

Optisch aktive, aromatische Spirane, 11. Mitt.¹:

Synthese optisch aktiver mono- bis heptasubstituierter
5-Methyl- und 5-Ethyl-2,2'-spirobiindane und analoger
Naphthalinderivate bekannter Chiralität
und enantiomerer Reinheit

Horst Neudeck und Karl Schlögl*

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien

(Eingegangen 24. November 1980. Angenommen 5. Dezember 1980)

Optically Active Spiranes, XI¹: Syntheses of Optically Active Mono to Hepta-substituted 5-Methyl and Ethyl-2,2'-Spirobiindanes and Related Naphthalene Derivatives of Known Chirality and Enantiomeric Purity

Starting from optically active 5,5'-dimethyl, diethyl, and 5-ethyl-5'-methyl-2,2'-spirobiindane as well as from 5'-ethyl-spirobiindane-5-carboxylic ester of known enantiomeric purity and configuration 75 mono to polysubstituted 2,2'-spirobiindanes have been prepared. Amongst these are several compounds with rings annelated in the 6,7 (and 6', 7') positions, especially a spirohydrocarbon **4 x** with orthogonal naphthalene units the circular dichroism of which is reported and discussed.

Several mono and disubstituted 5-methyl and ethylindanes (**1**, **2**) have been prepared as models for synthetic transformations in the spirobiindane series.

From the molar rotations of symmetrically diacylated 5,5'-dimethyl and diethyl spirobiindanes (**4 a**, **7 b**, **7 c**) empirical ligand parameters λ for acetyl and methoxycarbonyl were determined which gave much better results in the calculation of the rotations of appropriate spirobiindanes (with the "shortened polynomial Ansatz") than the λ -values deduced previously from 5,5'-disubstituted spirobiindanes. The significance of these results is briefly discussed.

(Keywords: Chirality function; Circular dichroism; Ligand parameters; 5-Methyl and ethylindanes; ¹H-NMR spectra)

Einleitung

Chirale 2,2'-Spirobiindane haben sich als ausgezeichnete Modellsubstanzen für die Überprüfung eines Näherungsansatzes für Chiralitätsfunktionen erwiesen^{2,3}.

* Herrn Prof. Dr. M. Pailer mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

Voraussetzung dafür war eine universelle Methode zur Synthese optisch aktiver Spirobiindane bekannter Absolutkonfiguration und enantiomerer Reinheit⁴, von denen dann zahlreiche 5,5'-di-² und 5,5',6'-trisubstituierte⁵ Vertreter dargestellt und bezüglich des eben erwähnten Aspektes untersucht wurden^{2,3}.

Während bei den disubstituierten Spirobiindanen der verkürzte Polynomansatz (Gleichung 1) zur Berechnung der molaren Drehungen mit bestem Erfolg anwendbar war^{2,3}, traten bei den trisubstituierten zum Teil erhebliche Diskrepanzen auf; besonders aber dann, wenn es sich um 5-Methyl- oder Ethyl-6-acetyl-derivate handelte, was auf einen konformativen Effekt zurückgeführt werden konnte^{2,3}.



$$\chi(l_1, l_2, l_3, l_4) = \varepsilon [\lambda(l_1) - \lambda(l_2)] \cdot [\lambda(l_3) - \lambda(l_4)] \quad (1)$$

Tatsächlich zeigten Konformationsanalysen mit Hilfe der ¹³C-Kernresonanzspektroskopie die Verdrillung der Acetylgruppe aus der Benzolebene um etwa 30°⁶. Die entsprechend modifizierten Ligandenparameter λ für Acetyl (neben Methyl oder Ethyl; 8,1 bzw. 7,9) lieferten im Näherungsansatz weit bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen molaren Drehungen als bei Verwendung des λ -Wertes für die „unbeeinflusste“ Acetylgruppe ($\lambda = 9,5$)⁶ (s. auch Tab. 10).

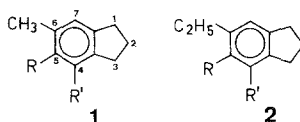
Im Zusammenhang damit war es von Interesse, optisch aktive 5,5'-Dialkyl-6,6'-diacetyl-2,2'-spirobiindane (**4a**, **7b**) darzustellen und mit den daraus abgeleiteten $\lambda(\text{Acetyl})$ -Werten die molaren Drehungen anderer Methyl- und Ethyl-acetyl-spirobiindane zu berechnen. Ferner sollten — über die bisher untersuchten di- und trisubstituierten^{2,5} hinaus — höher, vor allem auch in den Positionen 7 (bzw. 4) substituierte, optisch aktive 2,2'-Spirobiindane für eine Überprüfung der Theorie der Chiralitätsfunktionen dargestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Synthesen solcher Spirobiindane — vor allem auch von solchen mit anellierten Ringen — berichtet werden. Dabei erhielt man unter anderem einen optisch aktiven Spirokohlenwasserstoff **4x** mit orthogonalen Naphthalineinheiten, der auch wegen seiner chiroptischen Eigenschaften von Interesse ist¹.

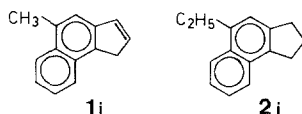
Di- und trisubstituierte Indane (1, 2) als Modells substanzen

Zum Studium geeigneter Reaktionsfolgen — vor allem im Hinblick auf die Anellierung von Sechsringen — wählten wir 6- (bzw. 5-)Methyl- und Ethylindan als Ausgangsprodukte.

Zur erwähnten Anellierung in den Positionen 4 und 5* wurden die Alkylindane mit Bernsteinsäureanhydrid (bzw. dem Halbesterschlorid) acyliert, wobei ein Gemisch der 5- und 4-Acylderivate entstand. Die Regioselektivität der Acylierung hängt stark vom Lösungsmittel ab: In Nitrobenzol dominiert die erwünschte Substitution in 5 (es entstehen nur ca. 5% des 4-Acyl-isomeren), sodaß eine Reinigung durch einmalige Kristallisation möglich ist.



	<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>R—R'</i>
a	CO(CH ₂) ₂ COOH	H	e —(CH ₂) ₃ CO—
b	CO(CH ₂) ₂ COOCH ₃	H	f —(CH ₂) ₄ —
c	(CH ₂) ₃ COOCH ₃	H	g —(CH ₂) ₃ CH(OH)—
d	(CH ₂) ₃ COOH	H	h —(CH ₂) ₂ —CH=CH—



Der Lösungsmiteleinfluß zeigt sich auch beim 5'-Ethyl-2,2'-spirobiindan-5-carbonsäuremethylester. Bei der Acetylierung mit Acetanhydrid/AlCl₃ in Nitrobenzol entstand mit 84% Ausbeute das 6'-Acetylderivat, das nach einmaliger Kristallisation isomerenfrei war, während in CS₂ die Ausbeute zwar 90% betrug, das Produkt aber ca. 6% des 7'-Acetylderivates enthielt, das durch präparative Schichtchromatographie isoliert werden konnte.

Die katalytische Reduktion der Ketoester **b** und Cyclisierung der Propansäuren **d** mit Polyphosphorsäure (PPS) zu den Ringketonen **e** verliefen — ebenso wie die LiAlH₄-Reduktion des Ketones **2e** zum Carbinol **2g** und dessen Dehydratisierung zum Cyclohexadien **2h** sowie die katalytische Reduktion der Ringketone zu den Tetralinderivaten **1f** und **2f** — glatt. Letztere konnten (wenn auch mit mäßigen Ausbeuten) zu den Naphthalinderivaten **i** mit DDQ dehydriert werden. Beim Methylderivat wurde dabei auch zu etwa 40% der Fünfring zum Indenderivat **1i** mitdehydriert.

Viel besser verlief die Dehydrierung des Cyclohexadiens **2h** mit Pd/C unter Durchleiten von O₂.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

* Diese entsprechen in den gewählten Darstellungen den Positionen 6 und 7 der 5- (bzw. 5'-)Alkyl-2,2'-spirobiindane (vgl. die Formeln **3—10**).

