

234. Chirale 2,2'-Polyoxaalkano-9,9'-spirobifluorene

von Vladimir Prelog und Davor Bedeković

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

(20. VIII. 79)

Chiral 2,2'-polyoxaalkano-9,9'-spirobifluorenes

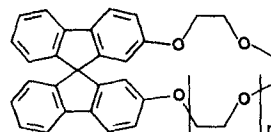
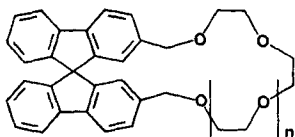
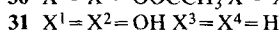
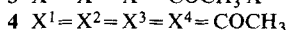
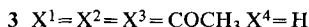
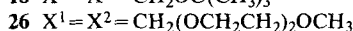
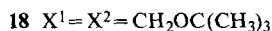
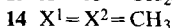
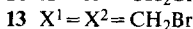
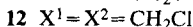
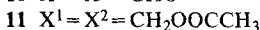
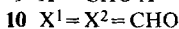
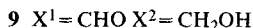
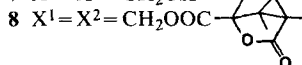
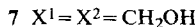
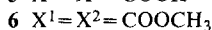
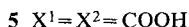
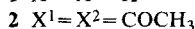
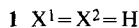
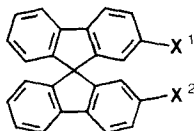
Summary

From 2,2'-diacetyl-9,9'-spirobifluorene (**2**), twelve chiral polyethers have been prepared as potential ion- and enantiomer-selective ionophores. The absolute configuration of the polyethers **15–17**, **19–22**, and **25** has been determined by chemical correlation with vespirenes [11] [29], by circular dichroism, and by X-ray analysis. The circular dichroism of **15–17**, **19** and **21** depends on the size of the macrocycle and indicates that the fluorene chromophores of **19** and **21** with 13- and 16-membered rings respectively deviate considerably from orthogonality.

Die in unserem Laboratorium festgestellten Ionen- und Enantiomeren-selektivität gewisser mikrobieller Stoffwechselprodukte (Makrotetrolide, Desvalinoboromycin-Anion) [1] [2] als Komplexbildner und die Gelegenheit, in Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe von W. Simon, die Ionophoren mit elektrochemischen Methoden auf ihre Selektivität im Mikromaßstab zu prüfen [3–5], haben uns anfangs der siebziger Jahre angeregt, mehrere chirale 2,2'-Polyoxaalkano-9,9'-spirobifluorene als potentielle Ionophoren zu bereiten. Inzwischen wurden von anderen Forschungsgruppen zahlreiche chirale Polyäther hergestellt und auf ihre Ionen- und Enantiomerelektivität als Komplexbildner untersucht. Wir konnten von den Erfahrungen dieser Gruppen und besonders derjenigen von Cram *et al.* [6–8] bei unseren Arbeiten Nutzen ziehen.

Die Ausgangsverbindung für die Herstellung aller in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen, das 9,9'-Spirobifluoren (**1**), wurde nach der Vorschrift von Clarkson & Gomborg [9] in etwas modifizierter Form [10] aus 9-Fluorenon und 2-Jodbiphenyl hergestellt. Die Friedel-Crafts-Reaktion von 9,9'-Spirobifluoren und Acetylchlorid mit Aluminiumchlorid in trockenem Schwefelkohlenstoff nach der Vorschrift von Haas & Prelog [11] [12] führte zu den früher beschriebenen Verbindungen 2-Acetyl-9,9'-spirobifluoren und 2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren (**2**), die chromatographisch an Kieselgel leicht trennbar sind. Bei der Herstellung einer grösseren Menge **2** wurden zwei weitere Verbindungen in kleinen Ausbeuten isoliert. Diese zwei Nebenprodukte liessen sich aufgrund ihrer Spektren als 2,2',7-Triacetyl- und 2,2',7,7'-Tetraacetyl-9,9'-spirobifluoren (**3** bzw. **4**) identifizieren.

Formelübersicht A



Auf dem Wege zu den Polyäthern 15–17 und 19–26 wurde das 2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren (2) mit NaOH/Br₂ zur Dicarbonsäure 5 abgebaut [11] [12].

Alle Versuche, die racemische Säure 5 über die diastereomeren Mono- oder Disalze mit einer der üblichen optisch aktiven Basen in Enantiomere zu spalten, verliefen bisher erfolglos. Die meisten dieser Salze konnten entweder nicht kristallin erhalten werden, oder es wurde keine Anreicherung eines der Diastereomeren beobachtet. Šunjić ist zwar die Trennung der diastereomeren Bis-dehydroabietylamine [13] durch Chromatographie an Kieselgel gelungen. Für die Rückgewinnung der enantiomeren Dicarbonsäuren aus den Diamiden wurde das von Haas & Prelog modifizierte Verfahren der *N*-Nitrosoacylamid-Spaltung nach White [14] verwendet. Die Nachteile dieser Enantiomeren-trennung sind der grosse Zeit- und Arbeitsaufwand und die schwankende optische Reinheit der erhaltenen enantiomeren Dicarbonsäure. Deshalb wurden die Versuche zur Racematspaltung auf dieser Stufe unterbrochen, und der Syntheseweg wurde weiterverfolgt in der Hoffnung, dass die Spaltung nach einem weiteren Schritt besser gelingen würde.

Da die Reduktion der freien Dicarbonsäure 5 mit Lithiumaluminiumhydrid wegen der sehr schlechten Löslichkeit der beiden Reaktionspartner scheiterte, wurde die Dicarbonsäure zuerst mit Diazomethan in den Dimethylester 6 übergeführt. Dieser liess sich in guter Ausbeute mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran zum Dialkohol 7 reduzieren. Später wurde gezeigt, dass sich eine Suspension der freien Dicarbonsäure mit einer 70proz. Lösung von Natrium-dihydro-bis(2-methoxyäthoxy)aluminat [15] [16] in Benzol direkt mit guter Ausbeute reduzieren lässt.

Auf dieser Reaktionsstufe ist es nun gelungen, das racemische Gemisch der Dialkohole **7** nach Gerlach [17] über ihre diastereomeren Camphansäureester **8** in Enantiomere zu spalten.

Enantiomerentrennung. Von den beiden enantiomeren Camphansäuren ist das (–)-Enantiomere käuflich, das (+)-Enantiomere wurde aus dem racemischen Gemisch durch Enantiomerentrennung bereitet [18]. Das racemische Diol **7** wurde deshalb zuerst mit (–)-Camphansäurechlorid verestert. Aus dem Gemisch der diastereomeren Ester kristallisierte aus Aceton/Hexan vorwiegend der Ester des (+)-Diols. Dieser wurde durch mehrfache Kristallisation aus Aceton/Hexan optisch rein erhalten und durch Verseifung mit 20proz. KOH-Lösung in das reine (+)-(*R*)-Diol **7**¹⁾ übergeführt. Das (+)-(*R*)-Diol kristallisierte im Gegensatz zu seinem racemischen Gemisch aus Benzol bzw. Aceton mit einem mol Lösungsmittel, das sich durch Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur nicht entfernen liess.

Die Mutterlaugen nach der Abtrennung des ersten diastereomeren Esters wurden ebenfalls verseift. Durch Kristallisation aus Benzol liess sich aus dem Verseifungsprodukt die Hauptmenge des schwerlöslichen racemischen Diols abtrennen. Der Rest wurde mit (+)-Camphansäurechlorid verestert und der Ester aus Aceton/Hexan mehrmals umkristallisiert. Das optisch reine Produkt, welches enantiomer zum früher erhaltenen Ester ist, wurde mit 20proz. KOH-Lösung zum (–)-(*S*)-Diol **7** verseift.

Die Racematspaltung wurde unter Umgehung der schwerer zugänglichen (+)-Camphansäure sehr vereinfacht, als gefunden wurde, dass sich der Ester des (–)-(*S*)-Diols mit (–)-Camphansäure aus den Mutterlaugen des diastereomeren Esters durch mehrmalige Kristallisation aus Methylenchlorid/Äther rein erhalten lässt.

Umfunktionalisierung von 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dimethanol (7). Die Oxydation von **7** mit Chromtrioxid an Graphit (*Seloxcette, Alfa Inorganics*) [19] in Toluol lieferte nach 48 Stunden hauptsächlich zwei Produkte, das 2'-Hydroxymethyl-9,9'-spirobifluoren-2-carbaldehyd (**9**) und das 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbaldehyd (**10**). Die vollständige Oxydation von **7** zum Dialdehyd wurde durch Jones-Reagens [20] erreicht. Diese Reaktion, die mit (+)-(*R*)-**7** ausgeführt wurde, lieferte den (+)-(*R*)-Dialdehyd **10**, welcher ein interessantes Zwischenprodukt für die Synthese von chiralen Liganden darstellt, in dieser Arbeit jedoch nicht verwendet wurde.

Veresterung des Dialkohols **7** mit Essigsäureanhydrid in Pyridin führte zum Diessigsäure-[9,9'-spirobifluoren-2,2'-dimethyl]ester (**11**), welcher als Ausgangsmaterial für die weitere Substitution in den Stellungen 7 und 7' hätte dienen sollen. Die ersten Versuche zur Chlormethylierung mit Paraformaldehyd, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff verliefen jedoch negativ und lieferten ausschliesslich das 2,2'-Bis(chlormethyl)-9,9'-spirobifluoren (**12**). Die Versuche in dieser Richtung wurden deshalb unterbrochen.

Durch die Reaktion mit 33proz. Bromwasserstofflösung in Eisessig [21] wurde der Dialkohol **7** leicht in das 2,2'-Bis(brommethyl)-9,9'-spirobifluoren (**13**) übergeführt.

Die Reduktion des Dibromids **13** mit Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Tetrahydrofuran führte zum Grundkohlenwasserstoff 2,2'-Dimethyl-9,9'-spirobifluoren (**14**).

