

Diese Werte liegen in der für diffusionskontrollierte Protonenübertragungsreaktionen in wässrigen Lösungen erwarteten Grössenordnung [12].

Die hier dargelegten Ergebnisse bestätigen bereits früher vorgeschlagene Interpretationen der ESR.-Spektren von Radikalen, die bei der Reaktion von Hydroxylradikalen mit Glycin gebildet werden, und erhärten die Vermutung, dass sich die Reihenfolge und Lage der pK-Werte der Glycinradikale stark von denen des Glycins unterscheiden. Ähnlich grosse Unterschiede der pK-Werte von Radikalen und Ausgangssubstanzen sind bisher ESR.-spektroskopisch nicht beobachtet worden [13]. Wir vermuten, dass sie im vorliegenden Fall durch die starke Delokalisation des Radikalelektrons über die NH₂-Gruppe [2] [4] [6] bewirkt wird, die einer starken Beimischung der mesomeren Grenzstruktur H₂N[⊕] - [⊖]CH-COOH entspricht.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. A. Armstrong & W. G. Humphreys, *Canad. J. Chemistry* 45, 2589 (1967).
- [2] H. Taniguchi, K. Fukui, S. Ohnishi, H. Hatano, H. Hasegawa & T. Maruyama, *J. physic. Chemistry* 72, 1926 (1968).
- [3] R. Poupko, B. L. Silver & A. Loewenstein, *Chem. Commun.* 1968, 453.
- [4] R. Poupko, B. L. Silver & A. Loewenstein, pers. Mitteilung.
- [5] P. Smith, W. M. Fox, D. J. McGinty & R. D. Stevens, *Canad. J. Chemistry* 48, 480 (1970).
- [6] H. Paul & H. Fischer, *Ber. Bunsenges.* 73, 972 (1969).
- [7] P. Neta & R. W. Fessenden, pers. Mitteilung.
- [8] J. P. Greenstein & M. Winitz, «*Chemistry of the Amino Acids*», Vol. 1 Wiley, New York 1961.
- [9] D. K. Gosh & D. H. Whiffen, *Mol. Physics* 2, 285 (1959).
- [10] P. Neta, M. Simic & E. Hayon, *J. physic. Chemistry* 74, 1214 (1970).
- [11] A. Carrington & A. D. McLachlan, «*Introduction to Magnetic Resonance*», Harper + Row, New York 1967.
- [12] M. Eigen, *Angew. Chem.* 75, 489 (1963).
- [13] H. Fischer, K.-H. Hellwege & M. Lehnig, *Ber. Bunsenges.* 72, 1166 (1968).

49. Chiroptische Eigenschaften und absolute Konfiguration von 9, 9'-Spirobifluoren-Derivaten^{1) 2)}

von G. Haas³⁾, P. B. Hulbert⁴⁾, W. Klyne⁴⁾, V. Prelog³⁾ und G. Snatzke⁵⁾

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, Westfield College, University of London, und Organisch-chemisches Institut der Universität Bonn

(12. I. 71)

Summary. The circular dichroism and optical rotatory dispersion of three vespirenes, three vespirones, and of some related 9,9'-spirobifluorene derivatives [4] have been measured. The absolute configurations of these compounds have been determined from chiroptical properties

- 1) Herrn Professor H. H. Inhoffen, Braunschweig, von den Autoren zum 65sten Geburtstag gewidmet.
- 2) Zugleich 43. Mitt. über Circulardichroismus von G. S. [1] und 73. Mitt. der Westfield-Publikationsserie von W. K. [2].
- 3) Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich.
- 4) Westfield College, University of London.
- 5) Organisch-chemisches Institut der Universität, Bonn.

(CD., ORD.) in four ways which give mutually consistent results. For the (–)-vespirenes the (*R*)⁶-configuration (Figs. 1 and 2) follows from this treatment.

Haas & Prelog [4] haben unlängst mehrere optisch aktive 9,9'-Spirobifluoren-Derivate (vgl. Fig. 1 und 2) bereitet. Von diesen sind die Kohlenwasserstoffe **13**, **14** und **15** besonders interessant, weil sie die hohe Symmetrie D_2 (= V) besitzen, also drei zueinander senkrechte Digyren aufweisen und vier gleiche Substituenten am Chiralitätszentrum tragen. Für solche Kohlenwasserstoffe wurde der Trivialname «Vespirene» vorgeschlagen. Die UV.-Spektren sowie das optische Drehungsvermögen der optisch aktiven 9,9'-Spirobifluoren-Derivate bei einigen Wellenlängen im Sichtbaren wurden bereits veröffentlicht [4]. In dieser Mitteilung wollen wir eingehend über die weiteren chiroptischen Eigenschaften dieser Verbindungen, also über die optische Rotationsdispersion (ORD.) und besonders über den Circular dichroismus (CD.) berichten und daraus die absolute Konfiguration ableiten. Die Übereinstimmung zwischen den Lagen der Wendepunkte der ORD.-Kurven und den positiven oder negativen Maxima der CD.-Kurven ist befriedigend und ihre Aussagen sind prinzipiell gleichwertig (vgl. S. 507). Wegen des Zusammenschmelzens eng benachbarter Cotton-Effekte in den ORD.-Kurven ist die Interpretation schwieriger und nicht immer eindeutig. Wir beschränken uns deshalb hauptsächlich auf eine eingehende Diskussion des CD.

UV.-Spektren. Die UV.-Spektren des Biphenyls und des Fluorens sind verschiedentlich theoretisch behandelt worden [5]. Danach ist die intensive A-Bande («Konjugationsbande») des Biphenyls um 247 nm genauso wie die ebenfalls intensive B-Bande um 205 nm parallel zur langen Achse polarisiert, während die um 290 nm liegende «verbotene» H-Bande senkrecht dazu polarisiert ist. Zur C-Bande um 200 nm tragen mehrere Elektronenübergänge bei, so dass ihre Polarisationsrichtung nicht bekannt ist. Im UV.-Spektrum des Fluorens ist die Reihenfolge dieser Banden die gleiche, sie sind jedoch um 10–20 nm bathochrom verschoben; so liegt die A-Bande bei 260 nm; die im Spektrum des Biphenyls nur als Schulter kaum erkennbare H-Bande ist im Spektrum des Fluorens deutlich ausgeprägt, ihre längstwellige Teilbande ist besonders stark. Sowohl die alkyl-substituierten 9,9'-Spirobifluorene als auch die Vespirene zeigen denselben Verlauf der UV.-Spektren wie das Fluoren (vgl. z. B. **3** und **13** in Fig. 3). Die A-Bande ist im Spektrum von **13** stärker, die übrigen Banden sind hingegen kleiner als diejenigen von **3**. Auf Grund der Ähnlichkeit des UV.-Spektrums des Fluorens mit den Spektren der 9,9'-Spirobifluorene vermuten wir, dass der Beitrag der sog. Spirokonjugation [6] in den letzteren Verbindungen nur gering ist. Wir werden deshalb bei der Diskussion der chiroptischen Eigenschaften die Spirokonjugation nicht berücksichtigen.

Die Absorptionsmaxima der verschiedenen erwähnten Absorptionsbanden sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

In den Spektren der Diacyl-9,9'-spirobifluorene **2**, **5** und **10** (Fig. 3) ist die Lage der Banden B und C nur wenig geändert. Die Lagen der Banden A und H hängen

⁶) Die Vorschrift, wie man im Falle eines Chiralitätszentrums mit mehreren gleichen Liganden die Sequenz feststellt, ist bei *Cahn, Ingold & Prelog* [3] angegeben. Leider ist dort die Chiralität der als Beispiel für den Typus $C(A_4)$ aufgeführten hypothetischen Verbindung falsch mit (*R*) spezifiziert: die folgerichtige Anwendung der Regeln ergibt für die dort durch die Fig. (33) dargestellte Molekel die (*S*)-Chiralität.

Tabelle 1. Absorptionsmaxima in nm

	H _⊥	A	B	C
Biphenyl	290(<i>Sh</i>)	247(<i>s</i>)	205(<i>s</i>)	200(<i>s</i>)
Fluoren	305(<i>w</i>)	260(<i>s</i>)	220(<i>s</i>)	< 220(<i>s</i>)
Vespirene	315(<i>w</i>)	270(<i>s</i>)	228(<i>s</i>)	215(<i>s</i>)

