

Optisch aktive Binaphthyl-derivate – Synthese und Einsatz in Übergangsmetallkatalysatoren

Henri Brunner* und Johann Goldbrunner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg (FRG)

Eingegangen am 21. April 1989

Key Words: Binaphthalenes / Cyclopropanation / Transition-metal catalysis

Ausgehend von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-dicarbonsäure (**1**) werden die optisch aktiven salicylaldehydanalogen Aldehyde **5** und **6** synthetisiert. Ferner wird der optisch aktive 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbaldehyd (**9**) aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (**7**) dargestellt. Durch Umsetzung der Aldehyde **5**, **6** und **9** mit Aminen und Aminoalkoholen werden Schiff-Basen erhalten, die als Cokatalysatoren bei der kupferkatalysierten enantioselektiven Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoessigester optische Ausbeuten bis 40% ee ergeben.

Salicylaldimine werden seit Jahrzehnten als Liganden zur Komplexbildung mit den unterschiedlichsten Metall-Ionen eingesetzt²⁾. Verwendet man zur Schiff-Basen-kondensation von Salicylaldehyd optisch aktive primäre Amine, dann entstehen optisch aktive Salicylaldimine, die jedoch, insbesondere bei Basenzusatz, racemisierungsanfällig sind, wenn sich das Asymmetriezentrum in α -Stellung zur Imin-Gruppe befindet, z. B. bei den Kondensationsprodukten mit 1-Phenylethylamin oder Aminosäureestern.

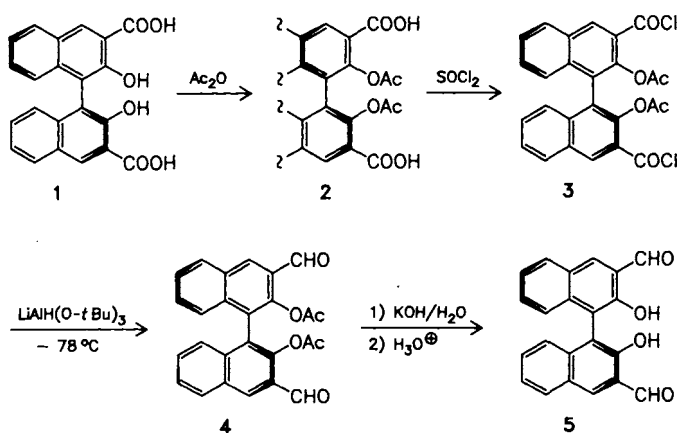
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, racemisierungsstabile optisch aktive Salicylaldimine herzustellen, wobei die Chiralität atropisomerer Binaphthyle ausgenutzt werden sollte. Im folgenden wird die Synthese und Charakterisierung salicylaldehydanaloger chiraler Binaphthyl-derivate und die Überprüfung ihrer Eignung als induzierende Liganden in der enantioselektiven Übergangsmetallkatalyse beschrieben³⁾.

Aldehydsynthesen

Als Ausgangssubstanz wird die optisch aktive 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-dicarbonsäure (**1**) gewählt, deren Synthese von 3-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure ausgeht⁴⁻⁶⁾. Eine milde und leicht durchführbare Methode zur Reduktion von Carbonsäurederivaten auf die Aldehydstufe ist die Umsetzung von Säurechloriden mit Lithiumaluminium-*tert*-butoxyhydrid⁶⁾. Um den Verbrauch zusätzlicher Reduktionsäquivalente sowie Nebenreaktionen zu vermeiden, werden die phenolischen Hydroxygruppen in **1** mit Essigsäureanhydrid⁷⁾ unter Bildung des schwerlöslichen Diacetylderivats **2** acetyliert.

Asymmetric Catalysis, II¹⁾. – Optically Active Binaphthyl Derivatives – Synthesis and Use in Transition-Metal Catalysts

Starting from 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-dicarboxylic acid (**1**) the optically active aldehydes **5** and **6**, analogues of salicylaldehyde, are synthesized. Furthermore, the optically active 1,1'-binaphthyl-2,2'-dicarbaldehyde (**9**) is prepared from 2,2'-dimethyl-1,1'-binaphthyl (**7**). Reaction of the aldehydes **5**, **6**, and **9** with amines and amino alcohols gives the corresponding Schiff bases, which serve as cocatalysts in the copper-catalysed enantioselective cyclopropanation of styrene with ethyl diazoacetate. Optical yields come up to 40% ee.

