

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. EMDR, *Apotheker-Ztg.* 30, 293 (1911); *Chem. Zbl.* 1915, III, 278.

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

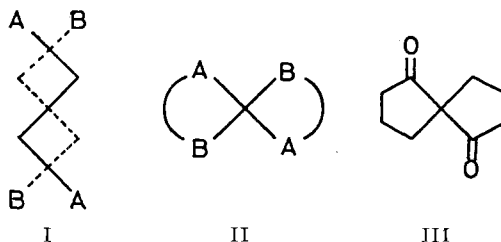
von H. Gerlach

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 PRELOG¹⁾ 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*

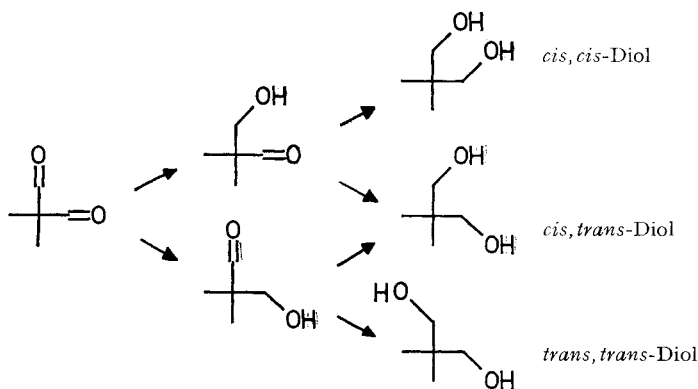
¹⁾ Dritte VAN 'T HOFF-Gedächtnisrede; gehalten am 27. Januar 1968 in Amsterdam und veröffentlicht in [1].

kularer Asymmetrie» synthetisiert und in die Enantiomeren getrennt [5]. Es blieb die Aufgabe, diese optisch aktiven Spirane mit einer Bezugsverbindung bekannter absoluter Konfiguration zu verknüpfen.

Die vorliegende Mitteilung befasst sich mit der Bestimmung der Chiralität der enantiomeren Formen des Spiro[4.4]nonan-1,6-dions (III), eine der einfachsten der bekannten Verbindungen vom Spirantypus II. Diese Verbindung schien uns besonders interessant, da in ihren Molekeln zwei gleichwertige Carbonylgruppen durch das spirocyclische Kohlenstoffgerüst räumlich derart fixiert sind, dass sie sich gegenseitig beeinflussen können. Diese Interaktion zeigt sich z. B., wie schon CRAM & STEINBERG [6] gezeigt haben, in der Intensitätszunahme des ($n \rightarrow \pi^*$)-Überganges im UV.-Absorptionsspektrum auf das zwei- bis dreifache. Auch die Aufspaltung der Carbonylbande im IR.-Absorptionsspektrum (vgl. exper. Teil) ist als Anzeichen einer starken gegenseitigen Beeinflussung der Carbonylgruppen zu werten. Es schien uns deshalb reizvoll, das Spiro[4.4]nonan-1,6-dion in optisch aktiver Form herzustellen, um damit eine Verbindung in die Hand zu bekommen, deren Wechselwirkung mit polarisiertem Licht durch ein Exciton-Modell [7] beschreibbar wäre.

Kürzlich erschien eine vorläufige Mitteilung von KROW & HILL [8], in der die Bestimmung der absoluten Konfiguration von 2,7-Di-*p*-toluolsulfonyl-2,7-diaza-spiro[4.4]nonan, einer weiteren Verbindung vom Spirantypus II, beschrieben wird.

