

- [49] A. G. LONG, J. R. QUAYLE & R. J. STEDMAN, *J. chem. Soc.* /95/, 2197.
 [50] R. CONSDEN, A. H. GORDON & A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.* 38, 244 (1944).
 [51] K. A. JAEGGI, EK. WEISS, W. WEHRLI & T. REICHSTEIN, *Helv.* 50, 1201 (1967).
 [52] S. A. SIMPSON, J. F. TAIT, A. WETTSTEIN, R. NEHER, J. V. EUW, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* 37, 1163 (1954) auf S. 1189.
 [53] H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* 36, 357 (1953).
 [54] T. GOLAB, C. H. TRABERT, HERB. JÄGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* 42, 2418 (1959).
 [55] N. CLAUSON-KAAS & F. LIMBORG, *Acta chem. scand.* I, 884 (1947).
 [56] L. F. FIESER & M. FIESER, «Steroide», übersetzt von H. GRÜNEWALD, Verlag Chemie, Weinheim 1961.

129. Optisch aktive 9,9'-Spirobifluoren-Derivate

von G. Haas und V. Prelog

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

(5. V. 69)

Summary. The optically active compounds XXIII, XXIV, and XXV, named vespirenes, have been synthetized as first examples of compounds containing a single chirality centre of the type X(A₄). The analogous optically active 9,9'-spirobifluorene derivatives XXI, XXVI, and XXVIII have been prepared for comparison of their chiroptic properties with those of vespirenes.

Vor kurzem wurde in zwei Vorträgen [1] [2] die Bedeutung der Begriffe des asymmetrischen Atoms einerseits und der Chiralitätselemente – Zentren, Achsen und Ebenen [3] – andererseits behandelt. Es wurde dort hervorgehoben, dass die Verbindungen mit tetraedrischen asymmetrischen Atomen vom Typus X(ABCD) mit vier verschiedenen Liganden nur einen – allerdings praktisch besonders wichtigen – Spezialfall von chiralen Molekülen darstellen. Im allgemeinen sind aber chirale Moleküle mit zwei, drei oder sogar vier gleichen Liganden an einem tetraedrischen Atom¹⁾ ebenfalls möglich, obwohl viel seltener verwirklicht und weniger untersucht.

Chirale Moleküle vom Typus X(A₂B₂) bzw. X(A₃B) bzw. X(A₄) mit einem tetraedrischen Chiralitätszentrum, das mehrere gleiche Liganden trägt, weisen im Gegensatz zu Molekülen mit einem «klassischen» asymmetrischen Atom (Punktsymmetriegruppe C₁) eine höhere Symmetrie auf. Sie gehören den Punktsymmetriegruppen an, welche die chiralen Untergruppen der Punktsymmetriegruppen des regulären Tetraeders T_d darstellen, also C₂, C₃, D₂ = V oder T. Mit Ausnahme von Molekülen, welche die Symmetrie C₂ besitzen, für die es zahlreiche Beispiele gibt, sind organische Verbindungen, deren Moleküle den erwähnten höheren Punktsymmetriegruppen angehören, selten.

MISLOW *et al.* [5] haben erst vor einigen Jahren optisch aktive zweimal überbrückte Diphenyl-Derivate mit einer Chiralitätsachse bereitet, welche die Symmetrie D₂ aufweisen. Analoge Verbindungen mit einem Chiralitätszentrum vom Typus X(A₄) waren dagegen u. W. nicht verwirklicht. Solche Verbindungen schienen uns

¹⁾ Solche Atome sollen unserer Ansicht nach nicht einmal in Anführungszeichen «asymmetrische Atome» (vgl. dagegen [4], S. 116) genannt werden. Diese Bezeichnung soll – so wie von VAN'T HOFF vorgeschlagen – auf Atome mit vier verschiedenen Liganden, welche einen asymmetrischen Simplex bilden, beschränkt bleiben.

nicht nur vom Standpunkt der stereochemischen Systematik, sondern u. A. besonders in bezug auf ihre chiroptischen Eigenschaften (optisches Drehungsvermögen, ORD. und CD.) interessant. In allerletzter Zeit haben ADACHI *et al.* [6] Twistan, welches ebenfalls die Symmetrie D_2 besitzt, in Enantiomere gespalten. Dieses enthält jedoch vier asymmetrische Kohlenstoffatome.

Eine der Ursachen für die Seltenheit der höher symmetrischen chiralen Kohlenstoffverbindungen²⁾ mit einem Chiralitätszentrum liegt wohl darin, dass die dafür notwendigen geometrischen Bedingungen (vgl. [2]), die gleichzeitig erfüllt werden müssen, eine nichtgeplante Bildung unwahrscheinlich machen.

In der vorliegenden Mitteilung wollen wir über die Herstellung von optisch aktiven Verbindungen mit *einem Chiralitätszentrum* berichten, welche die *Symmetrie* $D_2 = V$ aufweisen. In einer nachfolgenden Mitteilung werden wir uns in Gemeinschaft mit W. KLYNE, London, und G. SNATZKE, Bonn, mit ihren chiroptischen Eigenschaften befassen.

Ein tetraedrischer, regulärer Simplex kann in eine geometrische Figur mit Symmetrie $D_2 = V$ durch einen vierzähligen Liganden überführt werden, wie in Fig. 1a angedeutet ist. Eine entsprechende Molekel lässt sich durch Überbrückung eines Spirotetrens [7] mit zwei gleichen Polymethylenketten konstruieren (Fig. 1b).

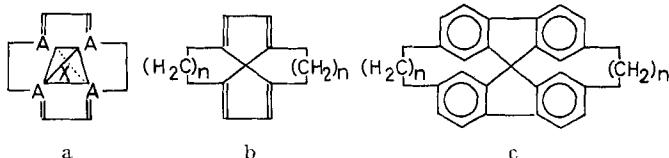
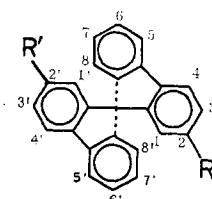


Fig. 1. Überführung eines tetraedrischen, regulären Simplex in eine Figur der Symmetrie $D_2 = V$ durch einen vierzähligen Liganden



I	$R = H, R' = H$	IX	$R = R' = (CH_2)_4OH$
II	$R = COCH_2CH_2COOH, R' = H$	X	$R = R' = (CH_2)_4OTs$
III*)	$R = R' = COCH_2CH_2COOH$	XI	$R = R' = (CH_2)_4CN$
IV	$R = R' = COCH_3$	XII	$R = R' = (CH_2)_4COOH$
V	$R = COCH_3, R' = H$	XIII	$R = R' = (CH_2)_5COOH$
VI	$R = R' = COOH$	XIV	$R = R' = (CH_2)_6COOH$
VII	$R = (CH_2)_3COOH, R' = H$	XV	$R = R' = (CH_2)_7COOH$
VIII	$R = R' = (CH_2)_3COOH$		

*) Die Formel dieses und der folgenden chiralen 9,9'-Spirobifluoren-Derivate stellt ein willkürlich gewähltes Enantiomeres dar. Über die absolute Konfiguration der chiralen Verbindungen dieser Reihe werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

2) Im Gegensatz dazu entstehen gewisse höher symmetrische chirale Komplexe mit oktaedrischer Anordnung der Liganden sehr leicht und bilden wie z. B. die $[Coen_3]^{3+}$ - und $[CrOx_3]^{3-}$ -Salze die bestuntersuchte Klasse optisch aktiver oktaedrischer Komplexe.

Um die synthetische Aufgabe zu vereinfachen, schien es ratsam, statt von einem cycloaliphatischen Spirotetren [7] [8] auszugehen, ein aromatisches Analogon davon – das schon lange bekannte, stabile 9,9'-Spirobifluoren [9] [10] – als Ausgangsmaterial zu verwenden (Fig. 1c).

Das 9,9'-Spirobifluoren (I) gibt mit der äquimolaren Menge Bernsteinsäure-anhydrid und wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator in kaltem Nitrobenzol mit 85% Ausbeute die 2-Mono- γ -ketobuttersäure II. Mit der doppelten Menge der Reagenzien erhält man dagegen 65–70% der erwünschten 2,2'-Bis- γ -ketobuttersäure III. Die γ -Ketobuttersäuren II und III wurden nach WOLFF-KISHNER zu den entsprechenden 2-Mono-buttersäure VII bzw. 2,2'-Bis-buttersäure VIII reduziert.

Man kann das 9,9'-Spirobifluoren mit hoher Ausbeute mit zwei Moläquivalenten Acetylchlorid in Anwesenheit von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff in das Diketon IV überführen, wo bei als Nebenprodukt in kleinen Mengen das Monoketon V entsteht. Das Diketon IV lässt sich durch Haloform-Abbau in die Dicarbonsäure VI überführen, welche jedoch in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich ist und sich deshalb als Ausgangsmaterial für den Aufbau der Seitenketten weniger eignet.

Die Konstitution der Produkte der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen von I folgt besonders aus den NMR.-Spektren. Das Spektrum von 9,9'-Spirobifluoren (Fig. 2) lässt sich im Gegensatz zu den Spektren von Fluoren und Fluorenon, wo eine einfache Interpretation nicht möglich ist, als Spektrum erster Ordnung behandeln. Zur Kontrolle, ob eine solche Interpretation wirklich zulässig ist, berechnete man das Spektrum aus den chemischen Verschiebungen der vier nichtäquivalenten Gruppen von je vier aromatischen Protonen und aus den *o*-, *m*- und *p*-Kopplungskonstanten, die aus den Spektren durch Interpretation erster Ordnung erhalten wurden. Das auf Grund dieser Daten mit LAOCOON-II-Programm berechnete Spektrum (vgl. Fig. 2)

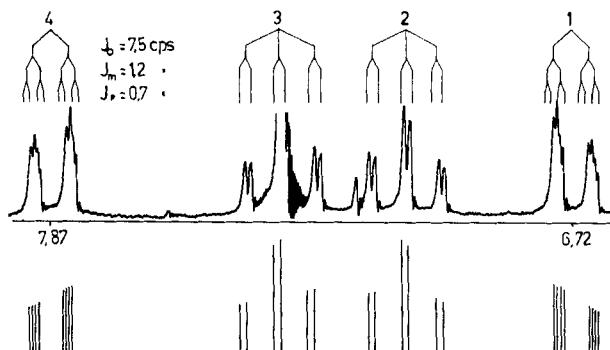


Fig. 2. NMR-Spektrum von 9,9'-Spirobifluoren (100 MHz; in $CDCl_3$)
unten: berechnetes Spektrum

ist mit dem experimentell ermittelten deckungsgleich. Im Spektrum der 2,2'-Bis-buttersäure VIII (Fig. 3) findet man Signale von 7 nichtäquivalenten aromatischen Protonen-Paaren, von welchen das Singulett bei 6,52 ppm offenbar den am stärksten abgeschirmten Protonen (am C-1, C-8, C-1' bzw. C-8') zugeordnet werden muss. Daraus folgt, dass entweder C-2, C-2' oder C-2, C-7 substituiert sind. Die letztere

Möglichkeit lässt sich am einfachsten und eindeutig auf Grund der Tatsache ausschliessen, dass die Bis-buttersäure in Enantiomere aufgespalten werden konnte und demnach chiral sein muss.

