindungen Clathrate

**B** bilden [8-10], die sowohl zur Racematspaltung [11] als auch für enantioselektive Festphasenreaktionen [12] benutzt werden können.



Im Gegensatz zu anderen breit anwendbaren chiralen Liganden, wie z.B. den Binaphthyl-Derivaten, sind die TADDOLe sehr stabil, leicht zugänglich und damit wohlfeil. Ihre Herstellung (in beiden enantiomeren Formen) ist denkbar einfach [13]: die aus Weinsäure in einem ( $\rightarrow$  **1c** [14]) oder zwei Schritten [15] erhältlichen Dioxolandicarboxylate **1a-d** werden mit überschüssiger Aryl-Grignard-Verbindung in THF



\*Korrespondenz: Prof. Dr. D. Seebach

- a) Laboratorium für Organische Chemie Eidgenössische Technische Hochschule Zürich ETH-Zentrum, Universitätsstr. 16, CH-8092 Zürich
- b) Beurlaubt von der Universität Esfahan, Iran, 1989/90
- c) Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH-Zürich, CH-8092 Zürich
- d) Sandoz Pharma AG, PKF, CF, Kilolabor, Werk Muttenz, Rothausstr. 61, CH-4133 Pratteln

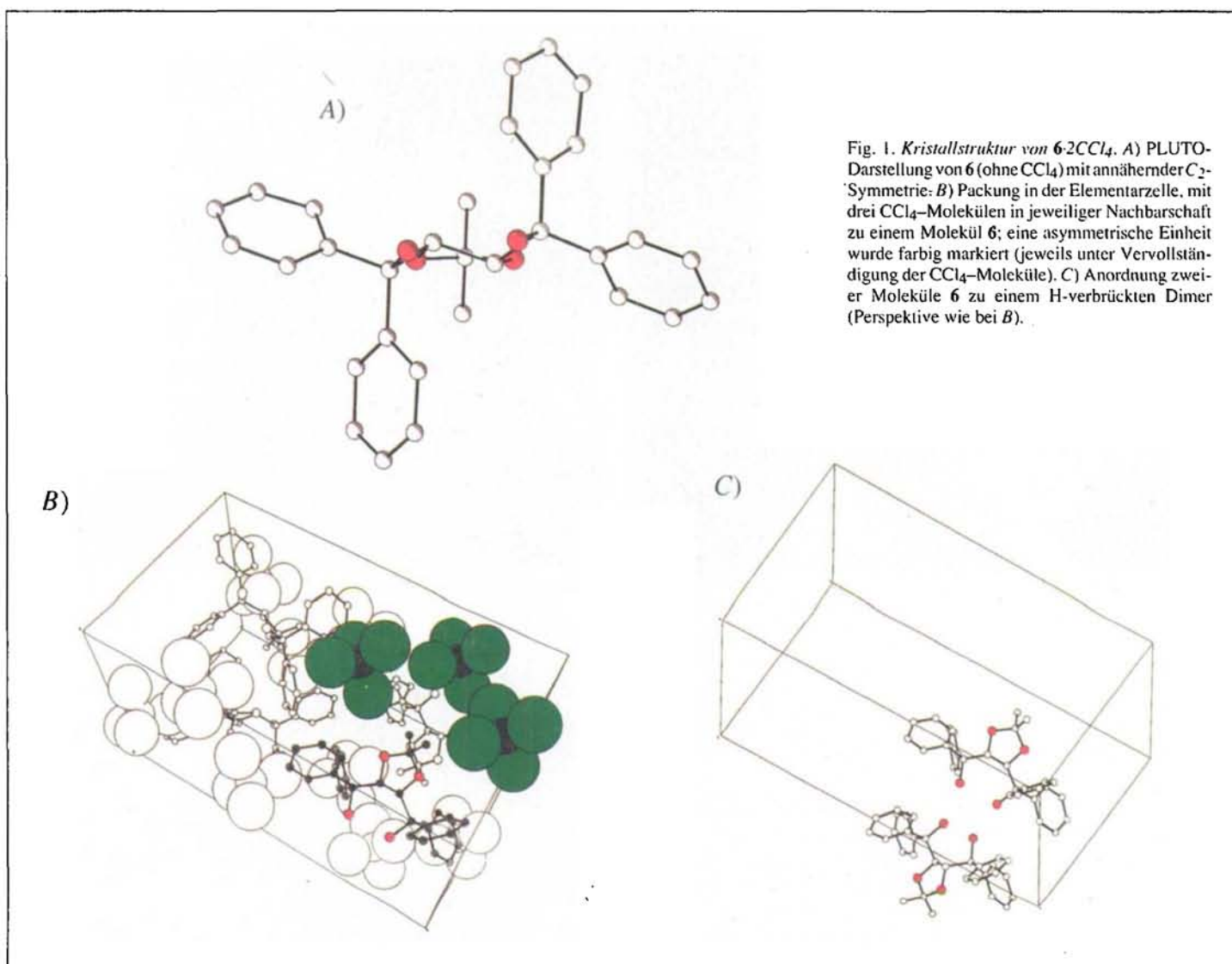
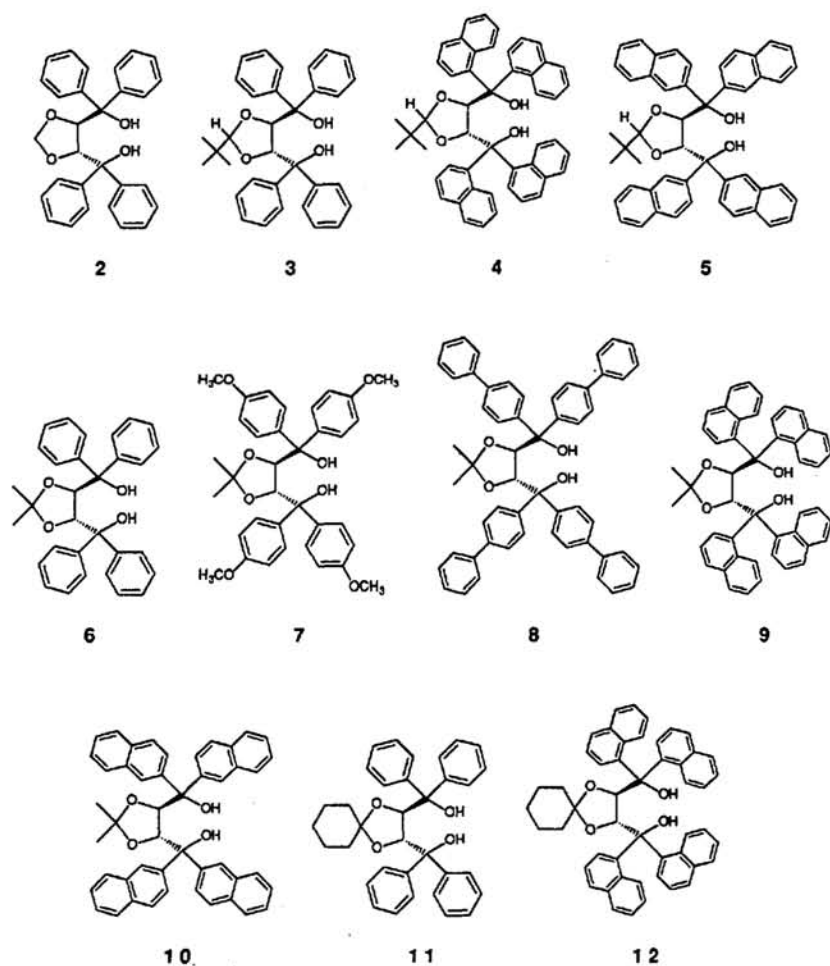


