

Optisch aktive, aromatische Spirane, 5¹⁾
Stereochemie von Metallocenen, 39²⁾

Eine universelle Methode zur Darstellung, Konfigurationsermittlung und Bestimmung der enantiomeren Reinheit chiraler 2,2'-Spirobiindane

André Meyer, Horst Neudeck und Karl Schlögl*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien,
Währinger Str. 38, A-1090 Wien

Eingegangen am 5. Juli 1976

Aus optisch aktiven Tricarbonyl(1-oxoindan)chrom-Komplexen **1** bekannter Konfiguration und enantiomerer Reinheit werden durch Umsetzung mit Phthalaldehydsäureestern **2** und Hydrierung der Benzalderivate **4** chirale Schlüsselverbindungen **5** bzw. **6** zur Darstellung von 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dionen erhalten. Ringschluß von **6** führt zu Diastereomeren (*cis*- und *trans*-**7**), die nach schonender Abspaltung von Cr(CO)₃ die enantiomeren Biindanone **8** liefern, aus denen die 2,2'-Spirobiindane **9** zugänglich sind. Chiralität und enantiomere Reinheit aller Spirane folgen aus jenen der eingesetzten Indanone **1**. Dieses universelle Prinzip wird anhand einiger Methyl- und Methoxy-2,2'-spirobiindan-1,1'-dione und -biindane präsentiert.

Optically Active, Aromatic Spiranes, 5¹⁾

Stereochemistry of Metallocenes, 39²⁾

An Universal Method for the Preparation, and Determination of the Absolute Configuration and Enantiomeric Purity of Chiral 2,2'-Spirobiindanes

From optically active tricarbonyl(1-oxoindane)chromium complexes **1** of known configuration and enantiomeric purity by reaction with phthalaldehydic esters **2** and hydrogenation of the benzal derivatives **4** chiral key compounds **5** and **6** for the preparation of 2,2'-spirobiindan-1,1'-diones are obtained. Cyclization of **6** yields diastereomers (*cis*- and *trans*-**7**) which after mild removal of Cr(CO)₃ afford the enantiomeric biindanones **8** from which 2,2'-spirobiindanes **9** are accessible. Chiralities and enantiomeric purities of all spiranes can easily be deduced from those of the indanones **1**. This universal principle is presented for several methyl- and methoxy-2,2'-spirobiindan-1,1'-diones and -biindanes.

Spirane können trotz des Fehlens eines konventionellen asymmetrischen C-Atoms chiral und somit optisch aktiv sein, worauf erstmals *Aschan* hingewiesen hat³⁾; dieses Postulat wurde von *Leuchs* 1913 experimentell verifiziert⁴⁾. Nach dem von *Cahn*, *Ingold* und *Prelog* vorgeschlagenen Einteilungsprinzip sind zentro- und axial-chirale Spirane möglich⁵⁾.

¹⁾ 4. Mittel.: *H. Falk*, *W. Fröstl*, *O. Hofer* und *K. Schlögl*, *Monatsh. Chem.* **105**, 598 (1974).

²⁾ 38. Mittel.: *R. Eberhardt*, *H. Lehner* und *K. Schlögl*, *Monatsh. Chem.* **104**, 1409 (1973).

³⁾ *O. Aschan*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **35**, 3389 (1902).

⁴⁾ *H. Leuchs*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46**, 2435 (1913).

⁵⁾ *R. S. Cahn*, *C. K. Ingold* und *V. Prelog*, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).

Von chiralen Spiranen sind besonders Benzoderivate von Interesse, da sie wegen ihrer starren Molekülgeometrie geeignete Modelle für chiroptische Studien des optisch aktiven Benzolchromophors darstellen^{1,6)}. Für solche Untersuchungen ist die Kenntnis der Chiralität⁵⁾ und der enantiomeren Reinheit (möglichst einfach zugänglicher Benzospirane) eine wesentliche Voraussetzung.

Bisher wurden für die Konfigurationsermittlung von Spiroverbindungen meist vergleichende Methoden herangezogen: Dazu diente durchweg die kinetische Racematspaltung von α -Phenylbuttersäureanhydrid (Methode von Horeau)⁷⁾ mittels geeigneter optisch aktiver, zentrochiraler Vorstufen^{6,8)} oder Spiranderivate^{9,10)}, die auch zur Bestimmung der enantiomeren Reinheit herangezogen werden konnten⁸⁾. Beim Ringschluß von optisch aktiven Schlüsselverbindungen muß aber mit Racemisierung gerechnet werden⁸⁾.

Nur beim gut untersuchten 1,1'-Spirobiindan-System, dessen Stammverbindung mit C_2 -Symmetrie selbst chiral ist, basiert die Konfigurationsermittlung auf der anomalen Röntgenbeugung (eines Bromderivates)¹¹⁾ bzw. der chemischen Korrelation mit Verbindungen gesicherter Chiralität¹²⁾.

Chirale Derivate des 2,2'-Spirobiindans sind nicht zuletzt wegen der hohen Symmetrie (D_{2d}) der Grundverbindung und ihrer topologischen Verwandtschaft mit Allenen von Interesse. Die Konfiguration des 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dions war ebenfalls mit Hilfe der Horeau-Methode ermittelt worden⁸⁾.

Basierend auf früheren Untersuchungen über die Chemie und Stereochemie von Metallocenen^{13,14)}, besonders von Aromaten-tricarbonylchrom-Komplexen („Benchrotrenen“)¹³⁻¹⁶⁾, haben wir jetzt eine einfache und universell anwendbare Methode zur Darstellung optisch aktiver Benzospirane entwickelt, welche die gleichzeitige Ermittlung der absoluten Konfiguration und enantiomeren Reinheit erlaubt¹⁷⁾.

Allgemeines Prinzip

Bei der Komplexierung von Benzolderivaten mit $Cr(CO)_6$ erfolgt Änderung der Symmetrie (z. B. von C_8 nach C_1); dies ermöglicht den Zugang zu optisch aktiven Benchrotrenen¹³⁻¹⁶⁾, und nach einfacher Abspaltung des Liganden $Cr(CO)_3$ ¹⁸⁾ auch die schonende Darstellung optisch aktiver Benzolderivate¹⁶⁾, Komplexierung von Enantiomerengemischen sollte zu trennbaren Diastereomeren führen: Tatsächlich erhielten wir aus *racem.* 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion (**8a**) mit $Cr(CO)_6$ – neben etwas Bis(tricarbonylchrom)-Verbindung – ein Gemisch der chromatographisch gut trennbaren

⁶⁾ J. H. Brewster und R. T. Prudence, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1217 (1973), und dort zitierte Arbeiten.

⁷⁾ K. Schlögl in F. Korte, *Methodicum Chemicum*, Bd. I/1, S. 235, Thieme, Stuttgart 1973.

⁸⁾ H. Falk, W. Fröstl und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **105**, 574 (1974).

⁹⁾ H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **51**, 1587 (1968).

¹⁰⁾ H. Falk, W. Fröstl und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **102**, 1270 (1971).

¹¹⁾ S. Hagishita, K. Kuriyama, M. Hayashi, Y. Nakano, K. Shingu und M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 496 (1971).

¹²⁾ R. K. Hill und D. A. Cullison, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1229 (1973).

¹³⁾ K. Schlögl in N. L. Allinger und E. L. Eliel, *Topics in Stereochemistry*, Bd. I, S. 39, Interscience, New York 1967.

¹⁴⁾ K. Schlögl, *Pure Appl. Chem.* **23**, 413 (1970).

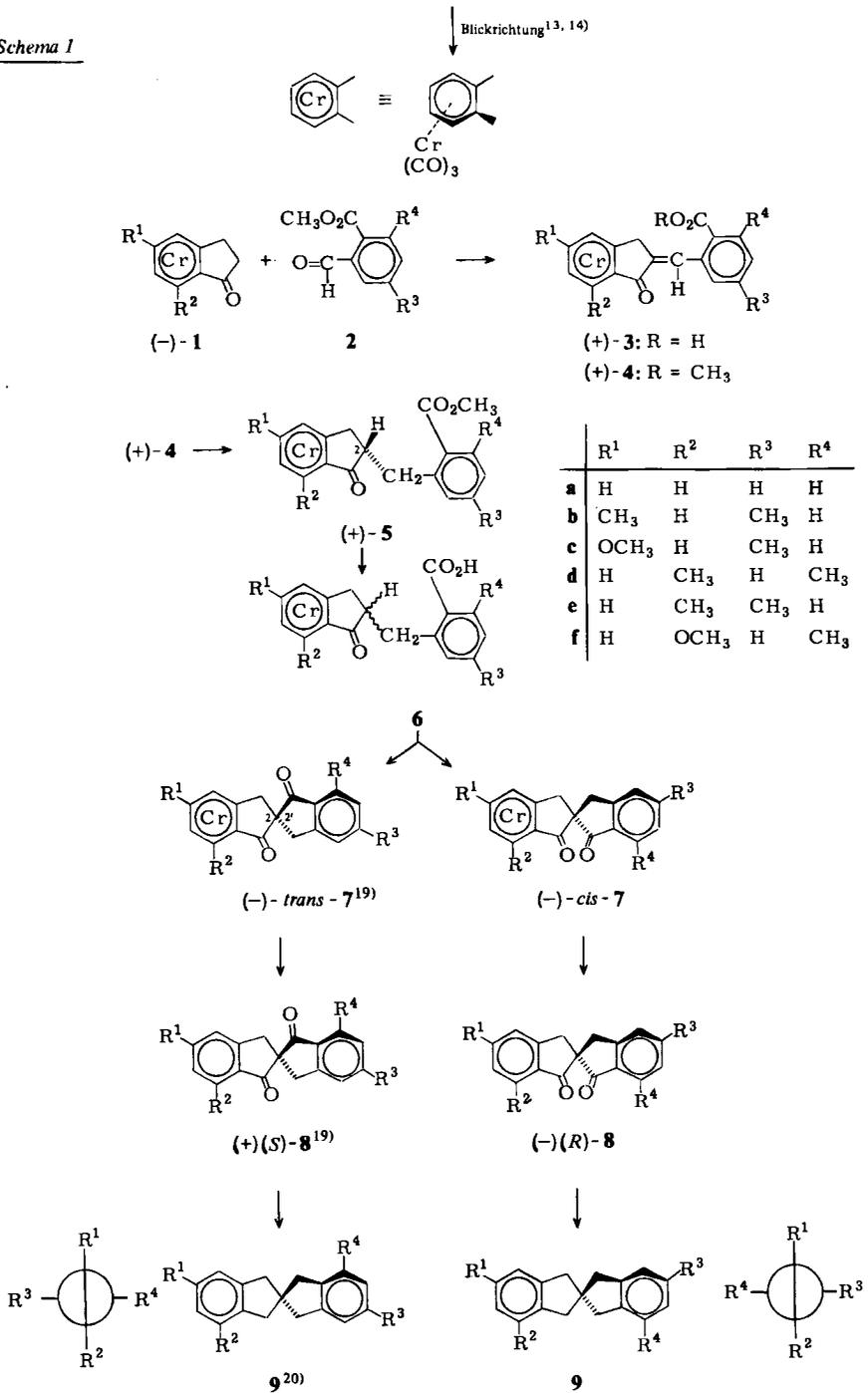
¹⁵⁾ J. Paul und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **102**, 788 (1971).