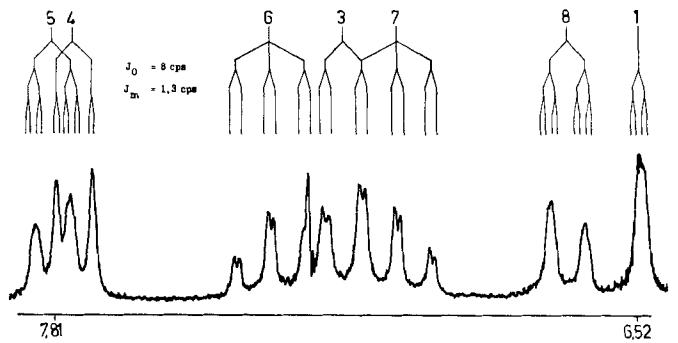
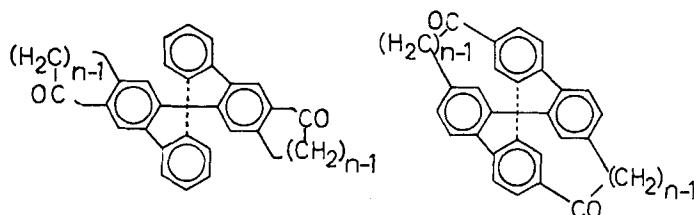
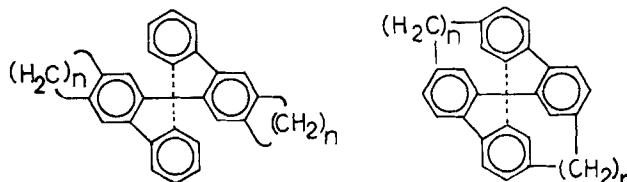
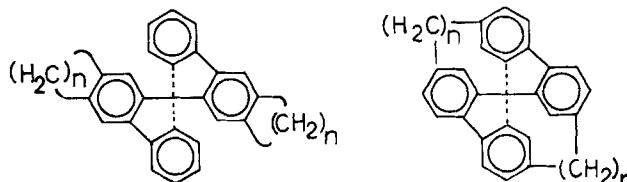


Fig. 3. NMR-Spektrum von 2,2'-Bis(γ -carboxypropyl)-9,9'-spirobifluoren
(100 MHz; in CDCl_3)

Die 2,2'-Bis-buttersäure VIII diente als Zwischenprodukt für weitere Reaktionen, welche eine Verlängerung der beiden Seitenketten als Ziel hatten. Die Reduktion mit Lithiumaluminumhydrid in Tetrahydrofuran gab das Diol IX, welches mit p -Toluolsulfonylchlorid in kaltem Pyridin in das Ditosylat X übergeführt wurde. Mit Natriumcyanid in Dimethylformamid entsteht daraus das Dinitril XI, welches mit Natriumhydroxid in Äthylenglykol bei 150° zur 2,2'-Bis-valeriansäure XII verseift wurde. Um die beiden Seitenketten in VIII um je zwei Glieder zu verlängern, wurde das Ditosylat X mit Natrium-di-*t*-butyl-malonester umgesetzt. Das rohe Reaktionsprodukt führte man mit wasserfreier p -Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol in die freie Tetracarbonsäure über, welche in siedendem Pyridin zur 2,2'-Bis-capronsäure XIII decarboxyliert wurde. Die beiden nächsthöheren homologen Dicarbonsäuren XIV, die 2,2'-Bis-önansäure und die 2,2'-Bis-caprylsäure XV, konnten aus der 2,2'-Bis-capronsäure XIII auf analoge Weise hergestellt werden wie die Dicarbonsäuren XII und XIII aus der 2,2'-Bis-buttersäure VIII. Die erwähnten Homologisierungsreaktionen liessen sich mit guten Ausbeuten durchführen: so betrug z. B. die Ausbeute der chromatographisch reinen 2,2'-Bis-capronsäure XIII aus dem Ditosylat X 78% d. Th.

Zur Cyclisation der Dicarbonsäuren VIII, XII, XIII, XIV und XV wurde das von HUISGEN & RAPP [11] zur Synthese von Benzycloalkonen aus ω' -Phenyl-fettsäuren ausgearbeitete Verfahren verwendet. Die Dicarbonsäuren überführte man mit Oxalylchlorid in die entsprechenden Säurechloride, welche in grosser Verdünnung zu einer stark gerührten Suspension von Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff getropft wurden. Aus den beiden niedrigeren Dicarbonsäuren VIII und XII erhält man, wie später dargelegt wird, die Diketone XVI bzw. XVII, die höheren Dicarbonsäuren XIII, XIV und XV liefern dagegen die Diketone XVIII bzw. XIX bzw. XX. Die Ausbeuten der Cyclisierungsreaktion sind von den Reaktionsbedingungen abhängig und sanken beträchtlich bei zu langer Reaktionsdauer. Sie betragen unter optimalen Bedingungen bei XVI 86%, bei XVII 63%, bei XVIII 60–70%, bei XIX 80–90% und bei XX 70–80%.

XVI $n = 4$, XVII $n = 5$ XVIII $n = 6$, XIX $n = 7$, XX $n = 8$ XXI $n = 4$, XXII $n = 5$ XXIII $n = 6$, XXIV $n = 7$, XXV $n = 8$ 

Aus den fünf Diketonen liessen sich nach WOLFF-KISHNER die entsprechenden Kohlenwasserstoffe XXI, XXII, XXIII, XXIV und XXV gewinnen. Zur Erhöhung der Ausbeute ist es vorteilhaft, die Diketone zuerst durch Kochen am Rückfluss mit Hydrazinhydrat, Äthylenglykol und Alkohol in ihre Dihydrazone zu verwandeln und erst dann das zu deren Zersetzung erforderliche Natriumhydroxid zuzusetzen.

Die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe und somit auch der Diketone, aus welchen sie bereitet wurden, folgt wieder eindeutig aus den NMR.-Spektren. Die Spektren der zwei niedrigen Homologen weisen im Einklang mit den Konstitutionsformeln XXI und XXII im Bereich der Signale von aromatischen Protonen sechs verschiedene Signale auf, welche je zwei Protonen entsprechen (vgl. Fig. 4). Die Lage und die Multiplizität von vier dieser Signale, welche denjenigen des 9,9'-Spirobi-fluorens (I) (Fig. 2) sehr ähnlich sind, zeigen, dass zwei aromatische Ringe nicht substituiert sind. Die übrigen zwei Signale sind Singulette was dafür spricht, dass der Ringschluss in Stellungen 3 und 3' stattgefunden hat³⁾. Bei den drei höheren Homologen XXIII, XXIV und XXV zeigt das Spektrum im Bereich der aromatischen Protonen (vgl. Fig. 5) so wie es die Konstitutionssymmetrie verlangt, nur drei verschiedene Signale, welche je vier äquivalenten Protonen entsprechen und die erwartete Multiplizität besitzen.

Im NMR.-Spektrum von XXIII (Fig. 5) sind noch die Signale zwischen 2 und 3 ppm besonders erwähnenswert, welche den acht Protonen der Methylengruppen in α -Stellung zum aromatischen Kern zugeordnet werden können. Auf Grund der Kopplungskonstanten folgt, dass die Protonen dieser Methylengruppen (*A*, *B*) zu den in β -Stellung sitzenden (*C*, *D*) eine synklinale Lage einnehmen ($J_{AB} 14,0$; $J_{ACD} 4,8$; J_{BC} und $J_{BD} 11,7$).

³⁾ Allein auf Grund dieser Tatsachen wären noch die Formeln mit Brücken zwischen Stellungen 2 und 3' einerseits und 2' und 3 andererseits möglich. Die zur Bildung solcher Brücken erforderliche hohe Spannung schliesst jedoch diese Möglichkeit aus.

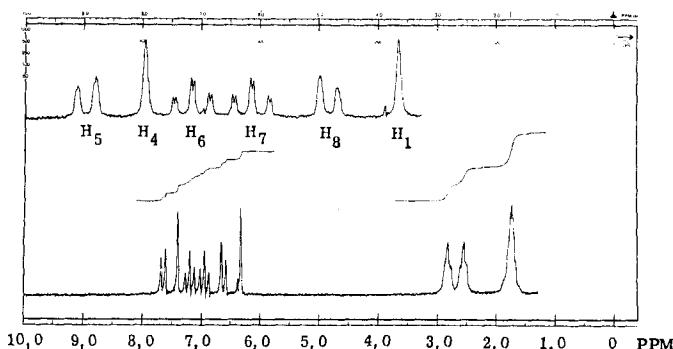


Fig. 4. NMR.-Spektrum von 2,3;2',3'-Bis-(tetramethylene)-9,9'-spirobifluoren
(100 MHz; in CDCl_3)

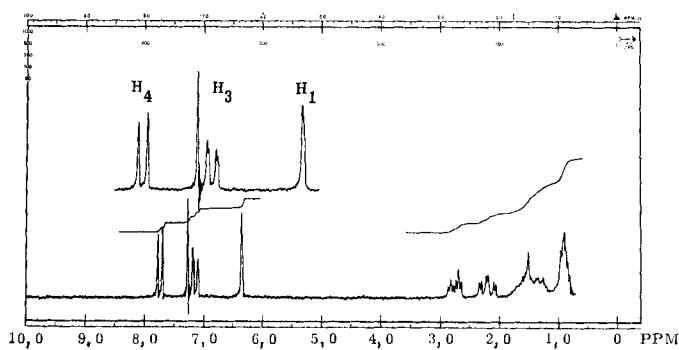


Fig. 5. NMR.-Spektrum von [6,6]-Vespirene
(100 MHz; in CDCl_3)

Den Kohlenwasserstoffen XXIII, XXIV, XXV und ihren Homologen haben wir den Trivialnamen [n,n]-Vespirene⁴⁾ gegeben, n ist die Zahl der Methylengruppen in jeder der Polymethylenbrücken. Vespirene besitzen die Symmetrie D_2 mit vier Symmetrieelementen E , C_2^x , C_2^y , C_2^z , aber keine Symmetrieelemente zweiter Art; sie weisen ein Chiralitätszentrum vom bisher nicht verwirklichten Typus X(A_4) auf.

Es schien aus technischen Gründen vorteilhaft, die Trennung in Enantiomere schon auf der Stufe der als Ausgangsmaterial dienenden Dicarbonsäuren durchzuführen, welche die Symmetrie C_2 besitzen und demnach ebenfalls chiral sind.

Alle Versuche, die racemischen Dicarbonsäuren VIII und XIII mit üblichen, uns zugänglichen optisch aktiven Basen in Enantiomere zu spalten, schlugen fehl. Meistens gelang es nicht, die Salze in kristalliner Form zu erhalten. Negativ verlief auch der Versuch, die 2,2'-Bis-buttersäure VIII durch Chromatographie ihrer Diastereomeren Di-(-)-mentylester zu spalten. Erst die Versuche, die diastereomeren Bis-dehydroabietylamide⁵⁾ der beiden Dicarbonsäuren VIII und XIII chromatographisch an Kieselgel zu trennen, führten zum Erfolg. Aus den erhaltenen nicht

⁴⁾ V. von der Vierpunktssymmetriegruppe D_2 , -spirene von Spirobifluoren.

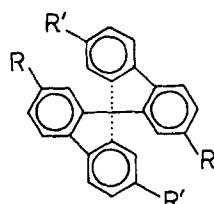
⁵⁾ Über die Verwendung von Dehydroabietylamin zur Trennung von Enantiomeren vgl. [12].

kristallinen Bis-dehydroabietylamiden liessen sich die Dicarbonsäuren weder durch saure noch durch alkalische Hydrolyse zurückgewinnen. Selbst mehrstündigtes Erhitzen sowohl mit 50-proz. Schwefelsäure, als auch mit Natriumhydroxyd in Äthylen glykol blieb erfolglos. Es gelang dann schliesslich, die Bis-dehydroabietylamide mit guter Ausbeute durch Umlagerung ihrer N-Nitroso-Derivate (vgl. [13]) auf einfache Art zu spalten, wobei man bemerkenswerterweise ausschliesslich die freien Dicarbonsäuren erhielt.

Die erhaltenen, optisch nicht ganz reinen enantiomeren Dicarbonsäuren XII und XIII wurden weiter durch Kristallisation gereinigt. Aus dem rechtsdrehenden Enantiomeren der Dicarbonsäure XIII bereitete man auf übliche Weise die rechtsdrehenden homologen 2,2'-Bis-önanthsäure XIV und 2,2'-Bis-caprylsäure XV.