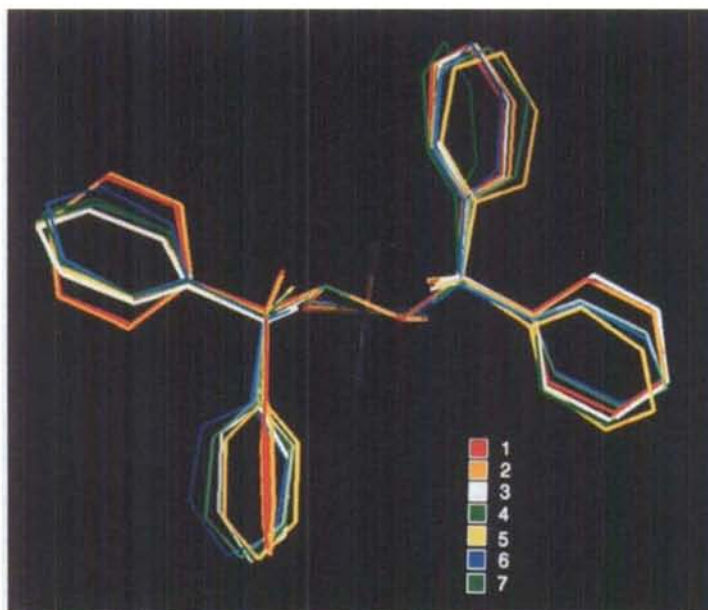
Fig. 1. Kristallstruktur von  $6 \cdot 2CCl_4$ . A) PLUTO-Darstellung von **6** (ohne  $CCl_4$ ) mit annähernder  $C_2$ -Symmetrie; B) Packung in der Elementarzelle, mit drei  $CCl_4$ -Molekülen in jeweiliger Nachbarschaft zu einem Molekül **6**; eine asymmetrische Einheit wurde farbig markiert (jeweils unter Vervollständigung der  $CCl_4$ -Moleküle). C) Anordnung zweier Moleküle **6** zu einem H-verbrückten Dimer (Perspektive wie bei B).



umgesetzt. Dies liefert die TADDOLe **2–12** in Ausbeuten von 50–80%. Grossansätze für die Herstellung von **2–6** und **9–12** sind im *Exper. Teil* beschrieben [16].

Die Verbindungen **3–12** werden nach der Reinigung kristallin erhalten. Vor allem die «Stammverbindung» **6** zeigt eine hohe Kristallisationstendenz, wodurch ihre Anwendung besonders vorteilhaft ist (Rückgewinnung!). Probleme mit unerwünschter Spaltung des Dioxolan-Ringes bei der Anwendung der TADDOLe traten bisher nicht auf (**6** überlebt ohne Verluste die Aufarbeitung mit wässriger 2N HCl). Das erwartungsgemäss hydrolysestabilste, am Acetal-Zentrum unsubstituierte Dioxolan **2** ist ein glasartiger Feststoff und bietet sich schon aus diesem Grund nicht für breitere Anwendungen an. Ausserdem ist schon die Umsetzung zum Acetal **1a** mit Überraschungen verbunden: je nach Versuchsführung kann auch das 7Ring-Acetal **1e** entstehen [17]. Die Naphthyl-Derivate, welche mit dem billigen 1-Bromo- oder dem sehr teuren 2-Bromonaphthalin hergestellt werden (**4, 9, 12** bzw. **5, 10**), zeichnen sich durch auffallend grosse Tendenz zur Bildung von Einschlussverbindungen aus, was besondere Vorkehrungen zur Isolierung von gewünschten Produkten erforderlich machen kann. Vor allem das Tetrakis( $\beta$ -naphthyl)-substituierte Diol **10** liefert andererseits Titanate, die sich zur

A)



B)

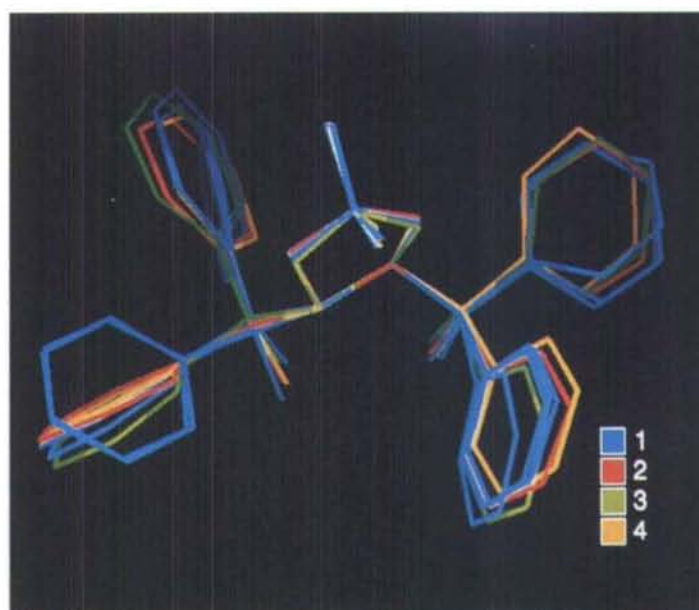


Fig. 2. Überlagerung von Tetraphenyl-dioxolan-dimethanol-Einheiten aus Kristallstrukturen, die **6** und **11** enthalten. Die Überlagerungen wurden so vorgenommen, dass die Moleküle gegenseitig auf die drei C-Atome des Dioxolan-Ringes angepasst sind. Die charakteristische Gemeinsamkeit aller gezeigten Strukturen ist die *quasi-axiale* Anordnung der Ph-Substituenten. Farbcodeschlüssel für A) 1: *rac*-**6**-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub> (CSD-REFCode: SADDUW). 2: *rac*-**6**-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NH (CSD-REFCode: SADFAE). 3: **11**-Pantolacton (CSD-REFCode: VAXFOP), aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden in diesem Fall drei Methylengruppen des Cyclohexan-Rings nicht mit dargestellt. 4: *rac*-**6**-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>N (CSD-REFCode: SADFEI). 5 und 6: **6** (lösungsmittelfrei; beide symmetrieunabhängigen Moleküle sind dargestellt; bisher unveröffentlichte Daten [10]). 7: **6**·2 CCl<sub>4</sub>. Farbcodeschlüssel für B) 1: Die vier Struktureinheiten aus *rac*-**6**-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NH, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>N und **11**-Pantolacton. 2: **6**·2 CCl<sub>4</sub>. 3 und 4: **6**. Die TADDOLe, welche H-Brücken zu Gastmolekülen ausbilden, sind einheitlich gefärbt; jene, welche Dimerbildung im Festkörper zeigen, dazu kontrastierend. Autoren und Zeitschriften der Veröffentlichungen über diese Strukturen sind über die *Cambridge File REF*Codes leicht zu finden.

