

Die optische Aktivität von 2,2'-Spiro-biindan-1,1'-dion

Optisch aktive, aromatisch substituierte Spirane, 4. Mitt.¹

Von

H. Falk, W. Fröstl, O. Hofer und K. Schlögl

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 8 Abbildungen

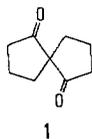
(Eingegangen am 4. März 1974)

The Optical Activity of 2,2'-Spirobiindane-1,1'-dione

From the circular dichroism of optically active 2,2'-spirobiindane-1,1'-dione and its precursor in several solvents as well as from the liquid crystal induced circular dichroism in connection with *PPP*-type calculations can be concluded that the optical activity of the $n-\pi^*$ -region is best understood in terms of *Weigang's* generalized vibronic scheme; the $\pi-\pi^*$ -transitions can be rationalized on the basis of the coupled oscillator theory.

Einleitung

Untersuchungen über den Ursprung der optischen Aktivität von Chromophoren der Symmetrie C_2 beanspruchen seit einiger Zeit reges Interesse, vor allem, weil diese Systeme in der Regel vereinfachten theoretischen Behandlungen zugänglich sind². Dies ist meist dann der Fall, wenn identische Chromophore durch geeignete Strukturelemente (Allengruppierung, Spirozentren etc.) in fixierte räumliche Lagen der Gesamtsymmetrie C_2 gebracht werden. Elektrisch erlaubte Übergänge bestimmter Orientierung können dann auf der Basis des Modells gekoppelter Oszillatoren interpretiert werden. Nicht ganz so einfach ist die



Situation bei jenen Chromophoren, deren Übergänge einem elektrischen Übergangsverbot unterliegen. Als Beispiel hierfür sei Spiro[4,4]nonan-1,6-dion (1) genannt^{2, 3}.

Der Verlauf des Circular dichroismus (CD) im Bereich der $n-\pi^*$ -Bande des C=O-Chromophors wurde hier als eine Überlagerung der Einflüsse aus dem Modell gekoppelter Oszillatoren und der asymmetrischen Solvatisierung interpretiert, wobei jedoch ersterer praktisch vernachlässigbar ist. Ebenso kann der Einfluß eines Konformationsgleichgewichtes der beiden Cyclopentanon-Ringe nicht völlig ausgeschlossen werden³.

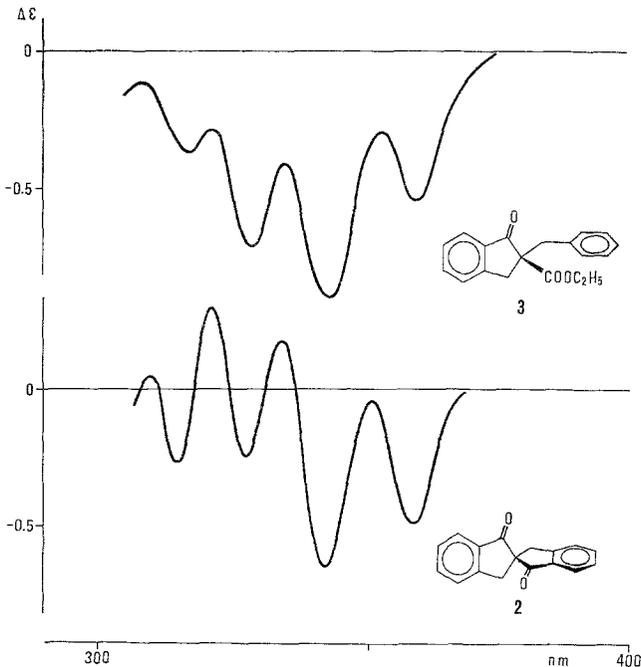


Abb. 1. CD von 2 und 3 in Cyclohexan

Aus spektroskopischen⁴ und konformationsanalytischen⁵ Untersuchungen ist bekannt, daß Indan-1-on und seine in 2-Stellung symmetrisch substituierten Derivate ein ebenes Chromophorsystem darstellen (Indanon selbst gehört der Punktgruppe C_s an)⁴.