Tabelle 1. 4- und 5-substituierte 6-Methyl- und Ethyl-indane (1, 2)

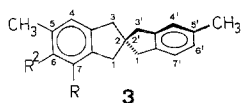
Nr.	R	R'	aus	Darstellung Methode	Ausb. (%)	Schmp. (°C) Sdp. (°C/mbar) ^a	Summenformel ^b (Molgew.)
1 a	CO(CH ₂) ₂ COOH	H	Methyl- indan	K-1 ^c	78	88–112	C ₁₄ H ₁₆ O ₃ (232)
1 b	CO(CH ₂) ₂ COOCH ₃	H	Methyl- indan	K-1 ^d	89	104–114	
				K-2 ^c	97	120(0,001)	C ₁₅ H ₁₈ O ₃ (246)
				K-2 ^d	75	30–35	
1 c	(CH ₂) ₃ COOCH ₃	H	1 a	D	98	30–34	
1 e	—(CH ₂) ₃ CO—		1 b	G	95		C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (232)
			1 c	D, N	86	62–65	C ₁₄ H ₁₆ O (200)
			(1 d)				
1 f	—(CH ₂) ₄ —		1 e	G	98	130 (12)	C ₁₄ H ₁₈ (186)
1 i	—		1 f	O	43	52–55	C ₁₄ H ₁₂ (180)
2 a	wie 1 a		Ethyl- indan	K-1 ^d	63	68–71	C ₁₅ H ₁₈ O ₃ (246)
2 e	wie 1 e		2 a	D, G, N		Öl	C ₁₅ H ₁₈ O (214)
			(2 b–2 d)				
2 f	wie 1 f		2 e	G	98	Öl	C ₁₅ H ₂₀ (200)
2 g	—(CH ₂) ₃ CH(OH)—		2 e	E	96	Öl	C ₁₅ H ₂₀ O (216)
2 h	—(CH ₂) ₂ —CH=CH—		2 g	H	64	Öl	C ₁₅ H ₁₈ (198)
2 i	—CH=CH—CH=CH—		2 h	P	70	Öl	C ₁₅ H ₁₆ (196)
			2 f	O	8		
					(+ 8% 2 h)		

^a Kugelfrohrdestillation, Luftbadtemp.^b Elementaranalysen und/oder Massenspektren einiger Schlüsselsubstanzen ergaben die erwarteten Ergebnisse.^c In CH₂Cl₂, daneben ca. 10% des 4-Isomeren.^d In Nitrobenzol, fast isomerenfrei.

Polysubstituierte 2,2'-Spirobiindane (3—10)

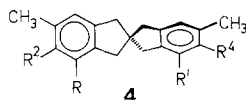
Material und Methoden

Die Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten optisch aktiven Ausgangsprodukte, wie der 5,5'-Dimethyl-, 5,5'-Diethyl-, 5-Ethyl-5'-methyl-spirobiindane, ihrer entsprechenden 6-Formylderivate sowie des racem. 5,5'-Diethylspiobiindans sind ebenso wie die meisten der verwendeten synthetischen



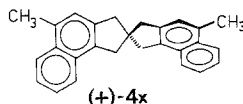
	$R^2(*)$	R		R^2-R
(+)-a	H	H	(-)-f	$-(CH_2)_3CO-$
(-)-b	$CO(CH_2)_2COOH$	H	(-)-g	$-(CH_2)_4-$
(-)-c	$CO(CH_2)_2COOCH_3$	H	(-)-h	$-(CH_2)_3CH(OH)-$
(-)-d	$(CH_2)_3COOCH_3$	H	(-)-i	$-(CH_2)_2CH=CH-$
(-)-e	$(CH_2)_3COOH$	H	(-)-j	$-CH=CH-CH=CH-$

* Die Bezifferung der Reste erfolgt hier (mit $R^1 = R^3 = CH_3$) sowie im folgenden (vgl. die Formeln 4—10) im Hinblick auf die Anwendung des Näherungsansatzes für Chiralitätsfunktionen (vgl. Gleichung 1) von R^1 bis R^4 in den Positionen 5,6 und 5',6' (bzw. mit R und R' in 7 und 7').

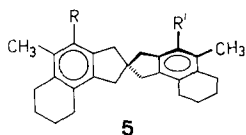


	$R^2 = R^4$	$R = R'$		$R^2-R (=R^4-R')$
(+)-a	$COCH_3$	H	(+)-r	$-(CH_2)_2CO-$
(+)-b	$COOH$	H	(+)-s	$-(CH_2)_3-$
(+)-c	$COOCH_3$	H	(+)-t	$-(CH_2)_3CO-$
(+)-d	CH_2OH	H	(+)-u	$-(CH_2)_4-$
(+)-e	CHO	H	(+)-v	$-(CH_2)_3CH(OH)-$
(+)-f	$CH=NN(CH_3)_2$	H	(+)-w	$-(CH_2)_2CH=CH-$
(+)-g	$C\equiv N$	H	(+)-x	$-CH=CH-CH=CH-$
(+)-h	C_2H_5	H		
(+)-i	$CH(OH)CH_3$	H		
(+)-j	$CH=CH_2$	H		
(+)-k	$CH=CH-COOCH_3$	H		
(+)-l	$(CH_2)_2COOCH_3$	H		
(+)-m	$(CH_2)_2COOH$	H		
(+)-n	$CO(CH_2)_2COOH$	H		
(+)-o	$CO(CH_2)_2COOCH_3$	H		
(+)-p	$(CH_2)_3COOCH_3$	H		
(+)-q	$(CH_2)_3COOH$	H		

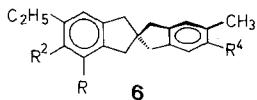
	R^2	R^4	$R = R'$
(+)-y	CHO	$CH(OCH_3)_2$	H
(+)-z	CHO	$CH=NN(CH_3)_2$	H



Methoden zur Einführung und Umwandlung funktioneller Gruppen in früheren Mitteilungen^{2,5} beschrieben. Einige neue Verfahren finden sich im experimentellen Teil (vgl. auch die Tabellen 1—7).



	<i>R</i>	<i>R'</i>
(—)- a	COCH ₃	H
(—)- b	COCH ₃	COCH ₃



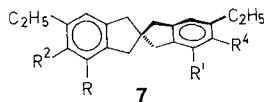
	<i>R</i> ²	<i>R</i>	<i>R</i> ⁴		<i>R</i> ²	<i>R</i>	<i>R</i> ⁴
(—)- a	CH=CH—COOCH ₃	H	H	(+)- f	COOCH ₃	H	CHO
(—)- b	(CH ₂) ₂ COOCH ₃	H	H	(+)- g	COOCH ₃	H	COCH ₃
(—)- c	(CH ₂) ₂ COOH	H	H	(+)- h	COOCH ₃	H	C ₂ H ₅
(—)- d	—(CH ₂) ₂ CO—		H	(+)- i	COOCH ₃	H	CH(OH)CH ₃
(—)- e	—(CH ₂) ₃ —		H	(+)- j	COOCH ₃	H	CH=CH ₂
				(+)- k	COOCH ₃	H	COOCH ₃

Ergebnisse

Vorversuche an racem. 5,5'-Diethyl-2,2'-spirobiindan. Für die Acylierungsversuche am Spirobiindansystem wurde **7** ($R = R' = R^2 = R^4 = H$) als Modellschubstanz gewählt. Auch hier erfolgte wie bei den Indanen in Nitrobenzol überwiegende Acylierung in der gewünschten 6-(6'-)Stellung. Weitere Umsetzungen wurden, wie bei den Indanen beschrieben, vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 enthalten.

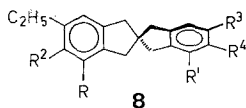
Im Gegensatz zum Indan **2 f** konnte beim Cyclohexenderivat **7 i** des Spirobiindans mit *DDQ* keine Dehydrierung (zum Naphthalinderivat **7 l**) erreicht werden; dies gelang erst (mit 54% Ausb.) ausgehend vom Cyclohexadien **7 k**. Auch hier verlief die Dehydrierung mit Pd/C in Gegenwart von O₂ glatter (vgl. **2 h** → **2 i**), wobei man aus **7 k** 93% des Naphthalinderivates **7 l** erhielt. Ohne Entfernung des adsorbierten H₂ (durch O₂) entstanden neben 54% Dehydrierungsprodukt **7 l** auch 46% der hydrierten Verbindung **7 i**. Chloranil ergab deutlich schlechtere Ausbeuten an **7 l** (42%).

