

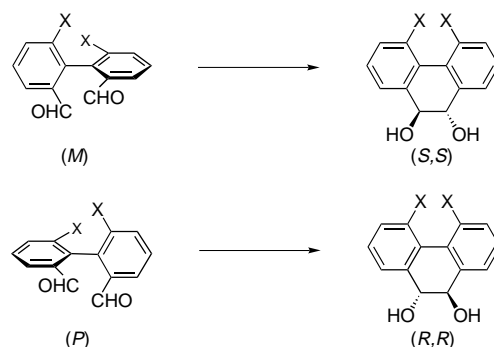
- [1] Übersicht: D. Seebach, J. L. Matthews, *Chem. Commun.* **1997**, 2015–2022.
- [2] a) D. Seebach, M. Overhand, F. N. M. Kühnle, B. Martinoni, L. Oberer, U. Hommel, H. Widmer, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 913–941; b) D. Seebach, S. Abele, K. Gademann, G. Guichard, T. Hintermann, B. Jaun, J. L. Matthews, J. V. Schreiber, L. Oberer, U. Hommel, H. Widmer, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 932–982; c) S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 173–180; d) U. Diederichsen, H. W. Schmitt, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 312–315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 302–305; e) Y. J. Chung, L. A. Christianson, H. E. Stanger, D. R. Powell, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10555–10556; f) D. Seebach, S. Abele, K. Gademann, B. Jaun, *Angew. Chem.* **1999**, 111, Nr. 11; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, Nr. 11.
- [3] a) D. Seebach, J. L. Matthews, A. Meden, T. Wessel, C. Baerlocher, L. B. McCusker, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 173–182; b) T. D. Clark, L. K. Buehler, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 651–665; c) J. L. Matthews, K. Gademann, B. Jaun, D. Seebach, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 3331–3340.
- [4] a) T. Hintermann, D. Seebach, *Chimia* **1997**, 50, 244–247; b) D. Seebach, S. Abele, J. Schreiber, B. Martinoni, A. K. Nussbaum, H. Schild, H. Schulz, H. Hennecke, R. Woessner, F. Bitsch, *Chimia* **1998**, 52, 734–739.
- [5] J. L. Matthews, C. Braun, C. Guibourdenche, M. Overhand, D. Seebach in *Enantioselective Synthesis of  $\beta$ -Amino Acids* (Hrsg.: E. Juaristi), Wiley, New York, **1996**, S. 105–126.
- [6] G. Guichard, S. Abele, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 187–206.
- [7] Für einige ausgewählte Beispiele siehe: a) A. Müller, F. Schumann, M. Koks, N. Sewald, *Lett. Pept. Sci.* **1997**, 4, 275–281; b) G. Kottirsch, H.-G. Zerwes, N. S. Cook, C. Tapparelli, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, 6, 727–732; c) Y. Hayashi, J. Katsada, T. Harada, A. Tachiki, K. Iijima, Y. Takuguchi, M. Muramatsu, H. Miyazaki, T. Asari, R. Okazaki, Y. Sato, E. Yasuda, M. Yana, I. Uno, I. Ojima, *J. Med. Chem.* **1998**, 42, 2345–2360; d) T. Yamazaki, A. Pröbstl, P. W. Schiller, M. Goodman, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1991**, 37, 463–381.
- [8] S. Poenaru, J. R. Lamas, G. Folkers, J. A. Lopez de Castro, D. Seebach, D. Rognan, *J. Med. Chem.*, eingereicht.
- [9] P. Brazeau, W. Vale, R. Burgus, N. Ling, M. Butcher, J. Rivier, R. Guillemin, *Science (Washington)* **1973**, 179, 77.
- [10] G. Melacini, Q. Zhu, G. Osapay, M. Goodman, *J. Med. Chem.* **1997**, 40, 2252–2258; C. Scarpignato in *Oxetone: From Basic Science to Clinical Medicine*, Vol. 10 (Hrsg.: C. Scarpignato), Karger, Basel, **1996**, S. 54–72. Sowohl L- als auch D-Trp ergeben aktive Derivate, wobei im zweiten Fall die Aktivität und Stabilität gegenüber einem enzymatischen Abbau höher sind.
- [11] G. Melacini, Q. Zhu, M. Goodman, *Biochemistry* **1997**, 36, 1233–1241.
- [12] **10** bildet laut FT-IR-Spektrum im Festkörper wahrscheinlich ebenfalls Nanoröhren.<sup>[3]</sup>
- [13] D. Seebach, A. K. Beck, A. Studer in *Modern Synthetic Methods 1995*, Vol. 7 (Hrsg.: B. Ernst, C. Leumann), VCHA, Basel, **1995**, S. 1–178.
- [14] Nach der Hydrogenolyse und HPLC-Reinigung konnte die Hälfte des vollgeschützten Peptids zurückgewonnen werden.
- [15] a) S. S. Siehler, K. Seuwen, D. Hoyer, *Naunyn Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1998**, 357, 483–489; b) S. S. Siehler, K. Seuwen, D. Hoyer, *Eur. J. Pharmacol.* **1998**, 348, 311–320.
- [16] R. Hirschmann, K. C. Nicolaou, S. Pietranico, E. M. Leahy, J. Salvino, B. Arison, M. A. Cichy, P. G. Spoors, W. C. Shakespeare, P. A. Sprengeler, P. Hamley, A. B. Smith III, T. Reisine, K. Raynor, L. Maechler, C. Donaldson, W. Vale, R. M. Freidinger, M. R. Cascieri, C. D. Strader, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12550–12568; R. Hirschmann, J. Hynes, Jr., M. A. Cichy-Knight, R. D. van Rijn, P. A. Sprengeler, P. G. Spoors, W. C. Shakespeare, S. Pietranico-Cole, J. Barbosa, J. Liu, W. Yao, S. Rohrer, A. B. Smith III, *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 1382–1391.

