

Aldolreaktionen

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201510259
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201510259

Stereoselektive arenbildende Aldolkondensation: Synthese konfigurativer stabiler Oligo-1,2-naphthylene

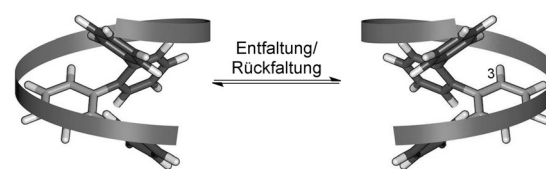
Dominik Lotter, Markus Neuburger, Michel Rickhaus, Daniel Häussinger und Christof Sparr*

Professor Herbert Mayr gewidmet

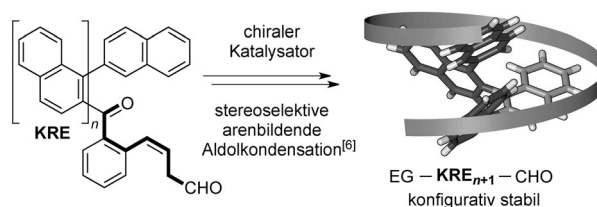
Abstract: Strukturell wohldefinierte Oligomere sind fundamental wichtig für die Funktionalität natürlicher molekularer Systeme und sind der Schlüssel für synthetische Analoga. Wir berichten hier über eine Strategie für die effiziente Synthese von Oligo-1,2-naphthylen-Stereoisomeren mittels wiederholter Bausteinaddition und anschließender stereoselektiver, arenbildender Aldolkondensation. Die katalysator kontrollierte atropenantioselektive und die substratkontrollierte atropdia-stereoselektive Aldolkondensation ergeben Ter- und Quaternaphthalin-Stereoisomere, die konfigurativer stabile Gegenstücke zu den ansonsten stereodynamischen, helikalen *ortho*-Phenylene darstellen.

Die Eigenschaften helikaler Arylene sind unmittelbar mit ihrem stereodynamischen Verhalten verknüpft. In klassischen Phenylene werden schnelle Stereoisomerisierungsprozesse beobachtet, die für etliche Anwendungen von Vorteil sind.^[1] Gleichwohl werden strukturell wohldefinierte und konfigurativer stabile, helikale Systeme als besonders wertvolle, chirale Motive erachtet, da Substituenten strategisch zueinander angeordnet und die Eigenschaften des Gesamtsystems mit der molekularen Anordnung korreliert werden können.^[2] In prototypischen *ortho*-Phenylene sind die 1,2'-di-*ortho*-substituierten Biaryluntereinheiten konformativ nicht eingeschränkt, und strukturelle Neuarrangements, wie die Umkehr der Helixgängigkeit, finden schon bei Raumtemperatur statt (Schema 1 a).^[3] Aktuelle Methoden für die Stabilisierung der Helix von durch Konglomeratkristallisation enantiomerenangereicherten *ortho*-Phenylene basieren auf einer Elektronen-Oxidation, die zu einer Racemisierungshalbwertszeit von 44 h bei 10 °C führt.^[4]

Falls hingegen die konfigurativer Stabilität über eine Erhöhung der Aryl-Aryl-Torsionsspannungen erreicht werden kann, ist die Gesamtstruktur, wie auch die Helixgängigkeit, nicht durch konstitutive Repetiereinheiten (KREs), Endgruppen (EGs) oder Kristallisationsprozesse vorgegeben, und die stereochemische Information eines chiralen Katalysators kann eingetragen werden.^[5] In Anbetracht der Analogie zu axial-chiralen Biarylen stellte sich daher die Frage, ob kon-

a) Umkehr der Gängigkeit helikal gefalteter *ortho*-Phenylene

b) Diese Arbeit: konfigurativer stabile 1,2-Naphthylene



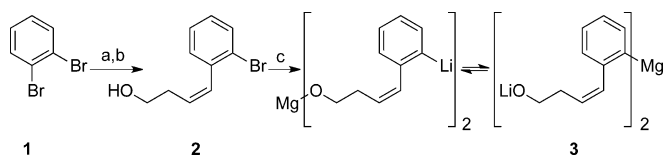
Schema 1. a) Umkehr der Gängigkeit helikal gefalteter *ortho*-Phenylene durch Entfaltungs- und Rückfaltungsprozesse. b) Katalytische, stereoselektive Aldolkondensation zur Bildung konfigurativer stabiler 1,2-Naphthylenoligomere (gezeigt ist ein Stereoisomer mit helikaler Sekundärstruktur). KRE: konstitutive Repetiereinheit; EG: Endgruppe.