Zur Einführung funktioneller Gruppen in die Positionen 4 (= 7) des



	R^2	R	R^4	R'
(—)-a	COCH ₃	H	H	H
(+)-b	COCH ₃	H	COCH ₃	H
(+)-c	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H
d*	CO(CH ₂) ₂ COOH	H	CO(CH ₂) ₂ COOH	H
e	CO(CH ₂) ₂ COOCH ₃	H	CO(CH ₂) ₂ COOCH ₃	H
f	(CH ₂) ₃ COOCH ₃	H	(CH ₂) ₃ COOCH ₃	H
g	(CH ₂) ₃ COOH	H	(CH ₂) ₃ COOH	H
h	—(CH ₂) ₃ CO—		—(CH ₂) ₃ CO—	
i	—(CH ₂) ₄ —		—(CH ₂) ₄ —	
j	—(CH ₂) ₃ CH(OH)—		—(CH ₂) ₃ CH(OH)—	
k	—(CH ₂) ₂ —CH=CH—		—(CH ₂) ₂ —CH=CH—	
l	—CH=CH—CH=CH—		—CH=CH—CH=CH—	
m	—CH=CH—CH=CH—		—(CH ₂) ₂ —CH=CH—	
n	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H
o	CHO	H	H	H
p	CHO	H	CHO	H
q	C ₂ H ₅	COCH ₃	C ₂ H ₅	H
r	C ₂ H ₅	COCH ₃	C ₂ H ₅	COCH ₃
s	C ₂ H ₅	CHO	C ₂ H ₅	H
t	C ₂ H ₅	CHO	C ₂ H ₅	CHO

* Die Verbindungen **7 d** bis **7 t** wurden (ausgehend von racem. 5,5'-Diethyl-2,2'-spirobiindan) als Racemate dargestellt. In der Formel ist nur eines der beiden Enantiomeren gezeigt.



	R^2	R	R^3	R^4	R'
(—)-a	CO(CH ₂) ₂ COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H
(—)-b	(CH ₂) ₃ COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H
(—)-c	(CH ₂) ₃ COOH	H	COOH	H	H
(—)-d	—(CH ₂) ₃ CO—		COOCH ₃	H	H
(—)-e	—(CH ₂) ₂ CH=CH—		COOCH ₃	H	H
(—)-f	—(CH ₂) ₄ —		COOCH ₃	H	H
(—)-g	—(CH ₂) ₂ CH=CH—		CH ₂ OH	H	H
(—)-h	—(CH ₂) ₂ CH=CH—		CHO	H	H
(—)-i	—(CH ₂) ₂ CH=CH—		CH=NN(CH ₃) ₂	H	H
(—)-j	—(CH ₂) ₂ CH=CH—		C≡N	H	H
(+)-k	H	H	CH=CH—COOH	H	H
(+)-l	H	H	CH=CH—COOCH ₃	H	H
(+)-m	H	H	(CH ₂) ₂ COOCH ₃	H	H
(+)-n	H	H	(CH ₂) ₂ COOH	H	H
(—)-o	H	H	—(CH ₂) ₂ CO—		H
(—)-p	H	H	H	—(CH ₂) ₂ C—	

Tabelle 2. *Optisch aktive 5,5'-Dimethyl-2,2'-spirobindane (3)*

Nr.	R^2	R	aus	Darstellung Methode	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel ^a (Molgew.)	$[\alpha]_D^{20}$ (Aceton) ^b (°)
3b	$\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	H	3a	K-1 ^c	71	129—132	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (348)	6,9
3c	$\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$	H	3b	D	97	77—79	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (362)	6,2
3d	$(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$	H	3c	G	98	64—67	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (348)	3,6
3e	$(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	H	3d	D	91	127—129	$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (334)	—
3f	$-(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$		3e	N	94	183—185	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}$ (316)	8,2 (CHCl_3)
3g	$-(\text{CH}_2)_4-$		3f	G	98	82—86	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}$ (302)	4,2
3h	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})-$		3f	E	96	—	$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}$ (318)	—
3i	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-$		3h	H	84	115—116	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}$ (300)	16,0
3j	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		3h	P	90	114—115	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}$ (298)	22,7 20,2 (CHCl_3)

^a Siehe Fußnote b bei Tab. 1.^b Für die Vorzeichen der Drehungen vgl. die Formelübersicht; $c \sim 1,0-3,0$.^c In Nitrobenzol.Tabelle 3. *Optisch aktive di- und tetrasubstituierte 5,5'-Dimethyl-2,2'-spirobindane (4)*

Nr.	$R^2 = R^4$	$R = R'$	aus	Darstellung Methode	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel ^a (Molgew.)	$[\alpha]_D^{20}$ (Aceton) ^b (°)
4a	COOCH_3	H	3a	A	90	128—131	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (332)	7,1
4b	COOH	H	4a	C	88	287—292 (Z.)	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (336)	—
4c	COOCH_3	H	4b	D	98	153—155	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (364)	11,7
4d	CH_2OH	H	4c	E	94	180—183	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (308)	—
4e	CHO	H	4d	F	82	141—144	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (304)	17,6

4 f	CH=NN(CH ₃) ₂	H	4 e	I	92	161—164 (191—194) ^c	C ₂₅ H ₃₂ N ₄ (388)	163,9
4 g	C≡N	H	4 f	J	85	210—211	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ (298)	14,1
4 h	C ₂ H ₅	H	4 a	G	97	54—57	C ₂₃ H ₂₈ (304)	0,5
4 i	CH(OH)CH ₃	H	4 a	E	96	65—68	C ₂₃ H ₂₈ O ₂ (336)	—
4 j	CH=CH ₂	H	4 i	H	68	122—123	C ₂₃ H ₂₄ (300)	57,0
4 k	CH=CH—COOCH ₃	H	4 e	L	63	155—158	C ₂₇ H ₂₈ O ₄ (416)	58,1 (CHCl ₃)
4 l	(CH ₂) ₂ COOCH ₃	H	4 k	M	95	120—121	C ₂₇ H ₃₂ O ₄ (420)	187,9
4 m	(CH ₂) ₂ COOH	H	4 l	D	92	213—217 (Z.)	C ₂₅ H ₂₈ O ₄ (392)	3,3
4 n	CO(CH ₂) ₂ COOH	H	3 a	K-1	58	159—163	C ₂₇ H ₂₈ O ₆ (448)	—
4 o	CO(CH ₂) ₂ COOCH ₃	H	4 n	D	97	30—33	C ₂₉ H ₃₂ O ₆ (476)	8,7
4 p	(CH ₂) ₃ COOCH ₃	H	4 o	G	99	72—73	C ₂₉ H ₃₆ O ₄ (448)	2,7
4 q	(CH ₂) ₃ COOH	H	4 p	D	95	193—196	C ₂₇ H ₃₂ O ₄ (420)	—
4 r	R ² —R (= R ⁴ R')							
4 s	—(CH ₂) ₂ CO—		4 m	N	75	270—275	C ₂₅ H ₂₄ O ₂ (356)	36,6 (CHCl ₃)
4 t	—(CH ₂) ₃		4 r	G	70	164—168	C ₂₅ H ₂₈ (328)	12,3
4 u	—(CH ₂) ₃ CO		4 q	N	94	232—235	C ₂₇ H ₂₈ O ₂ (384)	39,5
4 v	—(CH ₂) ₄ —		4 t	G	99	156—157	C ₂₇ H ₃₂ (356)	15,1
4 w	—(CH ₂) ₃ CH(OH)—		4 t	E	96	191—195	C ₂₇ H ₃₂ O ₂ (388)	—
4 w	—(CH ₂) ₂ CH=CH—		4 v	H	82	132—134	C ₂₇ H ₂₈ (352)	45,0 (CHCl ₃)
4 x ^d	—CH=CH—CH=CH—		4 w	O	70	185—189	C ₂₇ H ₂₄ (348)	117,9
				P	90			124,0 (CHCl ₃)
4 y	R ² CHO	R = R'	4 e ^e	I	22	Öl	C ₂₃ H ₂₆ O ₃ (350)	8,3
4 z	CHO	CH(OCH ₃) ₂	4 y ^f	I	80	Öl	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O (346)	112,6