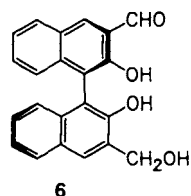


Die Überführung der Carbonsäure **2** in ihr Säurechlorid **3** gelingt mit SOCl_2 unter Zuhilfenahme katalytischer Mengen von DMF⁸⁾. Da das Säurechlorid **3** in nahezu allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich ist, kann es nicht durch Kristallisation gereinigt werden. Es wird durch einwöchiges Trocknen im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Dann zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **3** kein Signal der Säure **2** mehr.

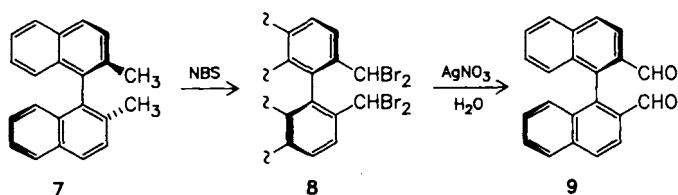
Die Reduktion des Säurechlorids **3** mit $\text{LiAlH}(\text{O}-t\text{Bu})_3$ in Diglyme bei -78°C liefert den Aldehyd **4**. Nach Abspaltung der Acetylreste und Säulenchromatographie über Kieselgel wird 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-dicarbaldehyd (**5**) in 40–50proz. Ausbeute erhalten.

Das Reduktionsmittel $\text{LiAlH}(\text{O}-t\text{Bu})_3$ wird sowohl aus LiAlH_4 und *tert*-Butylalkohol⁹⁾ als auch durch Lösen von käuflichem $\text{LiAlH}(\text{O}-t\text{Bu})_3$ in Diglyme dargestellt. Beide

Verfahren erbringen annähernd gleiche Ausbeuten, jedoch nur, wenn die Lösungen frisch hergestellt werden. Als Nebenprodukt entsteht bei der Umsetzung $3 \rightarrow 5$ 2,2'-Dihydroxy-3'-hydroxymethyl-1,1'-binaphthyl-3-carbaldehyd (**6**). Er wird durch Säulenchromatographie und präparative Dünnschichtchromatographie vom Hauptprodukt **5** getrennt und von anderen Verunreinigungen befreit. Die Ausbeute beträgt unter den hier gegebenen Bedingungen 3%.



Die Darstellung von 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (**7**) in optisch aktiver Form ist beschrieben¹⁰. Die Umsetzung von **7** mit einem Überschuß an NBS nach Wohl und Ziegler führt zu 2,2'-Bis(dibrommethyl)-1,1'-binaphthyl (**8**), aus dessen optisch inaktiver Form durch Hydrolyse racemischer 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbaldehyd erhalten werden konnte¹¹.



Die Hydrolyse wird mit 4 Moläquivalenten Silbernitrat in Wasser/Ethanol durchgeführt, wobei das schwerlösliche Silberbromid ausfällt. Die Reinigung des hygroskopischen optisch aktiven Aldehyds **9** gelingt nicht wie beim racemischen Produkt beschrieben über Kristallisation, sondern wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel erreicht.

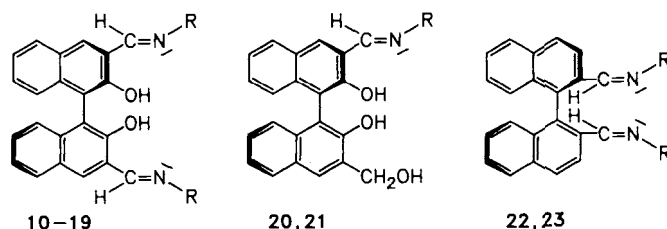
Aldiminliganden

Durch Kondensation der Aldehyde **5**, **6** und **9** mit Aminen oder Aminoalkoholen können die entsprechenden Schiff-Basen dargestellt werden. Als Amine wurden Isopropylamin, (*S*)- und (*R*)-1-Phenylethylamin, 2-(Aminomethyl)pyridin (Picolylamin) und Anilin eingesetzt. Verwendete Aminoalkohole waren (*R*)- und (*S*)-2-Amino-1-butanol, D- und L-Norephedrin sowie (*S*)-2-Amino-4-methyl-1,1-diphenylpentanol.