figurativer stabile, helikale Arylene durch die formale Einführung eines dritten *ortho*-Substituenten an der 3-Position hergestellt werden können. Insbesondere erwarteten wir, dass Stereoisomerisierungsprozesse mit 1,2-Naphthylen als KRE drastisch unterdrückt und diskrete Stereoisomere isolierbar werden (Schema 1 b). Die Aussicht auf eine katalysatorgesteuerte Herstellung der KREs durch die in unserer Gruppe entwickelte, stereoselektive arenbildende Aldolkondensation war ein weiterer entscheidender Beweggrund.^[6]

Für den effizienten Aufbau des Oligomers entwickelten wir eine Iterationsstrategie basierend auf der Addition eines metallorganischen C₁₀-Naphthylen-Bausteins an die vorhergehenden Arylcarbaldehyde mit anschließender In-situ-Doppeloxidation zur Bildung der Ketoaldehyde für die Aldolkondensationen. Die Vorstufe (Z)-4-(2-Bromphenyl)but-3-en-1-ol (**2**) wurde durch eine Mono-Sonogashira-Kreuzkupplung, gefolgt von einer Z-selektiven Hydrierung, hergestellt (Schema 2).^[7] Um Schutzgruppen zu vermeiden, zogen wir die Möglichkeit des Halogen-Metall-Austauschs eines vorab gebildeten Metallalkoxids in Betracht. Der von Kato et al. beschriebene, effiziente Br-Li-Austausch eines Magnesiumalkoxids, der zu einer Transmetallierung führt, schien besonders geeignet.^[8] Folglich wurde **2** bei 0 °C 45 min mit *n*Bu₂Mg und daraufhin bei gleicher Temperatur mit *n*BuLi versetzt. Die daraus resultierende, gemischte Metallspezies liefert über mutmaßliche Magnesium-Intermediate das Di-

[*] D. Lotter, Dr. M. Neuburger, Dr. M. Rickhaus, Priv.-Doz. Dr. D. Häussinger, Dr. C. Sparr
Departement Chemie, Universität Basel
St. Johannis-Ring 19, 4056 Basel (Schweiz)
E-Mail: christof.sparr@unibas.ch
Homepage: <http://www.chemie.unibas.ch/~sparr>

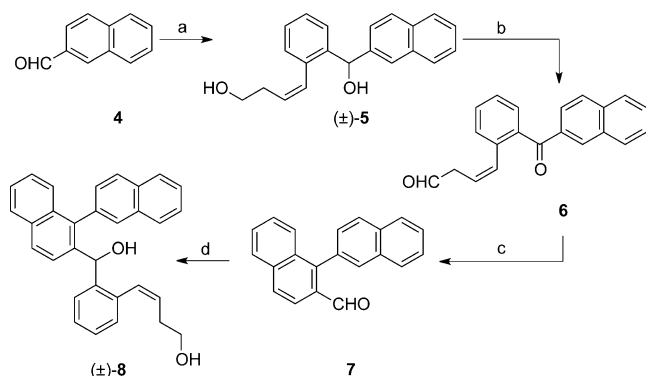
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201510259> zu finden.



Scheme 2. Synthese des Bausteins **3**. a) 3-Butin-1-ol, CuI, Pd(PPh₃)₄, *i*Pr₂NH, Rückfluss, 60%; b) Ni(OAc)₂·4 H₂O, NaBH₄, EtOH, H₂, Ethylendiamin, RT, 95%; c) *n*Bu₂Mg, THF, dann *n*BuLi, 0°C; die in situ hergestellte Lösung des Reagens **3** wurde direkt als Baustein für die Kettenverlängerung eingesetzt.

arylmagnesium-Lithiumalkoxid **3** mit einer idealen Stabilität und Reaktivität für Carbonyladditionen. Aufgrund dieser optimalen Eigenschaften wurde Reagens **3** als Baustein für sämtliche Kettenverlängerungen eingesetzt.