Erzielung aussergewöhnlich hoher Enantioselektivitäten eignen [4a]. Die  $\alpha$ -Naphthyl-Gruppen in **4**, **9** und **12** sind bezüglich der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur nicht mehr frei drehbar, es treten Diastereoisomere (mit stereogenen Achsen) auf, die sterische Behinderung des Metall-Zentrums führt bei den zugehörigen Komplexen A zu stark reduzierten Reaktionsgeschwindigkeiten [4a].

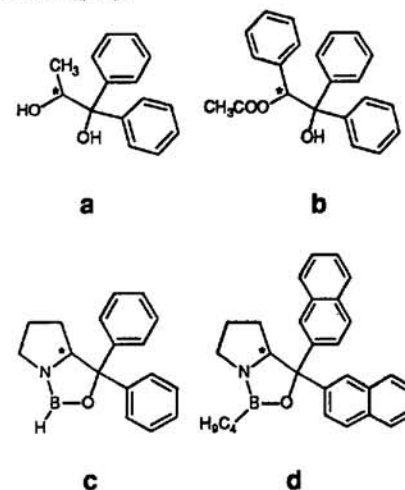
Von der Einschlussverbindung aus dem Diol **6** und CCl<sub>4</sub> [1e] erhielten wir für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Die Besonderheit liegt im Einbau von CCl<sub>4</sub> als Gast-Molekül, ohne dass Kontaktabstände zum Wirtsmolekül vorliegen (Fig. 1 B). Aus der Strukturanalyse ergeben sich drei verschiedene Positionen für die C-Atome der CCl<sub>4</sub>-Moleküle, von denen zwei auf der C<sub>2</sub>-Achse (Koordinaten 0, 0,5, z) liegen und somit in der asymmetrischen Einheit nur halbbesetzt sind; es ergibt sich das Verhältnis **6**/CCl<sub>4</sub>=1:2. Beim Vergleich der Struktur von **6**·2 CCl<sub>4</sub> mit derjenigen des frei von Lsgm. kristallisierten Diols **6** (Raumgruppe P1, zwei symmetrieunabhängige Moleküle **6** pro Elementarzelle) [10] zeigen sich keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel. Wie bei der Vergleichsstruktur assoziieren zwei Moleküle **6** über H-Brücken zu einem Dimer (intramolekularer O–O-Abstand: **6**: 2,60; 2,60 Å; **6**·2 CCl<sub>4</sub>: 2,58 Å, intermolekularer: **6**: 2,72; 2,72 Å; **6**·2 CCl<sub>4</sub>: 2,71; 2,76 Å), s. Fig. 1 C. Somit kann der durch eine intramolekulare H-Brücke gebildete 7Ring (die entsprechenden H-Atome konnten aus der Röntgenstrukturanalyse zwar nicht eindeutig lokalisiert werden, die Geometrie der Diol-O-Atome impliziert aber

eine solche Anordnung) als ein «H-Komplex» des Typs A aufgefasst werden. Ein Vergleich mit anderen Clathrat-Strukturen von **6** und **11** zeigt, dass mit Aminen [10] bzw. einem Laktone [18] als Gast-Molekül keine dimeren Einheiten der Diole vorliegen, sondern vielmehr das exocyclische OH-Wasserstoffatom mit dem Gast eine Brücke bildet. Die grosse Ähnlichkeit der Tetraphenyl-dioxolan-dimethanol-Einheiten in den uns zugänglichen Kristallstrukturen geht aus der Überlagerung in Fig. 2 hervor. Wie man sieht, ist die stärkste Abweichung bei den Torsionswinkeln um die (C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) Bindung zu verzeichnen.

Beim Betrachten der in Fig. 1 A und 2 A gewählten Projektion fällt eine verblüffende Ähnlichkeit mit den Metall-Komplexen von Diphosphinen auf (s. Fig. 3), und zwar nicht nur mit jenen, in welchen ein 7Ring-Chelat vorliegt (Pd-DIOP und Ru-BINAP, Fig. 3 A bzw. 3 B), sondern auch mit den 5gliedrigen Chelaten (Ru-DIPHOS und Pd-DIPHOS, Fig. 3 C bzw. 3 D). In den für Fig. 3 gewählten Anordnungen sind jeweils durch annähernde C<sub>2</sub>-Symmetrie verknüpfte homotope (und «homochirale») Bindungsstellen für die Komplexierung von Reaktionspartnern zu erkennen. Hier wie dort steht in einer annähernd C<sub>2</sub>-symmetrischen Anordnung jeweils eine Ph-Gruppe *quasi-axial*, die andere *quasi-equatorial*. Vielleicht gelingt es einmal, diese Ähnlichkeit für eine gemeinsame Interpretation der an derartigen Komplexen ablaufenden Reaktionen zu nutzen und damit zu Vorhersagen über den Verlauf noch nicht durchgeführter Reaktionen oder gar zum gezielten Aufbau neuer Komplexe zu gelangen.

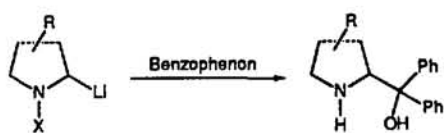
Seit dem ersten Einsatz der TADDOLe

sind weitere chirale Hilfsstoffe mit Diarylmethanol-Gruppe eingeführt worden. Einige die Diarylmethanol-Gruppe enthaltende Derivate für die enantioselective Synthese sind: a: Diol aus Milchsäure für die EPC-Synthese von Sulfoxiden und zur Herstellung chiraler Lewis-Säuren für *Diels-Alder*-Reaktionen [23]. b: Acetat (aus Mandelsäure) zur Herstellung von (*R*)- oder (*S*)-3-Hydroxycarbonsäuren [24]. c: Reagenz (aus Prolin) zur *stöchiometrischen* enantioselectiven Reduktion von unsymmetrischen Ketonen und Oxim-ethern zu Alkoholen und Aminen [25]. d: Eines der Oxazaborole (aus Prolin, Aryl-Grignard-Reagenz und Borsäure RB(OH)<sub>2</sub>) zur enantioselectiv *katalysierten* Reduktion von Ketonen zu *sec*-Alkoholen [26].



Es sei schliesslich noch darauf hingewiesen, dass Diarylhydroxymethyl-Derivate auch durch nucleophile Addition an Diarylketone hergestellt werden können, s. z.B. C → D [27][28].

Für die Durchführung von Versuchen danken wir R. Canova, I. Herde, O. Koch, J.P. Landauer und H. Schultz (Basel) sowie T. Aeschbacher und Y. Wang (Zürich). Für die Hilfe bei der Anfertigung der in Fig. 2 gezeigten Abbildungen danken wir Dr. T. Vorherr und R. Moser (Laboratorium für Biochemie, ETH-Zürich).



