

## 179. 5,5'-Disubstituierte Diphensäure-Derivate

von G. D. Weis

Forschungslaboratorien J. R. GEIGY AG., Basel

(4. VII. 68)

*Summary.* 5,5'-Dichloro-2,2'-biphenyldicarboxylic acid is readily accessible by oxidation of 3,6-dichloro-9,10-phenanthrenequinone, which in turn has been prepared earlier starting from DDT. Various substitutions and transformations of the 5,5'-dichloro-2,2'-biphenyldicarboxylic acid and derivatives are reported.

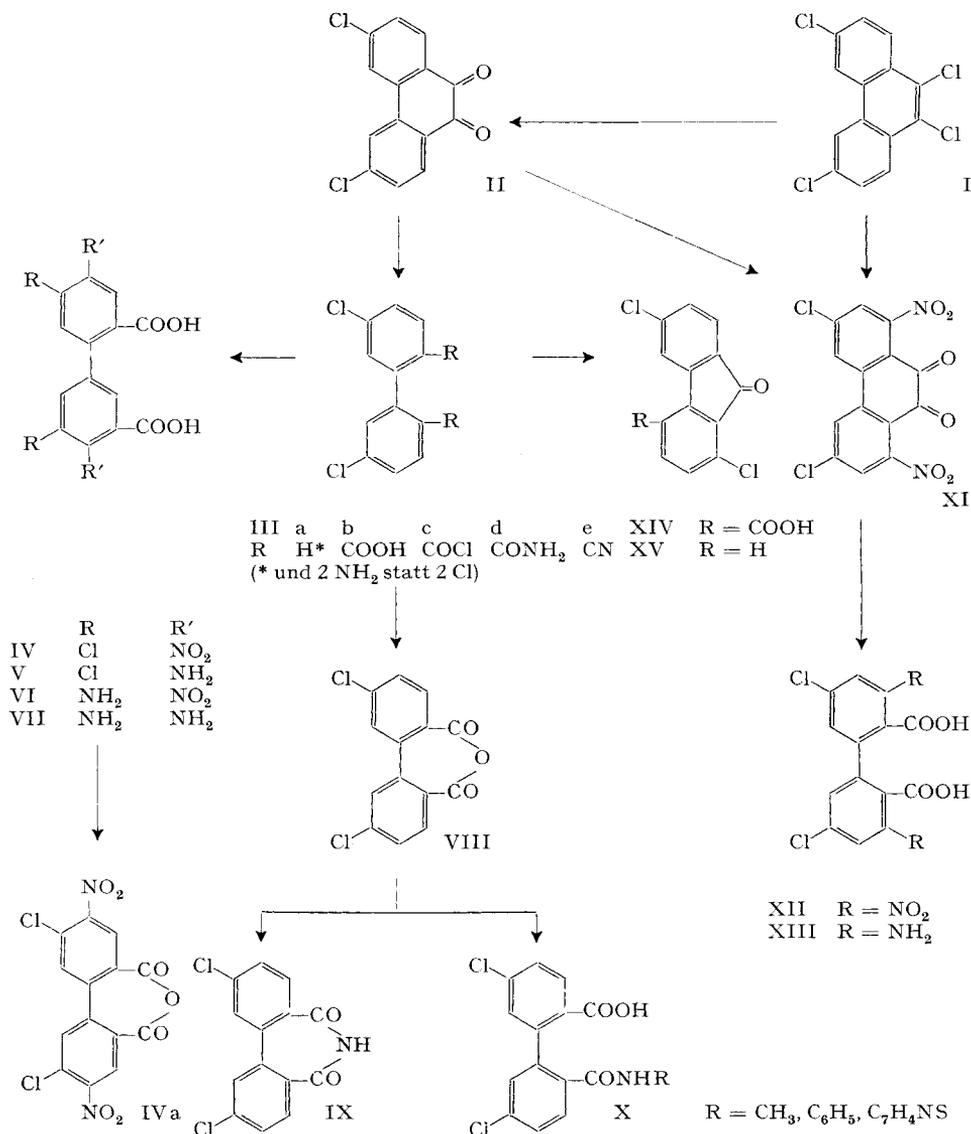
In der vorhergehenden Mitteilung haben wir über die Cycloarylierung von 1,1,1,2-Tetrachlor-2,2-bis-(4-chlorophenyl)-äthan (Chlor-DDT) und 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4-chlorophenyl)-äthan (Hexachlordibenzyl), die zu 3,6,9,10-Tetrachlorphenanthren (I) führt, berichtet [1]. Die Reaktion verlief mit den *para*-substituierten Fluor- oder Brom-Derivaten von DDT oder Hexachlordibenzyl-Analogen in der gleichen Weise.

