

## Optisch aktive, aromatische Spirane, 8. Mitt.<sup>1</sup>:

Darstellung optisch aktiver, 5,5',6'-trisubstituierter 2,2'-Spirobiindane bekannter Chiralität und enantiomerer Reinheit

**Horst Neudeck und Karl Schlögl\***

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

(Eingegangen 16. Oktober 1978. Angenommen 30. Oktober 1978)

*Optically Active, Aromatic Spiranes, VIII.*

*Syntheses of Optically Active, 5,5',6'-Trisubstituted 2,2'-Spirobiindanes of Known Chirality and Enantiomeric Purity*

Starting from (+) (2*R*) methyl 5'-ethyl-2,2'-spirobiindane-5-carboxylate of known enantiomeric purity **79** optically active, configurationally correlated 5,5',6'-trisubstituted 2,2'-spirobiindanes (**2-7**) were prepared for the purpose of testing a "shortened polynomial Ansatz" for chirality functions. Their optical rotations and <sup>1</sup>H-nmr spectra are reported.

In this context several 6-substituted 5-ethylindanes (**1**) were prepared as model compounds for synthetic transformations.

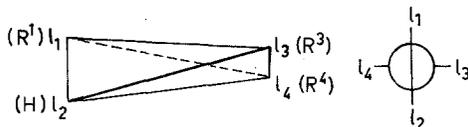
(*Keywords: Configurational correlation; 5-Ethylindanes; <sup>1</sup>H-nmr spectra*)

### Einleitung

Die gute Zugänglichkeit optisch aktiver 2,2'-Spirobiindane bekannter absoluter Konfiguration und enantiomerer Reinheit über chirale 1-Indanon-tricarbonylchrom-Komplexe<sup>2</sup> ermöglichte die experimentelle Überprüfung eines Näherungsansatzes für Chiralitätsfunktionen an solchen, den Allenen topologisch verwandten Spiranen<sup>3</sup>.

Während bei 5,5'-disubstituierten 2,2'-Spirobiindanen der verkürzte Polynomansatz (Gl. 1)<sup>4</sup> zur Berechnung der optischen

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



Drehung mit ausgezeichneter Übereinstimmung zwischen berechneten ( $\chi$ ) und gefundenen ( $[M]_D$ )-Werten gut geeignet ist, traten bei einem trisubstituierten Spirobiindan (**3i**, siehe unten) starke Diskrepanzen auf<sup>3</sup>.

Dafür wurden zwei mögliche Gründe diskutiert<sup>3</sup>:

1. Bevorzugte Konformation der Acetylgruppe — ein Argument, das allerdings durch die Ergebnisse von Circular dichroismus-Messungen stark entkräftet wurde<sup>1</sup>, und

2. Versagen des verwendeten Ansatzes — Gl. (1) — zur quantitativen Beschreibung der optischen Aktivität von tri- (und tetra-) substituierten 2,2'-Spirobiindanen [obwohl bei tetrasubstituierten Allenen der Näherungssatz — Gl. (1) — offensichtlich ausreicht]<sup>4</sup>.

Zur weiteren Prüfung von Punkt (2) haben wir nun eine Reihe optisch aktiver, 5,5',6'-trisubstituierter 2,2'-Spirobiindane (**2**—**7**) dargestellt, um vor allem den Einfluß von Methyl und Ethyl auf benachbarte Acylsubstituenten sowie jenen des Vorliegens von zwei identischen Substituenten bezüglich der Anwendbarkeit von Gl. (1) zu untersuchen.

In der vorliegenden Arbeit wird über Synthesen dieser Verbindungen einschließlich von 6-substituierten 5-Ethylindanen (**1**) als Modellsubstanzen berichtet: die Ergebnisse der Anwendung des Näherungsansatzes — Gl. (1) — werden in einer folgenden Arbeit mitgeteilt<sup>5</sup>.