Der Ringschluss zu den Polyäthern **15–17** gelang durch Kondensation von 2,2'-Bis(brommethyl)-9,9'-spirobifluoren (**13**) mit «Tri-, Tetra- und Pentaäthylen-glycol» (= 3,6-Dioxaoctan-1,8-diol, 3,6,9-Trioxaundecan-1,11-diol bzw. 3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diol) und Kalium-*t*-butoxid als Base unter Zusatz vom Kaliumjodid im wasserfreien Benzol²⁾. Aufgrund der Ausbeuten findet der Ringschluss am leichtesten zur Verbindung **15** mit dem 19gliedrigen Ring statt, die zu etwa 50% entsteht. Bei den zuerst unternommenen Versuchen, **15** ohne Zusatz von

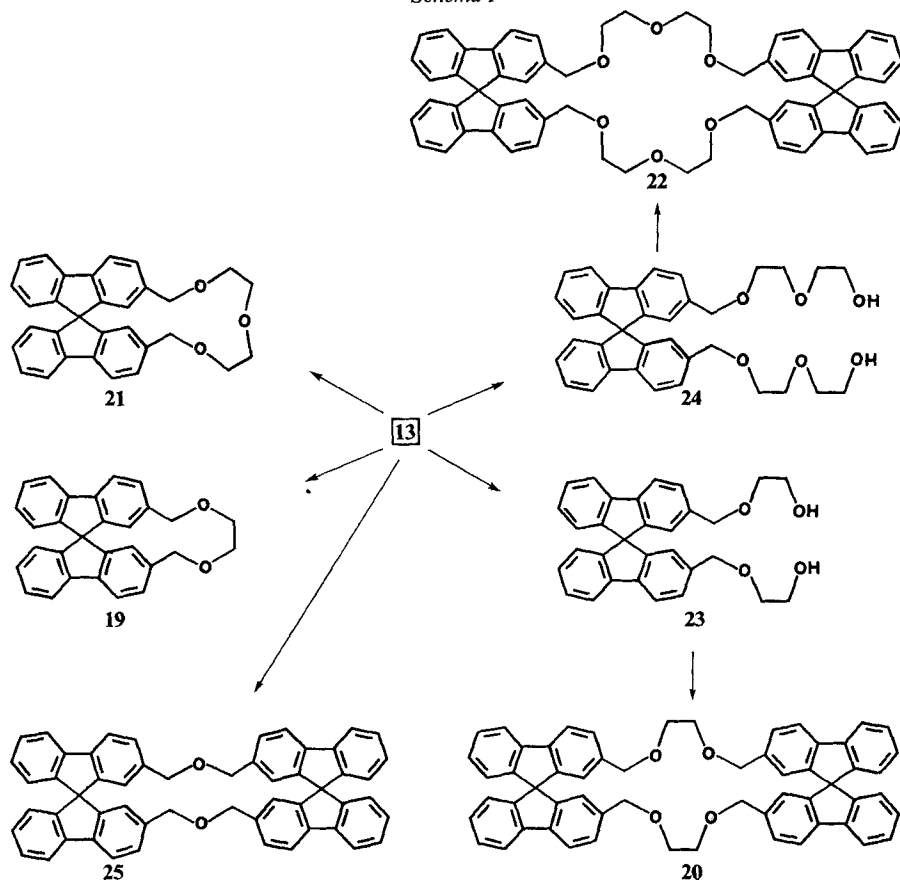
¹⁾ Über die Bestimmung der absoluten Konfiguration s. S. 2289.

²⁾ Nachdem diese Ringschlüsse ausgeführt worden waren, erschienen zwei Mitteilungen [22] [23], in welchen die leichte Bildung von «Kronenäthern» aus Bis-benzylbromiden und Polyoxadiolen beschrieben wurde.

Kaliumjodid herzustellen, wurde in kleiner Ausbeute eine Verbindung isoliert, die sich nach den spektroskopischen Untersuchungen als 2,2'-Bis(*t*-butoxymethyl)-9,9'-spirobifluoren (**18**) erwies. Es ist bemerkenswert, dass diese Verbindung in weiteren Versuchen, die unter Zusatz von Kaliumjodid durchgeführt wurden, nicht mehr beobachtet wurde. Offenbar spielt bei der Schliessung des makrocyclischen Polyäther-Ringes das Kaliumjodid eine Rolle; es könnte sich hier um den sogenannten «*template effect*» handeln, der bei der Herstellung von makrocyclischen Polyäthern eingehend untersucht wurde [24–28].

2,2'-Bis(bromomethyl)-9,9'-spirobifluoren (**13**) gab mit einer äquimolaren Menge Äthylenglycol und Kalium-*t*-butoxid in Gegenwart von Kaliumjodid neben dem 13gliedrigen Polyäther **19** die Verbindung **20** mit zwei 9,9'-Spirobifluoren-Resten und einem 26gliedrigen Ring. Analog reagierte das «Diäthylenglycol» (= 3-Oxapentan-1,5-diol), aus dem neben dem 16gliedrigen Polyäther **21** die 32gliedrige Verbindung **22** entstand. Die Verbindungen **20** und **22** liessen sich besser bereiten, wenn das Dibromid **13** zuerst mit einem Überschuss an entsprechendem Diol zusammengebracht wurde. Als Hauptprodukte entstanden dabei

Schema 1



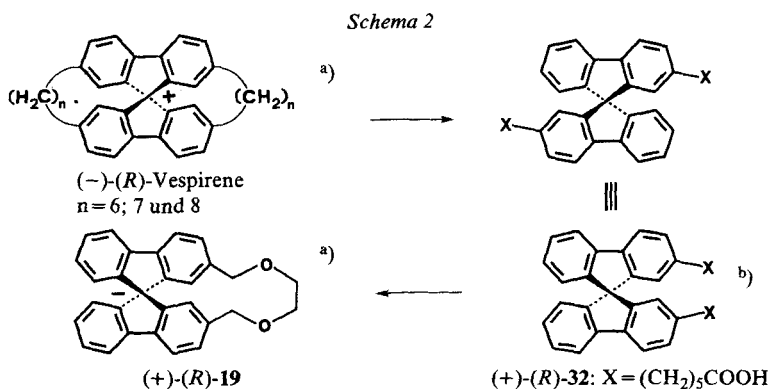
die Dialkohole **23** bzw. **24**, welche dann mit Kalium-*t*-butoxid, Kaliumjodid und Dibromid **13** zu **20** bzw. **22** umgesetzt wurden. Beispiele für beide Verfahren ausgehend vom (*S*)-Enantiomeren von **13** sind im experimentellen Teil beschrieben.

Der einfachste chirale Polyäther der Reihe mit zwei 9,9'-Spirobifluoren-Resten **25** wurde erhalten, wenn das eine enantiomere Dibromid **13** mit Kalium-*t*-butoxid, Kaliumjodid und dem Dialkohol **7** gleicher Konfiguration umgesetzt wurde. Neben diesen cyclischen Verbindungen wurde durch Umsetzung der Enantiomeren von **13** mit «Diäthylenglycol-monomethyläther» (= 3,7-Dioxaoctan-1-ol) das 2,2'-Bis-(2,5,8-trioxanonyl)-9,9'-spirobifluoren (**26**), ein offenes Analogon der cyclischen Polyäther, hergestellt.

Zur Synthese der Verbindungen **27–29** wurde das 2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren (**2**) nach *Baeyer-Villiger* mit 3-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid oxydiert, wobei der Diessigsäure-[9,9'-spirobifluoren-2,2'-diyl]ester (**30**) erhalten wurde. Die Verseifung dieser Verbindung mit NaOH-Lösung lieferte das 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-diol (**31**), das durch Kondensation mit den entsprechenden α, ω -Dichlorpolyäthern und Kaliumhydroxid in Butanol in guter Ausbeute die cyclischen Polyäther **27–29** lieferte.

Wie eingangs erwähnt ist, wurden die chiralen 2,2'-Polyoxaalkano-9,9'-spirobifluorene hergestellt, um sie auf ihre Eignung als enantiomerelektive Ionophoren zu prüfen. Über die Methodik und einige Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von diesen und anderen Ionophoren auf ihre Enantiomerelektivität wird in der nachfolgenden Abhandlung berichtet.

Absolute Konfiguration und chiroptische Eigenschaften der 2,2'-Polyoxaalkano-9,9'-spirobifluorene. – Um die Wechselwirkungen zwischen den chiralen Ionophoren und den chiralen organischen Ammonium-Ionen zu diskutieren, muss die absolute Konfiguration der beiden Komponenten bekannt sein. Wir haben deshalb die absolute Konfiguration der in dieser Abhandlung beschriebenen chiralen 9,9'-Spirobifluoren-Derivate bestimmt.



- a) Die Symbole + und – in diesen Formeln beziehen sich auf das Vorzeichen des Diederwinkels; vgl. Text.
- b) Die Überführung von (+)-(R)-**32** in (+)-(R)-**19** geht über folgende Stufen: **32** ($X = (\text{CH}_2)_5\text{COOH}$) → **32** ($X = \text{COOH}$) → **32** ($X = \text{CH}_2\text{OH}$) → **32** ($X = \text{CH}_2\text{Br}$) → (+)-(R)-**19**. Ein anderer Weg ist der folgende: **32** ($X = \text{COCH}_3$) → **32** ($X = \text{COOH}$) → **32** ($X = \text{CH}_2\text{OH}$) usw. Racemattrennung und Bestimmung der Konfiguration s. Text.

Diese wurden zuerst auf chemischem Wege mit den Kohlenwasserstoffen Vespirenen [11] verknüpft (vgl. *Schema 2*), deren absolute Konfiguration aufgrund ihres Exciton-Modells abgeleitet worden war [29]. Die $(-)$ -9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dihexansäure $((-)-32)$, welche als Ausgangsmaterial zur Herstellung der (S) -Vespirene diente, wurde mit Kaliumpermanganat in die $(-)$ -9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure $((-)-5)$ übergeführt, deren $(+)$ -Enantiomer identisch ist mit der aus $(+)$ -9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dimethanol $((+)-7)$ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstandenen Säure, aus welcher $(+)$ -(*R*)-**19** aufgebaut wurde.