Im folgenden berichten wir nun über die Darstellung von substituierten Biphenyl-derivaten, die man aus 3,6,9,10-Tetrachlorphenanthren (I) durch Oxydation erhält.

Durch Chromtrioxid wird I zu 3,6-Dichlor-9,10-phenanthrenchinon (II) oxydiert [1]. Die Oxydation von II mit Wasserstoffperoxid in Essigsäure ergibt die 5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (III b), die HUNN [2] früher aus 4-Chloranthranilsäure durch Anwendung der ULLMANN-Synthese dargestellt hat. Aus III b werden über das Säurechlorid III c, Säureamid III d und hieraus durch Dehydratisierung mit Phosphoroxychlorid, das 5,5'-Dichlor-2,2'-dicyano-biphenyl (III e) hergestellt. Beim Versuch die Chloratome der Säure III b oder ihrer Natriumsalze durch Aminogruppen zu ersetzen, tritt stets Decarboxylierung zum 3,3'-Diamino-biphenyl (III a) ein, das als Hydrochlorid isoliert wird.

Die Nitrierung von III b mit rauchender Salpetersäure gibt in einheitlicher Reaktion 4,4'-Dinitro-5,5'-dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (IV). Die relative Stellung der Substituenten zueinander wird durch das Kernresonanzspektrum ermittelt. Das Auftreten von Singulett für die aromatischen Wasserstoffatome zeigt, dass die beiden H-Atome in *para* zueinander stehen. Die Reduktion der Nitrogruppen von IV mit Zinn in Salzsäure oder besser mit RANEY-Nickel und Hydrazin gibt 4,4'-Diamino-5,5'-dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (V). Durch Erhitzen von V mit wässrigem 28-proz. Ammoniak unter Druck werden die durch die Nitrogruppen aktivierten Chloratome leicht gegen die Aminogruppen ausgetauscht; die so in guter Ausbeute erhaltene 4,4'-Dinitro-5,5'-diamino-2,2'-biphenyldicarbonsäure (VI), wird durch Zinn-Salzsäure zur 4,5,4',5'-Tetraamino-2,2'-biphenyldicarbonsäure (VII) reduziert.

Mit Essigsäureanhydrid liefern III b und IV ihre Anhydride: 5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäureanhydrid (VIII) [2] und 4,4'-Dinitro-5,5'-dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäureanhydrid (IV a). Mit geschmolzenem Ammoniumcarbonat erhält man aus VIII das 5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäureimid (IX) und mit Aminen die 5,5'-Dichlor-2,2'-biphenylcarbonsäure-mono-(alkyl, aryl)-amide X.



Die Nitrierung des Ausgangsmaterials 3,6,9,10-Tetrachlorphenanthren (I) mit rauchender Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung liefert in guter Ausbeute 1,8-Dinitro-3,6-dichlor-9,10-phenanthrenchinon (XI) [1]. Die relative Stellung der Substituenten wird durch das Kernresonanzspektrum ermittelt. Die Oxydation von XI mit Wasserstoffperoxid in Essigsäure ergibt 3,3'-Dinitro-5,5'-dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (XII), deren Reduktion mit Hydrazin und RANEY-Nickel in methanolischer Lösung zur 3,3'-Diamino-5,5'-dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (XIII) führt. Die Säure kristallisiert schlecht und zersetzt sich leicht beim Umkristallisieren.