### 6-substituierte 5-Ethylindane (**1**) als Modellsubstanzen

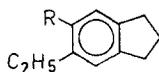
Zur Darstellung der gewünschten optisch aktiven, trisubstituierten 2,2'-Spirobiindane sollten — in Anwendung des früher mit Erfolg verwendeten Prinzips<sup>3</sup> — geeignete 5,5'-disubstituierte Spirobiindane bekannter Chiralität und enantiomerer Reinheit (vgl. hierzu auch<sup>2</sup>) weiter substituiert bzw. dann in Folgeprodukte umgewandelt werden.

Zum Studium der optimalen Substitutions- und Reaktionsbedingungen wählten wir 5-Ethylindan (**1a**) als Modellsubstanz.

**1a** ist aus 4-Ethylbenzaldehyd nach Kettenverlängerung zur entsprechenden Ethylphenyl-propansäure, Cyclisierung zum 6-Ethylindanon-1 und dessen Hydrierung mit 67% Gesamtausbeute zugänglich:

Der Aldehyd **1b** wurde durch Formylierung von **1a** mit Dichlormethyl-methylether (und  $\text{TiCl}_4$ ) erhalten und daraus (mit Ethylenglykol) das Dioxolan **1c** dargestellt; letzteres konnte (mit Pd/C) direkt zum 5-Ethyl-6-methyl-indan (**1k**) hydriert werden, das auch aus dem freien Aldehyd **1b** (durch Hydrierung) zugänglich ist. Acetylierung von **1a** mit Acetylchlorid/ $\text{AlCl}_3$  führte zum Acetylderivat **1e**, während mit Acetanhydrid kein Umsatz erreicht wurde. Das Dioxolanderivat **1f** (von **1e**) ließ sich in Analogie zu **1c** zum 5,6-Diethylindan **1l** hydrieren.

Bei der Umsetzung eines äquimolaren Gemisches aus Aldehyd **1 b** und Keton **1 e** mit Ethylenglykol (1,1 mol) erhielt man mit fast quantitativer Ausbeute das Dioxolan **1 c**, während **1 e** unverändert bleibt. Beide Carbonylverbindungen (**1 b** und **1 e**) können aus ihren cyclischen Acetalen (**1 c** und **1 f**) durch saure Hydrolyse regeneriert werden.



1

<i>R</i>	<i>R</i>
a H	g COOCH <sub>3</sub>
b CHO	h CN
c 	i CH(OH)CH <sub>3</sub>
d CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	j CH=CH <sub>2</sub>
e COCH <sub>3</sub>	k CH <sub>3</sub>
f 	l C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Reaktion des Dioxolans **1 f** mit NaOBr lieferte nach anschließender Veresterung mit Diazomethan vorwiegend den Ester **1 g**, während dabei das Acetal **1 c** des Aldehyds **1 b** unverändert bleibt; dies zeigte sich auch bei der analogen Oxidation eines äquimolaren Gemisches der beiden Dioxolane **1 c** und **1 f**. Dies kann also zu einer bevorzugten Oxidation der Acetyl- neben der (geschützten) Formyl-gruppe ausgenutzt werden. Der freie Aldehyd **1 b** wird bei der Behandlung mit NaOBr mit 50% Ausb. zur Carbonsäure oxidiert.

Als weiterer Schutz der Aldehydfunktion war die Umwandlung in das *N,N'*-Dimethylhydrazon **1 d** gedacht: Daraus ließ sich über das Methojodid entweder das Nitril **1 h** oder wieder der freie Aldehyd **1 b** gewinnen, während aus dem Keton **1 e** kein Dimethylhydrazon erhältlich war.

Bei Oxidationsversuchen von **1 d** erhielt man folgende Ergebnisse: *DMSO* in Acetanhydrid läßt **1 d** unverändert; mit CrO<sub>3</sub> in Pyridin oder NaOBr entstehen Gemische, die im 1. Fall nicht identifiziert wurden und bei NaOBr aus 69% Carbonsäure, 25% Aldehyd **1 b** und 6% Ausgangsprodukt **1 d** bestanden.