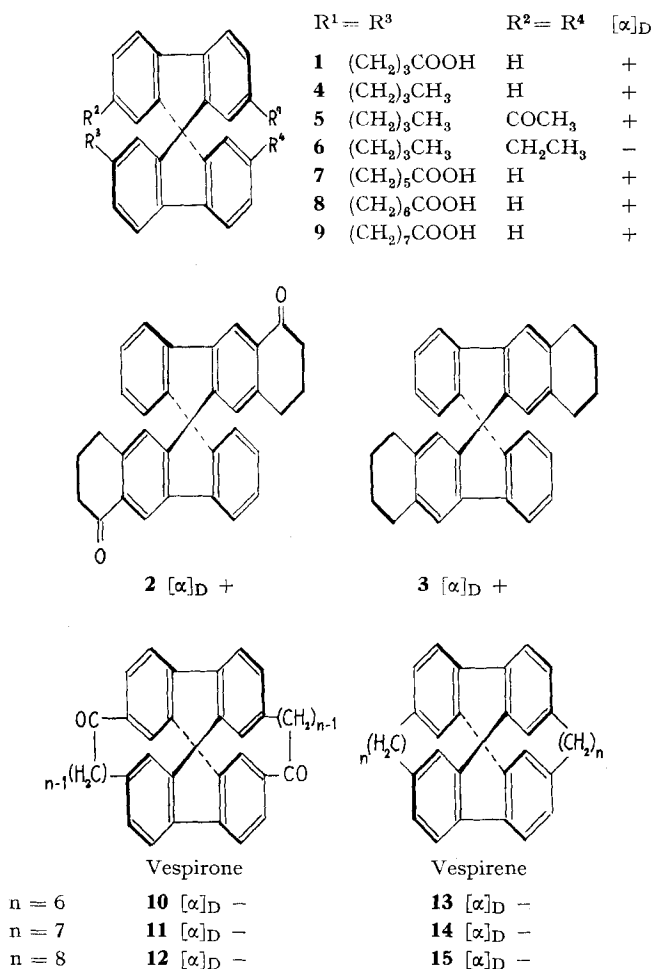


Fig. 1. Stereoformeln der untersuchten (R)-9,9'-Spirobifluorene

Die Verbindungen **1** bis **6** einerseits und **7** bis **15** andererseits wurden miteinander auf chemischem Wege verknüpft. Auf Grund des Drehungsvermögens im Sichtbaren kann man weiter schliessen, dass der Verbindung **1** der ersten Gruppe und den Verbindungen **7**, **8** und **9** der zweiten Gruppe mit gleichem Drehungssinn die analoge absolute Konfiguration zukommt. Diese konfigurative Verknüpfung der beiden Verbindungsgruppen wurde in der vorliegenden Mitteilung durch die voneinander unabhängigen Bestimmungen der absoluten Konfiguration der Verbindungen **2** und **5**, die der ersten Gruppe angehören und der Vespirene und Vespirone aus der zweiten Gruppe gesichert.

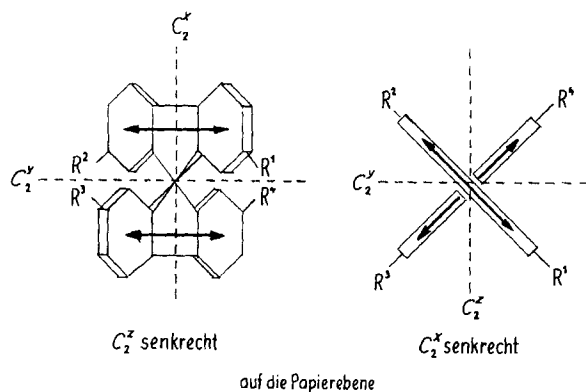


Fig. 2. Die $\pi/2$ -Rotation der Stereoformeln um die C_2^y -Achse
 Die Polarisationsrichtung parallel zur Biphenylachse in Fluoren-Chromophoren ist durch Pfeile angegeben

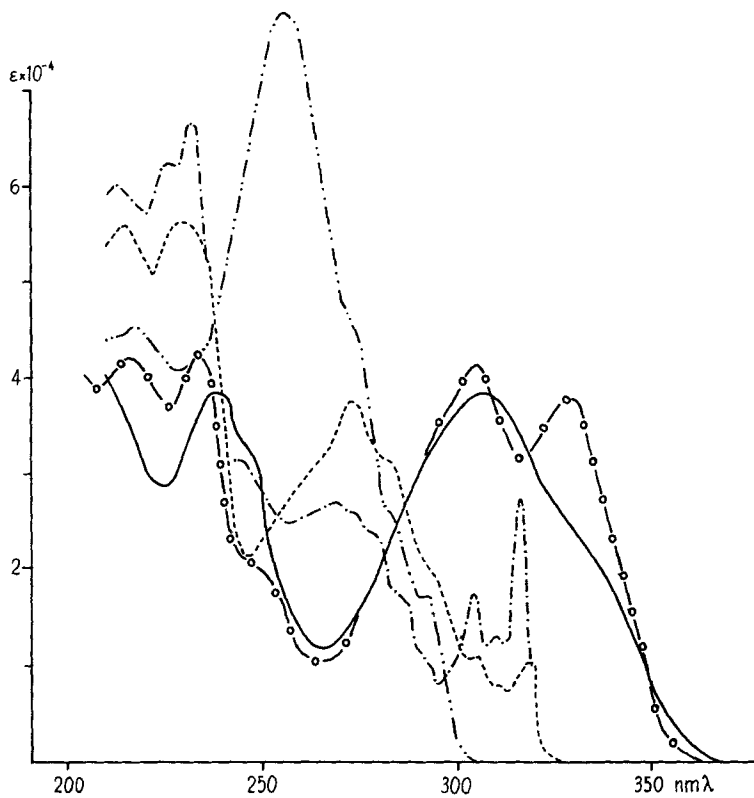


Fig. 3. UV.-Absorptionsspektren (Äthanol, [4])
 2 (····), 3 (— · —), 5 (—○—), 10 [6,6]-Vespiron (—), 13 [6,6]-Vespiren (---)

dagegen stark davon ab, ob die Carbonyle in *m*- oder in *p*-Stellung zur Bindung zwischen den beiden Phenylen im jeweiligen Fluoren-System angeordnet sind. Bei den Verbindungen mit Carbonylen in *p*-Stellung wie z.B. **5** und **10** verliert die H-Bande ihre Feinstruktur, und ausserdem sind die A- und die H-Bande stark bathochrom verschoben. Beide Banden sind im UV.-Spektrum der Verbindung **5**, in der die Carbonyle mit den aromatischen Ringsystemen koplunar sein können, deutlich voneinander getrennt, während in den UV.-Spektren der Vespirone, wie z.B. in **10**, die H-Bande nur als Schulter erkennbar ist. Die im Bereich von 350–400 nm zu erwartende $n \rightarrow \pi^*$ -Bande im Spektrum der Carbonyl-Verbindungen wurde offenbar wegen ihrer geringen Intensität nicht beobachtet. Die entsprechende Konjugationsbande fällt dagegen wahrscheinlich mit der bathochrom verschobenen A-Bande zusammen und trägt zur Verbreiterung dieser Bande bei. In der Verbindung **2** mit Carbonylen in *m*-Stellung zur Bindung zwischen den Phenylen im Fluoren-System sind A- und H-Bande nur als Schultern einer intensiven Bande bei 257 nm erkennbar, die in diesem Falle auch wenigstens zum Teil die bei kürzerer Wellenlänge zu erwartende Konjugationsbande enthält.

Circulardichroismus gekoppelter Oszillatoren. Wenn zwei gleiche oder ähnliche Chromophore so angeordnet sind, dass sich ihre Orbitale zwar nicht wesentlich überlappen, ihre Wechselwirkung jedoch noch so stark ist, dass sie als «gekoppelte Oszillatoren» behandelt werden können, so treten nach der Exciton-Theorie (vgl. z.B. [7] [8]) im Elektronenspektrum für einen Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand ($g \rightarrow a$) zwei Banden anstelle einer einzigen auf. Eine weitere Voraussetzung für eine solche Aufspaltung ist, dass der betreffenden Anregung ein grosses elektrisches Übergangsmoment zukommt.

Bei der Diskussion der Bandenaufspaltung in den Spektren unserer 9,9'-Spirobifluoren-Derivate gehen wir von der Tatsache aus, dass die beiden Chromophore gleich sind. Der absolute Wert ihrer elektrischen Übergangsmomente $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ ist demnach ebenfalls gleich $|\vec{\mu}_1| = |\vec{\mu}_2| = \mu_1$. Ausserdem besitzen die diskutierten Molekeln wenigstens eine C_2 -Achse, was die Betrachtung erheblich vereinfacht.

Wir wollen $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ in zwei Rechtskoordinatensysteme $\{x, y, z\}$ und $\{x', y', z'\}$ mit X und X' bzw. Y und Y' antiparallel und Z und Z' parallel zueinander so unterbringen, dass ihre Winkel mit den Achsen: α, β, γ und α', β', γ' paarweise gleich sind und die C_2 -Symmetrie somit deutlich zum Ausdruck kommt (Fig. 4). Die beiden CD.-Banden entsprechen den beiden möglichen Kopplungen

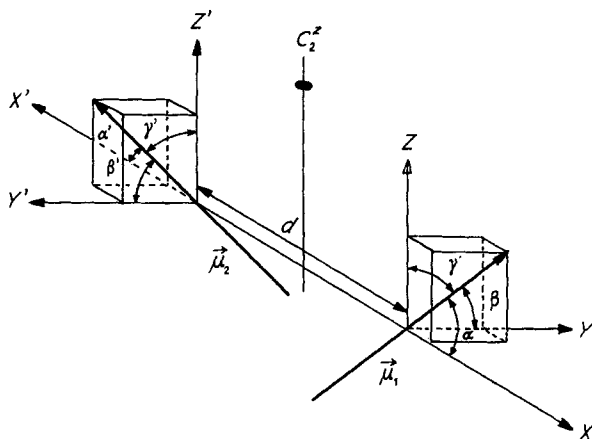


Fig. 4. Kopplung zweier elektrischer Übergangsmomente $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ «in Phase» (A-Symmetrie)

der elektrischen Übergangsmomente, die als Banden mit A - bzw. B -Symmetrie («in Phase» bzw. «in Gegenphase») bezeichnet werden. Die Koordinaten der Spitzen der Vektoren $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ besitzen bei der A -Symmetrie gleiche, bei der B -Symmetrie entgegengesetzte Vorzeichen. Die in Fig. 4 dargestellte Kopplung hat also die A -Symmetrie, bei der B -Symmetrie weist einer der Vektoren in entgegengesetzte Richtung.

