

Gerhard Quinkert, Hans-Peter Lorenz¹⁾ und Walter-Wielant Wiersdorff²⁾

Darstellung und Konfigurationszuordnung symmetrischer Indanon-(2)-Derivate

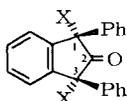
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

(Eingegangen am 24. Oktober 1968)

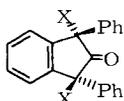
Die *cis-trans*-isomeren 1.3-Diphenyl- und 1.3-Dimethyl-1.3-diphenyl-indanone-(2) **1a**, **2a** und **1b**, **2b** werden dargestellt und mit Lithiumalanat zu den Alkoholen **3a**, **4a**, **5a** sowie **3c** und **5c** reduziert. Die NMR-Spektren der Alkohole bzw. ihrer Acetate gestatten die eindeutige Konfigurationszuordnung bei den Ketonen.

1. Einleitung

Zur stereochemischen Untersuchung der in unserem Laboratorium studierten Photo-Decarbonylierung von Ketonen³⁾ benötigen wir bequem zugängliche und in ihrer Konfiguration eindeutig bestimmbare Konfigurations-Isomerenpaare. Da uns die konstitutionelle Verknüpfung 1.3-phenylsubstituierter Indanon-(2)-Derivate durch Photo-Decarbonylierung mit 3.4-phenylsubstituierten Benzocyclobuten-Derivaten bereits bekannt ist^{4,5)}, haben wir uns für die folgenden symmetrischen Ketone ent-



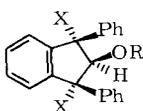
1



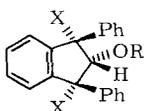
2 (Racemat)

1, 2a: X = H

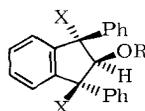
b: X = CH₃



3



4



5 (Racemat)

3-5	a	b	c	d
X	H	H	CH ₃	CH ₃
R	H	CH ₃ CO	H	CH ₃ CO

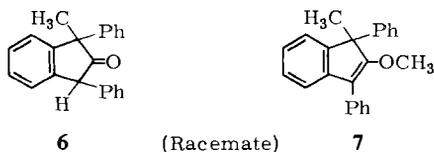
¹⁾ H.-P. Lorenz, Diplomarb., Techn. Universität Braunschweig 1965.

²⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen; Versuche Braunschweig 1965.

³⁾ G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff und J. Weinlich, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1863.

⁴⁾ G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff und M. Finke, Liebigs Ann. Chem. 693, 44 (1966).

⁵⁾ G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz und F.-G. von der Haar, Chem. Ber. 101, 2302 (1968).



schieden: *cis*-1,3-Diphenyl-indanon-(2) (**1a**), *trans*-1,3-Diphenyl-indanon-(2) (**2a**), 1*r*,3*t*-Dimethyl-1*r*,3*c*-diphenyl-indanon-(2) (**1b**) und 1*t*,3*c*-Dimethyl-1*r*,3*t*-diphenyl-indanon-(2) (**2b**)⁶⁾.

2. Prinzipielle Konfigurationsbestimmbarkeit der Ketone

Die *cis*- oder C_s -Ketone **1a** und **1b** sind achiral (Symmetriepunktgruppe C_s), die *trans*- oder C_2 -Ketone **2a** und **2b** dagegen chiral (Symmetriepunktgruppe C_2). Eine Zuordnung der Konfiguration wäre an Hand der NMR-Spektren in achiralen Lösungsmitteln nicht möglich, wohl aber durch Prüfung auf Trennbarkeit in Enantiomere.

Anders ist dagegen die Situation bei den Alkoholen, die z. B. durch Lithiumalanat-Reduktion aus den Carbonylverbindungen leicht zugänglich sind. Und zwar deshalb, weil aus den C_s -Ketonen **1a** und **1b** die C_s -Alkohole **3** und **4**, aus den C_2 -Ketonen **2a** und **2b** aber die C_1 -Alkohole **5** hervorgehen. So sind die Diphenylmethin- bzw. die Methyl-Protonen bei den achiralen Alkoholen isochron, bei den chiralen Alkoholen demgegenüber anisochron⁷⁾.

Eine sichere Differenzierung zwischen C_s - und C_2 -Ketonen ist ferner von der Anzahl der resultierenden diastereomeren Alkohole aus möglich. Wegen der Äquivalenz⁷⁾ der Umgebungen, die das achirale Lithiumalanat bei der Annäherung an ein C_2 -Keton von der Ober- bzw. von der Unterseite her vorfindet, entsteht in jedem Fall nur ein einziges, unsymmetrisches Produkt (**5**). Bei einem C_s -Keton sind Ober- und Unterseite zueinander diastereotop⁷⁾; die beiden in Frage kommenden Übergangszustände und damit auch die Reduktionsprodukte sind jeweils zueinander diastereomer. Die beiden C_s -Alkohole (**3** und **4**) werden im allgemeinen in ungleichem Ausmaß gebildet. Dieser Unterschied kann bis zur praktischen Isolierbarkeit nur eines der beiden Diastereomeren gehen. In einem solchen Fall wäre die Produktanzahl kein verwendbares Kriterium für die nichtempirische Konfigurationsbestimmung.

