

Optisch aktive aromatische Spirane, 18. Mitt. [1]: Darstellung von optisch aktiven 4,4'-disubstituierten 2,2'-Spirobi-s-hydrindacenen

M. Melmer, H. Neudeck*, K. Schlögl† und A. Werner

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

Optically Active Aromatic Spiranes, XVIII [1]: Syntheses of Optically Active 4,4'-Disubstituted 2,2'-Spirobi-s-hydrindacenes

Summary. All optically active title compounds were obtained from the 4,4'-diacetyl-spiro compound **2**; (+)- and (−)-**2** were accessible by chromatography on triacetyl cellulose in ethanol. The enantiomeric purities were established from chromatographic data. The chirality (−)-(2R) was deduced for all new compounds on the basis of the CD spectra of (−)-**2** and (−)-2,2'-spirobi-(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[*f*]indane). From the molar rotations of these 4,4'-disubstituted 2,2'-spirobiindanes (empirical) ligand parameters λ were determined (using the so-called “shortened approach”). Generally, the values of λ in these compounds are higher than those of the analogous tetrahydrobenzoindane derivatives.

Keywords. Spirobi-s-hydrindacene; Chromatographic resolution; Chirality function; Ligand parameters.

Einleitung

Die von *Ruch* und *Schönhöfer* [2] ursprünglich für Allene entwickelte Theorie zur Berechnung optischer Drehungen und vor allem zur Vorhersage der Absolutkonfiguration wurde als “verkürzter” Polynomansatz [Gl. 2] auf entsprechend substituierte 2,2'-Spirobiindane angewendet [3] (X : molarer Drehwert; $\lambda(l_i)$: Ligandenparameter; ε : +1 oder −1).

$$X(l_1, l_2, l_3, l_4) = X^3(l_1, l_2, l_3, l_4) + X^5(l_1, l_2, l_3, l_4) \quad 1$$

$$X^3(l_1, l_2, l_3, l_4) \approx \varepsilon [\lambda(l_1) - \lambda(l_2)] \cdot [\lambda(l_3) - \lambda(l_4)] \quad 2$$

Diese Vorgangsweise lässt sich mit dem starren Molekülgerüst und dem zu Allenen analogen geometrischen Aufbau solcher Spiroverbindungen rechtfertigen. In der Theorie von *Ruch* und *Schönhöfer* werden Chiralitätsfunktionen, die der mathematische Ausdruck für Chiralitätsbetrachtungen sind, erstellt. Für verschiedene funktionelle Gruppen wurde aus der optischen Drehung der Parameterwert für

† Herrn Prof. Dr. F. Sauter mit besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet

diese Liganden ermittelt. Die geeigneten Derivate hiefür sind Verbindungen mit paarweise gleichen Liganden; die mathematische Gleichung zur Berechnung dieser Parameter ist dann besonders einfach.

Bei 5,5'-disubstituierten Spirobiindanen konnte eine besonders gute Übereinstimmung zwischen berechneten X - und gefundenen $[M]_D$ -Werten festgestellt werden [3a, c]. Bei einigen tri- und tetrasubstituierten Spiroverbindungen (vor allem Acetyl neben Methyl und besonders neben Ethyl) traten größere Diskrepanzen auf [3c, d]. Diese werden vor allem durch sterische Beeinflussung durch die Nachbargruppen hervorgerufen (Verhinderung einer optimalen geometrische Einstellung der Carbonylgruppe zum aromatischen Ring).

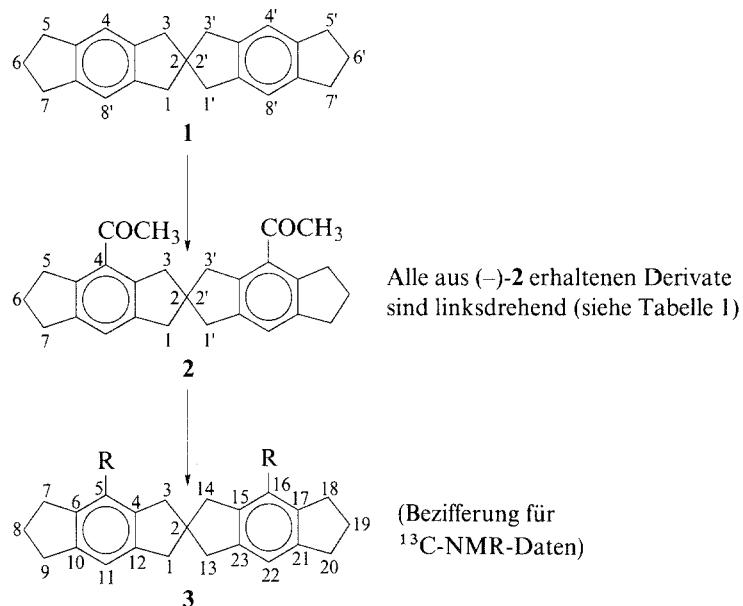
Bei den 5,5'-disubstituierten bis 5,6,5',6'-tetrasubstituierten Spiroverbindungen sind die für die Chiralität (und somit die Chiralitätsfunktion) maßgebenden Liganden verhältnismäßig weit vom Chiralitätszentrum – dem Spiro-C-Atom – entfernt, wodurch eine langgestreckte tetraedrische Anordnung des Grundskeletts im Vergleich zu einer zentrochiralen Verbindung (mit einem asymmetrischen C-Atom) gegeben ist. Um eine Annäherung an diese Geometrie zu erreichen, müßten die Substituenten näher an das gemeinsame C-Atom gebracht werden, d.h. vorerst in Position 4 bzw. 4'. Die Parameterwerte für Substituenten in dieser Stellung sollten sich nicht nur aufgrund dieser Tatsache, sondern auch durch das jetzt verstärkte Auftreten des bislang im verkürzten Polynomansatz vernachlässigten X^5 -Terms erhöhen, da diese Komponente die typischen Merkmale der optischen Drehung von Verbindungen mit einem regulären tetraedrischen Molekülerüst (z.B. Methanderivate) repräsentiert. Durch Vermessung eines Isomerentripels [3c] konnte nachgewiesen werden, daß dieser Term bei den genannten Verbindungen zur Gesamtdrehung zu ca. 25% beiträgt.