## Von axialer zur Zentrochiralität: Pinakolcyclisierung eines 2,2'-Biaryldicarbaldehyds zum *trans*-9,10-Dihydrophenanthren-9,10-diol\*\*

Ken Ohmori, Mitsuru Kitamura und Keisuke Suzuki\*

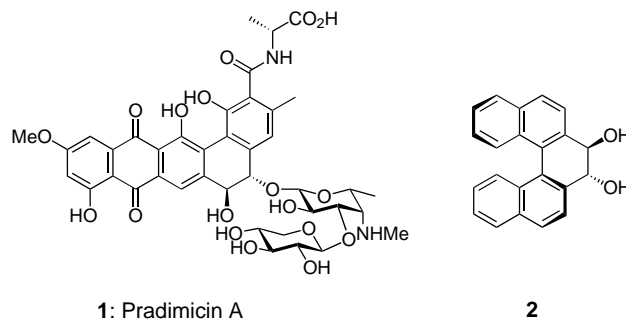
In memoriam Vladimir Prelog

Wir beschreiben hier zwei hervorstechende Eigenschaften der Pinakolcyclisierung von 2,2'-Biaryldicarbaldehyden (Schema 1): 1) die Stereoselektivität, mit der ausschließlich



Schema 1. Übertragung der Chiralität.

das *trans*-Diol gebildet wird, und 2) die Stereospezifität, durch die die axiale Chiralität auf zwei stereogene Zentren des Produkts übertragen wird (sofern das eingesetzte Biphenyl eine stabile Konfiguration hat). Daß dadurch *trans*-9,10-Dihydrophenanthren-9,10-diole zugänglich sind, ist nicht nur für die Synthese von Naturstoffen (z. B. von **1**) von Bedeutung,<sup>[1]</sup> sondern auch für die Herstellung neuer Verbindungen wie **2**, die möglicherweise in der asymmetrischen Synthese einsetzbar sind.<sup>[2]</sup>