Ist d der Abstand der Mittelpunkte von $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$, so ergibt sich nach der Punkt-Dipol-Approximation für die Bandenaufspaltung

$$\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_B = \frac{2\mu_1^2}{hc d^3} (\cos^2 \gamma - \cos^2 \beta + 2 \cos^2 \alpha). \quad (1) [9]$$

Die aus dem CD. nach (2) ermittelte Rotationsstärke R_{ag} einer Bande lässt sich im Prinzip theoretisch berechnen.

$$R_{ag} = 22,9 \cdot 10^{-40} \int \frac{\Delta \epsilon}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \text{ cgs Einheiten.} \quad (2)$$

In vereinfachter Schreibweise ist sie das Produkt aus den absoluten Werten des elektrischen ($\vec{\mu}$) und des magnetischen (\vec{m}) Übergangsmomentes und dem Cosinus des von diesen beiden Vektoren eingeschlossenen Winkels.

$$R_{ag} = |\vec{\mu}| \cdot |\vec{m}| \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{m}). \quad (3)$$

Bei *syn*-Lage von $\vec{\mu}$ und \vec{m} ist somit der CD. positiv ($0 < \cos(\mu, \vec{m}) \leq +1$), bei *anti*-Lage negativ ($0 > \cos(\vec{\mu}, \vec{m}) \geq -1$).

Ein elektrisches Übergangsmoment entspricht einer Verschiebung der negativen Ladung bei der Anregung. Wenn die beiden Übergangsmomente $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ nicht parallel (oder sogar kollinear) zueinander stehen, wird dadurch bei zwei gekoppelten Oszillatoren eine Ladungsrotation erzeugt. Eine solche Rotation ergibt ein magnetisches Übergangsmoment \vec{m} , dessen Richtung mit der Rechten-Hand-Regel bestimmt werden kann (vgl. dazu die Diskussion in [10]). Dadurch ist die Bedingung zum Auftreten mindestens eines *Cotton*-Effektes auf Grund der Exciton-Theorie gegeben. Der Winkel zwischen \vec{m} und $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$ bestimmt nach (3) sein Vorzeichen. Die Vorzeichen der *Cotton*-Effekte mit A - und B -Symmetrie sind demnach immer zueinander entgegengesetzt, die Absolutwerte ihrer Rotationsstärken sind gleich

$$R_{ag}^A = -R_{ag}^B = \pi \tilde{\nu}_0 d\mu^2 \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma \quad (4) [9]$$

($\tilde{\nu}_0$ = Wellenzahl für die Anregung des isolierten Chromophors). Durch die Exciton-Aufspaltung kommt es also im CD. zum Auftreten von zwei hintereinanderfolgenden gleich starken *Cotton*-Effekten mit entgegengesetztem Vorzeichen - eines *Couplets* [8]; solche *Couplets* sind oft sehr intensiv.

Spezialfälle. Betrachten wir zuerst Verbindungen, die Elektronenübergänge besitzen, deren Polarisationsrichtungen und somit Richtungen von $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ schief oder senkrecht zur Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte liegen wie in den nachfolgenden diskutierten Fällen **a** bis **d**.

Fall **a**: $\alpha = 90^\circ$, $\beta = \gamma$. Liegen $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ in zwei zueinander parallelen senkrecht zur Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte stehenden Ebenen, so vereinfacht sich die Gleichung (1) zu

$$\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_B = \frac{2\mu_1^2}{hc d^3} (\cos^2 \gamma - \cos^2 \beta). \quad (5)$$

Die Koordinatensysteme kann man in einem solchen Fall wie in Fig. 5 in *Newman*-Projektion wiedergeben. Nehmen wir an, es handelt sich um ein Biphenyl mit (M)-Helizität [3]: β ist dann grösser als γ , $\cos^2 \beta < \cos^2 \gamma$ (Fig. 5a) und $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_B$ demnach positiv. Die Bande mit A -Symmetrie liegt also bei grösseren Wellenzahlen, kürzerwellig, als die Bande mit B -Symmetrie. Bei der Anregung mit A -Symmetrie weisen die Vektoren $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ in Oktanten von jeweils gleichem Vorzeichen, also z. B. beide nach oben ($\{y, z\}$ und $\{y', z'\}$ positiv). Der Summenvektor $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$ weist dann in die Richtung der $+Z$ -Achse. Die Ladung wird also durch diese Anregung auf der dem Betrachter zugewandten Seite der Molekel von unten (links) nach oben (rechts) und auf der Gegenseite von unten (rechts) nach oben (links) verschoben. Nach der Rechten-Hand-Regel gibt das ein magnetisches Übergangsmoment \vec{m} , das von unten nach oben, also parallel zu $\vec{\mu}$, angeordnet ist. Nach (3) folgt daraus ein positives Vorzeichen für die Rotationsstärke der Bande mit

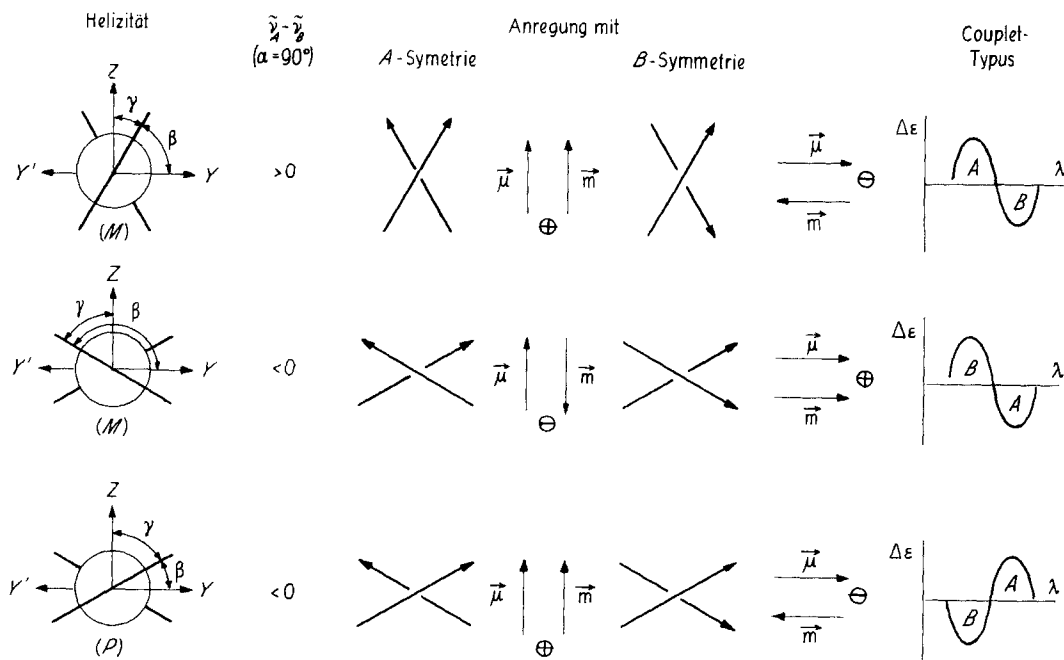


Fig. 5. Zusammenhang zwischen absoluter Konfiguration und Couplet-Typus bei gekoppelten-Oszillatoren für $\alpha = \alpha' = 90^\circ$

- (M)-Helizität, Z-Achse halbiert den spitzen Torsionswinkel
- (M)-Helizität, Z-Achse halbiert den stumpfen Torsionswinkel
- (P)-Helizität, Z-Achse halbiert den stumpfen Torsionswinkel

A-Symmetrie, was auch aus (4) folgt. Bei der Anregung mit B-Symmetrie muss einer der beiden Vektoren, also z. B. $\vec{\mu}_2$, umgekehrt werden ($\{y, z\}$ positiv, $\{y', z'\}$ negativ). Der Summenvektor $\vec{\mu}$ zeigt dann nach rechts. Die Ladungsverschiebung geschieht dabei für $\vec{\mu}_1$ von unten (links) nach oben (rechts), für $\vec{\mu}_2$ von oben (links) nach unten (rechts), \vec{m} weist entsprechend der Rechten-Hand-Regel von rechts nach links. Nach (3) oder (4) ergibt dies einen negativen Cotton-Effekt innerhalb der Bande mit B-Symmetrie. Das Couplet ist demnach vom «negativen»⁷⁾ Typus. Der Typus des Couplets ändert sich selbstverständlich nicht, wenn man eine Molekel der gleichen Helizität mit D_2 -Symmetrie um 90° gegenüber den willkürlich gewählten Koordinatensystemen dreht wie in Fig. 5b. Die Winkel $\beta = 90^\circ + \gamma$ und γ sind bei gewählter Helizität grösser als 45° . Die Gleichung (5) liefert für $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_B$ einen negativen Wert, die Bande mit A-Symmetrie liegt also längerwellig als diejenige mit B-Symmetrie. Die gleiche Überlegung wie bei Fig. 5a ergibt für den Cotton-Effekt mit A-Symmetrie ein negatives, für diejenigen mit B-Symmetrie ein positives Vorzeichen. Der Couplet-Typus ist unverändert geblieben, da er koordinaten-invariant sein muss.

Bei dem Enantiomeren (Fig. 5c, z. B. einem Biphenyl mit (P)-Helizität) ist wegen $\beta < \gamma$ nach (5) $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_B < 0$, die Bande mit A-Symmetrie liegt also längerwellig als diejenige mit B-Symmetrie wie in Fig. 5b. Der Cotton-Effekt der Bande mit A-Symmetrie ist dagegen positiv, derjenige der Bande mit B-Symmetrie negativ. Erwartungsgemäss gehören den enantiomeren Verbindungen enantiomorphe Couplets zu.

⁷⁾ Wir werden weiterhin die Couplets nach dem Vorzeichen des längerwelligen Cotton-Effektes als vom negativen oder vom positiven Typus bezeichnen, ähnlich, wie man bei einfachen Cotton-Effekten in einfachen ORD.-Kurven diejenigen, deren längerwelliger Teil ein Tal darstellt, als negativ und einen solchen mit Gipfel als positiv bezeichnet.