Bei den sechsringannelierten Spiroverbindungen [4] mit den Substituenten in 4 bzw. 4'-Position konnte diese Vorhersage verifiziert werden. Im allgemeinen erhöhte sich der Parameterwert λ für einen Liganden beim näheren Heranrücken an das chirale Zentrum verglichen mit dem aus 5,5'-substituierten Spirobiindan ermittelten Wert. Dies gilt vor allem für annähernd rotationssymmetrische Liganden wie CN, CH₃, CH₂OH und auch C₂H₅. Bei Liganden, die CO-Komponenten enthalten, wie Acetyl und Formyl, lag allerdings der ermittelte Drehwert niedriger im Vergleich zu Verbindungen, bei denen dieser Ligand keine sterische Beeinflussung erfährt. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da gezeigt werden konnte [5], daß eine Ethyl- oder Methylgruppe einen benachbarten Acetylgruppen um ca. 30° aus der Ringebene dreht. Bei den ringannelierten Verbindungen wirkt sich aber noch zusätzlich der Spirofünfring auf den Substituenten aus. Diese zusätzliche sterische Beeinflussung sollte zu einen noch größeren Torsionswinkel Φ im Vergleich zu *o*-ethyl- oder *o*-methylsubstituierten Carbonylverbindungen führen. Um den sterischen Einfluß etwas zu vermindern, wurde der Sechsring durch den sterisch weniger anspruchsvollen Fünfring ersetzt. Als Folge müßten sich die λ -Werte der einzelnen Liganden, vor allem aber die der CO-hältigen, verglichen mit den entsprechenden Sechsringderivaten erhöhen.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung von 4,4'-disubstituierten chiralen 2,2'-Spirobi-*s*-hydrindacenen

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Diacetylverbindung **2** [6] wurde 2,2'-Spirobi-*s*-hydrindacen (**1**) [6], welches durch katalytische Hydrierung von 2,2'-Spirobi-*s*-hydrindacen-1,1'-dion [6] erhalten wurde, verwendet. Wie sich bei Vorversuchen herausstellte, lässt sich die Diacetylverbindung **2** an Cellulosetriacetat leicht in die beiden Enantiomere auftrennen, wogegen der Dimethylester **5** trotz mehrfachen Umlaufs keine Aufspaltung zeigte. Die beiden auf diese Weise erhaltenen Enantiomere (+)-**2** und (-)-**2** wurden getrennt weiter derivatisiert. Die Diethylverbindung **3** wurde durch katalytische Hydrierung von **2** mit Pd/C in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Andererseits wurde **2** mit SeO_2 über das intermediäre Glyoxal in die Dicarbonsäure **4** (Ausb. 95%) umgewandelt, aus der durch Reaktion mit Diazomethan der Methylester **5** dargestellt wurde. Letzterer wurde mit LiAlH_4 in 87% Ausbeute (nach Kristallisation) zum Dialkohol **7**



	R	Darstellung aus
3	C_2H_5	2
4	CO_2H	2
5	CO_2CH_3	4
6	$\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	2
7	CH_2OH	5
8	CH_3	7
9	CHO	7
10	CN	9
11	$\text{CH}=\text{CH}_2$	6
12	$\text{CH}=\text{NOH}$	9
13	$\text{CH}=\text{NN}(\text{CH}_3)_2$	9
14	$\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	9
15	$\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	14
16	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	15

Tabelle 1. Drehwerte und Parameterwerte λ der optisch aktiven 4,4'-disubstituierten-2,2'-Spirobi-s-hydrindacene (wenn nicht anders angegeben in Aceton)

	<i>c</i>		α^{20}	$[\alpha]^{20}$	[<i>M</i>]	λ
2 COCH ₃	2.05	a)	-0.431	-21.02	80.82	8.99
		b)	0.454	22.15	85.17	
		c)	0.529	25.80	99.20	
		d)	1.072	52.29	201.06	
		e)	-			
3 C ₂ H ₅	2.96	a)	-0.206	-6.96	24.82	4.98
		b)	0.213	7.20	25.68	
		c)	0.242	8.18	29.17	
		d)	0.408	13.78	49.14	
		e)	0.622	21.01	74.92	
5 CO ₂ CH ₃	2.03	a)	-0.542	-26.70	111.21	10.55
		b)	0.565	27.83	115.91	
		c)	0.656	32.32	134.61	
		d)	1.255	61.82	257.48	
		e)	2.370	116.75	486.26	
6 CH(OH)CH ₃	2.7	a)	0.373	13.81	53.67	7.33
		b)	0.389	14.41	56.00	
		c)	0.445	16.48	64.04	
		d)	0.774	28.67	111.41	
		e)	1.245	46.11	179.18	
7 CH ₂ OH	2.17	a)	-0.225	-10.37	37.38	6.11
		b)	0.235	10.83	39.04	
		c)	0.268	12.35	44.52	
		d)	0.476	21.94	79.09	
		e)	0.804	37.05	133.57	
8 CH ₃	0.4	a)	-0.015	-3.75	12.32	3.51
		b)	0.017	4.25	13.96	
		c)	0.019	4.75	15.60	
		d)	0.038	9.50	31.21	
		e)	0.061	15.25	50.10	
(in CHCl ₃)	1.14	a)	-0.035	-3.07	10.08	3.17
		b)	0.037	3.25	10.68	
		c)	0.040	3.51	11.53	
		d)	0.054	4.74	15.57	
		e)	0.062	5.44	17.87	
9 CHO	0.63	a)	-0.133	-21.11	75.26	8.68
		b)	0.140	22.22	79.21	
		c)	0.166	26.35	93.94	
		d)	0.359	59.98	213.83	
		e)	-			
(in CHCl ₃)	1.35	a)	-0.332	-24.59	87.66	9.36
		b)	0.352	26.07	92.94	
		c)	0.424	31.41	111.98	

