

Optisch aktive aromatische Spirane, 19. Mitt. [1]. Ermittlung von optimalen λ -Werten bei tri- bis polysubstituierten 2,2'-Spirobiindanen

H. K. Neudeck[#]

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

Optically Active Aromatic Spiranes XIX [1]: Calculation of Optimal λ -Values of three- to polysubstituted 2,2'-Spirobiindanes

Summary. Nearly all ligand parameters λ which were empirically determined from disubstituted 2,2'-spiobiindanes proved to be inaccurate for the calculation of the optical rotations of the title compounds by means of the so-called "shortened approach", especially in the case of *o*-alkylsubstituted carbonyl derivatives. The modified parameters λ were now determined either by comparison of a series of similar substituted spirocompounds or – for the carbonyl derivatives – from the torsional angles calculated from their ^{13}C NMR data.

Keywords. Spirobiindanes; Torsional angles of aromatic CO-compounds; ^{13}C NMR; Chirality function; Ligand parameters.

Einleitung

Die von *Ruch* und *Schönhöfer* [2] entwickelte Theorie zur Berechnung von Drehwerten optisch aktiver Verbindungen

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

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

wurde als „verkürzter Polynomansatz“ zur Berechnung von Ligandenparametern an entsprechend substituierten 2,2'-Spirobiindanen [3] verwendet. Diese bevorzugt aus symmetrisch substituierten Spirobiindanen ermittelten Werte wurden verwendet, um jene Drehwerte zu berechnen, die eine Kombination eben dieser Liganden aufweisen. Bei disubstituierten Derivaten zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten [3, 5]. Bei tri- und vor allem tetrasubstituierten Spiroverbindungen [4] traten jedoch z.T. erhebliche Diskrepanzen auf. Diese lassen sich auf das verstärkte Auftreten des bislang vernachlässigten X^5 -Terms, der mit 25% [5] zur Gesamtdrehung beiträgt, aber auch

[#] Herrn Prof. Dr. K. Schlögl anlässlich seiner Emeritierung gewidmet

auf sterische Einflüsse von Nachbargruppen zurückführen. Letztere wirken sich besonders auf CO-hältige Verbindungen aus, da sie die koplanare Einstellung der Carbonylgruppe zur Ringebene des Aromaten – also die Konformation, die den optimalen Parameterbeitrag erwarten läßt – verhindern. Dieser Torsionswinkel (ca. 30°), übereinstimmend mit dem durch Lanthanidenverschiebungsexperimente [6] bestimmten, konnte bisher durch ^{13}C -NMR-Messungen an zwei alkylierten Acetylverbindungen ermittelt werden [7].

In der vorliegenden Arbeit werden ^{13}C -NMR-Messungen an diversen Acetyl-, Methoxycarbonyl- und Formyl-derivaten zur Bestimmung dieser Torsionswinkel herangezogen, um aus diesem die „wahren“, also sterisch unbeeinflussten λ -Werte zu berechnen. Diese müßten auch für die erwähnten Gruppen in Position 4 im Vergleich zur Position 5 (hier eine längergestreckte tetraedrische Anordnung des Grundskeletts im Vergleich mit einer zentrochiralen Verbindung mit asymmetrischem C-Atom) deutlich höher liegen, was bei rotationssymmetrischen Liganden [8, 1] auch der Fall ist. In Nachbarschaft zu einer Methyl- und vor allem Ethylgruppe zeigen aber auch andere Liganden in mehr oder minder großem Ausmaß Diskrepanzen zwischen gemessenen und den nach dem „verkürzten Polynomansatz“ berechneten Drehwerten.

Ergebnisse und Diskussion

Die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum ist von der Konjugation mit dem π -Elektronensystems des Aromaten abhängig. Durch sterische Beeinflussung von Nachbargruppen wird die Carbonylgruppe je nach Größe dieser Liganden aus der Ringebene gedreht, was eine Verschiebung des Carbonylsignals zu tieferem Feld bedingt (die chemischen Verschiebungen diverser CO-Gruppen sind in Tabelle 1 aufgelistet). Aus der Verschiebungsdifferenz zwischen unbeeinflusster und sterisch beeinflusster Carbonyllage läßt sich nach Gleichung 1 [9] der Torsionswinkel Φ bestimmen.

$$\cos^2 \Phi = \frac{20 - \Delta}{20} \quad 3$$

Δ stellt die Differenz der chemischen Verschiebung des CO-Signals der *o*-substituierten bzw. di-*o*-substituierten und der unsubstituierten Verbindung, plus einem Korrekturfaktor von 1.0 für mono- bzw. 2.0 ppm für die disubstituierten Verbindungen, dar.

Die diversen Torsionswinkel für die Carbonylgruppe (und auch für Methoxycarbonyl) sind in Tabelle 2 enthalten. Dabei ist auffällig, daß die Ethyl- und Methylgruppen einen ungefähr gleichen Beitrag hinsichtlich der Torsion beisteuern, wie aus den Verbindungen **1d**, **h** und **g** ersichtlich ist. Steht dagegen der Ligand näher am chiralen Zentrum, also in Position 4, addiert sich zusätzlich die Beeinflussung durch den Spirofünfring. Die größte Verdrehung mit 49.3° liegt bei Verbindung **4** vor, bei der zumindest ein Benzolring vollständig substituiert ist. Reduziert man diesen Einfluß durch Anellierung mit einem 6-Ring (Verbindungen **2b** und **d**), so liegt der Torsionswinkel bei ca. 45°. Der Einfluß dieses Rings ist ungefähr vergleichbar jener einer benachbarten Ethylgruppe (in Position 5), die durch eine weitere Ethylgruppe in Position 6 konformativ gerichtet ist (siehe Verbindung **1n**).

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (δ_{CO} (ppm) in CDCl_3) von CO bei substituierten 2,2'-Spirobiindanen

Verbindung	$\text{CO}(\text{CH}_3)$	$\text{CO}(\text{OCH}_3)$	$\text{CO}(\text{H})$
1a	198.04	—	—
1b	198.10	—	192.15
1c	—	167.32	—
1d	201.53 ^a	167.36	—
1e	198.18	?	—
1f	—	167.33	191.95 ^b
1g	202.09 ^b	—	—
1h	201.77 ^a	168.42 ^b	—
1i	—	168.39 ^b	—
1j	—	168.25 ^a	—
1k	—	—	192.35 ^a
1l	—	168.32 ^b	192.47 ^a
1n	207.05 ^c	—	—
1o	—	—	193.43 ^c
1p	—	167.94 ^a 168.07 ^b	—
2b	207.02	—	—
2c	—	169.56	—
2d	207.04	169.55	—
2e	—	—	193.06
3b	203.10	—	—
3c	—	168.37	—
3d	—	—	192.16
4	207.55	—	—
5b	—	167.53	193.07

^a Neben CH_3 ; ^b neben C_2H_5 ; ^c neben $2 \times \text{C}_2\text{H}_5$

Bei Substitution mit dem sterisch doch weniger anspruchsvollen Fünfring (Verbindung **3b**) verringert sich dieser Torsionswinkel auf 36° .

Vergleicht man die einzelnen λ -Werte [3], die nach der modifizierten Gleichung von *Ruch* und *Schönhöfer* für die einzelnen Liganden am Spirobiindangerüst (also aus sterisch unbeeinflussten Verbindungen; siehe Verbindungen **5** in Formelschema 2) ermittelt wurden, so ist auffällig, daß Substituenten, die zur Konjugation mit einem Ringsystem befähigt sind, hohe λ -Werte besitzen, wogegen ein- und zweiatomige Substituenten, wie C_2H_5 , CH_3 und auch CH_2OH , die diese Konjugationsmöglichkeit nicht besitzen, λ -Werte zwischen 3,4 und 4,4 aufweisen [5]. Bei aufgehobener Konjugation (also $\Phi = 90^\circ$) der Carbonylgruppe mit den aromatischen π -Elektronensystem sollte demnach nur die Kohlenstoffkette, einen Beitrag zur optischen Drehung liefern. Somit läßt sich der λ -Wert einer „gestörten“ Carbonylgruppe aus 2 Parametern berechnen.

