

Moleküle mit Helixstruktur, II¹⁾

Synthese und absolute Konfiguration des (+)-3*H*-Cyclohepta[2,1-*a*:3,4-*a'*]dinaphthalins

Hans Jürgen Bestmann* und Wolfgang Both

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

Eingegangen am 22. April 1974

Aus 1 mol 2,2'-Bis(bromomethyl)-1,1'-binaphthyl (3) und 2 mol Methyltriphenylphosphoran (4) bildet sich neben Methyltriphenylphosphoniumbromid (6) das cyclische Phosphoniumsalz 5, das bei Einwirkung von Natriumäthylat einem Hofmann-Abbau unterliegt und in das 3*H*-Cyclohepta[2,1-*a*:3,4-*a'*]dinaphthalin (7) übergeht. Aus (–)-(S)-3 erhält man (+)-7, dem aufgrund seines Darstellungsweges die *P*(bzw. *S*)-Konfiguration zuzuordnen ist.

Compounds with a Helix Structure, II¹⁾

Synthesis and Absolute Configuration of (+)-3*H*-Cyclohepta[2,1-*a*:3,4-*a'*]dinaphthalene

1 mole of 2,2'-bis(bromomethyl)-1,1'-binaphthyl (3) reacts with 2 moles of methylenetriphenylphosphorane (4) to form methyltriphenylphosphonium bromide (6) and the cyclic phosphonium bromide 5. Hofmann degradation of 5 with sodium methoxide leads to 3*H*-cyclohepta[2,1-*a*:3,4-*a'*]dinaphthalene (7). Starting from (–)-(S)-3 one gets (+)-7 whose *P*(or *S*)-configuration follows unequivocally from the synthetic route.

Nach der erfolgreichen Synthese des (+)-(*P*)-Pentahelicens¹⁾ haben wir nun auch das bisher unbekannte 3*H*-Cyclohepta[2,1-*a*:3,4-*a'*]dinaphthalin (7) in racemischer und optisch aktiver Form hergestellt.

Zunächst wurde für das zur Synthese benötigte 2,2'-Bis(bromomethyl)-1,1'-binaphthyl (3)²⁾ ein besonders einfaches Darstellungsverfahren entwickelt. Man unterwirft die Grignard-Verbindung des 1-Brom-2-methylnaphthalins (1) der oxidativen Kupplung³⁾ mit CuCl₂. Das dabei entstehende 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (2) läßt sich mit *N*-Bromsuccinimid in 3 überführen. Aus 3 erhält man durch Umsetzung mit 2 mol Methyltriphenylphosphoran (4) nach der früher von uns entwickelten Ringschlußmethode⁴⁾ ein 1:1-Gemisch aus Methyltriphenylphosphoniumbromid (6) und dem cyclischen Phosphoniumbromid 5. Durch Behandeln dieses Gemisches mit wäßriger Natronlauge entsteht unter jeweiliger Abspaltung von Benzol aus 6 Methyl-diphenylphosphinoxid und aus 5 das Phosphinoxid 8. Bei der Einwirkung von Natrium-

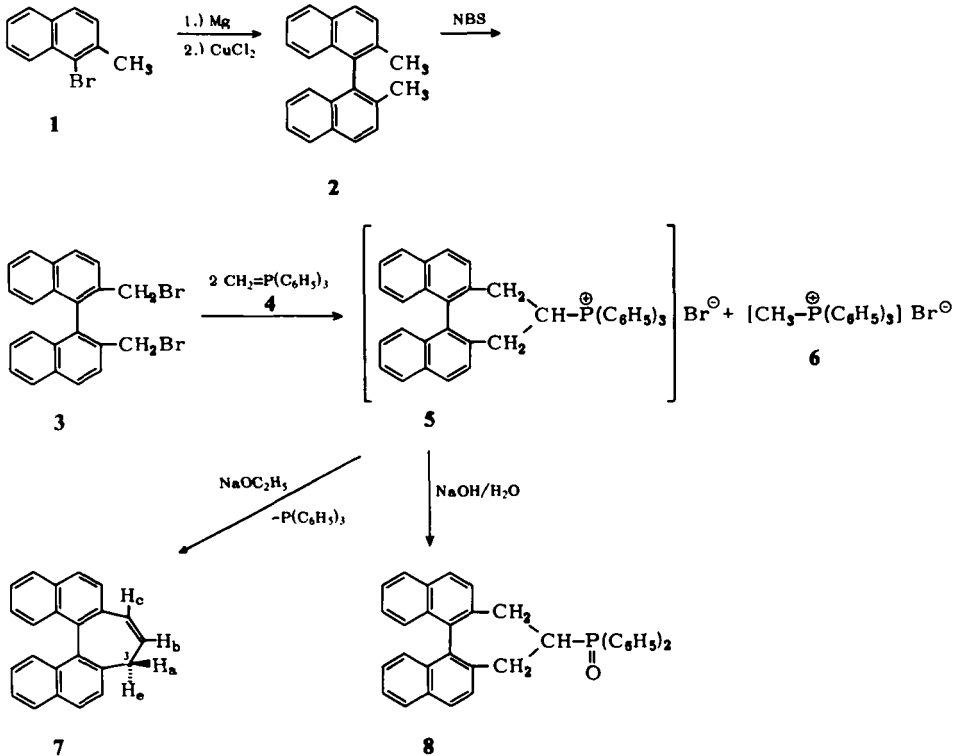
¹⁾ I. Mittell.: H. J. Bestmann und W. Both, Chem. Ber. 107, 2923 (1974), vorstehend.