Tabelle 1. (Fortsetzung)

	<i>c</i>		α^{20}	$[\alpha]^{20}$	[<i>M</i>]	λ
10 CN (in CHCl_3)	0.54	d)	1.055	78.15	278.60	
		e)	—			
		a)	-0.175	-32.41	113.60	10.66
		b)	0.184	34.07	119.38	
		c)	0.211	39.07	136.90	
	1.32	d)	0.391	72.41	253.72	
		e)	0.711	131.67	461.37	
		a)	-0.495	-37.50	131.44	11.46
		b)	0.519	39.32	137.82	
		c)	0.595	45.08	158.00	
11 $\text{CH}=\text{CH}_2$ (in CHCl_3)	0.905	d)	1.117	84.62	296.59	
		e)	2.036	154.24	540.61	
		a)	0.276	30.50	107.51	10.37
		b)	0.291	32.15	113.33	
		c)	0.346	38.23	134.76	
12 $\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$	1.165	d)	0.727	80.33	283.17	
		e)	1.571	173.59	611.90	
		a)	-0.805	-69.10	267.07	16.34
		b)	0.847	72.70	280.99	
		c)	0.996	85.49	330.42	
13 $\text{CH}=\text{NN}(\text{CH}_3)_2$	0.54	d)	2.076	178.20	688.74	
		e)	4.505	386.70	1494.60	
		a)	-0.943	-174.63	769.42	27.74
		b)	1.003	185.74	818.37	
		c)	1.218	225.56	993.82	
15 $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ (in CHCl_3)	0.525	d)	3.180	588.89	2594.65	
		e)	—			
		a)	-0.822	-156.57	733.69	27.09
		b)	0.871	165.90	777.41	
		c)	1.042	198.48	930.08	
	1.585	d)	2.457	468.00	2193.05	
		e)	—			
		a)	-2.301	-145.17	680.27	26.08
		b)	2.435	153.63	719.91	
		c)	2.927	184.67	865.36	
16 $(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	2.14	d)	7.115	448.90	2103.55	
		e)	—			
		a)	-0.327	-15.28	72.21	8.50
		b)	0.342	15.98	75.52	
		c)	0.388	18.13	85.68	
		d)	0.671	31.36	148.21	
		e)	—			

a) 589 nm; b) 578 nm; c) 546 nm; d) 436 nm; e) 365 nm

reduziert. Aus diesem wurde zum einen die Dimethylspiroverbindung **8** durch katalytische Hydrierung in nahezu quantitativer, zum anderen der Dicarbaldehyd **9** durch Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (*PCC*) in 81% Ausbeute dargestellt. Aus letzterem ließ sich durch Umsetzung mit Hydroxylamin bzw. mit N,N-Dimethylhydrazin das Dioxim **12** (Ausb. 89%) bzw. das Dimethylhydrazone **13** (Ausb. 85%) darstellen. Die Acrylsäure **14** wurde ebenfalls aus dem Aldehyd **9** mit Malonsäure nach *Knoevenagel-Doebner* in 88% Ausbeute erhalten. **14** wurde anschließend durch Reaktion mit Diazomethan quantitativ in den Methylester **15** umgewandelt. Dieser wurde katalytisch zum Propansäuremethylester **16** hydriert. Das Dinitril **10** wurde ebenfalls aus dem Carbaldehyd **9** durch Wasserabspaltung mit Dicyclohexylcarbodiimid aus dem intermediär gebildeten Dioxim in 83% Ausbeute synthetisiert. Die Divinylverbindung **11** wurde durch Dehydratisierung der Hydroxyethylverbindung **6**, welche durch LiAlH₄-Reduktion der Acetylverbindung **2** in 98% Ausbeute dargestellt wurde, mit *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol erhalten (Ausb. 80%). Alle aus (–)-**2** erhaltenen Folgeprodukte waren linksdrehend, rechtsdrehend dagegen jene, die aus (+)-**2** hergestellt wurden (siehe Tabelle 1).

Beim Vergleich der ermittelten Parameterwerte mit denen der analogen Sechsringverbindungen [4] zeigte sich, daß diese generell höher sind als letztere. Dies gilt auch für die Acetyl- und Formylverbindungen, was eine Bestätigung für den geringeren sterischen Einfluß des Fünfrings liefert.

Die Festlegung der (absoluten) Chiralität aller im Formelschema gezeigten, untereinander konfigurativ korrelierten 4,4'-disubstituierten 2,2'-Spirobi-*s*-hydrindacene **2–16** (siehe auch Tabelle 1) basiert auf dem Vergleich der CD-Spektren des Diacetyl derivats (–)-**2** mit dem strukturell sehr ähnlichem Diacetyl derivat von 2,2'-Spirobi-(5,6,7,8-tetrahydro[*f*]indan) [4]. Die Chiralität (–)-(2*R*) dieses Sechsringderivats wurde durch Korrelation mit (+)-(2*R*)-5,5'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan [7] bestimmt. Damit kommt (–)-**2** und allen daraus abgeleiteten linksdrehenden Verbindungen **3–16** (vorbehaltlich einer eindeutigen Bestimmung durch anomale Röntgenbeugung) die Chiralität (2*R*)^{*} zu.