C (X = NO, COR, COOR) D

Experimenteller Teil

Allgemeines

(R,R)-Weinsäure-dimethylester ( $[\alpha]_D^{25} = +21,1$  (c = 1, H<sub>2</sub>O)) und (S,S)-Weinsäure-dimethylester ( $[\alpha]_D^{25} = -21$  (c = 1, H<sub>2</sub>O)): Chemische Fabrik Uetikon (CH-8707 Uetikon); BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (ca. 48% Lsg.): Fluka (CH-9470 Buchs); THF (H<sub>2</sub>O-Gehalt < 0,1%): E. Merck (D-6100 Darmstadt); PhMgCl ca. 25% Lsg. (ca. 2M): Fluka bzw. Aldrich (D-7924 Steinheim). Biphenyl-, p-Methoxy-, 1-Naphthyl- bzw. 2-Naphthylmagnesiumbromid wurden jeweils frisch hergestellt, 4-Bromobiphenyl (95%), p-Bromoanisol (97%), 1-Bromonaphthalin (95%) und 2-Bromonaphthalin (>97%): Fluka. Destillationen wurden mit handelsüblichen Apparaturen bzw. mittels eines Kugelrohrfrens (Büchi GKR-50, Sdp. entspricht Luftbadtemp.) durchgeführt. Säulenchromatographien wurden, wenn nicht anders angege-

ben, mit Wiener-Säulen unterschiedlicher Grössen vorgenommen. Als stationäre Phase diente jeweils Kieselgel 60 Merck, Korngrösse 0,040-0,063 mm. Schmp.: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparatur (Büchi 535); unkorrigiert.  $[\alpha]_D$ : Perkin-Elmer 241. IR (in Substanz oder als KBr-Pressling): Bruker IFS-66. <sup>1</sup>H-NMR: Bruker AM-360; <sup>13</sup>C-NMR: Varian XL300;  $\delta$ -Werte [ppm], bezogen auf TMS als internen Standard, die Kopplungskonstanten J in Hz; in CDCl<sub>3</sub>, falls nicht anders angegeben. EI-MS: VG TS-250; FAB-MS: VG 70-SE, EI-Spektren, falls nicht anders angegeben. Elementaranalysen: Leco CHN-800 für C,H-Analysen; Leco RO-478 für O-Analysen.

Herstellung der Dioxolan-dicarboxylate 1a-e. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Dioxolan-dicarboxylate 1b, ent-1b, 1d, ent-1d, 1e und ent-1e (AAV 1)

Zu einer Lsg. aus 1 equiv. (R,R)-Weinsäure-dimethylester bzw. (S,S)-Weinsäure-dimethylester in 5 Teilen AcOEt wurden 1,2 equiv. Keton bzw. Aldehyd gegeben. Unter Eis/H<sub>2</sub>O-Kühlung wurde zu der Lsg. innerhalb von 10-30 min 1 equiv. BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O getropft. Die Temp. sollte hierbei 30° nicht übersteigen. Nach 0,5-3 h Rühren stellte man den pH-Wert der Lsg. mit der entsprechenden Menge 2N NaOH auf 7-8 und extrahierte mit AcOEt. Die org. Phasen wurden mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., anschliessend mit H<sub>2</sub>O gewaschen und die vereinigten org. Phasen getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Entfernung des Lsgm. i. V. wurde der Rückstand i. V. destilliert.

(R,R)-1,3-Dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (1a). Eine Lsg. aus 178,14 g (1 mol) (R,R)-Weinsäure-dimethylester und 91,32 g (1,2 mol) Dimethoxymethan in 1,78 l AcO(i-Pr) wurde unter Rück-

fluss erhitzt. Innerhalb von 15 min wurden 314 ml (1,2 mol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O zugetropft. Nach 3 h Rühren unter Rückfluss wurde die Lsg. mit Eis/H<sub>2</sub>O auf 20° gekühlt und langsam zu 7 l ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. fliessen gelassen. Das Zweiphasengemisch wurde im Scheidetrichter 2mal mit je 1 l AcO(i-Pr) extrahiert. Die org. Phasen wurden nacheinander mit je 1 l ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und 1 l H<sub>2</sub>O gewaschen, die vereinigten org. Phasen getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und das Lsgm. i. V. entfernt. Der Rückstand wurde i. V. destilliert. Ausbeute: 156,23 g (82%). Sdp. 81-83°/0,03 Torr.  $[\alpha]_D^{25} = -80,7$  (c = 1, EtOH). <sup>1</sup>H-NMR: 5,2 (s, OCH<sub>2</sub>O); 4,78 (s, CHCO<sub>2</sub>); 3,83 (s, 2CH<sub>3</sub>O). MS: 189 (6, [M-1]<sup>+</sup>), 131 (45), 113 (36), 103 (97), 73 (50), 59 (37), 45 (100). Anal. ber. für C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (190,14): C 44,2, H 5,3; gef.: C 44,9, H 5,5.

(S,S)-1,3-Dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (ent-1a). Analog 1a wurden aus 5 g (28 mmol) (S,S)-Weinsäure-dimethylester, 8,8 ml (33,6 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O und 2,98 g (33,6 mmol) Dimethoxypropan in 50 ml AcO(i-Pr) 1,8 g (33%) ent-1a gewonnen. Sdp. 90°/0,2 Torr (Kugelrohr-Destillation).  $[\alpha]_D^{25} = +59,4$  (c = 1, EtOH); enthält laut NMR-Bestimmung mit chiraalem Shift-Reagenz ((-)-(R)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol) noch 30% 1a.

(4R,5R)-2-(tert-Butyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (1b). Nach AAV 1 wurden aus 178,14 g (1 mol) (R,R)-Weinsäure-dimethylester, 103,37 g (1,2 mol) Pivalaldehyd in 890 ml AcOEt und 262 ml (1 mol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O nach 3 h sowie 1,2 l 2N NaOH 222,3 g (90,2%) 1b erhalten. Sdp. 85-90°/0,01 Torr.  $[\alpha]_D^{25} = -55,3$  (c = 1,48, Et<sub>2</sub>O) bzw.  $[\alpha]_D^{25} = -54,8$  (c = 1,01, EtOH) ([1e]; Sdp. 100°/0,1 Torr.  $[\alpha]_D^{25} = -42,6$  (c = 1,5, Et<sub>2</sub>O)). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen in [1e]. Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (246,26): C 53,7, H 7,4, O 39,0; gef.: C 53,7, H 7,4, O 38,9.