Versuche zur Oxidation des (aus **1 e** leicht zugänglichen) Hydroxyethylderivates **1 i** zum Keton **1 e** wurden unternommen, da 6'-Acetyl-5'-ethyl-2,2'-spirobiindan-5-carbonsäuremethylester (**3 i**) ein gut zugängliches Ausgangsprodukt<sup>3</sup> für Umwandlungen in andere trisubstituierte Spirobiindane darstellt. Durch LiAlH<sub>4</sub> ist daraus das Diol **4 f** zugänglich (siehe unten), welches durch MnO<sub>2</sub> zum Acetyl-aldehyd **2 b** oxidiert werden sollte. Dabei erwies sich jedoch

die Hydroxyethylgruppe (im Gegensatz zu Hydroxymethyl) — vielleicht wegen der benachbarten Ethylgruppe — als oxidationsresistent.

Die Ergebnisse der verschiedenen Oxidationen von **1 i** sind dem experimentellen Teil zu entnehmen: Demnach ist  $\text{CrO}_3$  in Pyridin für den erwünschten Zweck am besten geeignet. Bei Oxidationen im sauren Milieu wird **1 i** zum Teil zum Vinylderivat **1 j** dehydratisiert, das auch glatt aus **1 i** mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol zugänglich ist.

### 5,5',6'-Trisubstituierte 2,2'-Spirobiindane

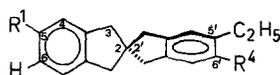
*6'-Acetyl-5'-ethyl-2,2'-spirobiindan-5-carbaldehyd (2 b),*  
*-5-carbonsäuremethylester (3 i) und Folgeprodukte*

Wie erwähnt, schien der in der 6. Mitt. dieser Reihe<sup>3</sup> beschriebene optisch reine 5'-Ethyl-2,2'-spirobiindan-5-carbonsäuremethylester (**3 e**) bekannter Chiralität (+) (*2R*) und enantiomerer Reinheit als Ausgangsprodukt für trisubstituierte Spirobiindane besonders geeignet. Das durch Acetylierung zugängliche Acetylderivat **3 i** wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Diol **4 f** reduziert, dessen Oxidation den Aldehyd **2 b** ergeben sollte (siehe oben). Mit  $\text{MnO}_2$  (Merck) entstand neben 5% Dicarbonylverbindung **2 b** überwiegend der Hydroxyethylaldehyd **2 f**; saures  $\text{MnO}_2$  gab bessere Resultate (bis 54%). Auf Grund der Vorversuche beim Indanderivat **1 i** sollte in **2 f** primär die Aldehydgruppe geschützt werden: Säurekatalysierte Umsetzung mit Ethylenglykol führte unter Dehydratisierung zu **2 n**; der entsprechende Vinylaldehyd **2 g** ist aus **2 f** zugänglich. Bei Oxidation des Diols **4 f** mit  $\text{NaOBr}$  wird  $\text{CH}_2\text{OH}$  quantitativ und zu 50% auch  $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  zu  $\text{COOH}$  oxidiert, wobei man nach Veresterung die Ester **3 m** bzw. **6 e** erhielt. Der Monoester **3 m** war auch aus dem Acetylesther **3 i** durch  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion zugänglich.

Schutz der Aldehydfunktion in **2 f** als Dimethylhydrazon **2 r** führte gleichfalls nicht zum Ziel: Oxidation mit saurem  $\text{MnO}_2$  lieferte unter gleichzeitiger Abspaltung der Schutzgruppe nur 6% des gewünschten Acetylaldehydes **2 b**. Beim Versuch zur Darstellung des Nitrils über das Methojodid von **2 r** erhielt man 12% des Vinylnitrils **3 v**.

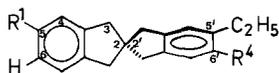
Der Acetyl-ester **3 i** wurde noch mit  $\text{NaN}_3$  in Trichloressigsäure in das Acetylamino-derivat **3 o** umgewandelt, aus dem mit  $\text{BF}_3$  (in Methanol) das entsprechende Amin **3 p** zugänglich war.