Die „Kombination“ zweier Indanone im 2,2'-Spiro-biindan-1,1'-dion (2) bietet somit einen geeigneten Modellfall, um das Verhalten von Übergängen des $\pi-\pi^*$ - und $n-\pi^*$ -Typs an einem System zu untersuchen, in dem die konformativen Einflüsse auf die optische Aktivität auf ein Minimum reduziert sind*.

* Nach Abfassung des Manuskriptes kam uns die röntgenographische Strukturbestimmung von (\pm)-2 zur Kenntnis [K. B. Peterson und J. Da-

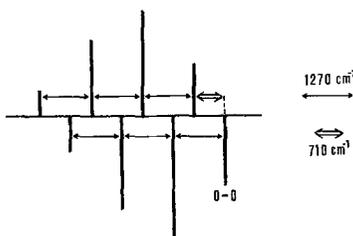
Über Darstellung, konfigurative Korrelation und Racematspaltung von **2** haben wir in der voranstehenden Arbeit¹ berichtet, in dieser Mitteilung soll seine optische Aktivität behandelt werden.

Ergebnisse

1. Der Bereich des $n-\pi^*$ -Überganges

Den wichtigsten Befund für die Ursache der optischen Aktivität in diesem Bereich erhält man aus der Gegenüberstellung des *CD* von **2** (als β -Dicarbonylverbindungen der Symmetrie C_2) mit **3**, der Vorstufe in der Synthese¹ (einem β -Ketoester der Symmetrie C_1); s. Abb. 1.

Beide Verbindungen zeigen einen prinzipiell gleichartigen Typ des Kurvenverlaufes. Eine Analyse des Kurvenzuges von **2** im Hinblick auf eine Schwingungsprogression ergibt das folgende Schema 1:



Dies entspricht dem von *Weigang* formulierten⁶, allgemeinen Schwingungsschema von $C=O-n-\pi^*$ -Übergängen: Die *CD*-Kurve besteht in diesem Absorptionsbereich aus einer totalsymmetrischen Progression von etwa 1200 cm^{-1} , die im $O-O$ -Übergang entspringt, und einer Kombination mit einem nicht-totalsymmetrischen Schwingungsmodus der Größenordnung 900 cm^{-1} . Daraus resultiert dann eine Überlagerung eines „erlaubten“ und eines „verbotenen“ (Kombinations-)Progressionszweiges mit zueinander inversen Vorzeichen. Die relative Intensität der beiden Zweige hängt einerseits stark von der Struktur der Carbonylverbindung ab, andererseits ist sie gegenüber Lösungsmiteleinflüssen

nielsen, Acta Cryst. **30 B**, 338 (1974)]: Die fünfgliedrigen Ringe sind nicht planar und liegen (im kristallinen Zustand) in einer „envelope“-ähnlichen Konformation mit dem Spiro-C-Atom **2** etwa $0,3\text{ \AA}$ außerhalb der Benzolring-Ebene vor. Diese doch eher geringfügige Deformation des Skeletts läßt die in der vorliegenden Arbeit verwendete Näherung einer C_2 -Symmetrie als gerechtfertigt erscheinen. Zur Orientierung ausgeführte *PPP*-Rechnungen zeigten, daß Deformationen dieser Größenordnung die Resultate nicht prinzipiell ändern.

sehr empfindlich. Ersteres tritt klar bei der Gegenüberstellung von **2** und **3** zutage (Abb. 1), letzteres ist aus den Abb. 2 und 3 gut zu ersehen.

