

Chem. Ber. 118, 4453–4458 (1985)

Chirale Lactole, V<sup>1)</sup>**Synthese von (*S*)-Benzoin aus *meso*-Hydrobenzoin***Christian R. Noe*<sup>\*a</sup>, *Max Knollmüller*<sup>a</sup>, *Gerhard Steinbauer*<sup>a</sup>  
und *Horst Völlenklee*<sup>b</sup>Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Wien<sup>a</sup>,  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Österreich, undInstitut für Kristallographie und Strukturchemie der Technischen Universität Wien<sup>b</sup>,  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Österreich

Eingegangen am 4. Februar 1985

Es wird eine effiziente Synthese von enantiomerenreinem (*S*)-Benzoin [(*S*)-**5**] beschrieben. Der entscheidende Schritt ist eine selektive Acetalbildung zwischen einer Verbindung vom Typ **1** (z. B. [2*S*-(2 $\alpha$ ,3 $\alpha\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha\alpha$ )]-Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-ol (**1a**)) und der Hydroxylgruppe am (*S*)-Zentrum von *meso*-Hydrobenzoin (**2**), wobei das Acetal **3a** mit 79% Ausbeute entsteht. **3a** läßt sich mit *N*-Chlorsuccinimid/Dimethylsulfid zum Keton **4** oxidieren, aus dem man durch Behandeln mit Säure enantiomerenreines **5** erhält. Die Selektivität der Acetalbildung wird diskutiert.

Chiral Lactols, V<sup>1)</sup>**The Synthesis of (*S*)-Benzoin from *meso*-Hydrobenzoin**

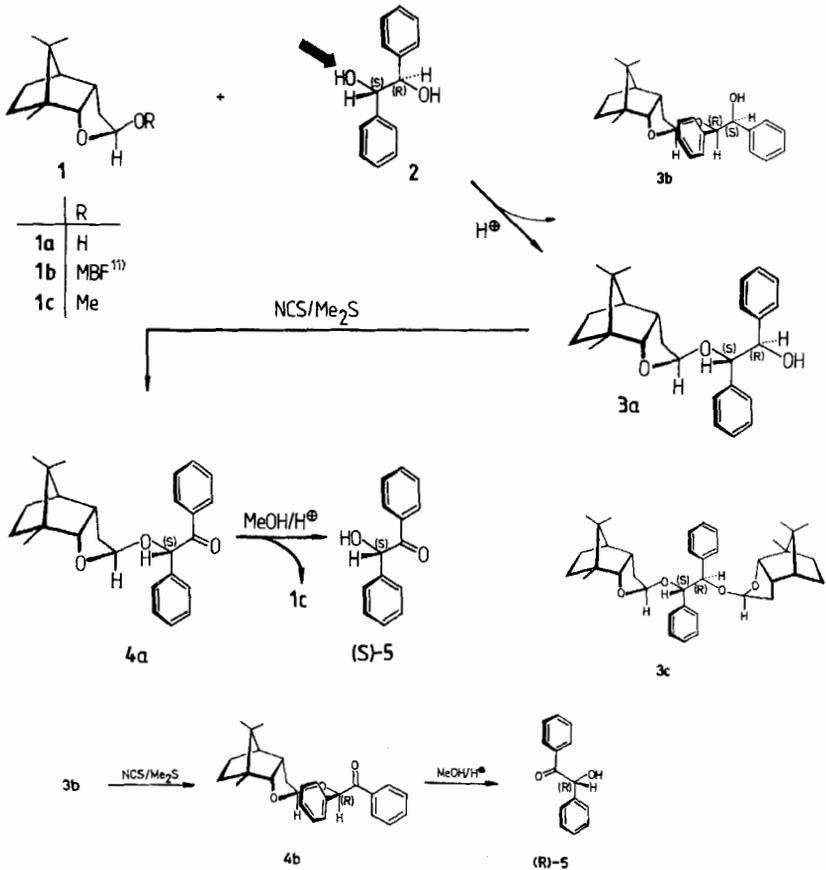
An efficient synthesis of enantiomerically pure (*S*)-benzoin [(*S*)-**5**] is described. In the key step, which is a selective acetal formation reaction, a compound of type **1** (e.g. [2*S*-(2 $\alpha$ ,3 $\alpha\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha\alpha$ )]-octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-ol (**1a**)) reacts with the hydroxy group at the (*S*)-centre of *meso*-hydrobenzoin (**2**) to yield 79% of the acetal **3a**. This compound is oxidized using *N*-chlorosuccinimide/dimethyl sulfide to yield the ketone **4**, from which enantiomerically pure **5** is obtained by treatment with acid. The selectivity observed in acetal formation is discussed.