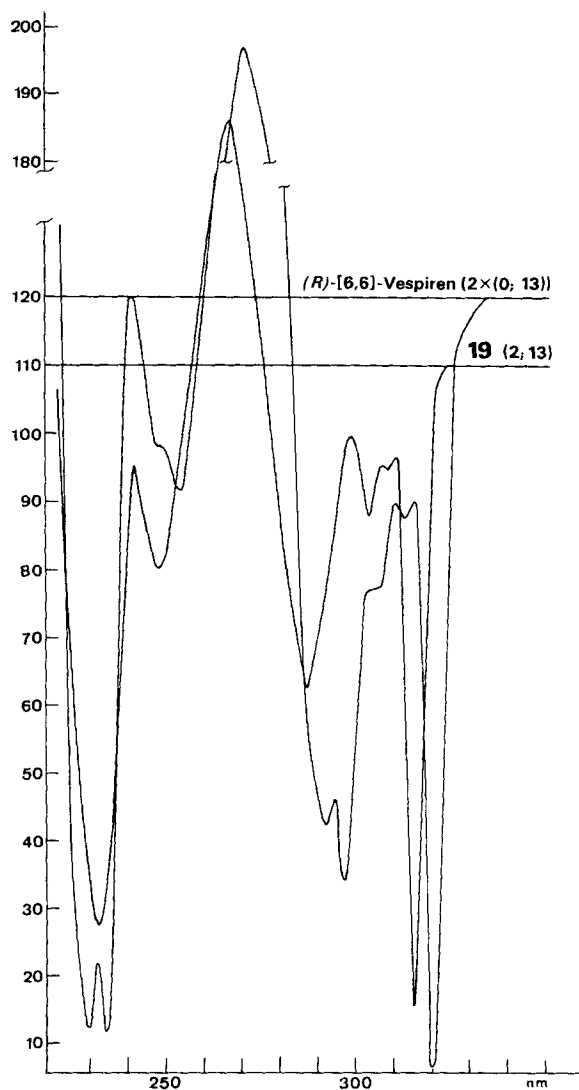


Fig. 1. CD.-Spektren von (S) -2,2'-(2,5-Dioxahexano)-9,9'-spirobifluoren (**19**) in Acetonitril und (R) -[6,6]-Vespirenen in Isooctan [29]

Es folgt daraus, dass alle aus (+)-7 erhaltenen 2,2'-Polyoxaalkano-9,9'-spirobifluorene **15-17**, **19** und **21** sowie die 2,2':2',2'-Bis(polyoxapolymethylen)di-(9,9'-spirobifluorene) **20**, **22**, **25** die (*R*)-Konfiguration besitzen. Diese Konfigurationszuteilung wurde durch den Vergleich der CD.-Spektren von (*S*)-2,2'-(2,5-Dioxahecano)-9,9'-spirobifluoren (**19**) und (*R*)-[6.6]-Vespiren [11] bestätigt (Fig. 1). Beide CD.-Spektren sind sehr ähnlich und weisen im Bereich zwischen 200 und 300 nm zwei analoge Couplette auf, die bei den Vespirenen zur Ableitung

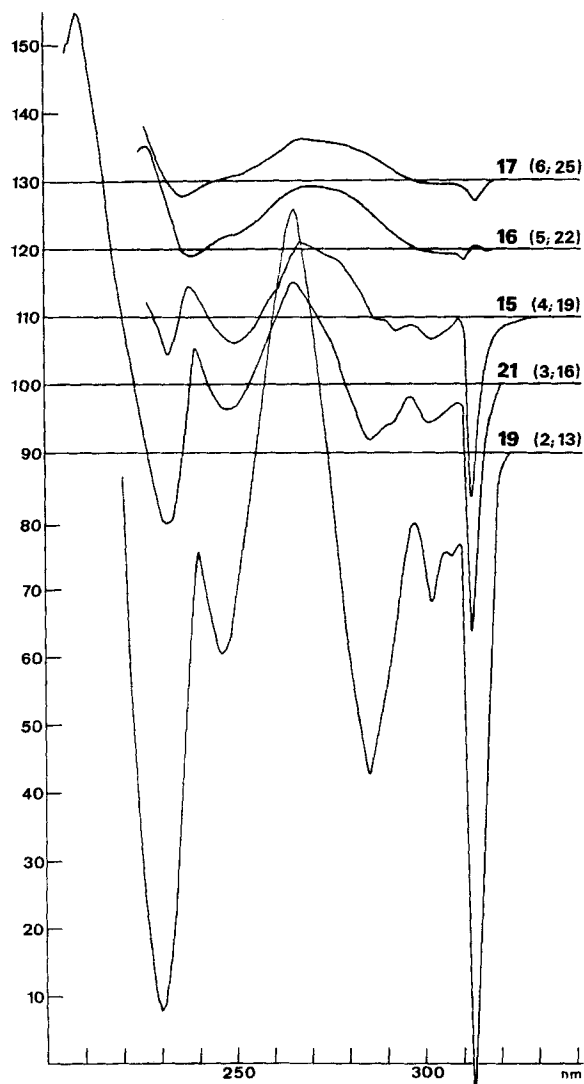


Fig. 2. CD.-Spektren in Acetonitril von (*S*)-**19** (2; 13), (*S*)-**21** (3; 16), (*S*)-**15** (4; 19), (*S*)-**16** (5; 22) und (*S*)-**17** (6; 25). Die erste Zahl in Klammern gibt die Zahl der O-Atome in der Polyoxabrücke an, die zweite die Gliederzahl des grossen Ringes; die Null-Linien der $\Delta\epsilon$ -Skala der einzelnen Spektren sind um 10 Einheiten verschoben

der absoluten Konfiguration aufgrund des Exciton-Modells dienen. Die beiden Verbindungen haben demnach «analoge» Konfigurationen, obwohl sie durch verschiedene Deskriptoren spezifiziert sind. Wie in manchen anderen Fällen werden die Deskriptoren *R* und *S* auch in diesem Fall durch das *Cahn-Ingold-Prelog* (CIP)-System rein formell ohne Rücksicht auf genetische oder andere Zusammenhänge zugeordnet. Die analoge inhärente Chiralität der beiden Verbindungen in *Figur 1*, deren Konfiguration mit verschiedenen Deskriptoren spezifiziert ist, kommt klarer zum Ausdruck, wenn sie durch das Vorzeichen des scharfen diedrischen Winkels der Fluoren-Chromophoren spezifiziert wird. Wie aus *Schema 2* zu ersehen ist, besitzen die $(-)-(R)$ -Vespirene und der $(+)-(R)$ -Polyäther **19** scharfe diedrische Winkel mit verschiedenen Vorzeichen, die $(-)-(R)$ -Vespirene und der $(-)-(S)$ -Polyäther **19** mit einer «analogen» Konfiguration weisen somit den gleichen positiven diedrischen Winkel (*P*) auf. Damit die Couplette, wie sie in CD-Spektren der Vespirene und der Verbindung **19** vorkommen, entstehen können, müssen aufgrund des Exciton-Modells die beiden Fluoren-Chromophoren in 9,9'-Spirobifluoren-Derivaten windschief zueinander stehen. Die windschiefe Lage der Fluoren-Gerüste in [6. 6]- und [7. 7]-Vespirenen wurde von *Mills & Beddoes* [30] durch die Röntgenstrukturbestimmung bewiesen. Der dihedrale Winkel zwischen den beiden praktisch planaren aromatischen Gerüsten beträgt 63 bzw. 74°. Diese Anordnung wird durch Überbrückung mit relativ kurzen Atomketten erzwungen. Es ist zu erwarten, dass bei längeren Brückenketten, welche es den Fluoren-Chromophoren ermöglichen, senkrecht zueinander zu stehen, die Couplette verschwinden. Der Vergleich der CD-Spektren (*Fig. 2*) der Verbindungen **15-17**, **19** und **21**, welche alle das praktisch gleiche UV.-Absorptionsspektrum besitzen, bestätigt diese Voraussage. Im CD-Spektrum des Polyäthers **19** mit einem 13gliedrigen Ring sind die Couplette, ebenso wie in denjenigen der Vespirene mit 13- und 15gliedrigen Ringen, voll ausgebildet. In den CD-Spektren der Polyäther **21** und **15** mit einem 16- bzw. 19gliedrigen Ring sind sie noch deutlich, während sie in den Spektren der Polyäther **16** und **17** fehlen.

Die Verbindungen **20**, **22** und **25** mit zwei in 2,2- und 2',2'-Stellung durch Polyäther-Ketten verknüpften 9,9'-Spirobifluoren-Chromophoren weisen in ihren UV.-Spektren die praktisch gleichen Absorptionsmaxima wie diejenigen mit einem Chromophor auf, nur sind ihre molaren Extinktionskoeffizienten zweimal so gross. Ihr Circular dichroismus ist dagegen, wie die CD-Spektren der (*S,S*)-Enantiomeren der Verbindungen **20**, **22** und **25** (*Fig. 3*) zeigen, ganz wesentlich verschieden, weil sich die zwei chiralen Chromophoren in diesen Verbindungen zueinander in einer besonderen, fixierten Lage befinden.

Eine weitere Bestätigung aller dieser Konfigurationszuordnungen wurde auf röntgenographischem Wege durch *Mills & Hunt* erbracht [30]. Sie haben die absolute Konfiguration des 2,2'-Bis-(brommethyl)-9,9'-spirobifluorens (**13**) nach der Methode von *Bijvoet et al.* [31] bestimmt und gefunden, dass sie mit der durch Verknüpfung mit Vespirenen und aus chiroptischen Eigenschaften abgeleiteten Konfiguration übereinstimmt. Als 1972 *Tanaka et al.* [32-35] fanden, dass in einem von ihnen untersuchten Fall die nach beiden Methoden ermittelten absoluten Konfigurationen nicht übereinstimmten, nahmen sie an, dass die nach *Bijvoet* bestimmten absoluten Konfigurationen umgekehrt werden müssen, was einiges

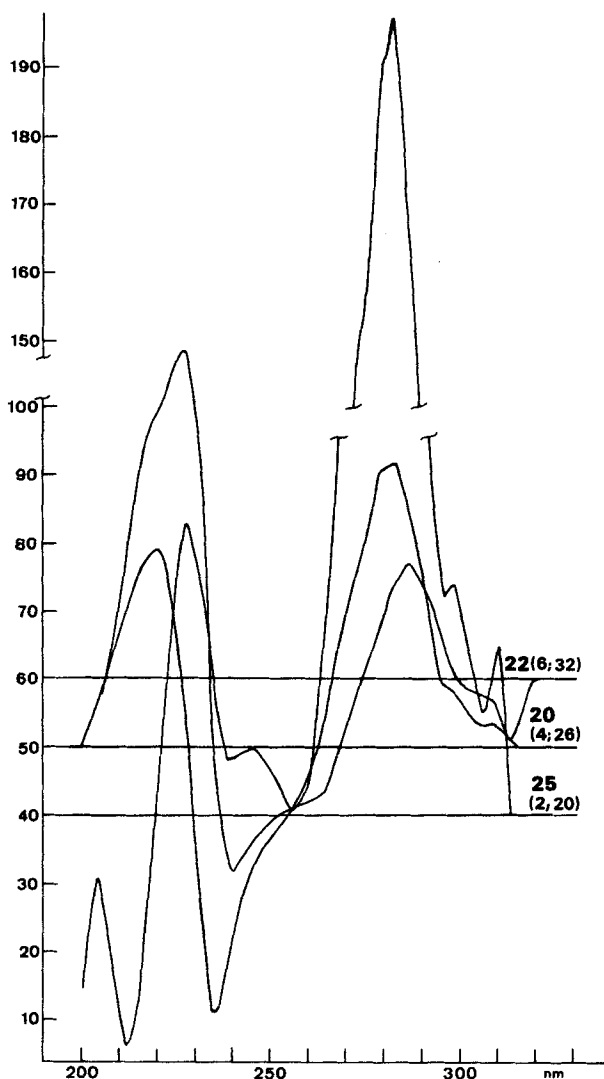


Fig. 3. CD.-Spektren in Acetonitril von (S)-25 (2; 20), (S)-20 (4; 26) und (S)-22 (6; 32) (vgl. Legende zur Fig. 1)

Aufsehen erregt hat. Der Widerspruch wurde inzwischen auf eine falsche Anwendung des Exciton-Modells bei der Interpretation der chiroptischen Eigenschaften zurückgeführt [36] [37]. Es ist erfreulich, einen weiteren Fall zu haben, bei welchem die beiden Methoden übereinstimmende Ergebnisse liefern.