3. Darstellung und Konfigurationsbestimmung der Ketone **1a**, **1b**, **2a** und **2b**

Die in beiden α -Stellungen vollständig substituierten Indanon-(2) **1b** und **2b** waren bislang unbekannt. Ein 1,3-Diphenyl-indanon-(2) ist dagegen recht bequem zugänglich⁹⁾ und wurde bereits der Photo-Decarbonylierung unterworfen⁴⁾. Die Konfiguration dieser zunächst mit A bezeichneten Verbindung ist dagegen ungewiß. Eine vom präparativen Standpunkt ökonomische Lösung zur Synthese der erwähnten Verbindungen würde dann vorliegen, wenn das zu A konfigurations-isomere B sowie **1b** und **2b** vom bekannten 1,3-Diphenyl-indanon-(2) aus zugänglich wären.

⁶⁾ Zur stereochemischen Bezeichnungsweise s. Beilsteins Handbuch der Organ. Chemie, 4. Aufl., 3. Erg.-Werk, Bd. VI, 1. Teil, Springer Verlag, Berlin 1965.

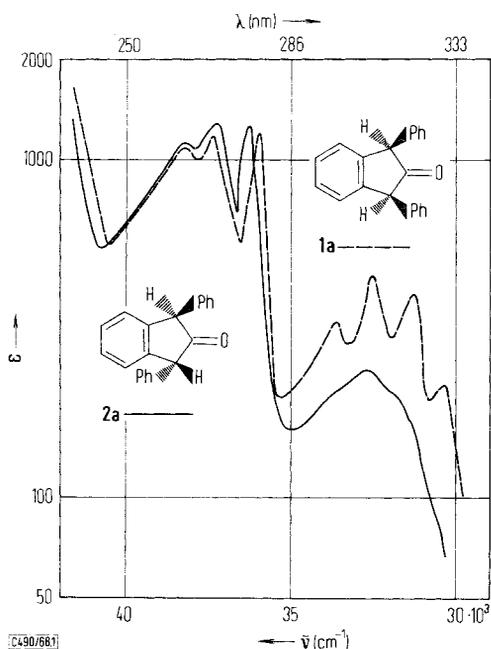
⁷⁾ Gruppen bzw. Ober- und Unterseite einer Molekel sind zueinander äquivalent, enantiotop oder diastereotop. Gleichartige Protonen einer Molekel sind entweder isochron oder anisochron. Zur Terminologie s. l. c.⁸⁾

⁸⁾ K. Mislow und M. Raban (Ed. N. L. Allinger und E. L. Eliel), Topics in Stereochemistry, Vol. 1, S. 1, Interscience Publ., New York 1967.

⁹⁾ C. F. Koelsch, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1321 (1936).

Das dünnstschichtchromatographische Verhalten von Präparaten, die in Befolgung der zu A führenden Vorschrift erhalten worden waren, erwies sich als widerspruchsvoll; einmal wurden scharfe Substanzflecken beobachtet, ein anderes Mal schien das Ergebnis nur durch zwei dicht aufeinander folgende Komponenten deutbar zu sein. Die leichte Isomerisierbarkeit von A zu B und umgekehrt wurde zur Gewißheit, als die Isomerisierungsgemische nach Einwirkung überschüssigen Lithiumalanats in die konfigurationsstabilen Alkohole umgewandelt worden waren. Nach Einwirkung von Säure auf A und Acetylierung des erhaltenen Reduktionsprodukts wurden drei verschiedene Acetate beobachtet, während die Lithiumalanat-Behandlung und Acetylierung einer nicht mit Säure vorbehandelten Probe von A nur zwei Acetate erkennen ließ.

Nachdem es gelungen war, B unter reproduzierbaren Isomerisierungs-Bedingungen aus A zu gewinnen (s. 4.2.), konnte leicht der Nachweis erbracht werden, daß A durch **1a** und B durch **2a** repräsentiert werden. Dies folgt einmal aus der Tatsache, daß aus A zwei diastereomere Alkohole hervorgehen, während B nur zu einem Alkohol führt, und wird darüber hinaus durch die Beobachtung erhärtet, daß die A entstammenden Acetate (**3b** und **4b**)¹⁰⁾ nur ein einziges Dublett für die vorhandenen zwei Diphenylmethin-Protonen zeigen; das aus B gewonnene Acetat **5b** zeigt der anisochronen Natur seiner Diphenylmethin-Protonen entsprechend zwei verschiedene Dubletts (s. Tab. 1).



