

Zur Anwendung des Näherungsansatzes für Chiralitätsfunktionen an trisubstituierten 2,2'-Spirobiindanen**

Ernst Haslinger*, Horst Neudeck* und Wolfgang Robien

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 19. September 1980. Angenommen 9. Oktober 1980)

On the Application of the Approximation for Chirality Functions to Trisubstituted 2,2'-Spirobiindanes

From ^{13}C -NMR results, modified ligand parameters (λ -values) for the *o*-acetyl group in trisubstituted 2,2'-Spirobiindanes have been derived. With these values a much better agreement between calculated and measured optical rotation is obtained.

(*Keywords*: ^{13}C -Spectroscopy; Ligand parameters; Torsional angle)

Einleitung

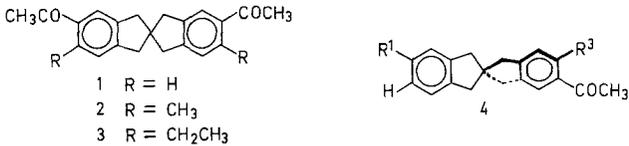
Für die Berechnung der optischen Drehung und zur Vorhersage der Konfiguration optisch aktiver Verbindungen, haben sich Chiralitätsfunktionen bewährt^{1, 2, 8-11}. Im Falle chiraler Allene ist eine einfache mathematische Behandlung mit Hilfe des verkürzten Polynomansatzes möglich^{1, 2}. Dies gilt auch 5,5'-disubstituierte 2,2'-Spirobiindane **1**; die mit Allenen topologisch verwandt sind, und an denen schon bisher dieser Näherungsansatz mit Erfolg angewandt worden ist^{3, 5}. Die gute Zugänglichkeit optisch aktiver 2,2'-Spirobiindane definierter absoluter Konfiguration und enantiomerer Reinheit³⁻⁶, ermöglichte die experimentelle Bestimmung der λ -Werte einer Reihe von Substituenten gemäß Gleichung (1)³⁻⁵***.

$$\chi(l_1, l_2, l_3, l_4) = \varepsilon [\lambda(l_1) - \lambda(l_2)] [\lambda(l_3) - \lambda(l_4)] \quad (1)$$

** Herrn Prof. Dr. *M. Pailer* mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

*** In diesem Fall gilt $\lambda(l_2) = \lambda(l_4) = 0$; $\varepsilon = +1$.

Diese Werte ermöglichen eine Überprüfung der Theorie und ergeben im allgemeinen ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen experimentell gefundenen und berechneten Drehwerten. Eine Überprüfung der theoretischen Voraussagen an trisubstituierten 2,2'-Spirobiindanen, die durch Acetylierung aus den erwähnten Verbindungen erhalten wurden,



ergab deutlich schlechtere Resultate³⁻⁵. Als mögliche Erklärung für die schlechte Übereinstimmung bezüglich der Größe der Drehung wurde die durch den *ortho*-Substituenten erzwungene bevorzugte Konformation der Acetylgruppe diskutiert³. Der beträchtliche Einfluß von Acylkonformationen auf optische Drehungen ist u. a. in der Metallocenreihe ausführlich dokumentiert¹².

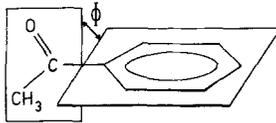


Fig. 1

Wir berichten hier von ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen über die Konformation der Carbonylgruppe. Wie *Dhami* und *Stothers*⁷ gezeigt haben, ist der mittlere Torsionswinkel der Acylgruppe zur Ebene des aromatischen Ringes φ (Fig. 1) in einer Reihe von *o*-substituierten Acetophenonen aus der chemischen Verschiebung des ¹³C-Signals der Carbonylgruppe bestimmbar. Wir haben den Winkel φ in einigen tetrasubstituierten 2,2'-Spirobiindanen (**2**, **3**) bestimmt. Stellt man den λ -Wert der Acetylgruppe als Funktion von φ dar, so erhält man bei Berücksichtigung der experimentell bestimmten Winkel gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Drehwerten.