Die Bildung von reinen Enantiomeren aus *meso*-Verbindungen bei enzymatischen Reaktionen ist gut bekannt<sup>2)</sup>. Auf dem Gebiet der synthetischen organischen Chemie wurde vor kurzem ein Beispiel einer effizienten asymmetrischen Synthese publiziert, bei der von einer *meso*-Verbindung ausgegangen wird<sup>3)</sup>. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über einen anderen Fall einer asymmetrischen Synthese aus einer *meso*-Verbindung, die wir im Zuge unserer Arbeiten über Lactole und Chiralität beobachteten.

Die Synthese von Verbindungen der Formel **1** wurde schon beschrieben<sup>4)</sup>. Diese Verbindungen eignen sich sehr gut zur Spaltung von racemischen Alkoholen und Thiolen<sup>5)</sup> und zeigen auch ein beachtliches Potential zur asymmetrischen Induktion<sup>6)</sup>. Ein anderer Effekt, den die Verbindungen **1** aufweisen, nämlich die Enantio-

mer-Selektivität<sup>7)</sup> bei der Acetalbildung, ist der entscheidende Faktor für die asymmetrische Induktion in der im Reaktionsschema dargestellten Reaktionsfolge<sup>8)</sup>.

Schema



Bei der Reaktion von **1a** oder **1b**<sup>9)</sup> mit *meso*-Hydrobenzoin (**2**) erhält man das Monoacetal **3a** mit 79% Ausbeute<sup>10)</sup>. Diese einfache Acetalisierungsreaktion ist der Schritt, in dem die Asymmetrie induziert wird. Das in kleinen Mengen ebenfalls entstehende Diastereomere **3b** (**3a** : **3b** = 88 : 12) läßt sich leicht durch Säulenchromatographie abtrennen, aber auch durch Umkristallisieren kann man **3a** reinigen.

Die Oxidation von **3a** mit *N*-Chlorsuccinimid/Dimethylsulfid liefert in praktisch quantitativer Ausbeute **4a**. Etwas schlechtere Ausbeuten werden bei der Oxidation mit Mangandioxid erhalten. Behandelt man **4a** in Ether in Gegenwart geringer Mengen Methanol mit Säuren, so erhält man enantiomerenreines (*S*)-Benzoin [(*S*)-**5**], das aus der Reaktionslösung auskristallisiert. **3b** liefert analog über **4b** das Enantiomere (*R*)-**5**.

Sowohl das Auftreten wie auch die Richtung der bei der Acetalbildung beobachteten Selektivität sind im Einklang mit der „Regel“, die wir unter Heranziehen

von NMR- und Röntgenstruktur-Daten für racemische Alkylarylcarbinole, die am chiralen Zentrum einen sperrigen Rest (b), einen planaren Rest (pl) und ein Wasserstoffatom tragen, formuliert haben<sup>1)</sup>.

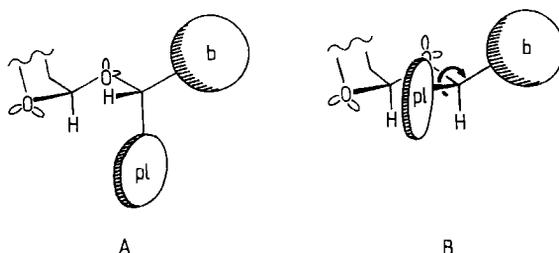


Abb. 1. Diastereomere **A** und **B** von **3** und **4** in gestaffelter Konformation

Gemäß dieser Regel ist die bevorzugte Reaktion eines enantiomerenreinen Lactols mit einem der Enantiomeren eines Racemats auf Unterschiede der thermodynamischen Stabilität zurückzuführen, die von stereoelektronischen Effekten (anomerer und exoanomerer Effekt<sup>12)</sup>) verursacht werden. Abb. 1 illustriert diese Regel, nach der ja das Diastereomere der allgemeinen Formel **A** in größerer Menge entstehen soll als das Diastereomere **B**.