¹⁶⁾ G. Jaouen und A. Meyer, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4667 (1975).

¹⁷⁾ A. Meyer, H. Neudeck und K. Schlögl, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2233.

¹⁸⁾ G. Jaouen und R. Dabard, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1015.

Schema 1



Monokomplexe **7a** im Verhältnis von 90% *cis*-(*RS*)-**7a** und 10% *trans*-**7a**, wobei das *cis*-Isomere erwartungsgemäß stärker adsorbiert wird (zur exakten konfigurativen Zuordnung durch NMR, siehe unten).

Auf diesen Ergebnissen basiert das im Schema 1 gezeigte Prinzip zur Synthese und gleichzeitigen Konfigurationsermittlung optisch aktiver 2,2'-Spirobiindane.

Optisch aktive Tricarboxyl(1-oxoindan)chrom-Komplexe **1** werden mit Phthalaldehydsäureestern **2** zu den Benzylidenderivaten **3** kondensiert, die nach Veresterung mit CH_2N_2 zu **4** stereospezifisch zu den „*endo*-Benzyl“-Derivaten **5** hydriert werden. Bei deren alkalischer Verseifung zu **6** erfolgt zwar Epimerisierung am späteren Spiro-C-Atom (C-2 der Indanone **6**), jedoch erhält man bei Cyclisierung der stereoisomeren Carbonsäuren **6** mit Polyphosphorsäure ein chromatographisch gut trennbares Gemisch der diastereomeren Spirobiindandion-Komplexe *cis*- und *trans*-**7**. Ihre enantiomere Reinheit folgt aus jener der verwendeten Indanone **1**.

Bei der früheren Darstellung von optisch aktivem 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion (**8a**)¹⁹ war beim Ringschluß von optisch aktivem 2-Benzyl-1-oxoindan-2-carbonsäure-methylester partielle Racemisierung eingetreten, weshalb kein optisch reines **8a** vorlag.

Die relativen Konfigurationen (*cis* und *trans*) der Komplexe **7** sind eine wesentliche Voraussetzung für die Bestimmung der absoluten Konfiguration (siehe Schema 1); sie können aus den ¹H-NMR-Spektren eindeutig ermittelt werden (s. unten).

Hierauf folgt Entkomplexierung von **7** zu den 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dionen **8** – wobei man aus Diastereomeren Enantiomere erhält – und schließlich katalytische Reduktion zu den optisch aktiven 2,2'-Spirobiindanen (**9**, **b**–**e**). Bei bekannter Chiralität und enantiomerer Reinheit der Indanon-Komplexe **1** (s. unten) kennt man damit Konfigurationen und enantiomere Reinheiten aller Spirane **7**, **8** und **9**. In allen bisher untersuchten Fällen (**a** bis **e**) stimmten bei gleichen Chiralitäten die Vorzeichen der $[\alpha]_D$ -Werte überein (s. Schema 1 und Tab. 4).

Ausgangsprodukte

Tricarboxyl(1-oxoindan)chrom-Komplexe **1**

Für die Synthese optisch aktiver Indanone **1a**–**1d** und **1f** sind zwei Wege gangbar: Enantiomerentrennung eines geeigneten Derivates (z. B. des Indanols)¹⁶⁾ oder – außer bei **1a** – Ringschluß einer optisch aktiven Benchtrorenyl-propansäure **12** (vgl. Lit.²¹⁾, die man aus *m*-substituierten Benzaldehyden **10** durch Kettenverlängerung zu **11**, Komplexierung mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Racematspaltung erhält (Schema 2). Der zweite Weg ist vorteilhafter, weil dabei in einer Reaktion beide isomeren Indanone (z. B. **1b** und **1d** oder **1c** und **1f**) entstehen, und überdies eine chemische Korrelation zur Konfigurationsbestimmung möglich ist: So konnte (+)-**12b** aus der *m*-Methylbenchtroren-carbonsäure

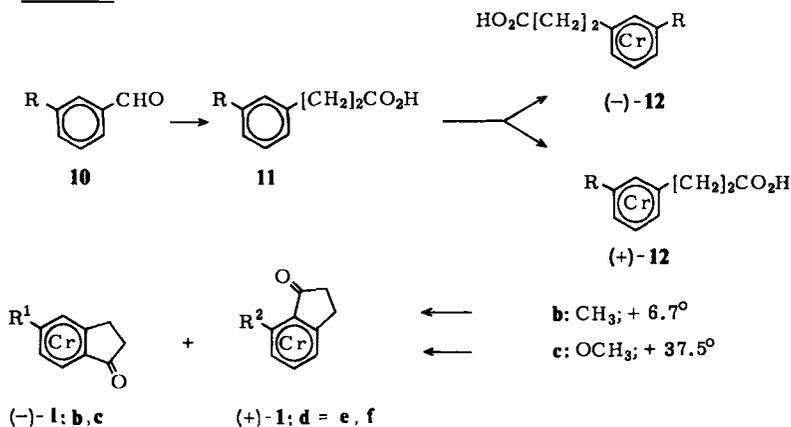
¹⁹⁾ *cis* bzw. *trans* beziehen sich auf die relative Lage von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $\text{C}=\text{O}$ (an C-1'); (*R*) und (*S*) bezeichnen die Chiralitäten des Spiro-C-Atoms 2. Nach Lit.⁵⁾ sind alle hier beschriebenen Spiroverbindungen (**7**, **8** und **9**) als zentrochiral zu behandeln; siehe bei Lit.⁵⁾ auch zur Spezifikation ihrer Chiralität.

²⁰⁾ **9a** ist achiral (Symmetrie D_{2d}); die Chiralitätssymbole für **b** bis **f** hängen von der Art der Substitution ab (*meta* – R^1 und R^3 – bzw. *ortho* – R^2 und R^4 – zu CH_2): Für die im Schema 1 links gezeigten Formeln (*2S*) für **b**, **c**, **d** (und **f**) und (*2R*) für **e**. Die Vorzeichen von $[\alpha]_D$ sind jeweils (–) für (*2S*) und (+) für (*2R*).

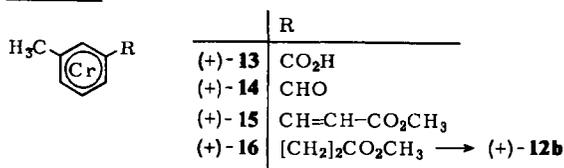
²¹⁾ R. Dabard und G. Jaouen, Tetrahedron Lett. 1969, 3391.

(+)-13, deren Chiralität durch anomale Röntgenbeugung²²⁾ als (1*R*)²³⁾ gesichert war, über (+)-14, (+)-15 und (+)-16 erhalten werden (Schema 3); daraus folgten die im Schema 2 gezeigten Konfigurationen von (+)-12b und somit auch von (-)-1b und (+)-1d.

Schema 2



Schema 3



Tab. 1. Optische Drehungen der Indanone 1

Indanon	R ¹	R ²	$[\alpha]_D^{20}$ (c ≈ 0.3 in CHCl ₃)	Chiralität ²³⁾
1a	H	H	-334°	(<i>R</i>) ²⁴⁾
1b	CH ₃	H	-295°	(<i>R</i>)
1c	OCH ₃	H	-453°	(<i>R</i>)
1d	H	CH ₃	+100°	(<i>S</i>)
1f	H	OCH ₃	+264°	(<i>R</i>)

²⁴⁾ Nach Lit.²³⁾ bezieht sich das Symbol (*R*) oder (*S*) auf dasjenige C-Atom des Benzolringes, welches die C=O-Gruppe trägt; vgl. Schema 2. Im Schema 1 sind für 1d und 1f die (-)-Antipoden gezeigt.