**1**: Pradimicin A

**2**

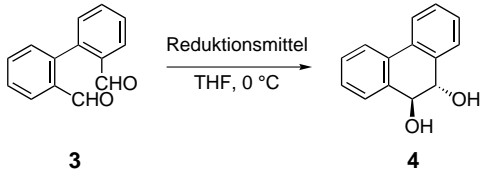
Unser ursprünglicher Versuch konzentrierte sich auf die Reaktion von 2,2'-Biphenyldicarbaldehyd **3**,<sup>[3]</sup> der sich durch Behandlung mit  $\text{SmI}_2$ <sup>[4]</sup> (2 Äquiv., THF, 0 °C, 5 min) glatt in

[\*] Prof. Dr. K. Suzuki, Dr. K. Ohmori, M. Kitamura  
Department of Chemistry  
Tokyo Institute of Technology  
Meguro-ku, Tokyo 152-8551 (Japan)  
Fax: (+81)3-5734-2228  
E-mail: ksuzuki@chem.titech.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Kultur und Sport sowie von JSPS (Promotionsstipendium für M.K.) gefördert. Wir danken den Professoren H. B. Kagan (Paris), J. Siegel (San Diego) und F. Matsuda (Hokkaido) für hilfreiche Diskussionen.

das entsprechende *trans*-Diol **4**<sup>[5]</sup> als einziges Produkt in einer Ausbeute von 99 % überführen läßt (Tabelle 1, Nr. 1). Unseres Wissens ist dies der erste Fall einer *intramolekularen* Pinakolkupplung von zwei Aldehydgruppen in einer aromatischen Dicarbonylverbindung,<sup>[6]</sup> wohingegen für den *intermolekularen* Ablauf dieser Reaktion zahlreiche Beispiele

Tabelle 1. Pinakolcyclisierung von **3** mit verschiedenen Reduktionsmitteln.



Nr.	Reduktionsmittel	Ausb. [%]	<i>trans</i> - <b>4</b> : <i>cis</i> - <b>4</b>
1	SmI <sub>2</sub>	99	> 99:1
2	SmI <sub>2</sub> , HMPA	93	> 99:1
3	[VCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ], Zn <sup>[a]</sup>	93	> 99:1
4	TiCl <sub>4</sub> , <i>n</i> BuLi <sup>[b]</sup>	80	> 99:1
5	TiCl <sub>4</sub> , Zn <sup>[c]</sup>	96	20:1
6	TiCl <sub>4</sub> , Mg(Hg) <sup>[c]</sup>	94	16:1
7	Ce, I <sub>2</sub>	81	16:1

[a] In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. [b] In Et<sub>2</sub>O. [c] Bei –10 °C.

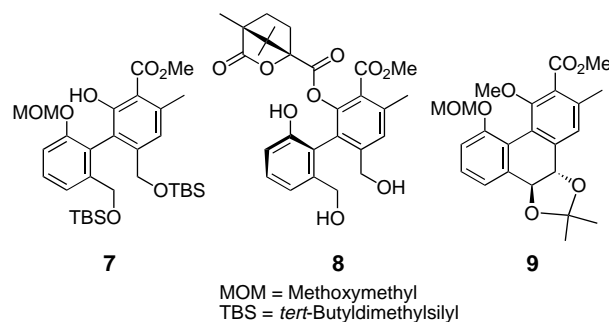
bekannt sind.<sup>[7]</sup> Die aufgetretene *trans*-Selektivität steht im Gegensatz zur *cis*-Selektivität, die im allgemeinen bei aliphatischen 1,6-Dicarbonylverbindungen zu beobachten ist.<sup>[7, 8]</sup>

Es zeigte sich, daß mit verschiedenen Reduktionsmitteln durchgängig hohe Selektivitäten und Ausbeuten zu erzielen waren (Tabelle 1). Insbesondere die Verwendung von SmI<sub>2</sub> und [VCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>]/Zn<sup>[9a]</sup> führte zu ausgezeichneten *trans*-Selektivitäten (Nr. 1 und 3). Die Zugabe eines dipolaren aprotischen Lösungsmittels wie Hexamethylphosphorsäuretriimid (HMPA) beeinflusste den Reaktionsverlauf nicht (Nr. 2). Der Einsatz von niedervalenten Titanverbindungen oder Ce<sup>[9b–e]</sup> führte zu geringfügiger Abnahme der Selektivität oder der Ausbeute (Nr. 4–7).

