

Optisch aktive 1- und 2-substituierte 9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracene

Darstellung, chiroptische Eigenschaften, konfigurative Korrelation und absolute Konfiguration

Von

J. Paul und K. Schlögl

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. April 1972)

Optically Active 1- and 2-Substituted 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracenes; Preparation, Chiroptical Properties, Configurational Correlations and Absolute Configurations

Optically active monosubstituted derivatives of 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene (**1**)—such as the acetyl, formyl and methyl derivatives—were prepared by optical resolutions of the carboxylic acids **2 a** and **2 b** and the γ -oxobutyric acids **8 a** and **8 b**, resp., and suitable subsequent reactions, whilst from the butyric acids **9** (accessible from **8**) also cyclic ketones (**10** and **11**) were obtained. The configurative correlation of both series (**a** and **b**) was achieved *via* the key substance (+)-1,2,3,4,7,12-hexahydro-7,12-ethanobenzo[*a*]anthracene (**12**) wherefrom also the optical purities of all compounds were deduced.

The absolute configurations of all described derivatives of **1** were established as being (+)-(9*R*) by kinetic resolutions both of the carboxylic acid **2 a** and of a carbinol **14** (correlated with **2 a** and **2 b**) according to *Horeau's* method.

Besides the $[\alpha]_D$ -values also the *CD*-spectra of some typical derivatives of **1** were recorded. These chiroptical properties are briefly discussed.

Racematspaltung der 9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracen-1- und 2-carbonsäuren bzw. -(γ -oxobuttersäuren) (**2 a**, **2 b** bzw. **8 a**, **8 b**) und geeignete Folgeaktionen machten optisch aktive monosubstituierte Derivate von 9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracen, **1** (wie die Acetyl-, Formyl- und Methyl-derivate) sowie aus den Buttersäuren **9** (erhalten aus **8**) auch cyclische Ketone (**10** und **11**) zugänglich. Die konfigurative Korrelation der beiden Reihen (**a** und **b**) gelang über die Schlüsselsubstanz (+)-1,2,3,4,7,12-Hexahydro-7,12-äthanobenzo[*a*]anthracen (**12**), woraus sich auch die optische Reinheit aller Folgeprodukte ergab.

Die absolute Konfiguration wurde durch kinetische Racematspaltung sowohl der Carbonsäure **2 a** als auch eines mit **2 a** (und **2 b**) korrelierten Carbinols **14** (nach *Horeau*) für alle beschriebenen Derivate von **1** als (+)-(9*R*) ermittelt.

Neben den $[\alpha]_D$ -Werten wurden auch die *CD*-Spektren einiger Derivate von **1** gemessen. Diese chiroptischen Daten werden kurz diskutiert.

Einleitung

Viele aromatische Systeme werden bei geeigneter Überbrückung und Substitution chiral. Solche — meist planar chirale — Verbindungen sind vor allem bezüglich der Konfiguration und ihrer chiroptischen Eigenschaften von Interesse (es liegen asymmetrisch gestörte, aromatische — meist Benzol — Chromophore vor).

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Stereochemie solcher Chiroide (wie der Ferrocenophane¹, der [2,2]Para-², [2,2]Meta-³ und [10]Paracyclophane⁴ sowie der 1,6-Methano-[10]anulene⁵) schienen uns auch 9,10-überbrückte Anthracene von Interesse, die bezüglich ihrer Topologie manchen der genannten Verbindungen (vor allem den Methano[10]anulenen) nahe verwandt sind*.

Die einfachsten chiralen Vertreter stellen hier (kern-)monosubstituierte 9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracene (Derivate von **1**) dar, von denen zwei Reihen optisch aktiver Derivate (nämlich 1- und 2-Substitutionsprodukte, **a** und **b** im Formelschema) möglich sind; über die Synthese der racem. Verbindungen wurde in der voranstehenden Mitteilung berichtet⁸.

Nach Beginn unserer Untersuchungen kam uns eine Arbeit von *Brienne* und *Jacques*⁹ zur Kenntnis**, in der optisch aktives 2,6-Dichlor-9,10-„äthano-“ und -„äthanoanthracen“ sowie einige in der Brücke substituierte Derivate beschrieben sind.

* Obwohl die 9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracene, im folgenden kurz „Äthano-anthracene“ genannt, bezüglich ihrer Topologie (vgl. auch die Ergebnisse der kinetischen Racematspaltung der Carbonsäure **2 a**) den planar-chiralen Verbindungen zugeordnet werden könnten (und auch einer Definition für Planarchiralität entsprechen⁶), handelt es sich formal um zentrochirale Verbindungen⁷; die C-Atome 9 und 10 sind ja Chiralitätszentren, die durch die Brücke konfiguratив miteinander verknüpft sind. Zur Spezifikation der molekularen Chiralität⁷ ist daher die (*R*)/(*S*)-Nomenklatur auf das Chiralitätszentrum C-9 anzuwenden. Man kommt dann z. B. zur Bezeichnung (+)-(9*R*) für die Carbonsäure **2 a** (s. S. 282).