Experimenteller Teil

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 Merck (Korngrösse 0,05–2 mm) verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie (DC.) wurden Merck-DC.-Fertigplatten Kieselgel F₂₅₄ benützt.

Der Nachweis der Substanzflecken erfolgte entweder unter UV.-Licht oder durch Besprühen mit konzentrierter Schwefelsäure und anschliessendem Erhitzen auf 120°. Die Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren auf einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Massenspektren (MS.) wurden auf den Spektrographen *Hitachi-Perkin-Elmer* RMU-6A, RMU-6M und RMU-6D aufgenommen. Die IR.-Spektren wurden als KBr-Pille (1 mg Substanz auf 300 mg KBr) oder im angegebenen Lösungsmittel mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrophotometer (Modell 257) aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in CDCl_3 (Ausnahmen sind im Text erwähnt) mit einem *Varian*-Gerät HA-100 oder XL-100 gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm bezüglich Tetramethylsilan (= 0 ppm) als internem Standard angegeben. UV.-Spektren wurden mit *Perkin-Elmer*-Geräten aufgenommen: λ_{max} -Werte sind in nm und ($\log \epsilon$)-Werte in Klammern angegeben. Circular-dichroismus-Spektren (CD.) wurden mit einem *Jobin-Yvon*-Dichrographe-III-(*Roussel-Jouan* (Paris))-Gerät gemessen: λ_{max} -Werte sind in nm und $\Delta \epsilon$ -Werten in Klammern angegeben.

Spirobifluoren-Derivate. - Das als Ausgangsverbindung für alle Vertreter dieser Reihe dienende 2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren (**2**) wurde nach *Haas & Prelog* [11] hergestellt. Als Nebenprodukte wurden dabei durch Chromatographie an Kieselgel 60 (*Merck*) mit Methylenchlorid das schon beschriebene 2-Acetyl-9,9'-spirobifluoren sowie **3** und **4** isoliert. 2,2',7-Triacetyl-9,9'-spirobifluoren (**3**). kristallisierte aus Essigester/Hexan, Smp. 258–260°. - IR. (KBr): u.a. 1680, 1605, 1410, 1360, 1289, 1247, 1007. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,50 (s, 3 CH_3); 6,64–8,12 (13 arom. H). - MS.: 442 (M^+).

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (442,52) Ber. C 84,14 H 5,01% Gef. C 83,93 H 5,11%

2,2',7,7'-Tetraacetyl-9,9'-spirobifluoren (**4**) kristallisierte aus Essigester/Hexan, Smp. > 300°. - IR. (KBr): u.a. 1680, 1603, 1427, 1410, 1358, 1281, 1242, 1007. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,50 (s, 4 CH_3); 7,24–7,34 (4 arom. H); 7,90–8,12 (8 arom. H). - MS.: 484 (M^+).

$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (484,56) Ber. C 81,80 H 4,99% Gef. C 81,35 H 5,08%

Herstellung von 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (**5**) [11]. Zu einer Lösung von 6,0 g Natriumhydroxid in 30 ml Wasser wurden bei 0° unter Rühren zuerst 7,2 g Brom und dann eine Lösung von 3,00 g **2** in wenig Dioxan getropft. Nach weiterem Istdg. Rühren bei RT. wurde die klare gelbe Lösung mit 1 g Natriumhydrogensulfid in 20 ml Wasser versetzt. Der nach Ansäuern mit konz. Salzsäure ausgefallene Niederschlag wurde mit wenig Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert: wasserklare Prismen, Smp. 352°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (404,43) Ber. C 80,19 H 3,99% Gef. C 79,85 H 4,14%

Herstellung von 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure-dimethylester (**6**). Eine Lösung von 4,5 g **5** in 1500 ml Methanol wurde portionsweise mit einem kleinen Überschuss einer ätherischen Diazomethan-Lösung verestert. Nach 1 Std. wurde das Gemisch eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 4,6 g **6** mit Smp. 217–219°. - IR. (KBr): u.a. 1725, 1710, 1612, 1435, 1287, 1264, 1238, 1098. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 3,79 (s, 2 CH_3O); 6,66–8,16 (14 arom. H). - MS.: 432 (M^+).

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (432,48) Ber. C 80,54 H 4,66% Gef. C 80,29 H 4,80%

Herstellung von ($\pm$)-9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dimethanol (($\pm$)-7). - a) Bei RT. wurden 10 g einer 70proz. Lösung von Natrium-dihydro-bis(2-methoxyäthoxy)aluminat (*Fluka*) in Benzol langsam zu einer Suspension von 2,0 g **5** in 20 ml Benzol getropft. Nach 2 Std. Kochen unter Rückfluss, wobei sich **5** auflöste, wurde das überschüssige Reduktionsmittel bei 10° mit Wasser zersetzt, das Gemisch mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene und über Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase wurde eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert: 1,57 g **7**, Smp. 254–255°.

b) Eine Lösung von 4,41 g **6** in 100 ml abs. Tetrahydrofuran wurde unter Rühren langsam zu 1,5 g Lithiumaluminiumhydrid in 130 ml abs. Tetrahydrofuran getropft und dann 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wurde bei 0° unter Rühren tropfenweise mit Wasser zersetzt, das Gemisch durch eine Glasfilternutsche mit *Celite* abgenutscht, das Filtrat eingengt und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach dem Einengen der mit Wasser gewaschenen und mit

Calciumchlorid getrockneten organischen Phase kristallisierten 2,91 g und aus der Mutterlauge noch weitere 0,56 g 7, das aus Benzol umkristallisiert wurde, Smp. 255°. - IR. (KBr): u.a. 3400, 1612, 1465, 1451, 1031. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,99 (s, 2 HO); 4,30 (s, 2 CH_2O); 6,56-7,82 (14 arom. H). - MS.: 376 (M^+).

Veresterung von ($\pm$)-7 mit (-)-Camphansäure und Trennung der diastereomeren Ester 8. Zu einer Lösung von 14,0 g ($\pm$)-7 in 40 ml Pyridin wurden unter Kühlung mit Wasser 19 g (-)-Camphansäurechlorid (*Fluka*), $[\alpha]_D^{25} = -18,2^\circ$ ($c=2$, CCl_4), in 40 ml Pyridin gegeben. Nach 15 Std. Stehen bei RT. wurde mit 200 ml Wasser versetzt und mit Benzol extrahiert. Die organische Phase wurde mit 1N H_2SO_4 , Wasser, 1N NaHCO_3 und mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der gelbliche ölige Rückstand wurde in wenig Methylenchlorid gelöst, mit 4-5facher Menge Äther versetzt und ca. 15 Std. bei RT. kristallisieren gelassen. Die mit Äther auf der Nutsche gewaschenen Kristalle des (-)-Esters wurden auf gleiche Art durch Lösen in Methylenchlorid und Versetzen mit Äther umkristallisiert. Zum Rückstand nach dem Eindampfen der vereinigten Mutterlaugen wurde ein gleiches Volumen Hexan und unter Erwärmen im Wasserbad soviel Aceton gegeben, dass eine homogene Lösung entstand. Nach kurzem Aufkochen im Wasserbad und ca. 5 Std. Stehen bei RT. wurden die ausgeschiedenen Kristalle des angereicherten (+)-Esters abgutscht, mit Hexan/Aceton nachgewaschen und aus Hexan/Aceton umkristallisiert. Nach 4-6 Umkristallisationen der beiden angereicherten Ester bis zum konstanten Smp. und zur konstanten optischen Drehung wurden 8,15 g reines (-)- und 8,10 g reines (+)-8 erhalten.

(-)-Ester 8: farblose Nadeln, Smp. 187-189°, $[\alpha]_D^{25} = -59,8^\circ$ ($c=1$, Aceton). - IR. (KBr): u.a. 1782, 1748, 1721, 1312, 1273, 1100, 1061, 997. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,70 (s, 2 CH_3); 0,84 (s, 2 CH_3); 1,07 (s, 2 CH_3); 1,42-2,48 (m, 4 CH_2); 5,12 (s, 2 CH_2O); 6,60-7,94 (14 arom. H). - MS.: 736 (M^+).

(+)-Ester 8: farbloses Pulver, Smp. 224-226°, $[\alpha]_D^{25} = +38,4^\circ$ ($c=1$, Aceton). - IR. (KBr): u.a. 1785, 1742, 1307, 1264, 1103, 1062, 1005. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,69 (s, 2 CH_3); 0,85 (s, 2 CH_3); 1,07 (s, 2 CH_3); 1,40-2,48 (m, 4 CH_2); 5,13 (s, 2 CH_2O); 6,62-7,90 (14 arom. H). - MS.: 736 (M^+).

$\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{O}_8$ (736,87) Ber. C 76,61 H 6,02% Gef. C 76,71 H 6,01%

Durch Wiederholung des gleichen Verfahrens mit der (+)-Camphansäure [18] wurde der (-)-Ester dieser Säure erhalten: farbloses Pulver, Smp. 223-226°, $[\alpha]_D^{25} = -38,5^\circ$ ($c=1$, Aceton). - IR. (KBr): u.a. 1785, 1742, 1307, 1264, 1103, 1062, 1005. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,69 (s, 2 CH_3); 0,85 (s, 2 CH_3); 1,07 (s, 2 CH_3); 1,40-2,48 (m, 4 CH_2); 5,13 (s, 2 CH_2O); 6,62-7,90 (14 arom. H).