Die beiden enantiomeren Dicarbonsäuren XIII und die rechtsdrehenden enantiomeren Dicarbonsäuren VIII, XIV und XV wurden auf dem bei der racemischen Verbindungen beschriebenen Wege cyclisiert und die erhaltenen optisch aktiven Diketone XVI, XVIII, XIX und XX in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe XXI, XXIII, XXIV und XXV übergeführt. Die optisch nicht ganz reinen Diketone konnten dabei durch Kristallisation vollständig gereinigt werden.

Zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften wurde das Bis-(δ -tosyloxybutyl)-9,9'-spirobifluoren (X) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in das 2,2'-Dibutyl-9,9'-spirofluoren (XXVI) übergeführt. Das letztere gab mit Acetanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff das 7,7'-Diacetyl-Derivat XXVII, welches schliesslich nach WOLFF-KISHNER das 2,2'-Diäthyl-7,7'-dibutyl-9,9'-spirobifluoren (XXVIII) lieferte, das man als ein [6,6]-Vespiren betrachten kann, dessen Polymethylen-Brücken hydrogenolytisch in zwei ungleiche Teile gespalten sind. Die Reaktionsfolge, welche zuerst mit racemischem Ausgangsmaterial durchgeführt wurde, wiederholte man mit optisch aktivem X und erhielt so den optisch aktiven Kohlenwasserstoff XXVIII.



XXVI R = C₄H₉, R' = H
XXVII R = C₄H₉, R' = COCH₃
XXVIII R = C₄H₉, R' = C₂H₅

Spezifisches Drehungsvermögen

Verbindung	[α] ₅₄₀	[α] ₄₃₆	[α] ₄₀₅
(+)-2,2'-Dibutyl-9,9'-spirobifluoren (XXIV)	+ 37°	+ 78°	+ 106°
(+)-2,2'-Diäthyl-7,7'-dibutyl-9,9'-spirobifluoren (XXVIII)	- 1°	- 3°	- 5°
(+)-2,3; 2',3'-Bis-(tetramethylen)-9,9'-spirobifluoren (XXI)	+ 64°	+ 134°	+ 181°
(+)-[6,6]-Vespiren	+ 605°	+ 1630°	+ 2520°
(-)-[6,6]-Vespiren (XXIII)	- 590°	- 1630°	- 2525°
(-)-[7,7]-Vespiren (XXIV)	- 187°	- 745°	- 1260°
(-)-[8,8]-Vespiren (XXV)	~ 0°	- 203°	- 424°

Die chiroptischen Eigenschaften der hergestellten optisch aktiven 9,9'-Spirobi-fluoren-Derivate werden, wie schon erwähnt, Gegenstand einer besonderen Mitteilung sein. Hier wollen wir nur kurz das in Chloroform gemessene spezifische Drehungsvermögen im sichtbaren Gebiet in der Tabelle zusammenfassend angeben.

Während die nicht überbrückten 9,9'-Spirobifluorene ein bescheidenes optisches Drehungsvermögen aufweisen, zeigen die [6,6]-Vespirene eine um ein bis zwei Zehnerpotenzen höhere optische Aktivität, welche jedoch durch die Verlängerung der Polymethylenbrücken in [7,7]- und [8,8]-Vespiren merklich abnimmt.

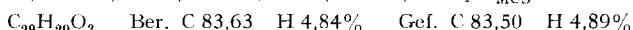
Experimenteller Teil

Die Smp. sind nicht korrigiert. Die optische Drehung bestimmte man im 1-dm-Rohr mit dem lichtelektrischen Zeiss-Polarimeter. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit dem PERKIN-ELMER-Spektrometer Modell 125, die NMR.-Spektren mit dem VARIAN-A-100-Spektrometer, die UV.-Absorptionsspektren mit einem CARY-Spektrophotometer 14 aufgenommen. Das Molekulargewicht der hergestellten Verbindungen wurde mit dem HITACHI-PERKIN-ELMER RMU 6A-Spektrometer kontrolliert. Für die Säulenchromatographie verwendete man Kieselgel MERCK, Korngrösse 0,05–0,2 mm.

«Übliche Aufarbeitung» bedeutet, wenn nichts anderes vermerkt: Substanz dreimal zwischen Methylenchlorid und 2N Salzsäure verteilen und eindampfen der mit Wasser gewaschenen und getrockneten organischen Phase unter verminderter Druck.

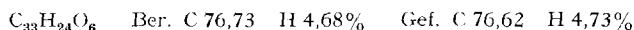
Das 9,9'-Spirobifluoren (I) wurde nach [9] und [10] hergestellt. IR. (in KBr): ν_{max} 1600 (m), 1580 (w), 1470 (s), 1440 (s), 790 (w), 778 (m), 760 (m), 745 (s), 725 (s) cm⁻¹. NMR. (in CDCl₃): δ 6,72 (d, J = 7,5, 4 H), 7,08 (t, J = 7,5, d, J = 1,2, 4 H), 7,35 (t, J = 7,5, d, J = 1,2, 4 H), 7,87 (d, J = 7,5, 4 H) (vgl. Fig. 2).

2-(α -Oxo- γ -carboxypropyl)-9,9'-spirobifluoren (II). 1,00 g 9,9'-Spirobifluoren (I) und 316 mg Bernsteinsäureanhydrid in 10 ml wasserfreiem Nitrobenzol wurden bei 0° unter Röhren während 3 Std. portionenweise mit 850 mg feingepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt und 2 Tage bei 0° stehengelassen. Das mit 10 g Eis und 3 ml konz. Salzsäure unter Eiskühlung zersetzt. Gemisch dampfte man nach Zugabe von 30 ml Wasser unter verminderter Druck zur Trockne ein. Zur Entfernung des Nitrobenzols wurde das Eindampfen mit zweimal 50 ml Wasser wiederholt und der Rückstand wie üblich aufgearbeitet. Das braune, ölige Rohprodukt chromatographierte man an 60 g Kieselgel mit Chloroform-Benzol-Eisessig, (50:25:2), (100 ml pro Fraktion) als Elutionsmittel. Die Fraktionen 4–6 enthielten 1,29 g der Carbonsäure II. Aus Essigester-Hexan kristallisierte 1,1 g (85% d. Th.) farblose, glimmerartige Plättchen, Smp. 181–183°. Die Kristalle enthalten Essigester. IR. (in KBr): ν_{max} 1710 (s), 1680 (s), 792 (w), 778 (w), 755 (s, sh), 730 (m, sh) cm⁻¹. NMR. (in CDCl₃): δ 2,63 (t, J = 6, 2 H), 3,10 (t, J = 6, 2 H), 6,66 (d, J = 7,5, 2 H), 6,73 (d, J = 7,5, 1 H), 7,07 (t, J = 7,5, d, J = 1,2, 3 H), 7,2–7,5 (sh, 4 H), 7,85 (d, J = 7,5, 2 H), 7,89 (d, J = 7,5, 2 H), 8,03 (d, J = 7,5, d, J = 1,2, 1 H). UV. (Feinspritz): λ_{max} (log ε) 325 (4,14), 306 (4,37), 295 (4,41), 282 (4,41, sh), 279 (4,42, sh), 272 (4,44), 268 (4,42, sh), 265 (4,39, sh), 262 (4,37, sh), 248 (4,39, sh), 224 (4,70, sh), 219 (4,71, sh), 214 (4,71, sh) nm. pK_{MCS}* 6,92.



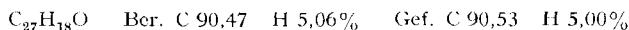
2,2'-Bis-(α -oxo- γ -carboxypropyl)-9,9'-spirobifluoren (III). 50,0 g 9,9'-Spirobifluoren (I) und 35,0 g Bernsteinsäureanhydrid in 500 ml wasserfreiem Nitrobenzol wurden bei 2° unter Röhren portionenweise mit 93,5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Dauer der Zugabe 5 Std. Nach weiterem Röhren während 5 Std. bei 0° und Stehenlassen während 48 Std. bei 3° zersetzte man die Lösung unter Eiskühlung mit einem Gemisch von 100 g Eis, 50 g Wasser und 5 ml konz. Salzsäure. Das mittels Wasserdampfdestillation vom Nitrobenzol befreite, braune, kristalline Rohprodukt wurde gründlich mit 2N Salzsäure, Wasser und 20-proz. wässriger Acetonlösung gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die so gewonnene rohe Carbonsäure III, 55,9 g (68%), wurde direkt für weitere Versuche verwendet. Smp. 239–243° (Zers.). Zur Analyse wurde eine kleine Probe zweimal aus Benzol-Petroläther, unter Zusatz von einigen Tropfen Methanol, kristallisiert: farblose, lange Nadeln vom Smp. 247–248° (Zers.). IR. (in KBr): ν_{max} 1705 (s, sh), 1675 (s), 930 (w, breit), 790 (w), 770 (m), 760 (m, sh), 745 (m), 730 (m) cm⁻¹. NMR. (in CF₃(COOH)): δ 2,82 (t, J = 6, 4 H), 3,37 (t, J = 6,

4 H), 6,72 (d, $J = 7,5$, 2 H), 7,1–7,6 (Sh, 6 H), 8,0–8,2 (Sh, 6 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} ($\log \epsilon$) 324 (4,34), 298 (4,50), 292 (4,47, sh), 243 (4,23, sh), 227 (4,57) nm. pK_{MCS}^* 7,00.

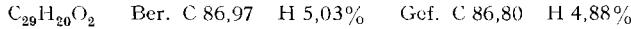


2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren (IV) und *2-Acetyl-9,9'-spirobifluoren (V)*. Eine Lösung von 3,17 g 9,9'-Spirobifluoren (I) in 30 ml abs. Schwefelkohlenstoff wurde nach Zugabe von 9,0 g feingepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid während 10 Min. tropfenweise unter Rühren mit 1,58 g Acetylchlorid in 5 ml abs. Schwefelkohlenstoff versetzt und 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Die unter verminderter Druck zur Trockne eingedampfte Mischung zersetzte man bei 0° mit 100 g Eis und 50 ml 2N Salzsäure. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt chromatographisch an 300 g Kieselgel getrennt. Mit Benzol-Essigester (10:1) (50 ml pro Fraktion) als Elutionsmittel enthielten Fraktion 7 36 mg Ausgangsmaterial, Fraktionen 8–10 204 mg Verbindung V und Fraktionen 16–20 3,61 g (89%) Verbindung IV.

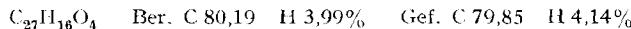
Das *2-Acetyl-9,9'-spirobifluoren (V)* wurde viermal aus Chloroform-Benzol umkristallisiert. Smp. 225°. IR. (in KBr): ν_{max} 1670 (s), 795 (w, sh), 775 (m), 755 (s), 750 (s), 745 (s), 730 (s), 725 (s) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 2,38 (s, 3 H), 6,66 (d, $J = 7,5$, 2 H), 6,71 (d, $J = 7,5$, 1 H), 7,06 (t, $J = 7,5$, d, $J = 1,2$, 2 H), 7,12 (t, $J = 7,5$, d, $J = 1,2$, 1 H), 7,30 (s, 1 H), 7,35 (t, $J = 7,5$, d, $J = 1,2$, 2 H), 7,36 (t, $J = 7,5$, d, $J = 1,2$, 1 H), 7,86 (d, $J = 7,5$, 2 H), 7,89 (d, $J = 7,5$, 1 H), 8,02 (d, $J = 8,5$, d, $J = 1,6$, 1 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} ($\log \epsilon$) 326 (4,14), 307 (4,41), 295 (4,41), 283 (4,39), 279 (4,39), 273 (4,37), 249 (4,33, sh), 225 (4,74), 212 (4,78) nm.



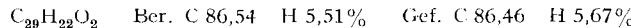
Das *2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren (IV)* wurde dreimal aus Chloroform-Essigester umkristallisiert. Smp. 255–257°. IR. (in KBr): ν_{max} 1675 (s), 795 (w), 785 (w), 775 (m), 760 (s), 745 (s), 730 (s) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 2,40 (s, 6 H), 6,80 (d, $J = 7,5$, 2 H), 7,16 (t, $J = 7,5$, d, $J = 1,2$, 2 H), 7,33 (s, 2 H), 7,40 (t, $J = 7,5$, d, $J = 1,2$, 2 H), 7,93 (d, $J = 7,5$, 4 H), 8,06 (d, $J = 7,5$, d, $J = 1,2$, 2 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} ($\log \epsilon$) 324 (4,50), 298 (4,63), 294 (4,61, sh), 245 (4,34, sh), 227 (4,68) nm.