Um eine regelmäßige 1,2'-Konnektivität des Oligomers zu erreichen, wurde ein 2-Naphthylterminus als Endgruppe gewählt. Die Addition des Bausteins **3** an Naphthalin-2-carbaldehyd (**4**) führte in einer ersten Kettenverlängerung mit 81% Ausbeute zum Diol (±)-**5** (Schema 3). Die anschlie-

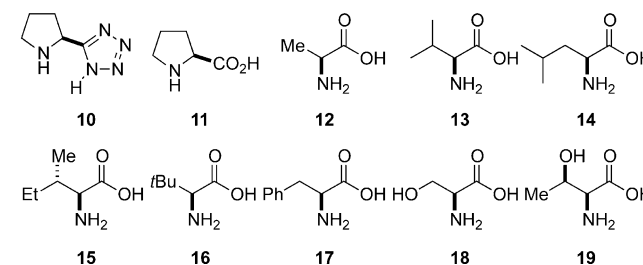
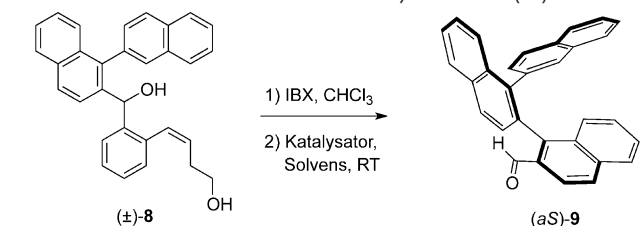


Scheme 3. Synthese der Substratvorstufe (±)-**8**. a) **3**, THF, 0°C, 81%; b) IBX, CHCl₃, 60°C; c) L-Prolin, CHCl₃, RT, 79% über zwei Stufen; d) **3**, THF, 0°C, 81%. IBX: 2-Iodoxybenzoesäure.

Bende In-situ-Doppeloxidation mit IBX bildete den reaktiven Ketoaldehyd **6**, das Substrat für die erste arenbildende Aldolkondensation. Filtration und nachfolgende Zugabe katalytischer Mengen L-Prolin ergaben 1,2'-Binaphthalin-2-carbaldehyd (**7**)^[9] in 79% Ausbeute über zwei Stufen. Eine erneute Bausteinaddition ermöglichte die Herstellung des Diols (±)-**8**, der Substratvorstufe für die katalysatorkontrollierte arenbildende Aldolkondensation.

Durch eine In-situ-Doppeloxidation von (±)-**8** wurde ein für einen raschen Lösungsmittelwechsel genügend stabiler Ketoaldehyd gebildet (Tabelle 1). Wir stellten fest, dass die Gegenwart des Pyrrolidinyltetrazolkatalysators **10** zu Spuren des gewünschten axial-chiralen Ternaphthalincarbaldehyds (*aS*)-**9** mit einer ersten, exzellenten Atropselektivität von 92:8 führte (Tabelle 1, Nr. 1). In einer Mischung aus DMF/H₂O als Lösungsmittel konnte die Enantioselektivität auf 99:1 gesteigert werden, wobei die Ausbeute nach wie vor gering ausfiel (Nr. 2). Aufgrund der unzureichenden katalytischen Effizienz von **10**, auch bei hoher Katalysatorbeladung,

Tabelle 1: In-situ-Doppeloxidation^[a] und Optimierung der stereoselektiven arenbildenden Aldolkondensation zur Synthese von (*aS*)-**9**.^[b]