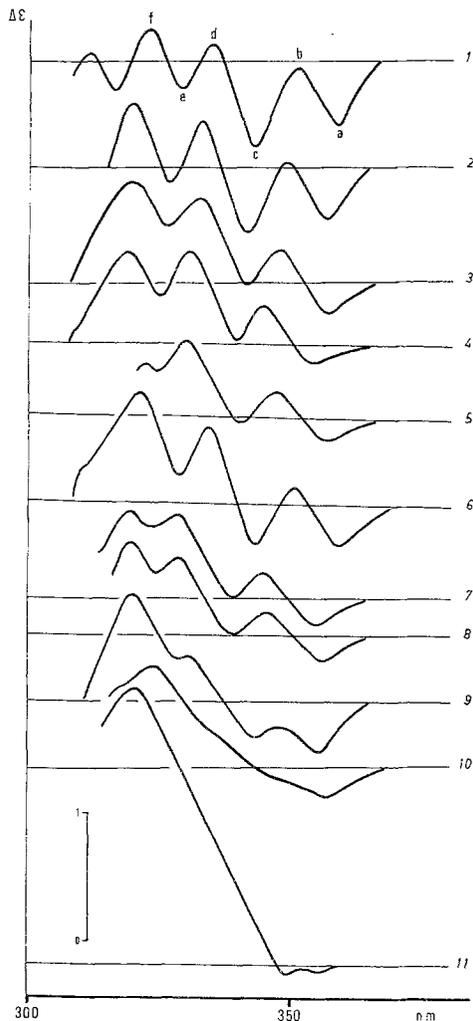


Abb. 2. CD von **2** in Cyclohexan (1), Tetrahydrofuran (2), Dioxan (3), Acetonitril (4), Dimethylformamid (5), CCl_4 (6), CHCl_3 (7), CH_2Cl_2 (8), Äthanol (9), tert. Butylalkohol (10) und 2,2,2-Trifluoräthanol (11)

Zwischen den $\Delta \epsilon$ -Werten im kurzwelligen Teil der Bande und verschiedenen Parametern für die „Polarität“ des Lösungsmittels⁷ wird *nur* mit dem Kosowerschen Z -Parameter ein Zusammenhang gefunden (vgl. hierzu⁸; Korrelationskoeffizient = 0,86). Die für $n-\pi^*$ -

Übergänge typische, hypsochrome Verschiebung mit der „Polarität“ des Lösungsmittels tritt ebenfalls gut in Erscheinung.

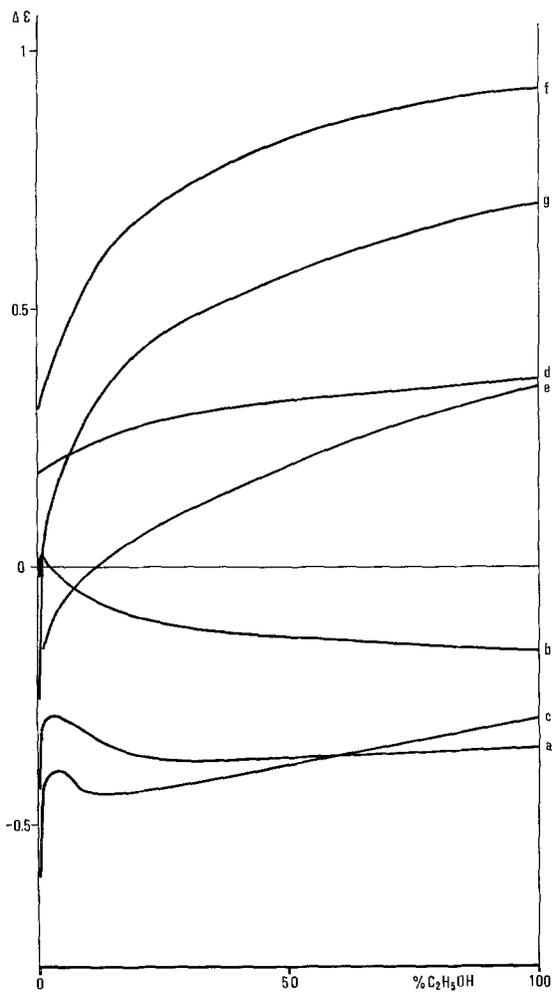


Abb. 3. $\Delta \epsilon$ der einzelnen Extrema (*a—f*, vgl. Abb. 2) der $n-\pi^*$ -Bande von 2 im Lösungsmittelsystem Cyclohexan-Äthanol

Bei größerer „Polarität“ des Lösungsmittels nimmt die Wechselwirkung mit dem nicht-bindenden Elektronenpaar zu; die Polarisierbarkeit des Grundzustandes wird geringer; damit wird der Anteil der angeregten Zustände an der gesamten asymmetrischen Polarisierbarkeit, die ja für die Rotationsstärke der Bande wesentlich ist, erhöht: der Ast der „verbotenen“ Schwingungsprogression wird intensiver.