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}}(\Phi) = A \cos^2 \Phi + B$$

Tabelle 2. Mittlerer Torsionswinkel (Φ) von sterisch beeinflussten Acetylgruppen (2a) und Methoxycarbonylgruppen (2b) in substituierten Spirobiindanen (siehe Schema 1)

2a: Verbindung	$\Delta(\text{ppm})^a$	$\Delta_{\text{corr}}(\text{ppm})$	$\cos^2 \Phi$	$\Phi(^{\circ})$
1d	3.46	4.46	0.777	28.2
1h	3.70	4.70	0.765	29.0
1g	4.02	5.02	0.749	30.1
3b	5.03	7.03	0.649	36.4
2b	8.95	10.05	0.498	45.1
2d	8.97	10.07	0.497	45.2
1n	8.98	10.08	0.496	45.2
4	9.48	11.48	0.426	49.3

^a Bezogen auf $\delta(\text{COCH}_3/\text{unsubst.}) = 198.07 \text{ ppm}$

2b: Verbindung	$\Delta(\text{ppm})^b$	$\Delta_{\text{corr}}(\text{ppm})$	$\cos^2 \Phi$	$\Phi(^{\circ})$
1j	0.92	1.92	0.904	18
1p	0.61	1.61	0.920	16.5
	0.74	1.74	0.913	17.2
1h	1.09	2.09	0.896	18.9
1i	1.06	2.06	0.897	18.7
1l	0.99	1.99	0.901	18.4
2c	2.23	4.23	0.789	27.4
2d	2.22	4.22	0.789	27.4
3c	1.04	3.04	0.848	22.9

^b Bezogen auf $\delta(\text{CO}_2\text{CH}_3/\text{unsubst.}) = 167.33 \text{ ppm}$

- a) für die Annahme, daß nur die Methylgruppe bei aufgehobener Konjugation einen Beitrag liefert, erhält man für $A = 6.14$ und $B = 3.38$. Somit berechnet sich für $\lambda_{\text{COCH}_3}(\Phi)$ ein Wert von 8.11 bei benachbarter CH_3 -Gruppe und von 7.98 bei Ethyl in *o*-Position.
- b) Für die Annahme, daß das gesamte Kohlenstoffgerüst die Chiralität bedingt, also für $A = 5.13$ und $B = 4.39$, folgt für $\lambda_{\text{COCH}_3}(\Phi) = 8.35$ neben CH_3 und 8.23 neben C_2H_5 .

Der tatsächliche Beitrag dürfte aber zwischen diesen beiden Grenzwerten B liegen, unter der Voraussetzung, daß die Acetylgruppe nicht ihrerseits den Nachbarsubstituenten sterisch beeinflusst.

In Tabelle 3 werden die mit diesen modifizierten λ_{COCH_3} -Werten berechneten molaren Drehwerte mit den experimentell gefundenen verglichen. Für Acetyl neben Methyl ergibt der Wert aus b) beste Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten, wogegen bei Derivaten, bei denen die Ethyl- der Acetylgruppe benachbart ist, der Wert nach a) bessere Übereinstimmung mit den ermittelten Drehwerten aufweist. Allerdings liegt auch hier der z -Wert um 15, was auf eine konformative Beeinflussung der Ethylgruppe durch den Carbonylsubstituenten

Tabelle 3. Berechnung der Drehwerte diverser Acetylverbindungen unter Verwendung der aus ^{13}C -NMR-Daten ermittelten Acetylparameter

R_1/R_2	R_3	R_4	$\Phi(^{\circ})$	$[M]_{\text{gef}}$	$[M]_{\text{ber(a)}}$	z^a	$[M]_{\text{ber(b)}}$	z
COCH ₃ /CH ₃	COCH ₃	CH ₃	28.6	24.66	22.37	9.3	24.70	0.2
	CO ₂ H			43.25	41.06	5.1	43.14	0.3
COCH ₃ /C ₂ H ₅	COCH ₃	C ₂ H ₅	30.1	9.37	12.89	35.2	14.75	53.8
	C ₂ H ₅			14.01	15.76	12.5	16.86	20.3
	CH ₃			11.57	12.13	4.8	12.98	12.2
	CO ₂ CH ₃			27.87	33.03	18.5	35.33	26.8
	CO ₂ H			28.09	31.16	10.9	33.33	18.7
	CHO			32.16	35.58	10.6	38.05	18.3
	CN			28.07	33.53	19.5	35.87	27.8
	CH ₂ OH			12.82	15.33	19.6	16.40	27.9
	CH(OCH ₂) ₂			18.13	23.30	28.5	24.92	37.5

^a z bezeichnet in dieser und den folgenden Tabellen den relativen Fehler bei großen ($[M] > 10$) und den absoluten bei kleinen Meßwerten; siehe auch Lit. [5]

schließen läßt, demzufolge der λ -Wert für Ethyl nicht mehr 4.38 wie bei der sterisch unbeeinflussten Ethylverbindung betragen dürfte.

Aus diesem Grunde scheint es sinnvoll, zur Voraussage optischer Drehungen am Spirobiindangerüst die benachbarten Gruppen als eine Einheit zu betrachten und die molaren Drehungen nach dem verkürzten Polynomansatz zu ermitteln (siehe Tabelle 6). In dieser Tabelle wurden die λ_{R_1/R_2} -Werte – also der Gesamtbeitrag zweier benachbarter Gruppen zur optischen Drehung – wenn möglich aus symmetrisch substituierten Verbindungen ermittelt und unter Verwendung dieser Werte die molare Drehung ähnlich substituierten Derivate berechnet. Besonders für die Acetyl- und die Methoxycarbonylgruppe neben Ethyl als auch neben Methyl konnte auf diese Weise sehr gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Drehwerten erzielt werden.

Bei einer Substitution Ethyl neben Methyl ergeben sich bei Einsetzen der herkömmlichen (also sterisch unbeeinflussten) λ -Werte Diskrepanzen der z -Werte zwischen 20 und 50. Betrachtet man diese Gruppierung als Einheit, so schwanken die z -Werte nur zwischen 1 und 15. Somit kann man als Beitrag für die Ethylgruppierung neben Methyl einen λ -Wert von von ca. 5.2 annehmen. Sollte sich die Acetylgruppe hinsichtlich ihres konformativen Einflusses ähnlich wie eine Methylgruppe verhalten, so könnte man bei Berechnung von Verbindungen, bei denen die Acetyl- in *o*-Position zu einer Ethylgruppe steht, eben diesen Parameterwert verwenden. In Tabelle 4 sind die Substanzen aufgelistet, bei denen dieser modifizierte λ -C₂H₅-Wert und der aus ^{13}C -NMR-Messungen ermittelte Acetylwert verwendet wurde. Vergleicht man diese berechneten Werte mit den gefundenen, so findet man bei Verwendung des Acetylparameters a) bereits eine gute Übereinstimmung, aber noch eine weit bessere bei Einsetzen des b)-Parameters.

Nimmt man an, daß für die Torsionswinkel der Methoxycarbonylgruppe dieselbe Gleichung gilt wie für die Acetylgruppe, so lassen sich erstere ebenfalls aus den chemischen Verschiebungen der CO-Gruppe ermitteln.

Tabelle 4. Berechnung molarer Drehwerte von *o*-ethylsubstituierten Acetylverbindungen unter Verwendung von modifizierten Ethyl- und Acetylparametern

R ₃	R ₄	[M] _{gef}	[M] _{ber(a)}	z	[M] _{ber(b)}	z
COCH ₃	C ₂ H ₅	9.37	7.73	16.4	9.18	2.0
C ₂ H ₅		14.01	12.20	12.9	13.30	5.1
CH ₃		11.57	9.40	18.8	10.24	11.5
CO ₂ CH ₃		27.87	25.58	8.2	27.87	0
CO ₂ H		28.09	24.13	14.1	26.30	6.4
CHO		32.16	27.55	14.3	30.03	6.6
CN		28.07	25.97	7.5	28.30	0.8
CH ₂ OH		12.82	11.87	7.4	12.94	0.9
CH(OCH ₂) ₂		18.13	18.04	0.5	19.66	8.4

Tabelle 5. Gemessene und berechnete optische Drehwerte für substituierte Spirobiindane unter Verwendung korrigierter $\lambda(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ -Werte

R ₁ = CO ₂ CH ₃ ; R ₂ = C ₂ H ₅				
R ₃	R ₄	[M] _{gef}	[M] _{ber/korr}	z
CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	19.23	18.84	2.0
CHO		45.14	43.01	4.7
CH(OCH ₂) ₂		28.77	28.04	2.5
CN		40.76	40.54	0.5
CO ₂ CH ₃		40.45	39.93	1.3
CH ₂ OH		18.83	18.53	1.6
CH ₃		15.38	14.67	4.6
CH=NN(CH ₃) ₂		94.88	94.92	0.05
R ₁ = CO ₂ CH ₃ ; R ₂ = CH ₃				
R ₃	R ₄	[M] _{gef}	[M] _{ber/korr}	z
CO ₂ CH ₃	CH ₃	41.18	29.16	29.2
CO ₂ CH ₃		53.61	49.68	7.3
COCH ₃		42.8	51.41	20.1
C ₂ H ₅		19.54	23.71	21.3

Bei aufgehobener Konjugation mit dem aromatischen System sollte nur die Methoxygruppe ($\lambda = 4.4$) einen Beitrag zur Chiralität liefern. Mit dieser Randbedingung kann der Parameterwert λ für CO₂CH₃ wie folgt beschrieben werden:

$$\lambda_{\text{CO}_2\text{CH}_3}(\Phi) = 4.8 \cos^2 \Phi + 4.4$$

Für Ethyl neben Methoxycarbonyl läßt sich ein mittlerer Beitrag von 8.73, für Methyl benachbart Methoxycarbonyl ein solcher von 8.78 ermitteln. Verwendet man diese Werte zur Berechnung von trisubstituierten Spirobiindanen (Tabelle 5), so

Tabelle 6. Gefundene und berechnete molare Drehwerte von tri- und tetrasubstituierten 2,2'-Spirobiindanen (Darstellung: siehe Lit. [4a, 4b, 5])