Abbild. 1. Elektronenspektren der konfigurations-isomeren Ketone **1a** und **2a** in Methylcyclohexan

¹⁰⁾ Um möglichst wenig komplexe Protonenresonanzsignale zu erhalten, eignen sich die Acetate **3b**, **4b** und **5b** besser als die entsprechenden Alkohole **3a**, **4a** und **5a**. In der Diphenyldimethyl-Reihe dagegen liegen die Verhältnisse bei den Alkoholen günstiger als bei den Acetaten.

Der Fortschritt der Isomerisierung läßt sich IR-spektroskopisch bequem verfolgen. **1a** besitzt bei 1148/cm eine intensive Absorptionsbande, die bei **2a** fehlt, während **2a** eine bei **1a** nicht vorhandene Bande bei 720/cm aufweist. Daß es sich hierbei nicht um unterschiedliche Kristall-Modifikationen handelt, geht aus der Nichtidentität der NMR-Daten (s. Tab. 1) und UV-Spektren (s. Abbild. 1) hervor. Zur quantitativen Bestimmung von Gemischen aus **1a** und **2a** eignet sich die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes, das nach Einwirkung überschüssigen Lithiumalanats erhalten wird (s. 4.3.).

Tab. 1. NMR-Daten der konfigurations-isomeren Ketone **1a** bzw. **2a** sowie der Acetate **3b** und **4b** bzw. **5b** ihrer korrespondierenden Alkohole

Verbindung	NMR-Daten ^{a)}
C ₈ -Keton A ≡ 1a	τ = 5.57 (s) [2 Diphenylmethin-Protonen] (C ₆ D ₆)
C ₈ -Acetat 3b ^{b)}	τ = 4.13 (t) [H ²]; 5.40 (d) [2 Diphenylmethin-Protonen, J = 5 Hz]; 8.64 (s) [CH ₃] (CDCl ₃)
C ₈ -Acetat 4b ^{b)}	τ = 4.27 (t) [H ²]; 5.60 (d) [2 Diphenylmethin-Protonen, J = 8 Hz]; 8.10 (s) [CH ₃] (CDCl ₃)
C ₂ -Keton B ≡ 2a	τ = 5.47 (s) [2 Diphenylmethin-Protonen] (C ₆ D ₆)
C ₁ -Acetat 5b	τ = 4.48 (dd) ^{c)} [H ²]; 5.22 (d) und 5.46 (d) [2 Diphenylmethin-Protonen, J = 7 bzw. 6.8 Hz]; 8.43 (s) [CH ₃] (CDCl ₃)

^{a)} s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von einem Dublett, t = Triplett, m = Multiplett.

^{b)} Die angegebenen Konfigurationen **3b** und **4b** werden durch folgende Beobachtungen gestützt: Das Hauptprodukt der Lithiumalanat-Reduktion von **1a** (s. 4.3.) sollte durch Hydrid-Übertragung von der weniger behinderten Molekelseite entstehen; der resultierende Alkohol **3a** sollte — ebenfalls aus Gründen der sterischen Hinderung — weniger rasch als das untergeordnet auftretende Reduktionsprodukt **4a** acetyliert werden (s. 4.3.).

^{c)} Nur unter extremen Auflösebedingungen als Dublett eines Dubletts erkennbar, normalerweise ein Triplett.

Zur Darstellung von **1b** und **2b** läßt man überschüssiges Methyljodid in Gegenwart einer ausreichenden Menge Kalium-tert.-butylat auf **1a** einwirken. Der Anteil der beiden zunächst mit C und D bezeichneten konfigurations-isomeren 1.3-Dimethyl-1.3-diphenyl-indanon-(2)-Verbindungen im resultierenden Reaktionsgemisch, wie auch das Ausmaß der miteinander konkurrierenden C- und O-Alkylierungen hängen beträchtlich von den angewendeten Reaktionsbedingungen ab (s. 4.5.). Bei Verwendung von Tetrahydrofuran/Dimethylsulfoxid an Stelle von tert.-Butylalkohol überwiegt die erwünschte C-Methylierung (C und D entstehen nebeneinander im Verhältnis von 2 : 3), und 2-Methoxy-1-methyl-1.3-diphenyl-inden (**7**) (nach Einwirkung von Säure daraus das entsprechende Hydrolyseprodukt **6**) tritt nur untergeordnet auf.