Experimentelles

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung. ¹H-NMR: Bruker WM-250 (250 MHz) bzw. Bruker AM 400 WB (400 MHz), CDCl₃, TMS als interner Standard (wenn nicht anders angegeben). Für die Zuordnung der einzelnen Protonen siehe Formelschema (entspricht nicht unbedingt der offiziellen Nomenklatur). ¹³C-NMR: Bruker AM 400 WB (100 MHz) CDCl₃, 303 K, JMOD; Zuordnung: siehe Formelschema. MS: Varian MAT-CH7. Elementaranalysen: Perkin Elmer 2400. Säulenchromatographie: bei 2.4 bar (30 ml/min) an Kieselgel 60 (Merck) bzw. Merck Lichroprep; Korngröße 40–63 bzw. 25–40 µm. Präp. Schichtchromatographie: Kieselgel HF₂₅₄ (Merck), 0.75 mm. Dünnschichtchromatographie: DC-Folien Kieselgel 60F₂₅₄ (Merck).

Die verwendete Anlage zur präparativen Racematspaltung besteht aus einer thermostatisierten Glassäule (63 × 600 mm), gefüllt mit 1100 g Cellulosetriacetat mikrokristallin (Merck), Korngröße 15–25 µm. Als Laufmittel wurde 96% iges Ethanol bei 40 °C verwendet. Als Pumpe wird eine Taumelkolbenpumpe (Fluid Metering Inc.) mit sehr kleinem Totvolumen bei einem Fluß von 6 ml · min^{–1} eingesetzt. Mittels zweier Dreiwegventile kann die Anlage zyklisch betrieben werden.

* Zur Anwendung des Chiralitätssymbols (2*R*) auf 2,2'-Spirobiindane vergl. Lit. [3a, 7]

Dabei wird das Eluat über die Pumpe wieder in die Säule eingespeist. Die Detektion erfolgte mittels Refraktometer (Perkin Elmer 141, 10 cm-Küvette) und UV-Detektor (ISCO UA-5, 340 nm). Bei ausreichender optischer Reinheit, gemessen durch Doppeldetektion (opt. Drehung/UV), siehe Lit. [18]) wurden nach Beendigung des cyclischen Betriebes die Fraktionen eluiert. Dabei wurde das rechtsdrehende Isomere zuerst eluiert. Optische Rotation: Perkin Elmer 141 und 241 (1 dm-Küvette bei 20 °C).

4,4'-Diacetyl-2,2'-spirobi-s-hydrindacen (2; C₂₇H₂₈O₂, 384.5)

Die nach Lit. [6] dargestellte Diacetylverbindung wurde durch Chromatographie an Triacetylcellulose in die beiden Enantiomere aufgetrennt. Dabei wurde je 1 g in 100 ml Ethanol gelöst und nach dem zweiten Durchlauf durch die Säule eluiert.

Trennfaktor: $\alpha = 1.68$, $k'_1 = 0.46$, $k'_2 = 0.75$; die Auflösung R_s betrug nach dem zweiten Durchlauf 1.5. Für höheren Durchsatz wurden Fraktionen geringerer optischer Reinheit eluiert und die angereicherten Enantiomeren separat nach einem weiteren Durchlauf über CTA mit 100% ee erhalten. Schmp. 122–124 °C (aus CH₃OH), Schmp. (Rac.) 160–163 °C [6a]. ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.08$ (quint; $J = 7.38$ Hz, 6-H), 2.48 (s; CH₃), 2.87 (t; $J = 7.38$ Hz, 7-H), 2.91 (s; 1-H), 3.02 (t; $J = 6.89$ Hz, 5-H), 3.07 (s; 3-H), 7.15 (s; 8-H) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 384 [M] (42.5), 369 [M–CH₃] (4.6), 366 [M–H₂O] (6.9), 351 [M–CH₃–H₂O] (4.8), 341 (9.7), 187 (69.6), 186 (24.3), 143 (29.1), 128 (24.6), 43 [CH₃CO] (100).

(–)-4,4'-Diethyl-2,2'-spirobi-s-hydrindacen (3; C₂₇H₃₂, 356.6)

150 mg (–)-2 wurden in 20 ml Dioxan/2-PrOH = 3/1 suspendiert und nach Zusatz von 50 mg Pd/C (10%ig) 18 h bei ca. 60 PSI in der Parr-Apparatur geschüttelt. Ausb. nahezu quantitativ, Schmp 66–69 °C (aus CH₃OH), Schmp. (Rac.) 132–135 °C [6a]. ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 1.11$ (t; $J = 7.4$ Hz, CH₃), 2.10 (quint; $J = 7.4$ Hz, 6-H), 2.56 (q; $J = 7.4$ Hz, ArCH₂), 2.88 (t; $J = 7.4$ Hz, 5-H), 2.91 (t; $J = 7.4$ Hz, 7-H), 2.93 (s; 3-H), 2.99 (s; 1-H), 6.96 (s; 8-H) ppm; ¹³C-NMR: $\delta = 13.85$ (q, CH₃), 24.22 (t, CH₂), 25.38 (t, C-8, C-19), 30.63 (t, C-7, C-18), 32.98 (t, C-9, C-20), 44.22 (t, C-3, C-14), 45.94 (t, C-1, C-13), 52.15 (s, C-2), 118.27 (d, C-11, C-22), 136.11 (s, C-5, C-16), 139.21 (s, C-6, C-17), 140.21 (s, C-10, C-23), 141.74 (s, C-4, C-15), 142.69 (s, C-12, C-23) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 356 [M] (45.3), 327 [M–C₂H₅] (5.4), 298 [M–2C₂H₅] (3.0), 197 (100), 173 (29.6), 167 (8.0), 165 (8.6), 157 (17.9), 143 (12.2), 128 (15.5), 115 (11.8), 91 (7.3).