Da die Darstellung des Acetylaldehydes **2 b** aus dem Diol **4 f** offensichtlich nicht zielführend war, schützten wir primär im Acetylesther **3 i** die Acetylgruppe mit Ethylenglykol und reduzierten das Dioxolan **3 j** mit  $\text{LiAlH}_4$  zu **4 d**, aus dem dann die Acetylgruppe (mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) wieder freigesetzt wurde: **4 c** (Mit 50proz. Essigsäure wurde  $\text{CH}_2\text{OH}$  zu einem erheblichen Teil verestert, wobei **4 h** entstand.) Der Acetylalkohol **4 c** ließ sich mit  $\text{MnO}_2$  glatt zum gewünschten Aldehyd **2 b** oxidieren. Bei Reaktion von **2 b** mit Ethylenglykol wurde (wie bei den



2		3	
$R^1$	$R^4$	$R^1$	$R^4$
(-)-a CHO		(-)-a COCH <sub>3</sub>	CN
(-)-b CHO	COCH <sub>3</sub>	(-)-b COCH <sub>3</sub>	CH(OH)CH <sub>3</sub>
(-)-c CHO		(-)-c COCH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>
(-)-d CHO	COOCH <sub>3</sub>	(-)-d COOH	COCH <sub>3</sub>
(-)-e CHO	CN	(+)-e COOCH <sub>3</sub>	H
(-)-f CHO	CH(OH)CH <sub>3</sub>	(-)-f COOCH <sub>3</sub>	CHO
(-)-g CHO	CH=CH <sub>2</sub>	(-)-g COOCH <sub>3</sub>	
(+)-h CHO	CH <sub>3</sub>	(-)-h COOCH <sub>3</sub>	CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(-)-i	CHO	(-)-i COOCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>
(-)-j	CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(-)-j COOCH <sub>3</sub>	
(-)-k	COCH <sub>3</sub>	(-)-k COOCH <sub>3</sub>	CN
(-)-l	COOCH <sub>3</sub>	(+)-l COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH
(+)-m	CH <sub>2</sub> OH	(-)-m COOCH <sub>3</sub>	CH(OH)CH <sub>3</sub>
(-)-n	CH=CH <sub>2</sub>	(-)-n COOCH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>
(-)-o CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(-)-o COOCH <sub>3</sub>	NH-COCH <sub>3</sub>
(-)-p CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		(-)-p COOCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>
(-)-q CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>	(+)-q COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(-)-r CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(OH)CH <sub>3</sub>	(-)-r CN	CHO
(+)-s CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	(-)-s CN	
		(-)-t CN	COCH <sub>3</sub>
		(-)-u CN	COOCH <sub>3</sub>
		(-)-v CN	CH=CH <sub>2</sub>
		(+)-w CN	CH <sub>3</sub>

Indanderivaten **1 b** und **1 e**) nur die Aldehydgruppe in das Dioxolan **2 k** umgewandelt. Beim Haloformabbau von **2 k** erfolgte allerdings — im Gegensatz zu den entsprechenden Indanderivaten **1 c** — auch Oxidation der Dioxolangeruppierung: Das dabei erhaltene Säuregemisch\* wurde



4

	$R^1$	$R^4$
(—)-a	$\text{CH}_2\text{OH}$	
(—)-b	$\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}=\text{NN}(\text{CH}_3)_2$
(—)-c	$\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{COCH}_3$
(—)-d	$\text{CH}_2\text{OH}$	
(—)-e	$\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{COOCH}_3$
(—)-f	$\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
(+)-g	$\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3$
(—)-h	$\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	$\text{COCH}_3$
(—)-i		$\text{COCH}_3$
(—)-j		$\text{COOCH}_3$

verestert (**2 i** und **6 e**) und die Estermischung hydriert, wobei aus der Dioxolangeruppe (in **2 i**) Methyl — unter Bildung von **5 d** — entstand. Das so erhaltene Gemisch (**5 d** und **6 e**) ließ sich durch präparative Schichtchromatographie gut trennen.