Fall **b**: $\alpha = 90^\circ$, $\beta = \gamma = 45^\circ$. Stehen die beiden elektrischen Übergangsmomente $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$, die wiederum in senkrecht zur Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte stehenden Ebenen liegen mögen, auch senkrecht aufeinander, dann ist nach (1) $\tilde{\nu}_A = \tilde{\nu}_B$. Da $R_{ag}^A = -R_{ag}^B$ ist, so kompensieren

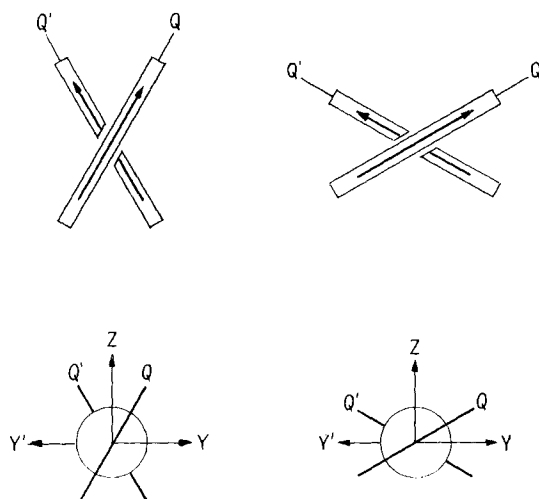


Fig. 6. Festlegung der relativen Orientierung von Koordinaten-System und Molekel bei Substitution des Chromophors mit polaren Gruppen Q und Q'

Die Z-Achse muss in diesem Fall den Torsionswinkel Q -Chromophor-Chromophor'- Q' halbieren

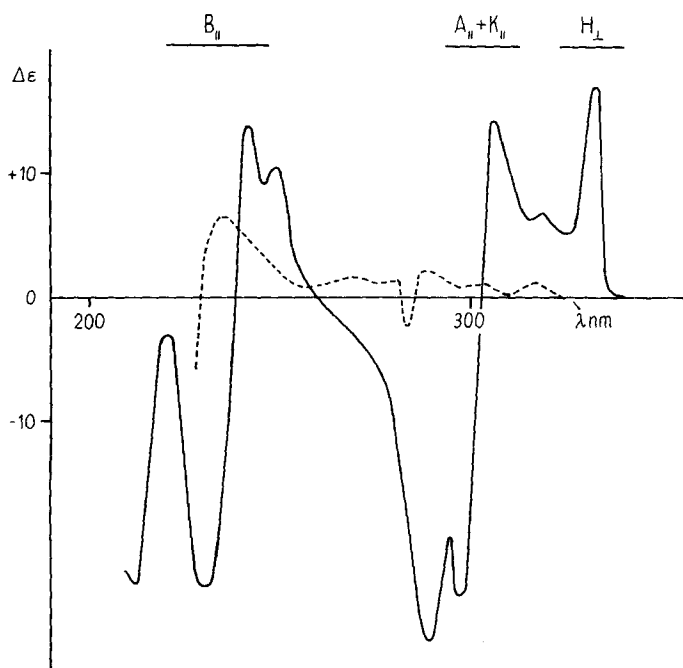


Fig. 7 a. CD.: **3** (---, Dioxan), **5** (—, Isooctan)

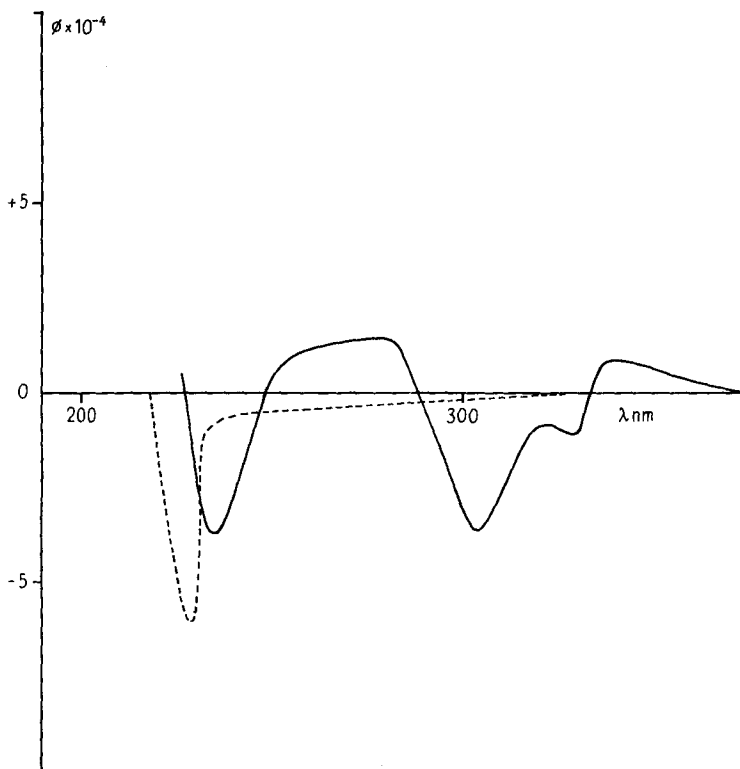


Fig. 7b. ORD.: **3** (---), **5** (—), beide in Dioxan

sich die beiden *Cotton*-Effekte völlig, es kommt also zu keinem CD., der auf die Wechselwirkung der gekoppelten Oszillatoren zurückgeht⁸⁾.

Fall **c**: $\alpha \neq 90^\circ$, $\beta = \gamma$. Ist der Torsionswinkel (der «diedrische» Winkel) von $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ 90° liegen diese aber nicht in senkrecht zur Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte stehenden Ebenen (d. h. x bzw. $x' \neq 0$) dann ist $\alpha \neq 90^\circ$. Die Summe der ersten beiden Terme in (1) verschwindet, $\cos^2\alpha$ muss selbstverständlich immer positiv sein, daher ist für diesen Fall $\tilde{\nu}_A$ stets grösser als $\tilde{\nu}_B$.

Fall **d**: Unsymmetrische polare Substitution der aromatischen Kerne (Fig. 6). Ist z. B. jeder Ring des Biphenyls unsymmetrisch durch einen Rest *Q* substituiert und besitzt die Molekel somit nur C_2 -Symmetrie, dann ist man in der Wahl des Koordinatensystems nicht mehr frei: Für die Anregung mit *A*-Symmetrie müssen die beiden Vektoren $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ entweder zum Substituenten hin oder von ihm wegweisen. Die *Z*-Achse muss also den Winkel, der durch die beiden Chromophor-*Q*-Bindungen gegeben ist, halbieren. Die relative Lage der Banden mit *A*- bzw. *B*-Symmetrie sowie deren Vorzeichen folgen dann wie in den früheren Fällen aus (1) und (3) oder (4).

Wenn die Richtungen von $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ im Gegensatz zu den bisher behandelten Fällen **a-d** mit der *X*- bzw. *X'*-Achse zusammenfallen, so ergibt sich der

Fall **e**: Ist eine Anregung in der *X*- bzw. *X'*-Richtung polarisiert, dann liegen $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ in einer Linie. Bei der Anregung mit *A*-Symmetrie stehen die Vektoren antiparallel zueinander und kompensieren sich. Eine entsprechende Bande tritt also weder im UV.- noch im CD.-Spektrum auf. Bei der Anregung mit *B*-Symmetrie addieren sich hingegen die parallelen Vektoren und die Bande

⁸⁾ Trotzdem können solche Verbindungen, falls sie bei geeigneter Substitution chiral sind, *Cotton*-Effekte zeigen, die von den einzelnen Chromophoren stammen.

ist stärker und liegt nach (1) wegen $\alpha = 0^\circ$ und $\beta = \gamma = 90^\circ$ längerwellig als diejenige des isolierten Chromophors. Wegen der Kollinearität von $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ erzeugt die Kopplung der beiden Oszillatoren kein magnetisches Übergangsmoment \vec{m} . Obwohl kein Couplet entsteht, kann die Bande, wenn es sich um eine chirale Molekel handelt, einen CD. aufweisen.

Anwendung der Exciton-Theorie auf optisch aktive 9,9'-Spirobifluoren-Derivate. - Kohlenwasserstoffe: Die optisch aktiven 9,9'-Spirobifluoren-Derivate stellen ideale Beispiele für die Anwendung der Exciton-Theorie zur Bestimmung der absoluten Konfiguration dar, weil in ihnen zwei miteinander nicht konjugierte aromatische Fluoren-Systeme gekreuzt und genügend nahe zueinander stehen, um als gekoppelte Oszillatoren behandelt zu werden. Bei der Diskussion ihrer chiroptischen Eigen-