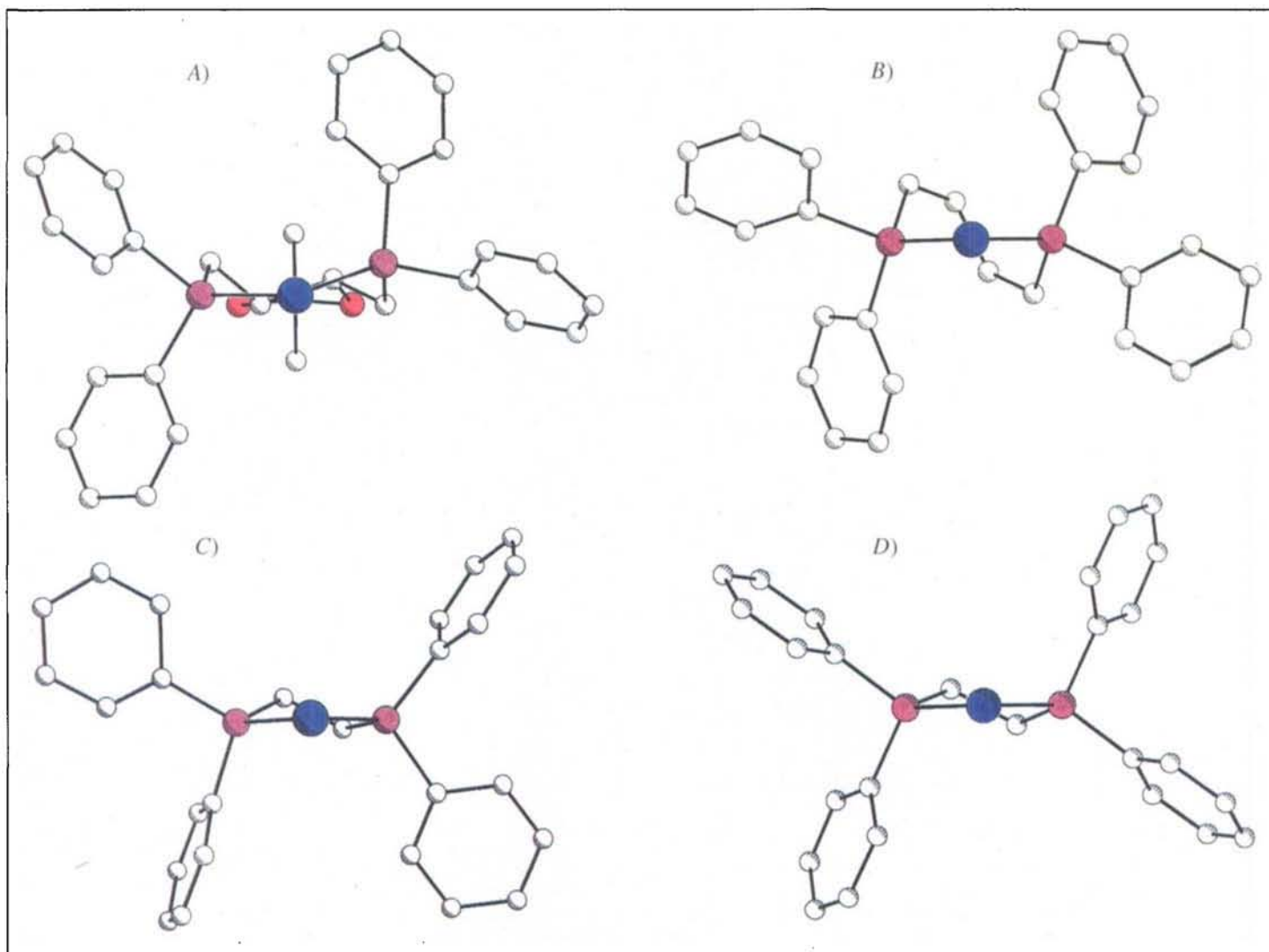


Fig. 3. PLUTO-Darstellung einiger ausgewählter Übergangsmetall-Diphosphin-Komplexe. Zum besseren Vergleich mit den TADDOLen wurde jeweils nur das Metall-Atom und der Bis(diphenylphosphin)-Ligand zur Darstellung gebracht; ausserdem wurden die Fragmente A) und B) invertiert. A) Pd-DIOP (CSD-REFCode: FICBIC) [19]. B) Ru-BINAP (CSD-REFCode: FUXSUM) [20]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die nicht am 7Ring beteiligten C-Atome der Naphthyl-Ringe entfernt. C) Ru-DIPHOS (CSD-REFCode: BAYGEN) [21]. D) Pd-DIPHOS (CSD-REFCode: BIHG00) [22].



(770,97); C 85,69, H 6,01, O 8,30; gef.: C 85,49, H 6,06, O 7,89.

(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -tetra(naphth-1-yl)-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (**9**). Nach AAV2 erhielt man aus 109,1 g (0,5 mol) **1c** in 1091 ml THF und 2,2 mol (1-Naphthyl)magnesium-bromid (hergestellt aus 56,2 g Mg und 479,6 g 1-Bromonaphthalin in 1099 ml THF) 450,6 g gelbes, öliges Rohprodukt **9**. Dieses wurde in 900 ml unter Rückfluss siedendem Et<sub>2</sub>O gelöst, klarfiltriert und durch Zugabe von 2,7 l MeOH zur Kristallisation gebracht. Nach Stehenlassen im Kühlschrank über Nacht, Abnutschen und Nachwaschen mit 500 ml Et<sub>2</sub>O/MeOH 1:3, dann mit MeOH alleine wurden 228,6 g schwach gelbes **9** erhalten (enthält noch 1 equiv. MeOH als kokristallisiertes Lsgm.). Schmp. 199–210°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –288,3 (*c* = 1, AcOEt). <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)DMSO, 120°, ohne Berücksichtigung von MeOH als kokristallisiertes Lsgm.): 8,28–6,74 (*m*, 28 arom. H); 7,40 (br., 2 OH); 5,45 (*s*, H–C(4 und 5)); 0,19 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>). FAB-MS: 665 (6, [M–1]<sup>+</sup>), 631 (30), 283 (100), 279 (57), 267 (48). Anal. ber. für C<sub>47</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>·CH<sub>4</sub>O (698,86): C 82,5, H 6,1, O 11,4; gef.: C 82,0, H 6,1, O 11,4. Durch Einengen der Mutterlauge liessen sich durch Wiederholung der gleichen Prozedur weitere 19,6 g **9** isolieren. Schmp. 195°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –286 (*c* = 1, AcOEt). Gesamtausbeute: 248,2 g (71%). Um MeOH-freies **9** zu erhalten wurden 20 g des l. Kristallisats in 100 ml Toluol bei 50° gelöst und wieder eingedampft. Nach einmaliger Wiederholung des Vorgangs wurde der Rückstand in 100 ml *t*-BuOMe aufgenommen und unter Rühren 1 l Pentan zugegeben. Auf diese Weise wurden 15,6 g weisses, pulveriges **9** erhalten, das ca. 0,5 equiv. *t*-BuOMe als Kristall-Lsgm. enthielt. Schmp. 196° (Erweichen). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –283,4 (*c* = 1, AcOEt). <sup>1</sup>H-NMR identisch mit dem des l. Kristallisats (ohne Berücksichtigung des kokristallisierten Lsgm.). Anal. ber. für C<sub>47</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>·0,5 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O (710,90): C 83,6, H 6,2, O 10,1; gef.: C 82,8, H 6,3, O 10,2.