²²⁾ M. A. Bush, T. A. Dullforce und G. A. Sim, Chem. Commun. 1969, 1491.

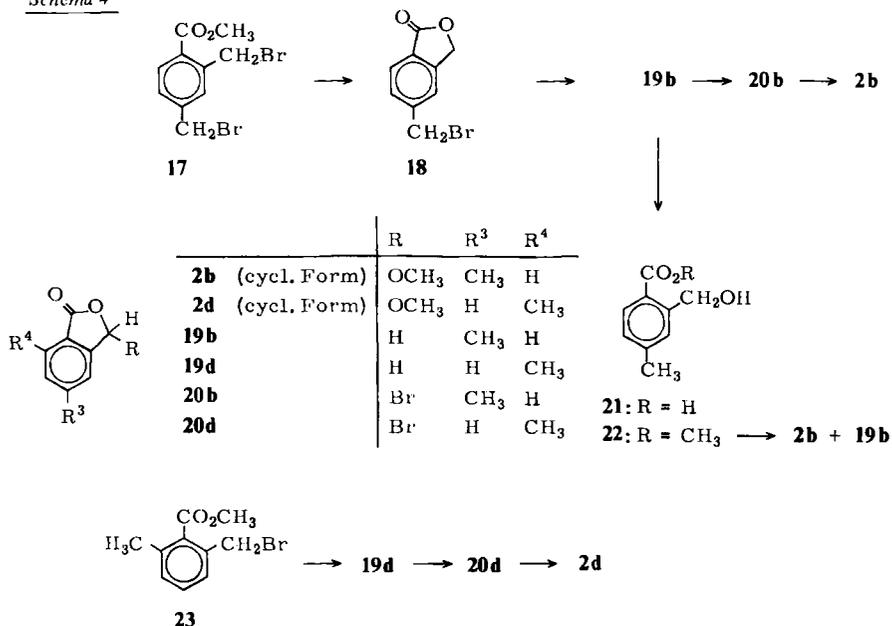
²³⁾ Zur Spezifikation der Chiralität von Metallocenen s. Lit.^{5,13)}.

Für **1a** waren Konfiguration und enantiomere Reinheit bekannt¹⁶⁾. Die optischen Vergleiche von (-)-**1a**, (-)-**1b** und (-)-**1c** einerseits sowie von (+)-**1d** und (+)-**1f** andererseits (vgl. Tab. 1) erbrachten weitere Beweise für die angegebenen Konfigurationen; sie stimmten mit jenen überein, die für verwandte Metallocenketone auf anderen Wegen ermittelt worden waren^{13, 14, 21)}.

2-Formylbenzoesäureester (Phthalaldehydsäureester, **2**)

Die benötigten Ester **2** wurden in Analogie zu 2-Formyl-6-methylbenzoesäure²⁴⁾ aus den entsprechenden Dimethylbenzoesäure-methylestern dargestellt (Schema 4). Diese wurden mit *N*-Bromsuccinimid bromiert und dann thermisch zu den Phthaliden cyclisiert. Bei der Monobromierung von 2,4-Dimethylbenzoesäure entsteht ein Isomeren-gemisch²⁵⁾, weshalb das Dibromid **17** zum Phthalid **18** umgesetzt und dieses katalytisch zum Methylderivat **19b** reduziert wurde. Das Isomere **19d** erhält man aus dem Monobromid **23** des 2,6-Dimethylbenzoesäure-methylesters²⁴⁾. Neuerliche Bromierung der Phthalide **19** und Behandlung der Bromide **20** mit Methanol und K_2CO_3 führte in guten Ausbeuten zu den Aldehydestern **2** (bzw. ihren cyclischen Formen; s. Schema 4).

Schema 4



Veresterung der freien Aldehydsäuren, die man durch Kochen der Bromide mit Wasser erhält (vgl. z. B. Lit.²⁴⁾), mit CH_2N_2 führt unter Insertion von CH_2 in den Lactonring zu einer überraschenden Ringerweiterung. Diese Reaktion soll ausführlicher untersucht werden.

²⁴⁾ M. S. Newman und A. L. Leegwater, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4410 (1968).

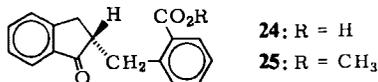
²⁵⁾ W. H. Perkin und J. F. S. Stone, J. Chem. Soc. **127**, 2275 (1925).

Die durch alkalische Ringöffnung von **19** zugänglichen 2-(Hydroxymethyl)benzoesäuren (z. B. **21**)²⁵⁾ können zwar als Ester (z. B. **22**) mit aktivem MnO_2 zu den Aldehyden **2** oxidiert werden, die dann in der offenen Form (s. Schema 1) vorliegen; allerdings tritt dabei wieder erhebliche Cyclisierung zu den Phthaliden **19** ein, so daß dieser Weg präparativ wenig ergiebig ist.

Spiroverbindungen

Die Ausbeuten bei der alkalikatalysierten Kondensation der Indanone **1** mit den Benzaldehyden **2** (vgl. Lit.²⁶⁾ für analoge Reaktionen) hängen von der Position der Methylgruppe in **2** ab (R^3 bzw. R^4): Sie sinken von 60–70% bei **a**, **b**, **c** und **e** auf 40% (**d**) bzw. 23% (**f**) (s. Tab. 5). Neben den gewünschten Benzylidenderivaten **4** entstehen besonders bei **d** und **f** auch Lactone (vgl. Lit.²⁶⁾), die aber nicht näher untersucht wurden. Trotz kurzen Reaktionszeiten (max. 20 min) und geringen Alkalikonzentrationen tritt Verseifung der Ester **4** (zu den Säuren **3**) ein, was auf einen erheblichen Einfluß des Liganden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ hindeutet; es wurde deshalb mit Diazomethan zu **4** verestert. Bei der Hydrierung von **4** mit Raney-Nickel als Katalysator erhält man einheitliche Produkte, denen aufgrund der stereospezifischen H_2 -Addition („von außen“) die „endo-Benzyl“-Konfiguration **5** zukommen mußte.

Entkomplexierung von (+)-**5a** (nach Lit.¹⁸⁾) ergab den Methyl ester **25** ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +64^\circ$; in CHCl_3) jener Säure **24**, die bereits 1913 optisch aktiv erhalten worden war²⁷⁾; ihre optische Labilität an C-2 hatte jedoch die Darstellung eines aktiven 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dions (**8a**) durch Ringschluß verhindert. Die Chiralität von **25** (und damit von **24**) ist damit jetzt als (+)-(2R) gesichert.



Wie **24** und **25** erleiden auch die komplexierten Ester **5** bei alkalischer Verseifung zu den Carbonsäuren **6** Isomerisierung an C-2, wobei man hier Diastereomerenmische erhält; das Verhältnis der *exo*- und *endo*-Epimeren von **6** wurde nach Veresterung zu **5** (chromatographisch) bestimmt. Es überwiegt bei **6a** (bzw. **5a**) und bei **5d** das langsamer wandernde *endo*-Isomere (bei **a** 75%, bei **d** 55%). Das so erhaltene *endo*-**5a** ist mit jenem identisch, das bei der Hydrierung von **4a** entsteht. In den anderen Fällen (**b**, **c**, **e** und **f**) dominiert das Isomere mit *exo*-ständiger Benzylgruppe mit 60–70% gegenüber 30–40% *endo*-Produkt.

Dieses Verhältnis spiegelt sich auch bei der Cyclisierung der Isomeren **6** mit Polyphosphorsäure (bei 80–85°C) wider: Somit erhält man die beiden stereoisomeren Spirobiindandione *cis*- und *trans*-**7** (Schema 1) im Verhältnis von etwa 1:3 bis 2:1 (s. Tab. 7). Eine nachträgliche Epimerisierung erfolgt – auch bei 4stündigem Erhitzen mit Polyphosphorsäure auf 95°C – nicht; bei **8a** hingegen tritt partielle Racemisierung ein⁸⁾. Bei **7a** waren die Cyclisierungsprodukte mit jenen Verbindungen identisch, die wir bei der Umsetzung von *racem.* **8a** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ erhalten hatten (s. oben). Eine vor-

²⁶⁾ M. J. Luche-Ronteix, S. Bory, M. Dvolaitzky, R. Lett und A. Marquet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 2564.

²⁷⁾ H. Leuchs und J. Wulke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 2420 (1913); siehe auch M. J. Ronteix und A. Marquet, Tetrahedron Lett. 1966, 5801.

läufige Zuordnung der relativen Konfigurationen (*cis* bzw. *trans*), die ja für die Festlegung der Chiralitäten der optisch aktiven Spirobindandione **7** und **8** (und damit für jene von **9**) entscheidend sind (Schema 1), war bereits auf Grund der Wanderungsgeschwindigkeiten und eines stereoselektiven Ringschlusses möglich: *cis*-**7** (mit Cr(CO)₃ und C=O auf derselben Seite) wird stärker adsorbiert und *endo*-**6** liefert *trans*-**7** und vice versa (siehe hierzu Schema 1).

Bei den Methoxy-methyl-Derivaten **f** verläuft sowohl die Kondensation (**1** + **2**) als auch der Ringschluß von **6f** mit so geringen Ausbeuten, daß auf eine Isomerentrennung von **7f** verzichtet werden mußte.