Der vorliegende Fall bedeutet eine Ausweitung dieser Regel auf *meso*-Hydroxylverbindungen. Die *meso*-Verbindung **2** trägt ebenfalls einen sperrigen (b = -CHOHPh) und einen planaren (pl) Rest sowie ein Wasserstoffatom an jedem ihrer chiralen Zentren. Es war daher zu erwarten, daß die Regel auch in diesem Fall gültig ist. Das hat sich bestätigt, und die bevorzugte Reaktion der Hydroxylgruppe am (*S*)-Zentrum führt zu einem Überschuß der Verbindung **3a**, die der allgemeinen Formel **A** entspricht.

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>13)</sup> des weniger stabilen Diastereomeren **3b** (eine Verbindung des Typs **B**) bestätigte die Resultate der NMR-Analyse.

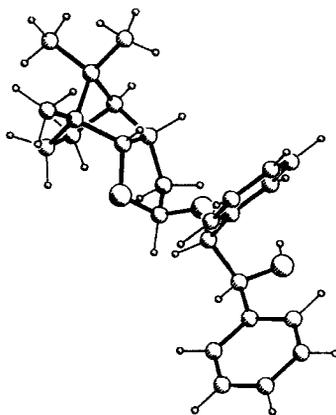


Abb. 2. Röntgenstruktur von **3b**

Es läßt sich deutlich die *exo*-anomere Fixierung des acyclischen Restes erkennen und ebenso die in Abb. 2 angedeutete Herausdrehung im Uhrzeigersinn aus der „idealen“ Konformation.

Wir glauben, daß diese Art einer asymmetrischen Synthese, die das „asymmetrische Potential“ der Lactolgruppe bei der Acetalbildung ausnützt, von allgemeiner Bedeutung bei biologischen Reaktionen sein könnte, da in biologischen Systemen häufig sowohl Lactole und *meso*-Hydroxylverbindungen auftreten wie auch Acetalisierungen ablaufen.

Diese Arbeit wurde durch Mittel aus der *Hochschuljubiläumsstiftung der Gemeinde Wien* gefördert.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben vgl. II. Mitteilung<sup>5)</sup>.

[2R-[2 $\alpha$ ( $\alpha$ R\*, $\beta$ S\*)],3 $\alpha\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha\alpha$ ]]- $\beta$ -[ (Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]- $\alpha$ -phenylbenzolethanol (**3a**) und [2R-[2 $\alpha$ ( $\alpha$ S\*, $\beta$ R\*)],3 $\alpha\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha\alpha$ ]]- $\beta$ -[ (Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]- $\alpha$ -phenylbenzolethanol (**3b**): Eine Lösung von 1.06 g (5.38 mmol) **1a** oder 1.01 g (2.70 mmol) **1b** und 1.27 g (5.92 mmol) [R(R\*,S\*)]-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol (**2**) in 30 ml Dichlormethan wurde nach Zugabe von 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 2 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde festes Natriumhydrogencarbonat und Natriumsulfat zugegeben, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde durch SC über 150 g imprägniertes Kieselgel aufgetrennt (Eluens Petrolether/Ether 8:1); neben 0.35 g **1b** wurden 1.11 g (79%) **3a** und 0.14 g (9.9%) **3b** eluiert. Bei der Acetalisierung von 1.14 g (5.38 mmol) **1c** mit 1.27 g (5.92 mmol) **2** in 30 ml Dichlormethan ergab sich laut <sup>1</sup>H-NMR nach viermaligem Eindampfen der Reaktionslösung neben überschüssigem **2** ein Gemisch von **3a**:**3b**:**1c** = 88:12:22.

