

Optisch aktive aromatische Spirane, 13. Mitt.¹:

Darstellung von optisch aktiven, 4,4'-disubstituierten 2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenz[f]indanen)

Horst Neudeck, Karl Schlögl* und Heinz Tscheplak

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

(Eingegangen 19. November 1984. Angenommen 4. Dezember 1984)

Optically Active Aromatic Spiranes, XIII¹: Syntheses of Optically Active, 4,4'-Disubstituted 2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenz[f]indanes)

Several optically active title compounds were obtained from the 4'-acetyl-4-carboxylic acid **2** or the 4,4'-diacetyl derivative **4**. (—)-**2** was accessible by optical resolution *via* its (—)- α -phenethylamine salts, (+)- and (—)-**4** as well as the enantiomeric methylesters **3** (of **2**) were obtained by chromatography on triacetylcellulose in ethanol. The enantiomeric purities were established either from the chromatographic results or from the ¹H-NMR spectra of the phenethylamine salts (*via* the diastereotopic acetyl protons).

The chirality (—)-(2*R*) was deduced for all new compounds from a chemical correlation between (—)-**2** and (—)-**4** and on the basis of the CD spectra of the latter and of (—)-(2*R*)-**17** of known absolute configuration.

From the molar rotations of these 4,4'-disubstituted 2,2'-spirobiindanes (empirical) ligand parameters λ were determined which for some cases gave good results in the calculation of the rotations (using the "shortened Ansatz"). These results are briefly discussed especially in comparison with 5,5'-disubstituted 2,2'-spirobiindanes.

(*Keywords: Chirality function; Chromatographic resolution; Circular dichroism; Configurational correlation; Ligand parameters*)

Einleitung

Optisch aktive Derivate des 2,2'-Spirobiindans haben sich unter anderem als besonders geeignete Modelle für die experimentelle Überprü-

* Herrn Prof. Dr. O. Hromatka mit den besten Wünschen zum 80. Geburtstag gewidmet.

fung eines Näherungsansatzes für Chiralitätsfunktionen erwiesen^{1,2}. In Weiterführung dieser Untersuchungen war es wünschenswert, über die gut zugänglichen 5,5'-Disubstitutionsprodukte^{2a-d} hinaus auch die entsprechenden 4,4'-Isomeren mit einzubeziehen; in diesen liegen die für die Chiralität maßgebenden Substituenten näher beim Chiralitätszentrum C-2 (vgl. Formelschema 1), womit die Komponente χ^5 (mit dem typischen Merkmal der optischen Drehung von Strukturen mit regulärem tetraedrischen Molekülgerüst)^{2c} gegenüber χ^3 stärker in Erscheinung treten sollte (vgl. auch die einleitenden Bemerkungen in Lit.¹).

In der vorangehenden Mitteilung¹ haben wir über systematische Synthesen von entsprechenden racemischen Verbindungen, vor allem von 4,4'-Disubstitutionsprodukten des neuen Spirosystems 2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenz[f]indan) (**1**) berichtet.

In der vorliegenden Arbeit soll die Enantiomerentrennung, die Bestimmung der enantiomeren Reinheit und der absoluten Chiralität sowie vor allem die Anwendung des *Ruch-Schönhoferschen* Näherungsansatzes auf die erwähnten Verbindungen von Typ **1** mitgeteilt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Enantiomerentrennung, enantiomere Reinheit

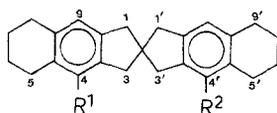
Für eine klassische Racematspaltung über diastereomere α -Phenethylaminsalze (in Analogie zur entsprechenden 5'-Acetyl-2,2'-spirobiindan-5-carbonsäure)^{2a} bot sich vor allem die 4'-Acetyl-2,2'-spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenz[f]indan)-4-carbonsäure (**2**) an. Allerdings waren für die Kristallisation wegen der bemerkenswerten Löslichkeitseigenschaften der recht hydrophoben Salze (s. dazu auch unten bei der NMR-Spektroskopie dieser Salze in CDCl_3) mehrere Vorversuche in verschiedenen Lösungsmitteln und Gemischen erforderlich.