Tab. 2. Optische Drehungen der Tricarbonyl(1-oxoindan)chrom-Derivate **4** und **5**

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	[α] _D ²⁰ (CHCl ₃) ^{a)}	
					4 (c ≈ 0.1)	5 (c ≈ 0.5)
a	H	H	H	H	+1260°	+90°
b	CH ₃	H	CH ₃	H	+950°	-3°
c	OCH ₃	H	CH ₃	H	+905°	-100°
d	H	CH ₃	H	CH ₃	+920°	+160°
e	H	CH ₃	CH ₃	H	+264°	+80°
f	H	OCH ₃	H	CH ₃	+1180°	+75°

^{a)} Die Vorzeichen gelten für die im Schema 1 gezeigten Konfigurationen. Die Derivate **d** bis **f** wurden aber aus (+)-**1** als linksdrehende Enantiomere erhalten.

Konfigurationsermittlung von **7** durch NMR-Spektroskopie

Eine eindeutige Zuordnung der relativen Konfiguration (*cis* bzw. *trans*)¹⁹⁾ konnte aufgrund der AB-Systeme der Methylenprotonen in **7** und **8** getroffen werden (s. Tab. 3).

Die drei möglichen Positionen der CH₂-Gruppen in **7** – einerseits im komplexierten Indanon und andererseits *cis* oder *trans* zu Cr(CO)₃ im unkomplexierten Indanonteil – beeinflussen die Zentren der entsprechenden AB-Systeme nur geringfügig, die in allen Fällen zwischen δ = 3.40 und 3.55 ppm liegen (s. Tab. 3). Sie wirken sich jedoch deutlich auf die Aufspaltung, also die Δδ-Werte, aus.

Der Wert für die durch Cr(CO)₃ unbeeinflusste CH₂-Gruppe im unkomplexierten Teil (wie sie in *cis*-**7** vorliegt) läßt sich aus den Spektren der 2,2'-Spirobindandione (**8a** und **b**) entnehmen, bei denen nur *ein* AB-System mit Δδ = 32 Hz (*J*_{AB} = 17 Hz) auftritt.

In den komplexierten Biindandionen **7** finden sich jeweils *zwei* AB-Systeme (*J*_{AB} = 17 Hz); in allen Fällen eines mit Δδ von 14–21 Hz, das somit der CH₂-Gruppe des komplexierten Indanons zuzuordnen ist. Dies wird durch das Spektrum von Tricarbonyl-(2,2-dimethyl-1-oxoindan)chrom¹⁶⁾ bestätigt, in dem sich nur *ein* AB-System (Schwerpunkt δ = 3.04 ppm) mit Δδ = 14 Hz findet. Bei den langsamer wandernden Isomeren **7** tritt daneben das (auch bei **8** gefundene) System mit Δδ von 26–30 Hz der „*exo*“-CH₂-Gruppe und bei den rascher wandernden ein stark aufgespaltenes AB-System (Δδ ≈ 58 Hz) in Erscheinung. Letzteres stammt somit von jener CH₂-Gruppe, die *cis* zu Cr(CO)₃ (also „*endo*“) liegt und deshalb am stärksten beeinflusst wird.

Aus diesen Ergebnissen folgt für die langsamer wandernden Isomeren **7** die *cis*-Konfiguration (s. Schema 1)¹⁹⁾ und vice versa.

Tab. 3. $\Delta\delta$ -Werte (Hz) der AB-Systeme (CH₂) in **7** und **8**. Zentren der chemischen Verschiebungen in Klammern (δ -Werte in ppm, TMS; 100 MHz in [D₆]Aceton)

Spiran	<i>cis</i> - 7		<i>trans</i> - 7		8
a	14 (3.46)	26 (3.52)	14 (3.53)	58 (3.55)	32 (3.51)
b	15 (3.41)	27 (3.40)	14 (3.44)	57 (3.50)	32 (3.43)
c	20 (3.47)	26 (3.40)			
d	21 (3.43)	30 (3.41)	19 (3.45)	58 (3.49)	
e	17 (3.42)	30 (3.43)			

Kurzes Belichten¹⁸⁾ der Tricarbonylchrom-Komplexe **7** in Ether lieferte die enantiomeren Spirobiindandione **8** mit fast quantitativen Ausbeuten; ihre optischen Drehungen sowie die der daraus durch katalytische Hydrierung erhaltenen 2,2'-Spirobiindane **9** sind zusammen mit jenen von **7** in Tab. 4 zusammengestellt.

Die Chiralitäten und enantiomeren Reinheiten (s. Tab. 4) folgen aus den im Schema 1 gezeigten Umwandlungen aufgrund der entsprechenden Daten der Indanone **1**.

Tab. 4. Optische Drehungen ($[\alpha]_D^{20}$) der Spiroverbindungen **7** und **8** ($c \approx 0.4$ in CHCl₃) sowie **9** ($c \approx 1.0$ in Aceton)

Spiran	<i>trans</i> - 7	<i>cis</i> - 7	(2R)- 8 aus <i>cis</i> - 7	9 aus (R)- 8	Chiralität ^{19, 20)}
a	-285°	-528°	-160°	-	-
b	-278°	-478°	-180°	+4.2°	(2R)
c	-416°	-745°	-240°	+6.0°	(2R)
d	-150°	-445°	-110°	+4.4°	(2R)
e	-182°	-475°	-167°	-3.9°	(2S)

Für **8a** stimmten Schmelzpunkt, optische Drehung und Konfiguration - (-)-(2R) - mit den früher auf anderem Weg erhaltenen Daten⁸⁾ überein; die Chiralität war nach Horeau⁸⁾, die enantiomere Reinheit mit einem chiralen Verschiebungsreagenz bestimmt worden⁸⁾ (s. auch Lit. ²⁸⁾).

Das hier beschriebene Prinzip zur Synthese und Konfigurationsermittlung chiraler 2,2'-Spirobiindane kann offensichtlich auf andere Benzospirane ausgedehnt werden; es können ja sowohl die Reste R¹ bis R⁴ in ziemlich weiten Grenzen als auch die Ringgrößen des Spirangerüsts (etwa bei Verwendung von 1-Tetralon-Komplexen und/oder anderer Spiroanellierungsreaktionen) variiert werden.

Ein direkter synthetischer Zugang zu chiralen 2,2'-Spirobiindanen vom Typ **9** sowie die Überprüfung von Näherungssätzen für Chiralitätsfunktionen²⁹⁾ an Hand verschiedener Derivate wird in einer folgenden Mitteilung beschrieben³⁰⁾.

²⁸⁾ E. Dynesen, Acta Chem. Scand., Ser. B **29**, 77 (1975) fand bei der Racematspaltung von **8a** ein $[\alpha]_D^{24}$ von +152° (CHCl₃).

²⁹⁾ E. Ruch, Acc. Chem. Res. **5**, 49 (1972).

³⁰⁾ H. Neudeck und K. Schlögl, Chem. Ber. **110** (1977), im Druck.

Eine Diskussion der chiroptischen Daten (vor allem des Circular dichroismus) soll zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen.

A. Meyer (Univ. Rennes) dankt dem *Österr. Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung* für ein Stipendium. Dem *Österr. Fonds zur Förderung der wissenschaftl. Forschung* danken wir für die Unterstützung im Rahmen des Projektes 1010. Frl. *H. Martinek* und den Herren Dr. *W. Silhan*, Dr. *A. Nikiforov* und *H. Bieler* (alle organisch-chemisches Institut der Universität Wien) haben wir für die Messung der NMR- bzw. Massenspektren bestens zu danken. Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Bieler* ausgeführt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): Kofler-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung; IR: Perkin-Elmer 237; $^1\text{H-NMR}$: Varian A-60 A und Varian XL-100; MS: Varian SM-1; optische Rotation: Perkin-Elmer 141 (1-dm-Küvette; bei $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$, Thermostatisierung); Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Merck); präp. Schichtchromatographie: Kieselgel HF₂₅₄ (Merck), 0,75 mm; DC: Karten SI F (Riedel-DeHaën). Alle Reaktionen und Operationen mit Tricarbonylchrom-Komplexen wurden unter Ausschluß von Sonnenlicht ausgeführt.

Tricarbonyl(1-oxoindan)chrom-Komplexe I

(-)-**1a** wurde nach Lit.¹⁶⁾ dargestellt.

(-)-Tricarbonyl(5-methyl-1-oxoindan)chrom (**1b**) und (+)-Tricarbonyl(7-methyl-1-oxoindan)chrom (**1d**): Eine Mischung von 6,00 g (20 mmol) (+)-**12b** (s. unten) und 125 ml Polyphosphorsäure (PPS) wurde 90 min bei 85°C unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt, dann auf ca. 500 g Eis gegossen und nach einigem Rühren gut ausgeethert. Die Etherlösung wurde mit Wasser, verd. Natriumhydroxid und Wasser gewaschen, wobei aus der alkalischen Lösung 0,25 g (+)-**12b** rückgewonnen wurden. Nach Trocknen (MgSO_4) und Verdampfen des Ethers haben wir den Rückstand an Kieselgel (300 g, Säule 50×4 cm) mit Benzol/Ether/Petrolether (1:1:2) aufgetrennt. Die erste Zone enthielt 3,20 g (58%) (+)-**1d** und die zweite 1,95 g (35%) (-)-**1b**.

1d: Schmp. $110-111^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D = +100^\circ$ ($c = 0.7$ in CHCl_3). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.53$ (s, CH_3), 5.33 (d, 1H), 5.67 (d, 1H), 5.67 (d, 1H), 6.07 ppm (t, 1H). Die Kopplungskonstanten der „Benchrotren“-Protonen sind hier und in allen anderen Fällen ≈ 7 Hz.