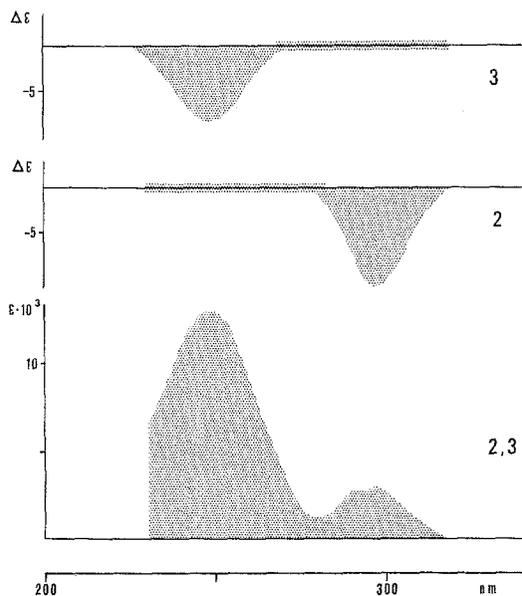


Abb. 4. CD und UV von **2** und **3** in Äthanol (schematisch)

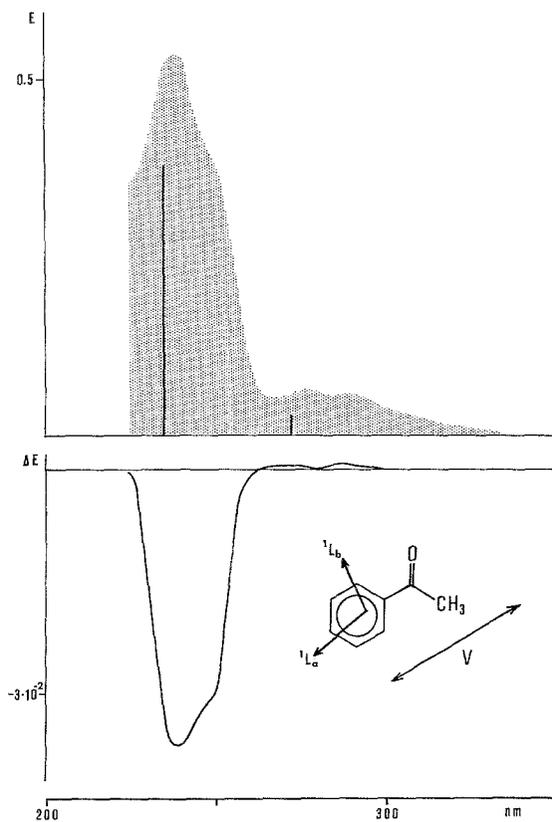


Abb. 5. UV, LCICD und Ergebnisse der PPP-Rechnung von Acetophenon

Der Verlauf der *CD* im Bereich der $n-\pi^*$ -Absorption von **2** (und auch von **3**) läßt sich demnach praktisch vollständig auf der Basis des *Weigang*schen Mechanismus⁶ verstehen. Asymmetrische Solvata-tion*, die verschiedene Besetzung von Konformationszuständen mit inversem *CD*-Vorzeichen und der Mechanismus der Kopplung der beiden chiral angeordneten, lokalen $n-\pi^*$ -Übergänge (hier sei nochmals auf die isomorphen Cottoneffekte von **2** und **3** hingewiesen!) haben keinen erkennbaren Anteil an der optischen Aktivität dieses Systems.

Betrachtet man unter dem eben diskutierten Aspekt die für **1** in der Lit.³ angegebenen Daten, so drängt sich die Vermutung auf, daß auch hier die Ursache für die optische Aktivität der $n-\pi^*$ -Bande kaum in einer asymmetrischen Solvatisierung, sondern eher im oben besprochenen Mechanismus liegt.