Racemisches Spiro[4.4]nonan-1,6-dion ist schon 1949 durch HOREAU [9] aus 1,4,4,7-Heptantetracarbonsäure durch Behandlung mit Acetanhydrid und anschließender Pyrolyse hergestellt worden. CRAM & STEINBERG [6] zeigten dann, dass man durch Reduktion der Carbonylgruppen die drei von der Theorie geforderten diastereoisomeren Spiro[4.4]nonan-1,6-diole erhält. Ihre relative Konfiguration wurde in einer weiteren Arbeit [10] 1959 durch HARDEGGER, MAEDER, SEMARNE & CRAM sichergestellt (vgl. Schema 2). Durch partielle Reduktion des Spiro[4.4]nonan-1,6-dions entstehen zwei diastereoisomere Ketole, die, getrennt weiter reduziert, je zwei der drei möglichen diastereoisomeren Diole ergeben. Durch diese genetische Verknüpfung ist die Konfiguration des sogenannten *cis,trans*-Spiro[4.4]nonan-1,6-diols, das aus bei-

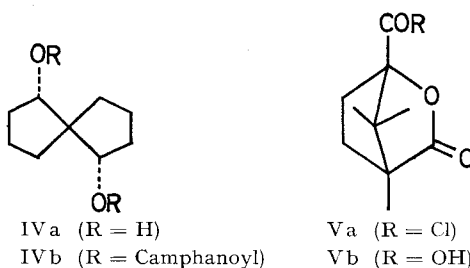


Schema 2. Projektionsformeln der bei stufenweiser Reduktion von Spiro[4.4]nonan-1,6-dion nach [10] entstehenden Ketole und Diole

(Die Projektion erfolgte parallel der Geraden, die beiden Fünfringebenen gemeinsam ist.)

den Ketolen entsteht, eindeutig bestimmt. Von den zwei anderen Diolen bildet nur eines eine interne Wasserstoffbrücke²⁾ und ein Acetonid, d. h. die Hydroxylgruppen liegen nahe beieinander. Man kann ihm deshalb die *cis,cis*-Konfiguration zuschreiben. Beim übrigbleibenden Diastereoisomeren mit dem Smp. 124–125° muss es sich dann um das *trans,trans*-Spiro[4.4]-nonan-1,6-diol handeln. Dessen Hydroxylgruppen sind, wie Molekelmodelle mit *trans,trans*-Konfiguration zeigen, weit voneinander entfernt und vollkommen unabhängig.

Acyliert man das *trans,trans*-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol (IVa) mit (–)-Camphansäurechlorid (Va)³⁾ in Pyridin, so erhält man zwei diastereoisomere Ester, die sich durch Chromatographie an Kieselgel trennen lassen. Im Dünnschichtchromatogramm lassen sich diese Diastereoisomeren, mit Cyclohexan-Propionsäure-methylester 2:1 als Laufmittel, als gut getrennte Flecke nachweisen. Man kann so zeigen, dass bei der präparativen Säulenchromatographie diastereoisomer einheitliche Verbindungen erhalten werden. Wird der polarere und höherschmelzende diastereoisomere Ester (Smp. 218–220°) verseift, so erhält man das linksdrehende Enantiomere des *trans,trans*-Spiro[4.4]nonan-1,6-diols (Smp. 133–134°, $[\alpha]_D = -53^\circ$ in Feinsprit). Es muss sich dabei um die optisch reine Verbindung handeln, da sie aus dem reinen diastereoisomeren Ester mit optisch reiner (–)-Camphansäure⁴⁾ erhalten wurde.



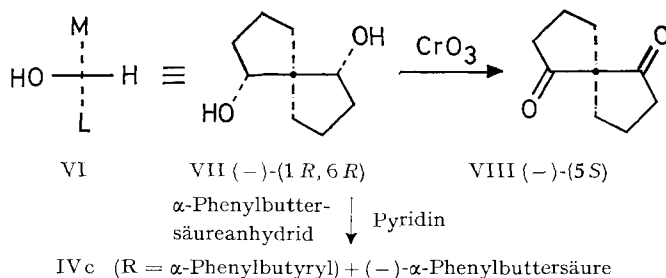
Die Molekeln des *trans,trans*-Diols besitzen eine zweizählige Symmetrieachse, d. h. sie bestehen aus zwei kongruenten Hälften. Daraus folgt, dass auch die beiden konventionellen asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche die beiden Hydroxylgruppen tragen, einander äquivalent sind. Beide Hydroxylgruppen liegen in der gleichen Umgebung; sie sind aber aus geometrischen Gründen isoliert (vgl. die Bestimmung der relativen Konfiguration). Die anderen Liganden des asymmetrischen Kohlenstoffatoms sind ein Wasserstoff, eine Methylengruppe und ein quartärer Kohlenstoff. Diese räumliche Situation entspricht derjenigen in 17 β -Hydroxysteroiden. Auch dort ist die relative Raumbeanspruchung der Substituenten neben der Hydroxylgruppe eindeutig bestimmt. Verbindungen mit Molekeln dieser Art eignen sich sehr gut für

²⁾ Nachgewiesen durch Aufnahme des IR.-Absorptionsspektrums in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung [11].