Die Aldimine **10–13** lassen sich durch Kristallisation reinigen. Bei der Picolylamin-Schiff-Base **14** sowie bei den Aminoalkohol-Schiff-Basen **15–23** wurde dies nicht erreicht. Sie können jedoch ausnahmslos nach Abziehen des Lösungsmittels als Feststoffe erhalten werden. Versuche zur Reinigung der Schiff-Basen durch Säulenchromatographie über Kieselgel führen stets zur Hydrolyse.

In den IR-Spektren der Schiff-Basen **10–23** ist die C=O-Bande des Aldehyds verschwunden; dafür tritt eine C=N-Bande im Bereich von 1610–1640 cm⁻¹ auf. Im experi-

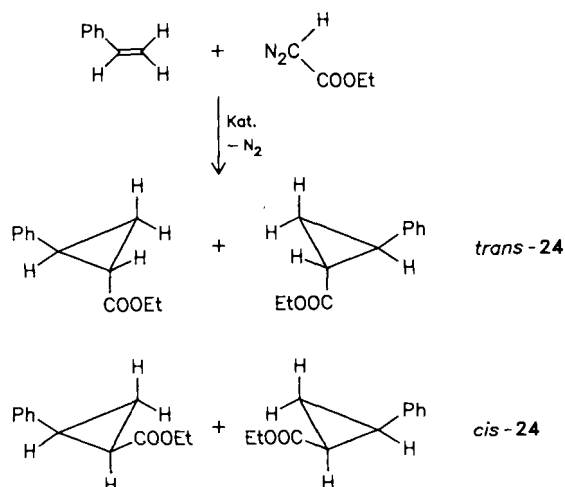
mentellen Teil sind nur die analytischen und spektroskopischen Daten der kristallisierten Verbindungen **10–13** aufgeführt.



Schiff-Base	Aldehyd	Amin
10	5	Isopropylamin
11	5	(<i>S</i>)-Phenylethylamin
12	5	(<i>R</i>)-Phenylethylamin
13	5	Anilin
14	5	Picolylamin
15	5	(<i>R</i>)-2-Amino-1-butanol
16	5	(<i>S</i>)-2-Amino-1-butanol
17	5	D-Norephedrin
18	5	L-Norephedrin
19	5	(<i>S</i>)-2-Amino-1,1-diphenyl-4-methyl-pentanol
20	6	D-Norephedrin
21	9	L-Norephedrin
22	9	D-Norephedrin
23	9	L-Norephedrin

Enantioselektive Katalysen mit Übergangsmetallverbindungen

Die Aldimine **10–23** wurden als Liganden bei der kupferkatalysierten Reaktion von Styrol mit Diazoessigsäureethylester zu *cis*- und *trans*-Phenylcyclopropan-carbonsäureethylester (*cis*- und *trans*-**24**) getestet. Für die enantioselektive Steuerung dieser Reaktion hatten sich chirale Salicylaldiminliganden bewährt, deren optisch aktive Information im Aminteil der Schiff-Base lokalisiert ist^{12–14}. Der Austausch von Salicylaldehyd durch die optisch aktiven Binaphthylcarbaldehyde **5**, **6** und **9** liefert Schiff-Basen mit zusätzlicher optischer Aktivität im Aldehyd-Teil.



Der Katalysator wird in situ durch Umsetzung von 10 mg (0.5 mmol) wasserfreiem Kupferacetat mit 5 Mol-äquivalenten des Aldimins in 2 ml Styrol bei 50 °C gebildet, wobei stets eine Braunfärbung der Lösung auftritt. Anschließend wird der Diazoessigester (1 ml) über eine Mikroschlauchpumpe kontinuierlich zugetropft¹⁴. Die Bestimmung der chemischen Ausbeute sowie des Enantiomerenüberschusses erfolgt durch Gaschromatographie¹⁴. Die Ergebnisse der Katalysen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Chemische und optische Ausbeuten bei der Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoessigester unter Bildung von *cis*- und *trans*-Phenylcyclopropan-carbonsäure-ethylestern (*cis*- und *trans*-**24**) mit In-situ-Katalysatoren aus Cu(OAc)₂ und den Schiff-Basen **10–23**