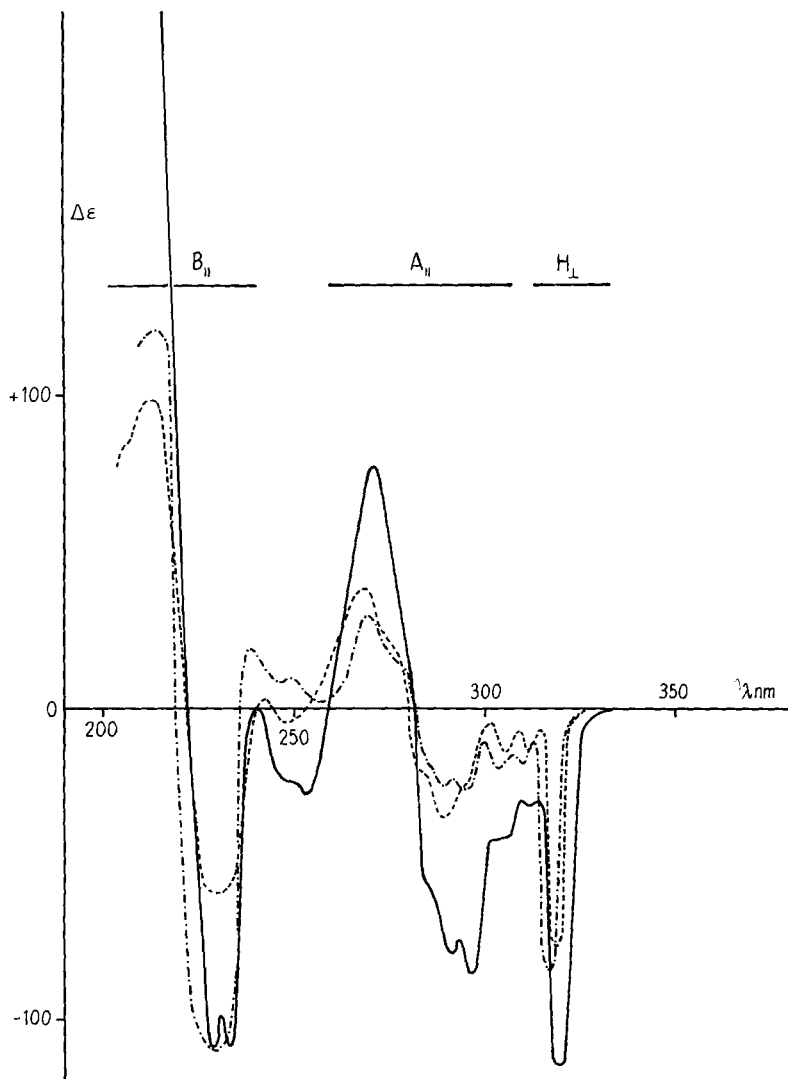


Fig. 8a. CD.: Vespirene **13** (—), **14** (---), **15** (- · -), alle in Isooctan

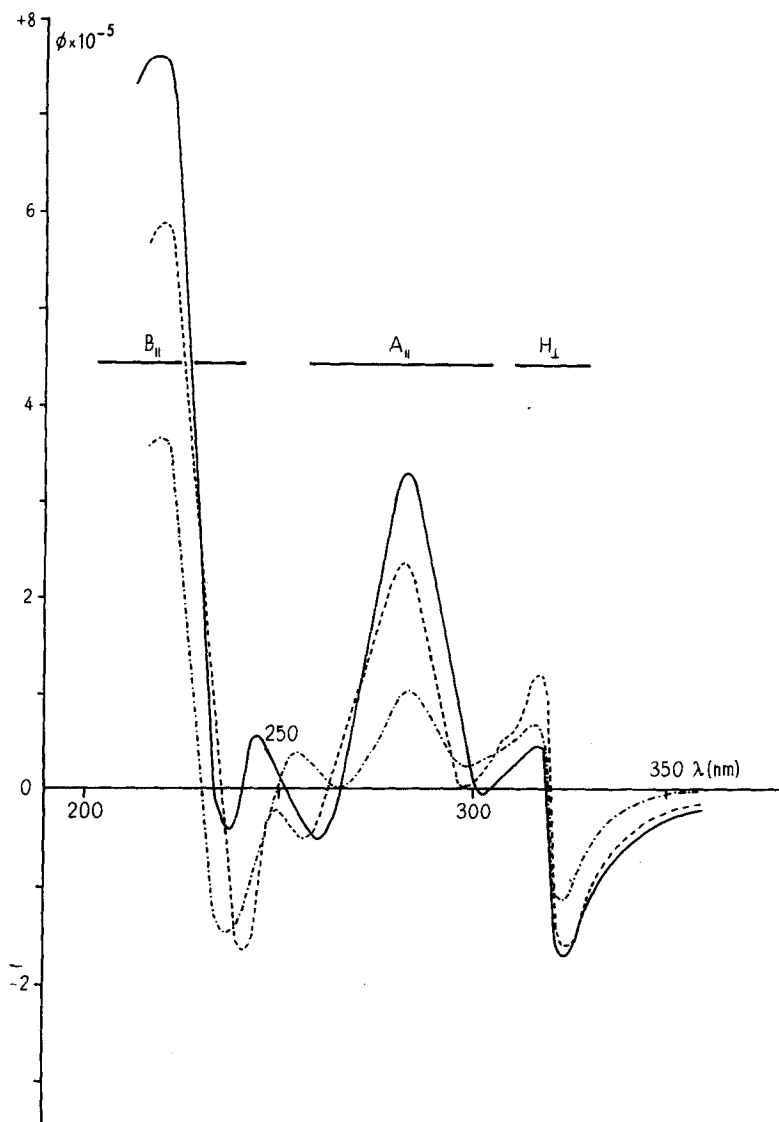


Fig. 8b. ORD.: Vespirene **13** (—), **14** (---), **15** (-·-), alle in Dioxan

schaften gehen wir von der plausiblen Annahme aus, dass die beiden Fluoren-Systeme auch dann weitgehend planar [11] bleiben, wenn wegen der durch Überbrückung erzeugten Spannung in den Vespirenen und den Vespironen das ganze 9,9'-Spirobi-fluoren-Gerüst verdrillt ist, wenn also die beiden Fluoren-Systeme in diesen Verbindungen nicht mehr orthogonal zueinander liegen [12]⁹⁾. Wir nehmen also an, dass die beiden Phenyl-Kerne im Fluoren nicht wesentlich verdrillt sind, wie das in

⁹⁾ Eine röntgenographische Untersuchung, die eine eindeutige Auskunft darüber geben würde, wäre in diesem Falle sehr erwünscht.

optisch aktiven Biphenylen [9] [13] der Fall ist, und ziehen nur die Verdrillung der beiden planaren Fluoren-Systeme gegeneinander in Betracht.

Die H-Bande im Spirobifluoren-System ist senkrecht zur Biphenyl-Achse polarisiert und besitzt ein elektrisches Übergangsmoment parallel zur C_2^x -Achse. Es handelt sich also um Fall **e** im vorherigen Abschnitt. Die H-Bande weist daher kein Couplet im CD.-Spektrum auf und eignet sich demnach nicht zur Bestimmung der absoluten Konfiguration auf Grund der Exciton-Theorie. Die H-Bande soll ausserdem bathochrom gegenüber der entsprechenden Bande des Fluorens verschoben sein. Beides wurde tatsächlich beobachtet (Fig. 3 und 8a, b).

Die A- und B-Banden sind im Fluoren parallel zur Biphenylachse polarisiert. Solange die beiden Fluoren-Systeme senkrecht zueinander liegen, handelt es sich um den Fall **b**. Auch hier ist kein Couplet zu erwarten. Dieser Fall ist verwirklicht bei den Verbindungen **1**, **3**, **6** und **7**, in denen die beiden Fluoren-Systeme nicht vespirenartig überbrückt sind. Obwohl diese Verbindungen chiral und optisch aktiv sind, zeigen **1**, **6** und **7** keine messbaren Cotton-Effekte. Die Verbindung **3** (vgl. Fig. 7a, b) weist dagegen einige schwache Cotton-Effekte auf, die jedoch nach ihrer Form und Lage im Spektrum keine Couplets sind. Es handelt sich offenbar um den CD. der einzelnen chiral gestörten aromatischen Chromophore. Im Gegensatz zu den Verbindungen **1**, **3**, **6** und **7** zeigen die Vespirene **13**, **14** und **15** einen ausserordentlich starken CD., der in etlichen Banden einen $\Delta\epsilon$ -Wert von 100 übersteigt (Fig. 8a, b) und damit in die Grössenordnung des CD. von Hexahelicen kommt, welches zu den Verbindungen mit extrem hohen $\Delta\epsilon$ -Werten gehört [14]. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. CD. der (-)-(R)-[n, n]-Vespirene
Lösungsmittel Isooctan, λ in nm ($\Delta\epsilon$ abgerundet) (nur relevante Werte).

n (Formel)	H_{\perp}	A_{\parallel}	B_{\parallel}
6 (13)	319 (- 113)	296 (- 85); 271 (+ 78)	233 (- 101); 212 (+ 236)
7 (14)	319 (- 77)	289 (- 35); 268 (+ 38)	231 (- 60); 212 (+ 99)
8 (15)	317 (- 83)	295 (- 26); 269 (+ 30)	230 (- 110); 213 (+ 120)

Die Molekelmodelle zeigen, dass durch die beiden Polymethylen-Brücken eine Spannung erzeugt wird; die Baeyer-Spannung nimmt zwar vom [6,6]- zum [8,8]-Vespiren hin ab, dafür nimmt aber die Pitzer-Spannung zu. Die Verdrillung der beiden Fluoren-Systeme in (-)-(R)-[6,6]-Vespiren ist im stereoskopischen Bild (Fig. 9) besonders gut zu erkennen¹⁰⁾. Es ist deshalb gerechtfertigt anzunehmen, dass der starke

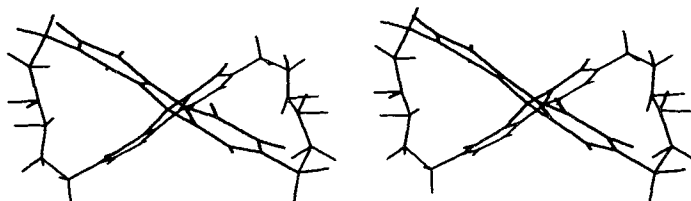


Fig. 9. Stereoskopisches Bild des Modells von [6,6]-Vespiren, welches die Verdrillung des 9,9'-Spirobifluoren-Gerüsts illustriert

¹⁰⁾ Das stereoskopische Bild verdanken wir Professor M. Saunders, Yale University [15]. Es wurde nach einem von ihm entwickelten Programm vom Computer gezeichnet.