Bei C handelt es sich um **2b** und bei D um **1b**. Die Anzahl der aus den Muttersubstanzen gewonnenen diastereomeren Alkohole trägt in diesem Fall nicht zur Lösung des Konfigurationsproblems bei; aus beiden Ketonen ist nur jeweils ein einziger Alkohol erhalten worden. Die NMR-Spektren der Lithiumalanat-Reduktionsprodukte dagegen bringen Klarheit. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, besitzt der C ≡ **2b** entstammende Alkohol (**5c**) anisochrone Methyl-Protonen, dagegen weist der von D ≡ **1b** aus zugängliche Alkohol nur ein einziges Methyl-Protonensignal auf.

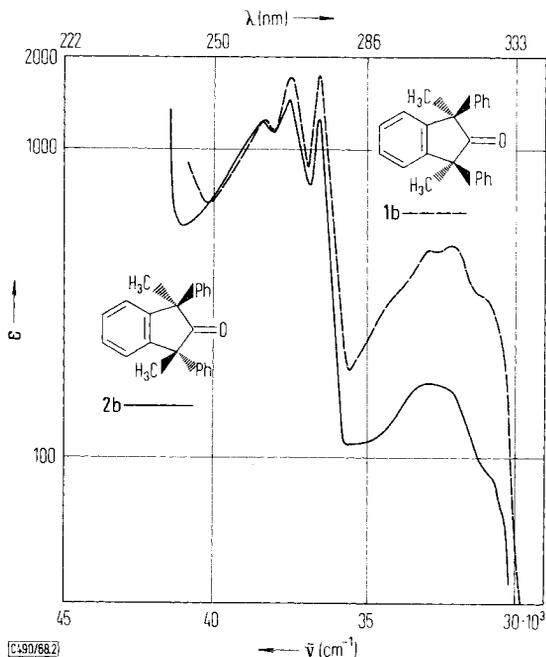
Tab. 2. NMR-Daten der konfigurations-isomeren Ketone **1b** bzw. **2b** und ihrer korrespondierenden Alkohole **3c** bzw. **5c**

Verbindung	NMR-Daten ^{a)}
C ₅ -Keton D ≡ 1b	$\tau = 8.23$ (s) [6 CH ₃ -Protonen]
C ₅ -Alkohol 3c ^{b)}	$\tau = 5.77$ (d) [H ² , $J = 13.5$ Hz]; 8.25 (s) [6 CH ₃ -Protonen]; 9.00 (d) [OH, $J = 13.5$ Hz; $\Delta\tau = 194$ Hz, $J/\Delta\tau = 0.07$]
C ₂ -Keton C ≡ 2b	$\tau = 8.34$ (s) [6 CH ₃ -Protonen]
C ₁ -Alkohol 5c	$\tau = 5.67$ (d) [H ² , $J = 10$ Hz]; 8.27 (s) und 8.78 (s) [6 CH ₃ -Protonen]; 8.54 (d) [OH, $J = 10$ Hz]; $\Delta\tau = 172.5$ Hz, $J/\Delta\tau = 0.058$]

^{a)} s. entsprechende Fußnote zu Tab. 1.

^{b)} Die Konfiguration des einzig isolierten Lithiumalanat-Reduktionsprodukts von **1b** ist mehr oder weniger willkürlich mit **3c** angenommen worden. Diese Unsicherheit wirkt sich auf die Konfiguration des Mutterketons nicht aus.

Wie beim Konfigurations-Isomerenpaar ohne Methylgruppen besitzt das *cis*-Isomere auch bei den Dimethyl-diphenyl-indanonen die höhere Extinktion und erkennbare Schwingungsfeinstruktur im Gebiet, das der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung zugeschrieben wird (s. Abbild. 2).

Abbild. 2. Elektronenspektren der konfigurations-isomeren Ketone **1b** und **2b** in Cyclohexan

Den *Farbwerken Hoechst AG* danken wir für großzügige Unterstützung. Für Förderung durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* sowie mit Forschungsmitteln des *Landes Niedersachsen* sind wir den genannten Institutionen verbunden. H.-P. Lorenz verdankt der *Schering AG* ein Stipendium.