^{2a)} E. D. Bergmann und J. Szmuskovicz, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5153 (1951). — ^{2b)} D. M. Hall und E. E. Turner, J. Chem. Soc. 1955, 1242.

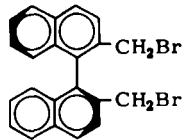
³⁾ E. Sakellarios und Th. Kyrimis, Ber. Deut. Chem. Ges. 57, 322 (1924); H. Gilman und H. H. Parker, J. Amer. Chem. Soc. 46, 2823 (1924).

⁴⁾ H. J. Bestmann und E. Kranz, Chem. Ber. 102, 1802 (1969).

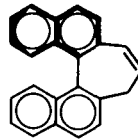
äthylat auf eine Lösung der beiden Salze **5** und **6** in Äthanol unterliegt **5** einem Hofmann-Abbau. Man erhält neben Triphenylphosphin in 64proz. Ausbeute das helixförmige 3*H*-Cyclohepta[2,1-*a*:3,4-*a'*]dinaphthalin (**7**).



Erwartungsgemäß ist der Cycloheptatrienring in **7** sehr starr⁵⁾. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt auch bei 100–110°C keine merkliche Linienverbreiterung. Die Signale der beiden axial (H_a) und äquatorial (H_c) angeordneten Wasserstoffatome (Abb. 1a) und die beiden olefinischen Protonen (H_b und H_c) (Abb. 1b) bilden ein ABXY-System mit den Kopplungskonstanten $J_{a,c} = 12.8$ Hz, $J_{b,c} = 9.6$ Hz, $J_{e,b} = 7.6$ Hz, $J_{a,b} = 5.5$ Hz, $J_{a,c} = 2.0$ Hz, $J_{e,c} = 0.6$ Hz. Die Signale für H_a erscheinen wie zu erwarten gegenüber H_b bei höherem Feld, und die Kopplungskonstante $J_{a,b}$ ist wegen des größeren Diederwinkels kleiner als $J_{e,b}$.



(-)-(-S)-3



(+)-(+P)-7

⁵⁾ Über die konformative Beweglichkeit von Cycloheptatrienen vgl. *W. Tochtermann, Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 378 (1970).

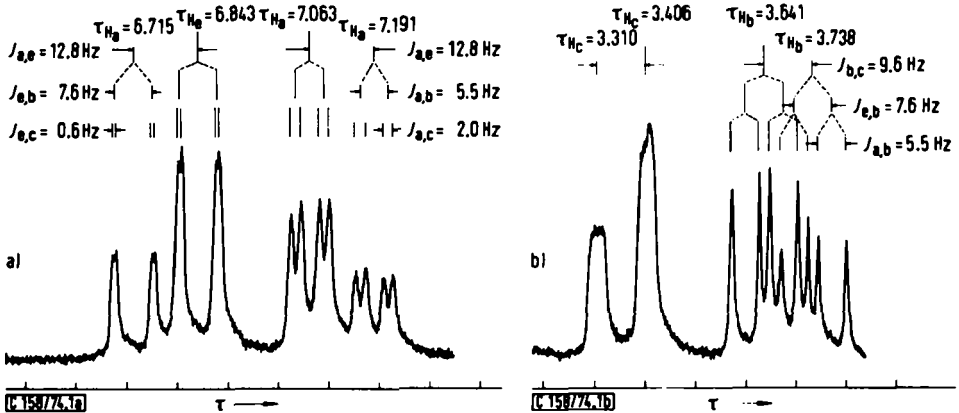


Abb. 1. Signale der Protonen H_A und H_C (a) sowie H_B und H_C (b) im 100 MHz-Protonenresonanzspektrum des 3*H*-Cyclohepta[2,1-*a*:3,4-*a'*]dinaphthalins (7) (gespreizt)