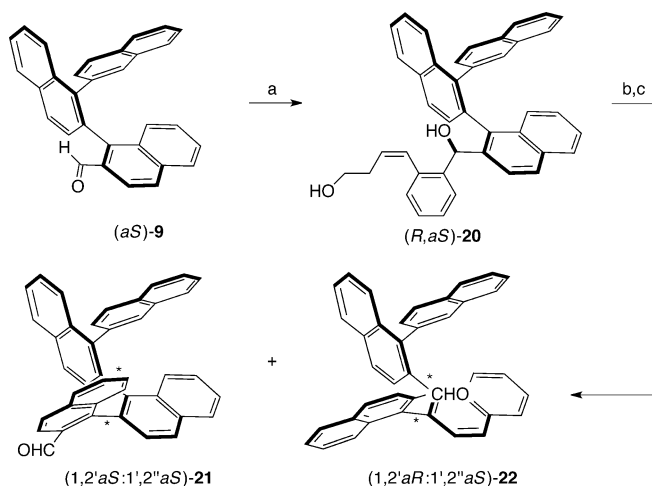
Nr.	Kat.	Solvens	Ausb. ^[c] [%]	e.r. ^[d]
1	10	CDCl ₃	< 5	92:8
2	10	DMF/H ₂ O ^[e]	24	99:1
3	11	CDCl ₃	0	–
4	11	DMF/H ₂ O ^[e]	12	96:4
5	12	DMF/H ₂ O ^[e]	39	83:17
6	13	DMF/H ₂ O ^[e]	35	91:9
7	14	DMF/H ₂ O ^[e]	60	88:12
8	15	DMF/H ₂ O ^[e]	71	95:5
9	16	DMF/H ₂ O ^[e]	55	93:7
10	17	DMF/H ₂ O ^[e]	56	80:20
11	18	DMF/H ₂ O ^[e]	56	74:26
12	19	DMF/H ₂ O ^[e]	69	78:22

[a] Die In-situ-Doppeloxidationen wurden mit 70.0 μmol Substratvorstufe (±)-**8** und 350 μmol IBX in CHCl₃ bei 60°C durchgeführt. [b] Die Aldolkondensation wurde nach Filtration und optionalem Lösungsmittelwechsel mit 40.0 Mol-% Katalysator in 4.7 mL Lösungsmittel 72 h bei RT durchgeführt. [c] Ausbeute des isolierten Produkts über zwei Stufen. [d] HPLC-Messung. [e] 4.0 mL DMF und 700 μL H₂O.

wurden die kostengünstigen natürlichen Aminosäuren als Katalysatoren für diese arenbildende Aldolkondensation untersucht. L-Prolin (**11**) als Katalysator bestätigte die DMF/H₂O-Mischung als optimales Lösungsmittel und unterstrich die ungenügende katalytische Aktivität sekundärer Amine in dieser Umwandlung (Nr. 3 und 4). Im Unterschied dazu konnte eine augenfällige Steigerung der Ausbeute mit den primären Aminen L-Alanin (**12**), L-Valin (**13**) und L-Leucin (**14**) beobachtet werden, wobei eine bemerkenswerte Stereoselektivität erhalten blieb (Nr. 5–7). Wir vermuten, dass die durchwegs hohe Stereokontrolle das Resultat einer beträchtlichen Präorganisation des Substrats ist, während der sterische Anspruch des 1,2'-Binaphthalin-2-yl(phenyl)ketons zu den Unterschieden in der katalytischen Aktivität sekundärer und primärer Amine führt. L-Isoleucin (**15**) zeigte eine optimale Kombination von Ausbeute und Selektivität (e.r. 95:5; Nr. 8),^[10] während sich L-tert-Leucin (**16**) mit einer sterisch anspruchsvolleren Seitenkette als weniger ergiebig herausstellte (Nr. 9). Auch Aminosäuren mit aromatischen oder polaren Seitenketten waren ineffizienter, weshalb L-Isoleucin (**15**) als optimaler Katalysator gewählt wurde.

(Nr. 10–12 gegenüber 8). Daraufhin untersuchten wir die konfigurative Stabilität des optisch aktiven Ternaphthalins (*aS*)-**9**, wobei eine außergewöhnlich hohe Rotationsbarriere von $\Delta G^{\ddagger}_{453\text{ K}} = 154\text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt wurde. Dies stützte die aufgestellte Hypothese, dass die tri-*ortho*-substituierten Biarylbindungen der Oligo-1,2-naphthylene in ihrer Rotation hinreichend eingeschränkt sind, um konfiguratativ stabile Stereoisomere zu bilden.