Die Dehydratisierung von IIIb mit konzentrierter Schwefelsäure bei 150° oder mit Chlorsulfonsäure bei 30° ergibt unter Ringschluss 1,6-Dichlorfluorenon-4-carbonsäure (XIV) [3], deren Decarboxylierung mit katalytischen Mengen von Kupfer zu 1,6-Dichlorfluorenon (XV) [3] führt. Mit Chlorsulfonsäure bei 95° tritt gleichzeitig auch eine Chlorsulfonierung von XIV in noch unbekannter Stellung ein.

### Experimenteller Teil

Smp. und Sdp. sind unkorrigiert. Die NMR.-Spektren wurden mit einem VARIAN, Modell A-60, bei 60 MHz (Tetramethylsilan als Standard) aufgenommen.

*3,3'-Diaminobiphenyl (IIIa)*. Eine Lösung von 31,1 g (0,1 Mol) 5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonensäure (IIIb) und 0,8 g Kupfer(I)-chlorid in 210 ml 28-proz. wässrigem Ammoniak wird 10 Std. auf 210° erhitzt. Von der abgekühlten Lösung werden 13,4 g kristallines Material abfiltriert (beim Einengen der Mutterlauge und Extrahieren des zurückbleibenden Salzes mit Benzol erhält man nur noch wenig IIIa). Dieses wird in 50 ml heisser konz. Salzsäure gelöst. Eindampfen der Lösung im Vakuum liefert 17,5 g (69%) *3,3'-Diaminobiphenyl-dihydrochlorid*. Umkristallisation aus verd. Salzsäure (1:3) liefert leicht violette Kristalle, Smp. 293° (Zers.) (Lit. [4]: Zers. gegen 300°).

$C_{12}H_{14}Cl_2N_2$	Ber. C 56,64	H 5,49	Cl 27,57	N 10,89%
(257,2)	Gef. „ 56,46	„ 5,37	„ 27,79	„ 10,56%

Aus dem Hydrochlorid wurde durch Umsatz mit Natriumhydroxidlösung und Extraktion der Lösung mit Benzol die Base IIIa erhalten, Smp. 92° (Lit. [4]: 93,5°).

*5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonensäure (IIIb)*. 13,8 g (0,05 Mol) 3,6-Dichlor-9,10-phenanthrenchinon (II) werden in 200 ml Essigsäure suspendiert. Man erhitzt auf 95° und gibt unter Rühren 40 ml (0,35 Mol) 30-proz. Wasserstoffperoxid zu. Sobald die Reaktion unter Temperatursteigerung auf etwa 100° einsetzt, wird die Heizung entfernt. Nach etwa 25 Min. beginnt die Temperatur zu sinken; man fügt 10 ml (0,09 Mol) 30-proz. Wasserstoffperoxid hinzu, erwärmt noch 75 Min. auf 95–100°, entfernt dann die Heizung, versetzt mit 2 Spatelspitzen 10-proz. Palladiumkohle und rührt 2 Std. Die Suspension wird im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird in einer Lösung von 10 g Natriumcarbonat in 120 ml Wasser gelöst, dann wird heiss filtriert und mit 20 ml warmem Wasser nachgespült. Zu dem heissen Filtrat gibt man 18 ml konz. Salzsäure, filtriert von der gekühlten Lösung den Niederschlag ab, wäscht ihn mit 20 ml Wasser aus und trocknet im Vakuum: 13,8–14,5 g (89–93%). Bei grösseren Ansätzen (0,5–1,0 Mol) beträgt die Ausbeute im Durchschnitt 78%. Eine Probe wird aus Acetonitril umkristallisiert: Smp. 300–305° (Lit. [2]: 300°).

$C_{14}H_8Cl_2O_4$ (311,1)	Ber. C 54,04	H 2,59	Cl 22,79%	Gef. C 54,11	H 2,52	Cl 22,79%
----------------------------	--------------	--------	-----------	--------------	--------	-----------

Löslichkeit: 15,5 g lösen sich in 1000 ml 50-proz. siedendem Äthanol; zurückerhalten werden 11,3 g (73%).

*5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonensäure-dichlorid (IIIc)*. 93,3 g (0,3 Mol) 5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonensäure (IIIb) werden mit einer Mischung von 375 ml Benzol und 187 g (1,57 Mol) Thionylchlorid auf dem Dampfbad erwärmt. Nach Zugabe von 4 ml Pyridin setzt eine heftige Reaktion ein und nach 15–20 Min. wird eine klare Lösung erhalten. Man erwärmt noch 10 Min. auf dem Dampfbad und entfernt die flüssige Phase im Vakuum. Man erhält 96,7 g (92,5%) weisse Kristalle, Smp. 157–158° (aus Benzol).