Die Phenethylaminsalze von **2** sind in Methanol, Ethanol, Dioxan, *THF* und CHCl_3 gut löslich, fallen aus wäbr. Alkoholen und Aceton- H_2O schmierig an, kristallisieren zwar aus Aceton, Aceton-*THF*, Di-isopropylether oder Aceton-Ether, doch erfolgt dabei keine nennenswerte optische Anreicherung.

Erst 10–12-malige Kristallisation aus Essigester führte (nach Zerlegung des Salzes) zu einer Carbonsäure **2** mit konstantem Drehwert $[\alpha]_D$ von $17.1 \pm 0.5^\circ$ (in Aceton), wobei (–)- α -Phenethylamin (–)-**2** und das (+)-Amin rechtsdrehende Carbonsäure ergab. Der Schmelzpunkt von (+)- oder (–)-**2** war mit 198–203 °C gegenüber jenem des Racemates (199–204 °C, Zers.)¹ praktisch unverändert.

Aus (–)-**2** erhielt man mit CH_2N_2 den Methylester (–)-**3** ($[\alpha]_D$ 15.8 $\pm 0.3^\circ$; Schmp. 63–66 °C, Racemat 134–140 °C¹).

Für die Ermittlung der enantiomeren Reinheit (e. e.) von **2** (und damit auch jener der optisch aktiven Folgeprodukte **3**—**15**, siehe unten) wurden zwei voneinander unabhängige Methoden herangezogen:



	R^1	R^2		R^1	R^2
1	H	H	9	CH ₃	CH ₃
2*	COOH	COCH ₃	10	C≡N	C≡N
3	COOCH ₃	COCH ₃	11	COOCH ₃	C ₂ H ₅
4	COCH ₃	COCH ₃	12	CH ₂ OH	C ₂ H ₅
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	13	CHO	C ₂ H ₅
6	COOCH ₃	COOCH ₃	14	CH ₃	C ₂ H ₅
7	CH ₂ OH	CH ₂ OH	15	C≡N	C ₂ H ₅
8	CHO	CHO			

* Alle aus (—)-**2** bzw. (—)-**4** erhaltenen Derivate sind linksdrehend (siehe Tab. 1).

1. Im 250 MHz ¹H-NMR-Spektrum der diastereomeren Phenethylamin-Salze in CDCl₃ zeigten die diastereotopen Protonen der Acetylgruppe an C-4' (um $\delta = 2.3$ ppm) eine Aufspaltung von $\Delta\delta = 0.03$ ppm, die nach entsprechender Vergrößerung (siehe Abb. 1) eine Berechnung von e.e. ermöglichte. Vermessung verschiedener Salzfraktionen (eine davon ist in Abb. 1 gezeigt) führten zur Festlegung der maximalen Drehung der Carbonsäure $[\alpha]_{\max} = 17 \pm 0.5^\circ$ — in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem nach 12 Kristallisationen gefundenen Wert: durch Kristallisation war also **2** enantiomerenrein erhalten worden.

Die Festlegung von e.e. durch NMR-Spektroskopie der Phenethylaminsalze bietet natürlich eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Überprüfung des Erfolges der Kristallisationsschritte.

2. Chromatographie des racem. Methylesters **3** bzw. des racem. 4,4'-Diacetylderivates **4** (zur Darstellung vgl. Lit.¹) an Triacetylcellulose in Ethanol mit Hilfe der Recycling-Technik³ lieferte die optisch reinen Enantiomeren mit $[\alpha]_D$ -Werten (in Aceton) von $16 \pm 0.5^\circ$ (**3**) bzw. $12 \pm 0.3^\circ$ (**4**). Im Gegensatz zur Carbonsäure **2** (siehe oben) zeigen sie deutlich tiefere Schmelzpunkte als die Racemate. **3**: 63—66 gegen 134—140 °C¹; **4**: 129—132 gegen 160—164 °C¹.

Auch diese Ergebnisse bestätigten, daß die Racematspaltung der Carbonsäure **2** über die α -Phenethylaminsalze optisch reine Enantiomere geliefert hatte. Überdies konnten (—)-**2** und (—)-**4** durch eine eindeutige Reaktion miteinander chemisch korreliert werden (siehe unten).