(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -tetra(naphth-2-yl)-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (**10**). Nach AAV 2 wurden aus 47,2 g (0,22 mol) **1c** in 472 ml THF und 0,95 mol (2-Naphthyl)magnesium-bromid (hergestellt aus 24,3 g Mg und 196,9 g 2-Bromonaphthalin in 660 ml THF) 200,3 g gelbes, öliges Rohprodukt erhalten. Dieses wurde unter Erwärmen in 100 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und portionsweise zu 400 ml EtOH gegeben, wobei **10** teilweise auskristallisierte. Beim Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank erhielt man 135 g leicht verunreinigtes **10**. Nach Chromatographie (1,75 kg Kieselgel, Toluol) erhielt man 270 g (enthält noch Toluol als Kristall-Lsgm.) nur noch in Spuren verunreinigtes **10** als gelbes Kristallisat. Dieses wurde in 500 ml Toluol bei 70° gelöst und zu 500 ml Hexan gegeben. Der durch Kratzen an der Glaswand gebildete voluminöse Niederschlag wurde abgenutscht, mit 250 ml Toluol/Hexan 1:1, dann mit Hexan alleine nachgewaschen und i. V. getrocknet. Ausbeute: 91,8 g (63,7%). Schmp. 213–214,5°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –115,4 (*c* = 1, AcOEt). <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)DMSO, 120°): 8,18–7,35 (*m*, 28 arom. H); 7,12 (*s*, 2 OH); 4,78 (*s*, H–C(4 und 5)); 1,08 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>). Anal. ber. für C<sub>47</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> (666,82): C 84,7, H 5,7, O 9,6; gef.: C 84,3, H 5,7, O 9,5.

(4*S*,5*S*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -tetra(naphth-2-yl)-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (**ent-10**). Nach AAV2 wurden aus 48,1 g (0,22 mol) **ent-1c** in 481 ml THF und 0,97 mol (2-Naphthyl)magnesium-bromid (hergestellt aus 24,7 g Mg und 220,7 g 2-Bromonaphthalin in 672 ml THF) 200 g öliges Rohprodukt erhalten, das in 100 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und mit 400 ml EtOH versetzt wurde. Durch Kratzen an der Glaswand kristallisierte **ent-10** teilweise aus. Man liess über Nacht stehen, nutschte anschliessend ab und wusch mit 300 ml Et<sub>2</sub>O/EtOH 1:4, dann mit EtOH alleine nach. Das Kristallisat (158 g, enthielt noch EtOH als kokristallisiertes Lsgm.) wurde in 474 ml Toluol bei 70° gelöst und wieder eingedampft. Nach Wiederholung der gleichen Prozedur wurde der Rückstand bei 70° in 400 ml Toluol gelöst und mit 400 ml Hexan versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht erhielt man 120,4 g (81,9%) **ent-10** als fast farbloses Kristallisat. Schmp. 215–216° (ab ca. 160° sintern). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +114,1 (*c* = 1, AcOEt). IR: 3372*m*, 3046*m*, 1636*w*, 1600*w*, 1505*m*, 1062*s*, 756*s*, 476*s*. <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)DMSO, 120°) entspricht demjenigen von **10**. FAB-MS: 649 (27), 631 (19), 283 (35), 279 (38), 267 (36), 155 (100). Anal. ber. für C<sub>47</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> (666,82): C 84,66, H 5,74, O 9,60; gef.: C 84,37, H 5,92, O 9,30.

(2*R*,3*R*)- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -tetraphenyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2,3-dimethanol (**11**). Nach AAV 2 wurden aus 129,1 g (0,5 mol) **1d** in 1291 ml THF und 1158 ml (2,2 mol) PhMgBr 268,9 g rohes **11** erhalten. Umkristallisation aus 400 ml AcO(i-Pr) bei 80°, Filtration und Zugabe von 270 ml Hexan lieferten 138,8 g (54%) reines **11**. Schmp. 197,5–198,5°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –71,4 (*c* = 1, CHCl<sub>3</sub>) ([1e]: Schmp. 195–196°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –74,38 (*c* = 0,89, CHCl<sub>3</sub>)). Spektroskopische Daten identisch mit denen in [1e]. Anal. ber. für C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (506,61): C 80,6, H 6,8, O 12,6; gef.: C 80,2, H 6,8, O 12,7.

(2*R*,3*R*)- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -tetra(naphth-1-yl)-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2,3-dimethanol (**12**). Entsprechend AAV 2 wurden aus 129,1 g (0,5 mol) **1d** und 2,2 mol (1-Naphthyl)magnesium-bromid (hergestellt aus 56,2 g Mg und 479,6 g 1-Bromonaphthalin in 1439 ml THF) 492 g rohes **12** als gelbes Öl erhalten. Zur Vorreinigung wurde dieses Öl in 984 ml EtOH unter Rückfluss erhitzt, wobei Kristallisation einsetzte. Zur Suspension wurden 246 ml AcOEt gegeben und wieder kurze Zeit unter Rückfluss erhitzt. Man liess erkalten und stellte für 2–3 Tage in den Kühlschrank. Nach Abnutschen, Waschen mit 250 ml AcOEt/EtOH 1:4, dann EtOH allein wurden 270 g nur noch leicht verunreinigtes **12** erhalten. Chromatographie (1,2 kg Kieselgel, Toluol) lieferte 303 g **12** als gelben Schaum, der in 150 ml Toluol bei 70° gelöst wurde. Unter gutem Rühren liess man diese Lsg. in 3 l Cyclohexan fliessen, wobei sich **12** als pulveriger Niederschlag abschied. Ausbeute: 221,4 g leicht gelblicher Feststoff. Schmp. 186° (Erweichung). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –274,9 (*c* = 1, AcOEt). Aus der Mutterlauge liessen sich durch Anwendung der gleichen Prozedur weitere 15,4 g fast farbloses **12** erhalten. Schmp. 185° (Erweichung). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –277,6 (*c* = 1, AcOEt). <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)DMSO, 120°): 8,22–6,73 (*m*, 28 arom. H); 7,92 (br., 2 OH); 5,38 (*s*, H–C(4 und 5)); 1,1–0,81 (*m*, 3 CH<sub>2</sub>); 0,46–0,13 (*m*, 2 CH<sub>2</sub>). Gesamtausbeute 236,8 g (67%) leicht gelblicher, pulveriger Feststoff. Beide Fraktionen enthielten laut <sup>1</sup>H-NMR Spuren von Toluol und Cyclohexan, die auch durch Trocknen über mehrere h nicht entfernt werden konnten. Um eine korrekte Elementaranalyse zu erhalten, wurden nach der Chromatographie 3 g des öligen Rückstands in 6 ml Toluol bei 70° gelöst, klarfiltriert und mit 30 ml EtOH versetzt. Durch Kratzen an der Glaswand wurden 2,5 g **12** als fast farblose Kristalle erhalten, die mit 1 equiv. EtOH als kokristallisierendes Lsgm. anfielen. Schmp. 197–204°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –267,4 (*c* = 1, AcOEt). Anal. ber. für C<sub>50</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (752,95): C 83,0, H 6,4, O 10,6; gef.: C 82,7, H 6,5, O 10,4.