$C_{14}H_6Cl_4O_2$ (348,0)	Ber. C 48,32	H 1,73	Cl 40,76%	Gef. C 48,45	H 1,69	Cl 40,92%
----------------------------	--------------	--------	-----------	--------------	--------	-----------

*5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonensäure-diamid (III d)*. Eine Suspension von 7 g (0,02 Mol) IIIc in einer Mischung von 60 ml konz. Ammoniak und 10 ml Methanol wird 12 Std. gerührt. Dann wird das Gemisch im Vakuum zur Trockene gebracht und nach Zugabe von 20 ml Wasser der weisse Rückstand (5,6 g; 91%) abfiltriert. Smp. 255–261° (Zers.) (aus Äthanol).

$C_{14}H_{10}Cl_2N_2O$ (293,15)	Ber. N 9,56	Gef. N 9,86%
---------------------------------	-------------	--------------

*2,2'-Dicyan-5,5'-dichlor-biphenyl (III e)*. 43,3 g (0,14 Mol) III d werden in 400 ml Phosphoroxychlorid suspendiert und für 7,5 Std. zum Rückfluss erhitzt. Dann giesst man auf Eis und fil-

triert den Niederschlag (36,0 g; 96,8%) ab. Sublimation bei 240°/0,3 Torr liefert 34,8 g (91,2%) IIIc, Smp. 298–300°. IR.-Spektrum: Nitrilabsorption bei 4,51  $\mu$ .

$C_{14}H_6Cl_2N_2$	Ber. C 61,57	H 2,20	Cl 25,79	N 10,25%
(273,1)	Gef. ,, 61,55	,, 2,55	,, 25,73	,, 9,93%

4,4'-Dinitro-5,5'-dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (IV). 31,0 g (0,1 Mol) 5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (IIIb) werden unter Rühren langsam in 250 ml rauchende Salpetersäure eingetragen. Das Gemisch erwärmt sich hierbei auf 50°. Man hält 10 Min. eine Temp. von 55–60° aufrecht und lässt darnach während 20 Min. auf 25° abkühlen. Die Mischung wird in 1300 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und mit 100 ml Wasser ausgewaschen. Trocknung liefert 37,7 g (90%) IV; Smp. 265–270° (Zers.) (aus 80-proz. Äthanol). NMR.-Spektrum (Dimethylsulfoxid):  $\tau = 1,43$  (s), 218 (s),  $J = 2$ ;  $J = 2$ . IR.-Spektrum (Nujol): 2,86 ( $H_2O$ ); 3,8 (breit, COOH); 5,77 (COOH); 6,52, 7,48 ( $NO_2$ )  $\mu$ .

$C_{14}H_6Cl_2N_2O_8, H_2O$	Ber. C 40,13	H 1,92	Cl 16,92	N 6,68%
(419,1)	Gef. ,, 40,28	,, 2,01	,, 16,79	,, 6,51%

4,4'-Dinitro-5,5'-dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäureanhydrid (IVa). Eine Suspension von 8,0 g (0,05 Mol) IV in 30 ml Essigsäureanhydrid wird 30 Min. in einem Ölbad von 170–175° erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 8,6 g Kristalle, Smp. 240° (aus Benzol).

$C_{14}H_4Cl_2N_2O_7$	Ber. C 43,89	H 1,05	Cl 18,51	N 7,31%
(383,1)	Gef. ,, 44,28	,, 1,09	,, 18,28	,, 7,24%

4,4'-Diamino-5,5'-dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (V). Zu einer Lösung von 21 g (0,05 Mol) 4,4'-Dinitro-5,5'-dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (IV) in 200 ml Methanol werden 10 g (0,2 Mol) Hydrazinhydrat und dann langsam etwa ein halber Löffel RANEY-Nickel so hinzugegeben, dass die Reaktion nicht zu heftig wird. Nach 2 Std. gibt man noch etwas Katalysator zu, erwärmt 20 Min. auf dem Dampfbad, filtriert und dampft im Vakuum ab: 17,3 g gelbe Nadeln, Smp. 293–295° (Zers.) (aus 85-proz. Äthanol).