Die Säuremischung\* wurde in einem weiteren Versuch zuerst entacetalisiert und dann verestert: Dabei entstanden **6 e** und **2 d** im Verhältnis von  $\sim 1:2$ . Nun wurde in der Mischung Formyl mit  $\text{NaBH}_4$  zu  $\text{CH}_2\text{OH}$  reduziert (**4 e**) und dann erst aufgetrennt. Der Alkohol **4 e** konnte sowohl zum Methylderivat **5 d** hydriert als auch mit  $\text{MnO}_2$  wieder

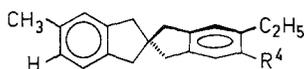
\* Die Mischung besteht laut NMR-Spektroskopie aus 66 bzw. 2% der den Ester **2 i** und **2 d** entsprechenden Monocarbonsäuren und 32% Dicarbonsäure **6 d**.

zu **2 d** oxidiert werden, das nach Umwandlung in das Dioxolan **2 l** (wobei noch 14% freier Aldehyd vorlagen) mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert und das Gemisch der Mono- und Bis-alkohole **2 m** und **6 g** getrennt wurde. Oxidation von **2 m** ergab den Aldehyd **2 i**; dessen Dimethylhydrazon **2 j** wurde (als Methojodid) mit  $\text{CH}_3\text{O}^-$  behandelt, wobei man unter Abspaltung der Schutzgruppe den Cyano-aldehyd **2 e** erhielt.

Aus dem Aldehyd-ester **2 d** konnte man über das Dimethylhydrazon **2 q** auch den Nitril-ester **3 u** gewinnen. Das Acetyl-nitril **3 t** war aus **4 d** nach Oxidation zum Aldehyd **2 c** über das Hydrazon **2 p** zugänglich.

Beim Haloformabbau von **2 k** entstand viel Dicarbonsäure **6 d** (siehe oben); es wurde deshalb die Darstellung des Ethyl-methylcarbonsäureesters **5 d** wie folgt modifiziert: Im Acetyl-alkohol **4 c** wurde  $\text{CH}_2\text{OH}$  mit Dihydropyran geschützt und **4 i** dem Haloformabbau unterworfen, wobei die Schutzgruppe stabil ist. Nach saurer Hydrolyse des Esters **4 j** wurde der Hydroxymethyl-ester **4 e** hydriert und dabei der gewünschte Ester **5 d** mit ausgezeichneter Gesamtausbeute erhalten.

Umwandlung der Estergruppe in **5 d** ergab den Alkohol **5 f**, den Aldehyd **5 a**, das Dimethylhydrazon **5 b**, aus dessen Methojodid das Nitril **5 e** und daraus das Acetyl-methyl-derivat **5 c**.



**5**

$R^4$

- (—)-**a** CHO
- (—)-**b**  $\text{CH}=\text{NN}(\text{CH}_3)_2$
- (—)-**c**  $\text{COCH}_3$
- (—)-**d**  $\text{COOCH}_3$
- (—)-**e** CN
- (+)-**f**  $\text{CH}_2\text{OH}$

#### *5'-Ethyl-6'-methyl-2,2'-spirobiindan-5-carbonsäuremethylester (3 q) und Folgeprodukte*

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit des verkürzten Ansatzes Gl. (1) war für die untersuchten trisubstituierten 2,2'-Spirobiindane eine Permutation der Liganden  $l_1$ ,  $l_3$  und  $l_4$  ( $l_2 = \text{H}$ ) wünschenswert<sup>4</sup>. Dafür schienen auf Grund der bisher mitgeteilten Ergebnisse (vgl. auch<sup>3</sup>) Ethyl, Methyl und Methoxycarbonyl (also die Verbindungen **3 q**, **5 d** und **7 o**) besonders geeignet.