2. Der Bereich der 1L_a - und 1L_b -Banden

Auch hier deutet der Vergleich der *CD* von **2** und **3** auf die Ursache für die optische Aktivität dieser Bandensysteme hin (s. Abb. 4).

Die Beobachtung, daß bei 2-substituierten Indanonen, wie **3**, der 1L_b -Bereich in der Regel geringe optische Aktivität zeigt, ist aus der Lit.¹⁰ bekannt; bei solchen Derivaten dominiert die 1L_a -Bande.

Im Hinblick darauf, daß **2** und **3** im *CD* im Bereich der $n-\pi^*$ -Bande den gleichen Phänotyp aufweisen, überrascht die *CD*-Kurve von **2** im Bereich der $\pi-\pi^*$ -Übergänge.

Zur Beibringung weiteren Materials haben wir versucht, für die behandelte Stoffklasse die Polarisation der beiden Bandensysteme abzuschätzen: Dies gelingt nach unserer Erfahrung¹¹ am besten über den „Dialog“ von semiempirischer, quantenmechanischer Behandlung und Messung des durch cholesterische Mesophase induzierten *CD*.

Die Abb. 5—8 zeigen die Ergebnisse von *PPP-SCF-LCAO-MO-CI*-Rechnungen** (Lagen, relative Intensitäten und Polarisationen der

* Bei asymmetrischer Solvata-tion achiraler Carbonylverbindungen beobachtet man Effekte⁹, die mindestens um eine Größenordnung unter dem im vorliegenden Fall gefundenen liegen!

** QCPE-Programm Nr. 71,2¹² mit folgenden Parametern:

X	H_{XX}	γ_{XX}	β_{C-X}
$=C=$	11,28	11,13	— 2,40
$=O$	17,28	14,58	— 3,10
$-C-(CH_2)$	10,69	8,61	— 0,80
$=H_2(CH_2)$	17,00	15,40	— 4,78
$-C(CH_3)$	10,69	8,61	— 1,67
$\equiv H_3(CH_3)$	13,59	12,84	— 4,78

$\pi-\pi^*$ -Banden), die *UV*-Spektren und den Flüssigkristall-induzierten *CD* (*LCICD*) jeweils gleicher Lösungen von achiralen bzw. racemischen Derivaten in der chiralen Mesophase (Cholesterylchlorid/Cholesterinonanoat, 60/40 Gew%). Die bevorzugte Orientierungsrichtung in der

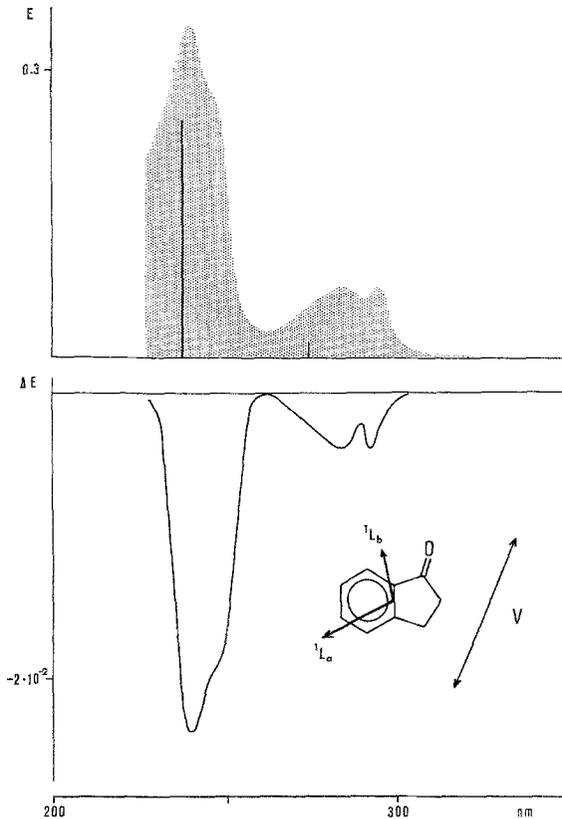


Abb. 6. *UV*, *LCICD* und Ergebnisse der *PPP*-Rechnung von Indanon-1

lokalen nematischen Schicht ist durch einen Doppelpfeil (V) angedeutet. Für eine Diskussion des Verfahrens vgl. ¹¹ und die dort zitierte Literatur.