An dieser Stelle stellten wir Überlegungen über den Ursprung der Selektivität an. Am Beispiel des (*M*)-Isomers (Schema 2) konnte die *trans*-Selektivität auf zwei mögliche Reaktionswege zurückgeführt werden, die in Abhängigkeit von der Orientierung der beiden Aldehydgruppen zueinander (beide mit *like*-Topizität, *Re,Re* und/oder *Si,Si*) beschriftet werden können. Sofern die Reaktion ausschließlich über

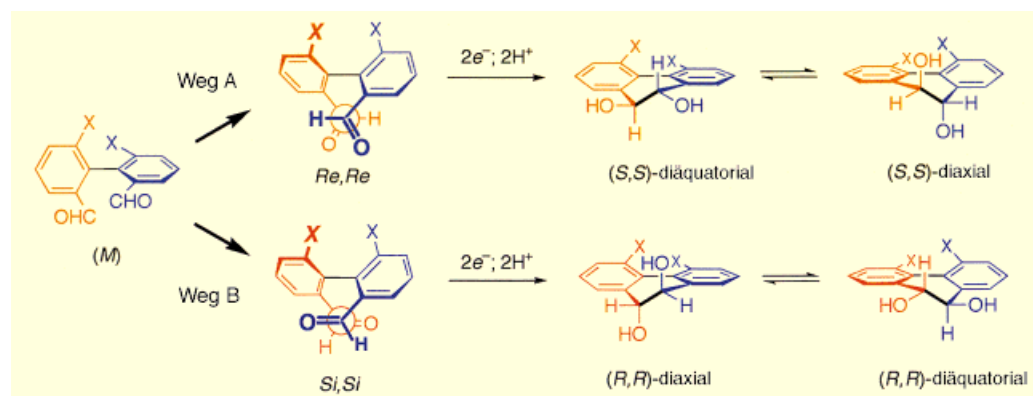
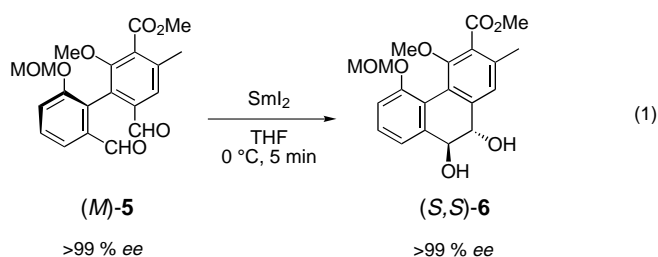
einen dieser Wege verläuft, kann die durch die Atropisomerie bedingte Chiralitätsinformation auf die Stereozentren der Diolgruppierung im Produkt übertragen werden. Die Voraussetzung für ein solches Szenario ist natürlich, daß die Biphenyl-Ausgangsverbindung (z. B. **3**) vor der Pinakolcyclisierung eine stabile Konfiguration aufweist.<sup>[10]</sup>

Aufgrund seiner Bedeutung für die geplanten Naturstoffsynthesen wählten wir den chiralen Dialdehyd **5** [siehe Gl. (1)] als Modellverbindung, um diese Möglichkeit zu überprüfen.<sup>[1]</sup> Für das Phenol **7** wurde eine Racematspaltung durch Verestern mit (–)-(1*S*,4*R*)-Camphansäurechlorid und säulenchromatographische Trennung der resultierenden Diastereomere (SiO<sub>2</sub>, Hexan/EtOAc 4:1) erreicht. Die folgenden