³⁾ (–)-Camphansäure (Vb) wurde als Hydrolyseprodukt von (–)-Bromcamphersäureanhydrid erstmals von WREDEN [12] erhalten. Die endgültige Strukturformel stammt von LAPWORTH [13]. Eine bequeme Darstellungsmethode hat ASCHAN [14] beschrieben. – Wir danken Herrn E. BAGGIOLINI aus unserem Laboratorium für die freundliche Überlassung einer grösseren Menge dieser Säure.

⁴⁾ Als Umwandlungsprodukt von natürlichem (+)-Campher sollte die (–)-Camphansäure (Vb) optisch rein sein.

die Anwendung der Methode von HOREAU [15] zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von optisch aktiven sekundären Alkoholen durch asymmetrische Veresterung. Acyliert man (–)-*trans,trans*-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol mit α -Phenylbuttersäureanhydrid in Pyridin, so findet man, dass sich das Diol bevorzugt mit der linksdrehenden Säure zum Ester vereinigt. Dieses Verhalten zeigen alle sekundären Alkohole der allgemeinen Formel VI. Daraus lässt sich für das linksdrehende *trans,trans*-Spiro[4.4]-nonan-1,6-diol (VII) die (1*R*, 6*R*)-Chiralität ableiten⁵⁾. Die asymmetrische Veresterung nach HOREAU ergibt eine optische Ausbeute von 50 Prozent. Bei 17 β -Hydroxysteroiden findet man Werte von 41–53% [15] [16]. Diese Übereinstimmung bestätigt die oben getroffene Annahme, derzufolge sich die Hydroxylgruppe in beiden Verbindungsklassen in der gleichen sterischen Umgebung befinden soll.



Die Chiralität der Molekeln des (–)-*trans,trans*-Spiro[4.4]-nonan-1,6-diols (VII) ist bei bekannter absoluter Konfiguration der beiden äquivalenten, asymmetrischen Kohlenstoffatome eindeutig bestimmt. Werden diese beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aufgehoben, z. B. indem man die betreffenden Kohlenstoffatome in den trigonalen Valenzzustand überführt, so erhält man eine chirale Molekel vom Spirantypus II, deren Chiralität mit derjenigen des Ausgangsmaterials eindeutig verknüpft ist.

Man kann auch folgendermassen argumentieren: Neben den beiden äquivalenten Chiralitäts-spezifikationszentren C1 und C6 besitzt die Molekel des *trans,trans*-Spiro[4.4]nonan-1,6-diols (VII) noch ein weiteres, nämlich das Spiroatom C5. Dieses Zentrum ist jedoch von den zwei anderen abhängig und braucht deshalb nicht spezifiziert zu werden. Eliminiert man jedoch die zwei Spezifikationszentren C1 und C6, so bleibt nur das Zentrum C5 erhalten und dient dann zur Spezifikation (siehe unten) der Molekel vom Spirantypus.

Das Aufheben der zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome unter Erhaltung der Chiralität der Molekel lässt sich experimentell realisieren; z. B. durch Oxydation der zwei sekundären Alkoholgruppen zu Ketoncarbonylen. Die Händigkeit des Spirangerüsts bleibt bei dieser Umwandlung erhalten und es besteht eine direkte Korrelation zwischen den Chiralitäten von Edukt und Produkt, da in beiden Verbindungen die Atome C1 und C6 die funktionellen Gruppen tragen. Oxydiert man das linksdrehende (1*R*, 6*R*)-*trans,trans*-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol (VII) mit Chromtrioxid in

⁵⁾ An und für sich könnte man das (–)-*trans,trans*-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol, unter Erhaltung von einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, durch Abbau so umwandeln, dass eine Verbindung mit bekannter absoluter Konfiguration entstehen würde. Die Voraussetzungen für eine Anwendung der Methode von HOREAU sind hier jedoch derart optimal erfüllt, dass wir auf eine solche klassische experimentelle Verknüpfung verzichtet haben.