(–)-2,2'-Spirobi-s-hydrindacen-4,4'-dicarbonsäure (4; C₂₅H₂₄O₄, 388.5)

1.155 g (3 mmol) der Diacetylverbindung (–)-2 wurden in 20 ml Dioxan gelöst und mit 0.9 g (7.5 mmol) frisch sublimiertem SeO₂ versetzt. Nach Zugabe von 5 Tropfen H₂O wurde 30 min bei 60 °C gerührt und anschließend 14 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde von ausgefallenem Se durch Filtration in der Hitze gereinigt und das Filtrat mit 30 ml CH₃OH versetzt. Unter Eiskühlung und Rühren wurden 8 ml H₂O₂ (30%ig) zugefügt. Der hierbei ausfallende Niederschlag wurde durch Zugabe von 18 ml 10%iger NaOH wieder in Lösung gebracht. Nach 1 h unter Eiskühlung wurde die Lösung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Dicarbonsäure wurde bei ca. 50 °C durch Ansäuern mit HCl ausgefällt, durch Filtration isoliert und über CaCl₂ getrocknet. Ausb. 1.108 g (95%), Schmp. > 310 °C, Schmp. (Rac.) > 300 °C [6a].

(–)-4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-spirobi-s-hydrindacen (5; C₂₇H₂₈O₄, 416.5)

Die Carbonsäure 4 (1.113 g, 2.87 mmol) wurde in 10 ml CH₃OH aufgeschlämmt und mit etherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. Nach Waschen mit 10%iger NaOH- und ges.

NaCl-Lösung wurde über $MgSO_4$ getrocknet. Sdp. $\sim 230^\circ C/0.001$ torr (Kugelrohr), Schmp. 141–143 $^\circ C$ (aus CH_3OH), Schmp. (Rac.) 148–150 $^\circ C$ [6a], Ausb. 994 mg (83.3%). 1H -NMR (400 MHz): $\delta = 2.05$ (quint; $J = 7.4$ Hz, 6-H), 2.86 (t; $J = 7.4$ Hz, 7-H), 2.91 (s; 1-H), 3.15 (t; $J = 7.4$ Hz, 5-H), 3.20 (s; 3-H), 3.83 (s; OCH_3), 7.18 (s; 8-H) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 416 [M] (14.1), 384 [M– CH_3OH] (100), 356 [M– CH_3OH –CO] (32.4), 324 [356– CH_3OH] (12.8), 298 (10.4), 171 (11.2), 143 (44.2), 141 (19.5), 128 (18.7), 115 (10.4).

(+)-4,4'-Di-(1-hydroxyethyl)-2,2'-spirobi-s-hydridacen (**6**; $C_{27}H_{32}O_2$, 388.6)

Zu einer Suspension von 40 mg (1.04 mmol) $LiAlH_4$ in 20 ml THF wurden 200 mg (0.52 mmol) der Acetylverbindung (+)-**2**, gelöst in 10 ml THF , getropft. Nach 3-stündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde durch Zugabe von H_2O hydrolysiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen, wobei das $Mg(OH)_2$ durch Behandeln mit ges. NH_4Cl -Lösung in Lösung gebracht wurde. Nach Neutralwaschen mit ges. $NaCl$ -Lösung und Trocknen über Na_2SO_4 wurde über Kieselgelplatten (Laufmittel: Benzol/EtOH = 20/1) chromatographiert, da laut DC geringe Dehydratisierung aufgetreten war. Ausb. 198 mg (98%), Schmp. 98–101 $^\circ C$ (aus *PE*), Schmp (Rac.) 175–180 $^\circ C$ [6a]. 1H -NMR (400 MHz): $\delta = 1.43$ (dd; $J = 6.9/2.9$ Hz, CH_3), 1.70 (s breit; OH), 2.06 (quint; $J = 6.9$ Hz, 6-H), 2.83 (t; $J = 7.4$ Hz, 7-H), 2.88 und 2.91 (jeweils s; 2H, 1-H), 2.95 (t; $J = 7.4$ Hz, 5-H), 3.01, 3.07 (AB; $J = 17.23$ Hz, 2H, 3-H), 5.06 (m; CH), 6.99 (s; 8-H) ppm; ^{13}C -NMR: $\delta = 22.27$, 22.34, 22.38 (q, CH_3), 25.60 (t, C-8, C-19), 31.36 (t, C-7, C-18), 32.44 (t, C-9, C-20), 44.52, 44.59, 44.83, 44.90 (t, C-3, C-14), 45.09, 45.13, 45.25, 45.37 (t, C-1, C-13), 52.51 (s, C-2), 68.57 (d, CH), 119.86, 119.90 (d, C-11, C-22), 136.76 (s, C-5, C-16), 137.88 (s, C-6, C-17), 138.90 (s, C-10, C-23), 142.64 (s, C-4, C-15), 143.57 (s, C-12, C-23) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 388 [M] (5.3), 370 [M– H_2O] (19.4), 352 [M– $2H_2O$] (27.0), 337 (8.7), 323 (10.9), 195 (35.2), 169 (18.2), 155 (21.8), 141 (19.7), 129 (22.2), 128 (21.3), 115 (20.3), 91 (16.8), 44 (100).