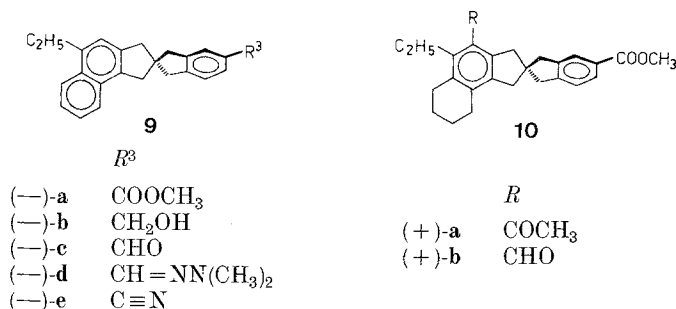
^a Siehe Fußnote b bei Tab. 1.^b Siehe Fußnote b bei Tab. 2.^c Methojodid.^d (+)-(2*R*)-5,5'-Dimethyl-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin); UV (*m*-Heptan); λ[nm] (log ε): 233 (5,30), 258 (4,43), 285 (4,37), 292 (4,34), 312 (3,95), 319 (3,72), 327 (4,03). --- CD (*m*-Heptan); λ[nm] (Δε): 231 (—312), 239 (+558), 267 (+2,89), 292 (—6,32), 311 (—0,92), 312 (—1,27), 321 (—0,66), 324 (—0,36), 328 (—1,81).^e Als Nebenprodukt bei der Kristallisation von 4 e aus Methanol; Reinigung durch Chromatographie.^f Umsetzung von 4 y mit Dimethylhydrazin (Methode I) und Chromatographie des Produktes an Kieselgel, wobei das Acetal gespalten wird.

Tabelle 4. Optisch aktive di- und trisubstituierte 5-Ethyl-5'-methyl-2,2'-spirobiindane (6)

Nr.	R ²	R	R ⁴	aus	Darstellung Methode	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel ^a (Molgew.)	[α] _D ²⁰ (Aceton) ^b (°)
6a	CH=CH-COOCH ₃	H	H	Alde- hyd ⁵	L	78	82--85	C ₂₄ H ₂₆ O ₂ (346)	26,3
6b	(CH ₂) ₂ COOCH ₃	H	H	6a	M	96	Öl ^c	C ₂₄ H ₂₆ O ₂ (348)	2,0
6c	(CH ₂) ₂ COOH	H	H	6b	D	98	122--124	C ₂₃ H ₂₆ O ₂ (334)	—
6d	—(CH ₂) ₂ CO—	H	H	6c	N	83	137--140	C ₂₃ H ₂₄ O (316)	10,1
6e	—(CH ₂) ₃ —	H	H	6d	G	96	Öl ^c	C ₂₃ H ₂₆ (302)	2,9
6f	COOCH ₃	H	CHO	Ester ⁵	B	80	200 (0,001) ^d	C ₂₃ H ₂₄ O ₃ (348)	6,6
6g	COOCH ₃	H	COCH ₃	Ester ⁵	A	62	78--81	C ₂₄ H ₂₆ O ₃ (362)	5,4
6h	COOCH ₃	H	C ₂ H ₅	6g	G	97	81--84	C ₂₄ H ₂₈ O ₂ (348)	1,7
6i	COOCH ₃	H	CH(OH)CH ₃	6g	E	93	Öl ^c	C ₂₄ H ₂₈ O ₃ (364)	—
6j	COOCH ₃	H	CH=CH ₂	6i	H	79	97--100	C ₂₄ H ₂₆ O ₂ (346)	15,7
6k	COOCH ₃	H	COOCH ₃	6g	C, D	82	60--63	C ₂₄ H ₂₆ O ₄ (378)	10,6 (CHCl ₃) 6,9

^a Siehe Fußnote b bei Tab. 1.^b Siehe Fußnote b bei Tab. 2.^c Laut DC rein.^d Kugelrohrdest., Luftbadtemp. (mbar).

Spirobiindansystems, die im Hinblick auf die Theorie der Chiralitätsfunktionen von Interesse war, müssen die bevorzugt acylierbaren Positionen 5 und 6 (bzw. 5' und 6') mit Alkylresten oder durch Ringe blockiert sein. Dazu wurde das entsprechende Tetraethylderivat **7n** durch katalytische Reduktion des Diacetylproduktes **7b** dargestellt und weiter acyliert: Mit 1,1 mol Acetylchlorid/ AlCl_3 entstanden dabei



(mit einer Gesamtausbeute von 70%) annähernd gleiche Mengen des Mono- und Diacetyl-tetraethylspirobiindans **7q** und **7r**, während man mit einem Überschuß von Acetylierungsmittel 98% **7r** erhielt. Die Formylierung verlief überwiegend in Richtung des Monoformylderivates **7s** (vgl. Tab. 5). Eine analoge Produktverteilung trat auch bei der Formylierung von 5,5'-Diethylspirobiindan auf: **7o** und **7p** entstanden im Verhältnis von 84:16.

Weitere Untersuchungen in diese Richtung, vor allem zur Darstellung optisch aktiver 4- (bzw. 7-) substituierter 2,2'-Spirobiindane mit alkylierten Positionen 5,5' und 6,6' (etwa durch Trimethylenreste) — also mit einem achiralen Grundgerüst — sind im Gange.

Optisch aktive 2,2'-Spirobiindane. Die Ergebnisse der Darstellung von optisch aktiven 5,5'-Dimethyl- (**3—5**), 5-Ethyl-5'-methyl- (**6**), 5,5'-Diethyl- (**7a—7c**) und von 5-Ethyl-2,2'-spirobiindanen (**8—10**) sind in den Tabellen 2—7 zusammengefaßt, in denen auch die spezifischen Drehungen angeführt sind.

Absolute Konfiguration und enantiomere Reinheit

Diese folgen für alle beschriebenen Spirobiindane zwingend aus den entsprechenden Daten für die verwendeten Ausgangsprodukte (vgl. Tab. 2—7). Obwohl man gelegentlich von beiden Enantiomeren (wie etwa des 5,5'-Dimethylspirobiindans) ausging, sind in den Formel-

Tabelle 5. *Optisch aktive und racemische di- und*

Nr.	R^2	R	R^4	R'
7a	COCH ₃	H	H	H
7b	COCH ₃	H	COCH ₃	H
7c	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H
7d	CO(CH ₂) ₂ COOH	H	CO(CH ₂) ₂ COOH	H
7e	CO(CH ₂) ₂ COOCH ₃	H	CO(CH ₂) ₂ COOCH ₃	H
7f	(CH ₂) ₃ COOCH ₃	H	(CH ₂) ₃ COOCH ₃	H
7g	(CH ₂) ₃ COOH	H	(CH ₂) ₃ COOH	H
7h	—(CH ₂) ₃ CO—		—(CH ₂) ₃ CO—	
7i	—(CH ₂) ₄ —		—(CH ₂) ₄ —	
7j	—(CH ₂) ₃ CH(OH)—		—(CH ₂) ₃ CH(OH)—	
7k	—(CH ₂) ₂ CH=CH—		—(CH ₂)CH=CH—	
7l	—CH=CH—CH=CH—		—CH=CH—CH=CH—	
7m	—CH=CH—CH=CH—		—(CH ₂) ₂ CH=CH—	
7n	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H
7o	CHO	H	H	H
7p	CHO	H	CHO	H
7q	C ₂ H ₅	COCH ₃	C ₂ H ₅	H
7r	C ₂ H ₅	COCH ₃	C ₂ H ₅	COCH ₃
7s	C ₂ H ₅	CHO	C ₂ H ₅	H
7t	C ₂ H ₅	CHO	C ₂ H ₅	CHO

^a Siehe Fußnote b bei Tab. 1.

^b Siehe Fußnote b bei Tab. 2.