Ergebnisse und Diskussion

Die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms ist von der Konjugation mit dem π -Elektronensystem des aromatischen Systems abhängig. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, den mittleren

Tabelle 1. Chemische Verschiebung der Carbonylsignale von **1**, **2** und **3** in $CDCl_3$. Δ -Werte und mittlerer Torsionswinkel Φ der Acetylgruppe in **2** und **3**

Verbindung Nr.	δ_{CO} [ppm]	Δ [ppm]	Φ
1	197,93	—	—
2	201,48	4,55	29°
3	202,06	5,13	31°

Tabelle 2. λ -Werte für verschiedene Substituenten (R^1) am 2,2'-Spirobiindangerüst⁵

R^1	λ	R^1	λ
CH_3CO	9,52	CN	9,34
$COOCH_3$	9,2	CH_3	3,38
$COOH$	8,68	CH_2H_5	4,39
CHO	9,91	CH_2OH	4,27
$CH(OCH_2)_2$	6,49	OCH_3	4,4

Tabelle 3. Gemessene und berechnete optische Drehwerte für substituierte 2,2'-Spirobiindane mit „korrigierten“ und unkorrigierten $\lambda(COCH_3)$ -Werten

Verbindung Nr. 4		mit $\lambda_{kor.}$ (diese Arbeit)			mit $\lambda(COCH_3) = 9,52^5$	
R^1	R^3	$[M]_D^{20}$ (gef. ⁵)	$[M]_D^{20}$ (ber.)	z^*	$[M]_D^{20}$ (ber.)	z^*
$COOH$	CH_3	-43,3	-41,0	5,3	-53,3	23,1
$COOCH_3$	CH_3	-46,5	-43,4	6,6	-56,5	21,5
$COOH$	CH_2CH_3	-28,1	-30,5	8,5	-44,5	58,4
$COOCH_3$	CH_2CH_3	-27,9	-32,3	13,7	-47,2	69,2
CN	CH_2CH_3	-28,1	-32,8	16,7	-47,9	70,5
CH_3	CH_2CH_3	-11,6	-11,8	1,7	-17,3	49,5
CHO	CH_2CH_3	-32,2	-34,8	8,1	-50,8	57,9
$CH(OCH_2)_2$	CH_2CH_3	-18,1	-22,8	20,6	-33,3	83,9
CH_2OH	CH_2CH_3	-12,8	-15,0	17,1	-21,9	71,1

* der z -Wert ist ein Maß für die Güte der verwendeten Näherung. Zur Definition vergleiche Lit.⁵.

Torsionswinkel Φ zu bestimmen. Die dafür angegebene Gleichung⁷ — modifiziert für *TMS* als internen Standard — lautet:

$$\cos^2 \Phi = \frac{2o - \Delta}{2o} \quad (2)$$

Δ ist die Differenz der chemischen Verschiebung des Carbonylsignals in der *o*-substituierten und der unsubstituierten Verbindung, plus einem Korrekturfaktor für sterische Einflüsse, der in unserem Fall 1,0 ppm beträgt⁷:

$$\Delta = \delta_{\text{co}_{\text{subst.}}} - \delta_{\text{co}_{\text{unsubst.}}} + 1 \quad (3)$$

Die δ -Werte der Carbonylsignale der Verbindungen 1, 2 und 3 sowie die entsprechenden Werte für Δ und Φ sind in Tabelle 1 angegeben.

Ansatz für λ als Funktion von Φ

Die in früheren Arbeiten^{3,5} angegebenen λ -Werte für eine Reihe von Substituenten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Es ist auffällig, daß Substituenten, die zur Konjugation mit dem aromatischen Ring befähigt sind, hohe λ -Werte besitzen. Sie unterscheiden sich damit deutlich von den ein- oder zweiatomigen Substituenten ohne Konjugationsmöglichkeit, für die λ -Werte zwischen 3, 4 und 4,4 typisch sind. Bei aufgehobener Konjugation der Carbonylgruppe mit dem aromatischen π -Elektronensystem (also $\Phi=90^\circ$) sollte ein λ -Wert bei 3,4, wie er für die CH_3 -Gruppe verwendet wird, die Verhältnisse richtig beschreiben. Mit dieser Randbedingung kann Gleichung (4) für $\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}}(\Phi)$ wie folgt geschrieben werden