1b: Schmp. 159°C ; $[\alpha]_D = -295^\circ$ ($c = 0.6$ in CHCl_3). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.39$ (s, CH_3), 5.48 (d, 1H), 5.80 (s, 1H), 6.23 ppm (d, 1H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{CrO}_4$ (282.2) Ber. C 55.32 H 3.57

1b: Gef. C 55.61 H 3.80

1d: Gef. C 55.56 H 3.72

(-)-Tricarbonyl(5-methoxy-1-oxoindan)chrom (**1e**) und (+)-Tricarbonyl(7-methoxy-1-oxoindan)chrom (**1f**) wurden analog aus 5,00 g (15,8 mmol) (+)-**12c** ($[\alpha]_D = +37.5^\circ$, $c = 0.5$ in CHCl_3 ; Lit.²¹⁾ $+37^\circ$) dargestellt: 0,85 g **12c** rückgewonnen. 1,58 g (34%) **1e** (rascher wandernd) und 1,10 g (23%) **1f**. Schmp. $127-128^\circ\text{C}$ (**1e**) und $149-152^\circ\text{C}$ (**1f**). $[\alpha]_D = -453^\circ$ ($c = 0.5$ in CHCl_3) bzw. $+264^\circ$ ($c = 0.6$ in CHCl_3). Lit.²¹⁾: Schmp. 126°C (**1e**) und 151°C (**1f**); optische Drehungen -442° bzw. $+191^\circ$ (CHCl_3)²¹⁾.

1e: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.86$ (s, OCH_3), 5.19 (dd, 1H), 5.40 (s, durch *m*-Kopplung aufgespalten, $J = 2$ Hz, 1H), 6.19 ppm (d, 1H). **1f**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.90$ (s, OCH_3), 5.01 (d, 1H), 5.11 (d, 1H), 5.86 ppm (t, 1H).

³¹⁾ G. Jaouen, Dissertation, Univ. Rennes 1973. In ²¹⁾ ist die Drehung irrtümlich als $+91^\circ$ angegeben.

2-Formylbenzoesäure-methylester 2

Allgemeine Vorschrift: 10 mmol des 3-Bromphthalids **20** (s. unten) werden mit 500 mg wasserfreiem K_2CO_3 und 10 ml absol. Methanol über Nacht gerührt. Verdünnen mit Wasser und Extraktion mit Ether liefert (nach Trocknen und Verdampfen des Ethers) die Verbindungen **2**, welche laut 1H -NMR-Spektren in der cyclischen Form (s. Schema 4) vorliegen. Aus der wäbr. Phase wird durch Ansäuern und Ausetthern die entsprechende 2-Formylbenzoesäure gewonnen. Kurzes Kochen (5 min) der Bromide **20** mit Methanol führt zu einer Mischung der offenen und cycl. Form von **2** im Verhältnis von etwa 1 : 1.

3-Methoxy-5-methylphthalid bzw. 2-Formyl-4-methylbenzoesäure-methylester (2b): Ausb. 75% (cycl. Form) und 19% *3-Hydroxy-5-methylphthalid* (cycl. Form der 2-Formyl-4-methylbenzoesäure). Schmp. 53–57°C bzw. 141–144°C ($CHCl_3$). Die offene Form von **2b** ist ein Öl. **2b** (cycl. Form): IR ($CHCl_3$): 1765 cm^{-1} (C=O). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.52 (s, CH_3), 3.64 (s, OCH_3), 6.30 (s, CH), 7.25–7.55 (m, 2H), 7.83 ppm (d, J = 8 Hz, 1H).

$C_{10}H_{10}O_3$ (178.2) Ber. C 67.41 H 5.66 Gef. C 67.30 H 5.42

2b (offene Form): IR (CH_2Cl_2): 1720 (CO_2CH_3), 1695 cm^{-1} (CHO). – 1H -NMR (CCl_4): δ = 2.60 (s, CH_3), 4.20 (s, OCH_3), 7.87 (dd, J = 8 Hz, J = 1.5 Hz, 1H), 8.19 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 8.38 (d, J = 8 Hz, 1H), 11.28 ppm (s, CHO).

3-Methoxy-7-methylphthalid bzw. 2-Formyl-6-methylbenzoesäure-methylester (2d): Ausb. 41% (cycl. Form) und 52% *3-Hydroxy-7-methylphthalid*. Schmp. 38–40°C bzw. 113–115°C (Benzol; Lit.²⁴⁾ 112–114°C). Die offene Form von **2d** ist ein Öl. **2d** (cycl. Form): IR ($CHCl_3$): 1760 cm^{-1} (C=O). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.68 (s, CH_3), 3.60 (s, OCH_3), 6.22 (s, CH), 7.15–7.62 ppm (m, 3H).

$C_{10}H_{10}O_3$ (178.2) Ber. C 67.41 H 5.66 Gef. C 67.53 H 5.50

2d (offene Form): IR (CH_2Cl_2): 1730 (CO_2CH_3), 1695 cm^{-1} (CHO). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.48 (s, CH_3), 3.98 (s, OCH_3), 7.27–7.70 (m, 3H), 9.82 ppm (s, CHO).

Bei der Oxidation von **22**, das aus der Carbonsäure **21**²⁵⁾ durch Veresterung mit Diazomethan mit 95% Ausb. als (DC-einheitliches) Öl erhalten wurde, mit der 10fachen Gew.-Menge aktiviertem MnO_2 in siedendem $CHCl_3$ (60 min Rühren) entstanden laut DC (Benzol/Ethanol, 20 : 1) etwa gleiche Mengen von 5-Methylphthalid (**19b**)²⁵⁾ (Schmp. 116–118°C) und der offenen Form von **2b** (s. oben).

Kondensation von 1 mit 2: Benzylidenderivate 4

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 4 mmol 1 [(–)-**1a, b, c** bzw. (+)-**1d, f**] und 6 mmol **2** (cycl. Form) in 100 ml Ethanol tropft man unter Rühren rasch 15 ml 1 N NaOH, wobei die Farbe von Orange nach Tiefrot umschlägt. DC-Kontrolle zeigt, daß schon nach wenigen min Verseifung zur Säure **3** eingetreten ist. Nach 20 min wird in 500 ml Wasser gegossen, 3 mal ausgeethert (wobei man unumgesetztes **1** zurückgewinnt), dann mit 2 ml konz. Salzsäure versetzt und erneut 3 mal ausgeethert. Nach Waschen (Wasser) und Trocknen ($MgSO_4$) wird die filtrierte Etherlösung mit ether. CH_2N_2 -Lösung versetzt und nach 15 min i. Vak. eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus Methanol (und wenig Benzol) liefert **4**, eine weitere Menge kann durch präp. DC (Benzol/Ethanol, 20 : 1) gewonnen werden. Für optische Drehungen s. Tab. 2, weitere Daten Tab. 5.

Hydrierung von 4: „endo-Benzyl“-Derivate 5

Sie erfolgt in absol. Ethanol/Dioxan (2 : 1) bei 20°C und 1 at H_2 unter Verwendung von Raney-Ni (Akt.-St. T-1)³²⁾ und ist laut DC nach etwa 90 min beendet. Hierauf wird vom Katalysator fil-

³²⁾ X. A. Dominguez, I. C. Lopez und R. Franco, J. Org. Chem. **26**, 1625 (1961). Bei Verwendung anderer Katalysatoren (Pt, Pd) versagte die Hydrierung.

Tab. 5. Tricarbonsyl[2-(2'-methoxycarbonylbenzyliden)-1-oxindan]chrom (4a) und 3'- bzw. 5'-Methyl-5- bzw. -7-methyl- bzw. -methoxy-Derivate 4

4	3'(R ⁴)	5'(R ³)	Substitution 5(R ¹)	7(R ²)	% Ausb. ^{a)}	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS) δ-Werte (ppm)
a	H	H	H	H	72(85)	176	C ₂₁ H ₁₄ CrO ₆ (414.3)	Ber. 60.87 3.10 Gef. 60.93 3.25	3.82 (d, CH ₂), 3.96 (s, OCH ₃), 5.18–5.85 (m, 3H), 6.27 (d, 1H), 7.60 (m, 4H), 8.23 (s, CH=C)
b	H	Methyl	Methyl	H	59(84)	174–176	C ₂₃ H ₁₈ CrO ₆ (442.4)	Ber. 62.44 4.10 Gef. 62.84 4.46	2.36 (s, CH ₃), 2.45 (s, CH ₃), 3.76 (2H), 3.90 (s, OCH ₃), 5.13 (d, 1H), 5.24 (s, 1H), 6.25 (d, 1H), 7.20–7.35 (d, s, 2H), 7.99 (d, 1H), 8.17 (s, CH=C)
c	H	Methyl	Methoxy	H	72(88)	175	C ₂₃ H ₁₈ CrO ₇ (458.4)	Ber. 60.26 3.96 Gef. 60.02 4.09	2.46 (s, CH ₃), 3.86 (s, s, OCH ₃ und CH ₂), 3.92 (s, OCH ₃), 5.23 (dd, 1H), 5.41 (d, 1H), 6.36 (d, 1H), 7.25–7.38 (d, s, 2H), 8.01 (d, 1H), 8.18 (s, CH=C)
d	Methyl	H	H	Methyl	40(70)	147–149	C ₂₃ H ₁₈ CrO ₆ (442.4)	Ber. 62.44 4.10 Gef. 62.06 4.18	2.39 (s, CH ₃), 2.67 (s, CH ₃), 2.84 (d, CH ₂), 3.96 (s, OCH ₃), 5.00 (d, 1H), 5.32 (d, 1H), 5.73 (t, 1H), 7.25–7.45 (m, 3H), 7.60 (s, CH=C)
e	H	Methyl	H	Methyl	61(89)	183	C ₂₃ H ₁₈ CrO ₆ (442.4)	Ber. 62.44 4.10 Gef. 62.63 4.29	2.45 (s, CH ₃), 2.70 (s, CH ₃), 3.77 (d, CH ₂), 3.93 (s, OCH ₃), 5.04 (d, 1H), 5.34 (d, 1H), 5.77 (t, 1H), 7.20–7.40 (s, d, 2H), 8.02 (d, 1H), 8.18 (s, CH=C)
f	Methyl	H	H	Methoxy	23(48)	174–176	C ₂₃ H ₁₈ CrO ₇ (458.4)	Ber. 60.26 3.96 Gef. 60.01 3.70	2.40 (s, CH ₃), 3.90 (s, s, OCH ₃ und CH ₂), 3.96 (s, OCH ₃), 5.0 (d, 1H), 5.11 (d, 1H), 5.83 (t, 1H), 7.25–7.45 (m, 3H), 7.61 (s, CH=C)

a) Die Ausb. in () beziehen sich auf nicht rückgewonnenes I.