(-)-4,4'-Dihydroxymethyl-2,2'-spirobi-s-hydridacen (**7**; $C_{25}H_{28}O_2$, 360.5)

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von Verbindung **6**, wobei 994 mg (2.39 mmol) des Diesters **5** mit 500 mg (13.2 mmol) $LiAlH_4$ in 30 ml THF reduziert wurden. Allerdings wurde nach der Hydrolyse das $Mg(OH)_2$ mit 20%iger H_2SO_4 gelöst. Schmp. 144–147 $^\circ C$ (aus Benzol), Schmp. (Rac.) 182–184 $^\circ C$ [6a], Ausb. nach Kristallisation 750 mg (87.1%). 1H -NMR (400 MHz): $\delta = 2.09$ (quint; $J = 7.4$ Hz, 6-H), 2.88 (t; $J = 7.4$ Hz, 7-H), 2.93 (t; $J = 7.4$ Hz, 5-H), 2.94 (s; 1-H), 2.97, 3.02 (AB; $J = 15.75$ Hz, 3-H), 4.58 (s, $ArCH_2$), 7.03 (s; 8-H) ppm; ^{13}C -NMR: $\delta = 25.47$ (t, C-8, C-19), 30.66 (t, C-7, C-18), 32.76 (t, C-9, C-20), 43.88 (t, C-3, C-14), 45.67 (t, C-1, C-13), 52.53 (s, C-2), 61.14 (t, CH_2), 120.62 (d, C-11, C-22), 131.75 (s, C-5, C-16), 140.11 (s, C-6, C-17), 141.25 (s, C-10, C-23), 142.06 (s, C-4, C-15), 143.24 (s, C-12, C-23) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 360 [M] (36.7), 342 [M– H_2O] (100), 324 [M– $2H_2O$] (60.5), 309 (32.2), 296 (12.4), 199 (34.8), 183 (15.9), 181 (14.3), 162 (29.6), 157 (26.3), 145 (35.3), 143 (33.3), 142 (21.6), 141 (25.8), 131 (30.9), 129 (33.1), 128 (35.4), 115 (21.4), 91 (18.4).

(-)-4,4'-Dimethyl-2,2'-spirobi-s-hydridacen (**8**; $C_{25}H_{28}$, 328.5)

Die Dimethylverbindung **8** wurde aus dem primären Alkohol **7** durch katalytische Hydrierung mit Pd/C (5%ig) in Dioxan/Isopropanol bei einem Druck von ca. 60 PSI in der Parr-Apparatur dargestellt. Ausb. nahezu quantitativ, Schmp. 135–139 $^\circ C$ (aus Benzol/PE), 143–146 $^\circ C$ (Rac.) [6a]. 1H -NMR (400 MHz): $\delta = 2.07$ (quint; $J = 7.4$ Hz, 6-H), 2.13 (s, CH_3), 2.81 (t; $J = 7.4$ Hz, 5-H), 2.88 (s; 3-H), 2.89 (t; $J = 7.4$ Hz, 7-H), 2.96 (s; 1-H), 6.94 (s; 8-H) ppm; ^{13}C -NMR: $\delta = 16.04$ (q, CH_3), 25.24 (t, C-8, C-19), 31.15 (t, C-7, C-18), 33.03 (t, C-9, C-20), 44.75 (t, C-3, C-14), 46.30 (t, C-1, C-13), 51.88 (s, C-2), 117.91 (d, C-11, C-22), 129.80 (s, C-5, C-16), 139.86 (s, C-10, C-21), 140.97 (s, C-6, C-17), 141.36 (s, C-12, C-23), 142.33 (s, C-4, C-15) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 328 [M] (42.5), 313 [M– CH_3] (2.2), 183 (100), 159 (44.9), 158 (37.6), 143 (24.1), 128 (22.9), 115 (12.8), 91 (9.9).

(-)-2,2'-Spirobi-s-hydrindacen-4,4'-dicarbaldehyd (**9**; C₂₅H₂₄O₂, 356.5)

Zu 628 mg (1.74 mmol) des Diols **7**, gelöst in 20 ml CH₂Cl₂, wurden unter Röhren und in Argonatmosphäre 900 mg (4.2 mmol) *PCC* zugesetzt. Nach 2 h wurde vom Rückstand dekantiert und einige Male mit CH₂Cl₂ nachgewaschen. Die Lösung wurde auf 10 ml konzentriert und durch Chromatographie über eine Al₂O₃-Säule von Verunreinigungen befreit (Laufmittel CH₂Cl₂). Ausb. 504 mg (81%), Schmp. 174–176 °C. ¹H-NMR (250 MHz): δ = 2.15 (quint; *J* = 7.6 Hz, 6-H, 6'-H), 2.89 (t; *J* = 7.6 Hz, 7-H, 7'-H), 2.94 (s; 1-H, 1'-H), 3.25 (t; *J* = 7.6 Hz, 5-H, 5'-H), 3.32 (s; 3-H, 3'-H), 7.29 (s; 8-H, 8'-H), 10.34 (s; CHO) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 356 [M] (9.7), 338 [M–H₂O] (3.3), 279 (10.1), 167 (33.4), 149 (63.4), 125 (45.6), 111 (66.0), 97 (85.7).

(-)-4,4'-Dicyano-2,2'-spirobi-s-hydrindacen (**10**; C₂₅H₂₂N₂, 350.4)