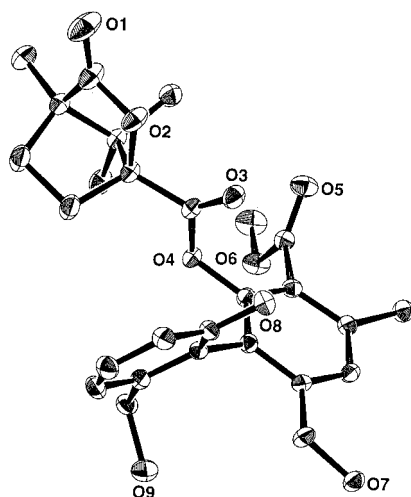


vier Schritte (1. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MeOH; 2. MeI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 3. *n*Bu<sub>4</sub>NF; 4. MnO<sub>2</sub>) führten zu den enantiomeren Dialdehyden (*P*)-**5** und (*M*)-**5**, die bei Raumtemperatur eine stabile Konfiguration haben und insofern das typische Verhalten von 2,2',6,6'-tetrasubstituierten Biphenylen zeigen.<sup>[10]</sup> Das stärker polare Isomer von **7** wurde in das kristalline Derivat **8** umgewandelt, das für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war (Abbildung 1).<sup>[11]</sup>

Bei der Reaktion von (*M*)-**5** mit SmI<sub>2</sub> [Gl. (1)] erhielten wir eine quantitative Umsetzung zum *trans*-Diol (*S,S*)-**6**, das sich



Schema 2. Zwei mögliche Reaktionswege für die Pinakolcyclisierung.

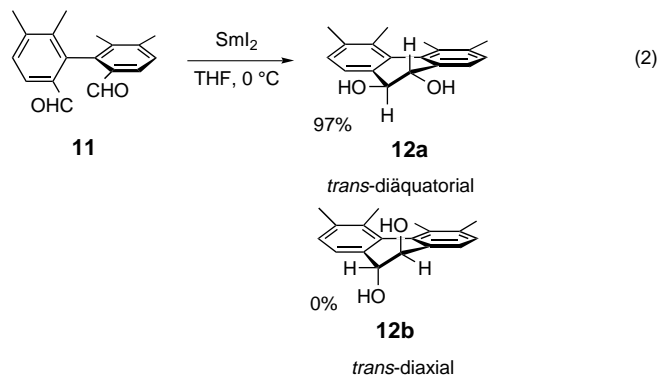
Abbildung 1. Struktur von **8** im Kristall.

als diastereomeren- und enantiomerenrein erwies.<sup>[12]</sup> Seine absolute Konfiguration wurde aus dem Circular dichroismus (CD)-Spektrum des von ihm abgeleiteten Acetonids **9** bestimmt.<sup>[13, 14]</sup> Von den beiden möglichen Wegen zur Übertragung der Chiralität ist demzufolge allein der Weg A [(*M*) → (*S,S*)] für den Verlauf dieser Reaktion maßgeblich (Schema 2). Gleiches gilt selbstverständlich auch für die Antipodenreihe [(*P*) → (*R,R*)].

Dieses Ergebnis läßt zwei Feststellungen zu: 1) Die Reaktion verläuft über die synclinal Konformation,<sup>[15]</sup> und 2) die Anfangskonformation des cyclisierten Produkts ist diäquatorial.<sup>[15]</sup> Die letztgenannte Information geht jedoch generell auf der Stufe der cyclisierten Produkte verloren, da bei diesen wegen einer ausgeprägten Absenkung der Rotationsbarriere um die zweiatomige Brücke in 2,2'-verknüpften Biphenylen eine schnelle Konformationsumwandlung (diäquatorial ⇌ diaxial) stattfindet.<sup>[10, 16]</sup> Tatsächlich wurde für die Umwand-

lung des aus **6** abgeleiteten Diacetats **10** durch NMR-spektroskopische Messungen bei verschiedenen Temperaturen eine niedrige Barriere von ca. 15 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt (Abbildung 2).