^c Aus optisch aktivem oder racem. 5,5'-Diethyl-2,2'-spirobiindan².

^d Laut DC rein.

schemata alle Verbindungen in der „gleichen“ Konfiguration wiedergegeben, wobei sich allerdings das Chiralitätssymbol — (*2R*) oder (*2S*) — ändern kann*.

¹H-NMR-Spektren

Die Tabellen 8 und 9 enthalten einige ausgewählte Beispiele, von Indanen (Tab. 8) und Spiranen (Tab. 9), wobei besonders solche Verbindungen angeführt sind, bei denen die Stellung der Substituenten

* Zur Problematik der (*R*)(*S*)-Nomenklatur von Spiranen vgl. die Fußnote 10 in Lit.².

tetrasubstituierte 5,5'-Diethyl-2,2'-spirobiindane (7)

aus	Darstellung Methode	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel ^a (Molgew.)	$[\alpha]_D^{20}$ (Aceton) ^b (°)
c	A	22	Öl ^d	C ₂₃ H ₂₆ O (318)	4,4
c	A	96	116—119	C ₂₅ H ₂₈ O ₂ (360)	2,6
	A	85	120—122		(racem.)
7b	C, D	93	85—87	C ₂₅ H ₂₈ O ₄ (392)	4,9
c	K-1	65	231—235	C ₂₉ H ₃₂ O ₆ (476)	—
7d	D	97	Öl ^d	C ₃₁ H ₃₆ O ₆ (504)	—
7e	G	98	Öl ^d	C ₃₁ H ₄₀ O ₄ (476)	—
7f	D	96	116—119	C ₂₉ H ₃₆ O ₄ (448)	—
7g	N	77	180—183	C ₂₉ H ₃₂ O ₂ (412)	—
7h	G	97	116—118	C ₂₉ H ₃₆ (384)	—
7h	E	98	—	C ₂₉ H ₃₆ O ₂ (416)	—
7j	H	94	89—92	C ₂₉ H ₃₂ (380)	—
7k	P	93	155—158	C ₂₉ H ₂₈ (376)	—
	O	54			
7k	O	57	—	C ₂₉ H ₃₀ (378)	—
7b	G	98	75—78	C ₂₅ H ₃₂ (332)	—
c	B	65 ^e	Öl ^d	C ₂₂ H ₂₄ O (304)	—
c	B	12 ^e	Öl	C ₂₃ H ₂₄ O ₂ (332)	—
7n	A	39 ^e	50—53	C ₂₇ H ₃₄ O (374)	—
7n	A	30 (98) ^e	38—41	C ₂₉ H ₃₆ O ₂ (416)	—
7n ^e	B	69	Öl	C ₂₆ H ₃₂ O (360)	—
7n ^e	B	15	Öl	C ₂₇ H ₃₂ O ₂ (388)	—

^e 7o und 7p bzw. 7s und 7t wurden als Mischungen bei der Formylierung mit 1,1 mol CH₃OCHCl₂ und 3 mol TiCl₃ (Methode B) erhalten; 7q bzw. 7r bei der Acetylierung mit 1,1 mol CH₃COCl und AlCl₃ in CS₂ (Methode A); mit 6 mol erhielt man praktisch ausschließlich (98%) 7r.

aus den Spektren zugeordnet wurde. Bei weiteren Umwandlungen sind bei den verwendeten Methoden keine Isomerisierungen zu erwarten (und wurden auch nie beobachtet).

Acylierung in 4 durch Formyl (10b) bzw. in der äquivalenten Position 7 durch die Ketogruppe (vgl. die Ringketone 3f, 4t und 7h) führt zu einer deutlichen Verschiebung der benachbarten CH₂-Protonensignale (H-3 bzw. H-1) nach tieferem Feld. Einen analogen Effekt zeigt der anellierte Benzolring (etwa in 3j, 4x oder 9c), der auch die Methylsignale stark nach tieferem Feld verschiebt (3j, 4x). Der Einfluß der Acetylgruppe in Stellung 4 ist wesentlich schwächer, wie sich vor allem beim Vergleich der H-3-Signale in 10a und 10b zeigt (vgl. auch 5).

Tabelle 6. *Optisch aktive mono- bis*

Nr.	R^2	R	R^3	R^4	R
8a	$\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$	H	COOCH_3	H	H
8b	$(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$	H	COOCH_3	H	H
8c	$(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	H	COOH	H	H
8d	$-(\text{CH}_2)_3\text{CO}-$		COOCH_3	H	H
8e	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-$		COOCH_3	H	H
8f	$-(\text{CH}_2)_4-$		COOCH_3	H	H
8g	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-$		CH_2OH	H	H
8h	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-$		CHO	H	H
8i	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-$		$\text{CH}=\text{NN}(\text{CH}_3)_2$	H	H
8j	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-$		$\text{C}\equiv\text{N}$	H	H
8k	H	H	$\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	H	H
8l	H	H	$\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	H	H
8m	H	H	$(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$	H	H
8n	H	H	$(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	H	H
8o	H	H	$-(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$		H
8p	H	H	H	$-(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	

^a Siehe Fußnote b bei Tab. 1.

^b Siehe Fußnote b bei Tab. 2.

^c **8a** aus 5-Ethyl-spirobiindan-5'-carbonsäuremethylester²; **8k** aus dem entsprechenden Aldehyd².

Zur Theorie der Chiralitätsfunktionen

Wie eingangs erwähnt wurde, konnte für trisubstituierte Spirobiindane die Übereinstimmung zwischen den nach Gl. (1) berechneten und den gefundenen Drehungen bei Verwendung modifizierter Ligan-
denparameter λ für Acetyl deutlich verbessert werden⁶.

Eine experimentelle Ermittlung der λ -Werte für Acetyl neben Methyl bzw. Ethyl war jetzt aus den molaren Drehungen der 5,5'-Dimethyl- bzw. Diethyl-6,6'-diacetyl-spirobiindane (**4a** bzw. **7b**) möglich: Unter Verwendung der λ -Werte für Methyl (3,38) und Ethyl (4,39)³ fand man $\lambda(\text{Acetyl/Methyl}) = 8,24$ und $\lambda(\text{Acetyl/Ethyl}) = 7,24$ gegenüber den in Lit.⁶ berechneten (8,1 und 7,9) bzw. dem früher bestimmten Wert für $\lambda(\text{Acetyl/H}) = 9,52^{2,3}$.

In Tabelle 10 sind die mit diesen Werten berechneten Molrotationen für 5-Methyl- und 5-Ethyl-6-acetyl-spirobiindane den gefundenen Drehungen gegenübergestellt. Aus den z -Werten (als Maß für die

trisubstituierte 5-Ethyl-2,2'-spirobiindane (8)

aus	Darstellung Methode	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel ^a (Molgew.)	$[\alpha]_D^{20}$ (Aceton) ^b (°)
c	K-1, D	62	103—106	C ₂₆ H ₂₈ O ₅ (420)	11,4
c	K-2	78			
8a	G	97	60—65	C ₂₆ H ₃₀ O ₄ (406)	5,3
8b	D	93	141—144	C ₂₄ H ₂₆ O ₄ (378)	—
8c	N, D	89	41—43	C ₂₅ H ₂₆ O ₃ (374)	21,3
8d	E, H	66	101—104	C ₂₅ H ₂₆ O ₂ (358)	31,7
8d	G	97	117—119	C ₂₅ H ₂₈ O ₂ (360)	12,6
8d ^d	E, H	26	Öl ^e	C ₂₄ H ₂₆ O (330)	15,8
8g	F	62	Öl	C ₂₄ H ₂₄ O (328)	40,2
8h	I	76	35—37	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ (370)	74,6
8i	J	81	118—121	C ₂₄ H ₂₃ N (325)	36,1
c	L	79	167—172	C ₂₂ H ₂₂ O ₂ (318)	—
8k	D	97	102—104	C ₂₃ H ₂₄ O ₂ (332)	30,1
8l	M	96	46—49	C ₂₃ H ₂₆ O ₂ (334)	7,5
8m	D	92	132—135	C ₂₂ H ₂₄ O ₂ (320)	7,3
8n	N	64	145—147	C ₂₂ H ₂₂ O (302)	12,0
8n	N	13	136—139	C ₂₂ H ₂₂ O (302)	9,5

^d Als Nebenprodukt bei der Reduktion von **8d** nach Methode E (mit NaBH₄) wurde auch das Diol erhalten!