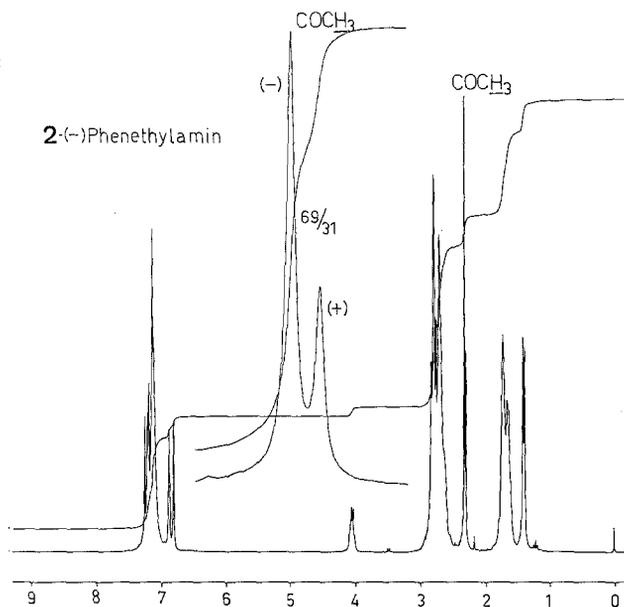


Abb. 1. Bestimmung der enantiomeren Reinheit von **2** durch ^1H -NMR-Spektroskopie der α -Phenethylaminsalze (250 MHz, CDCl_3); $[\alpha]_D$ (Aceton) der freigesetzten Säure **2** = -6.5° (e.e. = 38%; für 100%: $[\alpha]_D = 17.1^\circ$)

Optisch aktive Folgeprodukte von (–)-**2** und (–)-**4** (siehe Formelschema)

Die Umwandlung von optisch aktivem **2** [in den meisten Fällen gingen wir dabei von (–)-**2** aus] in optisch aktive 4,4'-disubstituierte 2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenz[*f*]indane) basierte auf früheren Synthesefolgen bei 2,2'-Spirobiindanderivaten^{1,2}: Alle aus (–)-**2** erhaltenen Folgeprodukte waren linksdrehend (siehe Formelschema und Tabelle 1).

Veresterung der Carbonsäure **2** führte — wie oben erwähnt — zum Methyl ester **3**, der mit $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ in Dioxan (und nachfolgende Veresterung mit CH_2N_2) in den Bis-ester **6** umgewandelt werden konnte. Die linksdrehende Diacetyl-Verbindung (–)-**4** (die durch chromatographische Enantiomerentrennung zugänglich war, siehe oben und Lit.³) konnte in analoger Weise gleichfalls zum Bis-ester (–)-**6** oxidiert werden, woraus die konfigurative Korrelation zwischen (–)-**4** und allen anderen linksdrehenden Derivaten von **1** folgte.

So lieferte z. B. (–)-**4** bei der katalytischen Hydrierung das linksdrehende Diethylderivat **5**. Reduktion von **6** mit LiAlH_4 eröffnete über die Darstellung des Diols **7** den Zugang zum Bis-aldehyd **8** (durch Oxidation von **7** mit Pyridinium-chlorochromat), zum Dimethylderivat **9** (durch katalytische Hydrierung von **7**) und zum Dinitril **10**, das aus dem Bis-

Tabelle 1. Optisch aktive 4,4'-disubstituierte 2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenz[f]indane)