Die Darstellung von 5'-Ethyl-5-methyl-2,2'-spirobiindan-6'-carbonsäuremethylester (**5 d**) wurde bereits oben beschrieben. Als Aus-

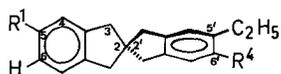
gangsmaterial für die in der Überschrift genannte, isomere Verbindung **3q** diente (optisch aktiver) 5'-Ethyl-5-carbonsäuremethylester **3e**<sup>3</sup>, dessen Formylierung mit Dichlormethyl-methylether in Stellung 6' erfolgte; dabei entstand der Aldehyd **3f**, der einerseits zum gewünschten Methylderivat **3q** hydriert und andererseits in einige Folgeprodukte umgewandelt wurde: Mit NaBH<sub>4</sub> erhielt man den Alkohol **3l**, über das Dimethylhydrazon **3h** das Nitril **3k** sowie den Alkohol **4b**, der mit MnO<sub>2</sub> unter Abspaltung der Schutzgruppe zum Bisaldehyd **6a** oxidiert wurde. Nach Schutz der Aldehydfunktion in **3f** (als Dioxolan **3g**) wurde zum Alkohol **4a** reduziert, letzterer zum Aldehyd **2a** oxidiert und daraus über das Dimethylhydrazon **2o** das Nitril **3s** gewonnen, wobei auch zu etwa 50% der Dioxolanring zum freien Aldehyd **3r** hydrolysiert wurde, den man aus dem Gemisch von **3s** und **3r** durch saure Hydrolyse erhielt.

Beim Versuch zur Umwandlung von Nitril in Acetyl in **3s** (durch Umsetzung mit CH<sub>3</sub>MgI) entstand gleichzeitig aus der Dioxolangruppe CH(OH)CH<sub>3</sub> (**3b**) und — wegen der sauren Aufarbeitung — das Vinylderivat **3c**, das auch aus dem Carbinol **3b** durch Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure erhältlich war. Demnach war die Formylgruppe (trotz Maskierung als Dioxolan) Umsetzung mit dem *Grignard*-Reagens eingegangen.

Schließlich wurde noch im Ethyl-methyl-carbonsäureester **3q** die Estergruppe zum Alkohol **4g** reduziert, dieser zum Aldehyd **2h** oxidiert und letzterer über **2s** in das Nitril **3w** umgewandelt.

*Trisubstituierte 2,2'-Spirobiindane mit zwei identischen Substituenten*  
(**6**, R<sup>1</sup> = R<sup>4</sup>)

Ein Vertreter dieser Gruppe, nämlich der 5'-Ethyl-5,6'-dicarbonsäureester **6e** war schon bekannt<sup>3</sup>. Im Gegensatz zum Acetylderivat **3i**, aus dem er durch Oxidation erhalten worden war<sup>3</sup>, zeigte sich bei **6e** gute Übereinstimmung zwischen den nach Gl. (1) berechneten und ge-



**6**

$$R^1 = R^4$$

- (—)-a CHO
- (—)-b CH = NN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- (—)-c COCH<sub>3</sub>
- (—)-d COOH
- (—)-e COOCH<sub>3</sub>
- (—)-f CN
- (+)-g CH<sub>2</sub>OH
- (+)-h CH<sub>3</sub>

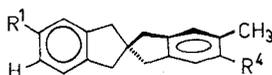
fundenen Drehwerten. Wir haben deshalb einige Folgeprodukte von **6e** dargestellt: Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  führte zum Diol **6g**; dieses wurde zum Bisaldehyd **6a** oxidiert und daraus über das Bis-(dimethylhydrazon) **6b** das Dinitril **6f** gewonnen. Letzteres ließ sich trotz eines großen Überschusses von  $\text{CH}_3\text{MgI}$  nur mit 26 % Ausbeute in das Bisacetylderivat **6c** umwandeln. Schließlich ergab Hydrierung des Diols **6g** das Dimethyl-ethyl-spirobiindan **6h**.