Angesichts dieser Ergebnisse stellte sich uns die Frage, ob diese Strategie die Synthese von Oligo-1,2-naphthylenen mit mehr als einem Element axialer Chiralität ermöglichen würde. Ein dritter Baustein wurde in 79% Ausbeute und mit 95:5 Stereoselektivität addiert (Schema 4). Auch wenn die



Schema 4. Synthese beider Quaternaphthalin-Atropdiastereomere unter Substratkontrolle. a) **3**, THF, 0°C, d.r. 95:5, 79%; b) IBX, CHCl₃, 60°C; c) LDA, THF, –30°C→RT, d.r. 79:21 (**22/21**), 29% über zwei Stufen. **9**, **20**, **21** und **22** wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.^[13] LDA: Lithiumdiisopropylamid.

Diastereomere (*R,aS*)-**20** und (*S,aS*)-**20** im nächsten Oxidationsschritt konvergieren, lässt die hohe Selektivität auf die wohldefinierte Struktur des Ternaphthalins (*aS*)-**9** schließen. Die anhand der Kristallstruktur von (*aS*)-**9** ($\phi_{\text{CC-CHO}} = -173^\circ$) erwartete selektive *Re*-Seitenaddition konnte mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden ((*R,aS*)-**20**).^[11] Im Anschluss an die nächste In-situ-Doppeloxidation wurden die Zugänglichkeit und konfigurative Stabilität der Quaternaphthalin-Atropdiastereomere untersucht. Die arenbildende Aldolkondensation wurde daher unter Substratstereokontrolle durchgeführt. Erfreulicherweise wurden beide Atropdiastereomere, (1,2'*aS*:1',2''*aS*)-**21** und (1,2'*aR*:1',2''*aS*)-**22**, mit einem d.r.-Wert von 79:21 gebildet. Die Diastereomere konnten mithilfe präparativer Dünnschichtchromatographie problemlos getrennt werden, und die für helikale Arylene typische hohe Löslichkeit ermöglichte Standardanalysen. Die absolute Konfiguration konnte durch Abgleich von gemessenen mit berechneten Circular dichroismus(CD)-Spektren von **9**, **21** und **22** ermittelt werden, wobei außergewöhnlich starke Cotton-Effekte beobachtet wurden.^[12]

Wegen der unterschiedlichen Auswirkung der Ringstromeffekte beider diskreten Diastereomere erwarteten wir,

mittels ¹H-NMR-Spektroskopie einen Einblick in die Struktur in Lösung gewinnen zu können. Das Aldehydproton von **22** wird charakteristisch abgeschirmt ($\delta_{\text{H}} = 8.0\text{ ppm}$; $\Delta\delta_{\text{H}}(\mathbf{21}_{\text{CHO}}-\mathbf{22}_{\text{CHO}}) = 2.0\text{ ppm}$), während die Naphthalinsignale von **21** über einen Bereich von 2.2 ppm ($\delta_{\text{H}} = 8.0\text{--}5.8\text{ ppm}$) verteilt sind. Aufgrund der geringeren *ortho*-Substitution der Endgruppe wurden im NMR-Spektrum zwei Rotamere gemessen, deren Verteilung als Anhaltspunkt für die Stärke der Wechselwirkung der einzelnen Oligomereinheiten dient. Kleinere Kongenere zeigen eine ausgeglichene Verteilung, während das Atropdiastereomer **21** mit paralleler Anordnung der ersten und vierten Naphthalineinheit eine Präferenz für eines der Rotamere aufweist (für **8**, **9** und **20** = 1.0:1.1; für **21** = 1.0:1.7; für **22** = 1.0:1.3).^[9]

Die Röntgenstrukturanalyse beider Quaternaphthaline bestätigte die erwartete molekulare Anordnung von **21** und **22**, und eine ausgeprägte helikale, rechtshändige Sekundärstruktur von **21** mit drei Naphthalineinheiten pro Windung wurde nachgewiesen (Abbildung 1).^[13] In der dicht gepackten

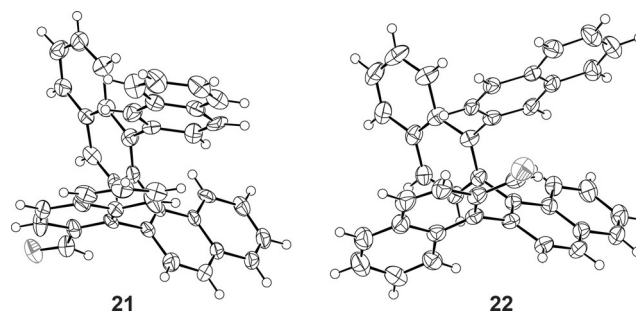


Abbildung 1. Molekülstrukturen der 1,2-Naphthylen-Atropdiastereomere **21** und **22** im Kristall mit unterschiedlicher Konfiguration einer der beiden chiralen Achsen. Thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit.^[13]