**3a**: Farblose Kristalle, Schmp. 75–77°C (aus Petrolether/Ether),  $[\alpha]_D^{20} = +125.2$  ( $c = 1.87$  in Dichlormethan). — IR (KBr): 3500 (OH), 2950/2930 (CH), 1045/1035/1020  $\text{cm}^{-1}$  (C—O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.31/7.28$  (2 s; 10H, Ph), 5.05 (t,  $J = 3$  Hz; 1H, OCHO), 4.72 (s; 2H, OCHPh), 3.29 (d,  $J = 10.5$  Hz; 1H, 7a'-H), 2.5–2.9 (m; 1H, 3a'-H), 2.34 (s; 1H, OH), 1.1–1.8 (m; 7H, Aliphaten-H), 0.85/0.80/0.73 (3 s; 9H, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): MBF:  $\delta = 105.5$  (d; C-2), 88.6 (d; C-7a), 52.5 (s; C-7), 48.3 (s; C-8), 47.2 (d; C-4), 39.9 (d; C-3a), 32.2 (t; C-3), 26.4 (t; C-6), 20.8 (q; CH<sub>3</sub>), 20.6 (t; C-5), 18.7 (q; CH<sub>3</sub>), 14.5 (q; 7-CH<sub>3</sub>); 1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol: 141.4/138.8 (2 s; C(Ph)-1, C(Ph)-1'), 128.1/127.7/127.4/127.2 (4 d; 10 Aromaten-C), 80.9 (d; C-2), 77.2 (d; C-1).

C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> (392.5) Ber. C 79.56 H 8.22 **3a**: Gef. C 79.28 H 8.40

**3b**: Gef. C 79.55 H 8.29

**3b**: Farblose Kristalle, Schmp. 95–97°C (aus Petrolether/Ether).  $[\alpha]_D^{20} = +47.4$  ( $c = 1.318$  in Ether). — IR (KBr): 3560 (OH), 2920 (CH), 1020  $\text{cm}^{-1}$  (C—O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.22$  (s; 10H, Ph), 5.11 (t,  $J = 3$  Hz; OCHO), AB-Signal ( $\delta_A = 4.78$ ,  $\delta_B = 4.56$ ,  $J = 7$  Hz; 2H, OCHPh), 3.69 (d,  $J = 10.5$  Hz; 1H, 7a'-H), 2.5–2.9 (m; 3a'-H), 2.28 (s; 1H, OH), 1.0–1.8 (m; 7H, Aliphaten-H), 0.80 (s; 6H, CH<sub>3</sub>), 0.60 (s; CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): MBF:  $\delta = 108.3$  (d; C-2), 89.7 (d; C-7a), 52.3 (s; C-7), 48.1 (s; C-8), 47.1 (d; C-4), 39.7 (d; C-3a), 32.1 (t; C-3), 26.2 (t; C-6), 20.7 (q; CH<sub>3</sub>), 20.4 (t; C-5), 18.5 (q; CH<sub>3</sub>), 14.3 (q; 7-CH<sub>3</sub>); 1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol: 140.8/139.7 (2 s; C(Ph)-1, C(Ph)-1'), 127.6/127.4/127.3/127.0 (4 d; 10 Aromaten-C), 82.0 (d; C-2), 76.6 (d; C-1).