R_1/R_2	R_3	R_4	$[M]_{\text{gef}}$	$[M]_{\text{ber}}$	z	λ_{R_1}	λ_{R_1/R_2} [R3/R4]	$[M]_{\text{ber}}$	Δ	z
COCH ₃ /C ₂ H ₅	COCH ₃	C ₂ H ₅	9.37	26.32	180.9	7.45	3.06	—	—	—
	C ₂ H ₅		14.01	22.52	60.7	7.58		13.43	0.58	4.1
	CH ₃		11.57	17.34	49.5	7.81		10.34	1.23	10.6
	CO ₂ CH ₃		27.87	47.20	69.2	7.42		28.15	−0.28	1.0
	CO ₂ H		28.09	44.53	58.5	7.64		26.56	1.53	5.4
COCH ₃ /CH ₃	CHO		32.16	50.84	57.9	7.64		30.32	1.84	5.7
	CN		28.07	47.91	70.5	7.40		28.58	−0.51	1.8
	CH ₂ OH		12.82	21.91	71.1	7.39		13.07	−0.25	2.0
	CH(OCH ₂) ₂		18.13	33.29	83.9	7.18		19.86	−1.73	9.5
	COCH ₃	CH ₃	24.66 ^a	37.70	52.9	8.35	4.97	—	—	—
CO ₂ CH ₃ /C ₂ H ₅	CO ₂ CH ₃		46.48	56.50	21.5	8.43		45.72	0.76	1.6
	CO ₂ H		43.25	53.30	23.1	8.37		43.14	0.11	0.3
	CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	19.23	23.14	20.33	8.78	4.39	—	—	—
	COCH ₃	CH ₃	19.58	29.53	50.82	7.58	[4.97]	21.82 ^b	2.24	11.4
	CHO		45.14	47.67	5.7	8.95		43.50	1.64	3.6
CH(OCH ₂) ₂	CH(OCH ₂) ₂		28.77	31.22	8.4	8.82		28.49	0.28	1.0
	CN		40.76	44.93	10.1	8.75		41.00	−0.24	0.1
	CO ₂ CH ₃		40.45	44.25	9.3	8.79		40.39	0.06	0.1
	CH ₂ OH		18.83	20.54	9.2	8.80		18.74	0.09	0.5
	CH ₃		15.38	16.26	5.6	8.94		14.84	0.54	3.5
CH=NN(CH ₃) ₂	CH=NN(CH ₃) ₂		94.88	105.19 ^c	10.87	8.73		96.00	−1.12	1.2
	CH ₃	CHO	23.00	31.41	36.6	7.91		22.91	0.09	0.4
	CH ₃	C ₂ H ₅	5.92	4.86	10.6	10.25		32.13	−9.13	39.7
	CH ₃	CH=CH ₂	54.40	38.19	16.21	11.24		7.59	−1.67	16.7
	CH ₃	CO ₂ CH ₃	36.72 (CHCl ₃)	27.99	7.2	8.88		57.42	−3.02	5.6
CH ₃	CH ₃		26.11					28.17	−2.06	16.2
	CH ₃							25.59	0.52	2.0

(fortgesetzt)

Tabelle 6. (fortgesetzt)

R_1/R_2	R_3	R_4	$[M]_{\text{gef}}$	$[M]_{\text{ber}}$	z	λ_{R_1}	λ_{R_1/R_2} [R3/R4]	$[M]_{\text{ber}}$	Δ	z
$\text{CO}_2\text{CH}_3/\text{CH}_3$	CO_2CH_3	CH_3	41.18 ^d	33.87	17.7	9.80	6.42	—	—	—
	CO_2CH_3		53.61	53.54	0.1	9.21	{5.83}	59.06	-5.45	10.2
	COCH_3		42.8	55.41	29.5	7.88		61.12	-18.32	42.8
	C_2H_5		19.54	25.55	31.0	7.83		28.18	-8.64	44.2
$\text{C}_2\text{H}_5/\text{CH}_3$	C_2H_5	CH_3^e	2.98 ^e	1.02	19.6	5.11	1.73	—	—	—
	CO_2CH_3		16.02	9.29	42.0	5.12		15.92	0.1	0.6
	CHO		20.04	10.01	50.0	5.40		17.14	2.9	14.5
	CN		16.96	9.43	44.4	5.20		16.16	0.8	4.7
CHO/CH_3	$\text{CH}=\text{NN}(\text{CH}_3)_2$		42.56	22.09	48.1	5.33		37.84	4.7	11.1
	CH_2OH		7.89	4.31	35.8	5.23		7.39	0.5	5.0
	CH_3		5.53	3.41	21.2	5.02		5.85	-0.32	3.2
	CHO	CH_3	53.57	42.64	2.04	10.7	7.32	—	—	—
$\text{CHO}/\text{C}_2\text{H}_5$	COCH_3		48.4	62.17	28.4	8.46	{5.08}	69.67	-21.27	43.9
	CO_2CH_3		49.3	60.08	21.9	8.74	{5.36}	67.34	-18.04	33.6
	CO_2CH_3		47.2	50.78	7.6	9.52	5.13	—	—	—
	CHO		54.8	54.70	0.2	9.92		50.84	-3.96	7.2
CN/CH_3	CN		41.9	51.56	23.1	8.88		47.91	-6.01	14.3
	CN	CH_3	42.07	35.52	15.6	9.87	6.49	—	—	—
	CO_2CH_3		40.94	54.83	34.1	7.83		58.79	-17.89	43.7
	COCH_3		41.63	47.12	13.2	8.76		43.21	-1.58	3.8
$\text{CN}/\text{C}_2\text{H}_5$	CO_2CH_3		41.76	45.54	9.1	8.93	4.54	—	—	—
	CHO		46.11	49.05	6.4	9.04		44.99	1.12	2.4
	CN		46.25	46.23	0.04	9.34		42.40	3.85	8.3
	CH_3		15.52	16.73	7.8	8.98		15.34	0.17	1.1
$\text{CH}_2=\text{CH}/\text{C}_2\text{H}_5$	CO_2CH_3		98.39	63.76	35.2	15.08	10.69	—	—	—
	COCH_3		96.82	65.97	31.9	14.56		101.77	-4.95	5.1
	CN		65.87	64.73	1.7	11.44		99.84	-33.97	51.6

CH ₂ =CH/CH ₃	CH ₂ =CH	CH ₃	171.23	63.04	63.2	16.46	13.08	—	—	—
CH=NN(CH ₃) ₂ /CH ₃	CH=NN(CH ₃) ₂	CH ₃	636.7	341.88	46.3	28.61	25.23	—	—	—
	CO ₂ CH ₃		178.4	160.91	9.8	22.77		232.1	—53.7	30.1
	CHO	CH ₃	195.02 ^f	120.74	38.1	33.2	[7.32]	184.68	10.34	5.3
CH=NN(CH ₃) ₂ /C ₂ H ₅	CO ₂ CH ₃		205.6	160.82	21.8	26.74	22.35	—	—	—
	CH=NN(CH ₃) ₂		504.3	382.29	24.2	27.45		488.79	15.5	3.1
	CH(OCH ₂) ₂		145.3	113.44	21.9	26.78		145.05	0.25	0.2
	CH ₂ OH		79.8	74.64	6.5	23.08		95.43	—15.6	19.6
	CH ₃		69.8	59.08	15.4	24.03		75.54	—5.7	8.2
CH=CHCO ₂ CH ₃ /CH ₃	CH=CHCO ₂ CH ₃	CH ₃	782.5	376.75	51.9	31.35	27.97	—	—	—
CH=CHCO ₂ CH ₃ /C ₂ H ₅	CH ₃		91.10	62.19	31.7	31.34	26.95	—	—	—
(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃ /CH ₃	(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	CH ₃	13.88	5.43	60.9	7.1	3.73	—	—	—
(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃ /C ₂ H ₅	CH ₃		6.97	4.46	19.9	6.45	2.06	—	—	—
CH(OH)CH ₃ /C ₂ H ₅	CO ₂ CH ₃		7.36	5.43	19.3	5.19	0.8	—	—	—
	COCH ₃		7.36	5.62	17.4	5.16		7.33	0.03	0.3
	CH ₂ OH		3.22	2.52	7.0	5.14		3.42	—0.2	2.0
	CHO		8.01	5.85	21.6	5.20		7.93	0.08	0.8
	CH=NN(CH ₃) ₂		18.85	12.90	31.6	5.25		17.50	1.35	7.2
CH ₂ OH/C ₂ H ₅	CH ₂ OH		1.90	0.51	13.9	4.83	0.5	—	—	—
	CO ₂ CH ₃		6.7	1.10	56.0	5.11		4.6	2.1	21
	CH ₃		0.9	0.41	4.9	0.41		1.7	—0.8	8

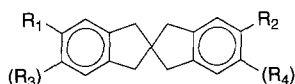
^a Drehung $[\alpha]_{585}^{20} = 7.1$ (Lit. 4b), korrigiert auf 7.42 (da die nicht ganz optisch reine Verbindung vermessen wurde); ^b berechnet aus $\lambda(\text{CO}_2\text{CH}_3/\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \lambda(\text{COCH}_3/\text{CH}_3)$; ^c ermittelt aus 2,2'-Spirobiindan-5,5'-di(carbaldehyd-N,N-dimethylhydrazon); Darstellung (allgemeine Methode) siehe Lit. [4a]; Schmp. 137–140 °C (aus CH₃OH); $[\alpha]_{589}^{20} = 132.7$, $[M]_{\text{D}}^{20} = 478.4$, $\lambda = 21.87$; ^d in Lit. [4b] wurde $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 11.7$ angegeben; tatsächlich: 11.3; ^e $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0.5$ wurde für $c = 3.88$ berechnet; tatsächlich $c = 3.88/2$; ^f $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 56.3^\circ$ für Verbindung 4Z in Lit. [4b], da Berechnung der Konzentration falsch; ^c tatsächlich 2 mal c

erhält man vor allem für die ethylsubstituierten Verbindungen eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Drehwerten.