^e Laut DC rein.

Übereinstimmung)³ geht die ausgezeichnete Übereinstimmung bei Verwendung der neuen λ -Werte hervor.

Ähnliches gilt für einen modifizierten λ -Wert der Methylestergruppe (neben Ethyl), der aus **7c** zu 8,77 (gegenüber 9,20 — neben H)³ berechnet wurde (vgl. Tab. 10).

Schließlich liegt in **8o** mit einem in 5',6'-anellierten Cyclopentenonring ein Spirobiindan mit gleichsam fixierter Acetylgruppe vor. Betrachtet man diese Verbindung als Methyl-acetyl-derivat, dann folgt aus der Molrotation für diese „Acetylgruppe“ ein λ -Wert von 11,64. Dieser fügt sich recht gut in die Reihe der drei „Extremkonformationen“ für die Acetylgruppe ein:

1. Acetyl/Methyl (z. B. **4a**) mit C=O „syn“ zu CH₃: λ = 8,24;

2. Acetyl/H mit „frei drehbarem“ Acetyl: λ = 9,52² und

3. —CO—CH₂CH₂— (**8o**) mit C=O „anti“ zu CH₂ (bzw. CH₃):

λ = 11,64.

Tabelle 7. *Optisch aktive 5'-substituierte Spiro-2,2'-bi[benz]indane (9)*

Nr.	R ³	aus	Darstellung Methode	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel ^a (Molgew.)	[α] _D ²⁰ (Aceton) ^b (°)
9a	COOCH ₃	8e	O	30	132—135	C ₂₅ H ₂₄ O ₂ (356)	48,9 46,6 (CHCl ₃)
9b	CH ₂ OH	9a	P	63			
9c	CHO	9b	E	93	Ölc	C ₂₄ H ₂₄ O (328)	22,4
9d	CH = NN(CH ₃) ₂	9c	F	74	91—94	C ₂₄ H ₂₂ O (326)	60,0
			I	98	40—43	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ (368)	114,1
9e	C≡N	9d	J	64	90—93	C ₂₄ H ₂₁ N (323)	116,2 (CHCl ₃) 56,6

^a Siehe Fußnote b bei Tab. 1.^b Siehe Fußnote b bei Tab. 2.^c Laut DC rein.

Tabelle 8. ^1H -NMR-Spektren von mono- und disubstituierten Methyl- und Ethylindanen (**1**, **2**) (60 MHz, δ -Werte ppm in CDCl_3)^a

Nr.	4-H	7-H	1-H	2-H	3-H	6-CH ₃	R'(4)	R(5) ^b
1 b	7,66	7,12	2,96 (t)	2,12 (mc)	2,96 (t)	2,50	3,73 (3 H), 3,28 (t, 2 H), 2,78 (t, 2 H)	
1 e	—	7,23	2,90 (t)	2,09 (mc)	3,32 (t)	2,30	2,90—2,40 (m, 4 H), 2,09 (mc, 2 H)	
1 f	—	6,91	2,88 (t)	2,06 (mc)	2,70 (t)	2,20	2,70—2,40 (m, 4 H), 1,90—1,60 (m, 4 H)	
1 i	—	7,47	6,97 (mc)	6,60 (mc)	3,68	2,71	8,0 (mc, 2 H), 7,47 (mc, 2 H)	
2 h	—	6,95		c		—	6,50 (mc, 1 H), 6,07 (mc, 1 H)	

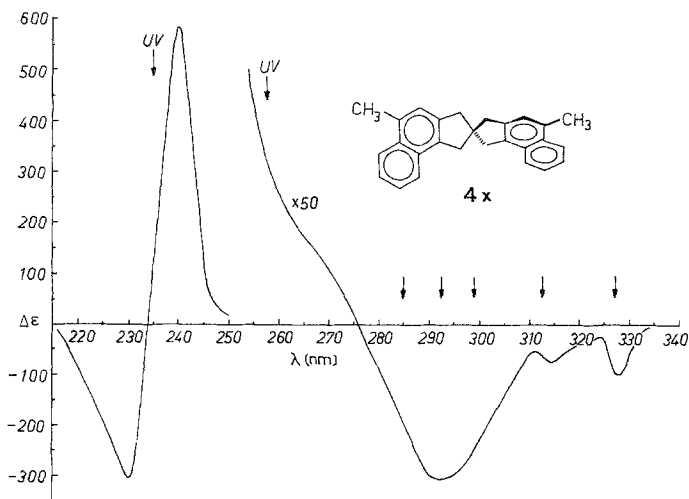
^a Wenn nicht anders angegeben, Singulett.^b Die chemischen Verschiebungen der Protonen der Substituenten R entsprechen den üblichen Werten, vgl. Lit.⁵.^c Wegen des komplexen Spektrums konnten die Protonen nicht exakt zugeordnet werden.Abb. 1. CD von (+)-(2*R*)-5,5'-Dimethyl-1,2-spirobi(2,3-dihydrocyclopenta[a]naphthalin) (**4x**) in *n*-Heptan. UV-Maxima sind durch Pfeile gekennzeichnet

Tabelle 9. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von mono- bis hexasubstituierten 5,5'-Dimethyl- und mono- bis pentasubstituierte 5-Ethyl-2,2'-spirobindanen (3–10) (60 MHz, δ -Werte ppm in CDCl_3)^{a, b}

Nr.	4-H	4'-H	6'-H	7-H	7'-H	1-H	1'-H	3-H	3'-H	5-CH ₃	5'-CH ₃
3c	7,05	7,02	7,02	7,59	7,02	2,95	2,93	2,95	2,93	2,50	2,32
3f	7,30	7,02	7,02	—	7,02	3,42	2,92	2,89	2,92	2,29	2,32
3g	6,88	7,03	7,03	—	7,03	2,84	2,98	2,98	2,98	2,20	2,32
3i	6,89	7,01	7,01	—	7,01	2,96	—	2,96	—	2,24	2,32
3j	7,28	7,10	7,10	—	7,10	3,31	3,07	3,19	3,07	2,70	2,37
4a	—	7,10	—	7,58	—	2,98	—	2,98	—	2,56	—
4c	7,07	—	—	7,78	—	2,98	—	2,98	—	2,60	—
4e	7,14	—	—	7,68	—	3,00	—	3,00	—	2,65	—
4f	6,96	—	—	7,48	—	2,92	—	2,92	—	2,38	—
4h	6,99	—	—	6,99	—	2,93	—	2,93	—	2,28	—
4j	6,99	—	—	7,33	—	2,92	—	2,92	—	2,30	—
4k	7,08	—	—	7,43	—	2,97	—	2,97	—	2,41	—
4o	7,00	—	—	7,50	—	2,90	—	2,90	—	2,39	—
4r	7,31	—	—	—	—	3,38	—	3,02	—	2,39	—
4s	6,88	—	—	—	—	2,87	—	2,98	—	2,22	—
4t	7,15	—	—	—	—	3,34	—	2,88	—	2,27	—
4u	6,88	—	—	—	—	2,83	—	2,96	—	2,20	—
4w	6,90	—	—	—	—	2,94	—	2,94	—	2,26	—
4x	7,24	—	—	—	—	3,33	—	3,20	—	2,69	—
5a	—	6,87	—	—	—	2,82	—	2,94	—	2,14	2,20
5b	—	—	—	—	—	2,83	—	2,93	—	2,13	—
6f	7,11	—	—	7,72	7,65	3,00	—	3,00	—	—	2,66
6h	7,07	6,96	—	7,68	6,96	2,96	2,92	2,96	2,92	—	2,28
7b	7,11	—	—	7,50	—	3,00	—	3,00	—	—	—
7e	7,12	—	—	7,52	—	3,00	—	3,00	—	—	—