[2R-[2 $\alpha$ [1'R\*,2'S\*(2'R\*,3 $\alpha$ 'S\*,4'R\*,7'R\*,7 $\alpha$ 'S)],3 $\alpha\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha\alpha$ ]]-2,2'-[(1,2-Diphenyl-1,2-ethandiyl)bis(oxy)]bis[octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran] (**3c**): Farblose Kristalle, Schmp. 164–166°C (aus Diisopropylether),  $[\alpha]_D^{20} = +129.4$  ( $c = 0.954$  in Chloroform). – IR (KBr): 2920/2900 (CH), 1055, 1030/980  $\text{cm}^{-1}$  (C–O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.2\text{--}7.5$  (m; 10H, Ph), 5.00/4.80 (2 t,  $J = 3$  Hz; 2H, OCHO), AB-Signal ( $\delta_A = 4.61$ ,  $\delta_B = 4.44$ ,  $J = 8.5$  Hz; 2H, OCHPh), 3.60/2.90 (2 d;  $J = 9.5$  Hz; je 1H, 7 $\alpha$ -H, 7 $\alpha'$ -H), 2.5–2.9 (m; 2H, 3 $\alpha$ -H, 3 $\alpha'$ -H), 1.0–1.8 (m; 14 Aliphaten-H), 0.79 (s; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 0.77/0.70/0.66/0.58 (4 s; 12H, 4CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): MBF:  $\delta = 108.5$  (d; C-2'), 104.4 (d; C-2), 89.0/88.0 (2 d; C-7 $\alpha$ , -7 $\alpha'$ ), 52.6/52.4 (2 s; C-7, -7'), 47.9/47.8 (2 s; C-8, -8'), 47.0/46.9 (2 d; C-4, -4'), 39.6 (d; C-3 $\alpha$ , -3 $\alpha'$ ), 32.0 (t; C-3, -3'), 26.1 (t; C-6, -6'), 20.8 (q; 2CH<sub>3</sub>), 20.4 (t; C-5, -5'), 18.6/18.4 (2 q; 2CH<sub>3</sub>), 14.4/14.3 (2 q; 7-CH<sub>3</sub>, 7'-CH<sub>3</sub>); 1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol: 142.1/140.2 (2 s; C(Ph)-1, C(Ph)-1'), 128.2/127.5/127.4/127.3/126.7 (5 d; 10 Aromaten-C), 81.4/78.7 (2 d; C-1, -2).

$\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{O}_4$  (570.8) Ber. C 79.96 H 8.83 Gef. C 80.22 H 9.01

[2R-[2 $\alpha$ (S\*),3 $\alpha\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha\alpha$ ]]-2-[(Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-1,2-diphenylethanon (**4a**)

a) Oxidation mit *N*-Chlorsuccinimid/Dimethylsulfid: Zu einer Lösung von 2.76 g (21 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in 50 ml wasserfreiem Toluol wurden unter Rühren bei 0°C unter N<sub>2</sub> 2.13 ml (29 mmol) Dimethylsulfid gespritzt. Es wurde auf –25°C gekühlt und eine Lösung von 5.49 g (14 mmol) **3a** in 20 ml wasserfreiem Toluol zugetropft. Nach 2 h Rühren bei –25°C wurden 4 ml Triethylamin zugetropft, die Kühlung entfernt und nach 5 min 50 ml Ether zugegeben. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausb. 5.40 g (99%) **4a**, farblose Kristalle, Schmp. 73–74°C (aus Petrolether/Ether),  $[\alpha]_D^{20} = +96$  ( $c = 0.104$  in Chloroform). – IR (KBr): 2950/2920 (CH), 1680 (C=O), 1040/1000/900  $\text{cm}^{-1}$  (C–O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.8\text{--}8.1$  (m; 2H, Aromaten-H), 7.2–7.5 (m; 8H, Aromaten-H), 5.76 (s; 1H, OCHPh), 5.44 (t,  $J = 3$  Hz; 1H, OCHO), 3.65 (d,  $J = 9.5$  Hz; 1H, 7 $\alpha'$ -H), 2.5–2.9 (m; 1H, 3'-H), 1.1–2.0 (m; 7H, Aliphaten-H), 0.83/0.77/0.66 (3 s; 9H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): MBF:  $\delta = 108.5$  (d; C-2), 89.7 (d; C-7 $\alpha$ ), 52.1 (s; C-7), 48.1 (s; C-8), 47.2 (d; C-4), 39.8 (d; C-3 $\alpha$ ), 32.3 (t; C-3), 26.1 (t; C-6), 20.6 (q; CH<sub>3</sub>), 20.3 (t; C-5), 18.4 (q; CH<sub>3</sub>), 14.3 (q; 7-CH<sub>3</sub>); 2-Hydroxy-1,2-diphenylethanon: 197.3 (s; C=O), 136.4/135.3 (2 s; C(Ph)-1, C(Ph)-1'), 132.3/127.8 (2 d; C(Ph)-4, C(Ph)-4'), 129.1/128.4/127.9/126.8 (4 d; 10 Aromaten-C), 81.9 (d; C-2).