** Herrn Prof. *J. Jacques*, Paris, danken wir bestens für die Bekanntgabe von Resultaten vor der Publikation.

Nach Einreichung unseres Manuskriptes fanden wir eine Arbeit von *S. Hagishita* und *K. Kuriyama* [*Tetrahedron* **28**, 1435 (1972)], in der ausführliche stereochemische Untersuchungen über optisch aktive (di- und tetrasubstituierte) Äthanoanthracene der Symmetrie *C*₂ beschrieben sind.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Racematspaltung, (einige) chiroptische Eigenschaften, konfigurative Korrelation und Ermittlung der absoluten Konfiguration von 1- und 2-substituierten „Äthanoanthracenen“ berichtet werden.

Racematspaltung und optische Reinheit

Als optisch aktive Ausgangsprodukte für die beiden Reihen **a** und **b** der isomeren (1- bzw. 2-substituierten) „Äthanoanthracene“ dienten die Carbonsäuren **2** bzw. die Ketosäuren **8** (vgl. ⁸). Die Racematspaltung gelang über die Brucin- (bei **2**) bzw. Cinchonidinsalze (bei **8**) durch Kristallisation aus Äthanol—H₂O bzw. Aceton—H₂O. Aus den jeweils schwerer löslichen Brucinsalzen erhielt man (—)-**2a** bzw. (+)-**2b**, aus den Cinchonidinsalzen (+)-**8a** bzw. (—)-**8b**.

Versuche zur Ermittlung der optischen Reinheit mittels der NMR-Methode (vgl. ¹⁰) durch Anwendung auf die α -Phenäthylamide der Carbonsäuren **2** scheiterten an den zu geringen Unterschieden der chemischen Verschiebungen diastereotoper Protonen. Auch die Verwendung von Eu(DPM)₃ führte zu keinem Ergebnis, da die geringe Löslichkeit sowie zusätzliche Aufspaltung der Brückenprotonen (vgl. ⁸) zu nicht interpretierbaren Spektren führten.

Wir sind aber der optischen Reinheit der bei der Spaltung erhaltenen Säuren **2** und **8** (für die $[\alpha]_D$ -Werte vgl. das Formelschema und Tab. 1) recht sicher, da sich sowohl bei der direkten Korrelation der Carbonsäuren **2** mit den Ketosäuren **8** als auch bei der Korrelation der beiden isomeren Reihen (**a** und **b**) über das cyclische Schlüssel-Derivat **12** ausgezeichnete Übereinstimmungen der $[\alpha]_D$ -Werte ergaben.

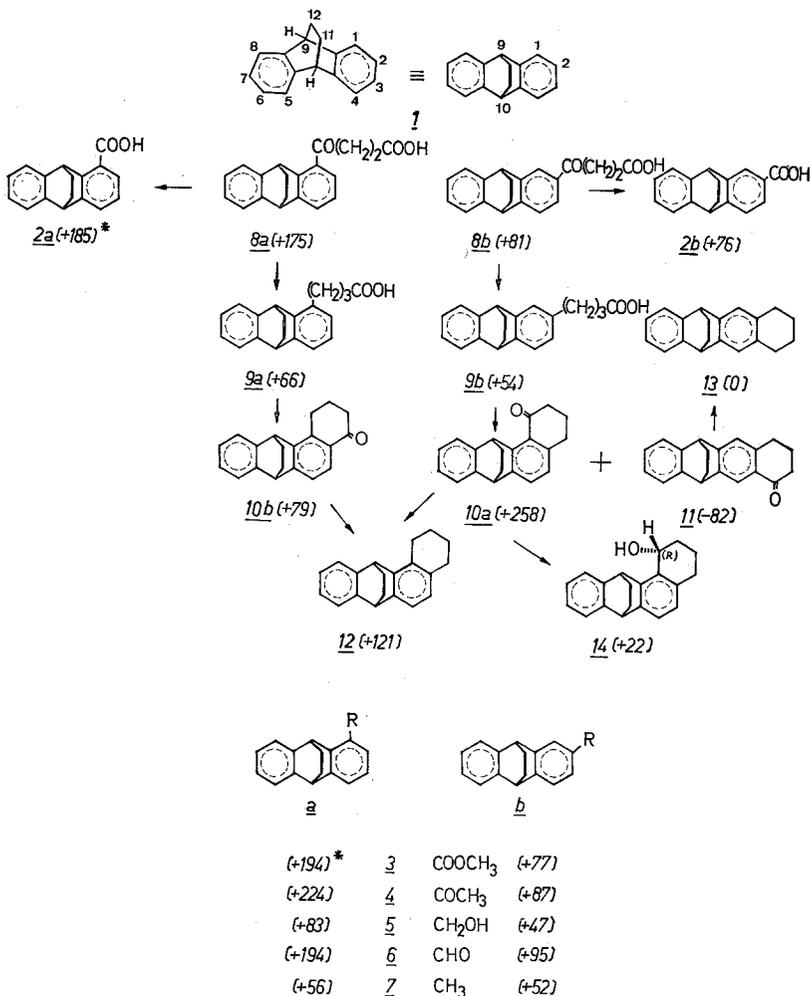
Chemische Korrelation — relative Konfiguration

Die im Formelschema gezeigte chemische Korrelation der optisch aktiven, 1- und 2-substituierten „Äthanoanthracene“ verlief über das (+)-1,2-Tetramethylen-derivat (1,2,3,4,7,12-Hexahydro-7,12-äthano-benzo[α]anthracen, **12**) als Schlüsselsubstanz.

Sie basiert auf den Ergebnissen der in der voranstehenden Mitteilung⁸ beschriebenen Reaktionen, wie Reduktion der Keto- zu den Buttersäuren (**8** \rightarrow **9**), Cyclisierung zu den „Oxotetramethylen-derivaten“ (**10** und **11**) und deren Reduktion, sowie dem Haloformabbau der Ketosäuren **8** zu den Carbonsäuren **2**.