Aceton, so erhält man das linksdrehende Spiro[4.4]nonan-1,6-dion, dem auf Grund seiner Entstehungsweise die Stereoformel VIII zukommen muss. Die Spezifikation erfolgte nach CAHN, INGOLD & PRELOG [17] durch Anwendung der Sequenzregel auf die Substituenten des Spiroatoms C5 und ergibt *S*-Chiralität. (5*S*)-(-)-Spiro[4.4]nonan-1,6-dion (VIII) liefert durch Sublimation grosse, gut ausgebildete Kristalle, vom Smp. 65,5–66°. Racemisches Spiro[4.4]nonan-1,6-dion schmilzt dagegen bei 37,7–37,8° [10]. Die Messung des Circular dichroismus⁶⁾ in Abhängigkeit von der Wellenlänge ergibt mehrere Extrema, die sich den UV.-Absorptionsmaxima bei 218 und 305 nm zuordnen lassen (vgl. exper. Teil). In Cyclohexan-Lösung besitzt das (*S*)-(-)-Spiro[4.4]nonan-1,6-dion eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = -135^\circ$. Es muss sich um die optisch reine Verbindung handeln, da sie aus optisch reinem (-)-*trans,trans*-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol entstanden ist.

Herrn Professor E. HARDEGGER danke ich für die Überlassung von Substanzproben.

Experimentelles. – *Allgemeine Bemerkungen.* Die optischen Drehungen wurden im 1-dm-Rohr mit dem lichtelektrischen ZEISS-Polarimeter 0,005° gemessen. Die – nicht korrigierten – Smp. wurden in einer Glaskapillare im Ölbad bestimmt. Alle Dünnschichtchromatogramme wurden mit Kieselgel-G-Platten, aktiviert bei 140°, ausgeführt und die Flecke durch Besprühen mit Schwefelsäure und Erhitzen auf 160° sichtbar gemacht. Zur präparativen Chromatographie wurde Kieselgel 0,05–0,2 mm MERCK benutzt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrometer 125, die UV.-Absorptionsspektren mit einem CARY-14-Spektrometer aufgenommen.

Camphansäurechlorid (Va). Zu 60 g eisgekühltem Thionylchlorid gab man unter Rühren 10 g (0,05 Mol) (-)-Camphansäure³⁾ in kleinen Portionen. Die entstandene klare Lösung wurde 2 Std. zum Sieden erhitzt und anschliessend im Vakuum von überschüssigem Thionylchlorid befreit. Eindampfrückstand 11,5 g, Smp. 69–71°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert: Smp. 70,5–71°. IR.-Absorptionsspektrum (in CCl₄): unter anderem Banden bei 1805 (*s*) und 1780 (*m*) cm⁻¹. $[\alpha]_D = -4^\circ$ (*c* = 1,1; Benzol).