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_3$  (390.5) Ber. C 79.96 H 7.74 Gef. C 80.03 H 7.89

b) Oxidation mit Mangandioxid: Eine Lösung von 48 mg (0.12 mmol) **3a** in 10 ml wasserfreiem Benzol wurde mit 0.78 g (9.0 mmol) Mangandioxid 7 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend filtriert und eingedampft. Ausb. 38 mg (80%) **4a**.

[2R-[2 $\alpha$ (R\*),3 $\alpha\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha\alpha$ ]]-2-[(Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-1,2-diphenylethanon (**4b**): Vorschrift wie für **4a**: Aus 0.50 g (1.27 mmol) **3b**, 0.26 g (1.91 mmol) *N*-Chlorsuccinimid, 0.20 ml (2.8 mmol) Dimethylsulfid und 1 ml Triethylamin wurden 0.48 g (97%) **4b** erhalten; farbloses, nicht destillierbares Öl. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.8\text{--}8.1$  (m; 2H, Aromaten-H), 7.2–7.5 (m; 8H, Aromaten-H), 6.06 (s; 1H, OCHPh), 5.46 (t,  $J = 3$  Hz; 1H, OCHO), 4.18 (d,  $J = 9$  Hz; 1H, 7 $\alpha'$ -H), 2.7–3.1 (m; 1H, 3 $\alpha'$ -H), 1.1–2.0 (m; 7 Aliphaten-H), 0.92/0.89/0.85 (3 s; 9H, 3CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): MBF:  $\delta = 107.0$  (d; C-2), 89.7 (d; C-7 $\alpha$ ), 52.1 (s; C-7), 48.3 (s; C-8), 47.2 (d; C-4), 39.8 (d; C-3 $\alpha$ ), 32.3 (t; C-3), 26.2 (t; C-6), 20.6 (q; CH<sub>3</sub>), 20.2 (t; C-5), 18.4 (q; CH<sub>3</sub>), 14.5 (q; CH<sub>3</sub>); 2-Hydroxy-1,2-diphenylethanon: 197.5 (s; C=O), 136.9/135.1 (2 s; C(Ph)-1, C(Ph)-1'), 132.7/127.8 (2 d; C(Ph)-4, C(Ph)-4'), 128.7/128.4/128.0/127.4 (4 d; 8 Aromaten-C).

(*S*)-2-Hydroxy-1,2-diphenylethanon [(*S*)-**5**]: Eine Lösung von 0.20 g (0.51 mmol) **4a** in 1 ml Methanol wurde mit ca. 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 2 min auf 50°C erwärmt. Es wurden 3 ml Petrolether zugegeben und nach 2 h Kühlen auf -20°C die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Ausb. 86 mg (80%),  $[\alpha]_D^{20} = +119.5$  ( $c = 0.413$  in Accton) (Lit.<sup>14</sup>)  $[\alpha]_D^{19} = +117$  ( $c = 1.5$  in Aceton)).

(*R*)-2-Hydroxy-1,2-diphenylethanon [(*R*)-**5**]: Wie vorstehend aus 150 mg **4b**, Ausb. 67 mg (82%),  $[\alpha]_D^{20} = -117.7$  ( $c = 0.34$  in Aceton).