$C_{14}H_{10}Cl_2N_2O_4$	Ber. C 49,28	H 2,95	Cl 20,78	N 8,21%
(341,1)	Gef. ,, 49,32	,, 2,87	,, 20,47	,, 7,90%

4,4'-Dinitro-5,5'-diamino-2,2'-biphenyldicarbonsäure (VI). 71,5 g (0,17 Mol) 4,4'-Dinitro-5,5'-dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure-monohydrat (IV) werden in 550 ml 28-proz. Ammoniak suspendiert und in einem Rotationsautoklaven 7 Std. auf 130° erhitzt. Beim Abkühlen erhält man 50,5 g (81%) orange gefärbte Kristalle, die durch Filtration abgetrennt werden. Gelbe Nadeln, Smp. 296–306° (Zers.) (aus Essigsäure).

$C_{14}H_{10}N_4O_8$ (362,25)	Ber. C 45,38	H 2,78	N 15,46%	Gef. C 45,47	H 2,68	N 15,43%
-------------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

4,4',5,5'-Tetraamino-2,2'-biphenyldicarbonsäure-dihydrochlorid (VII – 2 HCl). 36,2 g (0,1 Mol) VI werden in 250 ml konz. Salzsäure suspendiert und schwach erwärmt. Man fügt während 10 Min. unter Rühren 75 g (0,63 Grammatom) Zinnstaub zu. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag. Man gibt 100 ml Wasser zu, erwärmt 45 Min. auf dem Dampfbad, versetzt mit 400 ml heissem Wasser und filtriert vom nicht umgesetzten Zinn ab. Man dampft im Vakuum zur Trockene ein, fügt zum Rückstand 4 l Wasser und entzinnt mit Schwefelwasserstoff. Die vom Zinnsulfid befreite Lösung wird im Vakuum zur Trockene gebracht: 35,9 g (96%), Smp. 280° (Zers.) (aus verd. Alkohol).

$C_{14}H_{16}Cl_2N_4O_4$	Ber. C 44,81	H 4,29	Cl 18,90	N 14,93%
(375,2)	Gef. ,, 44,46	,, 4,23	,, 18,65	,, 15,20%

5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäureanhydrid (VIII). Man erhitzt die Suspension von 5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (IIIb) in 20 ml Essigsäureanhydrid 25 Min. in einem Ölbad von 170–175°. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert 5,7 g (98,3%) Rohprodukt, Smp. 199° (aus Acetonitril) (Lit. [2]: 199–201).

5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure-imid (IX). 20 g (0,068 Mol) VIII und 10 g (0,096 Mol) Ammoniumcarbonat werden in einem Mörser gemischt und in einem Rundkolben mit freier Flamme während 15 Min. auf 300° angeheizt. Aus der dunkelbraunen Schmelze entweichen langsam Wasser und Ammoniak. Man hält noch 10 Min. bei 300°, giesst dann die heisse Schmelze in eine

Porzellanschale und lässt unter Umrühren erkalten. Das Rohprodukt (17,8 g; 90,5%) wird bei 230°/1 Torr sublimiert: 16,3 g (86,7%), Smp. 234°.

$C_{14}H_7Cl_2NO_2$	Ber. C 57,56	H 2,42	Cl 24,28	N 4,80%
(292,1)	Gef. „ 57,60	„ 2,32	„ 24,28	„ 4,80%

5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure-monoanilid (X, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). 9,3 g (0,03 Mol) 5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäureanhydrid (VIII) werden in 170 ml siedendem Benzol gelöst und mit 3,1 g (0,033 Mol) Anilin zum Sieden, erwärmt bis Kristalle ausfallen. Nach Abdampfen im Vakuum wird der krist. Rückstand (10,0 g; 82%) aus 800 ml Xylol umkristallisiert: Smp. 190°.