Führt man die obige Synthese ausgehend von optisch reinem (–)-*S*-3 ($[\alpha]_D = -163^\circ$)^{2b)} durch, so erhält man (+)-7 ($[\alpha]_D = +1410^\circ$), das aufgrund der gesicherten unten abgebildeten absoluten Konfiguration von (–)-*S*-3⁶⁾ die Helicität einer rechtsförmigen Schraube besitzt und somit der *P*-Reihe zuzuordnen ist⁷⁾.

Da während der Synthese Bedingungen eingehalten wurden, bei denen Anfangs- und Endprodukte nicht racemisieren, nehmen wir an, daß optisch reines (+)-*P*-7 vorliegt. In Übereinstimmung mit der Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums zeigt sich, daß die Verbindung aufgrund ihrer Starrheit optisch sehr stabil ist. Bei 24stdg. Kochen in Toluol tritt keine Racemisierung ein.

Mit der Überführung von (+)-*P*-7 in das korrespondierende „Dinaphthotropylium-Ion“ sind wir beschäftigt.

Wir danken Herrn Doz. Dr. K. Geibel für die Aufnahme und Diskussion des ¹H-NMR-Spektrums und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer C 60 H bzw. PS-PFT. 100 der Firma Jeol, Tokyo, in CDCl₃ mit Tetrachlorsilan als innerem Standard aufgenommen.

1. 2,2'-*Dimethyl-1,1'*-binaphthyl (2): Eine Mischung von 221.0 g 1-Brom-2-methylnaphthalin (1)⁸⁾ und 24.3 g Magnesium in 250 ml wasserfreiem Äther wird mit etwa 0.5 ml Äthylenbromid versetzt und so lange erwärmt, bis die Reaktion in Gang gekommen ist. Sobald eine erste Trübung der anfangs klaren Reaktionsmischung auftritt, sorgt man durch allmähliche

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

⁷⁾ Eine Bezeichnung als (+)-*S*-7 ist ebenfalls möglich. R. S. Cahn, *Sir Ch. Ingold* und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).

⁸⁾ D. M. Hall und R. K. Mitchel, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1375.

Zugabe von insgesamt 500 ml Benzol dafür, daß die entstehende Grignard-Verbindung nicht ausfällt. Anschließend wird noch etwa 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die noch warme Reaktionslösung gießt man möglichst schnell unter kräftigem Rühren und Kühlen mit einer Eiskochsalzmischung zu einer Suspension von 135.0 g wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid in 500 ml wasserfreiem Äther (Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler) und kocht erneut unter Rühren 24 h unter Rückfluß. Bis dahin sind alle Operationen unter Stickstoffschutz und Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen. Anschließend destilliert man den Äther ab und zersetzt den Rückstand unter Kühlung vorsichtig mit halbkonz. Salzsäure. Zur Entfernung von Kupfer(I)- und -(II)-chlorid wird die organische Phase mit halbkonz. Salzsäure ausgeschüttelt und nacheinander mit Wasser, verd. Ammoniak und dann wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat destilliert man das Lösungsmittel ab und erwärmt den Rückstand zur Entfernung weiterer flüchtiger Anteile bei etwa 120°C am Hochvak. Aus dem bei Raumtemp. bereits festen Rückstand läßt sich der reine Kohlenwasserstoff durch Destillation im rotierenden Kugelrohr isolieren. Sdp. 160–170°C (Badtemp.)/0.05 Torr. Ausb. 45.0 g (32%). Helliges, glasartiges Produkt ohne definierten Schmelzpunkt.

$C_{22}H_{18}$ (282.1) Ber. C 93.62 H 6.38 Gef. C 93.43 H 6.28

2. 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (3): Eine Mischung aus 28.2 g 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (2) und 35.6 g *N*-Bromsuccinimid in 65 ml Tetrachlorkohlenstoff wird unter wiederholter Zugabe von jeweils 0.1 g *N,N'*-Azobis(isobutyronitril) 3 bis 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennung des ausgefallenen Succinimids wird abdestilliert und der Rückstand aus Benzol/Ligroin (1:2) umkristallisiert. Ausb. 26.0 g (60%). Farblose Kristalle vom Schmp. 148–149°C, Lit. 2a) 148–149.5°C.