*5-Ethyl-5'-methyl-2,2'-spirobiindan-6'-carbonsäuremethylester (7o) und Folgeprodukte*

Als Schlüsselsubstanz für die Synthesen dieser Verbindungen bot sich 5'-Methyl-2,2'-spirobiindan-5-carbonsäuremethylester (**7f**) an. Seine Darstellung aus 5'-Acetyl-spirobiindan-5-carbonsäuremethylester<sup>3</sup> sowie die Umwandlung in das Acetyl-methyl-derivat **7a** wird im Zusammenhang mit der Synthese neuer, optisch aktiver disubstituierter 2,2'-Spirobiindane in der folgenden Mitt.<sup>5</sup> beschrieben. Formylierung von **7a** zu **7b** und Oxidation des Cyanhydrins mit  $\text{MnO}_2$  in Methanol ergab den Acetyl-ester **7c**, dessen Hydrierung zur Zielverbindung **7o** führte.

Wegen der Möglichkeit einer allfälligen konformativen Beeinflussung von Gruppen an C-6' durch benachbartes Ethyl (an C-5') und die damit mögliche Einschränkung der Anwendbarkeit des vereinfachten Ansatzes Gl. (1) (vgl. hierzu<sup>3</sup> und<sup>5</sup>) haben wir Ethyl durch Methyl ersetzt.

Dazu diente gleichfalls der Methyl-carbonsäureester **7f** als Ausgangsprodukt: Nach Acetylierung (**7j**), Verseifung (**7d**) und Haloformabbau (**7e**) wurde der Bisester **7k** erhalten. Hydrierung von **7j** lieferte erneut den schon auf anderem Weg erhaltenen 5'-Ethyl-6'-methyl-spirobiindan-5-carbonsäuremethylester (**3q**). Aus dem Acetyl-ester **7j** entstand bei der Reaktion mit  $\text{NaN}_3$  in Trichloressigsäure das Acetamid



## 7

	$R^1$	$R^4$		$R^1$	$R^4$
(+)-a	$\text{COCH}_3$	H	(-)-i	$\text{COOCH}_3$	$\text{CH}=\text{NN}(\text{CH}_3)_2$
(-)-b	$\text{COCH}_3$	CHO	(-)-j	$\text{COOCH}_3$	$\text{COCH}_3$
(-)-c	$\text{COCH}_3$	$\text{COOCH}_3$	(-)-k	$\text{COOCH}_3$	$\text{COOCH}_3$
(-)-d	COOH	$\text{COCH}_3$	(-)-l	$\text{COOCH}_3$	CN
(-)-e	COOH	COOH	(-)-m	$\text{COOCH}_3$	$\text{NH}-\text{COCH}_3$
(+)-f	$\text{COOCH}_3$	H	(-)-n	$\text{COOCH}_3$	$\text{NH}_2$
(-)-g	$\text{COOCH}_3$	CHO	(-)-o	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{COOCH}_3$
(-)-h	$\text{COOC}_2\text{H}_5$	CHO			

**7m** und daraus mit  $\text{BF}_3$  das Amin **7n**. Formylierung von **7f** ergab den Aldehyd **7g**, der über das Methojodid seines Dimethylhydrazons **7i** in das Nitril **7l** übergeführt wurde. Oxidation des Aldehydes **7g** mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Ethanol ergab nur 23% der Dicarbonsäure (als Bisester **7k** nach Veresterung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ), während zu 40% die Formylgruppe — unter Umesterung zu **7h** — erhalten blieb. Der gewünschte Bisester **7k** konnte jedoch quantitativ durch Oxidation des Formyl-esters **7g** mit  $\text{MnO}_2$  in Methanol (in Gegenwart von  $\text{NaCN}$ ) gewonnen werden.

Tabelle 1.  $^1\text{H-NMR-Spektren 6-substituierter 5-Ethylindane 1}$   
(60 MHz,  $\delta$ -Werte ppm in  $\text{CDCl}_3$ )<sup>a, b</sup>

Nr.	4-H	7-H	Nr.	4-H	7-H
<b>1a</b>		7,03 (s, 3 H)	<b>1g</b>	7,04	7,66
<b>1b</b>	7,10	7,61	<b>1h</b>	7,15	7,39
<b>1c</b>	7,00	7,39	<b>1i</b>	6,99	7,33
<b>1d</b>	7,00	7,50	<b>1j</b>	7,00	7,34
<b>1e</b>	7,09	7,45	<b>1k</b>		6,98 (,s <sup>cc</sup> , 2 H)
<b>1f</b>	7,06	7,39	<b>1l</b>		6,98 (,s <sup>cc</sup> , 2 H)

<sup>a</sup> Die  $\text{CH}_2$ -Protonen des Fünfringes absorbieren in allen Fällen bei  $\sim 2,12$  (,q<sup>cc</sup>, 2 H) und  $\sim 2,92$  (,t<sup>cc</sup>, 4 H).