#### Röntgenstrukturanalyse von **6** · 2 CCl<sub>4</sub> [31]

Geeignete Kristalle wurden durch isothermale Verdampfung aus einer ges. Lsg. von **6** in CCl<sub>4</sub> bei RT. erhalten; ein Kristall der Grösse 0,4x0,4x0,3 mm wurde in einer Glaskapillare präpariert. Gitterkonstantenbestimmung und Reflexintensitätsmessung erfolgten auf einem Syntex P<sub>2</sub> Einkristalldiffraktometer (graphitmonochromatisierte MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  = 0,7107 Å). Tetragonal, Raumgruppe P<sub>4</sub><sub>2</sub>; *a* = *b* = 12,631(7) Å, *c* = 22,383(14) Å, *V* = 3571(4) Å<sup>3</sup>, *M* = 744,23, *Z* = 4, *D*<sub>calc</sub> = 1,44 g cm<sup>–3</sup>,  $\mu$  = 0,69 cm<sup>–1</sup>, *F*(000) = 1584. Im Bereich 3<2 $\theta$ <45° wurden im 2 $\theta$ -scan 6752 Reflexe vermessen (an drei periodisch gemessenen Standardreflexen skaliert, linearer Abfall auf 85% der Anfangsintensität gleichmässig bei allen drei Standardreflexen; es wurden zwei asymmetrische Einheiten des reziproken Gitters vermessen). Von 3265 unabhängigen Reflexen (*R*<sub>int</sub> = 0,043) wurden 1451 mit *I*>2 $\sigma$ (*I*) zur Struktur- und -verfeinerung herangezogen. Die *E*-Wert-Statistik belegte eine azentrische Raumgruppe. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS[32]). Aus anschliessenden Fourier-Synthesen wurden die Positionen aller Nicht-H-Atome erhalten. Wegen des ungünstigen Verhältnisses von Variablen zu Reflexen wurden die Ph-substituierten C-Atome sowie sämtliche Atome in den Ph-Ringen isotrop verfeinert, alle anderen Nicht-H-Atome jedoch anisotrop. Die H-Atom-Positionen wurden berechnet (mit Ausnahme der OH-Protonen) und nach dem riding model verfeinert. Da aus Differenz-Fourier-Synthesen keine sinnvollen Positionen für die OH-Protonen ermittelt werden konnten und berechnete Positionen keine signifikante Verbesserung des *R*-Werts bewirkten, wurde auf eine Lokalisierung jener verzichtet. Diese Schwierigkeiten könnten durch folgenden Sachverhalt

bedingt sein: im Unterschied zur Struktur von **6** sind es hier zwei symmetrieabhängige Moleküle, die über je zwei intra- und intermolekulare H-Brücken verknüpft sind; dadurch ist es ausgeschlossen, dass alle OH-Protonen jeweils einem O-Atom zugeordnet werden können, wodurch sich Besetzungszahlen von 0,5 ergeben. Unter den angegebenen Bedingungen konvergierte die Verfeinerung bei einem *R*-Wert von 0,080 (*R*<sub>w</sub> = 0,074, Gewichtungsschema  $w^{-1} = \sigma^2 F_o$ , *Goof* = 1,41, Zahl der Variablen 276). Der Grossteil der Rechnungen wurde auf einer MicroVAX 2 durchgeführt.

Eingegangen am 7. Mai 1991

- [1] a) D. Seebach, A.K. Beck, M. Schiess, L. Widler, A. Wonnacott, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1807; b) D. Seebach, B. Weidmann, L. Widler, in «Modern Synthetic Methods 1983», Ed. R. Scheffold, Salle + Sauerländer, Aarau, 1983, Vol. 3, S. 217; c) D. Seebach, in «Organic Synthesis: an interdisciplinary challenge», Eds. J. Streith, H. Prinzbach und G. Schill, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985, S. 77; d) Das Diol **6** wurde erstmals von einem von uns (A.K.B.) im November 1982 hergestellt. Im Laufe der Jahre folgten weitere Analoga: Diplomarbeit A. Wonnacott, ETH-Zürich, Februar-Juni 1983, im Rahmen des Austauschprogramms zwischen dem Imperial College (London) und der ETH; e) D. Seebach, A.K. Beck, R. Imwinkelried, S. Roggo, A. Wonnacott, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 954.
- [2] D. Seebach, E. Hungerbühler, in «Modern Synthetic Methods 1980», Ed. R. Scheffold, Salle + Sauerländer, Aarau, 1980, Vol. 2, S. 91.
- [3] R.O. Duthaler, A. Hafner, M. Rediker, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 631; S. Stanchev, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1052; H. Takahashi, A. Kawabata, H. Niwa, K. Higashiyama, *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, *36*, 803; A.K. Beck, bisher unveröffentlichte Versuche mit **A**, *M*<sub>L</sub> = AlH(OR)H<sup>+</sup>, ETH Zürich, 1991.
- [4] a) B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 100; *ibid. Int. Ed.* **1991**, *30*, 99, und in derselben Zeitschrift im Druck befindliche Arbeit; b) D. Seebach, L. Behrendt, D. Felix, *Angew. Chem.* **1991**, *103*; *ibid. Int. Ed.* **1991**, *30*, im Druck.
- [5] K. Narasaka, N. Iwasawa, M. Inoue, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sugimori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5340; Y. Hayashi, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **1990**, 1295.
- [6] K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3949; K. Narasaka, Y. Hayashi, S. Shimada, *Chem. Lett.* **1988**, 1609.
- [7] H. Minamikawa, S. Hayakawa, T. Yamada, N. Iwasawa, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 4379.
- [8] Schon bei den allerersten Versuchen [1d] stellten wir fest, dass **6** hartnäckig Lsgm. einschliesst. Das in Fig. 1 gezeigte Clathrat wurde in [1e] charakterisiert.
- [9] F. Toda, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1989**, *47*, 1118. *Topics Curr. Chem.* **1988**, *149*, 211 und frühere, dort zit. Arbeiten aus derselben Gruppe.
- [10] Einige Strukturen von Clathraten **B** wurden von Weber *et al.* bestimmt: E. Weber, N. Dörpinghaus, I. Goldberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1566; I. Goldberg, S. Stein, E. Weber, N. Dörpinghaus, S. Franken, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 953; N. Dörpinghaus, Inaugural-Dissertation, Bonn 1989; wir danken Herrn Prof. E. Weber (Universität Bonn) für die Überlassung unveröffentlichter Datensätze aus dieser Dissertation.
- [11] K. Mori, F. Toda, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 281 und dort angegebene frühere Veröffentlichungen.
- [12] F. Toda, K. Tanaka, K. Hamai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 3207, sowie dortige Zitatliste.
- [13] Eine Vorschrift wurde erstmals in [1b] veröffent-