2,2'-Dicarboxy-9,9'-spirobifluoren (VI). Zu einer Lösung von 6,0 g Natriumhydroxid in 30 ml Wasser wurden bei 0° unter Rühren zuerst 7,20 g Brom und dann 3,00 g Diketon IV gelöst in wenig Dioxan getropft. Nach weiterem Rühren während einer Std. bei Zimmertemperatur versetzte man die klare gelbe Lösung mit 20 ml Wasser und 1 g Natriumhydrogensulfat. Nach Ansäuern mit konz. Salzsäure wurde das ausgefallene farblose Produkt abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Aus Äthanol kristallisierten wasserklare Prismen, die beim Erhitzen zu einem farblosen Pulver zerfallen. Smp. 352°. IR. (in KBr): ν_{max} 1685 (s), 945 (w), 795 (w), 750 (s), 722 (m) cm^{-1} . UV. (Feinsprit): λ_{max} ($\log \epsilon$) 314 (4,39), 301 (4,32, sh), 288 (4,61), 282 (4,59, sh), 240 (4,45, sh), 222 (4,75) nm. pK_{MCS}^* 7,02.

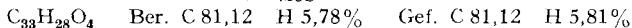


2-(γ -Carboxypropyl)-9,9'-spirobifluoren (VII). 416 mg Carbonsäure II und 200 mg feingepulvertes Natriumhydroxid kochte man in 2 ml Äthylenglycol und 1 ml Hydrazinhydrat (100-proz.) 2 Std. unter Rückfluss. Das gebildete Wasser und das überschüssige Hydrazin wurden langsam abdestilliert. Dabei stieg die Temperatur des Gemisches innerhalb von 3 Std. auf 195°. Die erkaltete Lösung wurde wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt (gelbes Öl) wurde in Benzol-Essigester-Eisessig (90:10:1) durch eine kurze Säule von 20 g Kieselgel filtriert. Aus dem Eindampfrückstand des Filtrates erhielt man nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester-Hexan 237 mg (59%) der Verbindung VII als farblose Kristalle vom Smp. 154,5–156°. IR. (in KBr): ν_{max} 1705 (s), 790 (w), 775 (w), 742 (s, sh), 735 (s, sh) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 1,81 (p, $J = 7,2$ H), 2,21 (t, $J = 7,2$ H), 2,48 (t, $J = 7,2$ H), 6,52 (s, 1 H), 6,63–8,90 (Sh, 14 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} ($\log \epsilon$) 310 (4,17), 298 (4,05), 275 (4,39), 266 (4,41), 241 (4,44), 226 (4,74), 220 (4,76), 208 (4,73) nm. pK_{MCS}^* 7,09.



2,2'-Bis-(γ -carboxypropyl)-9,9'-spirobifluoren (VIII). 15,0 g Dicarbonsäure III und 11,7 g Natriumhydroxid wurden mit 11,0 g Hydrazinhydrat (100-proz.) in 85 ml Äthylenglycol 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Beim Abdestillieren des gebildeten Wassers und des überschüssigen Hydrazins setzte bei ca. 160° eine starke Stickstoffentwicklung ein. Die höchste Ölbadtemperatur betrug nach 3 Std. 195°. Das erkaltete Gemisch wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt

und wie üblich aufgearbeitet. Das erhaltene Produkt kristallisierte aus Eisessig-Wasser als feinkristallines farbloses Pulver vom Smp. 167–168°; Ausbeute 11,5 g (80%). IR. (in KBr): ν_{max} 1705 (s), 930 (m), 795 (w, sh), 765 (m), 750 (m), 745 (m), 735 (m) cm⁻¹. NMR. (in CDCl₃): δ 1,76 (*p*, *J* = 7, 4 H), 2,18 (*t*, *J* = 7, 4 H), 2,48 (*t*, *J* = 7, 4 H), 9,80 (s, 2 H); die aromatischen Protonen zeigen in diesen wie auch in allen anderen mit einem Kohlenwasserstoffrest 2,2'-substituierten 9,9'-Spirobi fluoren-Derivaten folgende Signale: 6,52 (s, 2 H), 6,67 (*d*, *J* = 7,5, 2 H), 7,04 (*t*, *J* = 7,5, *d*, *J* = 1,2, 2 H), 7,16 (*d*, *J* = 7,5, *d*, *J* = 1,2, 2 H), 7,32 (*t*, *J* = 7,5, *d*, *J* = 1,2, 2 H), 7,74 (*d*, *J* = 7,5, 2 H), 7,78 (*d*, *J* = 7,5, 2 H) (vgl. Fig. 3). UV. (Feinsprit): λ_{max} (log_e) 312 (4,33), 304 (3,99, sh), 299 (4,13), 288 (4,27, sh), 283 (4,37, sh), 277 (4,48), 267 (4,49), 258 (4,44, sh), 245 (4,43), 226 (4,75, sh), 221 (4,78), 213 (4,76) nm. PK_{MCS}* 7,20.



Trennung des Racemates der Dicarbonsäure VIII in Enantiomeren über die Bis-dehydroabietyl-amide. Eine Lösung von 5,00 g Dicarbonsäure VIII in 20 ml abs. Benzol wurde bei 0° unter Röhren mit 20 ml Oxalylchlorid versetzt, zuerst 1 Std. bei 0° und anschliessend über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Die blassgelbe Lösung dampfte man unter verminderter Druck bei Raumtemperatur zur Trockne ein. Zur vollständigen Entfernung des überschüssigen Oxalylchlorids wurde viermal mit je 10 ml abs. Benzol eingedampft. Das rohe Säurechlorid löste man in 30 ml abs. Dioxan und versetzte die Lösung unter Röhren bei 0° mit 12,8 g Dehydroabietylamin und der gleichen Menge Triäthylamin in 20 ml abs. Dioxan. Nach weiterem Röhren während 3 Std. bei Zimmertemperatur arbeitete man unter Verwendung von Äther als organischen Phase wie üblich auf. Das erhaltene Diastereomerengemisch wurde an 1,3 kg Kieselgel mit Hexan-Essigester (9:10) als Elutionsmittel (125 ml pro Fraktion) chromatographiert. Fraktionen 31–41 enthielten 3,60 g des (+)-, Fraktionen 42–50 2,65 g eines Gemisches und Fraktionen 51–60 3,33 g des (-)-Bis-dehydroabietyl amides. Beide Diastereomere bildeten farblose Öle, welche nicht kristallin gewonnen werden konnten. Ihre IR. und NMR. waren nicht unterscheidbar. IR. (in CHCl₃): ν_{max} 3450 (m), 3340 (w), 1665 (s), 1515 (s) cm⁻¹. NMR. (in CDCl₃): δ 0,97 (s, 6 H), 1,1–2,2 (Sh, 42 H), 2,45 (*t*, *J* = 7, 4 H), 2,79 (*t*, *J* = 7, 4 H), 2,95–3,15 (*d*, *J* = 7, 4 H), 5,44 (*t*, *J* = 7, 2 H), 6,47 (s, 2 H), 6,63 (*d*, *J* = 7,5, 2 H), 6,85 (s, 2 H), 7,01 (*t*, *J* = 7,5, *d*, *J* = 1,2, 2 H), 7,05 (*d*, *J* = 12, 2 H), 7,11 (*d*, *J* = 7,5, *d*, *J* = 1,2, 2 H), 7,16 (*d*, *J* = 12, 2 H), 7,30 (*t*, *J* = 7,5, *d*, *J* = 1,2, 2 H), 7,67 (*d*, *J* = 7,5, 2 H), 7,77 (*d*, *J* = 7,5, 2 H).

(+)-Bis-dehydroabietyl amid. $[\alpha]_{589}^{20} = +25,1^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +30,4^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +57,8^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = +73,6^\circ$, $[\alpha]_{365}^{20} = +117^\circ$ (*c* = 1,82 in CHCl₃).

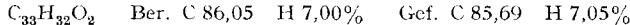
(-)-Bis-dehydroabietyl amid. $[\alpha]_{546}^{21} = -6,4^\circ$, $[\alpha]_{436}^{21} = -11,6^\circ$, $[\alpha]_{405}^{21} = -10,9^\circ$ (*c* = 1,66 in CHCl₃).

(+)-Dicarbonsäure VIII. Zu 8,5 g wasserfreiem Natriumacetat wurden bei –60° 20 ml einer 1,4 M Lösung von Distickstofftetroxid in Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Die auf 0° erwärmede Lösung versetzte man unter Röhren mit 1,00 g des (+)-Bis-dehydroabietyl amids in 10 ml kaltem Tetrachlorkohlenstoff und liess über Nacht bei 0° stehen. Zur Aufarbeitung wurde unter Eiskühlung zweimal zwischen 200 ml Äther und 100 ml 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung verteilt. Die unter Kühlung gewaschene und getrocknete ätherische Lösung dampfte man bei Zimmertemperatur unter verminderter Druck ab. Der Rückstand wurde an 40 g Kieselgel mit Benzol-Essigester-Eisessig (90:10:3) als Elutionsmittel (10 ml pro Fraktion) chromatographiert. Fraktionen 11–18 enthielten 376 mg (79%) der (+)-Dicarbonsäure VIII als farbloses Öl, das trotz vieler Versuche nicht kristallin erhalten werden konnte. $[\alpha]_{589}^{20} = +12,6^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +14,7^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +34,1^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = +50,0^\circ$ (*c* = 10,8 in CHCl₃).

Auf analoge Weise erhielt man aus dem (-)-Bis-dehydroabietyl amid die (-)-Di-carbonsäure VIII. $[\alpha]_{589}^{20} = -10,1^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = -12,9^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = -32,7^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = -47,8^\circ$ (*c* = 6,62 in CHCl₃).

2,2'-Bis-(δ -hydroxybutyl)-9,9'-spirobi fluoren (IX). Eine Lösung von 25,3 g Dicarbonsäure VIII in 120 ml abs. Tetrahydrofuran wurde unter Röhren langsam zu 7,0 g Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml abs. Tetrahydrofuran getropft, anschliessend wurde 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid zerstörte man bei 0° unter Röhren tropfenweise mit Wasser. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Diol IX kristallisierte aus wenig Essigester in langen farblosen Nadeln mit Smp. 120–122°. Weitere Mengen erhielt man aus den Mutterlaugen: Ausbeute 23,3 g (97%). Die Verbindung hält sehr hartnäckig Lösungsmittel zurück, das auch durch längeres Trocknen bei 50° im Hochvakuum nicht vollständig entfernt werden kann. IR. (in KBr):

ν_{max} 790 (*w*), 775 (*m, sh*), 760 (*s*), 750 (*s*), 730 (*s*), (in CHCl_3): 3620 (*m*) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 1,3–1,7 (*Sh*, 8 H), 2,40 (*s*, 2 H), 2,46 (*t*, $J = 6, 4 \text{ Hz}$), 3,45 (*t*, $J = 6, 4 \text{ Hz}$). Signale der aromatischen Protonen wie bei der Dicarbonsäure VIII. UV. (Feinsprit): $\lambda_{max} (\log e)$ 310,5 (4,33), 303,5 (3,99 *sh*), 299 (4,13), 288 (4,27, *sh*), 283 (4,38, *sh*), 277 (4,51), 267 (4,52), 246 (4,47, *sh*), 221 (4,80), 212 (4,78) nm.



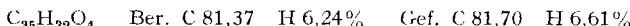
Aus der (+)-Dicarbonsäure VIII wurde auf analoge Weise das (+)-*Diol IX* als farbloses Öl erhalten, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. $[\alpha]_{589}^{20} = +15,1^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +19,5^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +48,0^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = +69,5^\circ$ ($c = 2,22$ in CHCl_3).