Wie sich in Vorversuchen an racem. Verbindungen gezeigt hatte, verläuft der Weg von den Carbonsäuren **2** über die Acetyl-derivate **4**, die daraus über eine Mannich-Reaktion zugänglichen Ketonitrile (R = COCH₂CH₂CN) und Ketosäuren **8** zur konfigurativen Korrelation von **2** mit **9** und damit **12** sehr unbefriedigend. Es ist daher wesentlich günstiger, die Ketosäuren **8**

in die Enantiomeren zu spalten (s. oben) und die aktiven Säuren dann durch Haloformabbau in die Carbonsäuren **2** umzuwandeln, wobei die Korrelation nicht nur der Konfigurationen, sondern auch der optischen Reinheiten gegeben ist.



* $[\alpha]_D^{20}$ -Werte (°) in Äthanol (**7 b**, **10—14** in Benzol), umgerechnet auf optische Reinheit ($p = 100\%$).

Die Umwandlung der aktiven Carbonsäuren **2** über die Hydroxymethyl-derivate **5** in die Aldehyde **6** und deren Reduktion zu den Methylderivaten **7**, bzw. Umsetzung mit Methyl-Li zu den Acetyl-äthanoanthracenen **4**, verlief problemlos.

Wie im Formelschema gezeigt, besitzen also die rechtsdrehenden Carbonsäuren **2 a** und **2 b** die gleiche Konfiguration.

Absolute Konfiguration

Nach den Ergebnissen der konfigurativen Korrelation (relative Konfiguration!) reduzierte sich das Problem der absoluten Konfiguration auf die Konfigurationsermittlung irgendeines der im Schema gezeigten optisch aktiven „Äthanoanthracene“.

Dazu schienen zwei Möglichkeiten gegeben: nämlich die kinetische Racematspaltung der Carbonsäure **2 a** sowie die Anwendung der Methode von *Horeau*¹¹ auf ein vom cyclischen Keton **10 a** durch stereoselektive Reduktion abgeleitetes Carbinol (**14**).

1. Die kinetische Racematspaltung von chiralen Carbonsäuren, die bezüglich der Topologie der Umgebung der Carboxylgruppe der allgem. Formel **15** entsprechen, hat sich bereits in mehreren Fällen¹⁻⁵ zur Ermittlung der absoluten Konfiguration gut bewährt. Die bei (partieller) Umsetzung der racem. Anhydride mit (—)- α -Phenäthylamin freigesetzten (partiell optisch aktiven) Säuren besitzen die in **15** gezeigte Konfiguration^{6, 12}, wie durch unabhängige Methoden (bei den Metallocenen und [2,2]Paracyclophanen* auch durch anomale Röntgenbeugung^{6, 13}) bestätigt wurde.

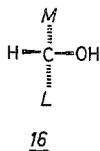
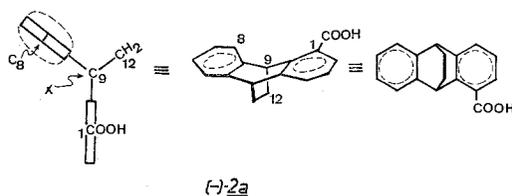
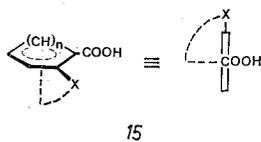
Die Anwendung dieses Verfahrens auf das Anhydrid von **2 a** ergab (freie) linksdrehende Säure mit einer opt. Ausbeute von 26%. Aus den relativen Raumerfüllungen der beiden „Brücken“ zwischen C-9 und C-10 (Phenylen ist größer als Äthano — demnach stärkere „Behinderung“ von links in der gezeigten Projektionsformel, vgl. Schema 3) und dem Vergleich mit **15** folgt die gezeigte Konfiguration (—)-(9*S*)-**2a**.

Überraschend entstand auch aus dem Anhydrid von **2 b** mit (—)-Phenäthylamin aktive (linksdrehende) Säure **2 b** mit einer optischen Ausbeute von etwa 11%. Obwohl hier der „störende“ Rest (Phenylen) doch schon weiter vom Reaktionszentrum (COOH) entfernt ist als bei **2 a**, ist offenbar der Energieinhalt der diastereomeren Übergangszustände noch hinreichend verschieden, um ein Enantiomeres [(+)-**2b**] bei der Reaktion zu bevorzugen. Man könnte also mit Vorbehalt auch für (—)-**2b** die Konfiguration (9*S*) annehmen: durch die chemische Korrelation über **14** war bereits gezeigt worden, daß (—)-**2a** und (—)-**2b** die gleiche Konfiguration besitzen.

2. Zur Bestätigung der nach 1. ermittelten Konfiguration sollte (wie auch bei anderen Verbindungen vergleichbarer Topologie, vgl.^{2, 4, 5}) die Methode von *Horeau* — also Bestimmung der Konfiguration des

* Herrn Prof. G. W. Frank, Los Angeles, danken wir für die pers. Mitt.

Chiralitätszentrums in einem mit **2 a** oder **2 b** eindeutig korrelierten Carbinol — geeignet sein. Dazu wählten wir **14**, in dem bei stereoselektiver Reduktion der prochiralen C=O-Gruppe in **10 a** die relative Lage der OH-Gruppe zur Äthanobrücke (*trans*) und damit die relative Konfiguration der Chiralitätszentren (Carbinol-C und C-9) festgelegt war.