triert, eingengt, mit Petrolether gefällt und wenn nötig (DC-Kontrolle!) durch Chromatographie (Kieselgel 60, Ether/Petrolether, 1:1) gereinigt. Für die optischen Drehungen siehe Tab. 2, für die übrigen Daten Tab. 6.

Tab. 6. Tricarbonyl[2-*endo*-(2'-methoxycarbonylbenzyl)-1-oxoindan]chrom (**5a**) und Derivate **5**. (Die Substitution von **5** (R^1 bis R^4) und damit die Benennung der Verbindungen sind analog jenen von **4**; vgl. Tab. 5)

5	% Ausb.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Masse)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS) δ-Werte ^{b)} (ppm)
a	70	137–138	C ₂₁ H ₁₆ CrO ₆ ^{a)} (416.3)	2.67–3.40 (m, 2 CH ₂ und 1H), 3.95 (s, OCH ₃), 5.55–6.25 (m, 4H), 7.45–7.70 (m, 3H), 8.05 (d, 1H)
b	72	147–149	C ₂₃ H ₂₀ CrO ₆ (444.4)	2.35 (s, CH ₃), 2.40 (s, CH ₃), 2.70–3.40 (m, 5H), 3.94 (s, OCH ₃), 5.40 (s, 1H), 5.65 (s, 1H), 6.20 (s, 1H), 7.20–7.40 (m, 2H), 7.95 (s, 1H)
c	85	144–145	C ₂₃ H ₂₀ CrO ₇ (460.4)	2.40 (s, CH ₃), 2.70–3.40 (m, 5H), 3.83 (s, OCH ₃), 3.95 (s, OCH ₃), 5.15–5.40 (m, 2H), 6.14 (d, 1H), 7.10–7.35 (m, 2H), 7.93 (d, 1H)
d	75	128–130	C ₂₃ H ₂₀ CrO ₆ (444.4)	2.34 (s, CH ₃), 2.58 (s, CH ₃), 2.80–3.70 (m, 5H), 3.97 (s, OCH ₃), 5.00 (s, 1H), 5.29 (d, 1H), 5.68 (t, 1H), 7.20 (s, 3H)
e	76	116–120	C ₂₃ H ₂₀ CrO ₆ (444.4)	2.36 (s, CH ₃), 2.58 (s, CH ₃), 2.45–3.40 (m, 5H), 3.92 (s, OCH ₃), 5.20 (s, 1H), 5.45 (d, 1H), 5.82 (t, 1H), 7.30–7.70 (m, 2H), 8.10 (d, 1H)
f	65	60–61	C ₂₃ H ₂₀ CrO ₇ (460.4)	2.28 (s, CH ₃), 2.70–3.70 (m, 5H), 3.86 (s, OCH ₃), 3.92 (s, OCH ₃), 4.80–5.80 (m, 3H), 6.90–7.20 (m, 3H)

^{a)} Ber. C 60.58 H 3.87; Gef. C 60.61 H 3.99. In allen anderen Fällen wurde aufgrund der eindeutigen Darstellung sowie der DC-Befunde und ¹H-NMR-Spektren auf Elementaranalysen verzichtet.

^{b)} Die Kopplungskonstanten der „Benchrotren“- bzw. Benzol-Protonen sind ≈7 bzw. 8 Hz.

exo-endo-Äquibrierung der Benzylderivate **5** bzw. **6**

1. Eine Lösung von 1.00 g durch Hydrierung von (*R,S*)-**4a** erhaltenem *endo*-(*R,S*)-**5a** (Schmp. 118°C) in 150 ml Methanol wurde mit 1.00 g KOH (in 10 ml Wasser) 20 min bei Raumtemp. gerührt, hierauf i. Vak. auf 50 ml eingengt, mit 100 ml Wasser (und 2 ml konz. Salzsäure) verdünnt und gut ausgeethert. Chromatographische Trennung des Etherrückstandes (Kieselgel; Ether/Petrolether, 1:1) lieferte neben 0.66 g Ausgangsprodukt (*endo*) 0.22 g rascher wanderndes *exo*-Isomeres vom Schmp. 130–131°C.

C₂₁H₁₆CrO₆ (416.3) Ber. C 60.58 H 3.87

exo-**5a**: Gef. C 60.81 H 3.72

endo-**5a**: Gef. C 60.61 H 3.99

2. 60 mg (–)-**5c** wurden in 20 ml Methanol mit 100 mg KOH in 3 ml Wasser bis zur völligen Verseifung (2.5 h) bei 25°C gerührt. DC-Kontrolle zeigte, daß hier schon nach einigen min ein Überschuß an rascher wandernder *exo*-Verbindung vorliegt. Aufarbeitung wie unter 1. angegeben, Umsetzung der ether. Lösung mit CH₂N₂ (in Ether) und chromatographische Trennung (präp. DC) ergaben 26 mg (43%) *exo*-**5c** (rascher wandernd) und 16 mg (27%) *endo*-**5c**. Für die Eigenschaften von *endo*-**5c** s. Tab. 6.

Verseifung der Ester 5 und Cyclisierung der Carbonsäuren 6: *cis*- und *trans*-7

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 0.5 bis 1.5 mmol *endo*-5 in Methanol (150 ml/mmol) wird mit KOH (700 mg in 20 ml Wasser pro mmol) 2 h bei Raumtemp. gerührt, wobei laut DC (Ether/Petrolether, 1 : 1) schon nach einigen min Äquilibrierung eingetreten ist. Einengen i. Vak., Verdünnen mit Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und Etherextraktion liefert (nach Waschen mit Wasser, Trocknen über MgSO₄ und Abdampfen) ein Gemisch der epimeren Säuren 6, das ohne Reinigung mit PPS (40 ml/mmol) 1 h bei 80–82°C gerührt wird. (Bei höherer Temperatur tritt stärkere Zersetzung ein.) Die Aufarbeitung erfolgt wie für 1b und 1d beschrieben. Die diastereomeren Spiroverbindungen 7 werden (je nach Menge) entweder durch präp. DC oder an einer Kieselgel-Säule (38 × 3 cm) mit Benzol/Ether/Petrolether (1 : 1 : 1) getrennt, wobei in allen Fällen die *cis*-Isomeren langsamer (als *trans*) wandern. Die in geringen Mengen (einige %) entstehenden Cr(CO)₃-freien Spiroverbindungen 8 wandern am schnellsten und sind daher bequem abzutrennen. Für die optischen Drehungen s. Tab. 4, für die übrigen Daten Tab. 7.

cis- und *trans*-(*R,S*)Tricarbonyl(2,2'-spirobiindan-1,1'-dion)chrom (7a): 0.74 g (3 mmol) (*R,S*)-8a⁸⁾ und 0.44 g (2 mmol) Hexacarbonylchrom wurden unter N₂ in einer Mischung aus 50 ml Dibutylether und 25 ml *n*-Heptan (jeweils mit N₂ gesättigt) 24 h unter Rühren auf 120°C erhitzt. Chromatographie des Abdampfrückstandes (Vak.) an Kieselgel (38 × 3 cm) mit Benzol/Ether/Petrolether (1 : 1 : 1) lieferte neben 0.25 g 8a (als Vorlauf) 0.055 g (7%) schneller wanderndes *trans*-7a und zuletzt 0.505 g (66%, bezogen auf Cr(CO)₆) *cis*-7a. Die beiden Isomeren waren laut DC und ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, in [D₆]Aceton) mit den entsprechenden, optisch aktiven Spiroverbindungen 7a (s. Tab. 3 und 7) identisch. Sie zersetzen sich ab 200°C ohne zu schmelzen.

C₂₀H₁₂CrO₅ (384.3) Ber. C 62.50 H 3.15

cis-7a: Gef. C 62.78 H 3.41

trans-7a: Gef. C 62.83 H 3.32

Die Stereoisomeren 7a sind beim Erhitzen mit PPS konfigurationsstabil: So wurde nach 3.5stdg. Erhitzen von reinem *cis*-(*R,S*)-7a (200 mg in 20 ml) auf 95°C nach Aufarbeitung (s. oben) bei DC (Benzol/Ether/Petrolether, 1 : 1 : 1) neben 8a nur Ausgangsprodukt, aber kein *trans*-7a entdeckt.