Schiff-Base	% Chem. Ausb.	<i>cis/trans</i>	Opt. Ausbeute <i>cis</i> - 24	[% ee] <i>trans</i> - 24
10	60	33/67	2 (1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>)	12 (1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)
11	55	26/74	24 (1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)	9 (1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)
12	50	27/73	5 (1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)	8 (1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)
13	40	35/65	10 (1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>)	2 (1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)
15	25	32/68	9 (1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)	3 (1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)
16	60	29/71	40 (1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)	8 (1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)
17	70	22/78	36 (1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)	20 (1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)
18	70	25/75	25 (1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)	12 (1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)
19	65	32/68	10 (1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>)	13 (1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)
20	45	30/70	0	18 (1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)
21	50	28/72	0	4 (1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)
22	60	29/71	2 (1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)	4 (1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)
23	60	26/74	5 (1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>)	4 (1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)

Im Vergleich zu den Salicylaldiminen erzielen die entsprechenden Binaphthylaldimine höhere optische Ausbeuten. So erbringen die **15** und **16** analogen Aminobutanol-Schiff-Basen des Salicylaldehyds nur 7% ee bei *cis*-**24** sowie 4% ee bei *trans*-**24**, die Salicylaldehyd-Schiff-Basen des Norphedrins, die Analogen zu **17** und **18**, nur 5% bzw. 16% ee¹⁵. Die axial-chirale Struktur-Einheit leistet somit einen erheblichen Beitrag zur enantioselektiven Steuerung der Cyclopropanierung.

Bei der Ringöffnung von symmetrischen Oxiranen mit Trimethylsilylazid durch heterogene Katalyse mit Zink- oder Kupferacetat wurden optische Ausbeuten von 17–42% ee erhalten¹⁶. Durch Umsetzung von Lösungen des Natriumsalzes von **1** mit Zink- oder Kupferacetat wurden schwerlösliche optisch aktive Salze dargestellt. Der Einsatz dieser Salze als Katalysatoren bei der asymmetrischen Ringöffnung von Cyclohexenoxid erbrachte chemische Ausbeuten um 60% und Enantiomerenüberschüsse um 2.5% ee mit der Kupferverbindung und 1.5% ee mit der Zinkverbindung³.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten, die Feuchtigkeitsausschluß erforderten, wurden in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die dazu benötigten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen ge-

trocknet und mit Stickstoff gesättigt. Das für die Chromatographie verwendete Kieselgel 60 (Akt. II) wurde 24 h bei 20 °C im Hochvakuum entgast und mit Inertgas beladen. — Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren gemessen und sind nicht korrigiert. — IR: Beckman-Spektrometer Acculab 3. — ¹H-NMR: Bruker WM 250 (250 MHz); vollständig deuterierte Lösungsmittel, Verschiebungen rel. zu TMS, Kopplungskonstanten *J* in Hz. — MS: Atlas CH-5 (EI). — Drehwerte: Perkin-Elmer-Polarimeter 241.

Die Darstellung von (*R*)- und (*S*)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl-2,2'-dicarbonsäure (**1**) erfolgte aus 2-Hydroxy-3-naphthalin-carbonsäure nach Lit.⁹, die von (*R*)-2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (**7**) nach Lit.¹⁰.

(*R*)-2,2'-Diacetoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-dicarbonsäure (**2**): 11.6 g (31 mmol) **1** werden mit 200 ml Acetanhydrid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Abkühlen der gelben Lösung wird mit 300 ml Wasser versetzt, 30 min unter Rückfluß erhitzt und auf Raumtemp. abgekühlt. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser und wenig kaltem Ethanol gewaschen und getrocknet; weißes Pulver, Schmp. > 280 °C, Ausb. 13.2 g (93%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3700–2400 cm⁻¹ (CO₂H, C–H), 1770 (Acetyl-C=O), 1690 (Säure-C=O), 1630, 1600, 1510 (C=C). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.79 (s, 6H, CH₃), 6.92–8.80 (m, 10H, arom.), 13.23 (s, 2H, CO₂H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 458 (7) [M⁺], 374 (100) [M⁺ – 2CH₂=C=O]. — Drehwerte: $[\alpha]_{20}^{20}$ = –37, $[\alpha]_{378}^{20}$ = –38, $[\alpha]_{346}^{20}$ = –44, $[\alpha]_{436}^{20}$ = –88 (*c* = 0.2 in Methanol).