Eine Lösung von 106 mg (0.3 mmol) (–)-**9** in 1.5 ml Pyridin wurde mit 68 mg (1 mmol) NH₂OH·HCl und 0.3 ml H₂O versetzt und eine Stunde unter Rückfluß und Röhren erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde CuSO₄ (~50 mg) zugefügt, bis das Reaktionsgemisch einen Farbumschlag nach olivgrün zeigt. Nach weiterer Zugabe von 150 mg (1.5 mmol) Triethylamin und 210 mg (1 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml CH₂Cl₂ wurde 10 h gerührt. Nach Zusatz von Ameisensäure (~0.3 ml) wurde filtriert. Das Filtrat wurde mit CH₂Cl₂ verdünnt und mit verd. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Eine Vorreinigung erfolgte durch Kugelrohrdestillation (Sdp. ~200 °C/0.001 torr). Durch Chromatographie auf präparativen Kieselgelplatten (Laufmittel: Benzol/EtOH = 60/1) wurde das Nitril in Reinform erhalten. Ausb. 87 mg (83%), Schmp. 206–210 °C. ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.14 (quint; *J* = 7.4 Hz, 6-H), 2.90 (t; *J* = 7.4 Hz, 7-H), 2.95 (s; 1-H), 3.03 (t; *J* = 7.4 Hz, 5-H), 3.08 (s; 3-H), 7.22 (s; 8-H) ppm; ¹³C-NMR: δ = 25.16 (t, C-8, C-19), 32.12 (t, C-7, C-18), 32.70 (t, C-9, C-20), 44.45 (t, C-3, C-14), 45.27 (t, C-1, C-13), 53.03 (s, C-2), 105.29 (s, C-5, C-16), 117.10 (s, CN), 125.22 (d, C-11, C-22), 141.86 (s, C-10, C-21), 143.94 (s, C-6, C-17), 144.41 (s, C-12, C-23), 146.38 (s, C-4, C-15) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 350 [M] (100), 349 (21.4), 335 (11.3), 334 (6.0), 194 (3.2), 169 (7.9).

(+)-4,4'-Divinyl-2,2'-spirobi-s-hydrindacen (**11**; C₂₇H₂₈, 352.5)

130 mg (0.36 mmol) des sekundären Diols (+)-**6** wurden mit ca. 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 30 ml Benzol am Wasserabscheider 3 h erhitzt. Nach Kühlung wurde mit 20 ml Ether verdünnt, zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand durch Digerieren mit Ether gereinigt. Ausb. 94 mg (80%), Schmp. 169–172 °C, Schmp. (Rac.) 175–180 °C [6a]. ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.08 (quint; *J* = 7.4 Hz, 6-H), 2.88 (t; *J* = 7.4 Hz, 7-H), 2.94 (s und t; *J* = 7.4 Hz, 1- und 5-H), 3.02 (s; 3-H), 5.36 und 5.46 (jeweils dd; *J* = 11.82/1.47 und 17.72/1.47 Hz, =CH₂), 6.75 (dd; *J* = 17.72/11.81 Hz, ArCH=), 6.98 (s; 8-H) ppm; ¹³C-NMR: δ = 25.51 (t, C-8, C-19), 32.35 (t, C-7, C-18), 32.71 (t, C-9, C-20), 45.68 (t, C-3, C-14), 45.80 (t, C-1, C-13), 52.28 (s, C-2), 117.47 (t, =CH₂), 119.83 (d, C-11, C-22), 130.40 (s, C-5, C-16), 134.51 (d, CH=), 139.00 (s, C-6, C-17), 140.19 (s, C-10, C-21), 142.06 (s, C-4, C-15), 143.11 (s, C-12, C-23) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 352 [M] (97.1), 337 (17.1), 323 (22.7), 195 (100), 183 (11.3), 171 (21.4), 170 (17.8), 169 (24.7), 167 (18.0), 165 (27.5), 155 (35.1), 153 (25.4), 152 (24.3), 142 (21.4), 141 (34.5), 128 (24.6), 115 (21.7), 91 (10.0).

(-)-2,2'-Spirobi-s-hydrindacen-4,4'-dicarbaldehyddioxim (**12**; C₂₅H₂₆N₂O₂, 386.5)

57 mg (0.16 mmol) (–)-**9** wurden in 7 ml EtOH unter Röhren aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 304 mg (4.4 mmol) NH₂OH·HCl und 420 mg (9.2 mmol) NaAc·H₂O in 5 ml H₂O versetzt. Es wurde unter Röhren erhitzt. Bereits nach 2 h fiel kristalliner Niederschlag aus; trotzdem wurde die Reaktion noch weitere 10 h fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 ml Wasser verdünnt, der Niederschlag abfiltriert und aus MeOH kristallisiert. Schmp. 206–209 °C, Ausb. 55 mg (89%). ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.08 (quint; *J* = 7.4 Hz, 6-H), 2.87 (t; *J* = 7.4 Hz, 7-H), 2.91 (s; 1-H), 2.99 (t;

$J = 7.4$ Hz, 5-H), 3.07 (s; 3-H), 7.07 (s; 8-H), ~ 7.55 (s, sehr breit; NOH), 8.30 (s; CH=) ppm; ^{13}C -NMR: $\delta = 25.34$ (t, C-8, C-19), 32.39 (t, C-7, C-18), 32.53 (t, C-9, C-20), 45.54 (t, C-1, C-13), 45.76 (t, C-3, C-14), 52.28 (s, C-2), 122.09 (d, C-11, C-22), 123.89 (s, C-5, C-16), 140.24 (s, C-10, C-21), 141.61 (s, C-6, C-17), 142.33 (s, C-12, C-23), 143.50 (s, C-4, C-15), 149.77 (d, CH=) ppm; MS (70 eV): $m/z = 386$ [M] (8.1), 369 [M-OH] (42.6), 351 [M-OH-H₂O] (23.5), 350 [M-2H₂O] (33.0), 335 (10.3), 194 (28.1), 170 (100), 169 (76.8), 154 (28.9), 143 (12.5), 140 (10.0), 129 (14.7), 128 (19.7), 127 (17.2), 115 (134.4).