7h	7,22	—	—	—	3,38	2,89	—
7k	6,89	—	—	—	2,97	2,97	—
7l	7,27	—	—	—	3,36	3,21	—
7r	7,02	—	—	—	2,90	2,93	—
7s	7,24	7,00	—	7,00	3,33	2,98	—
8a	7,10	7,87 (mc)	—	7,50	3,00	3,02	—
8d	7,21	7,87 (mc)	—	—	3,42	3,00	—
8f	6,88	7,86 (mc)	—	—	2,83	3,02	—
8h	6,93	7,71 (mc)	—	—	2,92	3,01	—
8l	7,10	7,29	7,36 (d) ^c	7,10	2,98	3,01	—
8o	7,08	7,30	—	7,08	2,97	3,02	—
8p	7,01	7,22 (d)	—	7,01	2,98	3,33	—
9c	7,26	7,78 (mc)	7,78 (mc)	—	3,31	3,16	—
10a	—	7,88 (mc)	7,88 (mc)	—	2,84	3,01	—
10b	—	7,86 (mc)	7,86 (mc)	—	2,80	2,99	—

^a Wenn nicht anders angegeben, Singulett.^b Vgl. Fußnote b in Tab. 8.^c Bei **8l**, **o** und **p**: 6-H gleiche Werte wie 4-H und 7-H; bei **8p** 5'-H: 7,28 (d).

Tabelle 10. Gefundene und nach Gleichung (1) berechnete molare Drehungen von 5,5',6-tri- und 5,5',6,6'-tetrasubstituierten 2,2'-Spirobindanen in Aceton; z-Werte in ()^a

R ²	R ³	[M] _D ²⁰ (°), gef. ³	mit λ (Acetyl) = 9,52 ^{2,3}	[M] _D ²⁰ (°), ber. ^b λ = 7,9 ⁶	λ = 7,45
5-Ethyl-derivate (8, R = R' = R⁴ = H)					
COOCH ₃	CHO	—32,2	—50,8 (57,9)	—34,8 (8,1)	—30,3 (5,9)
COOCH ₃	CH(OCH ₂) ₂	—18,1	—33,3 (83,9)	—22,8 (20,6)	—19,9 (9,9)
COOCH ₃	COOH	—28,1	—44,5 (58,5)	—30,5 (8,5)	—26,6 (5,3)
COOCH ₃	COOCH ₃	—27,9	—47,2 (69,2)	—32,3 (13,7)	—28,2 (1,1)
COOCH ₃	C≡N	—28,1	—47,9 (70,5)	—32,8 (16,7)	—28,6 (1,8)
COOCH ₃	CH ₂ OH	—12,8	—21,9 (71,1)	—15,0 (17,1)	—13,1 (2,3)
COOCH ₃	CH ₃	—11,6	—17,3 (49,5)	—11,8 (1,7)	—10,3 (11,2)
COOCH ₃	C ₂ H ₅ (7a)	—14,0	—22,5 (60,7)	—15,4 (10,0)	—13,4 (4,3)
mit λ (COOCH ₃) = 9,20 ^{2,3}					
COOCH ₃	CHO	—45,1	—47,7 (5,7)	—	λ = 8,77
COOCH ₃	CH(OCH ₂) ₂	—28,8	—31,2 (8,4)	—	—43,4 (3,8)
COOCH ₃	CH=NN(CH ₃) ₂	—94,9	—100,4 (5,8)	—	—28,4 (1,4)
COOCH ₃	COOCH ₃	—40,5	—44,3 (9,3)	—	—91,4 (3,7)
COOCH ₃	C≡N	—40,8	—44,9 (10,1)	—	—40,3 (0,5)
COOCH ₃	CH ₂ OH	—18,8	—20,5 (9,2)	—	—40,9 (0,22)
COOCH ₃	CH ₃	—15,4	—16,3 (5,6)	—	—18,7 (0,5)
mit λ (Acetyl) = 9,52 ^{2,3}					
5-Methyl-derivate					
COOCH ₃	COOH	—43,3	—53,3 (23,1)	λ = 8,1 ⁶ —41,0 (5,3)	λ = 8,24 —42,2 (2,5)
COOCH ₃	COOCH ₃	—46,5	—56,5 (21,5)	—43,4 (6,6)	—44,7 (3,9)
5-Ethyl-5'-methyl-derivate 6 (R = H)^c					
COOCH ₃	COCH ₃ (R ⁴)	+19,5	+29,5 (51,3)	+22,7 (16,4)	+21,3 (9,2)
COOCH ₃	COOCH ₃ (R ⁴)	+26,1	+28,0 (7,3)	—	+25,5 (2,3)

^a Der z-Wert (ermittelt nach Lit.³) ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen gef. und ber. Molrotationen.^b Für die λ-Werte der einzelnen Liganden vgl. Lit.³.^c Ber. mit λ(COOCH₃) 9,20 bzw. 8,77.

Offensichtlich stellt (2) ein Mittel zwischen den beiden konformativen Grenzfällen (1) und (3) dar, was sich sehr gut in den entsprechenden λ -Werten widerspiegelt.

Wie schon früher vermutet wurde^{2,3}, haben also konformative Effekte einen deutlichen Einfluß auf die Ligandenparameter nicht rotationssymmetrischer Gruppen; die entsprechenden Werte lassen sich empirisch (oder auch durch Konformationsanalyse)⁶ ermitteln.

Circulardichroismus von 4 x

Die CD-Spektren optisch aktiver, 5,5'-disubstituierter Spirobiindane wurden in einer früheren Mitteilung⁷ beschrieben und diskutiert. In diesem Zusammenhang war von den neu dargestellten Verbindungen vor allem das Bis-benzoderivat 4 x mit C_2 -Symmetrie und zwei zueinander orthogonalen Naphthalinchromophoren von Interesse⁸.

Das CD-Spektrum ist in Abb. 1 (S. 817) gezeigt. Die entsprechenden UV- und CD-Daten sind in Tabelle 3 (Fußnote d) angeführt. Auffällig ist das Couplet im Bereich des 1B_n -Cottoneffektes (UV-Übergang bei 233 nm mit $\log \epsilon = 5,3$) mit einer Bandenaufspaltung von 8 nm. Wie früher gezeigt wurde⁷, tritt dieses Couplet beim Vorliegen von Liganden mit großem spektroskopischen Moment auf (wie etwa $R = \text{CHO}$ — bei 4 x: „Benzo“) und ist konfigurationsspezifisch, wobei für (2R) die längerwellige Bande positiv ist (positives Couplet). Überlegungen unter Anwendung des Modells der gekoppelten Oszillatoren (Exciton-Theorie) führen auch im vorliegenden Fall, also für (+)-4 x, zur Konfiguration (2R) (vgl.⁷).

Dank

K. S. dankt Herrn Prof. Dr. E. Ruch (F.U. Berlin) herzlich für anregende Diskussionen. Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für Unterstützung im Rahmen der Projekte 3033 und 3574. Die Mikroanalysen und Massenspektren wurden von Herrn H. Bieler (Institut für Organische Chemie, Universität Wien) ausgeführt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): Kofler-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung; $^1\text{H-NMR}$: Varian EM-360 und XL-100; MS: Varian MAT CH-7; UV: Cary-15; optische Rotation: Perkin-Elmer 141 (1 dm-Küvette bei $20 \pm 1^\circ\text{C}$); CD: Mark III (Jobin-Yvon) mit Zylinderquarzküvetten variabler Schichtdicke. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Merck); präparative Schichtchrom.: Kieselgel HF₂₅₄ (Merck), 0,75 mm; DC: Karten SI F (Riedel-de-Haen).

5-Ethylindan wurde nach⁵ dargestellt, 5-Methylindan in Analogie dazu durch Cyclisierung von 3-(4-Methylphenyl)-propansäure mit Polyphosphorsäure und Hydrierung des entsprechenden 5-Methylindanons. Gesamtausg.

82%. Sdp. (0,1 mbar, Kugelrohr) 120—130° (Luftbadtemp.) Schmp. 57—59° (Lit.⁹ 58°). $C_{10}H_{12}$ (132,2).