4. Beschreibung der Versuche

Wenn nicht anders vermerkt, galten folgende Bedingungen: Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop, die Mischproben gleichzeitig mit den Schmelzpunkten der Einzelkomponenten im Silikonöl-Bad der Apparatur nach Tottoli bestimmt. — Die UV-Spektren wurden in 95proz. Äthanol mit dem Cary-Spektrophotometer Modell 15, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman-Spektrographen IR-5A gemessen. Die NMR-Spektren maß man in CDCl_3 mit den Varian-Spektrographen A 60 (ohne Vermerk) bzw. HA 100. Die Lage der Signale ist in τ -Werten (TMS innerer Standard $\tau = 10.00$) angegeben. — Die Elementaranalysen wurden durch I. Beetz, Kronach/Obfr., ausgeführt. — Zur Dünnschichtchromatographie (DSC) wurde Kieselgel G (Merck) nach Stahl mit 5proz. Zusatz von Silbernitrat verwendet. Die bestrichenen Platten wurden 1 Stde. bei 140° aktiviert. Als Sprühreagenz diente eine 20proz. Lösung von SbCl_5 in CCl_4 . — Die präparative Schichtchromatographie (PSC) erfolgte nach Halpaap¹¹⁾ unter Verwendung des mit 5proz. AgNO_3 versetzten Kieselgels $\text{HF}_{254 \pm 366}$ (Merck) (Schichtdicke: 0.5 bzw. 1 mm; Aktivierung: 4 Stdn. bei 140°). Die Substanzen machte man mit Hilfe der Fluoreszenzlampe Fluotest (Quarzlampengesellschaft, Hanau) sichtbar. Analytische Gaschromatographie wurde mit dem F & M-Gerät, Modell 810, unter Verwendung von LP-118-Silikongummi-Säulen vorgenommen.

4.1. *cis*-1.3-Diphenyl-indanon-(2) (**1a**): Die Darstellung ist bereits beschrieben⁹⁾; die Konfiguration geht aus der vorliegenden Untersuchung hervor. UV-Spektrum s. Abbild. 1, NMR-Daten s. Tab. 1.

4.2. *trans*-1.3-Diphenyl-indanon-(2) (**2a**): 10 g **1a** löste man bei ca. 70° unter Stickstoff in wasserfreiem, mit Stickstoff gesättigtem Benzol, filtrierte die Lösung über 60 g Aluminiumoxid (Woelm, sauer; Akt.-St. I) und eluierte mit weiteren 150 ccm des Lösungsmittels. Die leicht grünliche Lösung wurde unter Stickstoff auf 100 ccm eingengt, worauf bei Raumtemp. farblose Kristalle von **1a** (4.71 g) ausfielen. Die auf 35 ccm eingengte Mutterlauge versetzte man mit 10 ccm Petroläther (unter 50°) und erhielt einen weiteren Anteil an **1a** (0.73 g). Die inzwischen leicht rot gewordene Lösung wurde auf 8 ccm eingengt und mit 5 ccm Petroläther versetzt; das resultierende rötliche Kristallinat (4.03 g) enthielt laut IR-Spektrum etwa 10% **1a**. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther und intermediärem Entfernen von **1a** durch Animpfen der mit **2a** übersättigten Lösungen mit der Ausgangsverbindung erhielt man ein farbloses Kristallinat (465 mg) sowie in einer zweiten Fraktion ein leicht rötlich gefärbtes Produkt (1.20 g), deren IR-Spektren kein **1a** mehr erkennen ließen. Der Schmp. von **2a** ließ sich mit dem Heizmikroskop nicht bestimmen, da gegen 125° lebhafte Zersetzung der halbfesten Masse eintrat. Im Silikonölbad schmolz die Substanz bei langsamem Erhitzen in der unter Stickstoff eingeschmolzenen Kapillare bei $158 - 158.3^\circ$, nach Erweichen bei ca. 115° (**1a** schmilzt unter den gleichen Bedingungen bei $157.8 - 158.5^\circ$). Beim Eintauchen einer Kapillare in das auf 117° vorgeheizte Bad schmolz die Substanzprobe nicht; bei 120° jedoch sofort, um bald wieder zu erstarren und endgültig bei $157 - 158^\circ$ zu schmelzen. In der nichtevakuierten Kapillare ließ sich von 120° an intensive Rotfärbung beobachten; der Schmp. dieses Produktes lag bei $156 - 157^\circ$. UV-Spektrum s. Abbild. 1, NMR-Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$ (284.4) Ber. C 88.70 H 5.67 Gef. C 88.74 H 5.74

Andere Isomerisierungsbedingungen: Filtration von **1a** mit Benzol bzw. mit Äther an Aluminiumoxid (basisch, Woelm; Akt.-St. I) oder Filtration mit Benzol an Kieselgel. Die nach Reduktion mit Lithiumalanat und Acetylierung des Reaktionsprodukts vorgenommene Bestimmung der Zusammensetzung durch DSC zeigte ca. 50% Isomerisierung von **1a** zu **2a**.

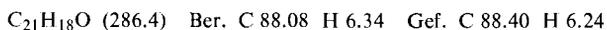
¹¹⁾ H. Halpaap, Chemie-Ing.-Techn. **35**, 488 (1963).