Verb. Nr.	R ¹	R ²	aus	Darstellung Methode	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel ^a (Molmasse)	[α] _D ²⁰ c ~ 0.8—1.5 (Aceton)
2	COOH	COCH ₃	(-)-2	Racemat ¹	98	198—203	C ₂₈ H ₃₀ O ₃ (414.6)	-17.1°
3	COOCH ₃	COCH ₃	Lit. ³	B	98	63—67	C ₂₉ H ₃₂ O ₃ (428.6)	-15.8°
4	COCH ₃	COCH ₃	(-)-4	Racemat ¹	95	129—132	C ₂₉ H ₃₂ O ₂ (412.6)	-12.2°
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(-)-4	C	85	46—49	C ₂₉ H ₃₆ (384.6)	-5.8°
6	COOCH ₃	COOCH ₃	(-)-3	K-1/3, B	85	112—115	C ₂₉ H ₃₂ O ₄ (444.6)	-22.7°
7	CH ₂ OH	CH ₂ OH	(-)-4	P	90	103—106	C ₂₇ H ₃₂ O ₂ (388.6)	-8.0°
8	CHO	CHO	(-)-7	Q	84	106—110	C ₂₇ H ₂₈ O ₂ (384.5)	-19.1°
9	CH ₃	CH ₃	(-)-7	C	98	160—161	C ₂₇ H ₃₂ (356.6)	-0.7° ^b
10	CN	CN	(-)-8	A	85	193—196	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ (378.5)	-34.5 ± 4°
11	COOCH ₃	C ₂ H ₅	(-)-3	C	91	50—53	C ₂₉ H ₃₄ O ₂ (414.6)	-12.0°
12	CH ₂ OH	C ₂ H ₅	(-)-11	P	97	59—62	C ₂₈ H ₃₄ O (386.6)	-6.5°
13	CHO	C ₂ H ₅	(-)-12	Q	81	Öl	C ₂₈ H ₃₂ O (384.6)	-11.3°
14	CH ₃	C ₂ H ₅	(-)-12	C	97	40—43	C ₂₈ H ₃₄ (370.6)	-4.0°
15	CN	C ₂ H ₅	(-)-13	A	84	109—113	C ₂₈ H ₃₁ N (381.6)	-16.4°

^a Alle Verbindungen wurden durch ihre ¹H-NMR-Spektren (Vergleich mit den Racematen¹ und Tabelle 4) und/oder durch Massenspektren (bzw. bei Schlüsselsubstanzen durch Elementaranalysen) identifiziert.

^b (Wegen der Schwerlöslichkeit) in CHCl₃ (c = 1.1).

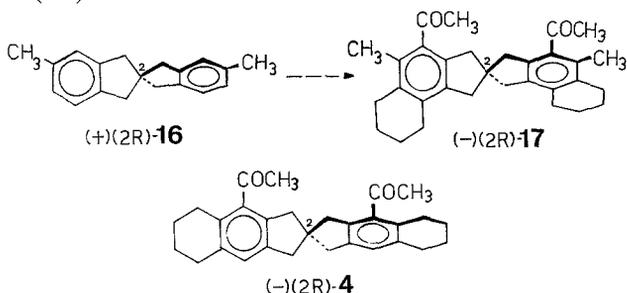
aldehyd **8** durch Behandlung mit Hydrazinhydrat, CuSO_4 und Dicyclohexyl-carbodiimid zugänglich war.

Für die Hetero-disubstitutionsprodukte **11**—**15** ging man vom Acetylderivat **3** aus: Seine Hydrierung ergab das Ethylderivat **11**, Reduktion führte zum Hydroxymethyl-ethyl-derivat **12**, das seinerseits zum Ethyl-aldehyd **13** oxidiert und zum 4-Methyl-4'-ethyl-derivat **14** reduziert werden konnte. Schließlich war aus dem Aldehyd **13** auch das Ethyl-nitril **15** zugänglich.

Eine früher bei den 2,2'-Spirobiindanen erfolgreich angewendete Methode zur Umwandlung der Nitrile in die Acetylderivate^{2a} versagte beim vorliegenden System **1**: So blieb bei der versuchten Umwandlung von **15** in das entsprechende Acetylderivat die Reaktion trotz verschärfter Bedingungen auf der Stufe des Imino-ethyl-derivates stehen. Damit war auch die Darstellung von optisch aktivem **4** aus **10** nicht möglich; dies war mit ein Grund für die chromatographische Enantiomerentrennung von **4** (siehe oben).