Unser Versuch, die momentane „kinetische Konformation“ des Produkts festzuhalten, war durch die Verwendung des Substrats **11** [als Racemat; Gl. (2)] mit eingeschränkter



Konformation erfolgreich.<sup>[17]</sup> In Übereinstimmung mit den oben aufgeführten Daten lieferte die Umsetzung von **11** mit SmI<sub>2</sub> das diäquatoriale Isomer **12a** als einziges *trans*-Diol.<sup>[18]</sup>

Die Anwendbarkeit des hier beschriebenen Prozesses erstreckt sich nicht allein auf Naturstoffsynthesen,<sup>[1]</sup> sondern auch auf die asymmetrische Synthese: Die Durchführung der Reaktion mit dem enantiomerenreinen Dialdehyd **14**, der leicht in zwei Schritten aus dem von 2,2'-(*S*)-(-)-Binaphthol abgeleiteten Diester **13**<sup>[19]</sup> gewonnen werden kann (1. LiAlH<sub>4</sub>, 93 %; 2. MnO<sub>2</sub>, 96 %), führte in 94 % Ausbeute zum neuartigen C<sub>2</sub>-symmetrischen Diol **2** mit vollständiger stereochemischer Integrität [*trans*-diäquatorial, >99 % *ee*; Gl. (3)].<sup>[20]</sup> Die Einsetzbarkeit von Verbindung **2** und ihren Derivaten in asymmetrischen Reaktionen ist Gegenstand unserer gegenwärtigen Forschungen.

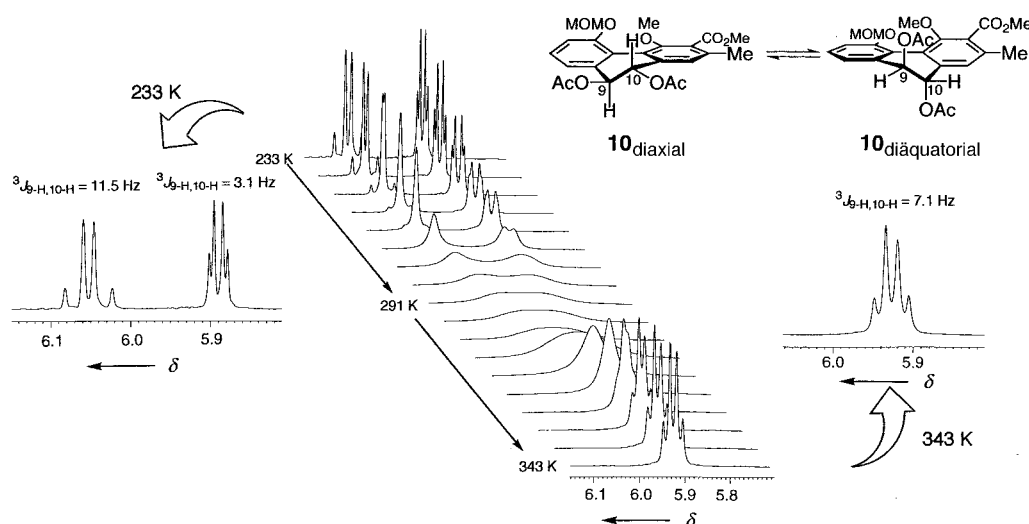
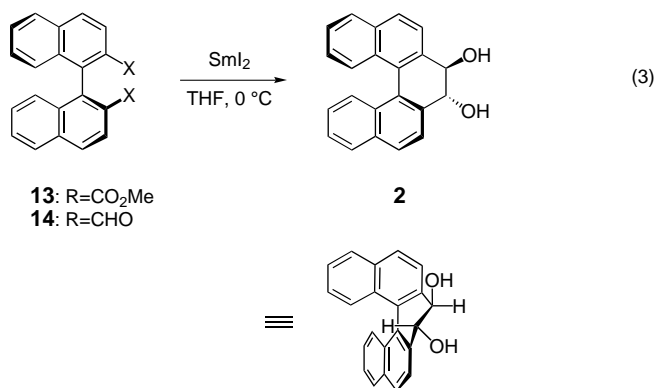