$C_{20}H_{15}Cl_2NO_4$	Ber. C 59,43	H 3,74	Cl 17,54	N 3,47%
(404,2)	Gef. „ 59,69	„ 3,56	„ 17,84	„ 3,86%

5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure-monomethylamid (X, R = CH<sub>3</sub>). Darstellung wie bei X, (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Smp. 217–218° (aus verd. Methanol).

$C_{15}H_{11}Cl_2NO_3$	Ber. C 55,56	H 3,42	Cl 21,88	N 4,32%
(324,2)	Gef. „ 55,22	„ 3,60	„ 22,02	„ 4,12%

5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure-mono-(benzothiazol-2-yl-amid) (X, R = benzothiazol-2-yl-). 6,2 g (0,02 Mol) 5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäureanhydrid (VIII) und 3,0 g (0,02 Mol) 2-Aminobenzothiazol werden in 100 ml Toluol 60 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen im Vakuum erhält man 9,2 g (100%) Kristalle, Smp. 295° (aus Methylcellosolve).

$C_{21}H_{13}Cl_2N_2O_3S$	Ber. C 56,90	H 2,73	Cl 16,00	N 6,32	S 7,23%
(514,2)	Gef. „ 56,73	„ 2,77	„ 15,94	„ 6,27	„ 7,20%

3,3'-Dinitro-5,5'-dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (XII). Eine Suspension von 81 g (0,22 Mol) 1,8-Dinitro-3,6-dichlor-9,10-phenanthrenchinon (XI)<sup>1)</sup> in 880 ml Essigsäure wird auf 95° erwärmt und unter Rühren mit 220 ml (1,94 Mol) 30-proz. Wasserstoffperoxid in Portionen von 50 ml so versetzt, dass eine Temp. von 95–100° aufrecht erhalten wird. Die Gesamtreaktion dauert 90 Min. Man zerstört das überschüssige Wasserstoffperoxid durch Zugabe von 3 g 5-proz. Palladiumkohle. Die Lösung wird im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird in 500 ml 10-proz. heisser Natriumhydrogencarbonat-Lösung aufgelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird mit 50 ml konz. Salzsäure versetzt (es fällt ein schmieriges Produkt aus) und 3 Tage stehengelassen. Man filtriert das nun kristallin gewordene Produkt (69,5 g; 79%) ab, wäscht mit 100 ml Wasser aus und trocknet im Vakuum. Eine Probe wird aus Acetonitril umkristallisiert: Smp. 277–279° (Zers.), beginnende Braunfärbung ab 250°.

$C_{14}H_6Cl_2N_8O$	Ber. C 41,92	H 1,50	Cl 17,68	N 6,99%
(401,1)	Gef. „ 41,24	„ 1,56	„ 17,65	„ 7,34%

3,3'-Diamino-5,5'-dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (XIII). 12 g (0,03 Mol) XII werden in 120 ml Methanol und 6,5 g (0,13 Mol) Hydrazinhydrat gelöst und mit etwas RANEY-Nickel versetzt. Man überlässt das Gemisch für 3 Std. sich selbst, erwärmt dann 10 Min. zum Sieden, filtriert und dampft im Vakuum ab. Der Rückstand wird in 2N Ammoniumhydroxid gelöst und die filtrierte Lösung zu einem Überschuss von 2N Salzsäure gegeben. Der hellgelbe Niederschlag (7,1 g; 70%) wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Wasser umkristallisiert, erhält man Kristalle, die sich beim Erhitzen über 170° langsam dunkelbraun färben ohne zu schmelzen.

$C_{14}H_{10}Cl_2N_2O_4$	Ber. C 49,28	H 2,96	Cl 20,79	N 8,22%
(341,2)	Gef. „ 49,51	„ 2,60	„ 21,17	„ 8,66%

1,6-Dichlor-fluorenon-4-carbonsäure (XIV). – A) 24,8 g (0,08 Mol) 5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (IIIb) werden in 200 ml konz. Schwefelsäure suspendiert, die auf 150° erwärmt ist. Man belässt 10 Min. bei dieser Temperatur, giesst dann auf 1 kg Eis, filtriert nach 5 Std. den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus und trocknet im Vakuum: 17,6 g (75%) Kristalle die aus 950 ml Acetonitril umkristallisiert werden; Smp. 242–243° (Lit. [3]: 240°).