Chiralität

Die Festlegung der (absoluten) Chiralität aller im Formelschema gezeigten, untereinander konfiguratив korrelierten 4,4'-disubstituierten 2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenz[f]indane) **2**—**15** (siehe auch Tab. 1) basiert auf dem Vergleich der CD-Spektren des 4,4'-Diacetylderivates (—)-**4** und des strukturell doch recht ähnlichen (schwach) linksdrehenden Diacetylderivates **17**. Die Chiralität (—)(2*R*) dieses hexasubstituierten 2,2'-Spirobiindans **17** war bekannt: Sie ergab sich eindeutig aus der 7-stufigen Synthese^{2d}, die von (+)(2*R*)-5,5'-Dimethyl-2,2'-Spirobiindan (**16**) eindeutig gesicherter Konfiguration^{2a,4} ausging. Aus diesem CD-Vergleich (siehe Abb. 2) folgt — vor allem auf Grund der negativen Cotton-Effekte um 260 nm — mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß (—)-**17** und (—)-**4** die gleiche Chiralität besitzen. Damit kommt (—)-**4** und allen anderen linksdrehenden Derivaten **2**—**15** (vorbehaltlich einer eindeutigen Bestimmung durch anomale Röntgenbeugung) die im folgenden gezeigte Chiralität (2*R*)* zu.



* Zur Zuordnung des Chiralitätssymbols (2*R*) für 2,2'-Spirobiindane vgl. Lit. ^{2a,4}.

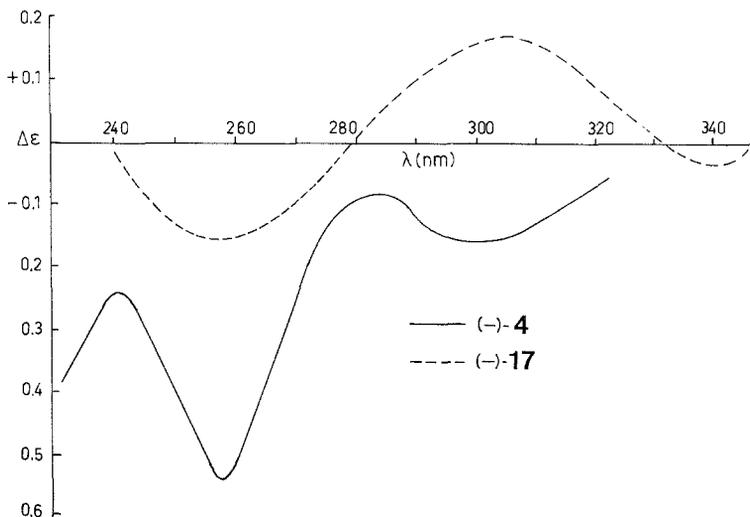


Abb. 2. CD-Spektren von (—)-**4** und (---)(2*R*)-**17** in Ethanol

Anwendung der Theorie der Chiralitätsfunktionen

Die qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion enthält nach der Theorie⁵ für polysubstituierte 2,2'-Spirobiindane zwei Komponenten χ^3 und χ^5 , von denen bei Vernachlässigung der χ^5 -Komponente der Näherungssatz die folgende Form annimmt^{2c}:

$$\chi^3(l_1, l_2, l_3, l_4) \approx \varepsilon [\lambda(l_1) - \lambda(l_2)] \cdot [\lambda(l_3) - \lambda(l_4)] \quad (1)$$

Bei 5,5'-disubstituierten 2,2'-Spirobiindanen (wie etwa **16**) ist die Übereinstimmung zwischen berechneten Werten (χ) und gefundenen molaren Drehungen ausgezeichnet. Die entsprechenden Ligandenparameter λ waren experimentell ermittelt worden^{2b,c}.

Die λ -Werte sind jedoch stark von der bevorzugten Konformation der Liganden (besonders Acetyl oder Methoxycarbonyl) abhängig, sodaß etwa bei 5-Acetyl-2,2'-spiobiindanen mit Alkylgruppen in Stellung 4 (und der damit verbundenen Behinderung der freien Rotation) die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten schlecht wird^{2c,d}.

Als Maß für die Güte der Approximation wurde die Zahl z eingeführt. Zu ihrer Definition vergl. Lit.^{2c}.

Experimentell ermittelte (empirische) Ligandenparameter (für Acetyl und Methoxycarbonyl)^{2d} oder aus ¹³C-NMR-Daten abgeleitete (für Acetyl⁶ siehe Tab. 2) lieferten dann weit bessere Ergebnisse.