Abbildung 2. NMR-Spektrum von **10** bei verschiedenen Temperaturen (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, verschlossenes Probenröhrchen). Bei niedriger Temperatur (233 K) wurden zwei Gruppen von Dubletts beobachtet, die **10**<sub>diaq</sub> (<sup>3</sup>*J*<sub>H,10-H</sub> = 11.5 Hz) und **10**<sub>diax</sub> (<sup>3</sup>*J*<sub>H,10-H</sub> = 3.1 Hz) zugeordnet werden können; dies deutet auf eine langsame gegenseitige Umwandlung hin. Das Verhältnis von **10**<sub>diaq</sub> zu **10**<sub>diax</sub> betrug ungefähr 1:1 (233 K). Beim Erwärmen rückten diese Signale näher zusammen und wurden breiter, bis sie schließlich koaleszierten (*T*<sub>c</sub> = 291 K); eine weitere Steigerung der Temperatur (343 K) führte zum Auftreten einer Gruppe von scharfen Dubletts (<sup>3</sup>*J*<sub>H,10-H</sub> = 7.1 Hz).



### Experimentelles

Bei einer typischen Pinakolcyclisierung wurde SmI<sub>2</sub> (0.1 M in THF, 5.0 mL, 0.50 mmol) zu einer Lösung von **3** (50.0 mg, 0.238 mmol) in THF (2 mL) bei 0 °C gegeben. Nach 5 min Rühren bei 0 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von 1 M HCl abgebrochen und das Reaktionsgemisch mit EtOAc extrahiert (3 ×). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Hexan/EtOAc 1:1) gereinigt, dabei wurde **4** als farblosener Feststoff gewonnen (49.9 mg, 99 %).

**2:** Farblose Nadeln (EtOAc); *R*<sub>f</sub> = 0.28 (Kieselgel, EtOAc/Hexan 1:1); Schmp. 277–278 °C (Zers.); [*α*]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +689 (*c* = 1.00, MeOH); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3356 (br), 3055, 1593, 1507, 1359, 1339, 1113, 820, 761, 745 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.29 (br. s, 2H; OH), 4.73 (br. s, 2H; CHOH), 7.25 (ddd, 2H, *J* = 8.5, 7.0, 1.5 Hz; ArH), 7.45 (ddd, 2H, *J* = 8.0, 7.0, 1.0 Hz; ArH), 7.54 (br. d, 2H, *J* = 8.5 Hz; ArH), 7.89 (br. d, 2H, *J* = 8.0 Hz; ArH), 7.90 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz; ArH), 7.94 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz; ArH); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 136.0, 133.6, 130.0, 128.9, 128.33, 128.29, 127.4, 125.4, 125.2, 121.3, 74.8; HR-MS (EI): *m/z*: 312.1155 [*M*<sup>+</sup>] (ber. für C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>: 312.1150); C, H-Analyse für C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> · 0.5 CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: gef. (ber.): C 80.88 (80.87), H 5.66 (6.06).

Eingegangen am 5. Oktober 1998 [Z12487]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1226–1229