C₂₆H₁₈O₈ (458.4) Ber. C 68.12 H 3.96 Gef. C 67.88 H 3.90

2,2'-Diacetoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-dicarbonsäure-dichlorid (**3**): 13.2 g (29 mmol) **2** werden in 100 ml absol. Methylenchlorid mit 25 ml Thionylchlorid unter Zusatz von einigen Tropfen DMF so lange unter Rückfluß erhitzt, bis alles gelöst ist (ca. 1–2 h). Dann filtriert man die gelbe Lösung, entfernt das Lösungsmittel und überschüssiges Thionylchlorid i. Vak. und trocknet den ölig-zähen Rückstand eine Woche im Hochvakuum. Durch Zerkleinern des festen Produkts erhält man ein leicht gelbes Pulver, Schmp. 170–175 °C, Ausb. 14.6 g (100%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹ (=C–H), 1770 (C=O), 1625, 1600, 1510 (C=C). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.90 (s, 6H, CH₃), 7.12–9.04 (m, 10H, arom.). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 494 (14) [M⁺], 374 (100) [M⁺ – 2CH₂=C=O – Cl].

C₂₆H₁₆Cl₂O₆ (495.3) Ber. C 63.05 H 3.26 Cl 14.31
Gef. C 61.14 H 3.49 Cl 14.97

(*R*)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-dicarbaldehyd (**5**): 14.6 g (29 mmol) **3** werden in 50 ml Diglyme unter Rühren gelöst und mit einer Aceton/Trockeneis-Mischung auf –78 °C gekühlt. Dann tropft man innerhalb von 1 h eine Lösung von 17.0 g (67 mmol) LiAlH(O-tBu)₂ in 50 ml Diglyme zu. Anschließend rührt man noch 10 min, entfernt dann die Kältemischung und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Zur Hydrolyse wird die Reaktionsmischung auf die fünffache Menge Eis geschüttet und mit 6 N HCl angesäuert. Der dabei ausfallende gelbe Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. — Zur Hydrolyse des Esters **4** suspendiert man den Feststoff in 200 ml Ethanol und versetzt mit ca. 100 ml 2 N KOH bis zur stark alkalischen Reaktion. Dann rührt man so lange bei Raumtemp., bis sich alles gelöst hat, filtriert die tiefrote Lösung und engt das Filtrat auf ca. 150 ml ein. Anschließend gibt man die doppelte Menge Eis/Wasser zu und säuert mit konzentrierter Salzsäure an. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Man suspendiert nochmals in 150 ml Wasser, bringt den Feststoff durch Zusatz von KOH-Plätzchen in Lösung und fällt mit konzentrierter Salzsäure wieder aus. — Nach dem Absaugen des Feststoffs wird das gelbe

Rohprodukt mit 200 ml Benzol versetzt und in einer Apparatur im Wasserabscheider so lange unter Rückfluß erhitzt, bis alles Wasser durch azeotrope Destillation entfernt ist. Anschließend wird das Lösungsmittel auf ca. 100 ml eingengt. Das Rohprodukt wird abgesaugt und getrocknet. Zur Reinigung wird der Rückstand über Kieselgel (Säule: Durchmesser 5 cm, Länge 15 cm) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel in Portionen zu 2 g chromatographiert, wobei das Produkt als gelbe Zone wandert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. trocknet man den Rückstand im Hochvakuum; gelbes Pulver, Schmp. 283–284°C (Zers.), Ausb. 5.36 g (54%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ (OH), 3070 (=C–H), 2850, 2750 (CHO), 1660 (C=O), 1635, 1615, 1585, 1510 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.16\text{--}8.39$ (m, 10H, arom.), 10.19 (s, 2H, CHO), 10.53 (s, 2H, OH). – MS (70 eV): m/z (%) = 342 (100) $[\text{M}^+]$. – Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +248$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +264$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +324$ ($c = 0.5$ in CH_2Cl_2).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (351.4) Ber. C 75.20 H 4.30
Gef. C 75.22 H 4.39