Die Diskrepanzen zwischen gemessenen und berechneten Werten bei tetra-substituierten Verbindungen (Tabelle 6) sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß hier der bei der Berechnung nicht berücksichtigte X^5 -Term stärker in Erscheinung tritt.

In manchen Fällen konnte zur Ermittlung der Drehwerte die Substanz nicht in hinreichender Konzentration in Aceton gelöst werden, sodaß CHCl_3 als Lösungsmittel verwendet werden mußte. Wie zu erwarten, änderten sich die Drehwerte bei Wechsel des Lösungsmittels. Diese sind für etliche disubstituierte 2,2'-Spirobiindane in Tabelle 7 aufgelistet. Aus den molaren Drehungen wurden nach dem „verkürzten Polynomansatz“ die Parameterwerte $\lambda(\text{CHCl}_3)$ für einzelne Liganden berechnet (siehe Tabelle 8). Zwecks Überprüfung wurden diese mit zwei disubstituierten Spiroverbindungen verglichen. Hierbei wurde beste Übereinstimmung zwischen ermittelten und berechneten Werten gefunden, wogegen bei trisubstituierten Verbindungen doch erhebliche Diskrepanzen auftraten, die z.T. auf sterische Wechselwirkungen bzw. auf das stärkere Inerscheintreten des stets vernachlässigten X^5 -Terms zurückzuführen sind. (siehe Tabelle 9).

Tabelle 7. $[\alpha]_D^{20}$ -Werte chiraler Spirobiindane, gemessen in verschiedenen Lösungsmitteln



Lösungsmittel	R ₁	R ₂	$[\alpha]$	$[M]$
CHCl_3	CO_2CH_3	CO_2CH_3	22.70	76.36
CHCl_3	CO_2CH_3	CN	27.40	83.10
CHCl_3	CO_2CH_3	$\text{CH}=\text{CH}_2$	33.06	100.63
CHCl_3	CH_2OH	$\text{CH}=\text{CH}_2$	16.20	44,78
	C_2H_5	CH_2OH		
CHCl_3			6.10	16.98
EtOH			7.80	21.72
Benzol			5.50	15.31
Dioxan			6.00	16.70
	C_2H_5	CO_2CH_3		
CHCl_3			12.00	36.79
Benzol			10.9	33.40
Dioxan			11.00	33.70
CHCl_3	C_2H_5	CO_2H	14.00	40.9
CHCl_3	C_2H_5	CHO	17.00	44.59
	CO_2CH_3	COCH ₃		
CHCl_3			27.10	86.83
Benzol			23.00	73.69
Dioxan			21.40	68.57
	CH_2OH	CH_2OH		
CHCl_3			6.20	17.38
EtOH			6.97	19.54
	CH_3	CH_3		
CHCl_3			4.00	9.94
Benzol			3.11	7.73

(fortgesetzt)

Tabelle 7. (fortgesetzt)

Lösungsmittel	R ₁	R ₂	R ₃	[α]	[M]
	CH ₂ OH	CH(OH)CH ₃			
CHCl ₃				6.60	19.43
Dioxan				6.40	18.84
EtOH				9.72	28.62
	C ₂ H ₅	CO ₂ CH ₃	CH(OH)CH ₃		
Aceton				2.10	7.36
CHCl ₃				2.60	9.11
Dioxan				0.80	2.80
EtOH				3.80	13.32
	C ₂ H ₅	CO ₂ CH ₃	COCH ₃		
CHCl ₃				8.61	30.00
Dioxan				6.56	22.86
Benzol				8.51	29.65
	C ₂ H ₅	CO ₂ CH ₃	CH ₂ OH		
Aceton				2.00	6.73
CHCl ₃				1.70	5.72
Dioxan				2.90	9.76
Benzol				2.00	6.73
EtOH				1.50	5.05
	C ₂ H ₅	CO ₂ CH ₃	CH ₃		
Aceton				5.00	16.02
CHCl ₃				4.90	15.70
Dioxan				4.20	13.50
Benzol				4.20	13.50
CHCl ₃	C ₂ H ₅	CHO	CH=CH ₂	27.10	81.95
CHCl ₃	C ₂ H ₅	CN	CH=CH ₂	18.30	54.79
CHCl ₃	C ₂ H ₅	CO ₂ CH ₃	CH=CH ₂	28.50	94.73
	R ₁ = R ₂		R ₃ = R ₄		
CHCl ₃	CH ₃		CH=CH ₂	58.10	174.53

Tabelle 8. Parameter λ für verschiedene Liganden
R am Spirobiindangerüst, berechnet aus [α]_D
(gemessen in CHCl₃)

R	λ
CO ₂ CH ₃	8.74
CN	9.51
CH=CH ₂	11.51
COCH ₃	9.93
CH ₂ OH	4.17
CH(OH)CH ₃	4.66
CH ₃	3.15
C ₂ H ₅	4.21
CHO	10.59
CO ₂ H	9.72

Tabelle 9. Molare Drehungen, berechnet unter Verwendung der ermittelten λ -Werte (in CHCl_3)

R_1	R_3	R_2	λ_{R_3}	$[M]_{\text{ber}}$	Δ	z
CH_2OH	–	$\text{CH}=\text{CH}_2$	–	48.00	–3.22	7.2
C_2H_5	–	CH_2OH	–	17.56	–0.58	2.0
C_2H_5	$\text{CH}=\text{CH}_2$	CHO	11.95	77.31	4.64	5.70
C_2H_5	$\text{CH}=\text{CH}_2$	CN	9.97	69.42	–14.63	26.70
C_2H_5	$\text{CH}=\text{CH}_2$	CO_2CH_3	15.05	63.80	30.93	32.65
C_2H_5	$\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	CO_2CH_3	5.25	3.93	5.18	51.80
C_2H_5	COCH_3	CO_2CH_3	7.64	50.00	–20.00	66.70
C_2H_5	CH_2OH	CO_2CH_3	4.86	0.35	5.37	53.70
C_2H_5	CH_3	CO_2CH_3	2.42	9.26	6.44	41.70
$R_1 = R_2$	$R_3 = R_4$					
CH_3	$\text{CH}=\text{CH}_2$		16.36	69.89	104.64	59.9

Vergleich der Parameterwerte λ für einzelne Liganden R an diversen 2,2'-Spirobiindangerüsten (siehe Formelschema 2 und Tabelle 10)

Vergleicht man die Parameterwerte λ hinsichtlich eines gemeinsamen Substituenten, so findet man die Annahme bestätigt, daß dieser bei Wechsel von der Position von 5 nach 4, also näher zum chiralen Zentrum, einen höheren Beitrag zur Gesamtdrehung liefert. Dies gilt vor allem für lineare (CN) und nahezu rotationssymmetrische Liganden (wie CH_3 und CH_2OH). Aber auch die anderen Substituenten lassen diesen Trend erkennen, auch wenn die Parameterwerte bei einem anellierten 6-Ring ($\lambda - 2$) etwas geringer sind als bei einem doch sterisch weniger anspruchsvollem 5-Ring ($\lambda - 1$) was auf eine Beeinflussung durch eben diese Nachbargruppen hindeutet.

Lediglich bei Liganden, die eine CO-Gruppierung enthalten, sind die ermittelten Werte geringer als bei 5,5'-disubstituierten Spiroverbindungen. Der Gesamtparameter für die Acetyl-, Methoxycarbonyl- und auch die Formylgruppierung setzt sich aus einem aliphatischen Anteil, der dem Beitrag einer Methyl- oder Ethylgruppe ($\lambda \sim 4$) entspricht, und dem Anteil der CO-Komponente zusammen. Letztere kann nur dann den vollen Beitrag zur Gesamtdrehung liefern, wenn sie sich koplanar zur Ringebene einstellen kann und dadurch optimale Konjugation mit dem π -Elektronensystem des Aromaten besitzt. Ist diese Konjugation durch Nachbarsubstituenten gestört, ermittelt sich ein geringerer λ -Wert für diese Carbonylsubstituenten. Vergleicht man z.B. den Acetylwert von 5,5'-disubstituierten Spiroverbindungen ($\lambda - 5$) mit solchen Verbindungen, die zusätzlich in Nachbarschaft eine Methyl- oder die noch raumerfüllendere Ethylgruppe besitzen, so sinkt der Parameterwert von 9.52 auf ca. 8.4 bzw. 7.5 ($\lambda - 3$ und $\lambda - 4$). Die Carbonylgruppe muß also aus der Ringebene gedreht sein. Dieser Torsionswinkel ($\sim 28.6^\circ$ bei benachbarter Methyl- und ca. 30.1° bei einer Ethylgruppe) wurde bereits aus den chemischen Verschiebungen des Carbonyl-C ermittelt.