$\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{O}_8$ (736,87) Ber. C 76,61 H 6,02% Gef. C 76,42 H 6,11%

Herstellung von (+)-(R)-9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dimethanol ((+)-7). Eine Suspension von 12,8 g (+)-Ester 8, $[\alpha]_D^{25} = +38,4^\circ$ ($c=1$, Aceton), in 160 ml Äthanol/20proz. KOH-Lösung 5:3 wurde ca. 10 Min. im Wasserbad erwärmt, wobei eine klare Lösung entstand. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit Benzol extrahiert, die organische Phase mit Wasser, 1N HCl und wieder mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt, bis die Kristallisation begann. Das Produkt kristallisierte mit 1 mol Benzol in farblosen Nadeln, Smp. 218-219°, $[\alpha]_D^{25} = +35,9^\circ$ ($c=1$, Feinsprit). - IR. (KBr): u.a. 3330, 1453, 1420, 1038, 1007. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,99 (s, 2 HO); 4,30 (s, 2 CH_2O); 6,50-7,84 (20 H, 14 arom. H und Benzol). - MS.: 376 (M^+).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (454,57) Ber. C 87,19 H 5,77% Gef. C 87,24 H 5,84%

Herstellung von (-)-(S)-9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dimethanol ((-)-7). Auf gleiche Weise wie (+)-7 wurde ausgehend von (-)-8, $[\alpha]_D^{25} = -59,8^\circ$ ($c=1$, Aceton), (-)-7 hergestellt. Es kristallisierte mit 1 mol Benzol in farblosen Nadeln, Smp. 218°, $[\alpha]_D^{25} = -35,9^\circ$ ($c=1$, Feinsprit). - IR. (KBr): u.a. 3330, 1453, 1420, 1038, 1007. - MS.: 376 (M^+).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (454,57) Ber. C 87,19 H 5,77% Gef. C 87,13 H 5,98%

Herstellung von ($\pm$)-2,2'-Bis(brommethyl)-9,9'-spirobifluoren (($\pm$)-13). Zu einer Lösung von 13,5 g ($\pm$)-7 in 400 ml Benzol wurden 91,5 g einer 33proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig getropft und das Gemisch darauf 7 Std. unter Rückfluss gekocht. Danach wurde mit 200 ml Wasser versetzt und die mit Wasser gewaschene und über Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase eingedampft. Die

Chromatographie an Kieselgel mit Benzol lieferte 11,7 g farblose Plättchen, Smp. 175–177°. - IR. (KBr): u.a. 1454, 1420, 1240, 1213, 1007, 424. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 4,36 (s, 2 CH_2Br); 6,61–7,88 (14 arom. H). - MS.: 502 (M^+).

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ (502,27) Ber. C 64,56 H 3,61 Br 31,82% Gef. C 64,36 H 3,74 Br 31,92%

Herstellung von (+)-(R)-2,2'-Bis(bromomethyl)-9,9'-spirobifluoren ((+)-13). Ein Gemisch von 1,0 g (+)-7, $[\alpha]_D^{25} = +35,9^\circ$ ($c = 1$, Feinsprit), und 25 ml einer 33proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig wurde im Wasserbad bis zur Lösung erwärmt. Nach 15 Std. Stehen bei RT. wurde das Gemisch zwischen Benzol und Wasser verteilt, die mit Wasser gewaschene organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach dem Animpfen kristallisierten aus Hexan/Benzol 1,15 g farblose Nadelchen, Smp. 137–138°, $[\alpha]_D^{25} = +85,2^\circ$ ($c = 1$, Aceton). - IR. (KBr): u.a. 1452, 1421, 1245, 1219, 1008, 435. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 4,36 (s, 2 CH_2Br); 6,60–7,90 (14 arom. H). - MS.: 502 (M^+).

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ (502,27) Ber. C 64,56 H 3,61 Br 31,82% Gef. C 64,65 H 3,68 Br 31,67%

Herstellung von (-)-(S)-2,2'-Bis(bromomethyl)-9,9'-spirobifluoren ((-)-13). Auf gleiche Art wie (+)-13 wurde ausgehend von (-)-7 das Dibromid (-)-13 hergestellt, Smp. 136–138°, $[\alpha]_D^{25} = -86,5^\circ$ ($c = 1$, Aceton). - IR. (KBr): u.a. 1452, 1421, 1245, 1219, 1008, 435. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 4,36 (s, 2 CH_2Br); 6,60–7,90 (14 arom. H). - MS.: 502 (M^+).

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ (502,27) Ber. C 64,56 H 3,61 Br 31,82% Gef. C 64,64 H 3,72 Br 31,66%

Herstellung von 2,2'-Dimethyl-9,9'-spirobifluoren (14). Eine Lösung von 4,57 g 13 in 30 ml abs. Tetrahydrofuran wurde unter Rühren langsam zu 1,4 g Lithiumaluminiumhydrid in 70 ml abs. Tetrahydrofuran getropft und das Gemisch darauf 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wurde bei ca. $+5^\circ$ unter Rühren tropfenweise mit Wasser zersetzt, die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete organische Phase eingedampft und der Rückstand aus Essigester/Hexan umkristallisiert: 2,98 g farblose Kristalle, Smp. 182–184°. - IR. (KBr): u.a. 2918, 1462, 1451, 1267, 820. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,22 (s, 2 CH_3); 6,52–7,87 (14 arom. H). - MS.: 344 (M^+).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}$ (344,46) Ber. C 94,15 H 5,85% Gef. C 94,05 H 5,87%

*Herstellung von ($\pm$)-2,2'-Bis(*t*-butoxymethyl)-9,9'-spirobifluoren (18).* Zu einer siedenden Lösung von 100 mg ($\pm$)-13 in 150 ml Benzol wurde eine Suspension von 67 mg Kalium-*t*-butoxid und 45 mg «Triäthylenglycol» (Fluka) in 100 ml Benzol getropft und das Gemisch weitere 43 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde zwischen Wasser und Benzol verteilt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet, eingedampft und an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Es wurden 12,4 mg 18 mit Smp. 155–157° erhalten. - IR. (KBr): u.a. 2972, 2938, 1466, 1452, 1197, 1074, 1007, 758, 738. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,21 (s, 6 CH_3); 4,28 (s, 2 CH_2O); 6,60–7,88 (14 arom. H). - MS.: 488 (M^+).

$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (488,67) Ber. C 86,02 H 7,43% Gef. C 85,81 H 7,65%

Herstellung von ($\pm$)-2,2'-(2,5,8,11-Tetraoxadodecano)-9,9'-spirobifluoren (($\pm$)-15). Zu einer kochenden Suspension von 1,70 g ($\pm$)-13 und 3 g Kaliumjodid in 1200 ml Benzol wurde innerhalb 5 Std. eine Suspension von 2,28 g Kalium-*t*-butoxid und 1,02 g «Triäthylenglycol» (Fluka) in 500 ml Benzol getropft und das Gemisch über Nacht unter Rückfluss gekocht. Die eingeeengte, mit Wasser gewaschene und über Magnesiumsulfat getrocknete benzolische Lösung wurde eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Essigester chromatographiert. Nach der Kristallisation aus Methylenchlorid/Äther wurden 814 mg farbloses ($\pm$)-15 mit Smp. 149–151° erhalten. - IR. (KBr): u.a. 2868, 1466, 1453, 1358, 1113, 1100, 1036, 1029, 1007. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 3,30–3,60 (m, 6 CH_2O); 4,24–4,48 (m, 2 CH_2 -C(arom.)); 6,61–7,90 (14 arom. H). - MS.: 490 (M^+).

$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (490,60) Ber. C 80,79 H 6,16% Gef. C 80,63 H 6,25%

Auf analoge Art, ausgehend von (+)-(R)- bzw. (-)-(S)-13 wurden die optisch aktiven Verbindungen (-)-(R)- und (+)-(S)-2,2'-(2,5,8,11-Tetraoxadodecano)-9,9'-spirobifluoren ((-)-15 bzw. (+)-15) erhalten, die jedoch im Gegensatz zum racemischen Gemisch nicht kristallisiert werden konnten.

(-)-**15**: $[\alpha]_D^{25} = -78,5^\circ$ ($c = 1$, Chloroform). - UV. (Acetonitril): 310 (4,35), 297,5 (4,21), 277 (4,51), 267 (4,50). - CD. (Acetonitril): 231,5 (5,1), 237,5 (-3,4), 249,5 (3,8), 266 (-9,6), 291,5 (1,9), 300 (2,9), 305 (2,5), 311,5 (22,8).

(+)-**15**: $[\alpha]_D^{25} = +80^\circ$ ($c = 1$, Chloroform). - CD. (Acetonitril): 230,5 (-5,4), 236,5 (4,6), 248,5 (-3,9), 265,5 (10,9), 290,5 (-2,3), 300 (-3,2), 305 (-2,6), 311 (-26,7).

Herstellung von $(\pm)$ -2,2'-(2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano)-9,9'-spirobifluoren (($\pm$)-**16**). Zu einer siedenden Suspension von 2,18 g ($\pm$)-**13** und 150 mg Kaliumjodid in 150 ml Benzol wurde innerhalb 3 Std. eine Suspension von 930 mg «Tetraäthylenglycol» (Fluka) und 2,5 g Kalium-*t*-butoxid in 150 ml Benzol getropft und darauf 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Das abgekühlte Gemisch wurde mit Wasser, 0,5N HCl und wieder mit Wasser gewaschen, die benzolische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Essigester (Rf 0,39) und Kristallisation aus Methylenchlorid/Äther wurden 625 mg ($\pm$)-**16** erhalten, Smp. 137-138°. - IR. (KBr): u.a. 2900, 2800, 1465, 1358, 1142, 1113, 1101, 1007. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 3,32-3,63 (m , 8 CH_2O); 4,22-4,58 (m , 2 $\text{CH}_2\text{-C(arom.)}$); 6,65-7,88 (14 arom. H). - MS.: 534 (M^+).

$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{O}_5$ (534,66) Ber. C 78,63 H 6,41% Gef. C 78,44 H 6,48%

Auf gleiche Weise, ausgehend von (+)-(R)- bzw. (-)-(S)-**13** wurden die optisch aktiven Verbindungen (-)-(R)- und (+)-(S)-2,2'-(2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano)-9,9'-spirobifluoren ((-)-**16** bzw. (+)-**16**) erhalten und umkristallisiert.

(-)-**16**: Smp. 125-126°, $[\alpha]_D^{25} = -71,8^\circ$ ($c = 1$, Chloroform). - UV. (Acetonitril): 310 (4,35), 298 (4,17), 276,5 (4,51), 267 (4,52), 221 (4,85), 211 (4,80). - CD. (Acetonitril): 224 (-14,9), 237 (1,6), 266,5 (-9,5), 309 (1,2), 311,5 (-0,6), 314,5 (0,4).

(+)-**16**: Smp. 125-126°, $[\alpha]_D^{25} = +71,2^\circ$ ($c = 1$, Chloroform). - IR. (KBr): u.a. 2875, 1465, 1342, 1139, 1106, 1091, 1030, 1007. - CD. (Acetonitril): 225 (15,6), 237 (-1,8), 266 (9,3), 309 (-1,5), 311,5 (0,4), 315 (-0,4).