Das *LCICD*-Verhalten von Indanon könnte man vielleicht auch als „Scheibchen-Isotropieeffekt“¹¹ deuten, weshalb in Abb. 7 ein Derivat (4) mit eindeutiger geometrischer Längenausdehnung mit-einbezogen wurde. An diesem ist besonders gut die Trennung der beiden $1L_b$ -Banden (Indanon- und *o*-Xylyl-Teil) zu sehen. Wie die Abb. 5–8

zeigen, läßt sich zusammenfassend aus dem oben angedeuteten „Dialog“ ein einheitliches Bild für die Polarisation der 1L_a - und 1L_b -Banden gewinnen: In **2** ist das 1L_a -System weitgehend parallel zur „Spiro“-Achse ($\equiv V$) und die 1L_b -Bande etwa senkrecht zu ihr polarisiert.

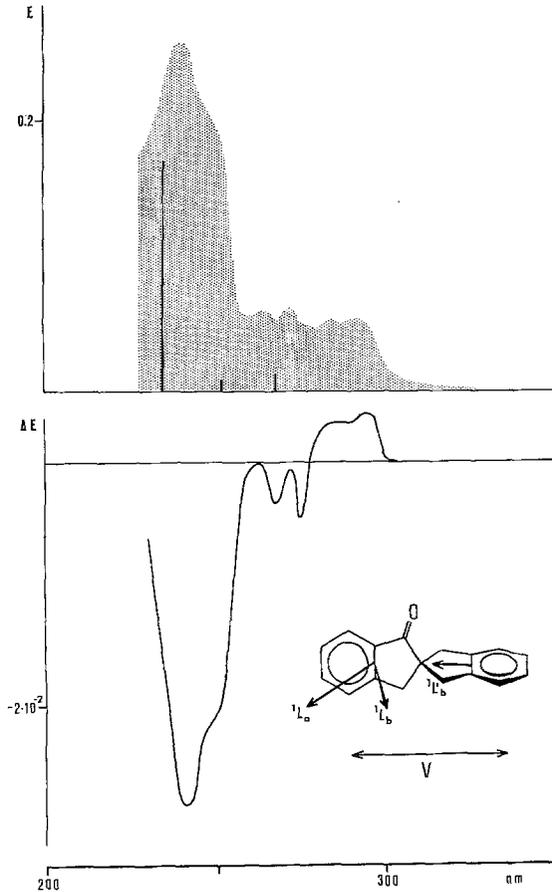


Abb. 7. UV, LCIOD und Ergebnisse der PPP-Rechnung von 1-Oxo-2,2'-spirobiindan (**4**)

Vor kurzem wurde ausführlich diskutiert¹³, daß die optische Aktivität der 1L_a - und 1L_b -Banden von 1-Indanonon auf der Basis einer aromatischen Oktantenregel zu verstehen ist, die ihre Achse in der Richtung des jeweiligen Übergangsmomentes hat: Bei **3** liegen die Substituenten beim 1L_b -Übergang weiter von einer Knotenebene entfernt als beim 1L_a -Übergang; dadurch weist letzterer keine meßbare Aktivität auf.