2,2'-Bis-(δ -tosyloxybutyl)-9,9'-spirobifluoren (X). Zu einer Lösung von 73,0 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 100 ml abs. Pyridin wurde bei -15° eine Lösung von 20,0 g Diol IX in 40 ml abs. Pyridin unter Röhren getropft. Nach 2 Std. Röhren bei der gleichen Temperatur liess man die Mischung über Nacht bei -20° stehen. Das überschüssige *p*-Toluolsulfonsäurechlorid wurde bei 0° unter Röhren vorsichtig mit Wasser zersetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung, diesmal mit Essigester als organischer Phase, erhielt man 33,4 g Bis-tosylat X als farbloses Öl. Das Rohprodukt wurde direkt weiter verwendet. IR. (in CHCl_3): ν_{max} 1358 (*s*), 1198 (*s*), 1175 (*s*) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 1,2–1,8 (*Sh*, 8 H), 2,33 (*Sh*, 10 H), 3,88 (*t*, $J = 6, 4 \text{ Hz}$), 6,43 (*s*, 2 H), 6,60 (*d*, $J = 7,5, 2 \text{ Hz}$), 6,9 bis 7,4 (*Sh*, 10 H), 7,64–7,90 (*Sh*, 8 H).

Aus dem (+)-Diol IX wurde das (+)-*Bis-tosylat* bereitet. $[\alpha]_{589}^{20} = +24,8^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +54,6^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +28,0^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = +70,5^\circ$ ($c = 5,51$ in CHCl_3).

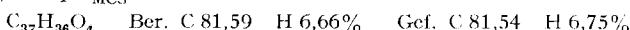
2,2'-Bis-(δ -cyanobutyl)-9,9'-spirobifluoren (XI). 1,0 g Bis-tosylat X in 7 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid wurde mit 385 mg Natriumcyanid über Nacht bei 60 – 70° gerührt. Die braune, homogene Lösung versetzte man mit 50 ml Wasser. Zur Aufarbeitung wurde dreimal zwischen 50 ml Wasser und der gleichen Menge Methylenechlorid verteilt. Der Eindampfrückstand der getrockneten Methylenchloridlösung ergab 800 mg eines braunen Öls. 200 mg des Rohproduktes reinigte man mittels Dickschicht-Chromatographie an 30 g Kieselgel MERCK HF₂₅₄₊₃₆₆ mit Eisessig-Benzol-Essigester (1:45:5) als Laufmittel, wobei 133 mg (85%) reines Dicyanid XI als farbloses Öl erhalten wurden. IR. (in CHCl_3): ν_{max} 2245 (*m*) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 1,3–1,9 (*Sh*, 8 H), 2,22 (*t*, $J = 7, 4 \text{ Hz}$), 2,48 (*t*, $J = 7, 4 \text{ Hz}$); Signale der aromatischen Protonen wie bei der Dicarbonsäure VIII.

2,2'-Bis-(δ -carboxybutyl)-9,9'-spirobifluoren (XII). 840 mg rohes Dicyanid XI wurden mit der gleichen Menge gepulvertem Natriumhydroxid in 12 g Äthylenglycol während 12 Std. bei 150° geführt. Das nach üblicher Aufarbeitung gewonnene ölige Rohprodukt chromatographierte man an 60 g Kieselgel mit Benzol-Essigester-Eisessig, (45:5:1), (60 ml pro Fraktion) als Elutionsmittel. Die Fraktionen 4–7 enthielten reine Dicarbonsäure XII als farbloses Öl, das aus Benzol-Essigester 706 mg (78%) kompakte Kristalle lieferte. Zur Analyse wurde zweimal aus dem gleichen Lösungsmittel kristallisiert. Smp. 194–195°. IR. (in KBr): ν_{max} 1700 (*s*), 940 (*m*, breit), 790 (*w*), 770 (*m*), 755 (*s*), 745 (*s*), 730 (*s, sh*) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 1,25–1,80 (*Sh*, 8 H), 2,29 (*t*, $J = 6, 4 \text{ Hz}$), 2,49 (*t*, $J = 6, 4 \text{ Hz}$); Signale der aromatischen Protonen wie bei der Dicarbonsäure VIII. UV. (Feinsprit): $\lambda_{max} (\log e)$ 312 (4,31), 304 (3,97, *sh*), 299,5 (4,12), 288 (4,25, *sh*), 283 (4,36, *sh*), 277 (4,46), 267 (4,47), 258 (4,43, *sh*), 246 (4,43), 226 (4,75, *sh*), 221 (4,78), 212 (4,77) nm. pK_{MCS}^* 7,30.



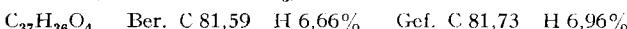
2,2'-Bis-(ϵ -carboxypentyl)-9,9'-spirobifluoren (XIII). 3,46 g Natrium wurden in 41,0 g Malonsäure-di-*t*-butylester, verdünnt mit 210 ml abs. Äther gelöst, wobei das Natriumsalz ausfiel. Der Aufschlammung des Salzes fügte man 33,4 g rohes Bis-tosylat X in 140 ml abs. Benzol und 140 ml abs. Äther zu. Nach Kochen des Gemisches unter Rückfluss während 55 Std. wurde die rotbraun gefärbte Lösung nach Erkalten durch eine kurze Säule von 80 g Kieselgel filtriert, die mit 300 ml des gleichen Lösungsmittelgemisches nachgespült wurde. Durch Eindampfen des Eluates erhielt man 54 g des rohen ölichen Bis-di-*t*-butylester, der in 600 ml abs. Benzol und 20 ml abs. *o*-Xylol gelöst wurde. Davon wurden 200 ml Benzol abdestilliert, um letzte Spuren von Wasser zu entfernen. Zu der noch heißen Lösung gab man in einem Guss 40 g wasserfreie *p*-Toluolsulfonsäure. Dabei setzte augenblicklich eine heftige Gasentwicklung ein, die rasch abklang. Nach 30 Min. Kochen unter Rückfluss wurde die Lösung unter verminderter Druck abgedampft. Den braunen, harzartigen Rückstand nahm man in 400 ml abs. Pyridin auf und destillierte davon 200 ml Pyridin bei Normaldruck langsam ab. Sobald die Lösung zu sieden begann, setzte eine starke Gasentwicklung

ein, die nach 40 Min. praktisch beendet war. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man rohe, dunkel gefärbte Dicarbonsäure XIII. Das Rohprodukt wurde an 1 kg Kieselgel mit Benzol-Essigester-Eisessig, (45:5:1), als Elutionsmittel (200 ml pro Fraktion) chromatographiert. Die Fraktionen 25–36 enthielten 18,5 g (78%) Dicarbonsäure XIII als farbloses Öl. Die Verbindung kristallisierte aus Hexan-Essigester in kompakten, farblosen Kristallen vom Smp. 135–136°. IR. (in KBr): ν_{max} 1700 (s), 928 (m), 790 (w), 768 (m), 755 (s), 742 (m), 732 (s), 720 (m) cm⁻¹. NMR. (in CDCl₃): δ 1,05–1,90 (Sh, 12 H), 2,21 (*t*, *J* = 7, 4 H), 2,44 (*t*, *J* = 7, 4 H); Signale der aromatischen Protonen wie bei der Dicarbonsäure VIII. UV. (Feinsprit): λ_{max} (log ϵ) 312 (4,33), 303 (3,98, sh), 299 (4,12), 288 (4,26, sh), 283 (4,37, sh), 277 (4,47), 267 (4,48), 249 (4,42, breit), 226 (4,51, sh), 221 (4,53), 213 (4,51) nm. pK_{MCS} 7,31.



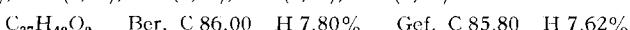
Trennung des Racemates der Dicarbonsäure XIII in die Enantiomeren. Das aus 4,55 g Dicarbonsäure XIII erhaltene Gemisch der diastereomeren Bis-dehydroabietylamide wurde an 1,1 kg Kieselgel mit Benzol:Äther (2:3) und 5 Tropfen Eisessig pro 100 ml Lösungsmittel als Elutionsmittel (Fraktionen von 200 ml) chromatographiert. Dabei enthielten die Fraktionen 19–24 das Bis-dehydroabietylamid der (+)-Dicarbonsäure, die Fraktionen 25–30 ein Gemisch und die Fraktionen 31–37 das Bis-dehydroabietylamid der (-)-Dicarbonsäure. Durch systematisches mehrmaliges Chromatographieren wurden schliesslich 1,73 g Bis-dehydroabietylamid der (+)-Dicarbonsäure und 1,28 g Bis-dehydroabietylamid der (-)-Dicarbonsäure gewonnen. Im Unterschied zum letzten, das ein farbloses Öl bildete, lieferte das Bis-dehydroabietylamid der (+)-Dicarbonsäure nach längeren Stehenlassen bei 0° in wenig Tetrachlorkohlenstoff ein farbloses Pulver, das zwischen 116 und 121° sinternte. Die IR. und NMR. der beiden Diastereomeren sind nicht unterscheidbar. IR. (in CHCl₃): ν_{max} 3450 (m), 3340 (w), 1665 (s), 1515 (s) cm⁻¹. NMR. (CDCl₃): δ 0,92 (s, 6 H), 1,20 (*d*, *J* = 7, 12 H), 1,21 (s, 6 H), 0,8–3,0 (Sh, 4 H), 3,11 (*t*, *J* = 7, 4 H), 5,46 (*t*, *J* = 6, 2 H), 6,48 (s, 2 H), 6,67 (*d*, *J* = 7,5, 2 H), 6,88 (s, 2 H), 7,03 (*d*, *J* = 11,5, 2 H), 7,06 (*t*, *J* = 7,5, *d*, *J* = 1,2, 2 H), 7,13 (*d*, *J* = 7,5, 2 H), 7,30 (*d*, *J* = 11,5,2 H), 7,33 (*t*, *J* = 7,5, *d*, *J* = 1,2, 2 H), 7,74 (*d*, *J* = 7,5, 2 H), 7,81 (*d*, *J* = 7,5, 2 H). Bis-dehydroabietylamid der (+)-Dicarbonsäure. $[\alpha]_{578}^{22} = +26,7^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = +30,1^\circ$ (*c* = 1, 345 in CHCl₃). Bis-dehydroabietylamid der (-)-Dicarbonsäure. $[\alpha]_{578}^{22} = +3,3^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = +4,4^\circ$ (*c* = 0,906 in CHCl₃).

Die (+)-Dicarbonsäure XIII erhielt man aus ihrem Bis-dehydroabietylamid nach dem bei niedrigeren Homologen beschriebenen Verfahren. Die chromatographisch reine (+)-Dicarbonsäure kristallisierte aus Essigester-Hexan in farblosen kompakten Kristallen, nach 5-maligem Umkristallisieren Smp. 177–178°. Das IR. (in KBr) unterscheidet sich besonders im fingerprint-Gebiet stark von dem der racemischen Verbindung. $[\alpha]_{578}^{22} = +10,1^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = +13,0^\circ$, $[\alpha]_{436}^{22} = +26,5^\circ$, $[\alpha]_{405}^{22} = +37,4^\circ$, $[\alpha]_{365}^{22} = +70,4^\circ$ (*c* = 1,345 in CHCl₃).



Die (-)-Dicarbonsäure XIII, auf analoge Weise aus ihrem Bis-dehydroabietylamid hergestellt, schmolz nach 6-maligem Umkristallisieren aus Essigester-Hexan bei 176,5–178°. $[\alpha]_{578}^{22} = -10,0^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = -11,3^\circ$, $[\alpha]_{436}^{22} = -27,4^\circ$, $[\alpha]_{405}^{22} = -39,0^\circ$, $[\alpha]_{365}^{22} = -77,2^\circ$ (*c* = 1,465 in CHCl₃).