Wie gezeigt⁸, führt die Cyclisierung von **9 b** überwiegend zum („unerwünschten“) Keton **11**; optisch aktives **10 a** ist also recht schlecht zugänglich. Wir wählten deshalb zur Ermittlung der Konfiguration von **14** die Umsetzung von *racem.* **14** mit (+)- α -Phenylbuttersäureanhydrid^{4, 14}. *Racem.* **10 a** (und damit **14**) ist durch Reaktion des betreffenden Anthracenderivates mit Äthylen zugänglich (vgl.⁸).

Bei der Reduktion von **10 a** mit LiAlH_4 bei 0° entsteht neben sehr wenig eines am *DC* langsam wandernden Carbinols ein Hauptprodukt (**14**) mit größerem *R_f*-Wert. (Bei 25° wird etwas mehr vom stärker adsorbierten Carbinol gebildet.) Die verschiedenen Adsorbierbarkeiten sowie die Mengenverhältnisse (bevorzugter Hydrid-Angriff von der weniger gehinderten Seite der Äthanobrücke — vgl. auch die Projektionsformel im Schema **3**) lassen für das Hauptprodukt die *endo*-Konfiguration **14** (Äthanobrücke/OH: *trans*) als sehr wahrscheinlich erscheinen.

Umsetzung von *racem.* **14** mit (+)-Phenylbuttersäureanhydrid in Pyridin lieferte überschüssiges rechtsdrehendes Carbinol, während aus dem gebildeten Phenylbuttersäureester von **14** durch Spaltung mit LiAlH_4 (—)-**14** entstand. Die Carbinole **14** wurden nach MnO_2 -Oxidation

als Keton **10 a** isoliert, dessen hoher Drehwert eine exaktere Bestimmung der optischen Ausbeute erlaubt. Dieses Ergebnis zeigt bei einer optischen Ausbeute von ~ 12%, daß (+)-Phenylbuttersäure bevorzugt mit dem

Tabelle 1. Optisch aktive „Äthanoanthracene“

Verb. Nr.	R	dargest. aus	Ausb. % d. Th.	Summenf.	Molgew.	$[\alpha]_D^{20*}$ (°)
2 a	COOH	rac. 2 a **	—	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	250	+ 185
b	COOH	rac. 2 b	—	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	250	+ 76
3 a	COOCH ₃	(+)- 2 a	92	C ₁₈ H ₁₆ O ₂	264	+ 194
		(+)- 8 a	51			
b	COOCH ₃	(+)- 2 b	93	C ₁₈ H ₁₆ O ₂	264	+ 77
		(+)- 8 b	62			+ 78
4 a	COCH ₃	(+)- 2 a	83	C ₁₈ H ₁₆ O	248	+ 224
b	COCH ₃	(+)- 2 b	80	C ₁₈ H ₁₆ O	248	+ 87
5 a	CH ₂ OH	(+)- 2 a	90	C ₁₇ H ₁₆ O	236	+ 83
b	CH ₂ OH	(+)- 2 b	87	C ₁₇ H ₁₆ O	236	+ 47
6 a	CHO	(+)- 5 a	82	C ₁₇ H ₁₄ O	234	+ 194
b	CHO	(+)- 5 b	90	C ₁₇ H ₁₄ O	234	+ 95
7 a	CH ₃	(+)- 6 a	71	C ₁₇ H ₁₆	220	+ 56
b	CH ₃	(+)- 6 b	72	C ₁₇ H ₁₆	220	+ 52 (B)
8 a	CO(CH ₂) ₂ COOH	rac. 8 a	—	C ₂₀ H ₁₈ O ₃	306	+ 175
b	CO(CH ₂) ₂ COOH	rac. 8 b	—	C ₂₀ H ₁₈ O ₃	306	+ 81
9 a	(CH ₂) ₃ COOH	(+)- 8 a	65	C ₂₀ H ₂₀ O ₂	292	+ 66
						+ 91 (B)
b	(CH ₂) ₃ COOH	(+)- 8 b	76	C ₂₀ H ₂₀ O ₂	292	+ 54
						+ 62 (B)
10 a		(+)- 9 b	3	C ₂₀ H ₁₈ O	274	+ 258 (B)
b		(+)- 9 a	64	C ₂₀ H ₁₈ O	274	+ 79 (B)
11		(+)- 9 b	61	C ₂₀ H ₁₈ O	274	— 82 (B)
12		(+)- 10 a	58	C ₂₀ H ₂₀	260	+ 121 (B)
		(+)- 10 b	63			+ 117 (B)
13		(—)- 11	74	C ₂₀ H ₂₀	260	0 (B)
14		rac. 14		C ₂₀ H ₂₀ O	276	+ 22 (B)

* In Äthanol bzw. Benzol (B); bezogen auf optische Reinheit und Konfiguration (9 R) (vgl. Formelschema).