**Stichwörter:** Chiralität • Cyclisierungen • NMR-Spektroskopie • Pinakolkupplung • Samarium

- [1] M. Kitamura, K. Ohmori, T. Kawase, K. Suzuki, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1308–1311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1229–1232.
- [2] a) I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, New York, **1993**; b) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.
- [3] P. S. Bailey, R. E. Erickson, *Organic Syntheses, Collect. Vol. 5*, Wiley, New York, **1973**, S. 489–493.
- [4] Zur Verwendung von SmI<sub>2</sub>/THF siehe: P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2693–2698.
- [5] a) R. N. Armstrong, D. A. Lewis, H. L. Ammon, S. M. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1057–1058; b) R. N. Armstrong, D. A. Lewis, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 907–908; c) D. I. Cobb, D. A. Lewis, R. N. Armstrong, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4139–4141; d) D. M. Jerina, H. Selander, H. Yagi, M. C. Wells, J. F. Davey, V. Mahadevan, D. T. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5988–5996.
- [6] Unabhängig von uns untersuchten Professor Uemura und Mitarbeiter ein verwandtes System: N. Taniguchi, T. Hata, M. Uemura, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1311–1314; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1232–1235.
- [7] a) G. M. Robertson in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 3* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 563–611; b) G. A. Molander, C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 307–338.
- [8] J. L. Chiara, W. Cabri, S. Hanessian, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1125–1128.
- [9] a) J. H. Freudenberger, A. W. Konradi, S. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8014–8016; b) H. G. Raubenheimer, D. Seebach, *Chimica* **1986**, 40, 12–13; c) T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041–1044; d) E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 260–265; e) T. Imamoto, T. Kusumoto, Y. Hatanaka, M. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 1353–1356.
- [10] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York **1994**, Kap. 14-5.
- [11] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfiguren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-112115“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] Beide Enantiomere von **6** wiesen einen Enantiomerenüberschuß von mehr als 99 % auf, wie nach Derivatisierung mit (S)-(+)-Methoxy-(trifluormethyl)phenyllessigsäurechlorid (MTPA-Cl) <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (400 MHz) und durch HPLC (SUMICHIRAL OA-2000) bestimmt wurde: J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2543–2549.
- [13] CD (MeOH):  $\lambda_{\text{ext}}$  = 232 nm ( $\Delta\epsilon$  = –36). Das Acetonid wurde verwendet, damit in der für die CD-Messung verwendeten Probe eine stabile Konformation vorliegt, denn die Konformationsumwandlung führt für Verbindungen wie **6** zu einer entgegengesetzten Helizität. Für ähnliche Verbindungen sind einige Beispiele bekannt, bei denen das Vorzeichen der CD-Kurve in Abhängigkeit vom Lösungsmittel umgekehrt ist.<sup>[5]</sup> Zu CD-Spektren siehe: N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1983**.
- [14] a) G. Bringmann, P. A. Keller, K. Rölffing, *Synlett* **1994**, 423–424; b) V. H. Rawal, A. S. Florjancic, S. P. Singh, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8985–8988.
- [15] Zwar soll Schema 2 (ohne Bezugnahme auf den Mechanismus) nur die relative Topizität im Verlauf des Zweielektronen-Reduktionsvorgangs verdeutlichen; ein Hinweis auf die Bedeutung der Chelatbildung bei diesem stereoselektiven Prozeß erscheint uns jedoch angebracht. Für ähnliche Arbeiten siehe: a) Z. Hou, X. Jia, M. Hoshino, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1348–1350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1292–1294; b) A. Fürstner, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2582–2609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2442–2469.
- [16] K. Mislow, H. B. Hopps, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3018–3020.
- [17] Hergestellt durch Oxidation des entsprechenden Diols mit MnO<sub>2</sub>: H. A. Karnes, B. D. Kybett, M. H. Wilson, J. L. Margrave, M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5554–5558.
- [18] Es ist bekannt, daß die Pseudorotation der zu erwartenden Produkte wegen des Stützeffekts (buttressing effect) relativ langsam ist.<sup>[5a]</sup> Wir danken Professor R. N. Armstrong (Vanderbilt University, Nashville, TN) für wertvolle Hinweise.
- [19] T. Ohta, M. Ito, K. Inagaki, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1615–1616.
- [20] Die räumliche Struktur von **2** wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch mit einer Methode ermittelt, die der in Lit. [5a] beschriebenen ähnelt. Der nach der Mosher-Methode (<sup>1</sup>H-NMR, 500 MHz) bestimmte *ee*-Wert von **2** lag über 99 %.