Noch größer ist die Auslenkung bei Verbindungen mit anellierten Ringen in Position 5 und 6 am Spirogerüst, bei denen die Substituenten in Position 4 zusätzlich noch durch den Spirofünfring konformativ beeinflusst werden. Für die Acetylgruppe neben dem 5-Ring ermittelt sich ein Torsionswinkel von 36.4° , bei Beeinflussung

durch den raumerfüllenderen 6-Ring ein solcher von 45° . Diese sterische Beeinflussung spiegelt sich auch in den Parameterwerten für diese Verbindung wider ($\lambda - 1 = 8.99$ und $\lambda - 2 = 7.09$). Allerdings stehen bei diesen Verbindungen die Substituenten in Position 4, wodurch kein direkter Vergleich mit den bislang ermittelten Parameterwerten (für Position 5) möglich ist. Für Substituenten in dieser Position berechnet sich λ unter der Annahme, daß auch hier die Carbonylgruppe um 36.4° (wie bei Verbindung **3b**) aus der Ringebene gedreht ist, nach der bereits erwähnten, Gleichung $\lambda_{\text{COCH}_3} = A \cos^2 \Phi + B$ zu a) $A = 6.14$, $B = 3.38$: $\lambda_{\text{COCH}_3} = 7.36$ und b) $A = 5.13$, $B = 4.39$: $\lambda_{\text{COCH}_3} = 7.72$.

Der wahre Parameterwert wird zwischen diesen beiden Grenzwerten liegen. Er ist aber deutlich kleiner als der für Verbindung **1** mit Acetyl in Position 4 gemessene (8.99). In analoger Weise läßt sich auch der gemessene Wert ($\lambda = 7.09$) für die Tetrahydronaphthalinverbindung **2** mit der konformativ beeinflussten Acetylgruppe ($\Phi = 45^\circ$) in Position 5 vergleichen. Auch hier ist der berechnete Parameterwert mit 6.43 für a) bzw. 6.94 für b) kleiner als der für Position 4 gefundene.

Obwohl die Parameterwerte für die CO_2CH_3 -Gruppe in den Verbindungen **1** und **2** bereits größer sind als für die sterisch unbeeinflusste Verbindung **5**, ergibt sich ein noch viel größerer Differenzbetrag, wenn man die Torsionswinkel ($\Phi = 22.9^\circ$ für **1** und 27.4° für **2**) berücksichtigt. Aus $\lambda_{\text{CO}_2\text{CH}_3} = 4.8 \cos^2 \Phi + 4.4$ berechnet sich für die sterisch beeinflusste Methoxycarbonylgruppe in Position 5 ein Parameterwert von 8.47 bzw. 8.19 im Vergleich zu 10.55 bzw. 10.05 bei Substitution in Position 4.

Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen des Carbonyl-Kohlenstoffs in substituierten Formylverbindungen sind bei den gemessenen Verbindungen nicht eindeutig genug, um daraus Torsionswinkel zu ermitteln, die die Diskrepanzen zwischen sterisch unbeeinflussten und beeinflussten λ -CHO-Werten erklären. Daß auch bei diesen Verbindungen die CO-Gruppe in gewissem Ausmaß aus der Ringebene heraus gedreht sein muß, läßt sich aus den Parameterwerten für die einzelnen Substanzen **1** bis **5** ablesen. Der Unterschied zwischen 5- und 6-Ring substituierten Formylverbindungen ist hierbei nicht so groß wie für die analogen Methoxycarbonyl- und vor allem die Acetylverbindungen, was auf die doch geringere Raumerfüllung dieser Gruppierung zurückzuführen ist. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich der Beitrag einer Gruppierung zur optischen Drehung bei Wechsel von Position 5 zu Position 4 – also näher an das chirale Zentrum – generell erhöht.

Experimentelles

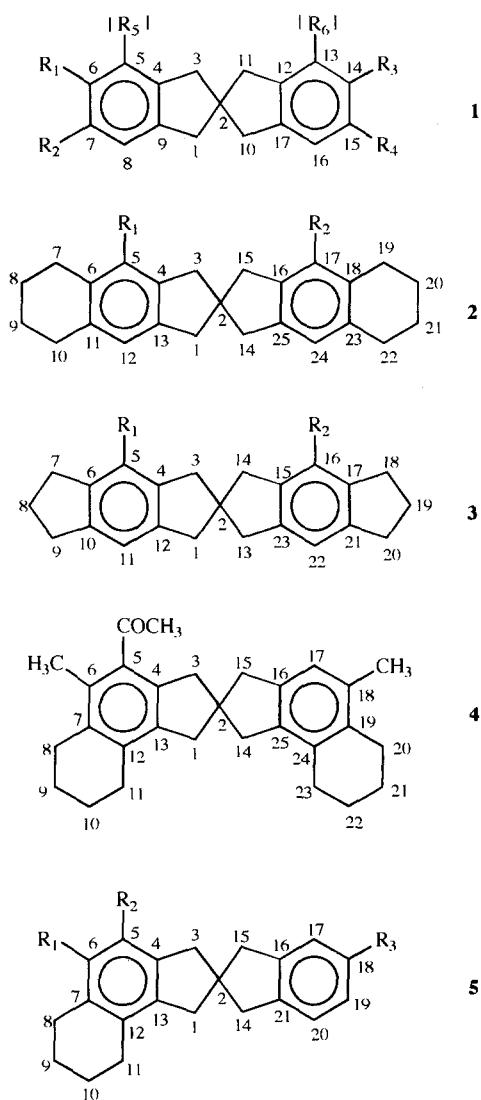
^{13}C -NMR Daten von substituierten Spirobiindanen

Bruker AM 400 WB; CDCl_3 , 303°K ; 100.62 MHz, JMOD; δ in ppm relative to internal TMS; Zuordnung: siehe Scheme 1.

5,5'-Diacetyl-2,2'-spirobiindan (**1a**; $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{COCH}_3$, $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{H}$; $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2$; $[\text{3}]^\dagger$)

$\delta = 26.63$ (q; CH_3), 45.11 (t; C-3, C-11), 45.51 (t; C-1, C-10), 52.92 (s; C-2), 124.49 (d; C-8, C-16), 124.67 (d; C-5, C-13), 136.00 (s; C-6, C-14), 143.44 (s; C-4, C-12), 148.79 (s; C-9, C-17), 198.04 (s; CO).

[†] Hier und in allen anderen Fällen erfolgte die Darstellung nach der angegebenen Literatur



Scheme 1

5'-Acetyl-2,2'-spirobiindan-5-carbaldehyd (1b; R₁ = CHO, R₃ = COCH₃, R₂ = R₄ = H; C₂₀H₁₈O₂; [3])

δ = 26.60 (q; CH₃), 44.88 (t; C-3), 45.04 (t; C-11), 45.44 (t; C-10), 45.59 (t; C-1), 52.90 (s; C-2), 124.48 (d; C-16), 124.66 (d; C-13), 125.16 (d; C-8), 125.31 (d; C-5), 127.25 (d; C-15), 129.33 (d; C-15), 135.44 (s; C-6), 135.98 (s; C-14), 143.32 (s; C-12), 143.94 (s; C-4), 148.69 (s; C-17), 150.58 (s; C-9), 192.15 (d; CHO), 198.10 (s; COCH₃).

5,5'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-spirobiindan (1c; R₁ = R₃ = CO₂CH₃, R₂ = R₄ = H; C₂₁H₂₀O₄; [3])

δ = 45.09 (t; C-3, C-11), 45.51 (C-1, C-10), 51.91 (q; OCH₃), 52.91 (s; C-2), 124.54 (d; C-8, C-16), 125.78 (d; C-5, C-13), 128.21 (d; C-7, C-15), 128.54 (s; C-6, C-14), 143.21 (s; C-4, C-12), 148.55 (s; C-9, C-17), 167.32 (s; CO).

5-Acetyl-5'-methoxycarbonyl-6-methyl-2,2'-spirobiindan (1d; R₁ = COCH₃, R₃ = CO₂CH₃, R₂ = CH₃, R₄ = H; C₂₂H₂₂O₃; [3])

δ = 21.73 (q; CH₃), 29.55 (q; COCH₃), 44.98 (t; C-3), 45.17 (t; C-11), 45.45 (t; C-1), 45.49 (t; C-10), 51.94 (q; CO₂CH₃), 52.95 (s; C-2), 124.56 (d; C-16), 125.69 (d; C-8), 125.78 (d; C-13), 128.21 (d; C-5), 128.31 (d; C-15), 128.55 (s; C-14), 136.14 (s; C-6), 137.13 (s; C-7), 140.32 (s; C-4), 143.29 (s; C-12), 147.10 (s; C-9), 148.63 (s; C-17), 167.36 (s; CO₂CH₃), 201.53 (s; COCH₃).