- licht, welche durch andere Gruppen erfolgreich nachvollzogen wurde. Verbindungen **6** und **ent-6** sind seit vielen Jahren im Handel (z.B. *Aldrich GmbH, Fluka AG* und *Merck-Schuchardt*); s. auch F. Toda, K. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 551 und [10].
- [14] Aus Weinsäure und 2,2-Dimethoxypropan entsteht nach einer aufwendigen Vorschrift direkt **1c**: M. Carmack, C.J. Kelley, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2171.
- [15] Veresterung der Weinsäure zum Dimethylester: M.A. Brook, T.H. Chan, *Synthesis* **1983**, 201. Für die hier beschriebenen Reaktionen wurde käuflicher Ester verwendet.
- [16] Weitere TADDOLe, die in der vorliegenden Arbeit nicht beschrieben sind, finden sich in [1e] [10] [11]. Versuche zur Herstellung des von *Narasaka's* Gruppe verwendeten Acetophenon-Derivates **1**, R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Me, waren bei uns bisher nicht erfolgreich. Es ist zu erwarten, dass *Narasaka's* Phenon-acetal viel hydrolyseempfindlicher ist als die hier beschriebenen Aldehyd- und Ketonacetale.
- [17] Die Umsetzung von **1e** mit Aryl-Grignard-Reagenz verlief nicht wie erwartet.
- [18] F. Toda, A. Sato, K. Tanaka, T.C.W. Mak, *Chem. Lett.* **1989**, 873.
- [19] M. Hodgson, D. Parker, R.J. Taylor, G. Ferguson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1309.
- [20] K. Mashima, K. Kusano, T. Ohta, R. Noyori, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1208.
- [21] R.O. Gould, T.A. Stephenson, M.A. Thomson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2508.
- [22] J. Chatt, P.B. Hitchcock, A. Pidcock, C.P. Warrens, K.R. Dixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 932.
- [23] F. Rebiere, O. Riant, H.B. Kagan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 199; F. Rebiere, H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3659.
- [24] U. Mahler, R.M. Devant, M. Braun, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2035; R. Devant, U. Mahler, M. Braun, *ibid.* **1988**, *121*, 397; M. Braun, R. Devant, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5031.
- [25] S. Itsuno, M. Nakano, K. Miyazaki, H. Masuda, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 2039.
- [26] E.J. Corey, R.K. Bakshi, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 611 und dort zit. Literatur.
- [27] H.O. Kalinowski, B. Renger, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 256; *ibid. Int. Ed.* **1976**, *15*, 234.
- [28] B. Renger, H.-O. Kalinowski, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1866; D. Enders, R. Pieter, B. Renger, D. Seebach, *Org. Synth.* **1978**, *58*, 113, *Coll. Vol.* **1988**, *VI*, 542.
- [29] E.A. Mash, K.A. Nelson, S. Van Deusen, S.B. Hemperly, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 92.
- [30] Das nicht aufgeführte Signal für C-OH liegt wahrscheinlich unter den CDCI<sub>3</sub>-Signalen; diese Annahme wird durch die Lage des entsprechenden Signals in anderen TADDOLen erhärtet, siehe [1c].
- [31] Tabellen mit Atomkoordinaten, anisotropen bzw. isotropen Temperaturfaktoren, Bindungslängen und -winkeln (jeweils mit Standardabweichung) sowie den beobachteten und berechneten Strukturdaten sind bei der *Chimia* hinterlegt; ausserdem wurde der Koordinatensatz dem *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) zugesandt.
- [32] SHELXTL PLUS, Release 3.4, Nicolet Instruments Corp., USA (1988).

## KORRIGENDA

*Chimia* **1991**, *45*, 202: H.G. Bührer

### 5. Conclusion

More and more instruments in the laboratory are providing ASCII data that can be manipulated in spreadsheets or graphics programs. The import of graphic files into word processors thus considerably enhances chemists' desktop-publishing capabilities.

Additional help for the transformation of one graphic format to another is a file-con-

version utility such as *HiJaak* by Inset Systems. It offers several possibilities:

- it handles an impressive list of vector (.CGM, .DXF, HPGL, .EPS, .GEM, Lotus.PIC, Hewlett-Packard .PCL etc.) and bitmapped formats (TIFF, .PCX, .IMG etc.),
- it converts vector to bitmapped formats as well as to other vector formats (but not bitmapped to vector formats),
- during format conversion, colours can be converted to gray scales and vector images rotated and scaled.

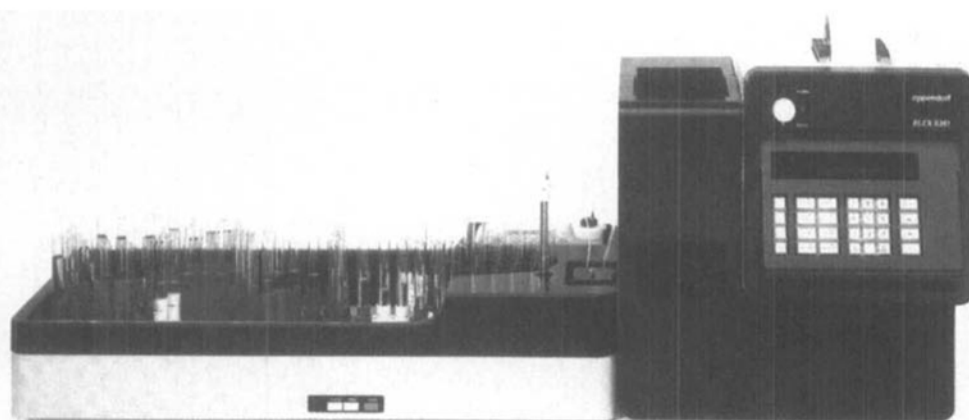
Recently, some laboratory software became available, running under a user interface such as *Windows 3.0* or *GEM*. If the word processor uses the same interface, import

via a clipboard is straightforward. Another interesting feature is colour: With corresponding software and the availability of colour laser printers, it will become a desirable feature in the near future. However, publishing houses will hardly be delighted to accept colourful manuscripts.

Received: May 4, 1991

- [1] St. V. Kasperek, 'Computer Graphics and Chemical Structures', J. Wiley, New York 1990.
- [2] W. Gottwald, R. Sossenheimer, 'Angewandte Informatik im Labor', VCH, Weinheim, 1989.
- [3] H. G. Bührer, *Chimia* **1990**, *44*, 259.
- [4] A listing of *DATARED.BAS* which runs under *BASICA* can be obtained by sending a self-addressed envelope to the author.

## ELEX®-Flammenemissionsphotometer für Industrie und Forschung



Grosse Methodenvielfalt, hoher Probendurchsatz, ausgezeichneter Bedienungskomfort...

und vieles mehr sind die Kennzeichen des ELEX®-Systems. Na, K, Li, Ca, Sr, Ba, Rb, Cs und Mn können mit einem Probendurchsatz von bis zu 300/h analysiert werden. In Verbindung mit dem Proben Tisch werden die Proben automatisch zugeführt und analysiert. Ein Abgleichautomatik-Modul realisiert den Einsatz des ELEX®-Systems in Prozesssteuerungen.

Eppendorf Gerätebau  
Interlaken AG  
Dammweg 2  
3800 Interlaken  
Telefon 036 22 28 23  
Telefax 036 22 10 39