(*R*)-2,2'-Dihydroxy-3'-hydroxymethyl-1,1'-binaphthyl-3-carbaldehyd (**6**): Nach Chromatographie von **5** mit Methylenchlorid kann mit einer Mischung von Methylenchlorid/Ether (1:1) eine weitere gelbe Zone eluiert werden. Die gesammelten Eluate der einzelnen Chromatographien werden vom Lösungsmittel befreit, und der feste Rückstand wird durch präparative Dünnschichtchromatographie an PSC-Fertigplatten (Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 2 mm, Fa. Merck) mit CH_2Cl_2 /Ether (1:1) als Laufmittel getrennt. Die Substanzmenge muß dabei auf 2 Platten aufgeteilt werden. Von den drei dabei auftretenden Zonen enthält die mittlere, hellgelbe Zone das gewünschte Produkt. Durch Abschaben der Kieselgelschicht und Herauslösen mit Aceton in einer Soxhlet-Apparatur sowie Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man die gelbe, noch leicht verunreinigte Substanz (350 mg). Anschließend Säulenchromatographie über Kieselgel (Durchmesser 3 cm, Länge 10 cm) mit CH_2Cl_2 /Ether (1:1) liefert das NMR-saubere Produkt als gelben Feststoff, Schmp. 80°C, Ausb. 270 mg (3%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3700$ bis 3100 cm^{-1} (OH), 3070 (=C–H), 2980 (C–H), 2850 (CHO), 1660 (C=O), 1635, 1615, 1585, 1510 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.77$ (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, CH_2OH), 5.43 (t, $^3J = 5.4$ Hz, 1H, CH_2OH), 6.84–8.65 (m, 10H, arom.), 8.45 (s, 1H, phenol. OH neben CH_2OH), 10.20 (s, 1H, phenol. OH neben CHO), 10.33 (s, 1H, CHO). – MS (70 eV): m/z (%) = 344 (83) $[\text{M}^+]$, 326 (100) $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}]$. – Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +82$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +89$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +113$ ($c = 0.5$ in CH_2Cl_2).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (344.4) Ber. C 76.73 H 4.68
Gef. C 75.99 H 5.05

2,2'-Bis(dibrommethyl)-1,1'-binaphthyl (**8**): 13.0 g (46 mmol) **7** werden mit 44.5 g (0.25 mol) NBS und einer katalytischen Menge Dibenzoylperoxid (ca. 2 g in mehreren Portionen) in 500 ml CCl_4 4 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration vom ausgefallenen Succinimid und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Ethylmethylketon umkristallisiert. Durch Einengen der Mutterlauge wird weiteres Produkt gewonnen; Ausb. 16.8 g (61%). – Analytische und spektroskopische Daten vgl. Lit.¹⁰.

(*R*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbaldehyd (**9**): 3.0 g (5.0 mmol) **8** in 200 ml Ethanol werden mit einer Lösung von 3.4 g (20 mmol) Silbernitrat in 50 ml Wasser versetzt und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend filtriert man die Lösung vom ausgefallenen Silberbromid ab und engt das Filtrat im Rotationsverdampfer bis fast zur Trockne ein. Der Rückstand enthält den Rohaldehyd **9**, der nach Zugabe von 10 ml Wasser mit Ether extrahiert wird. Nach Trocknen der Etherphase mit Na_2SO_4 entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Kieselgel (Durchmesser 3 cm, Länge 15 cm) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel. Dabei

wandert eine gelbe Zone mit der Lösungsmittelfront, die verworfen wird. Dahinter folgt eine farblose Zone, die geringe Mengen eines öligen Nebenprodukts enthält und ebenfalls verworfen wird. Die anschließende farblose Zone enthält das Produkt (200 ml Elutionsvolumen). Diese drei Zonen können durch Auftragen von Proben auf eine Dünnschichtchromatographieplatte mit Fluoreszenzindikator und Bestrahlen mit einer UV-Lampe unterschieden werden. – Farbloser Feststoff, Schmp. 60°C, Ausb. 1.0 g (67%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$ (=C–H), 2840, 2790, 2730 (CHO), 1695 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.21\text{--}8.22$ (m, 12H, arom.), 9.62 (d, $J = 0.8$ Hz, 2H, CHO). – MS (70 eV): m/z (%) = 310 (66) $[\text{M}^+]$, 281 (100) $[\text{M}^+ - \text{CHO}]$. – Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8.4$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9.1$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +12$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +42$ ($c = 2$ in EtOH 95%).
 $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (310.4) Ber. C 85.14 H 4.56
Gef. C 84.16 H 4.89

Darstellung der Schiff-Basen 10–19: Die Schiff-Basen **10–19** werden durch einstündiges Rückflußerhitzen von 171 mg (0.5 mmol) **5** mit 1 mmol des entsprechenden Amins oder Aminoalkohols in 30 ml Ethanol oder Methylenchlorid unter Zusatz eines Körnchens *p*-Toluolsulfonsäure dargestellt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der feste Rückstand umkristallisiert (**10–13**) oder im Hochvakuum getrocknet.