Herstellung von 3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diol (= «Pentaäthylenglycol»). Unter Kühlung wurden 100 g Äthylenglycol (Fluka) portionenweise mit 15,6 g 55-60proz. Natriumhydrid-Dispersion in Paraffinöl (Fluka) versetzt. Dazu wurden bei 110° während 3 Std. 10 g und nach 24 Std. Rühren bei 110° weitere 10 g 1,2-Bis(2-chloräthoxy)äthan (Fluka) getropft. Nach weiteren 24 Std. Rühren bei 110° wurde mit Eiswasser abgekühlt, mit konz. Salzsäure angesäuert und soweit wie möglich i.R.V. (Badtemp. 120°) eingengt. Der Eindampfrückstand wurde mit 200 ml Äthanol/Äther 1:1 versetzt, wobei NaCl ausfiel. Nach dem Abnutschen wurde i.R.V. eingedampft und der Rückstand bei 0,1 Torr destilliert. Die Fraktion, die bei 165-200° als gelbliche, zähe Flüssigkeit destillierte, wurde zwischen Äther und Wasser verteilt. Die mit Äther gewaschene wässrige Phase wurde i.R.V. eingedampft und der Rückstand i.HV. destilliert: 14,2 g farbloses Öl, Sdp. 175-183°/0,15 Torr, das im GC. und MS. auf Reinheit geprüft wurde.

Herstellung von $(\pm)$ -2,2'-(2,5,8,11,14,17-Hexaoxaoctadecano)-9,9'-spirobifluoren (($\pm$)-**17**). Zu einer kochenden Suspension von 800 mg ($\pm$)-**13** und 1,5 g Kaliumjodid in 200 ml Benzol wurde während 2,5 Std. eine Suspension von 758 mg «Pentaäthylenglycol» und 1,07 g Kalium-*t*-butoxid in 200 ml Benzol getropft und darauf 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Die eingengte, mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete benzolische Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Benzol/Essigester 3:2 an Kieselgel chromatographiert und das Produkt aus Methylenchlorid/Äther auskristallisiert. 281 mg ($\pm$)-**17**, Smp. 131-133°. - IR. (KBr): u.a. 2867, 1465, 1452, 1353, 1146, 1108, 1007. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 3,38-3,66 (m , 10 CH_2O); 4,26-4,57 (m , 2 $\text{CH}_2\text{-C(arom.)}$); 6,62-7,88 (14 arom. H). - MS.: 578 (M^+).

$\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{O}_6$ (578,71) Ber. C 76,79 H 6,62% Gef. C 76,61 H 6,67%

Auf analoge Art wurden ausgehend von (+)-(R)- bzw. (-)-(S)-**13** die enantiomeren (-)-(R)- und (+)-(S)-2,2'-(2,5,8,11,14,17-Hexaoxaoctadecano)-9,9'-spirobifluoren ((-)-**17** bzw. (+)-**17**) hergestellt. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Essigester (Rf 0,23) und Kristallisation aus Methylenchlorid/Äther wurden die kristallinen Verbindungen erhalten.

(-)-**17**: Smp. 143-144°, $[\alpha]_D^{25} = -58,1^\circ$ ($c = 1$, Chloroform). - UV. (Acetonitril): 310,5 (4,34), 298,5 (4,18), 276 (4,51), 268 (4,52). - CD. (Acetonitril): 235,5 (2,6), 267,5 (-6,0), 312,5 (2,6). - IR. (KBr): u.a. 2865, 1462, 1450, 1351, 1143, 1105. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 3,38-3,66 (m , 10 CH_2O); 4,26-4,57 (m , 2 $\text{CH}_2\text{-C(arom.)}$); 6,62-7,88 (14 arom. H).

(+)-17: Smp. 144–145°, $[\alpha]_D^{25} = +59,5^\circ$ ($c = 1$, Chloroform). – CD. (Acetonitril): 235 (–2,5), 267 (6,1), 312,5 (–3,0).

$C_{37}H_{38}O_6$ (578,71) Ber. C 76,79 H 6,62% Gef. C 76,50 H 6,72%

Herstellung von (±)-2,2'-Bis(2,5,8-trioxanonyl)-9,9'-spirobifluoren ((±)-26). Ein Gemisch von 203,9 mg (±)-13, 40 mg Kaliumjodid, 2 ml «Diäthylenglycol-monomethyläther» (Fluka), 308 mg Kalium-*t*-butoxid und 6 ml Toluol wurde 15 Min. im Wasserbad erwärmt. Das abgekühlte, mit 2N HCl angesäuerte Gemisch wurde zwischen Benzol und Wasser verteilt. Die mit Wasser gewaschene und über Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase wurde eingedampft und an Kieselgel mit Essigester (Rf 0,47) chromatographiert: 198 mg farbloses Öl, das nicht kristallisierte. – IR. (CCl_4): u.a. 2873, 1135, 1104, 1003. – 1H -NMR. ($CDCl_3$): 3,36 (s, 2 CH_3O); 3,40–3,65 (m, 8 CH_2O); 4,42 (s, 2 CH_2-C (arom.)); 6,60–7,88 (14 arom. H). – MS.: 580 (M^+).

$C_{37}H_{40}O_6$ (580,73) Ber. C 76,52 H 6,94% Gef. C 76,26 H 6,92%

Ausgehend vom (+)-(R)- bzw. (–)-(S)-13 wurden auf analoge Weise die Enantiomeren hergestellt. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Essigester wurden dieselben als farblose Öle mit $[\alpha]_D^{25} = +31,6^\circ$ ($c = 1,4$, Chloroform) bzw. $[\alpha]_D^{25} = -29,3^\circ$ ($c = 1$, Chloroform) erhalten.

Herstellung von (±)-2'-Hydroxymethyl-9,9'-spirobifluoren-2-carbaldehyd ((±)-9) und 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbaldehyd ((±)-10). Eine Lösung von 380 mg (±)-7 in 15 ml Toluol wurde mit 5 g Chrom(VI)oxid auf Graphit (Seloxcette, Alfa Inorganics) [19] versetzt und 48 Std. unter Stickstoff unter Rückfluss gekocht. Dann wurde durch eine Glasfilternutsche abgenutscht und das Filtrat eingedampft. Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform und Kristallisation aus Methylenchlorid/Äther lieferte 152 mg (±)-10 und 204 mg (±)-9 mit Smp. 262–263°.

(±)-9. – IR. ($CHCl_3$): u.a. 3607, 2880, 2830, 2730, 1692, 1604, 1420, 1188, 1002, 830. – 1H -NMR. ($DMSO-d_6$): 4,39 (d, $J = 6$, CH_2O); 5,08 (t, $J = 6$, HO); 6,57–8,30 (14 arom. H); 9,82 (s, CHO). – MS.: 374 (M^+).

$C_{27}H_{18}O_2$ (374,44) Ber. C 86,61 H 4,85% Gef. C 86,45 H 4,90%

(±)-10: Smp. > 300°. – IR. (KBr): u.a. 2820, 2720, 1692, 1601, 1580, 1570, 1421, 1197, 1004, 835. – 1H -NMR. ($CDCl_3$): 6,70–8,05 (14 arom. H); 9,80 (s, 2 CHO). – MS.: 372 (M^+).

$C_{27}H_{16}O_2$ (372,43) Ber. C 87,08 H 4,33% Gef. C 86,97 H 4,42%

Herstellung von (+)-(R)-9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbaldehyd ((+)-10). Eine Lösung von 30 mg (+)-7 in 0,5 ml Aceton (Fluka) wurde mit Jones-Reagens [20] titriert. Nach 10 Min. Rühren bei RT. wurde zwischen Wasser und Essigester verteilt. Die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete organische Phase wurde eingedampft und der Rückstand aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert: 27 mg (+)-10, Smp. > 300°. Zur Analyse wurde i.H.V. bei 210° sublimiert, $[\alpha]_D^{25} = +105,1^\circ$ ($c = 0,981$, Aceton). – IR. (KBr): u.a. 3040, 2820, 2720, 1695, 1602, 1582, 1571, 1451, 1425, 1199, 1008, 840, 837. – 1H -NMR. ($CDCl_3$): 6,68–8,05 (14 arom. H); 9,76 (s, 2 CHO). – MS.: 372 (M^+).

$C_{27}H_{16}O_2$ (372,43) Ber. C 87,08 H 4,33% Gef. C 86,93 H 4,42%

Herstellung von Diessigsäure-[9,9'-spirobifluoren-2,2'-dimethyl]ester (11). Zu einer Lösung von 445 mg 7 in 5 ml Pyridin wurden 500 mg Essigsäureanhydrid in 3 ml Pyridin getropft. Nach 2,5 Std. Rühren bei 50–60° wurde abgekühlt, mit 1N HCl angesäuert und mit Methylenchlorid extrahiert. Die mit Wasser gewaschene und über Calciumchlorid getrocknete organische Phase wurde eingedampft und das Produkt aus Äther/Petroläther kristallisiert: 450 mg 11, Smp. 126–128°. – IR. (KBr): u.a. 1724, 1466, 1452, 1380, 1365, 1261, 1234, 1007. – 1H -NMR. ($CDCl_3$): 2,02 (s, 2 CH_3CO); 4,94 (s, 2 CH_2O); 6,62–7,90 (14 arom. H). – MS.: 460 (M^+).

$C_{31}H_{24}O_4$ (460,53) Ber. C 80,85 H 5,25% Gef. C 80,73 H 5,33%

2,2'-Bis(chlormethyl)-9,9'-spirobifluoren (12). Ein lebhafter Strom trockenen Chlorwasserstoffs wurde während 20 Min. durch eine Lösung von 200 mg 11, 60 mg Zinkchlorid und 60 mg Paraformaldehyd in 15 ml Eisessig geleitet und das Gemisch darauf 20 Min. im Wasserbad (80°) erwärmt. Danach wurde zwischen Benzol und Wasser verteilt und die organische Phase nach dem

Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat i.RV. eingedampft. Die Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Hexan 5:1 ergab 182 mg farbloses Öl, aus welchem durch Kristallisation aus Methylenchlorid/Petroläther 158 mg farblose Kristalle erhalten wurden, Smp. 157–158°. – IR. (CCl₄): u.a. 1465, 1454, 1300, 1267, 1006. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 4,44 (s, 2 CH₂Cl); 6,64–7,90 (14 arom. H). – MS.: 412/414 (M⁺).