CD. in den Vespirenen durch eine Abweichung von der orthogonalen Lage der beiden Fluoren-Systeme (Fall **a**) und nicht durch eine Störung der Symmetrie der einzelnen Fluoren-Systeme durch Alkyle – wie bei der Verbindung **3** – verursacht ist; dieses letztere würde kaum zu einer so wesentlichen Vergrößerung der Rotationsstärke führen.

Eine durch Überbrückung verursachte Abweichung von der Orthogonalität muss sich so auswirken wie in Fig. 10 angedeutet. Es ist zu erwarten, dass innerhalb der

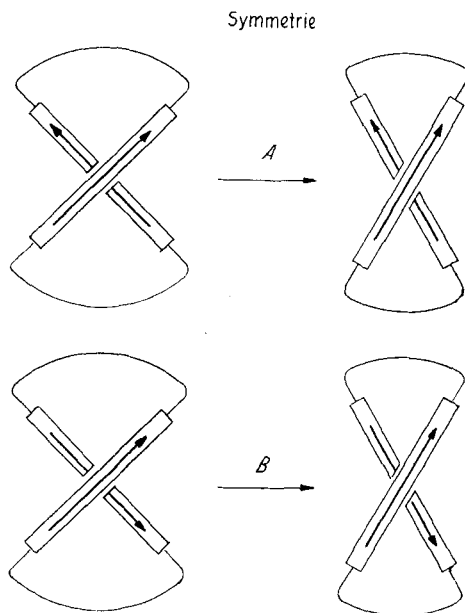


Fig. 10. Schematische Darstellung der Verdrillung des 9,9'-Spirobifluoren-Gerüsts durch kurze Polymethylenbrücken sowie der Phasenbeziehungen mit *A*- und *B*-Symmetrie für Banden, die in Fluoren-Chromophoren parallel zur langen Biphenyl-Achse polarisiert sind: $\tilde{\nu}_A > \tilde{\nu}_B$

jenigen Absorptionsbanden, welche ihre Polarisationsrichtung in der Richtung der Diphenylachse der Fluoren-Systeme besitzen, je ein Couplet auftritt. Im Bereich der beiden Absorptionsbanden findet man tatsächlich im CD.-Spektrum (Fig. 8a) je ein Couplet vom «negativen» Typus (vgl. Fig. 5a und 5b). Daraus folgt, dass den (–)-Vespirenen, die in Fig. 1, 2, 9 und 10 dargestellt sind, die (*R*)-Konfiguration [3] zukommt.

Die [6,6]-, [7,7]- und [8,8]-Vespirene unterscheiden sich recht stark durch ihr Drehungsvermögen im Sichtbaren [4], ihre CD.-Kurven verlaufen aber – abgesehen von schwächeren Banden um 250 nm – weitgehend analog. Das Couplet im Bereich der A-Bande des [6,6]-Vespirens ist etwa doppelt so intensiv wie die entsprechenden Couplets des [7,7]- und [8,8]-Vespirens (Fig. 8a), was zu erwarten ist, da die Spannung und somit die Verdrillung des 9,9'-Spirobifluoren-Gerüsts in den letzteren geringer ist. Bei der B-Bande ist ein solcher Einfluss der Brückengrösse wegen einer teilweisen Überlappung mit der C-Bande und geringerer Messgenauigkeit in diesem Bereich nicht so klar ersichtlich.

Ketone: Die Konjugation eines Carbonyls mit einem aromatischen System führt im allgemeinen zu einer beträchtlichen Erhöhung der Rotationsstärke innerhalb «verbotener» Banden. Der CD. der Vespirone **10**, **11** und **12** (vgl. Fig. 11a) ist gross, übersteigt jedoch kaum den der carbonylfreien Vespirene.

Vermutlich kompensiert die zusätzliche Konjugationsbande im mittleren Spektralbereich den Beitrag der Couplets. Wegen dieser Bandenüberlappung lässt sich die A-Bande in den CD.-Spektren der Vespirone nicht eindeutig identifizieren. Im Bereich der B-Bande ist dagegen das Couplet vom «negativen» Typus leicht erkennbar (vgl. Tabelle 3) und bestätigt die frühere Konfigurationszuteilung.

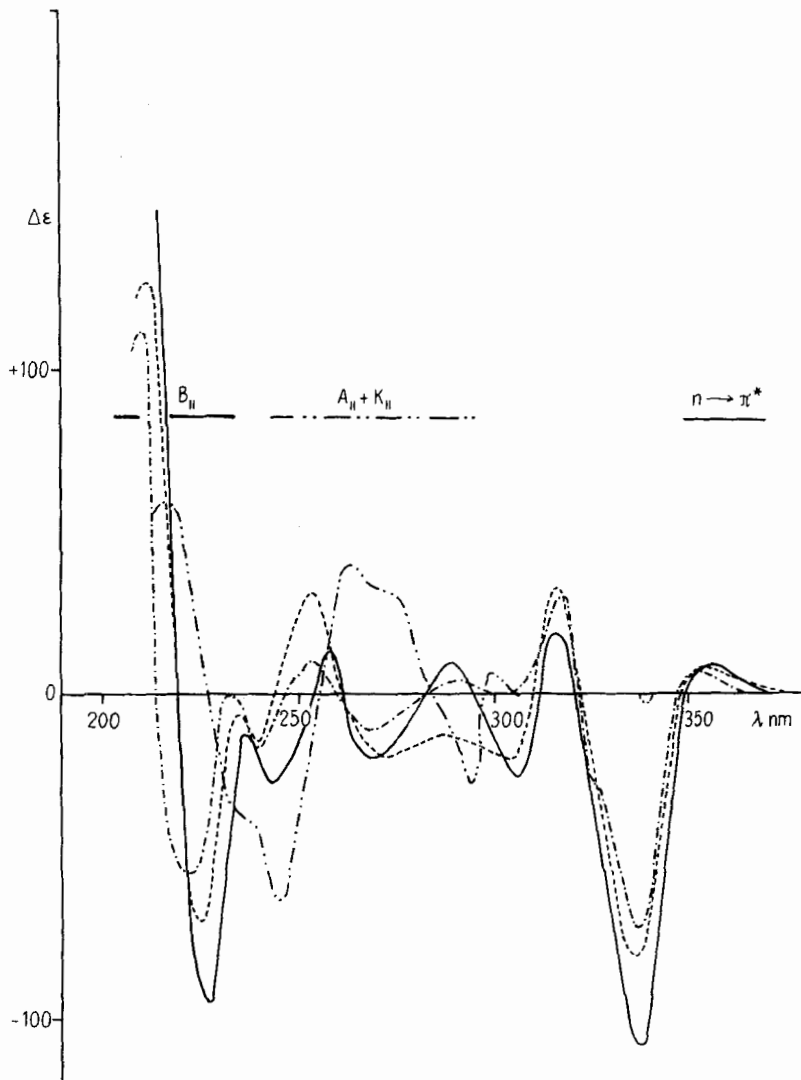


Fig. 11a. CD.: **2** (- · - ·); Vespirone **10** (—), **11** (---), **12** (— · —), alle in Dioxan

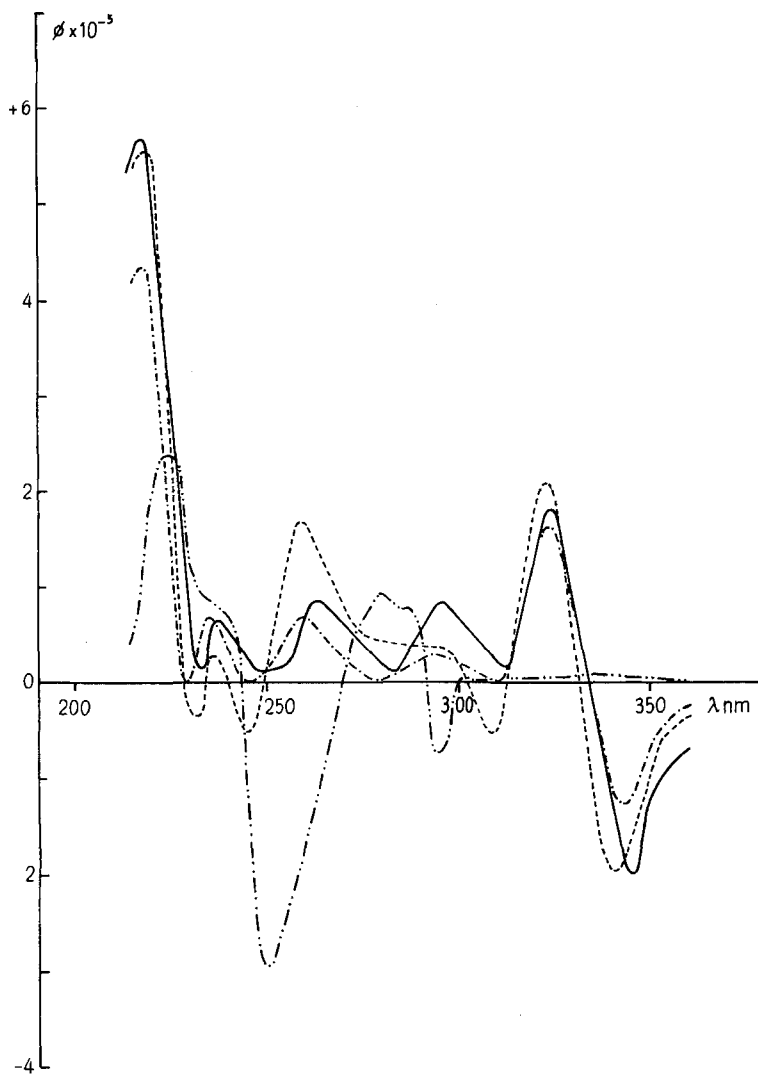


Fig. 11 b. ORD.: **2** (- · - ·); Vespirone **10** (—), **11** (- - -), **12** (· · ·), alle in Dioxan

Der längstwellige positive Cotton-Effekt um 350 nm im CD.-Spektrum der (-)-Vespirone (Tabelle 3) ist dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen. Die entsprechende Absorptionsbande erfährt beim Übergang von Dioxan oder Isooctan zu Äthanol eine

Tabelle 3. CD. der (-)-(R)-[n, n]-Vespirone
Lösungsmittel Dioxan; λ in nm ($\Delta\epsilon$ abgerundet) (nur relevante Werte)

n (Formel)	$n \rightarrow \pi^*$	$B_{ }$
6 (10)	355 (+9)	227 (-95)
7 (11)	354 (+9)	225 (-72); 212 (+125)
8 (12)	352 (+6)	224 (-59); 211 (+116)

Blaerverschiebung und wird dann von dem stark negativen Cotton-Effekt der H-Bande überdeckt.