5'-Acetyl-5-methoxycarbonyl-6-methyl-2,2'-spirobiindan (1e; R₁ = CO₂CH₃, R₂ = CH₃, R₃ = COCH₃, R₄ = H; C₂₂H₂₂O₃; [4a])

δ = 21.73 (q; CH₃), 26.65 (q; COCH₃), 44.86 (t; C-3), 45.14 (t; C-11), 45.43 (t; C-1), 45.55 (t; C-10), 51.66 (q; OCH₃), 52.96 (s; C-2), 124.51 (d; C-16), 124.67 (d; C-13), 126.62 (d; C-8), 127.21 (d; C-1), 127.74 (s; C-6), 127.94 (d; C-5), 135.97 (s; C-14), 138.76 (s; C-7), 140.39 (s; C-4), 143.58 (s; C-12), 147.56 (s; C-9), 148.98 (s; C-17), 198.18 (s; COCH₃).

6-Ethyl-5'-methoxycarbonyl-2,2'-spirobiindan-5-carbaldehyd (1f; R₁ = CHO, R₂ = C₂H₅, R₃ = CO₂CH₃, R₄ = H; C₂₂H₂₂O₃; [4a])

δ = 16.66 (q; CH₃), 25.62 (t; CH₂), 44.72 (t; C-3), 45.12 (t; C-11), 45.54 (t; C-10), 45.71 (t; C-1), 51.93 (q; OCH₃), 52.86 (s; C-2), 124.55 (d; C-16), 125.79 (d; C-13), 126.42 (d; C-8), 127.17 (d; C-5), 128.23 (d; C-15), 128.56 (s; C-14), 132.24 (s; C-6), 141.21 (s; C-7), 143.18 (s; C-12), 146.15 (s; C-4), 148.52 (s; C-17), 150.04 (s; C-9), 167.33 (s; CO₂CH₃), 191.95 (d; CHO).

5,5'-Diacetyl-6,6'-diethyl-2,2'-spirobiindan (1g; R₁ = R₃ = COCH₃, R₂ = R₄ = C₂H₅; C₂₅H₂₈O₂; [4b])

δ = 16.10 (q; CH₃), 27.14 (t; CH₂), 29.90 (q; COCH₃), 45.09 (t; C-3, C-11), 45.60 (t; C-1, C-10), 52.85 (s; C-2), 125.27 (d; C-8, C-16), 126.68 (d; C-5, C-13), 136.31 (s; C-6, C-14), 140.28 (s; C-7, C-15), 142.97 (s; C-4, C-12), 147.00 (s; C-9, C-17), 202.09 (s; CO).

5'-Acetyl-6-ethyl-5-methoxycarbonyl-6'-methyl-2,2'-spirobiindan (1h; R₁ = CO₂CH₃, R₂ = C₂H₅, R₃ = COCH₃, R₄ = CH₃; C₂₄H₂₆O₃; [4b])

δ = 16.02 (q; CH₃CH₂), 21.70 (q; CH₃), 27.49 (t; CH₂), 29.46 (q; COCH₃), 44.88 (t; C-3), 44.96 (t; C-11), 45.45 (t; C-10), 45.49 (t; C-1), 51.70 (q; CO₂CH₃), 52.88 (s; C-2), 125.70 (d; C-16), 126.39 (d; C-8), 126.52 (d; C-5), 127.42 (s; C-6), 128.26 (d; C-13), 135.92 (s; C-14), 137.09 (s; C-15), 140.40 (s; C-7, C-12), 144.65 (s; C-4), 147.28 (s; C-17), 147.59 (s; C-9), 168.42 (CO₂CH₃), 201.77 (s; COCH₃).

6,6'-Diethyl-5,5'-dimethoxycarbonyl-2,2'-spirobiindan (1i; R₁ = R₃ = CO₂CH₃, R₂ = R₄ = C₂H₅; C₂₅H₂₈O₄; [4b])

δ = 16.08 (q; CH₃), 27.53 (t; CH₂), 44.93 (t; C-3, C-11), 45.55 (t; C-1, C-10), 51.70 (q; OCH₃), 52.92 (s; C-2), 126.43 (d; C-8, C-16), 126.52 (d; C-5, C-13), 127.45 (s; C-6, C-14), 140.49 (s; C-7, C-15), 144.68 (s; C-4, C-12), 147.67 (s; C-9, C-17), 168.39 (s; CO).

5,5'-Dimethoxycarbonyl-6,6'-dimethyl-2,2'-spirobiindan (1j; R₁ = R₃ = CO₂CH₃, R₂ = R₄ = CH₃; C₂₃H₂₄O₄; [4b])

δ = 21.71 (q; CH₃), 44.86 (t; C-3, C-11), 45.44 (t; C-1, C-10), 51.61 (q; OCH₃), 52.95 (s; C-2), 126.57 (d; C-8, C-16), 127.69 (s; C-6, C-14), 127.90 (d; C-5, C-13), 138.70 (s; C-7, C-15), 140.50 (s; C-4, C-12), 147.67 (s; C-9, C-17), 168.25 (s; CO).

6,6'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan-5,5'-dicarbaldehyd (1k; R₁ = R₃ = CHO, R₂ = R₄ = CH₃; C₂₁H₂₀O₂; [4b])

δ = 19.44 (q; CH₃), 44.69 (t; C-3, C-11), 45.62 (t; C-1, C-10), 52.85 (s; C-2), 127.53 (d; C-8, C-16), 128.00 (d; C-5, C-13), 132.95 (s; C-6, C-14), 139.55 (s; C-7, C-15), 141.11 (s; C-4, C-12), 149.73 (s; C-9, C-17), 192.35 (d; CO).

6'-Ethyl-5'-methoxycarbonyl-6-methyl-2,2'-spirobiindan-2,2'-carbaldehyd (1l; R₁ = CHO, R₂ = CH₃, R₃ = CO₂CH₃, R₄ = C₂H₅; C₂₃H₂₄O₃; [4b])

δ = 16.01 (q; CH₂CH₃), 19.39 (q; CH₃), 27.48 (t; CH₂), 44.68 (t; C-3), 44.81 (t; C-11), 45.40 (t; C-10), 45.64 (t; C-1), 51.69 (q; OCH₃), 52.81 (s; C-2), 127.54 (d; C-8), 127.94 (d; C-5), 126.38 (d; C-16), 126.52 (d; C-13), 127.46 (s; C-14), 132.80 (s; C-6), 139.47 (s; C-7), 140.27 (s; C-15), 141.23 (s; C-4), 144.69 (s; C-12), 147.46 (s; C-17), 149.94 (s; C-9), 168.37 (s; CO₂CH₃), 192.47 (d; CHO).

5,5',6,6'-Tetraethyl-2,2'-spirobiindan (1m; R₁ = R₃ = R₅ = R₆ = C₂H₅; C₂₅H₃₂; [4b])

δ = 15.56 (q; CH₃), 25.48 (t; CH₂), 45.48 (t; C-1, C-3, C-10, C-11), 52.52 (s; C-2), 124.50 (d; C-5, C-8, C-13, C-16), 139.60 (s; C-6, C-7, C-14, C-15), 140.90 (s; C-4, C-9, C-12, C-17).

4,4'-Diacetyl-5,5',6,6'-tetraethyl-2,2'-spirobiindan (1n; R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = C₂H₅, R₅ = R₆ = COCH₃; C₂₉H₃₆O₂; [4b])

δ = 15.55 (q; CH₃ (C-7, C-15)), 16.08 (q; CH₃ (C-6, C-14)), 22.64 (t; CH₂ (C-6, C-14)), 25.11 (t; CH₂ (C-7, C-15)), 31.89 (q; COCH₃), 44.44 (t; C-1, C-10), 45.05 (t; C-3, C-11), 52.57 (s; C-2), 125.62 (d; C-8), 134.72 (s; C-5), 135.32 (s; C-6, C-14), 139.37 (s; C-7, C-15), 140.87 (s; C-9, C-17), 141.06 (s; C-4, C-12), 207.05 (s; CO).

5,5',6,6'-Tetraethyl-2,2'-spirobiindan-4-carbaldehyd (1o; R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = C₂H₅, R₅ = CHO, R₆ = H; C₂₆H₃₂O₂; [4b])

δ = 15.50 (q; CH₃ (C-14, C-15)), 15.78 (q; CH₃ (C-7)), 16.82 (q; CH₃ (C-6)), 20.65 (t; CH₂ (C-6)), 25.41 (t; CH₂ (C-7, C-14, C-15)), 45.07 (t; C-3), 45.64 (t; C-1), 45.80 (t; C-10, C-11), 52.28 (s; C-2), 124.45 (d; C-13, C-16), 130.64 (d; C-8), 139.59 (s; C-5), 139.62 (s; C-14, C-15), 140.53, 140.59 (s; C-12, C-17), 141.11 (s; C-7), 142.51 (s; C-6), 142.67 (s; C-9), 144.45 (s; C-4), 193.43 (d; CO).