Zur Überprüfung der Thermolabilität von **2a** wurden 18 mg i. Hochvak. unter Stickstoff in eine Ampulle eingeschmolzen, 20 Stdn. auf 175° erhitzt und die resultierende Schmelze weitere 4 Min. bei 130° gehalten. Das IR-Spektrum der bereits bei dieser Temperatur kristallisierenden Probe war nach Abkühlen auf Raumtemp. mit demjenigen von **1a** deckungsgleich. (35 mg **1a**, thermisch analog behandelt, zeigten keinerlei IR-spektroskopisch festzustellende Veränderung.)

Wegen der enorm leichten Isomerisierbarkeit und der im Vergleich zu **1a** besseren Löslichkeit von **2a** ist es schwierig, dieses völlig frei von seinem Konfigurations-Isomeren zu erhalten. Reinheitskontrolle und quantitative Bestimmung eines Isomeren-Gemisches erfolgten durch gaschromatographische Analyse der mit überschüssigem Lithiumalanat gewonnenen alkoholischen Rohprodukte (s. 4.3. sowie 4.4.).

4.3. *1r.3c-Diphenyl-indanol-(2c)* (**3a**) und *1r.3c-Diphenyl-indanol-(2t)* (**4a**) sowie deren *Acetate 3b* und *4b*^{6,12)}: Eine Lösung von 1.12 g **1a** in 75 ccm wasserfreiem Benzol tropfte man in eine Suspension von 1 g *Lithiumalanat* in 100 ccm wasserfreiem Äther und hielt anschließend 20 Min. bei 40°. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man ein Rohprodukt (1.15 g), das gaschromatographisch zwei mit dem Edukt nicht identische Verbindungen im Verhältnis 2.2:1.0 erkennen ließ. Ein Teil (932 mg) wurde durch PSC (Plattengröße: 1 m × 20 cm; dreimaliges Entwickeln mit Benzol) in eine Hauptfraktion (659 mg) und in eine Nebenfraktion (242 mg) getrennt.

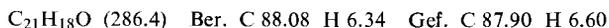
Eine Probe des Hauptprodukts, **3a**, zeigte nach Umkristallisieren aus Äther/Cyclohexan den Schmp. 176–177.5° (Sublimation ab 135°). IR (Paraffin): scharfe Bande bei 3560/cm (OH).



670 mg **3a** wurden mit 1.5 ccm *Acetanhydrid* in 5 ccm wasserfreiem *Pyridin* bei Raumtemp. versetzt. Nach 20 Stdn. war die Reaktion beendet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (der Rest wurde durch Mitwirkung von Toluol als Schleppmittel beseitigt) erhielt man bei der DSC (5maliges Entwickeln mit Cyclohexan/Benzol 1:1) einheitliches **3b** (607 mg), aus Äther/Petroläther Schmp. 179–180.5° (Sublimation ab 130°). NMR-Daten s. Tab. 1. IR (KBr): 1736 und 1238/cm (Acetat).



Eine Probe des Nebenproduktes **4a** schmolz nach Umkristallisieren aus Äther/Cyclohexan bei 166–173° (Sublimation). IR (Paraffin): scharfe Bande bei 3540/cm (OH).



Durch Umsetzung von 235 mg **4a** mit *Acetanhydrid/Pyridin* wurden 245 mg Rohacetat erhalten, das sich bei der DSC (5maliges Entwickeln mit Cyclohexan/Benzol 1:1) als einheitlich erwies. Umkristallisieren aus Äther/Petroläther lieferte **4b** vom Schmp. 90.5–92.5°. NMR-Daten s. Tab. 1. IR (KBr): 1745 und 1220/cm (Acetat).

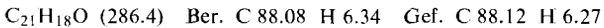


Einen kleinen Teil (147 mg) des ursprünglichen Rohkristallisats der Lithiumalanat-Reduktion von **1a** ließ man, in 1 ccm *Acetanhydrid* und 3 ccm wasserfreiem *Pyridin* gelöst, bei Raumtemp. stehen; durch DSC (5maliges Entwickeln mit Cyclohexan/Benzol 1:1) wurde festgestellt, daß sich **4a** nach 2 Stdn. fast vollständig, **3a** dagegen erst nach 20 Stdn. restlos umgesetzt hatte.

4.4. *1r.3t-Diphenyl-indanol-(2c)* (**5a**) bzw. das zugehörige *Acetat 5b*: Eine Lösung von 104 mg **2a** in 40 ccm wasserfreiem Äther gab man in eine Suspension von 200 mg *Lithiumalanat* in 400 ccm Äther. Nach 30 Min. Erwärmen unter Rückfluß wurde in üblicher Weise

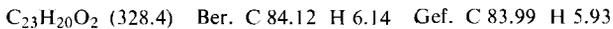
¹²⁾ s. Fußnote b) zu Tab. 1.

aufgearbeitet. Die Gaschromatographie des Rohprodukts (98 mg) ließ erkennen, daß das Edukt zu 2% mit **1a** verunreinigt gewesen war. Nach PSC (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 9 : 1) erhielt man 80 mg eines farblosen Öls, das beim Anspritzen mit Äther kristallisierte. Schmp. von **5a**: 120–122° (Sublimation ab 110°). IR (Paraffin): 3450/cm (OH).