Aus dem Vorzeichen des Cotton-Effektes der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande lässt sich die absolute Konfiguration der Vespirone auf einem *zweiten*, unabhängigen Wege bestimmen. Wie aus Molekelmodellen folgt, können die Carbonyle der drei Vespirone nicht koplanar mit dem aromatischen System sein. Nach der für solche verdrehte Arylketone geltenden Regel [16] tritt bei einer Verdrehung, wie sie in Fig. 12 dargestellt ist, ein

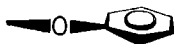


Fig. 12. Chiralität eines Arylketons, die zu einem positiven Cotton-Effekt im Bereich der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande führt [16]

positiver Cotton-Effekt auf. Eine solche Verdrehung findet aber, wie aus Modellbetrachtungen folgt, dann statt, wenn das Vespiren-Gerüst die vorher abgeleitete absolute Konfiguration besitzt, wodurch diese auf eine unabhängige Weise bestätigt ist.

Aus dem CD. von **5** (Fig. 7a) lässt sich die absolute Konfiguration der 9,9'-Spirobi-fluorene auf einem *dritten* Wege bestimmen. Diese Verbindung ist ein offenkettiges Analogon der Vespirone, in dem keine Abweichung von der orthogonalen Lage der beiden Fluoren-Systeme zu erwarten ist. Dementsprechend ist der CD. wesentlich schwächer als bei den Vespironen, ist jedoch immer noch um eine Grössenordnung stärker als derjenige des Kohlenwasserstoffs **3** (Fig. 7a). Die Carbonyle können in **5** koplanar mit den Fluoren-Systemen liegen, was einen kleinen CD. der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande zur Folge haben sollte, welcher tatsächlich nicht beobachtet wurde. Im Bereich um 307 nm, in dem sich die A- und die K-Banden überlagern, ist ein sehr schmales Couplet vom «positiven» Typus zu finden. Wegen der Konjugation jedes Fluoren-Chromophors mit einem Carbonyl fällt die Richtung der elektrischen Übergangsmomente $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ der A-Bande nicht mehr mit der Richtung der Biphenylachse zusammen. Man kann deshalb die allgemeinen Überlegungen, die für den Fall **d** gemacht wurden, anwenden. Die Orientierung der Molekel gegenüber den Koordinatensystemen ist jetzt nicht mehr frei wählbar, sondern entsprechend Fig. 6 festgelegt. Dasselbe gilt auch für die Konjugationsbande, denn diese ist analog polarisiert. Dies folgt aus der Geometrie des Fluorens [11] sowie aus der Tatsache, dass die Richtung des elektrischen Übergangsmomentes der K-Bande eines Arylketons gegenüber der Verbindungslinie Aryl-CO ein wenig geneigt ist [17]. Deshalb gehören die Couplets sowohl der A- als auch der K-Bande zum gleichen Typus. Für ein Gerüst wie in den (*R*)-Vespironen folgt daraus ein «positives» Couplet nicht nur für die A- und K-Bande, sondern auch für die B-Bande. Dass solche Couplets tatsächlich vorkommen (Fig. 7a), bestätigt die früheren zwei Konfigurationsbestimmungen.

Schliesslich kann man noch den CD. der Verbindung **2** (Fig. 11a) für eine *vierte* Bestimmung der absoluten Konfiguration heranziehen. Es wurde schon bei der Besprechung der UV.-Spektren (S. 492) darauf hingewiesen, dass wegen der *m*-Stellung der beiden Carbonyle zur Bindung zwischen den beiden Phenylen der Fluoren-Systeme im Spektrum der Verbindung **2** eine sehr intensive Bande bei 257 nm auftritt, die aus A- und K-Banden besteht. Der CD. in diesem Bereich ist für

ein orthogonales 9,9'-Spirobifluoren-System ungewöhnlich gross und besitzt wieder die Form eines Couplets, für dessen «positiven» Typus die gleiche Argumentation gilt wie für das analoge Couplet der Verbindung **5**. Es folgt daraus, dass die beiden Verbindungen eine analoge absolute Konfiguration besitzen, wie auf Grund ihrer chemischen Verknüpfung zu erwarten war. Der CD. des aromatischen Chromophors der Verbindung **2** ist stärker als derjenige von **5**. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass in der letzteren Verbindung der Carbonyl-Sauerstoff zwei periplanare Lagen (*syn* und *anti*) zum Fluoren-Gerüst annehmen kann, während in der Verbindung **2** nur eine periplanare Lage möglich ist.

Alle die verschiedenen Argumente, die man auf Grund der Theorie der gekoppelten Oszillatoren und des CD. der $n \rightarrow \pi^*$ -Banden von **10**, **11** und **12** für die absolute Konfiguration der optisch aktiven 9,9'-Spirobifluoren-Derivate vorbringen kann, führen somit zu einem Satz von widerspruchsfreien Ergebnissen, was den Schlussfolgerungen ein grösseres Gewicht verleiht.

Vergleich der ORD.-Kurven mit den CD.-Kurven. Die ORD.- und die CD.-Kurven können ineinander durch *Kronig-Kramers*-Transformation (vgl. [18]) übergeführt werden. Bei Verbindungen mit einer einzigen Absorptionsbande zeigt der visuelle Vergleich das zu erwartende Verhältnis: einem CD.-Maximum entspricht ein ORD.-*Cotton*-Effekt mit einem Doublet von Extrema (einem Gipfel und einem Tal). Bei einer Verbindung mit einer Bande, die eine Exciton-Aufspaltung zeigt, ist das häufigste CD.-Muster, wie eingehend besprochen, ein Couplet. Einem solchen Couplet entspricht in den ORD.-Kurven ein Triplet (Gipfel, Tal, Gipfel für ein CD.-Couplet vom positiven Typus und Tal, Gipfel, Tal für ein solches vom negativen Typus) (vgl. [8]). Bei Verbindungen mit mehreren Absorptionsbanden, wie Vespirenen und Vespironen, ist die Überlappung der Banden schon so gross, dass eine vollständige Zuordnung der ORD.- und der CD.-Banden nicht mehr möglich ist. Trotzdem kann man für einige Hauptabsorptionsbanden visuell eine Zuordnung treffen. In der Tabelle 4 ist je ein Beispiel für die Vespiren- und für die Vespiron-Reihe angegeben. Die grössere Einfachheit der CD.-Kurven gegenüber den ORD.-Kurven hat uns, wie schon erwähnt, dazu bewogen, nur die ersteren eingehend zu diskutieren.

Tabelle 4. Vergleich der λ (in nm) der Extrema der CD.- und der ORD.-Kurven
[6,6]-Vespiren (**13**)

	H_{\perp}	A_{\parallel}	B_{\parallel}
CD.	320(-)S	297(-), 271(+)C	230(-), 213(+)C
ORD.	323(-), 317(+)D	302(-), 283(+), 260(-)T	238(-), 219(+), ? T(?)
[6,6]-Vespiron (10)			
	$n \rightarrow \pi^*$	H_{\perp}	B_{\parallel}
CD.	355(+)S	337(-)S	227(-), 212(+)C
ORD.	nicht beobachtet.	345(-), 324(+)D	233(-), 217(+), ? T(?)

S = Singlet, C = Couplet, D = Doublet, T = Triplet,

G. S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und W. K. dem Science Research Council für die finanzielle Unterstützung. Herrn E. Kirmayr und Fr. L. Penzien danken wir für gewissenhafte Messungen.

Experimentelles. – *Circulardichroismus.* Der CD. wurde mit dem *Roussel-Jouan* Dichrographen, Modell 185, bei 20° und Schichtdicken 1,0 bis 0,01 cm in sehr verdünnter Lösung gemessen. Die Angaben sind in λ nm ($\Delta\epsilon$), «i» bedeutet Inflexion.

(+)-(R)-2,3;2',3'-Bis-(α -oxotetramethylen)-9,9'-spirobifluoren (**2**): Dioxan: 341(-2,40), 317(+0,20), 299(+8,10), 294(-28,70), 275 i(+30,65), 263(+41,74), 246(-67,5), 235 i(-40,5), 216(+60).

(+)-(R)-2,3;2',3'-Bis-(tetramethylen)-9,9'-spirobifluoren (**3**): Dioxan: 318(+1,23), 304(+1,24), 290(+2,41), 284(-2,02), 270-280(+1,7), 237(+6,5).

(+)-(R)-2,2'-Diacetyl-7,7'-dibutyl-9,9'-spirobifluoren (**5**): Isooctan: 333(+17,35), 318(+6,04), 306(+16,00), 297(-23,90), 289(-27,74), 249(+10,67), 242(+14,14), 230(-23,5), etwa 212(-23).