C₁₀H₁₃ClO₃ Ber. C 55,43 H 6,05% Gef. C 55,40 H 6,07%

(±)-*trans,trans*-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol (IVa). Zu einer siedenden Lösung von 6 g Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml Äther tropfte man während 1 Std. die Lösung von 6 g (±)-Spiro[4.4]nonan-1,6-dion (III) [6] [9] in 100 ml Äther. Nach 2 Std. Sieden wurde mit Äthylacetat und wenig Wasser zersetzt, die organische Schicht abdekantiert und der Hydroxidniederschlag mit Äthylacetat gewaschen. Den Eindampfrückstand der Äther-Äthylacetat-Lösung (5,8 g) chromatographierte man an einer Säule von 1 kg Kieselgel mit Äthylacetat-Benzol 2:1 als Elutionsmittel. Fraktionen von 200 ml wurden aufgefangen und durch Dünnschichtchromatographie analysiert; dabei diente das gleiche Lösungsmittelgemisch als Fliessmittel. Die Fraktionen 16–22 enthielten 4,93 g eines Gemisches von *cis,cis*- und *cis,trans*-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol mit Rf 0,41. Die Fraktionen 23–27 enthielten 0,83 g des *trans,trans*-Diastereoisomeren, Rf 0,37. Eine Probe wurde aus Chloroform umkristallisiert und ergab ein Kristallinat, Smp. 124–125°, identisch (Misch-Smp. ohne Depression, dünnschichtchromatographisches Verhalten und IR.-Absorptionsspektrum) mit einem Vergleichspräparat [10]. Das Gemisch der *cis,cis*- und *cis,trans*-Diastereoisomeren (Fraktionen 16–22) wurde durch Oxydation mit Chrom(VI)-oxid-Schwefelsäure in Aceton wieder in das Spiro[4.4]nonan-1,6-dion umgewandelt (vgl. die experimentelle Beschreibung in der optisch aktiven Reihe). Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und Chromatographie an Kieselgel erhielt man weitere 650 mg *trans,trans*-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol. Dieser Zyklus wurde noch zweimal wiederholt. Man erhielt so weitere 550 mg *trans,trans*-Diol.

Diastereoisomere Diester (IVb) des (+) und (-)-trans,trans-Spiro[4.4]nonan-1,6-diols mit (-)-Camphansäure. Zu einer eisgekühlten Lösung von 1,60 g (10 mMol) (±)-*trans,trans*-Spiro[4.4]-

⁶⁾ Aufgenommen mit einem ROUSSEL-JOUAN-Dichrographen, Modell 185. Wir danken Dr. G. SNATZKE, Chemisches Institut der Universität Bonn, für die Messung und Interpretation.

nonan-1,6-diol (IVa) in 30 ml Pyridin gab man 6,5 g (30 mMol) (-)-Camphansäurechlorid (Va). Nach 16 Std. Stehen bei Raumtemperatur goss man die Reaktionsmischung unter Rühren in 300 ml Wasser. Das ausgefallene Öl wurde in 200 ml Benzol gelöst und die Lösung mit Wasser, 2N Salzsäure und 2N Kaliumhydrogencarbonat gewaschen. Der kristalline Eindampfrückstand der Benzolschicht zeigte im Dünnschichtchromatogramm mit Cyclohexan-Propionsäuremethylester 2:1 als Fließmittel nur die Flecke von zwei Substanzen, Rf 0,34 und 0,39. Eine Lösung von 1,5 g des Diastereoisomerengemisches in 10 ml Methylenchlorid wurde an einer Säule von 300 g Kieselgel MERCK mit Cyclohexan-Äthylacetat 2:1 als Elutionsmittel chromatographiert und Fraktionen von 80 ml aufgefangen. Die Fraktionen 12–14 enthielten 710 mg des weniger polaren Diastereoisomeren, Rf 0,39. Weisse Nadelchen aus Hexan, Smp. 173–175°. Nach einer Mischfraktion wurde das polarere Diastereoisomere, Rf 0,34, in den Fraktionen 16–18 eluiert. Weisse Nadelchen aus Cyclohexan-Äthylacetat 2:1, Smp. 218–220°. Dieses Diastereoisomere kann auch durch zweimaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan-Äthylacetat 2:1 dünn-schichtchromatographisch rein erhalten werden.

(-)-trans,trans-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol (VII). 2,5 g Bis(-)-camphansäureester des (-)-trans,trans-Spiro[4.4]nonan-1,6-diols mit dem Smp. 218–220° löste man in 150 ml Äthanol und kochte nach Zugabe von 50 ml 2N Kaliumhydroxid 14 Std. unter Rückfluss. Dann wurde das Gemisch im Vakuum auf 30 ml eingeeengt und 4mal mit 50 ml Äthylacetat extrahiert. Eindampfrückstand der organischen Schichten 690 mg, Smp. 132–134°. Zur Analyse wurde aus Chloroform umkristallisiert und im Hochvakuum (100°/0,005 Torr) sublimiert: Smp. 133–134°; $[\alpha]_D = -53^\circ$ ($c = 0,3$, Feinsprit). Misch-Smp. mit (\pm)-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol: 116–118°. Das IR.-Absorptionsspektrum (KBr-Pressling) unterscheidet sich nur in der relativen Intensität vieler Banden von dem Spektrum der racemischen Form.