2'-Bis-(ζ -hydroxyhexyl)-9',9'-spirobifluoren. Wie bei der Reduktion der Dicarbonsäure VIII erhielt man ausgehend von 4,0 g Dicarbonsäure XIII nach der chromatographischen Reinigung des Rohproduktes an 120 g Kieselgel mit Essigester (70 ml pro Fraktion) als Elutionsmittel in den Fraktionen 5–7 3,68 g (96%) Diol als farbloses Öl, das nach längeren Stehen bei 0° aus Essigester kristallisierte, Smp. 69–70,5°. NMR. (in CDCl₃): δ 1,0–1,8 (sh, 18 H), 2,45 (*t*, *J* = 7, 4 H), 3,51 (*t*, *J* = 6, 4 H); Signale der aromatischen Protonen wie bei der Dicarbonsäure VIII. UV. (Feinsprit): λ_{max} (log ϵ) 312 (4,32), 304 (3,97, sh), 299,5 (4,12), 287,5 (4,27, sh), 283 (4,37, sh), 277 (4,47), 267 (4,48), 246 (4,43), 226 (4,81), 221 (4,83), 213 (4,82) nm.



Das (+)-2,2'-Bis-(ζ -hydroxyhexyl)-9',9'-spirobifluoren erhielt man analog aus der (+)-Dicarbonsäure XIII. $[\alpha]_{589}^{20} = +15,5^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +18,9^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +39,5^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = +51,8^\circ$ (*c* = 4,42 in CHCl₃).

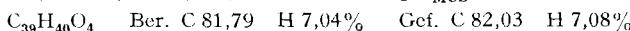
2,2'-Bis-(ζ -tosyloxyhexyl)-9',9'-spirobifluoren. Wie beim Bis-tosylat X erhielt man ausgehend von 3,50 g 2,2'-Bis-(ζ -hydroxyhexyl)-9',9'-spirobifluoren 5,40 g (96%) chromatographisch reines Bis-tosylat als hellgelbes Öl. Das Rohprodukt wurde direkt weiterverwendet. IR. (in CHCl₃):

ν_{max} 1355 (s), 1185 (s), 1172 (s) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 1,0–1,7 (Sh, 16 H), 2,38 (s, 6 H), 2,38 ($t, J = 7, 4 \text{ Hz}$), 3,92 ($t, J = 6, 4 \text{ Hz}$); Signale der aromatischen Protonen wie bei der Dicarbonsäure VIII und 7,27 ($d, J = 8, 4 \text{ Hz}$), 7,75 ($d, J = 8, 4 \text{ Hz}$).

Das (+)-2,2'-Bis-(ζ -tosyloxyhexyl)-9,9'-spirobifluoren wurde aus dem entsprechenden (+)-Diol hergestellt: farbloses Öl. $[\alpha]_{589}^{20} = +16,2^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +19,7^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +26,2^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = +48,2^\circ$, $[\alpha]_{366}^{20} = +74,3^\circ$ ($c = 2,96$ in CHCl_3).

2,2'-Bis-(ζ -carboxyhexyl)-9,9'-spirobifluoren (XIV). Wie beim Dinitril XI beschrieben, erhielt man ausgehend von 1,71 g rohem homologen Bis-tosylat 1,1 g 2,2'-Bis-(ζ -cyanohexyl)-9,9'-spirobifluoren als farbloses Öl, das direkt weiterverwendet wurde.

Die Versifung des Dinitrils lieferte nach Filtration des Rohproduktes durch eine kurze Säule von 20 g Kieselgel mit Benzol-Essigester-Eisessig (45:5:2) als Elutionsmittel im Eindampfrückstand 797 mg (81%) der Dicarbonsäure als farbloses Öl. Aus Essigester-Hexan kristallisierte die Säure in kompakten Kristallen. Zur Analyse wurde dreimal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Smp. 137–139°. IR. (in KBr): ν_{max} 1705 (s), 935 (w, breit), 790 (w), 768 (m), 752 (s), 730 (s) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 1,0–1,8 (Sh, 16 H), 2,25 ($t, J = 7, 4 \text{ Hz}$), 2,44 ($t, J = 7, 4 \text{ Hz}$), 10,3 (s, 2 H); Signale der aromatischen Protonen wie bei Verbindung VIII. UV. (Feinsprit): λ_{max} (log ϵ) 312 (4,33), 304 (3,99, sh), 299 (4,13), 288 (4,27, sh), 283 (4,37, sh), 277 (4,48), 267 (4,49), 257 (4,44, sh), 246 (4,43), 226 (4,76, sh), 221 (4,79), 213 (4,77) nm. pK_{MCS}^* 7,30.



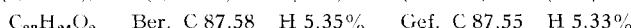
Das (+)-2,2'-Bis-(ζ -cyanohexyl)-9,9'-spirobifluoren wurde aus dem (+)-Bis-tosylat hergestellt: farbloses Öl. $[\alpha]_{589}^{20} = +26,4^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +31,0^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +59,2^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = +75,8^\circ$ ($c = 3,30$ in CHCl_3).

Die (+)-Dicarbonsäure XIV erhielt man aus dem (+)-Dinitril. Während aus Essigester-Hexan die noch vorhandene racemische Dicarbonsäure auskristallisierte, konnte die in der Mutterlauge verbliebene (+)-Dicarbonsäure trotz vielen Versuchen nicht kristallin gewonnen werden. $[\alpha]_{589}^{20} = +17,7^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +21,6^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +43,6^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = +57,5^\circ$ ($c = 8,96$ in CHCl_3).

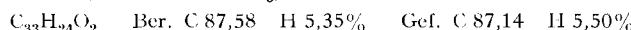
2,2'-Bis-(η -carboxyheptyl)-9,9'-spirobifluoren (XV). Analog zur Herstellung der Verbindung XIII erhielt man, ausgehend von 2,43 g rohem 2,2'-Bis-(η -tosyloxyhexyl)-9,9'-spirobifluoren, nach der chromatographischen Reinigung des Rohproduktes an 200 g Kieselgel mit Benzol-Essigester-Eisessig (45:5:1) als Elutionsmittel (Fraktionen von 60 ml) aus den Fraktionen 6–11 1,45 g Dicarbonsäure XV als farbloses Öl. IR. (in KBr): ν_{max} 1705 (s), 935 (w, breit) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 1,0–1,9 (Sh, 20 H), 2,28 ($t, J = 7, 4 \text{ Hz}$), 2,44 ($t, J = 7, 4 \text{ Hz}$); Signale der aromatischen Protonen wie bei der Dicarbonsäure VIII.

Die (+)-Dicarbonsäure XV wurde aus dem (+)-Bis-tosylat hergestellt: farbloses Öl, das allen Kristallisierungsversuchen trotzte. Das IR. (in CHCl_3) ist identisch mit dem der racemischen Verbindung. $[\alpha]_{589}^{20} = +17,5^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +22,1^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +40,5^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = +52,9^\circ$ ($c = 6,00$ in CHCl_3).

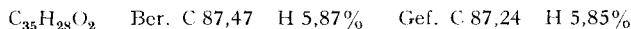
2,3; 2',3'-Bis-(α -oxotetramethylen)-9,9'-spirobifluoren (XVI). 500 mg Dicarbonsäure VIII wurden in 2 g Thionylchlorid 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum tropfte man das Säurechlorid in 40 ml abs. Schwefelkohlenstoff während 4 Std. zu einer gutgerührten Suspension von 5,4 g feingepulvtem Aluminiumchlorid in 40 ml siedendem Schwefelkohlenstoff. Das unter verminderter Druck eingedampfte Gemisch wurde mit Eis und Wasser versetzt. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen Rohprodukt wurde an 30 g Kieselgel mit Benzol-Hexan-Essigester (9:1:1), (130 ml pro Fraktion) chromatographiert. Die Fraktionen 7–9 ergaben 400 mg (86%) Nadeln mit Smp. höher als 300°. Zur Analyse wurde dreimal aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. IR. (in KBr): ν_{max} 1680 (s), 790 (w), 768 (m), 755 (s), 740 (s), 730 (s), 720 (s) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 2,05 ($p, J = 6, 4 \text{ Hz}$), 2,65 ($t, J = 6, 4 \text{ Hz}$), 2,77 ($t, J = 6, 4 \text{ Hz}$), 6,58 (s, 2 H), 6,71 ($d, J = 7,5, 2 \text{ Hz}$), 7,14 ($t, J = 7,5, d, J = 1,2, 2 \text{ Hz}$), 7,42 ($t, J = 7,5, d, J = 1,2, 2 \text{ Hz}$), 7,94 ($d, J = 7,5, 2 \text{ Hz}$), 8,56 (s, 2 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} (log ϵ) 333 (3,79), 292 (4,25), 282 (4,42, sh), 272 (4,66, sh), 255 (4,89), 233 (4,63, sh), 217 (4,66), 212 (4,65, sh) nm.



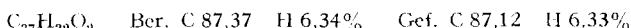
Das optisch aktive Diketon XVI erhielt man aus der (+)-Dicarbonsäure VIII. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Methylchlorid-Hexan Smp. höher als 300°. $[\alpha]_{546}^{20} = +12,3^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +1,5^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = -31,2^\circ$ ($c = 3,94$ in CHCl_3).



2,3; 2',3'-Bis-(α -oxopentamethylen)-9,9'-spirobifluoren (XVII). 400 mg der Verbindung XII wurden, wie beim Diketon XVI beschrieben, cyclisiert. Die Zutropfzeit der Säurechloridlösung betrug $6\frac{1}{2}$ Std. Das Rohprodukt reinigte man mittels Dickschicht-Chromatographie an 30 g Kieselgel MERCK HF₂₅₄₊₃₆₆ mit Benzol-Essigester, (20:1), als Laufmittel. Dabei erhielt man 235 mg (63%) Dicarbonsäure XII in farblosen Kristallen vom Smp. 274–276°. Zur Analyse wurde dreimal aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. IR. (in KBr): ν_{max} 1672 (s), 795 (w), 772 (m), 760 (s), 742 (s) cm⁻¹. NMR. (in CDCl₃): δ 1,60–2,00 (Sh, 8 H), 2,86 (t, J = 5, 8 H), 6,54 (s, 2 H), 6,72 (d, J = 7,5, 2 H), 7,14 (t, J = 7,5, d, J = 1,2, 2 H), 7,41 (t, J = 7,5, d, J = 1,2, 2 H), 7,91 (d, J = 7,5, 2 H), 8,26 (s, 2 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} (log ϵ) 310 (3,75, sh), 292,5 (4,28), 272 (4,52, sh), 253 (4,82), 235 (4,60, sh) 209 (4,64) nm.



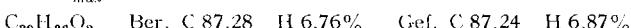
[6,6]-Vespiron (XVIII). Eine Lösung von 1,50 g Dicarbonsäure XII in 60 ml abs. Benzol wurde bei 0° unter Röhren mit 15 ml Oxalylchlorid versetzt, 1 Std. bei 0° und anschließend über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Die blassgelbe Lösung dampfte man unter vermindertem Druck bei Zimmertemperatur zur Trockne ein. Zur vollständigen Entfernung des überschüssigen Oxalylchlorids wurde viermal mit je 10 ml abs. Benzol eingedampft. Das benzolfreie Säurechlorid in 100 ml abs. Schwefelkohlenstoff tropfte man durch zwei Rückflussküller, von denen der untere nicht mit Wasser gekühlt wurde, zu einer stark gerührten Suspension von 32,5 g feingepulvertem Aluminiumchlorid in 340 ml siedendem (Ölbad 69–72°) abs. Schwefelkohlenstoff. Dauer der Zusage $4\frac{3}{4}$ Std., anschließend wurde 15 Min. weitergekocht. Die unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampfte Reaktionsmischung wurde bei 0° mit 150 g Eis und 150 g Wasser versetzt und mit dreimal 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein bräunliches Kristallat, das durch Filtration durch eine Säule von 20 g Kieselgel mit Benzol-Essigester (20:1) als Elutionsmittel gereinigt wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 667 mg [6,6]-Vespiron. Zur Analyse wurde zweimal aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Smp. 260,5–262° (Zers.). IR. (in KBr): ν_{max} 1685 (s, sh), 825 (s) cm⁻¹. NMR. (in CDCl₃): δ 0,5–3,0 (Sh, 20 H), 6,44 (s, 2 H), 6,88 (s, 2 H), 7,20–7,37 (Sh, 4 H), 7,83–7,92 (Sh, 4 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} (log ϵ) 324 (4,34, sh), 298 (4,50), 292 (4,47, sh), 243 (4,23, sh), 227 (4,57) nm.