** Die Schmelzpunkte der aktiven Säuren **2** und **8** sind in der Tab. 3 angegeben. Schmp. für **3 a**, **4 a** und **7 a**: 91—92°, 162—163° und 104—105°. Alle anderen Verbindungen wurden aus Vorstufen geringerer optischer Reinheit dargestellt; ihre Schmp. sind daher unscharf und nicht signifikant.

linksdrehenden Carbinol (—)-**14** reagiert, welches seinerseits mit (—)-**10 a** verknüpft ist. Nach¹⁴ entspricht also das Carbinol-C-Atom in (—)-**14** der Stereoformel **16** und besitzt daher die Konfiguration (S) [bzw. (R) in (+)-**14**, vgl. das Formelschema].

Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen der kinetischen Racemat-

Tabelle 2. UV- und CD-Spektren von „Äthanoanthracenen“ in Äthanol

Verb. Nr.	R	UV-Maxima und Schultern (S) nm (ε)	CD* nm (Δε)
2	a	284 (2720)	285 (+ 2,85)
	b	285 (910 S) 276 (1635 S) 271 (2360 S) 264 (3920 S) 246 (9450)	
3	a	285 (2990)	287 (+ 3,34)
	b	248 (10 200)	
4	a	292 (2500) 245 (9800)	299 (+ 4,82)
	b	295 (1800 S) 270 (9700 S) 260 (12 000)	
5	a	274 (1400) 271 (1290) 266 (1225)	272 (— 7,7) ab 263 (+)
	b	300 (2340) 251 (9250)	
8	a	295 (1640 S) 259 (12 600)	301 (+ 4,3) 251 (+ 7,65)
	b	310 (1760) 253 (6550)	
10	a	305 (1450 S) 272 (12 600) 266 (12 100)	309 (+ 2,4) 254 (+ 6,7)
	b	300 (3210) 270 (12 050 S) 264 (13 300)	
11			298 (+ 1,7) 262 (— 6,9)

* Bezogen auf optische Reinheit und Konfiguration (9*R*) (vgl. Formelschema).

spaltung von **2 a** und der Korrelation von **2 a** mit **10 a**, nämlich (+)-(9*R*)-**10 a**.

Somit ist die absolute Konfiguration von **2 a** und allen damit korrelierten Äthanoanthracenen (**3 bis 14**) (+)-(9*R*) bzw. (—)-(9*S*)*.

Chiroptische Eigenschaften

Beim optischen Vergleich der beiden Reihen **a** und **b** fällt auf, daß bei gleichem Vorzeichen der Drehung [z. B. (+) für die Konfiguration (9*R*)] in allen Fällen die 1-substituierten Äthanoanthracene (Reihe **a**) die höheren $[\alpha]_D$ -Werte aufweisen (s. Formelschema und Tab. 1). Dies gilt besonders für die Acylderivate **2**, **3**, **4** und **6**. Hier wird sicher in der **a**-Reihe von den zwei, etwa koplanaren Konformationen diejenige dominieren, bei der die geringere (sterische) Wechselwirkung zwischen H-9 und dem Rest *R* des Acylrestes erfolgt (z. B. Methyl im Acetyl-derivat **4** mit C=O „*cis*“ zu H-9, im Aldehyd **6** jedoch *trans*). Bei den Derivaten der Reihe **b** hingegen sind beide Konformationen etwa gleichwertig (für Analogien in der Metallocenreihe vgl.¹⁶). Die konformativen Einflüsse werden auch bei den cyclischen Ketonen **10** und **11** deutlich, in denen ja die CO-Gruppe weitgehend fixiert ist. Das aus **9 a** erhaltene Keton **10 b** gehört bezüglich seines Substitutionstyps der **b**-Reihe an, besitzt also eine viel geringere Drehung als das isomere Keton **10 a** (aus **9 b**). Bezüglich der CO-Gruppe stellt **11** ein „Enantiomeres“ von **10 b** dar, was sich in der Umkehrung der Drehungsrichtung (bei fast gleichem Absolutwert von $[\alpha]_D$) ausdrückt.

Bei der Messung des Circular dichroismus haben wir uns auf einige typische Vertreter (**3**, **4** und **10**, **11**) beschränkt (vgl. Tab. 2 und Abb. 1).

Allen untersuchten rechtsdrehenden (9*R*)-Acyl-„äthanoanthracenen“ sind positive Cottoneffekte um 300 nm gemeinsam ($\Delta \epsilon$; **a**: 2 bis 5, **b**: 1 bis 3). Die 2-Acyl- (**b**-Reihe) unterscheiden sich von den 1-Acyl-derivaten (**a**-Reihe) durch die intensiven, negativen Cottoneffekte um 260 nm (mit $\Delta \epsilon$ -Werten zwischen — 7 und — 22).

Die chiroptischen Daten der „Äthanoanthracene“ und die der verwandten aromatischen Chiroide sollen an anderer Stelle bzw. später im größeren Zusammenhang ausführlicher diskutiert werden. (Für theoretische Diskussionen vgl. *S. Hagishita* und *K. Kuriyama*, loc. cit.)

* Für die rechtsdrehende „Äthanoanthracen“-1,5-dicarbonsäure haben *Hagishita* und *Kuriyama* (s. Fußnote auf S. 275) die Konfiguration (9*R*), (10*R*) durch CD-Vergleich mit Äthanoanthracen-11,12-dicarbonsäuren abgeleitet, deren Konfiguration durch kinetische Racematspaltung ermittelt wurde. Ihre Ergebnisse sind also mit unseren in Einklang, wie sich auch aus dem Vergleich der CD-Spektren (Cottoneffekte um 230 und 290 nm) ergibt (s. unten).