10: Rote Nadeln aus 2-Propanol, Schmp. 285–287°C, Ausb. 93%. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070\text{ cm}^{-1}$ (=C–H), 2980, 2940, 2870 (C–H), 1640 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.24$ (d, $^3J = 6.3$ Hz, 2H, CH_3), 1.27 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 6H, CH_3), 3.60 (sept, $^3J = 6.3$ Hz, 6H, CHMe_2), 7.17–7.92 (m, 10H, arom.), 8.61 (s, 2H, CH=N), 13.45 (s, 2H, OH). – Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +94$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +99$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +115$ ($c = 1.5$ in CH_2Cl_2).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (424.5) Ber. C 79.22 H 6.65 N 6.60
Gef. C 78.83 H 6.79 N 6.39

11: Gelbe Nadeln aus Ethanol, Schmp. 132–135°C, Ausb. 30%. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ (OH), 3070, 3040 (=C–H), 2980, 2930, 2870 (C–H), 1640 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.61$ (d, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 4.63 (q, $^3J = 6.7$ Hz, 2H, CHMePh), 7.18–7.93 (m, 20H, arom.), 8.64 (s, 2H, CH=N), 13.14 (s, 2H, OH). – Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +188$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +199$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +238$ ($c = 1$ in CH_2Cl_2).

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (557.7) Ber. C 81.84 H 5.96 N 5.02
Gef. C 82.14 H 5.89 N 4.69

12: Gelbe Nadeln aus Ethanol, Schmp. 134–138°C, Ausb. 40%. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ (OH), 3070, 3040 (=C–H); 2980, 2930, 2870 (C–H), 1640 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.62$ (d, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 4.60 (q, $^3J = 6.7$ Hz, 2H, CHMePh), 7.09–7.94 (m, 20H, arom.), 8.67 (s, 2H, CH=N), 13.18 (s, 2H, OH). – Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -32$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -37$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -57$ ($c = 1$ in CH_2Cl_2).

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (557.7) Ber. C 81.84 H 5.96 N 5.02
Gef. C 82.27 H 5.86 N 4.71

13: Gelbe Kristalle aus Ethanol, Schmp. 230–231°C, Ausb. 76%. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$ (=C–H), 1625 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.24\text{--}8.14$ (m, 20H, arom.), 8.92 (s, 2H, CH=N), 13.19 (s, 2H, OH). – Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -248$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -272$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -361$ ($c = 1$ in CHCl_3).

$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (492.6) Ber. C 82.91 H 4.91 N 5.69
Gef. C 82.23 H 5.06 N 5.24

Darstellung der Schiff-Basen 20 und 21: Die Schiff-Basen **20** und **21** werden durch einstündiges Rückflußerhitzen von 172 mg (0.5 mmol) **6** mit 76 mg (0.5 mmol) D- oder L-Norephedrin in Ethanol dargestellt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der feste gelbe Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Darstellung der Schiff-Basen 22 und 23: 155 mg (0.5 mmol) **9** werden mit 152 mg (1 mmol) D- oder L-Norephedrin und einem Körnchen *p*-Toluolsulfonsäure 3 h in Benzol unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man die Lösung von weißen Kristallnadeln ab, bei denen es sich um das *p*-Toluolsulfonamid des Norephedrins handelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein fester farbloser Rückstand. Die Schiff-Base **22** kann durch Waschen mit Ether weiter gereinigt werden.

22: Weißer Feststoff, Schmp. 180–185°C (Zers.), Ausb. 80%. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3700–3100 cm⁻¹ (OH), 3060, 3040 (=C–H), 2980, 2935, 2870 (C–H), 1640 (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.74 (d, ³J = 6.6, 6H, CH₃), 3.25 (dq, 2H, CHMe), 4.68 (d, ³J = 3.9, 2H, CHPh), 7.10–8.33 (m, 26H, arom., CH=N, OH). – Drehwerte: [α]₄₆₆²⁰ = +132 (c = 0.47 in CH₂Cl₂).