Die gaschromatographische Ermittlung einer Beimengung von **1a** zu **2a** (s. 4.2.) war bis zur Grenze von 1% sicher. Dies zeigten Testgemische, die aus **3a** und **4a** (s. 4.3.) sowie aus **5a** bestanden. Der bei der Lithiumalanat-Reduktion von **1a** untergeordnet auftretende Alkohol und das einzige aus **2a** zugängliche Reduktionsprodukt wiesen für die dünnschicht- und gaschromatographische Analyse gleiche Retentionszeiten auf.

Durch Umsetzung von 50 mg **5a** mit 1 ccm Acetanhydrid in 0.5 ccm wasserfreiem Pyridin erhielt man nach Umkristallisieren aus Äther/Isopentan 50 mg des Acetats **5b**; Schmp. 92.5–94.5°. NMR-Daten s. Tab. 1. IR (KBr): 1730 und 1238/cm (Acetat).



4.5. 1*t*,3*t*-Dimethyl-1*r*,3*c*-diphenyl-indanon-(2) (**1b**) und 1*t*,3*c*-Dimethyl-1*r*,3*t*-diphenyl-indanon-(2) (**2b**)

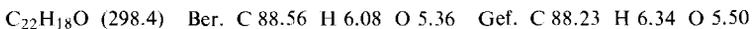
4.5.1. *Methylierung in tert.-Butylalkohol*: In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer gab man unter Stickstoff und bei Ausschluß von Luftfeuchtigkeit eine Lösung von 1 g Kalium-*tert.*-butylat in 40 ccm wasserfreiem *tert.*-Butylalkohol zu einer Lösung von 500 mg **1a** in *tert.*-Butylalkohol und tropfte anschließend innerhalb 1 Stde. 9.5 g Methyljodid in 40 ccm *tert.*-Butylalkohol ein. Nach 2 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde i. Vak. eingengt, der erhaltene Rückstand zwischen Methylenechlorid und 1*n* wäßr. HCl verteilt, die organische Phase mit Natriumhydrogensulfid- und anschließend mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen und wie üblich weiter aufgearbeitet. Das ölige Rohprodukt (500 mg) zeigte bei der DSC (Cyclohexan/Benzol 4 : 1) neben Spuren von **1a** drei Substanzflecken. Durch PSC (4maliges Entwickeln mit Cyclohexan/Benzol 4 : 1) erhielt man drei Fraktionen: 1. 1-Methyl-1,3-diphenyl-indanon-(2) (**6**) (300 mg = 75%); 2. **1b** (60 mg = 15%) und 3. **2b** (40 mg = 10%). Nach Umkristallisieren aus Methylenechlorid/Petroläther wurden folgende Eigenschaften ermittelt:

6: Schmp. 157–161°.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} 261 nm (ε = 1275), 268 (1420) und 276 (1270).

IR (KBr): 1750/cm (5-Ring-Keton).

NMR (HA 100): τ 5.41 (s) (Diphenylmethin-Proton) und 7.23 (s) (CH₃).



1b: Schmp. 93–96°. NMR-Daten s. Tab. 2.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 260 nm (ε = 1250), 267 (1690) und 274 (1720) (s. Abbild. 2).

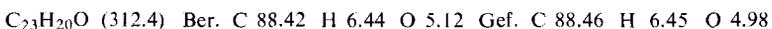
IR (KBr): 1750/cm (5-Ring-Keton).



2b: Schmp. 155–157°. NMR-Daten s. Tab. 2.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 261 nm (ε = 1250), 267 (1470) und 274 (1270) (s. Abbild. 2).

IR (KBr): 1750/cm (5-Ring-Keton).



4.5.2. *Methylierung in Tetrahydrofuran/Dimethylsulfoxid*: In einen mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehenen 2-l-Dreihalskolben wurde eine Lösung von 10 g **1a** in 500 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran gebracht. Unter Stickstoff und in einer Portion gab man eine Lösung von 19 g Kalium-*tert.*-butylat in 400 ccm wasserfreiem Dimethylsulfoxid

und anschließend rasch 50 g *Methyljodid* hinzu. Nach 2 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde, wie oben beschrieben, weiter aufgearbeitet; zur völligen Entfernung des Dimethylsulfoxids wurde gründlich mit Wasser gewaschen. Durch DSC wurden im Rohprodukt (10.2 g) neben Spuren **1a** als Hauptprodukte **1b** und **2b** sowie ein rasch laufendes Produkt erkannt. Durch PSC (4maliges Entwickeln mit Cyclohexan/Benzol 4:1) erhielt man drei Fraktionen: 1. *2-Methoxy-1-methyl-1,3-diphenyl-inden* (**7**) (900 mg = 10%); 2. **1b** (3.4 g = 35%); 3. **2b** (5.3 g = 55%).