Dem österr. Fonds zur Förderung der wissenschaftl. Forschung danken wir bestens für die Beschaffung des Dichrographen. Wir danken ferner Frl. *U. Wagner* und Herrn Dr. *H. Lehner* für die *UV*- und *CD*-Spektren sowie Frl. *H. Martinek* und Herrn Dr. *W. Silhan* (alle organ.-chem. Institut der Universität Wien) für die *NMR*-Spektren.

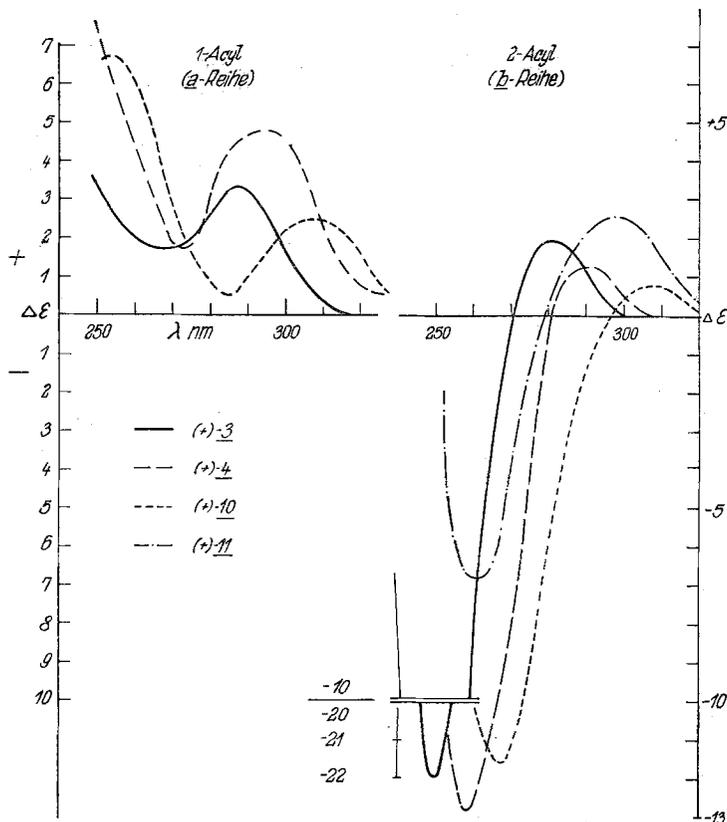


Abb. 1. *CD*-Kurven der rechtsdrehenden (9*R*)-1- bzw. 2-Carbomethoxy und -Acetyl-(**3**, **4**) sowie „(α-Oxotetramethylen)-äthanoanthracene“ (**10**, **11**) in Äthanol

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte sind nur bei den optisch reinen Verbindungen signifikant und daher nur für solche angegeben; sie wurden auf einem *Kofler*-Heizmikroskop bestimmt. Die Reinigung und Isolierung der Produkte erfolgte durch präparative Schichtchromatographie (*DC*) an Kieselgel HF_{254} (*Merck*), der Nachweis unter der *UV*-Lampe (254 nm). Die *IR*-, *NMR*-, *UV*- und Massenspektren wurden mit den Geräten Spektrometer 237 (*Perkin-Elmer*), Spektrometer A-60-A (*Varian*), *Cary-15* und dem Spektro-

meter CH-7 (*Varian-MAT*) aufgenommen, die optischen Drehungen mit einem lichtelektrischen Polarimeter 141 (*Perkin-Elmer*) bei 20° (Thermostatierung) in einer 1-dm-Küvette gemessen. Die *CD*-Kurven wurden mit einem *Roussel-Jouan*-Dichrographen (Modell B) gemessen.

Racematspaltung der 9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracen-carbonsäuren (2)*

2 a: Lösungen von 3,8 g (15,2 mMol) racem. **2 a**⁸ und 7,1 g (15,2 mMol) Brucinhydrat in insgesamt 20 ml Äthanol wurden vereinigt und in der Hitze mit 10 ml Wasser versetzt. Die klare Lösung ließ man langsam abkühlen und filtrierte das Salz nach zwei Tagen ab. Vor der Kristallisation wurde eine CH₂Cl₂-Lösung im Vak. abgedampft und das schaumige Salz, wie in der Tab. 3 angegeben, umkristallisiert. Nach drei Kristallisationen waren die $[\alpha]_D$ -Werte des Salzes und der (mit H₃PO₄) freigesetzten Säure konstant.

2 b: Die Salze wurden aus 2,1 g (8,4 mMol) racem. **2 b**⁸ und 3,32 g (8,4 mMol) wasserfr. Brucin durch kurzes Erhitzen und Kühlen einer Lösung in 10 ml 96proz. Äthanol und 5 ml Wasser erhalten. Nach 10 Tagen wurde abfiltriert und weiter wie bei **2 a** behandelt. Die Kristallisation erfolgte, wie in Tab. 3 angegeben.

Racematspaltung der Ketosäuren (8)

8 a: 450 mg (1,47 mMol) racem. **8 a**⁸ und 432 mg (1,47 mMol) Cinchonidin lösten wir in etwas CH₂Cl₂ und dampften im Vak. ab. Der Rückstand wurde in 10 ml Aceton und 5 ml Wasser aufgenommen, filtriert und das Salz (390 mg) nach längerem Stehen (bis 2 Wochen) im Kühlschrank abgesaugt. Daraus ließen sich 190 mg aktive Ketosäure **8 a** ($[\alpha]_D + 82,2^\circ$; Äthanol, $c = 0,75$) gewinnen. Aus der Mutterlauge erhielt man 240 mg **8 a**; $[\alpha]_D - 88,5^\circ$ (Äthanol, $c = 0,63$).