6-Ethyl-5,5'-dimethoxycarbonyl-6'-methyl-2,2'-spirobiindan (1p; R₁ = R₃ = CO₂CH₃, R₂ = C₂H₅, R₄ = CH₃; C₂₄H₂₆O₄; [4b])

δ = 15.99 (q; CH₃CH₂), 21.63 (q; CH₃), 27.45 (t; CH₂), 44.73 (t; C-3, C-11), 45.32 (t; C-10), 45.34 (t; C-1), 51.39 (q; OCH₃ (C-15)), 51.48 (q; OCH₃ (C-7)), 52.74 (s; C-2), 126.31 (d; C-8), 126.48 (d; C-5), 126.51 (d; C-16), 127.30 (s; C-6), 127.50 (s; C-14), 127.78 (d; C-13), 138.58 (s; C-15), 140.32 (s; C-7), 140.38 (s; C-12), 144.60 (s; C-4), 147.51, 147.56 (s; C-9, C-17), 167.94 (s; CO(C-15)), 168.07 (CO (C-6)).

*2,2'-Spirobi-(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[*f*]indan) (2a; R₁ = R₂ = H; C₂₅H₂₈; [10])*

δ = 23.43 (t; C-8, C-9, C-20, C-21), 29.50 (t; C-7, C-10, C-19, C-22), 45.52 (t; C-1, C-3, C-14, C-15), 52.52 (s; C-2), 125.16 (d; C-5, C-12, C-17, C-24), 134.88 (s; C-6, C-11, C-18, C-23), 140.61 (s; C-4, C-13, C-16, C-25).

*4-Acetyl-2,2'-spirobi-(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[*f*]indan) (2b; R₁ = COCH₃, R₂ = H; C₂₇H₃₀O; [10])*

δ = 22.78 (t; C-8), 23.11 (t; C-9), 23.38 (t; C-20, C-21), 26.83 (t; C-7), 29.49 (t; C-19, C-22), 29.90 (t; C-10), 31.70 (q; OCH₃), 44.63 (t; C-3), 45.07 (t; C-1), 45.35 (t; C-14, C-15), 52.64 (s; C-2), 125.20 (d; C-17, C-24),

126.46 (d; C-12), 130.21 (s; C-5), 135.05 (s; C-18, C-23), 135.98 (s; C-11), 136.06 (s; C-6), 140.23 (s; C-16, C-25), 141.25 (s; C-4), 207.02 (s; CO).

*4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-spirobi-(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[*f*]indan) (2c; R₁ = R₂ = CO₂CH₃; C₂₉H₃₂O₄; [8, 10])*

δ = 22.70 (t; C-8, C-20), 23.14 (t; C-9, C-21), 27.29 (t; C-7, C-19), 29.99 (t; C-10, C-22), 45.28 (t; C-3, C-15), 45.54 (t; C-1, C-14), 51.63 (q; OCH₃), 51.69 (s; C-2), 127.74 (d; C-12, C-24), 128.95 (s; C-5, C-17), 133.45 (s; C-11, C-23), 136.04 (s; C-6, C-18), 139.75 (s; C-13, C-25), 140.80 (s; C-4, C-16), 169.56 (s; CO).

*4'-Acetyl-4-methoxycarbonyl-2,2'-spirobi-(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[*f*]indan) (2d; R₁ = CO₂CH₃, R₂ = COCH₃; C₂₉H₃₂O₃; [8, 10])*

δ = 22.66 (t; C-8), 22.72 (t; C-20), 23.06 (t; C-21), 23.10 (t; C-9), 26.81 (t; C-19), 27.26 (t; C-7), 29.85 (t; C-22), 29.96 (t; C-10), 31.65 (q; COCH₃), 44.46 (t; C-15), 44.98 (t; C-14), 45.18 (t; C-3), 45.39 (t; C-1), 51.64 (q; OCH₃), 52.20 (s; C-2), 126.51 (d; C-24), 127.73 (d; C-12), 128.95 (s; C-5), 130.29 (s; C-17), 133.49 (s; C-23), 135.84 (s; C-11), 136.05 (s; C-18), 136.09 (s; C-6), 138.81 (s; C-25), 139.57 (s; C-13), 140.62 (s; C-4), 140.99 (s; C-16), 169.55 (s; CO₂CH₃), 207.04 (s; COCH₃).

*2,2'-Spirobi-(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[*f*]indan)-4,4'-dicarbaldehyd (2e; R₁ = R₄ = CHO; C₂₇H₂₈O₂; [8, 10])*

δ = 22.40 (t; C-8, C-20), 23.08 (t; C-9, C-21), 26.33 (t; C-7, C-19), 30.12 (t; C-10, C-22), 44.70 (t; C-3, C-15), 45.45 (t; C-1, C-24), 52.36 (s; C-2), 131.24 (d; C-12, C-24), 136.55 (s; C-11, C-23), 137.55 (s; C-6, C-18), 141.72 (s; C-13, C-25), 144.30 (s; C-4, C-16), 193.06 (d; CO).

2,2'-Spirobi-s-hydrindacen (3a; R₁ = R₂ = H; C₂₃H₂₄; [11])

δ = 25.78 (t; C-8, C-19), 32.58 (t; C-7, C-9, C-18, C-20), 45.56 (t; C-1, C-3, C-13, C-14), 52.97 (s; C-2), 120.64 (d; C-5, C-11, C-16, C-22), 141.24 (s; C-6, C-10, C-17, C-21), 142.26 (s; C-4, C-12, C-15, C-23).

s-Hydrindacen (ohne Abb.; C₁₂H₁₄; [11])

δ = 25.95 (t; C-2, C-8), 32.51 (t; C-1, C-3, C-7, C-9), 120.26 (d; C-5, C-11), 142.18 (s; C-4, C-6, C-10, C-12).

4,8-Dimethyl-s-hydrindacen (ohne Abb.; C₁₄H₁₈; Darstellung unveröffentlicht)

δ = 15.94 (q; CH₃), 24.99 (t; C-2, C-8), 31.47 (t; C-1, C-3, C-7, C-9), 126.55 (s; C-5, C-11), 140.90 (s; C-4, C-6, C-10, C-12).

4-Acetyl-s-hydrindacen (ohne Abb.; C₁₄H₁₆O; [11])

δ = 25.89 (t; C-2, C-8), 31.41 (q; CH₃), 32.20 (t; C-1, C-9), 32.96 (t; C-3, C-7), 123.10 (d; C-11), 140.32 (s), 143.84 (s).

4,4'-Diacetyl-2,2'-spirobi-s-hydrindacen (3b; R₁ = R₂ = COCH₃; C₂₇H₂₈O₂; [1, 12])

δ = 25.75 (t; C-8, C-19), 31.44 (q; CH₃), 32.35 (t; C-9, C-20), 33.13 (t; C-7, C-18), 45.02 (t; C-1, C-13), 45.89 (t; C-3, C-14), 52.74 (s; C-2), 123.62 (d; C-11, C-22), 133.82 (s; C-5, C-16), 139.35 (s; C-10, C-21), 140.61 (s; C-6, C-17), 142.55 (s; C-12, C-23), 144.06 (s; C-4, C-15), 203.10 (CO).

4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-spirobi-s-hydrindacen (3c; R₁ = R₂ = CO₂CH₃; C₂₇H₂₈O₄; [1, 12])

δ = 25.37 (t; C-8, C-19), 32.48 (t; C-9, C-20), 33.75 (t; C-7, C-18), 45.35 (t; C-1, C-13), 46.76 (t; C-3, C-14), 51.33 (q; CH₃), 51.85 (s; C-2), 123.89 (s; C-5, C-16), 124.44 (d; C-11, C-22), 142.59 (s; C-10, C-21), 142.84 (s; C-6, C-17), 143.89 (s; C-12, C-23), 144.05 (s; C-4, C-15), 168.37 (s; CO).

2,2'-Spirobi-s-hydrindacen-4,4'-dicarbaldehyd (3d; R₁ = R₂ = CHO; C₂₅H₂₄O₂; [1, 12])

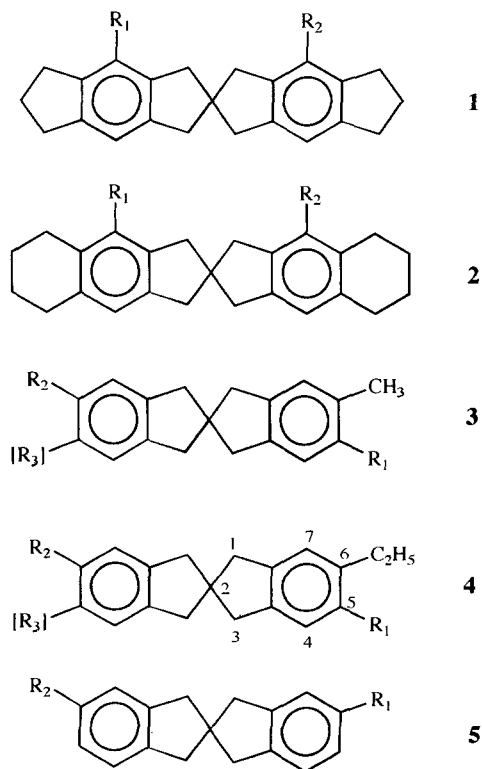
δ = 25.51 (t; C-8, C-19), 31.19 (t; C-7, C-18), 31.79 (t; C-9, C-20), 44.51 (t; C-3, C-14), 44.76 (t; C-1, C-13), 53.13 (s; C-2), 126.45 (d; C-11, C-22), 128.22 (s; C-5, C-16), 142.94 (s; C-10, C-21), 143.38 (s; C-6, C-17), 144.44 (s; C-12, C-23), 145.31 (s; C-4, C-15), 192.16 (d; CO).