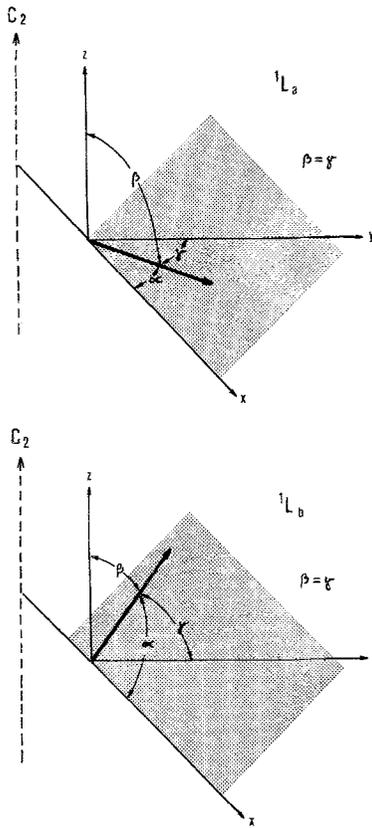
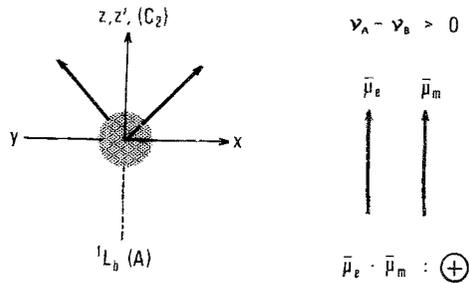


Abb. 4 zeigt, daß sich die Situation beim Ringschluß vom chiralen Indanon 3 zum Spirandion 2 dramatisch ändert. In 2 ist der für 3 angedeutete Mechanismus offenbar nicht mehr für die optische Aktivität



im Bereich der beiden Aromatenbanden verantwortlich. Es liegt nahe, in diesem Fall Kopplung der beiden Chromophore anzunehmen. Auf das vorliegende System von Übergangsmomenten der Symmetrie C_2

läßt sich ein aus der Theorie gekoppelter Oszillatoren abgeleitetes, einfaches Betrachtungsschema¹⁴ („Fälle a—e“) anwenden.

Das 1L_a -System nähert sich dem Grenz-„Fall e“ mit kollinearere Lage der beiden lokalen Momente, wodurch bei Anregung mit A -Sym-

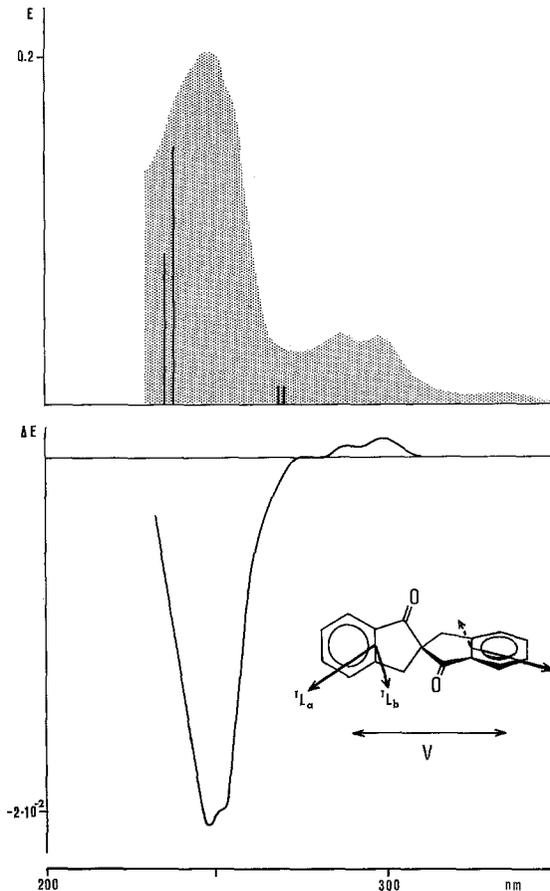


Abb. 8. UV, LCICD und Ergebnisse der PPP-Rechnung von 2,2'-Spiro-biindan-1,1'-dion (2)

metrie Kompensation eintritt. Die Anregung mit B -Symmetrie ist im vorliegenden Fall der Indanonssysteme sicher von untergeordneter Bedeutung, da die Richtung der Momente („Substitution mit stark polaren Gruppen“) weitgehend vorgegeben ist.