8 b: Eine Lösung von 1,53 g (5,0 mMol) racem. **8 b**⁸ und 1,47 g (5,0 mMol) Cinchonidin in wenig CH₂Cl₂ wurde im Vak. abgedampft, der Rückstand in 24 ml Äthanol-H₂O (2:1) gelöst, nach 2 Tagen filtriert und das so erhaltene Salz (1,5 g) wie bei **2 a** beschrieben behandelt. Nach vier Kristallisationen (vgl. Tab. 3) waren die $[\alpha]_D$ -Werte von Salz und Säure (**8 b**) konstant.

Die in der Tab. 1 angeführten, optisch aktiven Derivate von **1** wurden ausgehend von den aktiven Carbonsäuren **2** bzw. Ketosäuren **8** nach den für die racem. Verbindungen beschriebenen Verfahren (vgl. ⁸) dargestellt und mit ihnen bezüglich *DC*, *IR* und *NMR* verglichen, womit die Identität bewiesen war. Formeln, Ausbeuten, Schmp. (soweit bestimmt) und $[\alpha]_D$ -Werte sind in Tab. 1, *UV*- und *CD*-Spektren (soweit gemessen) in Tab. 2 zusammengestellt.

Acetyl-,äthanoanthracene“ (4 a, 4 b)

Eine Lösung von je 100 mg (0,4 mMol) aktiver Säure **2** in 50 ml absol. Äther wurde mit einem Überschuß von äther. CH₃Li-Lösung versetzt, nach 10 Min. einige Tropfen H₂O zugegeben, im Vak. abgedampft und der Rückstand durch präparative *DC* (Benzol) gereinigt. Ausb.: 82 bzw. 80 mg (82 bzw. 80% d. Th.) **4 a** bzw. **4 b**.

* Im folgenden kurz als „Äthanoanthracen“ bezeichnet.

Tabelle 3. Racematspaltung von „Äthanoanthracenen“

g Salz	umkristall. aus (ml)	erhalten (g Salz)	[α] _D ²⁰ (<i>c</i> ~ 1,0)	
			Salz (in CHCl ₃)	Säure (in Äthanol)
Carbonsäure 2 a (Brucinsalz aus Äthanol—H ₂ O, 2 : 1)				
9,8	30	5,2	— 82,1°	— 137,5°
5,2	9	4,2	— 113,3°	— 182,0°
4,0	9	3,5	— 108,3°	— 185,0° ^a
Carbonsäure 2 b (wie bei 2 a)				
5,4	15	2,4	+ 8,8°	+ 35,6°
2,4	12	2,0	+ 19,9°	+ 42,0°
1,9	12	1,4	+ 38,6°	+ 74,7°
1,4	9	1,1	+ 39,0°	+ 76,0° ^a
Ketosäure 8 b (Cinchonidinsalz, wie bei 2 a)				
3,0	24	1,5	— 100,8°	— 56,1°
1,5	15	1,3	— 104,5°	— 68,0°
1,2	12	1,0	— 110,5°	— 79,3°
0,9	10	0,88	— 109,6°	— 82,0° ^a

^a Schmp.: 200—201° (**2 a**); 229° (**2 b**); 102° (**8 b**).

Kinetische Racematspaltung der Carbonsäuren **2 a** und **2 b**

Die Anhydride wurden durch 3stdg. Erhitzen der racem. Säuren **2** mit 10 ml Ac₂O für je 500 mg Säure am Wasserbad und Abdampfen im Vak. dargestellt und nach einmaligem Abdampfen mit absol. Benzol weiter umgesetzt. IR (CCl₄): 1805 und 1745 cm⁻¹ (CO).

Zur Racematspaltung haben wir je 96,9 mg Anhydrid (0,2 mMol) in 5 ml trock. Pyridin mit 48,5 mg (0,4 mMol) (—)- α -Phenäthylamin ([α]_D—39°) in 1 ml trock. Benzol 15 Stdn. bei + 4° umgesetzt. Hierauf wurde mit Wasser und Benzol versetzt und die gebildete Säure von den Phenäthylamiden [C₂₅H₂₃NO; NMR (CCl₄): δ 7,3—6,9 (12H, m); 5,91 (1H, breites s, NH); 5,17 (1H, Quadruplett, *J* = 11,5 Hz); 4,79 (H-9); 4,22 (H-10); 1,62—1,47 (7H, s + d) bzw. 7,6—6,6 (13H, m); 5,3—4,8 (1H, m); 4,19 (2H, H-9 und H-10); 1,6—1,4 (7H, m)] durch Extraktion mit Na₂CO₃-Lösung abgetrennt. Ausb.: 35 mg **2 a** bzw. 29 mg **2 b**; [α]_D — 48° (**2 a**) bzw. — 7,2° (**2 b**), (Äthanol, *c* = 0,5 bzw. 1,3). Daraus und aus den chem. Ausb. (70 bzw. 58% d. Th.) berechnen sich optische Ausbeuten von 26 bzw. 11%.