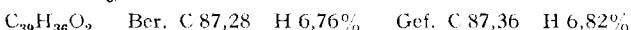
(+)-[6,6]-Vespiron. 216 mg (-)-Dicarbonsäure XII lieferten 134 mg (66,5%) chromatographisch reines (+)-Diketon. Durch Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther konnten 42 mg grösstenteils racemische Verbindung abgetrennt werden. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äther lieferte dann 56 mg (+)-[6,6]-Vespiron mit konstanter Drehung und Smp. 272° (Zers.). Das IR. (in KBr) unterscheidet sich besonders im fingerprint-Gebiet stark von demjenigen der racemischen Verbindung. $[\alpha]_{578}^{22} = +638^\circ$, $[\alpha]_{646}^{22} = +768^\circ$, $[\alpha]_{436}^{22} = +2265^\circ$, $[\alpha]_{405}^{22} = +3730^\circ$ ($c = 0,393$ in CHCl₃). $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{O}_2 \quad \text{Ber. C } 87,37 \quad \text{H } 6,34\% \quad \text{Gef. C } 87,28 \quad \text{H } 6,25\%$

Das (-)-[6,6]-Vespiron erhielt man auf analoge Weise aus der (+)-Dicarbonsäure XIII. Smp. ab 272° (Zers.). $[\alpha]_{578}^{22} = -641^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = -788^\circ$, $[\alpha]_{436}^{22} = -2280^\circ$, $[\alpha]_{405}^{22} = -3760^\circ$ ($c = 0,319$ in CHCl₃).

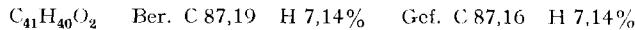
[7,7]-Vespiron (XIX). Ausgehend von 900 mg Dicarbonsäure XIV erhielt man nach der chromatographischen Reinigung des Rohproduktes an 40 g Kieselgel mit Benzol-Essigester (100:3) (60 ml pro Fraktion) in den Fraktionen 4–7 785 mg (93%) [7,7]-Vespiron, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther Nadeln mit Smp. 240–242° ergab. IR. (in KBr): ν_{max} 1680 (s), 830 (s), 815 (s) cm⁻¹. NMR. (in CDCl₃): δ 0,8–1,2 (Sh, 3 H), 1,2–1,8 (Sh, 8 H), 2,0–2,4 (Sh, 2 H), 2,4–3,0 (Sh, 6 H), 6,76 (s, 2 H), 6,93 (s, 2 H), 7,24 (d, J = 8, d, J = 1,5, 2 H), 7,8–8,0 (Sh, 6 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} (log ϵ) 323 (4,53, sh), 306 (4,62), 247 (4,43, sh), 235 (4,64), 212 (4,59) nm.



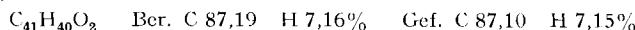
Aus der (+)-Dicarbonsäure XIV gewann man auf analoge Weise das (-)-[7,7]-Vespiron, gut ausgebildete Kristalle aus Benzol-Petroläther mit Smp. über 300°. IR. (in KBr): ν_{max} 1670 (s, sh), 835 (m), 820 (m), 810 (s) cm⁻¹. Das Spektrum unterscheidet sich besonders im fingerprint-Gebiet von dem der racemischen Verbindung. $[\alpha]_{589}^{21} = -392^\circ$, $[\alpha]_{546}^{21} = -528^\circ$, $[\alpha]_{436}^{21} = -1615^\circ$, $[\alpha]_{405}^{21} = -2720^\circ$ ($c = 3,32$ in CHCl₃).



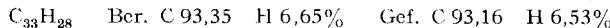
[8,8]-*Vespiron* (XX). 160 mg Dicarbonsäure XV gaben nach Reinigung des Rohproduktes mittels Dickschicht-Chromatographie an 30 g Kieselgel MERCK HF₂₅₄₊₃₆₆ mit Hexan-Benzol-Essigester, (1:9:1), als Laufmittel 106 mg (70%) [8,8]-*Vespiron*, das aus Äthanol-Chloroform in langen farblosen Nadeln mit Smp. 199–207° kristallisierte. Nach dreimaligem Kristallisieren aus Benzol-Petroläther Smp. 202–205°. IR. (in KBr): ν_{max} 1675 (s), 830 (s) cm⁻¹. NMR. (in CDCl₃): δ 0,6–1,8 (Sh, 20 H), 2,2–3,0 (Sh, 8 H), 6,52 (s, 2 H), 7,13 (s, 2 H), 7,18 (d, J = 8, d, J = 1,5, 2 H), 7,84 (d, J = 8, 2 H), 7,91 (d, J = 8, 2 H), 8,00 (d, J = 8, d, J = 1,5, 2 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} (log e) 323 (4,51, sh), 306 (4,58), 246 (4,39, sh), 233 (4,60), 212 (4,61) nm.



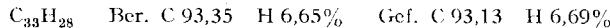
Das (–)-[8,8]-*Vespiron* erhält man aus der (+)-Dicarbonsäure XV. Durch Kristallisieren aus Benzol-Petroläther lässt sich aus dem chromatographisch reinen Cyclisationsrohprodukt noch vorhandenes racemisches Material entfernen. Das in der Mutterlauge verbleibende (–)-[8,8]-*Vespiron* kristallisiert aus Alkohol und wenig Methylenchlorid in grossen wasserklaren Kristallen, die nach zweimaligem Umkristallisieren bei 236–238° schmelzen. IR. (in KBr): ν_{max} 1675 (s), 832 (s), 825 (s) cm⁻¹. Das Spektrum unterscheidet sich besonders im fingerprint-Gebiet stark von dem der racemischen Verbindung. $[\alpha]_{589}^{20} = -128^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = -188^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = -765^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = -1435^\circ$ ($c = 0,883$ in CHCl₃).



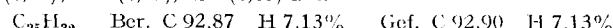
2,3; 2',3'-Bis-(tetramethylen)-9,9'-spirobifluoren (XXI). 100 mg Diketon XVI1 wurden in 5 ml Äthylenglycol, 5 ml Äthanol und 5 ml Hydrazinhydrat (100-proz.) suspendiert und 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Dabei ging das Diketon in Lösung. Nach Zugabe von 125 mg Natriumhydroxid erhitzte man eine weitere Std. am Rückfluss. Unter steter Erhöhung der Badtemperatur wurden anschliessend das Äthanol, sowie das gebildete Wasser und das überschüssige Hydrazin langsam abdestilliert. Destillationsdauer: 7 Std. Die Temperatur des Ölbades betrug am Ende 218°. Die Reaktionslösung blieb farblos und wurde gegen Schluss der Destillation wasserklar. Nach üblicher Aufarbeitung filtrierte man das Rohprodukt zur Reinigung in Benzol-Hexan (1:20) durch eine kurze Säule von 10 g Kieselgel. Aus dem Rückstand nach Eindampfen erhält man 72 mg (72%) reinen Kohlenwasserstoff XXI mit Smp. 220–222°. Zur Analyse wurde dreimal aus Essigester-Äthanol umkristallisiert: Wasserklare Kristalle, die bei 219° sintern und bei 233–235° schmelzen. IR. (in KBr): ν_{max} 790 (w), 768 (s), 755 (s), 730 (s) cm⁻¹. NMR. (in CDCl₃): δ 1,5–2,0 (Sh, 8 H), 2,56 (t, J = 5, 4 H), 2,83 (t, J = 5, 4 H), 6,33 (s, 2 H), 6,62 (d, J = 7,5, 2 H), 6,95 (t, J = 7,5, d, J = 1,2, 2 H), 7,20 (t, J = 7,5, d, J = 1,2, 2 H), 7,40 (s, 2 H), 7,64 (d, J = 7,5, 2 H) (vgl. Fig.4) UV. (Feinsprit): λ_{max} (log e) 317 (4,45), 311 (4,12, sh), 305 (4,20), 298 (3,97, sh), 292 (4,01, sh), 285 (4,24, sh), 278 (4,39, sh), 273 (4,42, sh), 268 (4,44), 243 (4,51), 230,5 (4,83), 224 (4,80), 211 (4,79) nm.



Das (+)-2,3; 2',3'-Bis-(tetramethylen)-9,9'-spirobifluoren erhält man auf analoge Weise aus dem optisch aktiven Diketon nach zweimaligem Umkristallisieren aus Hexan und wenig Methylenchlorid. Das IR. unterscheidet sich im fingerprint-Gebiet von demjenigen der racemischen Verbindung. $[\alpha]_{589}^{20} = +52^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +64^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +134^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = +181^\circ$ ($c = 0,82$ in CHCl₃).



2,3; 2',3'-Bis-(pentamethylen)-9,9'-spirobifluoren (XXII). Die Reduktion von 147 mg Diketon XVII ergab nach Reinigung des Rohproduktes mittels Dickschicht-Chromatographie an 30 g Kieselgel MERCK HF₂₅₄₊₃₆₆ mit Benzol-Hexan (1:20) als Laufmittel und nach einmaligem Umkristallisieren aus Hexan 56 mg (40%) Kohlenwasserstoff XXII mit Smp. 220,5–222,5°. IR. (in KBr): ν_{max} 790 (w), 770 (m), 755 (s), 740 (m) cm⁻¹. NMR. (in CDCl₃): δ 1,4–2,1 (Sh, 12 H), 2,60 (t, J = 5, 4 H), 2,89 (t, J = 5, 4 H), 6,47 (s, 2 H), 6,68 (d, J = 7,5, 2 H), 7,03 (t, J = 7,5, d, J = 1,2, 2 H), 7,31 (t, J = 7,5, d, J = 1,2, 2 H), 7,55 (s, 2 H), 7,75 (d, J = 7,5, 2 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} (log e) 315 (4,43), 308 (4,08), 302 (4,20), 290 (4,20, sh), 285 (4,30, sh), 279,5 (4,39), 269,5 (4,43), 244,5 (4,85), 225 (4,81), 210 (4,79), 231 (4,85) nm.



[6,6]-*Vespiron* (XXIII). 100 mg [6,6]-*Vespiron* wurden, wie beim Kohlenwasserstoff XXI beschrieben, reduziert und das Reduktionsprodukt gereinigt. Man erhält dabei 85 mg (90%) [6,6]-*Vespiron* als lange farblose Nadeln, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Hexan-Petroläther bei 225–231° schmelzen (Phasenumwandlung 150–155°). IR. (in KBr): ν_{max} 828 (s), 807 (s) cm⁻¹.

NMR. (in CDCl_3): δ 0,8–1,1 (Sh, 8 H), 2,22 (d , $J = 14,0$, d , $J = 11,7$, d , $J = 3,9$, 4 H), 2,76 (d , $J = 14,0$, t , $J = 4,8$, 4 H), 6,36 (s , 4 H), 7,13 (d , $J = 8$, d , $J = 1,5$, 4 H), 7,74 (d , $J = 8$, 4 H) (vgl. Fig. 5). UV. (Feinsprit): λ_{max} (log ϵ) 318 (4,02), 305 (4,04), 292 (4,31, sh), 281 (4,50, sh), 272 (4,57), 263 (4,49, sh), 229 (4,75), 214 (4,75) nm.