Nach Umkristallisieren aus Äthanol bzw. Petroläther zeigte **7** den Schmp. 72–75°.

UV (Methylcyclohexan): λ_{\max} 273 nm ($\epsilon = 10300$); Schulter bei 268 nm (9900).

NMR: τ 8.21 (s) (C-CH₃), 6.55 (s) (O-CH₃), bei 2.75 (m) (14 arom. H).

C₂₃H₂₀O (312.4) Ber. C 88.42 H 6.44 O 5.12 Gef. C 88.55 H 6.34 O 4.93

4.6. *1t,3t-Dimethyl-1r,3c-diphenyl-indanol-(2c)* (**3c**) sowie das zugehörige Acetat **3d**¹³): Eine Lösung von 115 mg **1b** in 20 ccm wasserfreiem Äther tropfte man unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und in einer Stickstoffatmosphäre in eine Suspension von 120 mg *Lithiumalanat* in 30 ccm wasserfreiem Äther und arbeitete wie üblich auf. Das kristalline **3c** (108 mg) schmolz nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther bei 145–147°. NMR-Daten s. Tab. 2.

UV (Methylcyclohexan/Isopentan 1:4): λ_{\max} 258 nm ($\epsilon = 950$), 264 (1250) und 271 (1200). IR (KBr): 3550/cm (OH).

C₂₃H₂₂O (314.4) Ber. C 87.86 H 7.05 O 5.09 Gef. C 88.13 H 6.98 O 5.05

Eine Lösung von 314 mg **3c** in einem Gemisch aus 3 ccm wasserfreiem Dimethylsulfoxid und 2 ccm *Acetanhydrid* überließ man 64 Stdn. sich selbst bei Raumtemp. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung zwischen 1*n* wäbr. HCl und Methylenchlorid verteilt und die organische Phase mit gesätt. wäbr. Natriumchloridlösung neutral gewaschen. Reste an Dimethylsulfoxid entfernte man i. Vak. unter Verwendung von Xylol als Schlepplmittel. Nach Umkristallisieren aus Äther erhielt man **1b** (295 mg) vom Schmp. 93–96° zurück (Misch-Schmp., deckungsgleiche IR-Spektren).

314 mg **3c** wurden in 25 ccm *Pyridin* mit 0.8 ccm *Acetanhydrid* 72 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung zeigte das Rohprodukt (211 mg) bei der DSC (Cyclohexan/Essigester 9:1) nur einen Substanzfleck; im IR-Spektrum (Film) war eine Absorptionsbande sowohl im 3 μ - wie im 6 μ -Gebiet vorhanden. Durch Filtration des in Äther gelösten Rohprodukts an Aluminiumoxid (Merck, neutral) erhielt man das reine Acetat **3d** (211 mg = 59%) vom Schmp. 104–106°.

UV (Äther): λ_{\max} 253 nm ($\epsilon = 610$), 258 (910), 265 (1025) und 272 (830).

IR (KBr): 1740 und 1230/cm (Acetat).

C₂₅H₂₄O₂ (356.4) Ber. C 84.24 H 6.79 O 8.98 Gef. C 84.24 H 6.34 O 9.12

4.7. *1t,3c-Dimethyl-1r,3t-diphenyl-indanol-(2c)* (**5c**) sowie das zugehörige Acetat **5d**: Analog zu 4.6. erhielt man aus 120 mg **2b** das Reduktionsprodukt **5c** (115 mg), aus Äther/Petroläther Schmp. 155–157°. NMR-Daten s. Tab. 2.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} 251 nm ($\epsilon = 630$), 259 (880), 265 (960) und 272 (735).

IR (KBr): 3550/cm (OH).

C₂₃H₂₂O (314.4) Ber. C 87.86 H 7.05 O 5.09 Gef. C 88.00 H 7.05 O 5.13

Das analog zu **3d** (s. 4.6.) mit 78proz. Ausb. bereitete *Acetat 5d* schmolz bei 128–131°.

UV (Äther): λ_{\max} 253 nm ($\epsilon = 675$), 258 (970), 265 (1110) und 272 (910).

IR (KBr): 1730 und 1237/cm (Acetat).

C₂₅H₂₄O₂ (356.4) Ber. C 84.24 H 6.79 O 8.98 Gef. C 84.23 H 6.79 O 8.96

¹³ s. Fußnote b) zu Tab. 2.