Entkomplexierung von 7: 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dione 8

Dazu wird eine ether. Lösung von 7 (ca. 10 mg/10 ml) bis zur völligen Entfärbung direktem Sonnenlicht ausgesetzt (ca. 20–40 min). Filtrieren des gebildeten grünen Niederschlages und Eindampfen i. Vak. liefert die DC-reinen Spirobiindan-1,1'-dione 8 mit prakt. quantitat. Ausbeuten. Für optische Drehungen s. Tab. 4, für die übrigen Daten Tab. 8, in der nur die aus *cis*-7 erhaltenen Enantiomeren angegeben sind. Für a bis c wurde (–)-*cis*-7, bei d und e (+)-*cis*-7 entkomplexiert, wobei man (–) bzw. (+)-8 erhielt. Die aus *trans*-7 dargestellten Enantiomeren zeigten (bis auf entgegengesetzte Drehung) gleiche Eigenschaften. 8a war laut Schmp. und DC mit einem früher dargestellten Produkt identisch.

2,2'-Spirobiindane 9

Die Hydrierung von 8 (30 bis 40 mg) erfolgt in 25 ml Isopropylalkohol/Methanol (4 : 1) unter Zusatz von 20 bis 30 mg Pd auf Kohle (10%) in einer Parr-Apparatur bei 5 at H₂ während 12–15 h. Präp. DC (Petrolether) liefert die reinen Spirobiindane mit Ausb. von 80–90%. Für die optischen Drehungen s. Tab. 4.

(+)-5,5'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan (9b) aus (–)-8b: Schmp. 89–91°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.34 (s, 2CH₃), 2.95 (s, 4CH₂), 7.05 ppm (s, 6H).

Tab. 7. *cis*- und *trans*-Tricarboxyl(2,2'-spiroindan-1,1'-dion)chrom (7a) und 5- bzw. 7-Methyl- (bzw. -Methoxy)-5- bzw. -7-methyl-Derivate 7

7	Konfig.	Substitution				7' (R ⁴)	% Ausb. a)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	¹ H-NMR (100 MHz, [D ₆]Aceton, TMS) δ-Werte b) (ppm)
		5 (R ¹)	7 (R ²)	5' (R ³)	7 (R ⁴)					
a	<i>cis</i>	H	H	H	H	H	10	C ₂₀ H ₁₂ CrO ₅ (384.3)	Ber. 62.50 3.15 Gef. 62.89 3.37	5.61 (mc, 1H), 5.93 (mc, 3H), 7.4–7.9 (m, 4H)
	<i>trans</i>						26		Gef. 62.91 3.29	5.64 (dt, 1H), 5.9–6.28 (m, 3H), 7.36–7.82 (m, 4H)
b	<i>cis</i>	Methyl	H	Methyl	H	H	19	C ₂₂ H ₁₆ CrO ₅ (412.3)	Ber. 64.09 3.91 Gef. 63.89 4.03	2.38 und 2.45 (s, CH ₃), 5.47 (dd, 1H) ^{c)} , 5.83 (s, 1H), 5.91 (d, 1H), 7.29 (dd, 1H), 7.60 (d, 1H)
	<i>trans</i>						7		Gef. 64.19 3.71	2.44 und 2.50 (s, CH ₃), 5.58 (dd, 1H), 5.91 (s, 1H) ^{e)} , 6.18 (d, 1H), 7.32 (d, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.62 (d, 1H)
c	<i>cis</i>	Methoxy	H	Methyl	H	H	18	C ₂₂ H ₁₆ CrO ₆ (428.3)	Ber. 61.69 3.77 Gef. 61.99 3.92	2.46 (s, CH ₃), 3.90 (s, OCH ₃), 5.55 (dd, 1H), 5.91 (d, 1H), 6.04 (d, 1H), 7.28 (d, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.59 (d, 1H)
	<i>trans</i>						13		Gef. 61.51 3.79	
d	<i>cis</i>	H	Methyl	H	Methyl	Methyl	14	C ₂₂ H ₁₆ CrO ₅ (412.3)	Ber. 64.09 3.91 Gef. 64.28 3.68	2.44 und 2.60 (s, CH ₃), 5.38 (d, 1H), 5.79 (d, 1H), 6.0 (t, 1H), 7.22 (d, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.56 (t, 1H)
	<i>trans</i>						18		Gef. 64.31 3.74	2.49 und 2.56 (s, CH ₃), 5.43 (d, 1H), 5.83 (d, 1H), 6.16 (t, 1H), 7.22 (d, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.58 (t, 1H)
e	<i>cis</i>	H	Methyl	Methyl	H	H	17	C ₂₂ H ₁₆ CrO ₅ (412.3)	Ber. 64.09 3.91 Gef. 64.01 3.82	2.43 und 2.47 (s, CH ₃), 5.37 (d, 1H), 5.78 (d, 1H), 6.0 (t, 1H), 7.29 (d, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.62 (d, 1H)
	<i>trans</i>						8		Gef. 64.36 4.06	

a) Die Ausb. sind auf 5 bezogen; alle Substanzen zersetzen sich beim Erhitzen ohne definierten Schmp.

b) Für die AB-Systeme der CH₂-Protonen s. Tab. 3.

c) Signale sind oft durch *m*-Kopplung ($J = 2$ Hz) verbreitert.

Tab. 8. 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion (**8a**) und 5- bzw. 7-Methyl (bzw. -Methoxy)-5'- bzw. -7'-methyl-Derivate **8**. (Die Substitution (R^1 bis R^4) und damit die Benennung der Verbindungen ist jenen von **7** analog; vgl. Tab. 7)

8	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		¹ H-NMR (100 MHz, [D ₆]Aceton, TMS) δ-Werte (ppm)
			C	H	
a	212–214 ^{a)}	C ₁₇ H ₁₂ O ₃ (248.3)	Ber. 82.23 Gef. 82.08	4.87 4.92	AB-System (2CH ₂ , J _{AB} = 17 Hz, δ _A = 3.67, δ _B = 3.35), 7.10–7.40 (m, 8H)
b	230–232	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ (276.3)	Ber. 82.59 Gef. 82.63	5.83 5.71	2.49 (s, 2CH ₃), AB-System (2CH ₂ , J _{AB} = 17 Hz, δ _A = 3.59, δ _B = 3.27), 7.32 (d, 2H), 7.48 (s, 2H), 7.59 (d, 2H)
c	178–180	C ₁₉ H ₁₆ O ₃ (289.3)	Ber. 78.88 Gef. 78.91	5.57 5.40	
d	157–159	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ (276.3)	Ber. 82.59 Gef. 82.43	5.83 5.70	
e	169–171	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ (276.3)	Ber. 82.59 Gef. 82.78	5.83 5.99	

^{a)} Lit. 216°C⁸⁾ bzw. 210–212°C²⁸⁾; (R,S)-**8a** schmilzt bei 174°C⁸⁾.

(+)-5-Methoxy-5'-methyl-2,2'-spirobiindan (**9c**) aus (–)-**8c**: Schmp. 90–91°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.34 (s, CH₃), 2.96 (s, 4CH₂), 3.78 (s, OCH₃), 7.20–7.75 ppm (m, 6H).

(–)-4,4'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan (**9d**) aus (+)-**8d**: Schmp. 62–65°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.23 (s, 2CH₃), 2.92 (s, 2CH₂), 3.0 (s, 2CH₂), 7.02 ppm (s, 6H).

(+)-4,5'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan (**9e**) aus (+)-**8e**: Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.23 (s, CH₃), 2.35 (s, CH₃), 2.96 (s, 4CH₂), 7.0–7.20 ppm (m, 6H).

9b, 9d, 9e: C₁₉H₂₀ Ber. 248.1565 Gef. 248.1566 (MS)

9c: C₁₉H₂₀O Ber. 264.1514 Gef. 264.1513 (MS)

Das bei der Hydrierung von (–)-**8a** erhaltene 2,2'-Spirobiindan (**9a**) war optisch inaktiv und laut Schmp. (62–63°C) und DC (Petrolether) sowie ¹H-NMR-Spektrum mit einem aus *racem.* **8a** dargestellten Produkt³⁰⁾ identisch.

Tricarbonyl[1-(2-carboxyethyl)-3-methylbenzol]chrom (**12b**): 12.50 g (70 mmol) 3-(*m*-Tolyl)-propansäure-methylester³³⁾ und 11.00 g (50 mmol) Cr(CO)₆ wurden unter N₂ in einer Mischung aus sauerstofffreiem Di-*n*-butylether (100 ml) und *n*-Heptan (50 ml) 70 h unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen i. Vak. und Fällern mit 100 ml Petrolether erhielt man 14.70 g (93%) *Methylester* von **12b**. Schmp. 60°C (aus Methanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.37 (s, CH₃), 2.86 (s, breit, 2CH₂), 3.89 (s, OCH₃), 5.20–5.80 ppm (m, 4H).

C₁₄H₁₄CrO₅ (314.3) Ber. C 53.50 H 4.49 Gef. C 53.67 H 4.32

Zur Verseifung wurde in 150 ml Methanol mit 50 ml 15proz. wäbr. Kalilauge 2 h auf 40–50°C erwärmt. Übliche Aufarbeitung lieferte 13.30 g (95%) Säure **12b** vom Schmp. 147–148°C.