($-$)-2,2'-*Spirobi-s-hydridacen-4,4'-biscarbaldehyd-N,N'-dimethylhydrazon* (**13**; C₂₉H₃₆N₄, 440.6)

100 mg (0.28 mmol) ($-$)-**9** wurden in 10 ml abs. Benzol gelöst und mit 37 mg (0.62 mmol) N,N'-Dimethylhydrazin versetzt. Nach 14-stündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand über präparative Kieselgelplatten gereinigt (Laufmittel: Benzol/EtOH = 30/1). Ausb. 105 mg (85%), Schmp. 147–150 °C (MeOH/Benzol). ^1H -NMR (250 MHz): $\delta = 2.08$ (quint; $J = 8$ Hz, 6-H, 6'-H), 2.87 (t; $J = 8$ Hz, 7-H, 7'-H), 2.91 (s; N(CH₃)₂), 2.94 (s; 1-H, 1'-H), 3.08 (t; $J = 8$ Hz, 5-H, 5'-H), 3.11 (s; 3-H, 3'-H), 6.97 (s; 8-H, 8'-H), 7.36 (s; CH=) ppm.

($-$)-2,2'-*Spirobi-s-hydridacen-4,4'-diprop-2-ensäure* (**14**; C₂₉H₂₈O₄, 440.5)

180 mg (0.5 mmol) des Aldehyds **9** wurden in 10 ml trockenem Pyridin mit 156 mg (1.5 mmol) Malonsäure und zwei Tropfen Piperidin versetzt und 40 h unter Rühren bei 80 °C gehalten. Nach erfolgter Hydrolyse (Eiswasser/HCl) wurde der Niederschlag aus CH₃OH kristallisiert. Ausb. 195 mg (87.5%), Schmp. > 310 °C.

($-$)-3-(2,2'-*Spirobi-s-hydridacen*)-4,4'-*diprop-2-ensäuremethylester* (**15**; C₃₁H₃₂O₄, 468.6)

Die Darstellung erfolgte durch Zugabe von etherischer Diazomethanlösung zu einer gerührten Aufschämmung der Acrylsäure **14** in CH₃OH bis zur bleibenden Gelbfärbung. Nach Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum wurde aus CH₃OH/Benzol kristallisiert. Schmp. 182–185 °C, Ausb. 90%. ^1H -NMR (400 MHz): $\delta = 2.11$ (quint; $J = 7.38$ Hz, 6-H), 2.89 (t; $J = 7.38$ Hz, 7-H), 2.95 (s; 1-H), 3.00 (t; $J = 7.38$ Hz, 5-H), 3.05 (s; 3-H), 3.77 (s; OCH₃), 6.20 (d; $J = 16.24$ Hz, =CHCO₂), 7.09 (s; 8-H), 7.80 (d; $J = 16.24$ Hz, ArCH=) ppm; ^{13}C -NMR: $\delta = 25.38$ (t, C-8, C-19), 32.61 (t, C-9, C-20), 32.64 (t, C-7, C-18), 45.38 (t, C-1, C-13), 45.72 (t, C-3, C-14), 51.60 (q, CH₃), 52.52 (s, C-2), 120.47 (d, C-11, C-22), 122.31 (d, =CHCO₂), 127.46 (s, C-5, C-16), 140.85 (s, C-10, C-21), 142.28 (s, C-6, C-17), 142.40 (s, C-12, C-23), 142.46 (d, ArCH=), 143.75 (s, C-4, C-15), 167.71 (s, CO) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 468 [M] (15.8), 436 [M-CH₃OH] (58.3), 404 [M-2CH₃OH] (8.8), 253 (19.3), 221 (17.1), 197 (100), 181 (12.4), 169 (33.3), 165 (13.3), 153 (15.4).

($-$)-3-2,2'-*Spirobi-s-hydridacen-4,4'-dipropansäuredimethylester* (**16**; C₃₁H₃₆O₄, 472.6)

Eine Suspension des Zimtsäureesters **15** in Dioxan/2-Propanol (2/1) wurde nach Zusatz von 10 Gew. % Pd/C (10%ig) 8 h in der Parr-Apparatur bei geringem H₂-Überdruck geschüttelt. Nach Filtration vom Katalysator wurden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus PE/Benzol kristallisiert. Ausb. nahezu quantitativ, Schmp. 188–192 °C. ^1H -NMR (250 MHz): $\delta = 2.08$ (quint; $J = 8$ Hz, 6-H, 6'H), 2.48 (m; CH₂CO₂), 2.86 (t; $J = 8$ Hz, 5-H, 5'-H, 7-H, 7'-H), ~ 2.86 (m; ArCH₂), 2.92 (s; 3-H, 3'-H), 2.96 (s; 1-H, 1'-H), 3.66 (s; OCH₃), 6.97 (s; 8-H, 8'-H) ppm.

Dank

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Frau *S. Felsing*, für die Aufnahme der Massenspektren Herrn *J. Plangger* und Herrn *P. Unteregger*. Besonderer Dank für das Layout gilt Frau *U. Haslinger*.

Literatur

- [1] 17. Mitt: Neudeck H (1989) *Monatsh Chem* **120**: 623
- [2] Ruch E, Schönhofer A (1970) *Theor Chim Acta* **19**: 225
- [3] a) Neudeck H, Schlägl K (1977) *Chem Ber* **110**: 2624
b) Neudeck H, Schlägl K (1979) *Monatsh Chem* **110**: 541
c) Neudeck H, Richter B, Schlägl K (1981) *Monatsh Chem* **110**: 801
d) Neudeck H, Schlägl K (1981) *Monatsh Chem* **112**: 801
- [4] Neudeck H, Schlägl K, Tscheplak H (1985) *Monatsh Chem* **116**: 789
- [5] a) Haslinger E, Neudeck H, Robien W (1981) *Monatsh Chem* **112**: 405
b) Hofer O, Neudeck H (1987) *Monatsh Chem* **118**: 1163
- [6] a) Neudeck H (1988) *Monatsh Chem* **119**: 625
b) Neudeck H (1987) *Monatsh Chem* **118**: 627
- [7] Meyer A, Neudeck H, Schlägl K (1977) *Chem Ber* **110**: 1403
- [8] Werner A (1989) *Kontakte* (Darmstadt) 50

Received April 11, 1995. Accepted April 18, 1995