Tabelle 2. λ -Werte für 4,4'- und 5,5'-disubstituierte 2,2'-Spirobiindane

Verb. Nr.	$R^1 = R^2$	$[M]_D^{20}$ (Aceton) vgl. Tab. 1 (°)	$\lambda(4,4')$		$\lambda(5,5')$		
					H ^{2c}	Ligand „neben“ Methyl ^{2d}	Ethyl ^{2d}
4	COCH ₃	50.4	(COCH ₃)	7.09	9.52	8.24 ^a	7.45 ^a
5	C ₂ H ₅	22.3	(C ₂ H ₅)	4.72	4.39	—	—
6	COOCH ₃	100.9	(COOCH ₃)	10.05	9.20	—	8.77
7	CH ₂ OH	31.1	(CH ₂ OH)	5.58	4.27	—	—
8	CHO	73.4	(CHO)	8.57	9.91	—	—
10	C≡N	130.6	(CN)	11.43	9.34	—	—

^a Aus ¹³C-NMR-Daten berechnet⁶: 8.1 bzw. 7.9.

Tabelle 3. Gefundene und nach Gleichung (1) berechnete molare Drehungen von 4,4'-disubstituierten 2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenz[*f*]indanen) in Aceton

Verb. Nr.	R^1	R^2	gef.		ber. (χ) ^a		molare Drehung $[M]_D$ (°)		
			Δ	z^{2c}	Δ	z^{2c}	ber. (χ) ^b	Δ	z
3	COOCH ₃	COCH ₃	-67.7	-71.3	+3.6	5.2	-65.3 ^c	-2.4	3.5
11	COOCH ₃	C ₂ H ₅	-49.8	-47.4	-2.4	4.7	-38.5	-11.3	22.7
12	CH ₂ OH	C ₂ H ₅	-25.1	-26.3	+1.2	4.8	-18.8	-6.3	25.1
13	CHO	C ₂ H ₅	-43.5	-40.5	-3.0	6.9	-43.5	0	0
15	C≡N	C ₂ H ₅	-62.6	-53.9	-8.7	13.9	-41.0	-21.6	34.5

^a Berechnet mit $\lambda(4,4')$ -Werten (vgl. Tab. 2).

^b Berechnet mit $\lambda(5,5')$ -Werten; für $\lambda(\text{COCH}_3)$ bzw. $\lambda(\text{COOCH}_3)$ wurden die empirischen („neben“ Ethyl) verwendet: 7.45 bzw. 8.77 (vgl. Tab. 2).

^c Bei Verwendung von $\lambda(\text{COCH}_3)$ bzw. $\lambda(\text{COOCH}_3) = 9.52$ bzw. 9.20 (vgl. Tab. 2) berechnet sich χ zu -87.6° (!).

Aus dem nun vorliegenden experimentellen Material für bisanellierte 2,2'-Spirobiindane vom Typ **1** (vgl. Tab. 1) konnten aus den Molrotationen der Homo-4,4'-disubstitutionsprodukte **4**–**10** Ligandenparameter abgeleitet und damit die optischen Drehungen der hetero-4,4'-disubstituierten Spirobiindane **3** und **11**–**15** berechnet werden (Tabelle 3).

Die λ -Werte sind (zusammen mit den für 5,5'-disubstituierte 2,2'-Spirobiindane rechnerisch und empirisch ermittelten) in der Tabelle 2 zusammengestellt. Es handelt sich hierbei um die Parameter für die durch zwei benachbarte Methylengruppen (C-3 und C-5 bzw. C-3' und C-5')

konformativ weitgehend fixierten Liganden (vgl. Lit.¹ für eine vorläufige Konformationsanalyse auf Grund der ¹H-NMR-Spektren).

Tabelle 3 zeigt, daß für **3** und **11—13** (nicht aber für das Nitril **15**) die Übereinstimmungen zwischen berechneten (χ) und gefundenen Werten (mit z -Werten um 5) trotz der Vernachlässigung der Komponente χ^5 halbwegs befriedigend sind. Die Tabelle enthält auch die Molrotationen, die mit Hilfe der früher empirisch ermittelten Parameter (für COCH₃ bzw. COOCH₃ „neben“ Ethyl)^{2d} berechnet wurden. Obwohl diese λ -Werte aus 5,5'-disubstituierten 2,2'-Spirobiindanen stammen, sind die Übereinstimmungen doch für **3** und **13** sehr gut, in den anderen Fällen jedoch unakzeptabel hoch (siehe Tabelle 3).