P-Helix beträgt der durchschnittliche Biaryltorsionswinkel 66° und der kleinste zwischenatomare Abstand 3.3 Å. Die inneren Benzolringe sind analog zu *ortho*-Phenylenen orientiert, die im festen Zustand durch Selbstorganisation helikal angeordnet sind. Im Gegensatz dazu konnte mit den Quaternaphthalincarbaldehyden **21** und **22** bestätigt werden, dass individuelle 1,2'-Naphthylen-Diastereomere mit unterschiedlicher relativer Konfiguration isolierbar und bei Raumtemperatur konfiguratativ stabil sind.^[14]

Zusammenfassend haben wir eine effiziente Strategie für den Aufbau diskreter Oligo-1,2-naphthylen-Stereoisomere entwickelt. Eine gemischte Metallspezies, hergestellt durch eine praktische Transmetallierungsstrategie, diente der mühelosen Einführung von Naphthalinbausteinen für die schutzgruppenfreie Kettenverlängerung. Die arenbildende Aldolkondensation ermöglichte die selektive Herstellung individueller Ter- und Quaternaphthalinisomere. Enantiokontrolle wurde mit natürlichen Aminosäuren als Katalysatoren erreicht, während die Herstellung beider Atropdiastereomere mit zwei Elementen axialer Chiralität auf einer substratkontrollierten arenbildenden Aldolkondensation basierte. Die einzigartige Struktur der erhaltenen Oligo-1,2-naphthylene^[15] führt zu vollständiger konfigurativer Stabilität bei Raum-

temperatur. Der Aufbau, beispielsweise die *P*-Helizität,^[16] ist nicht durch Bausteine vorgegeben und konnte durch L-Isoleucin mit einer Stereoselektivität von 95:5 eingeführt werden. Aufgrund der wohldefinierten Molekülstruktur erwarten wir, dass Oligo-1,2-naphthylene als Gerüste fungieren werden, um strategisch Substituenten im Raum zueinander anzuordnen. Aktuell befassen wir uns mit der katalysator-kontrollierten atropdiastereoselektiven arenbildenden Aldolkondensation und der Herstellung längerer Oligonaphthylene mit verschiedenen Substitutionsmustern.

Danksagung

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die großzügige finanzielle Unterstützung (BSSGI0-155902/1), der Novartis AG für ein Excellence Scholarship in Life Sciences und Oliver Unke für die Mithilfe bei den Berechnungen der CD-Spektren.

Stichwörter: Aldolreaktionen · Atropisomerie · Konfigurative Stabilität · Oligonaphthylene · Stereoselektivität

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 2920–2923
Angew. Chem. **2016**, 128, 2973–2976