9-Acetyl-8,8'-dimethyl-2,2'-spirobi-(4,5,6,7-tetrahydrobenzo[e]indan) (4; C₂₉H₃₄O; [4b])

δ = 16.61 (q; CH₃ (C-18)), 20.24 (q; CH₃ (C-6)), 22.99 (t; C-9), 23.28 (t; C-21), 23.76 (t; C-10, C-22), 27.48 (t; C-23), 27.65 (t; C-11), 27.98 (t; C-20), 28.21 (t; C-8), 32.61 (q; COCH₃), 45.05 (t; C-14), 45.24 (t; C-1), 46.00 (t; C-15), 46.73 (t; C-3), 51.96 (s; C-2), 123.80 (d; C-17), 130.13 (s; C-5), 133.74 (s; C-18), 133.80 (s; C-6), 134.90 (s; C-24), 135.18 (s; C-19), 135.25 (s; C-7), 135.65 (s; C-12), 137.61 (s; C-13), 139.64 (s; C-25), 139.93 (s; C-16), 140.54 (s; C-4), 207.55 (s; CO).

Spiro-(4,5,6,7-tetrahydrobenzo[e]indan)-2,2'-indan (5a; R₁ = R₂ = R₃ = H; C₂₁H₂₂; [13])

δ = 23.16 (t; C-9, C-10), 26.78 (t; C-11), 29.51 (t; C-8), 44.17 (t; C-1), 45.72 (t; C-14, C-15), 46.34 (t; C-3), 51.96 (s; C-2), 121.57 (d; C-5), 124.66 (d; C-17, C-20), 126.15 (d; C-18, C-19), 127.36 (d; C-6), 133.25 (s; C-7), 134.84 (s; C-12), 139.88 (s; C-4), 141.73 (s; C-13), 143.35 (s; C-16, C-21).



Scheme 2

8-Ethyl-5'-methoxycarbonyl-spiro-(4,5,6,7-tetrahydrobenzo[e]indan)-2,2'-indan-9-carbaldehyd
(**5b**; $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = CHO$, $R_3 = CO_2CH_3$; $C_{26}H_{28}O_3$; [4b])

$\delta = 15.89$ (q; CH_3), 20.57 (t; C-9), 22.17 (t; C-10), 23.18 (t; C-11), 25.98 (t; C-8), 28.49 (t; CH_2), 43.66 (t; C-1), 45.93 (t; C-14), 46.21 (t; C-15), 46.56 (t; C-3), 51.89 (s; C-2), 52.01 (q; OCH_3), 124.59 (d; C-20), 125.83 (d; C-17), 127.74 (s; C-5), 128.23 (d; C-19), 128.48 (s; C-18), 134.14 (s; C-6), 140.52 (s; C-7), 140.77 (s; C-12), 142.46 (s; C-13), 143.63 (s; C-16), 144.50 (s; C-4), 149.05 (s; C-21), 167.53 (s; CO_2) 193.07 (d; CHO).

Tabelle 10. Vergleich der Parameterwerte λ hinsichtlich gleicher Liganden R in verschiedenen Positionen am Spirobiindangerüst (siehe Schema 2)

R_1	λ -1	λ -2	λ -3	λ -4	λ -5
$COCH_3$	8.99	7.09	~ 8.40	~ 7.50	9.52
C_2H_5	4.98	4.72	~ 5.20	–	4.39
CO_2CH_3	10.55	10.05	~ 9.0	~ 8.80	9.20
$CH(OH)CH_3$	7.33	–	–	~ 5.2	4.98 ^a
CH_2OH	6.11	5.58	–	~ 4.8	4.27
CH_3	3.51	–	–	~ 2.7	3.38
	3.17 ($CHCl_3$)	2.50 ($CHCl_3$)			3.15 ($CHCl_3$)
CHO	8.68	8.57	9.3	~ 9.4	9.91
	9.36 ($CHCl_3$)	9.19 ($CHCl_3$)			10.59 ($CHCl_3$)
CN	10.66	10.37 ^d	9.87 und	9.34–8.76	9.34
	11.46 ($CHCl_3$)	11.43 ($CHCl_3$)	7.83		9.51 ($CHCl_3$)
$CH=CH_2$	^e	–	16.46	11.44 bis	11.32
				14.82	
	10.37 ($CHCl_3$)		16.58	9.97 bis	11.51 ($CHCl_3$)
			($CHCl_3$)	13.50	
$CH=NOH$	16.34	–	–	–	14.16 ^f
$CH=NN(CH_3)$	27.74	–	28.6 und	~ 26.7	21.87
			22.77		
$CH=CHCO_2CH_3$	27.09	–	31.35	31.34	22.79 ^b
	26.08 ($CHCl_3$)				
$(CH_2)_2CO_2CH_3$	8.50	–	7.10	6.45	5.71 ^c

^a berechnet aus **1h** (Lit. [5]); ^b berechnet aus **8l** (Lit. [4b]); ^c berechnet aus **8m** (Lit. [4b]); ^d in Lit. [8] irrtümlich $CHCl_3$ -Wert angegeben; ^e in Aceton zu schwer löslich; ^f λ ($CH=NOH$), berechnet aus: 2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbaldehyd-dioxim (**5**; $R_1 = R_2 = CH=NOH$; $C_{19}H_{18}N_2O_2$ (306.4); Darstellung aus (+)-2,2'-Spirobiindan-5,5'-dicarbaldehyd [3] durch Umsetzung mit Hydroxylamin analog Lit. [1]; Schmp. 208–210 °C (aus Benzol); $\alpha_D = +0.595$ ($c = 0.91$), $[\alpha]_{589}^{20} = +65.38$, $[M]_D^{20} = 200.39$, $\lambda_{CH=NOH} = 14.16$; überprüft an: 5'-Ethyl-2,2'-spirobiindan-5-carbaldehyd-oxim (**5**; $R_1 = CH=NOH$, $R_2 = C_2H_5$; $C_{20}H_{21}NO$ (291.4); Darstellung aus (+)-5'-Ethyl-2,2'-spirobiindan-5-carbaldehyd [3]; Schmp. nicht bestimmt, da nur angespaltene Substanz verwendet; $\alpha_D = +0.204$ ($c = 1.07$), $ee = 0.89$, $[\alpha]_{589}^{20} = +19.07$, $[\alpha]_{589}^{20}$ (korr.) = +21.43, $[M]_D^{20} = 62.45$ $[M]_D^{20}$ (ber) = 62.16 $\Delta = 0.29$; $z = 0.5$; 5'-Hydroxymethyl-2,2'-spirobiindan-5-carbaldehyd-oxim (**5**; $R_1 = CH=NOH$, $R_2 = CH_2OH$; $C_{19}H_{19}NO_2$ (293.3); Darstellung aus (+)-5'-Hydroxymethyl-2,2'-spirobiindan-carbaldehyd [3]; Schmp. 143–145 °C (aus Benzol); $\alpha_D = +0.231$ ($c = 1.12$), $[\alpha]_{589}^{20} = 20.63$; $[M]_D^{20} = 60.51$, $[M]_D^{20}$ (ber) = 60.46, $\Delta = 0.05$, $z = 0.1$

Dank

Ich danke Frau S. Felsing für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren und besonders Frau U. Haslinger für das Layout. Dem Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung danke ich für die Unterstützung im Rahmen des Projekts Nr. P 6537 C.

Literatur

- [1] 18. Mitt: Melmer M, Neudeck H, Schlögl K, Werner A Monatsh Chem, submitted
- [2] Ruch E, Schönhofer A (1970) Theor Chim Acta **19**: 225
- [3] Neudeck H, Schlögl K (1977) Chem Ber **110**: 2624
- [4] a) Neudeck H, Schlögl K (1979) Monatsh Chem **110**: 541
b) Neudeck H, Schlögl K (1981) Monatsh Chem **112**: 801
- [5] Neudeck H, Richter B, Schlögl K (1981) Monatsh Chem **110**: 801
- [6] Hofer O, Neudeck H (1987) Monatsh Chem **118**: 1163
- [7] Haslinger E, Neudeck H, Robien W (1981) Monatsh Chem **112**: 405
- [8] Neudeck H, Schlögl K, Tschaplak H (1985) Monatsh Chem **116**: 789
- [9] Dhama K, Stothers B (1965) Canad J Chem **43**: 483
- [10] Neudeck H, Schlögl K, Tschaplak H (1985) Monatsh Chem **116**: 661
- [11] Neudeck H (1987) Monatsh Chem **118**: 627
- [12] Neudeck H (1988) Monatsh Chem **119**: 625
- [13] 17. Mitt: Neudeck H (1989) Monatsh Chem **120**: 623

Received April 7, 1995. Accepted April 21, 1995