C₂₇H₁₈Cl₂ (413,35) Ber. C 78,45 H 4,39 Cl 17,16% Gef. C 78,47 H 4,41 Cl 16,97%

Herstellung von Diessigsäure-[9,9'-spirobifluoren-2,2'-diyl]ester (30). Eine Lösung von 233 mg 2 in 4 ml Methylenchlorid wurde zu einer Lösung von 300 mg *m*-Chlorperbenzoesäure (ca. 80–85proz., Fluka) in 10 ml Methylenchlorid getropft. Das Gemisch wurde über Nacht stehengelassen, dann noch 8 Std. unter Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen zwischen Äther und eisgekühlter wässriger Natriumcarbonat-Lösung verteilt. Die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete organische Phase wurde eingedampft und der Rückstand aus Äther auskristallisiert: 202 mg, Smp. 135–137°. – IR. (KBr): u.a. 1767, 1755, 1450, 1369, 1205, 1192, 1007, 910. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 2,15 (s, 2 CH₃CO); 6,44–7,86 (14 arom. H). – MS.: 432 (M⁺).

C₂₉H₂₀O₄ (432,48) Ber. C 80,54 H 4,66% Gef. C 80,17 H 4,72%

Herstellung von 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-diol (31). Zu einer Lösung von 150 mg 30 in 10 ml Methanol wurde eine Lösung von 30 mg Natriumhydroxid in 1 ml Wasser getropft und darauf das Gemisch 10 Min. bei 50° gerührt. Nach dem Ansäuern mit 2N HCl und Extrahieren mit Äther wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus Äther/Petroläther kristallisierten 116 mg 31, Smp. 286–288°. – IR. (KBr): u.a. 3570, 3510, 1608, 1490, 1450, 1435, 1290, 1058, 602. – ¹H-NMR. (Aceton-d₆): 6,13–7,85 (14 arom. H); 8,15 (s, 2 HO, Signal verschwindet mit D₂O). – MS.: 348 (M⁺).

C₂₅H₁₆O₂ (348,40) Ber. C 86,18 H 4,63% Gef. C 86,16 H 4,73%

Herstellung von 2,2'-(1,4,7,10-Tetraoxadecano)-9,9'-spirobifluoren (27). Eine Lösung von 63,9 mg 1,8-Dichlor-3,6-dioxaoctan (Fluka) in 10 ml Butanol wurde zu einer kochenden Lösung von 113 mg 31, 32,4 mg Natriumhydroxid und 50 mg Natriumjodid in 40 ml Butanol getropft. Nach 48 Std. Kochen unter Rückfluss wurde das abgekühlte Gemisch mit 1N NaOH neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete organische Phase wurde eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Essigester 4:1 chromatographiert (Rf 0,48). Aus Benzol/Äther kristallisierten 57 mg 27, Smp. 212–214°. – IR. (KBr): u.a. 2920, 2870, 1610, 1490, 1465, 1451, 1311, 1267, 1109, 830. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 3,31 (s, 4 H); 3,58 (t, 4 H); 3,89–4,30 (m, 4 H); 6,38–7,80 (14 arom. H). – MS.: 462 (M⁺).

C₃₁H₂₆O₄ (462,55) Ber. C 80,50 H 5,67% Gef. C 80,40 H 5,74%

Herstellung von 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundecan. Zu einer kochenden Lösung von 54,6 g «Tetraäthylenglycol» (Fluka), 49,8 ml Pyridin und 200 ml Benzol wurden innerhalb 5 Std. 44,7 ml Thionylchlorid (Fluka) getropft. Das Gemisch wurde über Nacht unter Rückfluss gekocht, dann mit Eiswasser abgekühlt, mit 2,5N HCl angesäuert und mit Benzol extrahiert. Die mit Wasser gewaschene und über Calciumchlorid getrocknete organische Phase wurde i.RV. eingedampft und der rötliche Rückstand i. HV. destilliert: 58,9 g gelbliches Öl, Sdp. 80–85°/0,08 Torr.

Herstellung von 2,2'-(1,4,7,10,13-Pentaoxatridecano)-9,9'-spirobifluoren (28). Eine Lösung von 219 mg 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundecan in 20 ml Butanol wurde innerhalb von 10 Min. zu einer kochenden Lösung von 330 mg 31, 175 mg Natriumhydroxid und 100 mg Natriumjodid in 100 ml Butanol getropft und dann 26 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde eingedampft und zwischen 1N NaOH und Chloroform verteilt. Die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete organische Phase wurde eingedampft und an Kieselgel mit Benzol/Essigester 3:2 chromatographiert (Rf 0,41). Aus Benzol/Äther kristallisierten 134 mg 28, Smp. 195–197°. – IR. (KBr): u.a. 2860, 1615, 1605, 1490, 1451, 1286, 1127, 1050, 620. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 3,30–3,56 (m, 8 H); 3,58–3,78 (m, 4 H); 3,99–4,15 (m, 4 H); 6,28–7,78 (14 arom. H). – MS.: 506 (M⁺).

C₃₃H₃₀O₅ (506,60) Ber. C 78,24 H 5,97% Gef. C 78,08 H 6,03%

Herstellung von 1,14-Dichlor-3,6,9,12-tetraoxatetradecan. Eine kochende Lösung von 7,8 g «Pentaäthylenglycol» und 6,6 ml Pyridin in 150 ml Benzol wurde mit 5,9 ml Thionylchlorid tropfenweise versetzt, das Gemisch über Nacht unter Rückfluss gekocht, mit Eis abgekühlt und mit 2N HCl angesäuert. Die mit Wasser gewaschene und über Calciumchlorid getrocknete benzolische Lösung wurde i.R.V. eingedampft und der Rückstand i.HV. destilliert: 6,0 g gelbliches Öl, Sdp. 140–145°/0,17 Torr.

Herstellung von 2,2'-(1,4,7,10,13,16-Hexaoxahexadecano)-9,9'-spirobifluoren (29). Eine Lösung von 275 mg 1,14-Dichlor-3,6,9,12-tetraoxatetradecan in 30 ml Butanol wurde innerhalb 1 Std. zu einer kochenden Lösung von 348 mg **31**, 120 mg Natriumhydroxid und 100 mg Natriumjodid in 100 ml Butanol getropft und dann 56 Std. unter Rückfluss gekocht. Das auf $\frac{1}{5}$ des Volumens eingeeengte Gemisch wurde zwischen 1N NaOH und Chloroform verteilt. Die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete organische Phase wurde eingedampft und der Rückstand aus Essigester kristallisiert: 230 mg **29**, Smp. 141–142°. – IR. (KBr): u.a. 2930, 2880, 1610, 1601, 1490, 1449, 1308, 1271, 1260, 1118, 1109, 735, 620. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 3,40–3,63 (m, 12 H); 3,62–3,80 (m, 4 H); 3,88–4,12 (m, 4 H); 6,22–7,80 (14 arom. H). – MS.: 550 (M^+).

$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{O}_6$ (550,66) Ber. C 76,34 H 6,22% Gef. C 76,25 H 6,24%

Herstellung von (S)-2,2'-(2,5-Dioxahecano)-9,9'-spirobifluoren (19) und (S,S)-2,2',2'-Bis(2,5-dioxaheexamethylen)di(9,9'-spirobifluoren) (20). Eine Lösung von 100,4 mg (–)-(S)-**13** in 10 ml Benzol wurde bei 70° im Verlauf von 3 Std. unter Rühren in eine Suspension von 12,9 mg Äthylenglycol, 204 mg Kalium-*t*-butoxid und 10 mg Kaliumjodid in 20 ml Benzol/Hexamethylphosphortriamid (HMPT) 2:1 getropft. Nach 2 weiteren Std. Rühren und Aufarbeitung wurde das Rohprodukt auf Kieselgel mit Benzol/Essigester 4:1 chromatographiert: 23,1 mg **19** als farbloses Harz, Rf 0,61, $[\alpha]_D^{25} = -318^\circ$ ($c = 0,85$, CHCl_3). – UV. (Acetonitril): 313,5 (4,08), 301,5 (3,97), 267 (4,40), 244 (4,35), 222 (4,68). – CD.: s. Figur 1 und 2. – IR. (KBr): 3060w, 2930m, 2862m, 1465m, 1451m, 1418m, 1135w, 1069s, 1005w. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,56–3,24 (m, 2 CH_2O); 4,14–4,50 (AB, 2 CH_2O); 6,36–7,90 (m, 14 arom. H). – MS.: 402 (M^+).

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (402,5) Ber. C 86,54 H 5,51% Gef. C 86,49 H 5,58%

Die Chromatographie ergab ausserdem 27,8 mg **20** als farbloses Harz, Rf 0,79, $[\alpha]_D^{25} = +137^\circ$ ($c = 0,87$, CHCl_3). – UV. (Acetonitril): 310,5 (4,47), 299 (4,29), 277,5 (4,64), 267 (4,66), 242 (4,64), 221 (4,99). – CD.: s. Figur 3. – IR. (KBr): 3040w, 2895m, 2859m, 1452m, 1359m, 1092s, 1052m, 1007w. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 3,26 (s, 4 CH_2O); 4,22 (s, 4 CH_2O); 6,50–7,90 (28 arom. H). – MS.: 804 (M^+).

Herstellung von (S)-2,2'-(2,5,8-Trioxanonano)-9,9'-spirobifluoren (21) und (S)-2,7'-(9,9'-Spirobifluoren-2,2'-diyl)di(3,6-dioxaheptanol) (24). (Versuche von M. Žinič). Eine Lösung von 200 mg (–)-(S)-**13** in 10 ml Benzol wurde innerhalb 1 Std. einer Lösung von 413 mg «Diäthylenglycol» und 159 mg Kalium-*t*-butoxid in 5 ml Benzol und 2 ml HMPT unter Rühren bei 70° zugetropft, worauf das Gemisch unter Rückfluss 1 weitere Std. gerührt wurde. Auf üblichem Wege wurden 0,3 g Rohprodukt erhalten, das durch Chromatographie an 10 g Kieselgel mit Essigester 49 mg **21**, Rf 0,65, und 100 mg **24**, Rf 0,11, lieferte. Die Verbindung **21** kristallisierte aus Methylenchlorid/Hexan, Smp. 171–172°. – UV.: 310 (4,27), 298 (4,07), 276,5 (4,42), 267 (4,45), 221 (4,62). – CD. s. Figur 2. – IR. (CHCl_3): 3004m, 2910w, 2885m, 1465m, 1450m, 1420m, 1362m, 1265m, 1135m, 1089s. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 3,44 (m, 4 CH_2O); 4,12–4,90 (AB, 2 CH_2O); 6,71–8,05 (14 arom. H). – MS.: 446 (M^+).