$\text{C}_{37}\text{H}_{36}$ Ber. C 92,45 H 7,55% Gef. C 92,35 H 7,57%

Das (−)-[6,6]-*Vespiren*, das auf analoge Weise aus dem (−)-[6,6]-Vespiron gewonnen wurde, kristallisierte aus Hexan in farblosen Nadeln vom Smp. 270–272° (Zers.). $[\alpha]_{578}^{22} = -484^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = -590^\circ$, $[\alpha]_{436}^{22} = -1630^\circ$, $[\alpha]_{405}^{22} = -2525^\circ$, $[\alpha]_{365}^{22} = -5650^\circ$ ($c = 0,126$ in CHCl_3).

$\text{C}_{37}\text{H}_{36}$ Ber. C 92,45 H 7,55% Gef. C 92,23 H 7,62%

Das (+)-[6,6]-*Vespiren* erhält man aus dem (+)-[6,6]-Vespiron, Smp. 270–272° (Zers.) aus Hexan nach zweimaligem Umkristallisieren. Das IR. (in KBr) unterscheidet sich im fingerprint-Gebiet wesentlich von dem des racemischen Kohlenwasserstoffs. $[\alpha]_{578}^{22} = +486^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = +605^\circ$, $[\alpha]_{436}^{22} = +1630^\circ$, $[\alpha]_{405}^{22} = +2520^\circ$, $[\alpha]_{365}^{22} = +5620^\circ$ ($c = 0,139$ im CHCl_3).

[7,7]-*Vespiren* (XXIV). 200 mg [7,7]-Vespiron (XIX) lieferten bei der Reduktion 178 mg (93%) [7,7]-Vespiren mit Smp. 195–197°. Zur Analyse wurde zweimal aus Petroläther und wenig Hexan umkristallisiert: Durchsichtige Prismen mit Smp. 197,5–199°. IR. (in KBr): v_{max} 825 (m), 807 (s) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 0,5–1,6 (Sh, 20 H), 2,2–2,8 (Sh, 8 H), 6,53 (s, 4 H), 7,06 (d , $J = 8$, d , $J = 1,5$, 4 H), 7,66 (d , $J = 8$, 4 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} (log ϵ) 317 (4,26), 310 (4,05, sh), 304 (4,15), 292 (4,28, sh), 287 (4,40, sh), 279 (4,53, sh), 270 (4,57), 262 (4,49, sh), 254 (4,44, sh), 229 (4,70, sh), 224 (4,72), 215 (4,73) nm.

$\text{C}_{39}\text{H}_{40}$ Ber. C 92,07 H 7,93% Gef. C 92,07 H 7,93%

Das (−)-[7,7]-*Vespiren* erhält man durch Reduktion von (−)-[7,7]-Vespiron. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Hexan Smp. 282–284°. IR. (in KBr): v_{max} 802 (s) cm^{-1} , $[\alpha]_{589}^{20} = -122^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = -187^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = -745^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = -1260^\circ$, $[\alpha]_{365}^{20} = -3270^\circ$ ($c = 0,083$ in CHCl_3).

$\text{C}_{39}\text{H}_{40}$ Ber. C 92,07 H 7,93% Gef. C 92,15 H 7,91%

[8,8]-*Vespiren* (XXV). 55 mg [8,8]-Vespiron (XX) ergaben nach Reinigung des Rohproduktes der Reduktion mittels Dickschicht-Chromatographic an 30 g Kieselgel MERCK HF₂₅₄₊₃₆₆ mit Benzol-Hexan (1:20) als Laufmittel und einmaligem Umkristallisieren aus Hexan 32 mg (61%) [8,8]-Vespiren als farblose Plättchen mit Smp. 300–303° (Zers.). IR. (in KBr): v_{max} 805 (s, sh) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 0,5–1,9 (Sh, 24 H), 2,1–2,8 (Sh, 8 H), 6,46 (s, 4 H), 7,10 (d , $J = 8$, d , $J = 1,5$, 4 H), 7,71 (d , $J = 8$, 4 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} (log ϵ) 316 (4,31), 308 (4,05, sh), 303 (4,19), 222 (4,35, sh), 287 (4,45, sh), 281 (4,55), 271 (4,56), 248 (4,47, sh), 228 (4,76, sh), 233,5 (4,79), 215 (4,80).

$\text{C}_{41}\text{H}_{44}$ Ber. C 91,74 H 8,26% Gef. C 91,70 H 8,28%

Das (−)-[8,8]-*Vespiren* wurde auf analoge Weise aus (−)-[8,8]-Vespiron nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Hexan als feine Nadeln mit Smp. 259–260° erhalten. IR. (in KBr): v_{max} 817 (s), 805 (s) cm^{-1} , $[\alpha]_{436}^{20} = -203^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = -424^\circ$, $[\alpha]_{365}^{20} = -1330^\circ$ ($c = 0,138$ in CHCl_3).

$\text{C}_{41}\text{H}_{44}$ Ber. C 91,74 H 8,26% Gef. C 91,70 H 8,31%

2,2'-*Dibutyl-9,9'-spirobifluoren* (XXVI). 817 mg Bis-tosylat X und 300 mg Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml abs. Tetrahydrofuran wurden über Nacht unter Rückfluss gekocht. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid zerstörte man unter Rühren bei 0° mit Wasser. Nach üblicher Aufarbeitung und Filtration des Rohproduktes in Benzol-Hexan (1:5) durch eine Säule von 20 g Kieselgel erhält man 402 mg (88%) chromatographisch reinen Kohlenwasserstoff XXVI in farblosen rhomboedrischen Kristallen; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol Smp. 88–89°. NMR. (in CDCl_3): δ 0,80 (t , $J = 7$, 6 H), 1,00–1,65 (Sh, 8 H), 2,44 (t , $J = 7$, 4 H); Signale der aromatischen Protonen wie bei der Dicarbonsäure V111.

$\text{C}_{33}\text{H}_{32}$ Ber. C 92,47 H 7,53% Gef. C 92,30 H 7,58%

Das (+)-2,2'-*Dibutyl-9,9'-spirobifluoren* erhält man auf analoge Weise aus dem (+)-Bis-tosylat X als farbloses Öl. $[\alpha]_{589}^{20} = +30,2^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +37,6^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +78,4^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = +106,4^\circ$, $[\alpha]_{365}^{20} = +184^\circ$ ($c = 2,30$ in CHCl_3).

$\text{C}_{33}\text{H}_{32}$ Ber. C 92,47 H 7,53% Gef. C 92,21 H 7,66%

2,2'-*Diacetyl-7,7'-dibutyl-9,9'-spirobifluoren* (XXVII). Eine Lösung von 1,03 g Kohlenwasserstoff XXVI in 30 ml abs. Schwefelkohlenstoff wurde zu einer stark gerührten, siedenden Suspens-

sion von 510 mg Acetanhydrid und 1,92 g feingepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid in 40 ml abs. Schwefelkohlenstoff getropft. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluss dampfte man das Gemisch im Vakuum ab und versetzte den Rückstand mit 50 g Eis. Nach üblicher Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung des Rohproduktes an 50 g Kieselgel mit Benzol-Essigester (20:1) als Elutionsmittel (50 ml pro Fraktion) erhielt man in den Fraktionen 4–7 985 mg (79%) Diketon XXVII als farbloses Öl. IR. (in CHCl_3): ν_{max} 1675 (s), 820 (c) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 0,80 (*t*, *J* = 6, 6 H), 1,0–1,6 (*Sh*, 8 H), 2,43 (*t*, *J* = 7, 4 H), 2,42 (*s*, 6 H), 6,55 (*s*, 2 H), 7,24 (*d*, *J* = 8, *d*, *J* = 1,5, 2 H), 7,30 (*s*, 2 H), 7,81 (*d*, *J* = 8, 2 H), 7,86 (*d*, *J* = 8, 2 H), 8,01 (*d*, *J* = 8, *d*, *J* = 1,5, 2 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} (log ϵ) 329 (4,58), 305 (4,62), 295 (4,55, sh), 247 (4,32, sh), 232 (4,63), 215 (4,64) nm.

$\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{O}_2$ Ber. C 86,68 H 7,08% Gef. C 86,53 H 7,10%

Das (+)-2,2'-Diacetyl-7,7'-dibutyl-9,9'-spirobifluoren erhielt man auf analoge Weise aus dem (+)-Kohlenwasserstoff als farbloses Öl. $[\alpha]_{589}^{20} = +27,7^\circ$, $[\alpha]_{516}^{20} = +38,2^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +131,5^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = +231^\circ$ ($c = 2,93$ in CHCl_3).

$\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{O}_2$ Ber. C 86,68 H 7,08% Gef. C 86,49 H 7,32%

2,2'-Diethyl-7,7'-dibutyl-9,9'-spirobifluoren (XXVIII). Ausgehend von 106 mg Diketon XXVII erhielt man, wie bei der Verbindung XXI beschrieben, 60 mg (61%) chromatographisch reinen Kohlenwasserstoff XXVIII als farbloses Öl. IR. (in CHCl_3): ν_{max} 822 (s) cm^{-1} . NMR. (in CDCl_3): δ 0,79 (*t*, *J* = 6,5, 6 H), 1,06 (*t*, *J* = 7,5, 6 H), 0,9–1,6 (*Sh*, 8 H), 2,42 (*t*, *J* = 7,5, 4 H), 2,46 (*q*, *J* = 7,5, 4 H), 6,52 (*s*, 4 H), 7,06–7,24 (*Sh*, 4 H), 7,67 (*d*, *J* = 8, 4 H). UV. (Feinsprit): λ_{max} (log ϵ) 314,5 (4,31), 307 (4,06, sh), 302,5 (4,19), 290 (4,32, sh), 280 (4,52), 269,5 (4,53), 257,5 (4,45, sh), 223 (4,77), 215 (4,78) nm.

$\text{C}_{37}\text{H}_{40}$ Ber. C 91,68 H 8,32% Gef. C 91,53 H 8,28%

Das (-)-2,2'-Diethyl-7,7'-dibutyl-9,9'-spirobifluoren wurde auf die gleiche Art aus dem (+)-Diketon hergestellt. $[\alpha]_{546}^{20} = -1,4^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = -2,9^\circ$, $[\alpha]_{405}^{20} = -5,1^\circ$ ($c = 0,685$ in CHCl_3).

Die Spektren und pK_{MCS}^* -Werte wurden in unserer Abteilung für Instrumentalanalyse (Leitung Prof. W. SIMON) gemessen. Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. PRELOG, Proc. Koninkl. Nederl. Akademie van Wetenschappen, Scr. B 71, 108 (1968).
- [2] V. PRELOG & R. S. CAHN, Chemistry in Britain 4, 382 (1968).
- [3] R. S. CAHN, SIR CHRISTOPHER INGOLD & V. PRELOG, Angew. Chem. 78, 413 (1966), Intern. Ed. 5, 385 (1966).
- [4] K. MISLOW, «Introduction to Stereochemistry», Benjamin, New York-Amsterdam 1965.
- [5] K. MISLOW, M. A. W. GLASS, H. B. HOPPS, E. SIMON & G. H. WAHL, JR., J. Amer. chem. Soc. 86, 1710 (1964).
- [6] K. ADACHI, K. NAEMURA & M. NAKAZAKI, Tetrahedron Letters 1967, 5467.
- [7] G. FARGES & A. S. DREIDING, Helv. 49, 552 (1966).
- [8] D. J. CRAM & H. STEINBERG, J. Amer. chem. Soc. 76, 2753 (1954); D. J. CRAM & B. L. VAN DUUREN, J. Amer. chem. Soc. 77, 3576 (1955); E. T. McBEE, G. W. CALUNDANN & T. HODGINS, J. org. Chemistry 31, 4260 (1966).
- [9] R. G. CLARKSON & M. GOMBERG, J. Amer. chem. Soc. 52, 2881 (1930).
- [10] J. H. WEISBURGER, E. K. WEISBURGER & F. E. RAY, J. Amer. chem. Soc. 72, 4253 (1950).
- [11] R. HUISGEN & W. RAPP, Chem. Ber. 85, 826 (1956).
- [12] W. J. GOTTSSTEIN & L. C. CHENEY, J. org. Chemistry 30, 2072 (1965).
- [13] E. H. WHITE, J. Amer. chem. Soc. 77, 6008, 6011, 6014 (1955).