(-)-(R)-[6.6]-Vespiro (**10**): Dioxan: 355(+9,19), 337(-109,93), 316(+19,56), 306(-26,08), 289(+9,94), 269(-19,56), 258(+13,66), 243(-27,33), 227(-95,0); Äthanol: 339(-81,31), 319(+23,62), 307(-14,28), 290(+10,99), 271(-12,09), 260(+5,49), 245(-18,13), 225(-101), 212(+160), 198(+200).

(-)-(R)-[7.7]-Vespiro (**11**): Dioxan: 354(+8,48), 336(-83,2), 316(+32,7), 305(-20,4), 272(-20,1), 254(+31,2), 240(-15,6), 225(-72), 212(+125).

(-)-(R)-[8.8]-Vespiro (**12**): Dioxan: 352(+6,22), 337(-73,91), 326 i(-28,5), 317(+29,81), 280(+4,92), 269(-11,10), 254(+10,78), 239(-16,17), 224(-59,4), 211(+116).

(-)-(R)-[6.6]-Vespiro (**13**): Isooctan: 319(-113), 313(-32,2), 306(-41,6), 296(-85,4), 290 i(-76,4), 286 i(-57,8), 271(+78,5), 254(-28,9), 248 i(-22,5), 240(+2,6), 233(-101), 227(-92), 212(+236); Dioxan: 320(-90,39), 307(-41,29), 297(-71,98), 291 i(-61,0), 271(+33,48), 250(-21,20), 227(-4,8); Äthanol: 319(-85,11), 306 i(-39,7), 295(-77,9), 292 i(-74,1), 287 i(-59,4), 271(+63,8), 249(-29,7), 230(-91,7), 213(+186).

(-)-(R)-[7.7]-Vespiro (**14**): Isooctan: 319(-77,22), 312(-13,05), 306(-13,78), 295 i(-25), 289(-35,53), 283 i(-21,0), 275 i(+20,3), 268(+37,7), 248(-5,1), 242(+2,9), 231(-59,5), 212(+99), 206 i(+84); Dioxan: 320(-50,06), 313(-8,66), 307(-9,05), 296 i(-17,5), 291(-22,83), 285 i(-12,8), 269(+23,30), 259 i(+7,71), 250(-1,81), 245(+1,49), 233(-41,4), 213(+95).

(-)-(R)-[8.8]-Vespiro (**15**): Isooctan: 317(-83,05), 311(-17,17), 304(-19,41), 295(-26,54), 289(-24,96), 279 i(+13,2), 269(+29,98), 249(+9,11), 238(+19,68), 230(-110,3), 213(+120); Dioxan: 318(-50,96), 311(-13,52), 305(-14,63), 295(-17,92), 290 i(-16,7), 277 i(+9,2), 270(+13,09), 250 i(+10,36), 242(+15,12), 231(-69,0), 213(+137).

Optische Rotationsdispersion. Die ORD.-Kurven wurden mit dem *Bellingham & Stanley Bendix-Ericsson* Spektropolarimeter Polarmatic 62 in Dioxan gemessen. Die Angaben sind in λ nm ($\Phi \cdot 10^{-3}$). «G» bedeutet Gipfel, «T» Tal, «sh» Schulter, «!» zeigt an, dass das Extremum nicht erreicht wurde.

(+)-(R)-2,3;2',3'-Bis-(α -oxotetramethylen)-9,9'-spirobifluoren (**2**): 400 T(-7,7), 300 G(+4,3), 295 T(-75,8), 287 sh(+77,5), 279 G(+94,5), 251 T(-292), 240 sh(+75), 224 G(+237), 217 !(+56).

(+)-(R)-2,3;2',3'-Bis-(tetramethylen)-9,9'-spirobifluoren (**3**): 250(-5,1), 233(-10,2), 230 T(-62), 218 !(0).

(+)-(R)-2,2'-Diacetyl-7,7'-dibutyl-9,9'-spirobifluoren (**5**): 339 G(+8,9), 330 T(-10,6), 320 G(-8,5), 304 T(-37,1), 280 G(+14,8), 257 G(+10,4), 235 T(-37,6), 227 !(0).

(-)-(R)-[6.6]-Vespiro (**10**): 345 T(-200), 324 G(+182), 312 T(+16), 296 G(+84), 283 T(+11), 263(+86), 255 sh(+19), 248 T(+11), 237 G(+65), 233(+15), 217 G(+570).

(+)-(S)-[6.6]-Vespiro (**13**): 346 G(+200), 325 T(-195), 311 G(-19), 297 T(-92), 279 G(-14), 263 T(-95), 255 sh(-24), 249 G(-21), 238 T(-89), 232 G(-57), 217 T(-656).

(-)-(R)-[7.7]-Vespiro (**11**): 341 T(-195), 323 G(+212), 309 T(-51), 296 sh(+39), 276 sh(+51), 259 G(+170), 245 T(-51), 236 G(+29), 232 T(-34), 218 G(+558).

(-)-(R)-[8.8]-Vespiro (**12**): 343 T(-128), 324 G(+166), 310 T(0), 294 G(+28), 279 T(+3), 259 G(+69), 245 T(0), 235 G(+69), 229 T(0), 217 G(+438).

(-)-(R)-[6.6]-Vespiro (**13**): 323 T(-180), 317 G(+42), 302 T(-8), 283(+330), 260 T(-56), 244 G(+52), 238 T(-44), 219 G(+730).

(+)-(S)-[6.6]-Vespiro (**13**): 325 G(+210), 317 T(-58), 305 G(0), 284 T(-400), 259 G(+50), 244 T(-87), 238 G(+26), 219 T(-900).

(-)-(R)-[7.7]-*Vespiren* (**14**): 324 *T*(-167), 317*G*(+118), 309*sh*(+53), 298 *T*(0), 282*G*(+235), 257 *T*(-53), 249*G*(-24), 241 *T*(-170), 220*G*(+588).

(-)-(R)-[8.8]-*Vespiren* (**15**): 323 *T*(-116), 316(+68), 297 *T*(+24), 283(+102), 266 *T*(0), 255*G*(+36), 237 *T*(-153), 219*G*(365).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 42. Mitt.: G. Snatzke, J. Hrbek, jr., L. Hruban, A. Horeau & F. Šantavý, *Tetrahedron* **26**, 5013 (1970).
- [2] 72. Mitt.: P. M. Scopes, R. N. Thomas & M. B. Rahman, *J. chem. Soc.* (in Vorbereitung).
- [3] R. S. Cahn, Sir Christopher Ingold & V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); Intern. Ed. **5**, 385 (1966).
- [4] G. Haas & V. Prelog, *Helv.* **52**, 1202 (1969).
- [5] H. Suzuki, «Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules», S.261 ff., Academic Press, New York 1967; Y. Gondo, *J. chem. Physics* **41**, 3928 (1964); R. Grinter, *Mol. Physics* **11**, 7 (1966).
- [6] H. E. Simmons & T. Fukunaga, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5208 (1967); R. Hoffmann, A. Imamura & G. F. Zeiss, *ibid.* **89**, 5215 (1967); R. Boschi, A. S. Dreiding & E. Heilbronner, *ibid.* **92**, 123 (1970).
- [7] S. F. Mason, a. *Quart. Rev.* **17**, 20 (1963) b. «Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism» S.71 ff., Herausgeber G. Snatzke, Heyden, London, 1967.
- [8] J. A. Schellman, *Acc. Chem. Res.* **1**, 144 (1968).
- [9] S. F. Mason, in «Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry», S.149, Herausgeber R. Bonnett & J. G. Davis, United Trade Press, London 1967.
- [10] G. Snatzke, «Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism», S.211 (Herausgeber G. Snatzke), Heyden, London 1967.
- [11] D. M. Burns & J. Iball, *Proc. Roy. Soc. A* **277**, 200 (1955).
- [12] R. Hoffmann, R. W. Alder & C. F. Wilcox, jr., *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 4992 (1970).
- [13] K. Mislow, M. A. W. Glass, R. E. O'Brien, P. Rutkin, D. H. Steinberg, J. Weiss & C. Djerassi, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1455 (1962); E. Bunnenberg, C. Djerassi, K. Mislow & A. Moscovitz, *ibid.* **84**, 2823 (1962); K. Mislow, E. Bunnenberg, *R. Records*, K. Wellman & C. Djerassi, *ibid.* **85**, 1342 (1963); J. C. Craig & S. K. Roy, *Tetrahedron* **21**, 395 (1965).
- [14] M. S. Newman, R. S. Darlak & L. Tsai, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6191 (1967).
- [15] M. Saunders, *Tetrahedron* **23**, 2105 (1967).
- [16] G. Snatzke, *Tetrahedron* **21**, 439 (1965).
- [17] J. Tanaka, *Bull. chem. Soc. Japan* **36**, 833 (1963).
- [18] A. Moscovitz, in C. Djerassi, «Optical Rotatory Dispersion», S.159, McGraw-Hill, New York, Toronto, London 1960.

50. Pyridinderivate als Komplexbildner IX

Die Stabilitätskonstanten von Komplexen mit a) 2-Aminomethylpyridin, b) 6-Methyl-2-aminomethylpyridin, c) 2-Pyridylhydrazin, d) 2,2'-Dipyridylamin und e) 1-(α -Pyridylmethylen)-2-(α' -pyridyl)-hydrazin

von G. Anderegg

Laboratorium für Anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(13. I. 71)

Summary. The complex formation of the ligands given in the title has been investigated using potentiometric measurements at ionic strength 0,1 and 20°C. The results are discussed in comparison with the known values and with those of similar ligands.