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (446,2) Ber. C 83,37 H 5,87% Gef. C 83,23 H 5,89%

Die Verbindung **24** zeigte folgende Eigenschaften: IR. (CHCl_3): 3600w, 3450w, 3010s, 2970m, 1465m, 1454m, 1470m, 1095s. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,56 (br. s, 2 HO); 3,60 (m, 8 CH_2O); 4,46 (m, 2 CH_2O); 6,60–8,06 (14 arom. H). – MS.: kein M^+ , 446 (100%).

Herstellung von (S,S)-2,2',2'-Bis(2,5,8-trioxanonamethylen)di(9,9'-spirobifluoren) (22) aus 24. Eine Lösung von 111,6 mg (S)-**24** und 100,3 mg (–)-(S)-**13** in 25 ml Benzol wurde unter Rühren bei 70° im Verlaufe 1 Std. in eine Suspension von 250 mg Kalium-*t*-butoxid und 10 mg Kaliumjodid in 50 ml Benzol getropft. Dann wurde 3 Std. unter Rückfluss weitergerührt. Das durch übliche Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde mit Benzol/Essigester an Kieselgel chromatographiert. Fraktionen mit Rf 0,32 wurden aus Benzol/Hexan umkristallisiert, Smp. 226–228°, $[\alpha]_D^{25} = +29^\circ$ ($c = 1,45$, CHCl_3). – UV. (Acetonitril): 310,5 (4,45), 298,5 (4,28), 276,5 (4,63), 267 (4,64), 242 (4,61), 221 (4,97). – CD.:

s. Figur 3. - IR. (KBr): 3040w, 2895m, 2860m, 1467m, 1450m, 1350w, 1140m, 1100s. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 3,34 (s, 8 CH_2O); 4,26 (s, 4 CH_2O); 6,50-7,86 (m, 28 arom. H). - MS.: 892 (M^+).

$\text{C}_{62}\text{H}_{52}\text{O}_6$ (893,1) Ber. C 83,38 H 5,87% Gef. C 82,77 H 6,05%

Herstellung von (S,S)-2,2':2',2'-Bis(2-oxatrimethylen)di(9,9'-spirobifluoren) (25). Zu einer Suspension von 200 mg Kalium-*t*-butoxid und 15 mg Kaliumjodid in 20 ml Benzol wurde bei 60° im Verlaufe 1 Std. eine Lösung von 125 mg (-)-(S)-13 und 114 mg (-)-(S)-7 in 10 ml Benzol getropft und das Gemisch dann 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Produkt an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Durch Umkristallisieren der Fraktionen mit R_f 0,34 aus Essigester/Äther wurden 88 mg farblose Kristalle, Smp. 324-326° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = 450^\circ$ ($c = 0,8$, CHCl_3), erhalten. - UV. (Acetonitril): 310,5 (4,64), 298,5 (4,43), 277 (4,76), 267 (4,77), 241 (4,72). - CD.: s. Figur 3. - IR. (KBr): 3040w, 2930w, 2890w, 1465m, 1452m, 1360m, 1095m, 1055m, 1007w. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 4,24 (s, 4 CH_2O); 6,64-7,86 (m, arom. H). - MS.: 716 (M^+).

$\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (716,88) Ber. C 90,47 H 5,06% Gef. C 90,23 H 5,17%

Bestimmung der absoluten Konfiguration durch chemische Verknüpfung der enantiomeren 9,9'-Spirobifluoren-Derivate mit Vespiren. - **Herstellung von (+)-(R)-9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure-((+)-5) aus (+)-R-7.** Eine Lösung von 358 mg Kaliumpermanganat und 318 mg Natriumcarbonat in 0,5 ml Wasser wurde mit einer Lösung von 111 mg (+)-(R)-9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dimethanol ((+)-(R)-7), $[\alpha]_D^{25} = +35,4^\circ$ ($c = 1$, Feinsprit), in 2 ml Pyridin versetzt und das Gemisch 1 Std. bei RT. gerührt. Dann wurde das ausgefallene Mangandioxid mit wässriger Natriumhydrogensulfit-Lösung gelöst, die farblose Lösung mit 2N H_2SO_4 angesäuert und mit Essigester extrahiert. Die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete organische Phase wurde eingedampft und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Zur Analyse wurde i. HV. bei 225° sublimiert: 114 mg, Smp. > 300°, $[\alpha]_D^{25} = +73^\circ$ ($c = 0,8$, Aceton). - IR. (KBr): u.a. 3500-2500, 1725, 1687, 1610, 1425, 1295, 1268, 1009, 755. - MS.: 404 (M^+).

$\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (404,43) Ber. C 80,19 H 3,99% Gef. C 80,08 H 4,08%

Herstellung von (-)-(S)-9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure ((-)-5) aus (-)-(S)-32 (Versuch von G. Haas). Eine Lösung von 3,74 g (-)-(S)-9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dihexansäure ((-)-(S)-32), Smp. 176-170°, $[\alpha]_D^{25} = -10,0^\circ$ ($c = 1,3$, Chloroform), und 3,74 g Na_2CO_3 in 250 ml Wasser wurde unter Rühren bei 113-124° portionsweise mit 20 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach weiterem Istdg. Rühren wurde die Lösung in der Kälte mit 20 g Natriumhydrogensulfit versetzt und unter Rühren mit konz. Salzsäure auf Kongorot angesäuert. Nach dem Extrahieren mit Essigester, Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen wurden 2,2 g Rohprodukt erhalten, welches an Kieselgel mit Benzol/Essigester/Eisessig 40:10:1 chromatographiert wurde: 931 mg chromatographisch reine Dicarbonsäure, die aus Essigester umkristallisiert wurde, Smp. > 300°, $[\alpha]_D^{25} = -63^\circ$ ($c = 0,5$, Aceton).

$\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (404,43) Ber. C 80,19 H 3,99% Gef. C 80,09 H 4,00%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. Prelog, *Pure appl. Chemistry* 50, 893 (1978).
- [2] V. Prelog, in 'Frontiers in Bioorganic Chemistry and Molecular Biology', Hrsg. Yu. A. Ovchinnikov und M. N. Kolosow, Elsevier/North-Holland, Amsterdam-Oxford-New York 1979, S. 87.
- [3] W. Simon, 'Molecular Movements and Chemical Reactivity as Conditioned by Membranes, Enzymes and Other Macromolecules', Hrsg. R. Lefever und A. Goldbeter, John Wiley & Sons, New York 1978, S. 287.
- [4] A. P. Thoma, Z. Cimerman, U. Fiedler, D. Bedeković, M. Güggi, P. Jordan, K. May, E. Pretsch, V. Prelog & W. Simon, *Chimia* 29, 344 (1975).
- [5] A. P. Thoma, A. Viviani-Nauer, K. H. Schellenberg, D. Bedeković, E. Pretsch, V. Prelog & W. Simon, *Helv.* 62, 2303 (1979).

- [6] *D.J. Cram & J.M. Cram*, *Science* **183**, 803 (1974).
- [7] *D.J. Cram, R.C. Helgeson, L.R. Sousa, J.M. Timko, M. Newcomb, P. Moreau, F. de Jong, G.W. Gokel, D.H. Hoffman, L.A. Domeier, S.C. Peacock, K. Madan & L. Kaplan*, *Pure appl. Chemistry* **43**, 327 (1975).
- [8] *D.J. Cram*, in *A. Weissbergers 'Techniques of Chemistry'*, Bd. 10, Teil 2, Hrsg. J.B. Jones, D. Perlman & C.J. Sih, John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto 1976, S. 815.
- [9] *R.G. Clarkson & M. Gomberg*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 2881 (1930).
- [10] *J.H. Weisburger, E.K. Weisburger & F.E. Ray*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 4253 (1950).
- [11] *G. Haas & V. Prelog*, *Helv.* **52**, 1202 (1969).
- [12] *G. Haas*, Diss. ETHZ, Nr. 4263, 1968.
- [13] *V. Šunjić*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] *E.H. White*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 6008, 6011, 6014 (1955).
- [15] *M. Černý, J. Málek, M. Čapka & V. Chvalovský*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* **34**, 1025 (1969).
- [16] *M. Černý & J. Málek*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* **36**, 2394 (1971).
- [17] *H. Gerlach*, *Helv.* **51**, 1587 (1968).
- [18] *H. Gerlach*, Privatmitteilung.
- [19] *J.M. Lalancette, G. Rollin & A.P. Dumas*, *Canad. J. Chemistry* **50**, 3058 (1972).
- [20] *K. Bonden, E.A. Braude, E.R.H. Jones & R.C.L. Weedon*, *J. chem. Soc.* **1946**, 39.
- [21] *H. Dahn & P. Zoller*, *Helv.* **35**, 1348 (1952).
- [22] *S.E. Drewes & B.G. Riphagen*, *J. chem. Soc. Perkin I* **1974**, 323.
- [23] *D.N. Reinholdt & R.T. Gray*, *Tetrahedron Letters* **1975**, 2105.
- [24] *J. Dale & P.O. Kristiansen*, *Chem. Commun.* **1971**, 670.
- [25] *J. Dale & J. Krane*, *Chem. Commun.* **1972**, 1012.
- [26] *J. Dale & P.O. Kristiansen*, *Acta chem. Scand.* **26**, 1471 (1972).
- [27] *F.L. Cook, T.C. Caruso, M.P. Byrne, C.W. Bowers, D.H. Speck & C.L. Liotta*, *Tetrahedron Letters* **1974**, 4029.
- [28] *J. Dale & K. Daasvatn*, *Chem. Commun.* **1976**, 295.
- [29] *G. Haas, P.B. Hulbert, W. Klyne, V. Prelog & G. Snatzke*, *Helv.* **54**, 491 (1971).
- [30] *O.S. Mills*, University of Manchester, Privatmitteilung.
- [31] *J.M. Bijvoet, A.F. Peerdeman & A.J. van Bommel*, *Nature* **168**, 271 (1951).
- [32] *J. Tanaka, F. Ogura, M. Kuritani & M. Nakagawa*, *Chimia* **26**, 471 (1972).
- [33] *N. Sakabe, K. Sakabe, K. Ozeki-Minakata & J. Tanaka*, *Acta crystallogr.* **B28**, 3441 (1972).
- [34] *J. Tanaka, C. Katayama, F. Ogura, H. Tatemitsu & M. Nakagawa*, *Chem. Commun.* **1973**, 21.
- [35] *J. Tanaka, K. Ozeki-Minakata, F. Ogura & M. Nakagawa*, *Nature, Phys. Sc.* **241**, 22 (1973).
- [36] *S.F. Mason*, *Chem. Commun.* **1973**, 239.
- [37] *A.M. Hezemans & M.P. Groenewege*, *Tetrahedron* **29**, 1223 (1973).