$C_{22}H_{16}Br_2$ (440.2) Ber. C 60.03 H 3.64 Gef. C 60.26 H 3.66

3. 3*H*-Cyclohepta[2,1-*a*:3,4-*a'*]dinaphthalin (7): Zu einer nach der Natriumamid-Methode⁹⁾ aus 35.7 g Methyltriphenylphosphoniumbromid hergestellten, filtrierten Lösung von Methylentriphenylphosphoran (4) in 300 ml wasserfreiem Benzol gibt man unter Rühren 22.0 g 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (3) und erhitzt anschließend 1 h auf 50–60°C. Dabei entfärbt sich die anfangs tiefrote Reaktionsmischung fast vollständig, und es fällt ein kristalliner Niederschlag eines 1:1-Salzgemisches aus 5 und 6 aus, das abgetrennt und i. Hochvak. bei 80°C getrocknet wird. Ausb. 47 g (95%).

Eine siedende Lösung von 45.3 g des obigen Salzgemisches (5 + 6) in 200 ml wasserfreiem Äthanol wird mit einer Lösung von 2.3 g Natrium in 100 ml wasserfreiem Äthanol versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser kocht man nochmals 10 min, destilliert sodann das Wasser-Äthanol-Gemisch ab und kocht den Rückstand mit Benzol aus. Zur Benzollösung gibt man zwecks Abtrennung des Triphenylphosphins 20.0 g Methyljodid, läßt 5 h bei Raumtemp. stehen, erhitzt darauf 30 min zum Sieden und saugt das ausgefallene Methyltriphenylphosphoniumjodid ab (Ausb. 13.5 g = 73%). Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 163–164°C. Ausb. 8.4 g (64%, bezogen auf das eingesetzte Salzgemisch).

¹H-NMR (100 MHz, vgl. Abb. 1): τ = 2.55 (m c, 12 arom. H); 3.35 (breites schwach aufgespaltenes d (1H, H_c); 3.69 (m c, 1H, H_b); 6.78 (m c, 1H, H_e); 7.13 (m c, 7H, H_a); $J_{a,c}$ = 12.8 Hz, $J_{b,c}$ = 9.6 Hz, $J_{e,b}$ = 7.6 Hz, $J_{a,b}$ = 5.5 Hz, $J_{a,c}$ = 2.0 Hz, $J_{e,c}$ = 0.6 Hz. — MS: M⁺ 292.

$C_{23}H_{16}$ (292.1) Ber. C 94.52 H 5.48 Gef. C 94.80 H 5.52

4. (–)-(P bzw. S)-3*H*-Cyclohepta[2,1-*a*:3,4-*a'*]dinaphthalin [(+)-(P bzw. S)-7]: Analog vorstehender Vorschrift wird aus 4.40 g (–)-(S)-2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl

⁹⁾ H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 651 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 583 (1965).

((-)-(S)-3)^{2b}) ($[\alpha]_D = -163^\circ$) und einer aus 7.14 g Methyltriphenylphosphoniumbromid erhaltenen benzolischen Ylidlösung ein optisch aktives Salzgemisch erhalten (Ausb. 9.15 g). Davon setzt man 4.53 g in 20 ml Äthanol mit einer Lösung von 0.23 g Natrium in 20 ml Äthanol um und arbeitet, wie in Versuch 3. beschrieben, auf. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 103–104°C. Ausb. 0.78 g (58%). $[\alpha]_D^{20} = +1410^\circ$, $[\alpha]_{378}^{20} = +1480^\circ$, $[\alpha]_{346}^{20} = +1740^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +3560^\circ$ (c = 2.38 mg/ml in CHCl_3). Das ¹H-NMR-Spektrum ist identisch mit dem der nach Versuch 3. dargestellten Verbindung.

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}$ (292.1) Ber. C 94.52 H 5.48 Gef. C 94.49 H 5.41

5. 4-Diphenylphosphoryl-4,5-dihydro-3H-cyclohepta[2,1-a:3,4-a']dinaphthalin (8): Man kocht 0.5 g des in Versuch 3. erhaltenen Salzgemisches **5** + **6** 1 h in 10 ml 5proz. wäßriger Natronlauge, filtriert nach dem Abkühlen und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 0.1 g. Farblose Kristalle vom Schmp. 236–237°C.

¹H-NMR (60 MHz): $\tau = 2.5$ (m c, 22 arom. H); 7.3 (m c, 5H, CH_2 und CH-P).

$\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{OP}$ (494.2) Ber. C 85.02 H 5.47 Gef. C 85.43 H 5.59

[158/74]