Racematspaltung: (+)-**12b**. Dazu wurden ether. Lösungen von 19.50 g (65 mmol) (R,S)-**12b** (in 950 ml) und 8.50 g (70 mmol) (–)-α-Phenethylamin ([α]_D = –39°) (in 50 ml) vereinigt, nach

³³⁾ Die Carbonsäure **11** (R = CH₃) wurde nach J. F. J. Dippy und J. E. Page, J. Chem. Soc. 1938, 357, dargestellt, wobei die Zimtsäure katalytisch hydriert wurde. Den Methylester erhielt man durch Veresterung mit Methanol/Schwefelsäure. Ausb. 90%. Sdp. 119–120°C/13 Torr.

mehreren h im Kühlschrank das gebildete Salz abgesaugt und mit Ether gewaschen. Ausb. 26.70 g (97%). Schmp. 129–130°C. $[\alpha]_D = -7.2^\circ$ ($c = 1.03$ in CHCl_3).

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{CrNO}_5$ (421.4) Ber. N 3.32 Gef. N 3.38

Dieses Salz wurde 5mal aus Acetonitril umkristallisiert: 26.7 g aus 400 ml, 19.1 g aus 350 ml, 16.3 g aus 350 ml, 12.7 g aus 300 ml und 10.7 g aus 275 ml. Ausb. 9.3 g. Schmp. 145–148°C. $[\alpha]_D = -4.2^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3). Hierauf haben wir die Säure aus dem Salz mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und erhielten dabei 6.5 g. Schmp. 122–123°C. $[\alpha]_D = +6.7^\circ$ ($c = 0.8$ in CHCl_3). Der daraus mit Diazomethan erhaltene *Methylester* (16) zeigte ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das mit jenem des Racemates (s. oben) identisch war. $[\alpha]_D = +6.6^\circ$ ($c = 2.09$ in CHCl_3).

(+)-*Tricarbonyl*[1-(2-carboxyethyl)-3-methoxybenzol]chrom (12c) wurde in Analogie zu 12b dargestellt und nach Lit.^{21, 31)} in die Enantiomeren getrennt, wobei das Chinidin-Salz aus Acetonitril gefällt ($[\alpha]_D = +157^\circ$) und zweimal daraus umkristallisiert wurde. Dabei blieb die Drehung unverändert. Daraus erhielt man (+)-12c. $[\alpha]_D = +37.5^\circ$ ($c = 0.6$ in CHCl_3). Lit.²¹⁾ $+37^\circ$.

Konfigurative Korrelation von (+)-12b mit *Tricarbonyl*(1-carboxy-3-methylbenzol)chrom ((+)-13): Aus 90 mg (+)-13³⁴⁾ ($[\alpha]_D = +107^\circ$; $c = 0.5$ in CHCl_3 ; enantiomere Reinheit $p = 91.5\%$ ³⁵⁾; zur absol. Konfiguration siehe Lit.²²⁾) wurde nach Lit.³⁵⁾ das Hydroxymethylderivat dargestellt und mit aktivem MnO_2 in CHCl_3 (1 h Rühren) zum Aldehyd (+)-14 oxidiert, der nicht näher charakterisiert wurde. Ausb. 18 mg (21%). Daraus erhielt man nach Lit.²¹⁾ bei Umsetzung mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ in Benzol nach präp. DC 15 mg (68%) *Tricarbonyl*[1-(trans-2-methoxycarbonylvinyll)-3-methylbenzol]chrom (15). Schmp. 104–105°C. $[\alpha]_D = +110^\circ$ ($c = 0.1$ in CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.25$ (s, CH_3), 3.81 (s, OCH_3), 5.28–5.43 (m, 4H), AB-System ($\text{CH}=\text{CH}$, $J_{\text{AB}} = 16$ Hz, $\delta_{\text{A}} = 7.23$, $\delta_{\text{B}} = 6.26$ ppm).

Hydrierung von 15.0 mg (+)-15 (in 15 ml Ethanol, Raney-Ni, 1 at, 15 min) ergab nach präp. DC 7.6 mg (50%) *Methylester* 16 der Säure 12b. $[\alpha]_D = +6.05^\circ$ ($c = 0.7$ in CHCl_3 ; 6.6° für $p = 100\%$). Die optische Drehung ist in bester Übereinstimmung mit jener des durch Racemat-spaltung erhaltenen Produktes (s. oben). Die Identität ergab sich aus dem DC-Vergleich.

(*Brommethyl*)benzoesäure-methylester (17, 23) und *Phthalide* (18, 19): 0.2 mol der Dimethylbenzoesäure-methylester wurden nach Lit.²⁴⁾ in CCl_4 mit *N*-Bromsuccinimid (0.42 mol bei 17, 0.21 mol bei 23)³⁶⁾, jedoch nicht unter Belichtung, sondern mittels Azoisobutyronitril (0.50 g) bromiert. Die rohen Bromide (17 bzw. 23; Ausb. um 90%) wurden im Ölbad solange auf 180°C erhitzt, bis die Methylbromid-Entwicklung beendet war²⁵⁾ (10–15 min), und die Rohprodukte anschließend im Kugelrohr bei 0.5 Torr destilliert.

5-(*Brommethyl*)phthalid (18): Ausb. 73%. Sdp. 200°C. Schmp. 162–164°C (aus Methanol; Lit.²⁵⁾ 159°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.62$ (s, CH_2Br), 5.37 (s, CH_2), 7.61 (d, d, $J = 8$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.97 ppm (d, $J = 8$ Hz, 1H).

5-Methylphthalid (19b) wurde aus 18 durch Hydrierung erhalten: 250 mg in 20 ml Essigester mit 100 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 60 mg Pd–C (10%) bei 1 at H_2 in 6 h. Ausb. 155 mg (95%). Schmp. 121–122°C (Benzol/Petrolether; Lit.²⁵⁾ 117–118°C). – IR (CHCl_3): 1760 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.51$ (s, CH_3), 5.29 (s, CH_2), 7.29 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.35 (dd, $J = 8$ und 1.5 Hz, 1H), 7.81 ppm (d, $J = 8$ Hz, 1H).

7-Methylphthalid (19d): Aus 23; Ausb. 66%. Sdp. 140–150°C (Luftbadtemp.). Schmp. 85–87°C (Benzol/Petrolether; Lit.²⁴⁾ 83–85°C).

³⁴⁾ H. Falk, K. Schlögl und W. Steyrer, Monatsh. Chem. 97, 1029 (1966).

³⁵⁾ R. Dabard, G. Jaouen und A. Meyer, C. R. Acad. Sci., Ser. C 268, 201 (1969).

³⁶⁾ Bei der Monobromierung von 2,4-Dimethylbenzoesäure-methylester (0.2 mol mit 0.21 mol NBS) entstand ein Isomerengemisch aus 44% 2- und 36% 4-Brommethylderivat (Analyse durch $^1\text{H-NMR}$). Zur Bromierung des Säurechlorides s. Lit.²⁵⁾.

3-Brom-5- bzw. -7-methylphthalid (20b bzw. 20d): Die Methylphthalide **19** wurden in CCl_4 mit *N*-Bromsuccinimid (10proz. molarer Überschuß) und Azoisobutyronitril 2 h unter Rückfluß gerührt. Nach Kühlen, Filtrieren und Eindampfen der Lösung i. Vak. wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Von den daneben gebildeten 5- bzw. 7-Brommethylderivaten ($^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : $\delta = 4,95$ bzw. $5,03$, s für CH_2Br) wurde **20b** durch Destillation, **20d** durch präp. Schichtchromatographie (mit Benzol rascher wandernd) abgetrennt.

20b: Roh-Ausb. 94%; nach Destillation bei $112-115^\circ\text{C}/0,01$ Torr 71%. Schmp. $79-81^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,59$ (s, CH_3), $7,32-7,60$ (m, 3H), $7,87$ ppm (d, $J = 8$ Hz, 1H).

20d: Roh-Ausb. 93%; nach Chromatographie 58%. Sdp. $140-150^\circ\text{C}/0,8$ Torr. Schmp. $65-68^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,70$ ppm (s, CH_3).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{BrO}_2$ (227.1) Ber. C 47.59 H 5.32 Br 35.18

20b: Gef. C 47.10 H 5.12 Br 34.78

20d: Gef. C 47.21 H 5.48 Br 35.31

2-[2-(Methoxycarbonyl)benzyl]-1-indanon (25): Das Racemat wurde aus der Carbonsäure **24** (dargestellt aus 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion (**8a**) nach Lit.³⁷⁾) durch Umsetzen in 20 ml Ether mit CH_2N_2 und Destillation im Kugelrohr erhalten. Sdp. $140-150^\circ\text{C}$ (Luftbad)/0.5 Torr. Ausb. 266 mg (95%) aus 266 mg. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,08$ (mc, 4H), $3,70$ (mc, 1H), $3,94$ (s, OCH_3), $7,45$ (mc, 6H), $7,7-8,1$ ppm (m, 2H).

Optisch aktives **25** wurde aus 25.4 mg (+)-**5a** ($[\alpha]_D = +89^\circ$) durch Belichten in 30 ml Ether (Sonnenlicht, 30 min) nach üblicher Aufarbeitung (siehe bei **8**) erhalten. Ausb. 16.0 mg (94%). Öl. $[\alpha]_D = +64^\circ$ ($c = 0.8$ in CHCl_3). (+)-(2*R*)-**25** war nach DC (Benzol/Ethanol, 20:1) und $^1\text{H-NMR}$ mit dem Racemat identisch.

³⁷⁾ H. Leuchs und D. Radulescu, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 189 (1912).