1-(endo-Hydroxy)-1,2,3,4,7,12-hexahydro-7,12-äthanobenzo[*a*]anthracen (**14**; C₂₀H₂₀O*)

111 mg (0,4 mMol) racem. Keton **10 a**⁸ wurden mit 100 mg LiAlH₄ in 50 ml absol. Äther 1 Stde. bei 0° gerührt. Übliche Aufarbeitung und präparative DC in Benzol lieferte 85 mg (76% d. Th.) Carbinol **14** (*R_f* ~ 0,2);

* Die angegebene Bruttoformel wurde durch CH-Bestimmung gesichert.

Zers. ab 110°. Daneben lag wenig (ca. 5 mg) *exo*-Carbinol vor ($R_f \sim 0,04$). R_f -Werte in Benzol—Äthanol (30 : 1): 0,5 bzw. 0,15.

IR: OH-Banden bei 3590 (scharf) und 3380 cm^{-1} (breit).

NMR (CCl_4): δ 7,3—6,6 (6H, m); 5,01 (H-9); 4,76 (1H, CHO); 4,19 (H-10); 2,75—2,45 (2H, m); 2,15—1,6 (8H, m; bei 1,68 H-11 und H-12); 1,50 (s, OH).

Kinetische Racematspaltung von 14

Eine Lösung von 62 mg (0,224 mMol) **14** und 84 mg (0,268 mMol) (+)- α -Phenylbuttersäureanhydrid¹⁴ in 1 ml trock. Pyridin und 0,5 ml Benzol wurde nach 15 Stdn. im Kühlschrank mit H_2O versetzt und wie üblich aufgearbeitet^{4, 14}. Der Phenylbuttersäureester von **14** (43 mg, 37% d. Th. IR: 1725 cm^{-1} ; $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_2^*$) wurde durch präparative DC (desaktivierte Platten/Benzol) von nicht umgesetztem **14** getrennt: 17 mg; $[\alpha]_{\text{D}} + 2,6^\circ$ (Benzol, $c = 0,85$).

Oxidation mit aktiv. MnO_2 (30 Min. Kochen in CHCl_3) ergab nach Reinigung durch präparative DC in Benzol 7 mg Keton **10 a**; $[\alpha]_{\text{D}} + 31,7^\circ$ (Benzol, $c = 0,25$), $p \sim 12\%$. Es war mit dem früher beschriebenen Produkt identisch (DC, NMR).

Der gebildete Ester von **14** (40 mg) wurde mit einem Überschuß von LiAlH_4 in Äther reduziert, das Gemisch mit MnO_2 in CHCl_3 oxidiert und das gebildete Keton **10 a** (15 mg, 58% d. Th.) durch präparative DC (Benzol—Äthanol, 30 : 1) isoliert. $[\alpha]_{\text{D}} - 13,0^\circ$ (Benzol, $c = 0,27$); dies entspricht einer optischen Ausbeute von $\approx 5\%$.

Literatur

- ¹ K. Schlögl, Pure Appl. Chem. **23**, 413 (1970); H. Falk, O. Hofer und K. Schlögl, Mh. Chem. **100**, 624 (1969).
- ² H. Falk, P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, Tetrahedron **26**, 511 (1970).
- ³ B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, vorgetragen beim deutsch-österreich. Chemikertreffen; Wien, 17.—19. Mai 1972. Ann. Chem., **766**, 16 (1972).
- ⁴ H. Eberhardt und K. Schlögl, Ann. Chem. **760**, 157 (1972).
- ⁵ U. Kuffner und K. Schlögl, Tetrahedron Lett. **1971**, 1773; Mh. Chem. **103**, 1320 (1972).
- ⁶ K. Schlögl, Topics in Stereochem., Bd. **1**, 68 (1967); vgl. hierzu auch D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann und I. Ugi, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5389 (1970).
- ⁷ R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem. **78**, 413 (1966); Internat. Ed. **5**, 385 (1966).
- ⁸ J. Paul und K. Schlögl, Mh. Chem. **104**, 263 (1973).
- ⁹ M.-J. Brienne und J. Jacques, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris (Ser. C), **272**, 1889 (1971).
- ¹⁰ M. Raban und K. Mislow, Topics in Stereochem., Bd. **2**, 199 (1967); P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 1752 (1968).
- ¹¹ A. Horeau, Tetrahedron Lett. **1961**, 606; **1962**, 965; A. Horeau und K. B. Kagan, Tetrahedron **20**, 2431 (1964); A. Horeau und A. Nouaille, Tetrahedron Lett. **1971**, 1939.

* Die angegebene Bruttoformel wurde durch CH-Bestimmung gesichert.

- ¹² *H. Falk* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **99**, 578 (1968).
- ¹³ *O. L. Carter*, *A. T. McPhail* und *G. A. Sim*, *J. Chem. Soc.* **1967 A**, 365; *M. A. Bush*, *T. A. Dullforce* und *G. A. Sim*, *Chem. Commun.* **1969**, 1491. Vgl. auch: *H. Falk* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **102**, 33 (1971).
- ¹⁴ *R. Weidmann* und *A. Horeau*, *Bull. Soc. Chim. France* **1967**, 117.
- ¹⁵ *J. Briggs*, *F. A. Hart* und *G. P. Moss*, *Chem. Commun.* **1970**, 1506.
- ¹⁶ Siehe z. B.: *H. Falk*, *G. Haller* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **98**, 2058 (1967); *H. Falk*, *G. Haller*, *Mh. Chem.* **98**, 2290 (1967); **99**, 1103 (1968).