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}}(\Phi) &= A \cos^2 \Phi + B \\ A &= 6,1 \\ B &= 3,4 \end{aligned} \quad (4)$$

Für die untersuchten trisubstituierten 2,2'-Spirobiindanderivate ergeben sich aus Gleichung (4) je nach Größe des *o*-Substituenten die folgende Torsionswinkel und λ -Werte:

Alkyl (<i>R</i> 3)	$\cos^2 \Phi$	Φ	$\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}}(\varphi)$
CH_3	0,77	29°	8,1
CH_2CH_3	0,74	31°	7,9

Damit erhält man durch Einsetzen in Gleichung (1) die in Tabelle 3 angegebenen Drehwerte.

Die Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten ist weitaus besser als nach der bisherigen Berechnungsmethode⁵. Dies gilt

ganz besonders für die Methyl-derivate ($R = \text{CH}_3$). Bei den Ethyl-derivaten ($R = \text{C}_2\text{H}_5$) müßte offenbar auch die konformative Einstellung der Ethylgruppe berücksichtigt werden, dazu fehlen aber noch entsprechende Meßgrößen. Dennoch ist die Übereinstimmung mit der Theorie auch bei diesen Verbindungen weitaus besser als bisher⁵. Eine Störung der Konjugation, also eine nicht planare Anordnung der Carbonylgruppe zum aromatischen Ring, hat deutlichen Einfluß auf die chiroptischen Eigenschaften dieser Systeme. Bei Berücksichtigung dieses Einflusses durch die λ -Werte gibt der Näherungsansatz gute Übereinstimmung mit den experimentellen Drehwerten.

Dank

Wir danken Herrn Professor Dr. *K. Schlögl* für wertvolle Anregungen und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich (Projekt Nr. 3574).

Experimenteller Teil

Für die Synthese von **1** vgl.³, für **4** vgl.⁴. Die Darstellung von **2** und **3** soll an anderer Stelle im Zusammenhang mit der Synthese optisch aktiver, tetra-substituierter 2,2'-Spirobindane berichtet werden.

Die Kernresonanzspektren wurden in CDCl_3 bei einer Konzentration von 0,2 mol/l mit einem Varian XL 100-15 NMR-Spektrometer bei 100,1 MHz aufgenommen. Die Deuteriumresonanz des Lösungsmittels diente als Locksignal und TMS als interner Standard. Typische Parameter waren: Pulsweite 15 μs (90° 40 μs), Acquisitionszeit, 0,8 s, Spektralbreite 5500 Hz, die digitale Auflösung war besser als 1,5 Hz/Datenpunkt.

Literatur

- ¹ *Ruch, E., Runge, W., Kresze, G.*, Angew. Chem. **85**, 10 (1973).
- ² *Ruch, E., Schönhofer, A.*, Theor. Chim. Acta **19**, 225 (1970).
- ³ *Neudeck, H., Schlögl, K.*, Chem. Ber. **110**, 2624 (1977).
- ⁴ *Neudeck, H., Schlögl, K.*, Mh. Chem. **110**, 541 (1979).
- ⁵ *Neudeck, H., Richter, B., Schlögl, K.*, Mh. Chem. **110**, 931 (1979).
- ⁶ *Meyer, A., Neudeck, H., Schlögl, K.*, Chem. Ber. **110**, 1403 (1977).
- ⁷ *Dharmi, K., Stothers, B.*, Canad. J. Chem. **43**, 483 (1965).
- ⁸ *Ruch, E.*, Acc. of Chem. Research **5**, 49 (1972).
- ⁹ *Ruch, E., Schönhofer, A., Ugi, I.*, Theor. Chim. Acta **7**, 420 (1967).
- ¹⁰ *Ruch, E., Schönhofer, A.*, Theor. Chim. Acta **10**, 91 (1968).
- ¹¹ *Ruch, E.*, Theor. Chim. Acta **11**, 183 (1968).
- ¹² Siehe z. B. *Schlögl, K.*, Pure Appl. Chem. **23**, 413 (1970).