$C_9H_{16}O_2$ Ber. C 69,19 H 10,32% Gef. C 69,19 H 10,41%

Bestimmung der (1R,6R)-Chiralität des (-)-trans,trans-Spiro[4.4]nonan-1,6-diols (VII). Eine Lösung von 212 mg (0,68 mMol) α -Phenylbuttersäureanhydrid in 0,6 ml Pyridin wurde mit 0,17 mMol, d. h. 26,5 mg (-)-trans,trans-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol (VII) versetzt und 14 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann gab man wenige Tropfen Wasser bis zur beginnenden Trübung zu und liess weitere 2 Std. stehen. Dann wurde zwischen Benzol und 2N Salzsäure verteilt und die Benzolschicht anschliessend mit 2N Kaliumhydroxid extrahiert. Der Eindampfrückstand der Benzolschicht (Neutraltteile), 70 mg (theor. 75 mg), wies eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = +108^\circ$ ($c = 1,2$; Benzol) auf. Die wässrigen basischen Schichten wurden angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Den Eindampfrückstand der Chloroformschichten, 155 mg α -Phenylbuttersäure, destillierte man im Hochvakuum: Sdp. 90°/0,01 Torr, $[\alpha]_D = +16^\circ$ ($c = 2,0$, Benzol). Diese spezifische Drehung entspricht einer optischen Ausbeute von $\geq 50\%$.

(-)-(S)-Spiro[4.4]nonan-1,6-dion (VIII). Eine Lösung von 190 mg (-)-(1R,6R)-trans,trans-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol (VII) in 15 ml Aceton wurde auf -10° gekühlt und unter Rühren mit 0,7 ml KILIANI-Mischung ⁷⁾ versetzt. Nach 5 Min. Rühren gab man 150 ml Benzol zu, dekantierte ab und wusch den anorganischen Salzniederschlag mit weiteren 100 ml Benzol. Die Benzolschichten filtrierte man durch Celite und dampfte im Vakuum ein. Der Rückstand, 160 mg, kristallisierte spontan (Smp. 60–63°) und gab ein IR.-Absorptionsspektrum (in CCl_4), das mit demjenigen von racemischem Spiro[4.4]nonan-1,6-dion identisch war. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert und in einem im Hochvakuum abgeschmolzenen Rohr bei 50° sublimiert. Smp. 65,5–66°, gut ausgebildete Bipyramiden und Prismen mit doppelter schiefer Auslöschung. IR.-Absorptionsspektrum (in CCl_4): Banden u. a. bei 1720 (s) und 1760 (s) cm^{-1} . UV.-Absorptionsspektrum (in Cyclohexan): ϵ_{max} 3420 (202 nm); 1080 (218 nm); 98 (300 nm); 96 (310 nm). – Spezifische Drehung $[\alpha]_D = -135^\circ$; $[\alpha]_{546} = -167^\circ$; $[\alpha]_{436} = -367^\circ$; $[\alpha]_{405} = -512^\circ$; $[\alpha]_{365} = -965^\circ$ ($c = 0,5$, Cyclohexan). Circular-dichroismus⁶⁾ in Cyclohexan: $\Delta\epsilon_{max} -2,40$ (315 nm); $+0,56$ (287 nm); $-0,06$ (260 nm); $-6,8$ (222 nm); $-8,6$ (207 nm).