$C_{14}H_6Cl_2O_3$  (239,1) Ber. C 57,37 H 2,06 Cl 24,19% Gef. C 57,10 H 1,97 Cl 24,10%

B) 9,3 g (0,03 Mol) 5,5'-Dichlor-2,2'-biphenyldicarbonsäure (IIIb) werden in 30 ml Chlorsulfonsäure eingetragen. Man erwärmt 1 Std. auf 50°, giesst dann auf Eis, filtriert das Produkt (8,4 g; 95,5%) ab und wäscht mit 100 ml Wasser aus, Smp. 244–246° (aus Acetonitril).

<sup>1)</sup> Nach [1] aus Tetrachlorphenanthren mittels HNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hergestellt.

*1,6-Dichlorfluorenon (XV)*. 8,8 g (0,03 Mol) XIV werden mit 1 g Kupferbronze in einem kleinen Kolben mit freier Flamme erhitzt bis die Kohlendioxidentwicklung aufhört. Dann wird die Substanz in einen angesetzten Kolben destilliert: 5,8 g (78,3%). Gelbe Kristalle (dreimal aus Toluol umkrist.), Smp. 214–215° (Lit. [3]: 217–218°).

$C_{13}H_6Cl_2O$  (249,1) Ber. C 62,68 H 2,42 Cl 28,46% Gef. C 62,79 H 2,40 Cl 28,44%

Wir danken den Herren Dr. H. FRITZ und Dr. R. SCHMID für die Aufnahme und Diskussion der NMR.-Spektren, sowie Herrn Dr. H. WAGNER und Mitarbeitern für die Ausführung der Analysen.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. D. WEIS, *Helv.* 51, 1572 (1968).  
 [2] E. B. HUNN, *J. Amer. chem. Soc.* 45, 1025 (1923).  
 [3] E. H. HUNTRESS & E. R. ATKINSON, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 1514 (1936).  
 [4] H. EMDÉ, *Apotheker-Ztg.* 30, 293 (1911); *Chem. Zbl.* 1915, III, 278.

## 180. Über die Chiralität der enantiomeren Spiro[4.4]nonan-1,6-dione

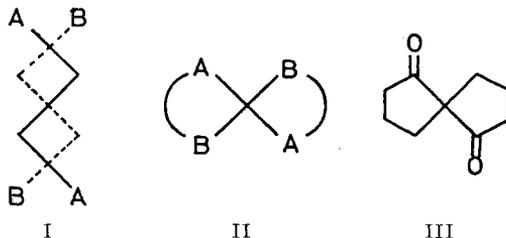
von H. Gerlach

Laboratorium für organische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(23. VII. 68)

*Summary.* Spiro[4.4]nonan-1,6-dione (III) has been synthesized in optically active form, and the chirality of the enantiomers determined by chemical correlation.

Es ist schon lange bekannt, dass es zur Erzeugung von chiralen Molekeln, neben der Substitution eines tetraedrischen Kohlenstoffatoms mit vier verschiedenen Liganden, noch andere Möglichkeiten gibt. Die in Frage kommenden Strukturtypen ohne konventionelles asymmetrisches Kohlenstoffatom sind kürzlich von PRELOG<sup>1)</sup> eingehend diskutiert worden. Unter den dort erwähnten strukturellen Möglichkeiten befinden sich zwei Spirantypen, deren schematisierte Strukturformeln I und II im Schema 1 dargestellt sind. Molekeln vom Typus I sind erstmals von ASCHAN [2] und solche vom Typus II erstmals von WERNER [3] als chirale Strukturen erkannt worden. MILLS & NODDER [4] gelang es als ersten, ein optisch aktives Spiran vom Typus II zu erhalten. Darauffolgend wurde eine Anzahl derartiger Verbindungen mit «mole-



Schema 1. Chirale Molekeln vom Spirantypus ohne konventionelles asymmetrisches Kohlenstoffatom

<sup>1)</sup> Dritte VAN 'T HOFF-Gedächtnisrede; gehalten am 27. Januar 1968 in Amsterdam und veröffentlicht in [1].