Offensichtlich haben also — besonders bei sterisch anspruchsvollen Systemen wie den Spirobiindanen — konformative Einflüsse auf Liganden eine größere Bedeutung für die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als die Komponente χ^5 . Damit scheint es zweckmäßig, die Ligandenparameter λ — auch innerhalb einer Stoffklasse je nach Substitutionstyp (wie im behandelten Fall bei 5,5'- oder 4,4'-substituierten Spirobiindanen) — jeweils empirisch zu ermitteln.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): *Kofler*-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung. ¹H-NMR: Varian EM-360 und Bruker WM-250 in CDCl₃ (mit TMS als innerem Standard). Massenspektren: Varian MAT-CH 7. Dünnschichtchromatographie: DC-Karten Kieselgel 60 F-254 (Merck). Optische Rotation: Perkin-Elmer 141 und 241 (1 dm-Küvette bei 20 ± 1 °C). CD: Mark III (Jobin-Yvon) mit Zylinderquarzküvetten variabler Schichtdicke. Für die chrom. Enantiomerentrennung vgl. Lit.³.

(—)-4'-Acetyl-2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenz[*f*]indan)-4-carbonsäure (**2**)

Eine Lösung von 9.43 g (22.8 mmol) racem. **2**¹ in 250 ml Aceton und 30 ml THF (warm lösen und abkühlen) wurde mit 3.05 g (25.2 mmol) (—)- α -Phenethylamin versetzt und nach einigen Stunden am Rotavapor bei Raumtemp. eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisierte beim Verreiben mit Ether. Anschließend wurde mit 250 ml Ether unter Rühren 30 min zum Sieden erhitzt und das Salz nach mehrstündigem Stehen im Kühlschrank abgesaugt. Ausb. 11.59 g (95% d. Th.). Die aus der Mutterlauge in üblicher Weise freigesetzte Säure **2** war rechtsdrehend: $[\alpha]_D + 2.5^\circ$ ($c = 1.2$, Aceton). Kristallisation des Salzes aus 150 ml Essigester lieferte 6.26 g (52% d. Th.).

C₂₈H₃₀O₃ · C₈H₁₁N (535.7). Ber. N 2.61. Gef. N 2.58.

Die Kristallisation aus Essigester wurde noch 10—12mal wiederholt (Ausbeute: 4.85 g; 40% d. Th., Schmp. 129—132 °C. $[\alpha]_D = -13.9^\circ$ in CHCl₃), bis die Drehung der aus der Mutterlauge mittels NaOH gewonnenen Säure **2** einen konstanten Wert von $[\alpha]_D = +17.1 \pm 0.5^\circ$ ($c = 1.2$, Aceton) aufwies. Die diastereomere Reinheit der einzelnen Fraktionen konnte auch durch NMR-Spektroskopie der Salze in CDCl₃ ermittelt werden (siehe Abb. 1). Aus dem Salz (4.85 g) wurde die Säure **2** durch Behandeln mit 10% NaOH, Ausschütteln mit Ether und

Tabelle 4. $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von 4,4'-disubstituierten 2,2'-Spirobi(5,6,

Verb. Nr.	R^1	R^2	H-1 ^a	H-1'	H-3	H-3'
2	COOH	COCH ₃	2.89		3.14	2.89
3	COOCH ₃	COCH ₃	2.87		2.98	2.87
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2.90		2.95	
6	COOCH ₃	COOCH ₃	2.90		2.99	
7	CH ₂ OH	CH ₂ OH	2.94		2.94/3.03	
					(AB, $J = 15$ Hz)	
9	CH ₃	CH ₃	2.92		2.96	
10	C≡N	C≡N	2.96		3.10	
11	COOCH ₃	C ₂ H ₅	2.92/2.91		3.00	2.92
12	CH ₂ OH	C ₂ H ₅	2.94/2.92		3.02	2.94
13	CHO	C ₂ H ₅	2.92/2.91		3.30	2.93
14	CH ₃	C ₂ H ₅	2.92		2.95	
15	C≡N	C ₂ H ₅	2.93/2.92		3.12	2.93

^a H-1 bis H-3' und H-9/H-9' jeweils Singulett.