- <sup>1</sup>) IV. Mittel.: C. R. Noe, M. Knollmüller, E. Wagner und H. Völlenkke, Chem. Ber. **118**, 1733 (1985).
- <sup>2</sup>) <sup>2a)</sup> M. Schneider, N. Engel, P. Hönicke, G. Heinemann und H. Görisch, Angew. Chem. **96**, 55 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 67 (1984). — <sup>2b)</sup> H. J. Gais und K. L. Lukas, Angew. Chem. **96**, 140 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 142 (1984). Wesentlich mehr Arbeiten existieren auf dem ähnlichen Gebiet der asymmetrischen Synthese aus cinzentrigen prochiralen Strukturen mit enzymatischen Methoden: <sup>2c)</sup> F. C. Huang, L. F. Hsu Lee, R. S. D. Mittal, P. R. Ravikumar, J. A. Chan, C. J. Sih, E. Caspi und C. R. Eck, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4144 (1975). — <sup>2d)</sup> M. Ohno, S. Kobayashi, T. Jimori, Y. F. Wang und T. Izowa, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2405 (1981). — <sup>2e)</sup> M. Schneider, N. Engel und H. Boensmann, Angew. Chem. **96**, 52 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 64 (1984).
- <sup>3</sup>) Y. Nagao, T. Inoue, E. Fujita, S. Terada und M. Shiro, J. Org. Chem. **48**, 132 (1983).
- <sup>4</sup>) C. R. Noe, Chem. Ber. **115**, 1576 (1982).
- <sup>5</sup>) C. R. Noe, Chem. Ber. **115**, 1591 (1982).
- <sup>6</sup>) C. R. Noe, Chem. Ber. **115**, 1607 (1982).
- <sup>7</sup>) Den Begriff „Enantiomer-Selektivität“ verwenden wir, um die bevorzugte Reaktion eines Enantiomeren bei der Acetalisierung eines racemischen Alkohols mit einem enantiomerenreinen Lactol auszudrücken (vgl. Lit.<sup>1</sup>), Fußnote<sup>9</sup>).
- <sup>8</sup>) Die dargestellten Formelbilder entsprechen mit Ausnahme des MBF-Restes am (*R*)-Zentrum in **3c** einer idealisierten konformativen Anordnung. Tatsächlich ist eine leichte Rotation des acyclischen Restes um die O—C-Bindung im Falle von **3a** im Gegenuhrzeigersinn<sup>5</sup>) und im Falle von **3b** im Uhrzeigersinn zu erwarten. Die Röntgenstrukturanalyse von **3b**<sup>13</sup>) bestätigt diese Annahme. Nach W. Lüttke und H. Marsen, Z. Elektrochem. **57**, 680 (1953), und F. Fischer und R. Schiene, J. Prakt. Chem. **22**, 39 (1963), darf eine antiperiplanare Konformation des *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiols angenommen werden, weshalb **2**, **3a** und **3c** entsprechend dargestellt werden. Die ungewöhnlich hohe Lage des 7a-H-Signals von **3a** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigt diese Annahme (Abschirmungseffekt des Phenylringes am (*R*)-Zentrum auf 7a-H). **3b** wird entsprechend den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse mit synclinaler Konformation der Phenylringe dargestellt.
- <sup>9</sup>) Zur Entfernung des bei der Acetalisierung gebildeten Methanols muß bei Verwendung des Methylacetals **1c** das Reaktionsgemisch viermal i. Vak. eingedampft werden.
- <sup>10</sup>) Bei den Acetalisierungsreaktionen werden jeweils geringe Mengen **1b** zurückgewonnen. Die Ausbeuten sind auf umgesetztes **1a** bzw. **1b** bezogen. Bei sehr geringem Überschuß von **2** entsteht in geringer Menge das Diacetal **3c**, das durch SC leicht abgetrennt werden kann.
- <sup>11</sup>) MBF = [2*S*-(2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )]-Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl.
- <sup>12</sup>) <sup>12a)</sup> R. U. Lemieux, A. Pavia, J. C. Martin und K. A. Watanabe, Can. J. Chem. **47**, 4427 (1969). — <sup>12b)</sup> R. U. Lemieux und S. Koto, Tetrahedron **30**, 1933 (1974).
- <sup>13</sup>) H. Völlenkke und G. Steinbauer, Acta Crystallogr., Sect. C, in Vorbereitung.
- <sup>14</sup>) M. Cherest, H. Felkin und N. Prudent, Tetrahedron Lett. **1968**, 2199.

[21/85]