C₄₀H₃₆N₂O₂ · H₂O (594.8) Ber. C 80.77 H 6.44 N 4.71
Gef. C 81.10 H 6.38 N 4.33

Kupferkatalysierte Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoessigester: In einem auf 50°C thermostatisierten Kolben werden 2 ml (20 mmol) Styrol, 10 mg (0.1 mmol) Cu(OAc)₂ und 0.5 mmol des Aldimins 15 min gerührt. Anschließend tropft man 1 ml (10 mmol) Diazoessigester durch eine Mikroschlauchpumpe kontinuierlich über 1 h zu. Das Produktgemisch wird durch Filtration über Kieselgel (Durchmesser 2.5 cm, Länge 6 cm) mit Ether als Laufmittel vom Katalysator befreit (ca. 150 ml Elutionsvolumen). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. werden die chemischen und optischen Ausbeuten gaschromatographisch bestimmt¹⁴⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 18531-92-5 / 2: 121314-66-7 / 3: 121314-67-8 / 4: 121314-68-9 / 5: 121314-69-0 / 6: 121314-70-3 / 7: 19634-89-0 / 8: 121314-71-4 / 9: 121314-72-5 / 10: 121314-73-6 / 11: 121314-74-7 / 12: 121350-

50-3 / 13: 121314-75-8 / 14: 121314-76-9 / 15: 121314-77-0 / 16: 121350-51-4 / 17: 121314-78-1 / 18: 121350-52-5 / 19: 121314-79-2 / 20: 121314-80-5 / 21: 121350-53-6 / 22: 121314-81-6 / 23: 121350-54-7 / 24-*cis*-(1*R*,2*S*)-Isomer: 34702-97-1 / 24-*cis*-(1*S*,2*R*)-Isomer: 34703-00-9 / 24-*trans*-(1*R*,2*R*)-Isomer: 34716-60-4 / 24-*trans*-(1*S*,2*S*)-Isomer: 34702-96-0 / Cu(OAc)₂: 142-71-2 / Isopropylamin: 75-31-0 / Anilin: 62-53-3 / (*R*)-2-Amino-1-butanol: 5856-63-3 / (*S*)-2-Amino-1-butanol: 5856-62-2 / D-Norephedrin: 37577-28-9 / L-Norephedrin: 492-41-1 / Styrol: 100-42-5 / Diazoessigsäure-ethylester: 623-73-4 / (*S*)-Phenylethylamin: 2627-86-3 / (*R*)-Phenylethylamin: 3886-69-9 / Picolylamin: 3731-51-9 / (*S*)-2-Amino-4-methyl-1,1-diphenylpentanol: 78603-97-1

- ¹⁾ 48. Mitteilung: H. Brunner, E. Graf, W. Leitner, K. Wutz, *Synthesis*, im Druck.
- ²⁾ F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- ³⁾ J. Goldbrunner, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1989.
- ⁴⁾ W. M. Stanley, R. Adams, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **48** (1929) 1035.
- ⁵⁾ D. J. Cram, R. C. Helgeson, S. C. Peacock, L. J. Kaplan, L. A. Domeier, P. Moreau, K. Koga, J. M. Mayer, Y. Chao, M. G. Siegel, D. H. Hoffman, G. D. Y. Sogah, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 1930.
- ⁶⁾ K. Weil, W. Kuhn, *Helv. Chim. Acta*, **27** (1944) 1848.
- ⁷⁾ H. Gradenwitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27** (1894) 2624.
- ⁸⁾ *Organikum*, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1981, S. 527.
- ⁹⁾ H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 5377.
- ¹⁰⁾ N. Maigrot, J.-P. Mazaleyrat, *Synthesis* **1985**, 317.
- ¹¹⁾ R. G. R. Bacon, R. Bankhead, *J. Chem. Soc.* **1963**, 839.
- ¹²⁾ T. Aratani, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 1839.
- ¹³⁾ H. Brunner, W. Miehl, *Monatsh. Chem.* **115** (1984) 1237.
- ¹⁴⁾ H. Brunner, J. Kluschanzoff, K. Wutz, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **98** (1989) 63.
- ¹⁵⁾ H. Kluschanzoff, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1989.
- ¹⁶⁾ H. Yamashita, *Chem. Lett.* **1987**, 525.

[122/89]