Das 1L_b -System ist dem „Fall c“ zuzuordnen: Wegen der Kleinheit von $\cos^2 \alpha$ wird der Abstand zwischen den Anregungen mit A - und

B-Symmetrie nach $\nu_A - \nu_B = (4\mu^2/hcd^3) \cdot \cos^2 \alpha$ klein, beim zusätzlichen, ebenso wie bei der 1L_a -Bande zu erwartenden Intensitätsunterschied der beiden Komponenten ist dann das Auftreten einer einzigen *CD*-Bande (die kaum gegen das *UV*-Extremum verschoben ist) plausibel.

Die Anwendung des bei ¹⁴ angegebenen Arguments hinsichtlich der Beziehung zwischen Vorzeichen der Anregung mit *A*-Symmetrie und der absoluten Konfiguration führt für (+)-**2** zur Chiralität (*S*); dies ist in völliger Übereinstimmung mit der auf chemischem Wege ermittelten Absolutkonfiguration¹.

Herrn Dr. *H. Lehner* danken wir für die Überlassung von **4**¹⁵, Herrn Prof. Dr. *P. Schuster* für ein Programmdeck. Für die Mittel zum Ankauf des Dichrographen bzw. des *UV*-Spektrometers haben wir dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich bzw. der Stiftung Volkswagenwerk bestens zu danken.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Verbindungen **2** und **3** ist in der voranstehenden Mitt. ¹ beschrieben. Die Messung der *UV*- und *CD*-Daten erfolgte auf einem CARY-15-Spektrophotometer und einem Roussel-Jouan-Circulardichrographen (Mod. B) in Lösungsmitteln der „Uvasol“-Qualität bei 20°. Die experimentellen Details für die Messung des *LCICD* sind der Lit. ¹¹ zu entnehmen.

Literatur

- ¹ 3. Mitt.: *H. Falk*, *W. Fröstl* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **105**, 574 (1974).
- ² Siehe z. B.: *W. Hug* und *G. Wagniere*, *Tetrahedron* **28**, 1241 (1972).
- ³ *D. A. Lightner*, *G. D. Christiansen* und *J. L. Melquist*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2045.
- ⁴ *L. Bardet*, *G. Fleury*, *R. Granger* und *C. Sablayrolles*, *J. Mol. Struct.* **3**, 141 (1969).
- ⁵ *G. Agahigian*, *H. Plant*, *G. D. Vickers* und *J. van der Veen*, *Analyt. Chem.* **39**, 1583 (1967).
- ⁶ *O. E. Weigang, Jr.*, *J. Chem. Phys.* **43**, 3609 (1965), siehe auch *S. E. Harnung*, *E. C. Ong* und *O. E. Weigang, Jr.*, *ibid.* **55**, 5711 (1971).
- ⁷ *C. Reichardt*, Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie. Verlag Chemie. 1969.
- ⁸ *D. J. Severn* und *E. M. Kosower*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1710 (1969).
- ⁹ Z. B.: *K. Noack*, *Helv. Chim. Acta* **52**, 2501 (1969).
- ¹⁰ *M. Luche*, *A. Marquet* und *G. Snatzke*, *Tetrahedron* **28**, 1677 (1972).
- ¹¹ *H. Falk*, *O. Hofer* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **105**, 169 (1974); zum *LCICD* von subst. Benzolderivaten siehe auch *F. D. Saeva*, *P. E. Sharpe* und *G. R. Olin*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7660 (1973).

- ¹² *J. E. Bloor* und *N. Brearley*, *Canad. J. Chem.* **43**, 1761 (1965).
¹³ *J. H. Brewster* und *R. T. Prudence*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 1217 (1973).
¹⁴ *G. Haas*, *P. B. Hulbert*, *W. Klyne*, *V. Prelog* und *G. Snatzke*, *Helv. Chim. Acta* **54**, 491 (1971).
¹⁵ *E. Langer* und *H. Lehner*, *Tetrahedron* **29**, 375 (1973).

Prof. Dr. K. Schlögl
Doz. Dr. H. Falk
Dr. W. Fröstl
Dr. O. Hofer
Lehrkanzel für Organische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich