

Moleküle mit Helixstruktur, I

Synthese und absolute Konfiguration des (+)-Pentahelicens¹⁾

Hans Jürgen Bestmann* und Wolfgang Both

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
D-8520 Erlangen, Henkestr. 42

Eingegangen am 18. März 1974

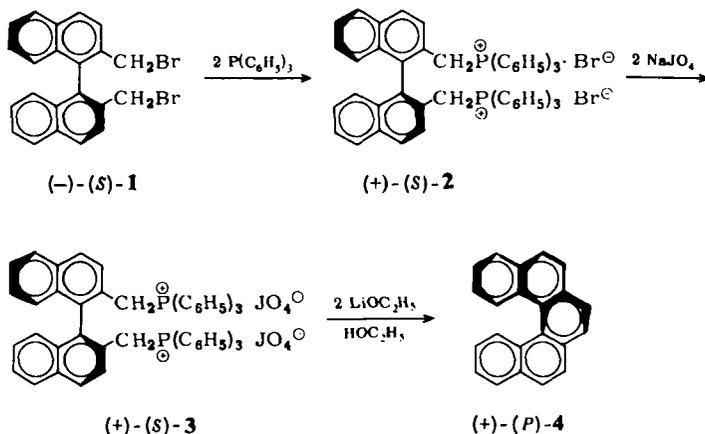
Aus (-)-(*S*)-2,2'-Bis(bromomethyl)-1,1'-binaphthyl (**1**) läßt sich über die Bisphosphoniumsalze **2** und **3** optisch reines (+)-Pentahelicen (**4**) synthetisieren, dem aufgrund seines Darstellungsweges die *P*-Konfiguration zuzuordnen ist.

Compounds with a Helix Structure, I

Synthesis and Absolute Configuration of (+)-Pentahelicene¹⁾

Starting from (-)-(*S*)-2,2'-bis(bromomethyl)-1,1'-binaphthyl (**1**) the optically pure (+)-pentahelicene (**4**) has been synthesized *via* the bisphosphonium salts **2** and **3**. The *P*-configuration of **4** follows unequivocally from the synthetic route.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Oxidation von Phosphinalkylenen mit Perjodat berichteten wir über eine einfache Synthese des Pentahelicens (Dibenzo-*[c,g]*phenanthren)²⁾. Nachdem gezeigt wurde, daß sich diese Verbindung in optische Antipoden spalten läßt³⁾, haben wir nunmehr auf folgendem Wege optisch aktives (+)-Pentahelicen synthetisiert.



¹⁾ Vorläufige Mitteil.: H. J. Bestmann und W. Both, *Angew. Chem.* **84**, 293 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 296 (1972).

²⁾ H. J. Bestmann, R. Arnsen und H. Wagner, *Chem. Ber.* **102**, 2259 (1969).

³⁾ Ch. Goedicke und H. Stegemeyer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 937.

Aus optisch reinem (–)-(S)-2,2′-Bis(brommethyl)-1,1′-binaphthyl (1)⁴⁾, dessen absolute Konfiguration sowohl durch chemische Korrelation⁵⁾ als auch durch Röntgenstrukturanalyse⁶⁾ gesichert ist, wurde mit 2 Moläquiv. Triphenylphosphin das Bisphosphoniumbromid 2 ($[\alpha]_D^{25} = +112^\circ$) dargestellt, das man nach der früher von uns beschriebenen Methode²⁾ in das Bisphosphoniumperjodat 3 verwandelte. Beim Behandeln einer auf –5 bis 0°C abgekühlten Lösung von 3 in absol. Äthanol mit Lithiumäthylat entsteht in 52proz. Ausbeute (+)-Pentahelicen (4) ($[\alpha]_D^{25} = +2160^\circ$). Da wir von optisch reinem (–)-(S)-1 ausgingen und alle Umsetzungen unter Bedingungen durchgeführt haben, bei denen keine Racemisierung der Anfangs- und Endprodukte eintritt, darf angenommen werden, daß das von uns isolierte (+)-4 optisch rein ist. Dies wurde inzwischen von anderer Seite bestätigt⁷⁾.

Aufgrund der bekannten absoluten Konfiguration der Ausgangsverbindung und des Darstellungsweges muß das (+)-Pentahelicen die Helicität einer Rechtsschraube besitzen. Es ist wegen dieser absoluten Konfiguration der P-Reihe zuzuordnen⁸⁾. Damit ist es gelungen, die Helicität von (+)-4 über die axiale Chiralität von (–)-(S)-1 mit der Zentrochiralität einer aliphatischen Verbindung⁵⁾ zu korrelieren.

Nachdem durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde, daß im Einklang mit theoretischen Berechnungen^{9, 10, 11)} das (–)-Hexahelicen der M-Reihe zuzuordnen ist¹²⁾ und daß dies ebenso für das (–)-Heptahelicen gelten soll¹⁰⁾, kann man annehmen, daß alle (+)-Helicene der P-Reihe und alle (–)-Helicene der M-Reihe angehören. Diese Annahme wird durch die Bestimmung der absoluten Konfiguration einiger Thiahelicene gestützt¹³⁾.

Experimenteller Teil

1. (+)-(S)-2,2′-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-1,1′-binaphthyl-dibromid (2): 4.40 g (–)-(S)-2,2′-Bis(brommethyl)-1,1′-binaphthyl (1)⁴⁾ ($[\alpha]_D^{25} = -163^\circ$) werden mit 6.30 g Triphenylphosphin in 20 ml Dimethylformamid 5 h auf 125–130°C erhitzt. Nach Zugabe von 20 ml Äther zur abgekühlten Reaktionslösung läßt man 24 h stehen und saugt dann das ausgefallene Phosphoniumsalz ab. Ausb. 7.96 g (83%). Farblose Kristalle vom Schmp. 274–277°C (Zers.) (Lit.²⁾ Schmp. (Racemat) 289–290°C. $[\alpha]_D^{25} = +112^\circ$, $[\alpha]_{578}^{25} = +118^\circ$, $[\alpha]_{546}^{25} = +139^\circ$, $[\alpha]_{436}^{25} = +296^\circ$ (c = 5.48 mg/ml in CHCl₃).

C₅₈H₄₆P₂Br₂ (964.7) Ber. C 72.20 H 4.81 Gef. C 72.05 H 4.79

⁴⁾ D. M. Hall und E. E. Turner, J. Chem. Soc. 1955, 1242.

⁵⁾ D. D. Fitts, M. Siegel und K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. 80, 480 (1958); K. Mislow und F. A. McGinn, ebenda 80, 6036 (1958); K. Mislow, V. Prelog und H. Scherrer, Helv. Chim. Acta 41, 1410 (1958); vgl. auch die Übersicht K. Mislow, Angew. Chem. 70, 687 (1958).

⁶⁾ H. Akimoto, T. Shioiri, Y. Jitaka und S. Yamada, Tetrahedron Lett. 1968, 97.

⁷⁾ Ch. Goedicke, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1973.

⁸⁾ Zur Nomenklatur der Helicene vgl. R. S. Cahn, Sir Ch. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).

⁹⁾ D. D. Fitts und I. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4940 (1955); I. Tinoco und R. Woody, J. Chem. Phys. 40, 160 (1964); J. H. Brewster, Top. Stereochem. 2, 40 (1967).

¹⁰⁾ G. Wagniere, in: Aromaticity, Pseudoaromaticity. The Jerusalem Symposium of Science, Jerusalem 1971.

¹¹⁾ Den einzigen Widerspruch findet man bei A. Moskowitz, Dissertation, Harvard Univ. 1957; Advan. Chem. Phys. 4, 67 (1962).

¹²⁾ D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, T. W. Powers, G. W. Frank und K. N. Trueblood, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3492 (1972).

¹³⁾ M. B. Groen und H. Wynberg, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2968 (1971).

2. (+)-(*S*)-2,2'-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-1,1'-binaphthyl-diperjodat (**3**): Läßt man zu einer Lösung von 7.64 g **2** in 30 ml Methanol eine Lösung von 5.10 g Natriumperjodat in 40 ml Wasser tropfen, so fällt in praktisch quantitat. Ausbeute das kristalline Bisphosphoniumperjodat aus, das sofort weiterverarbeitet wird.

3. (+)-(*P*)-Pentahelicen (**4**): Zu einer Suspension von 2.37 g **3** in 20 ml absol. Äthanol wird zwischen -5 und 0°C innerhalb von 10 min eine Lösung von 0.03 g Lithium in 15 ml absol. Äthanol getropft. Anschließend rührt man noch 20 min bei der gleichen Temperatur. Nach Zugabe von 50 ml eisgekühltem Methylenchlorid lassen sich die anorganischen Salze durch Ausschütteln mit einer Eis/Wasser-Mischung abtrennen. Die organische Phase wird bei 0°C auf 20 ml eingeengt, mit 20 bis 30 ml Methanol verdünnt und zur Entfernung weiteren Methylenchlorids nochmals auf 20 ml eingeengt. Nach kurzem Stehenlassen bei -10 bis -15°C ist die Fällung des kristallinen Niederschlages vollständig. Ausb. 0.29 g (52%), blaßgelbe Kristalle vom Schmp. $159-161^{\circ}\text{C}$ (Lit.²⁾ Schmp. (Racemat) $176-177^{\circ}\text{C}$. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +2160^{\circ}$, $[\alpha]_{578}^{25} = +2270^{\circ}$, $[\alpha]_{546}^{25} = +2730^{\circ}$, $[\alpha]_{436}^{25} = +6820^{\circ}$ ($c = 2.90$ mg/ml in CHCl_3) (Lit.⁷): $[\alpha]_{576} = -2280^{\circ}$, $[\alpha]_{546} = -2700^{\circ}$, $[\alpha]_{436} = -6870^{\circ}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ (278.3) Ber. C 94.93 H 5.07 Gef. C 95.10 H 5.14

[113/74]