Die Darstellung von 5-Methylindan durch Hydrierung von Chlormethylindan nach¹⁰ scheint zwar einfacher, doch wurde später festgestellt¹¹, daß bei der Chlormethylierung von Indan auch 30% des 4-Chlormethyl-derivates entstehen. Auch die Formylierung von Indan nach Methode **B** lieferte ein Isomerengemisch, das neben dem gewünschten 5-Formyl- auch 18% 4-Formylindan enthält. Die beiden Isomeren sind im ¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) leicht auf Grund der Aldehydprotonen zu unterscheiden: 4-Formyl (10,2 ppm), 5-Formyl (10,0 ppm).

*Mono und disubstituierte Methyl- und Ethyl-indane (1, 2)
sowie di- bis octa-substituierte 2,2'-Spirobiindane (3—10)*

wurden mit Hilfe der im folgenden allgemein beschriebenen Methoden (**A—P**) dargestellt, von denen die Methoden **A—J** früher beschrieben wurden^{2,5}. Die für die Synthesen wichtigen Daten, die Eigenschaften sowie die optischen Drehungen für die Spirobiindane sind in den Tab. 1—7, die NMR-Daten in den Tab. 8 und 9 zusammengefaßt. Alle Verbindungen sind chromatographisch (*DC*) rein. Wenn in den Tabellen kein Schmp. oder Sdp. angegeben ist, handelte es sich um ölige Produkte, die wegen zu geringer Substanzmengen nicht destilliert wurden bzw. deren Sdp. nicht bestimmt wurde.

A (Acetylierung)⁵, **B** (Formylierung)⁵, **C** (Haloformabbau)², **D** (Veresterung mit CH_2N_2 , alkalische Verseifung)², **E** ($LiAlH_4$ - bzw. $NaBH_4$ -Reduktion)², **F** (MnO_2 -Oxidation)⁵, **G** (Hydrierung)², **H** (Dehydratisierung)⁵, **I** (Dimethylhydrazone)⁵, **J** (Nitrile)^{2,5}. **K-1** (*Acylierung mit Bernsteinsäureanhydrid*): Zu einer Lösung von 10 mmol Bernsteinsäureanhydrid und 15 mmol $AlCl_3$ in 10 ml trock. Nitrobenzol wird unter Rühren eine Lösung von 5 mmol des Spirans bzw. Indans in 10 ml Nitrobenzol getropft. Nach Rühren über Nacht wird auf Eis/Wasser gegossen, ausgeethert, die Säure aus der Etherphase mit 1N NaOH extrahiert und durch Ansäuern mit HCl gefällt. Bei Diacylierungen, wie etwa **4n** oder **7d**, werden 20 mmol Anhydrid und 30 mmol $AlCl_3$ für 5 mmol Spiran verwendet. **K-2** (*Acylierung mit Bernsteinsäuremonomethylesterchlorid*): 4 mmol des Spirans werden mit 6 mmol Säurechlorid und 11 mmol $AlCl_3$ wie unter **K-1** beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Hier wird nach dem Ansäuern mit Ether extrahiert und der Ketoester durch Destillation im Kugelrohr gereinigt. **L** (*Acrylsäuren durch Knoevenagel-Kondensation*): Eine Lösung von 2 mmol des entsprechenden Formylspirobiindans in 5 ml Pyridin werden mit 5 mmol Malonsäure (für eine Formylgruppe) nach Zugabe von 0,1 ml Piperidin am Wasserbad bis zur Beendigung der CO_2 -Entwicklung erhitzt. Hierauf wird auf Eis/Wasser gegossen, nach einigen h im Kühlschrank abgesaugt, der Niederschlag neutral gewaschen und allenfalls aus Methanol-Benzol-Mischungen umkristallisiert. **M** (*Propansäuren aus Acrylsäuren*): Die Hydrierung der entsprechenden Methylester (Methode **D**) erfolgt mit Pd/C (10%) in Ethanol oder 2-Propanol. Aus den gesättigten Estern werden die Carbonsäuren durch alkalische Verseifung (**D**) erhalten. **N** (*Cyclisierung mit Polyphosphorsäure, PPS*): Dazu wird die entsprechende Spirobiindan-propan- oder butan-säure mit der 10fachen Gewichtsmenge PPS 4—5 h bei 80—85° gerührt. Anschließend wird in H_2O gegossen, mit CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase mit 1N NaOH und H_2O gewaschen, getrocknet und der Abdampfrückstand im Kugelrohr destilliert. **O** (*Dehydrierung mit Dichlordicyanobenzochinon, DDQ*): 1 mmol des ungesättigten Spirobiindans wird mit einer Lösung von 1,1 mmol

DDQ (pro neu zu bildender Doppelbindung) versetzt und die Mischung 15 min gerührt. Anschließend wird noch 1,1 mmol *DDQ* zugesetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die gekühlte Mischung wird filtriert und das Filtrat über eine kurze Al_2O_3 -Säule filtriert. Weitere Reinigung durch Schichtchrom. **P** (Dehydrierung mit Pd/C-O_2): 100 mg des zu dehydrierenden Produktes werden mit 100 mg Pd/C (10%) in 10 ml Dioxan 1 Tag gekocht, wobei gleichzeitig O_2 durchgeleitet wird. Nach Filtrieren und Eindampfen des Filtrates im Vak. wird der Rückstand durch Schichtchromatographie und anschließende Kristallisation gereinigt.

(—)-4-Acetyl- und 4,4'-Diacetyl-5,5'-dimethyl-6,7-6',7'-bis(tetramethylen)-2,2'-spirobiindan (**5a** und **5b**)

Die Acetylierung von (+)-**4u** (Tab. 3) erfolgte nach Methode **A** in Nitrobenzol. Dabei erhielt man eine Mischung von 53% **5a** und 30% **5b**.

5a: Schmp. 162—165°. $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}$ (398). $[\alpha]_D^{20} -0,9$ ($c = 2,0$ in Aceton).

5b: Schmp. 231—234°. $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (440). $[\alpha]_D^{20} -0,5$ ($c = 2,2$ in Aceton).

(+)-4-Acetyl bzw. 4-Formyl-5-ethyl-6,7-tetramethylen-2,2'-spirobiindan-5-carbonsäuremethylester (**10a** bzw. **10b**)

Die Acetylierung bzw. Formylierung von (—)-**8f** (Tab. 6) wurde nach den Methoden **A** bzw. **B** vorgenommen.

10a: Ausb. 81%; Schmp. 136—139°. $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (402). $[\alpha]_D^{20} +3,5$ ($c = 2,5$ in Aceton).

10b: Ausb. 77%; Schmp. 106—109°. $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (388). $[\alpha]_D^{20} +6,3$ ($c = 2,0$ in Aceton).

Literatur

10. Mitt.: Neudeck, H., Schlögl, K., Angew. Chem. **92**, 318 (1980), Intern. Ed. Engl. **19**, 308 (1980).
- 2 Neudeck, H., Schlögl, K., Chem. Ber. **110**, 2624 (1977).
- 3 Neudeck, H., Richter, B., Schlögl, K., Mh. Chem. **110**, 931 (1979).
- 4 Meyer, A., Neudeck, H., Schlögl, K., Chem. Ber. **110**, 1403 (1977).
- 5 Neudeck, H., Schlögl, K., Mh. Chem. **110**, 541 (1979).
- 6 Haslinger, E., Neudeck, H., Robien, W., Mh. Chem. **112**, 405 (1981).
- 7 Langer, E., Lehner, H., Neudeck, H., Schlögl, K., Mh. Chem. **109**, 987 (1978).
- 8 Für die Darstellung und chiroptischen Eigenschaften von Derivaten des 1,1'-Spiro-Isomeren vgl.: Imajo, S., Nakamura, A., Shingu, K., Kato, A., Nakagawa, M., J. Chem. Soc. (Chem. Commun.) **1979**, 868; Imajo, S., Shingu, K., Kuritani, H., Tetrahedron Lett. **1980**, 4279.
- 9 Seka, R., Kellermann, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1730 (1942).
- 10 Plattner, Pl. A., Roniger, H., Helv. Chim. Acta **25**, 590 (1942).
- 11 Wightman, R. H., Laycock, D. E., Avdovich, H. W., J. Org. Chem. **43**, 2167 (1978).