^b Wenn nichts angegeben, jeweils verbreitertes Singulett.

^c Jeweils „mc“.

Ansäuern der alkalischen Lösung mit HCl (1:1) gewonnen. Ausb. 3.58 (38% d. Th.). Schmp. 198—203°. NMR-Spektrum siehe Tabelle 4. $[\alpha]_D = -17 \pm 0.5^\circ$ ($c = 1.1$, Aceton).

Alle in dieser Arbeit beschriebenen optisch aktiven Derivate der Carbonsäure **2** bzw. des 4,4'-Diacylderivates **4** wurden mit Hilfe der in der vorigen¹ und früheren Mitteilungen² beschriebenen Methoden dargestellt. Die wichtigsten Daten sind in der Tabelle 1, die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der früher¹ nicht beschriebenen Verbindungen in der Tabelle 4 zusammengestellt. Alle Verbindungen sind dünnschichtchrom. rein, sie erwiesen sich diesbezüglich als mit den Racematen¹ identisch.

A (Nitrile)^{2a,b}, **B** (Veresterung mit CH_2N_2)^{1,2a}, **C** (Katalytische Hydrierung mit Pd/C)¹, **K-1** und **K-3** (SeO_2 -Oxidation)¹, **P** Reduktion mit LiAlH_4)^{1,2a}, **Q** (Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat)¹.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir bestens für die Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen der Projekte 4009 und P-3574. Den Herren Dr. *M. Widhalm* und Dr. *W. Silhan* haben wir für die Messung der CD- bzw. NMR-Spektren zu danken.

7,8-tetrahydrobenz[*f*]indanen) (250 MHz, δ -Werte in ppm, in CDCl₃)

H-5 ^b	H-5'	H-6 ^c —H-7'	H-8/H-8'	H-9 ^a	H-9'	R ¹ /R ²
2.97	2.67	1.76	2.77 ^b	7.03	6.96	2.43
2.82	2.68	1.78	2.76 ^b	6.98	6.93	2.43, 3.84
	2.72 (t)	1.79	2.77 (t)		6.81	1.08, 2.54
	2.83	1.78	2.77 ^b		6.99	3.85
	2.86 (mc)	1.79	2.75 (mc)		6.89	1.96, 4.51
	2.63 (mc)	1.80	2.77 (mc)		6.80	2.09
	2.92 (mc)	1.84	2.76 (mc)		7.11	—
2.82	2.76 (mc)	1.76	2.76 (mc)	6.99	6.79	1.06, 2.53; 3.84
2.88 (t)	2.76 (mc)	1.80	2.76 (mc)	6.90	6.80	1.07, 1.42; 2.54, 4.63
3.17 (mc)	2.76 (mc)	1.80	2.76 (mc)	7.14	6.79	1.08, 2.54; 10.49
2.63 (mc)	2.75 (mc)	1.76	2.75 (mc)		6.80	1.07, 2.08; 2.55
2.92 (mc)	2.74 (mc)	1.81	2.74 (mc)	7.10	6.80	1.08, 2.55

Literatur

- ¹ 12. Mitt.: Neudeck H., Schlögl K., Tschepalak H., Monatsh. Chem. **115**, 661 (1984).
- ² a) Neudeck H., Schlögl K., Chem. Ber. **110**, 2624 (1977). b) Neudeck H., Schlögl K., Monatsh. Chem. **110**, 541 (1979). c) Neudeck H., Richter B., Schlögl K., Monatsh. Chem. **110**, 931 (1979). d) Neudeck H., Schlögl K., Monatsh. Chem. **112**, 801 (1981).
- ³ Schlögl K., Widhalm M., Monatsh. Chem. **115**, 1113 (1984).
- ⁴ Meyer A., Neudeck H., Schlögl K., Chem. Ber. **110**, 1403 (1977).
- ⁵ Ruch E., Schönhofer A., Theor. Chim. Acta **19**, 225 (1970); sowie Lit.² (vor allem^{2c}) und darin zitierte Arbeiten.
- ⁶ Haslinger E., Neudeck H., Robien W., Monatsh. Chem. **112**, 405 (1981).