- [1] a) A. D. Schlüter, *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. Skotheim, R. Elsenbaumer, J. Reynolds), Marcel Dekker, New York, **1997**, S. 209–224; b) A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1747–1786; c) S. Bhosale, A. L. Sisson, P. Talukdar, A. Fürstenberg, N. Banerji, E. Vauthey, G. Bollot, J. Mareda, C. Röger, F. Würthner, N. Sakai, S. Matile, *Science* **2006**, 313, 84–86; d) R. Kandre, K. Feldman, H. E. H. Meijer, P. Smith, A. D. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4956–4959; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5044–5047; e) M. Rickhaus, L. M. Bannwart, M. Neuburger, H. Gsellinger, K. Zimmermann, D. Häussinger, M. Mayor, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 14587–14591; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 14816–14820; f) E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5577–5584; g) T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1900–1904; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1980–1984.
- [2] Helikale Poly(chinoxalin-2,3-diyl): a) Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6446–6447; b) Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1509–1510; *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1508–1510.
- [3] Synthese von *ortho*-Phenylenen: a) W. E. Bachmann, H. T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 2089–2098; b) G. Wittig, G. Lehmann, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 875–892; c) A. J. Blake, P. A. Cooke, K. J. Doyle, S. Gair, N. S. Simpkins, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9093–9096; d) J. He, J. L. Crase, S. H. Wadumethrige, K. Thakur, L. Dai, S. Zou, R. Rathore, C. S. Hartley, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13848–13857; e) S. M. Mathew, J. T. Engle, C. J. Ziegler, C. S. Hartley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6714–6722; f) Y. Mizukoshi, K. Mikami, M. Uchiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 74–77.
- [4] a) E. Ohta, H. Sato, S. Ando, A. Kosaka, T. Fukushima, D. Hashizume, M. Yamasaki, K. Hasegawa, A. Muraoka, H. Ushiyama, K. Yamashita, T. Aida, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 68–73; b) S. Ando, E. Ohta, A. Kosaka, D. Hashizume, H. Koshino, T. Fukushima, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11084–11087.
- [5] Molekulare Programmierung von Helizität: a) A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 63–68; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 65–71; b) T. J. Deming, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4400–4402; c) T. Nishimura, Y. Ichikawa, T. Hayashi, N. Onishi, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Organometallics* **2009**, 28, 4890–4893; d) Y. Nagata, K. Takagi, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9858–9861.
- [6] A. Link, C. Sparr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5458–5461; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 5562–5565.
- [7] C. A. Brown, V. K. Ahuja, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 553–554.
- [8] S. Kato, N. Nonoyama, K. Tomimoto, T. Mase, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7315–7317.
- [9] Das Oligomer mit einer 2-Naphthylendgruppe ermöglicht eine regelmäßige Konstitution, was zu einer terminalen Binaphthylbindung mit Di-*ortho*-Substitution führt, die bei Raumtemperatur konformativ nicht eingeschränkt ist.
- [10] Ansatzvergrößerung auf 1.39 mmol führte zu (*aS*)-**9** in 65 % Ausbeute und mit unveränderter Selektivität.
- [11] Durch die *trans*-Aryl-Aldehyd-Konfiguration von **9**, wie sie in Schema 4 gezeigt und durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde, ist die *Si*-Seite sterisch durch die terminalen Naphthalingruppen abgeschirmt; siehe Lit. [13].
- [12] Details zu diesen Messungen sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.
- [13] CCDC 1405205 [(±)-**9**], CCDC 1405204 [(±)-**20**], CCDC 1405203 [(±)-**21**] und CCDC 1405206 [(1,2'-*aR*:1',2''*aS*)-**22**] enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich. Da für **9**, **20** und **21** nur racemische Einkristalle erhalten werden konnten und die Daten für **22** keine zuverlässige Zuordnung der absoluten Konfiguration ermöglichen, gründeten wir die Zuordnung auf CD-Spektroskopie.
- [14] Es wurde keine Umwandlung von **21** in **22** während der gesamten Studie beobachtet, was die hohe konfigurative Stabilität der Oligo-1,2-naphthylene weiter bestätigt.
- [15] Oligo-1,4-naphthylene: a) K. Tsubaki, M. Miura, H. Morikawa, H. Tanaka, T. Kawabata, T. Furuta, K. Tanaka, K. Fuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16200–16201; b) Oligo-2,3-naphthylene: T. Motomura, H. Nakamura, M. Sugimoto, M. Murakami, Y. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 142–146; c) Oligo-1,6-naphthylene: L. Ma, S. J. Lee, W. Lin, *Macromolecules* **2002**, 35, 6178–6184; d) Cyclo-2,7-naphthylene: W. Nakanishi, T. Yoshioka, H. Taka, J. Y. Xue, H. Kita, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5323–5326; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5435–5438; e) Cyclo-1,4-naphthylene: A. Yagi, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2962–2965; f) Cyclo-2,6-naphthylene: Z. Sun, P. Sarkar, T. Suenaga, S. Sato, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 12800–12804; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 12991–12995.
- [16] Die helixförmigen Stereoisomere der Oligo-1,2-naphthylene sind in Übereinstimmung mit dem Begriff der reduzierte Helicene: B. Milde, M. Leibel, M. Pawliczek, J. Grunenberg, P. G. Jones, D. B. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1331–1335; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 1347–1351.

Eingegangen am 4. November 2015
Online veröffentlicht am 21. Januar 2016