$C_9H_{12}O_2$ Ber. C 71,02 H 7,95% Gef. C 71,28 H 8,10%

Die UV.- und IR.-Absorptionsspektren wurden in unserer Abteilung für Instrumentalanalyse (Leitung Prof. W. SIMON) gemessen und die Mikroanalysen in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

⁷⁾ Eine Lösung von 100 g Chrom(VI)-oxid und 100 ml konz. Schwefelsäure in 250 ml Wasser.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. PRELOG, Koninkl. ned. Akad. Wetenschap., Proc. *B* 71, 108 (1968); vgl. auch [17].
 [2] O. ASCHAN, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 3389 (1902).
 [3] A. WERNER, Lehrbuch der Stereochemie, Fischer, Jena 1904.
 [4] W. H. MILLS & C. R. NODDER, J. chem. Soc. 117, 1407 (1920).
 [5] R. KUHN, in K. FREUDENBERG, «Stereochemie», Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1932.
 [6] D. J. CRAM & H. STEINBERG, J. Amer. chem. Soc. 76, 2753 (1954).
 [7] W. MOFFIT, J. chem. Physics 25, 467 (1956); Proc. natl. Acad. Sci., U.S. 42, 736 (1956); vgl. auch W. KUHN, in K. FREUDENBERG, «Stereochemie», Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1932.
 [8] G. KROW & R. K. HILL, Chem. Commun. 1968, 430.
 [9] A. HOREAU, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 228, 2039 (1949).
 [10] E. HARDEGGER, E. MAEDER, H. M. SEMARNE & D. J. CRAM, J. Amer. chem. Soc. 81, 2729 (1959).
 [11] T. BÜRER, E. MAEDER & H. GÜNTARD, Helv. 40, 1823 (1957).
 [12] F. WREDEN, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 552 (1869).
 [13] A. LAPWORTH & W. H. LENTON, J. chem. Soc. 79, 1284 (1901).
 [14] O. ASCHAN, Acta Soc. Sci. fenn. 27, 1 (1895); vgl. Chem. Zbl. 1895 II, 967.
 [15] A. HOREAU, Tetrahedron Letters 1961, 506.
 [16] A. HOREAU & B. KAGAN, Tetrahedron 20, 2431 (1964).
 [17] R. S. CAHN, C. K. INGOLD & V. PRELOG, Angew. Chem. 78, 413 (1966).

181. Hochauflösungs-Protonenresonanz-Spektren von Nitroäthylen, 1-Nitropropen-(1) und 1-Nitropropen-(2)

von H. J. Fröhlin, K. R. Loos¹⁾ und Hs. H. Günthard

Laboratorium für Physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

(25. VII. 68)

Summary. The proton resonance spectra of nitroethylene, 1-nitropropene-(1), and 1-nitropropene-(2) have been measured in solution with high resolving power at 60 and 100 MHz. A full set of chemical shift and coupling constants, obtained from analysis of the spectra in terms of *ABC*, *ABX₃* and *ABCD₂* systems, respectively, is given.

1. Einleitung. – Protonenresonanzspektren von Vinylverbindungen und Propylenen sind in verschiedenen Arbeiten diskutiert worden [1] [2]. Für Nitroolefine scheinen jedoch nur wenige Arbeiten bekannt zu sein [3]. Im Rahmen eines Forschungsprogramms über die Spektren von Nitroäthylen [4] [5] [6] untersuchten wir auch die Protonenresonanzspektren einiger einfacher Nitroäthylene. Wir berichten in dieser Arbeit über die Analyse dieser Spektren.

2. Experimentelles. – 2.1. *Substanzen:* Die in dieser Arbeit untersuchten Nitroolefine sind entweder synthetisch hergestellt worden (Nitroäthylen) [7] oder sie wurden uns von Herrn Prof. H. HOPFF (1-Nitropropen-(1), 1-Nitropropen-(2)) zur Verfügung gestellt. Über die geometrische Isomerie von 1-Nitropropen-(1) bestand zu Anfang der Untersuchung keine Kenntnis.

2.2. *Spektrographen und Messmethoden:* Sämtliche Olefine wurden in CDCl₃-Lösung (ca. 5-proz.) mit Tetramethylsilan als internem Standard bei 24–25°C gemessen, und zwar wurden die Lösungen unter Vakuum hergestellt und in abgeschmolzenen Röhrchen gemessen. Das Spektrum

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: SHELL DEVELOPEMENT Co., Emeryville, Calif. USA.