<sup>b</sup> Die chem. Verschiebungen der Protonen der Substituenten *R* entsprechen den üblichen Werten: Formyl (10,18), Dioxolan [3,99 (mc, 4 H) und 5,90 (s, 1 H)], Dimethylhydrazon [2,98 (s, 6 H) und 7,70 (s, 1 H)], Acetyl (2,59), „Methyldioxolan“ [1,69 (s, 3 H) und 3,88 (mc, 4 H)], Methylester (3,81), Hydroxyethyl [1,43 (d, 3 H) und 5,07 (q, 1 H)], Vinyl [5,19 (dd, 1 H), 5,77 (dd, 1 H) und 6,78 (dd, 1 H)], Methyl (2,26), Ethyl [1,20 (t, 3 H) und 2,66 (q, 2 H)].

Tabelle 2.  $^1\text{H-NMR-Spektren 5,6'-disubstituierter 5'-Ethyl-2,2'-spirobiindane}$   
(**2—4**) (60 MHz,  $\delta$ -Werte ppm in  $\text{CDCl}_3$ )<sup>a</sup>

Nr.	1'-H, 3'-H	1-H, 3-H	4'-H	7'-H	4-H	6-H	7-H
<b>2a</b>	2,99 <sup>b</sup>	3,07	7,06	7,44	7,70 (mc)		7,31 (d)
<b>2b</b>	3,02	3,02	7,10	7,48	7,70 (mc)		7,34 (d)
<b>2c</b>	2,97	3,05	7,09	7,41	7,70 (mc)		7,34 (d)
<b>2d</b>	3,00	3,06	7,11	7,71	7,70 (mc)		7,34 (d)
<b>2e</b>	3,00	3,04	7,17	7,41	7,68 (mc)		7,34 (d)
<b>2f</b>	2,98	3,03	7,01	7,39	7,65 (mc)		7,31 (d)
<b>2g</b>	2,93	3,01	6,98	7,30	7,66 (mc)		7,28 (d)
<b>2h</b>	2,92	3,02		7,01	7,60 (mc)		7,33 (d)
<b>2i</b>	2,96	2,96	7,10	7,66	7,24	7,26 (d)	7,32 (d)
<b>2j</b>	2,95	2,95	6,99	7,53			7,24 (mc, 3 H)
<b>2k</b>	2,96	2,96	7,09	7,47	7,21	7,28 (d)	7,31 (d)
<b>2l</b>	2,97	2,97	7,10	7,70	7,26	7,27 (d)	7,30 (d)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	1'-H, 3'-H	1-H, 3-H	4'-H	7'H	4-H	6-H	7-H
<b>2m</b>	2,97	2,97	7,06	7,22	7,24	7,26 (d)	7,33 (d)
<b>2n</b>	2,91	2,93	6,98	7,30	7,20	7,28 (d)	7,30 (d)
<b>2o</b>	2,91	2,91	7,00	7,40	7,22	7,30 (d)	7,06 (d)
<b>2p</b>	2,94	2,94	7,05	7,39	7,30	7,36 (d)	7,14 (d)
<b>2q</b>	2,90	2,90	7,05	7,69	7,23	7,34 (d)	7,08 (d)
<b>2r</b>	2,90	2,90	6,94	7,32	7,22	7,30 (d)	7,07 (d)
<b>2s</b>	2,91	2,91		7,01	7,30	7,39 (d)	7,12 (d)
<b>3a</b>	3,01	3,01	7,18	7,41	7,80 (mc)		7,28 (d)
<b>3b</b>	2,97	3,01	7,02	7,40	7,80 (mc)		7,27 (d)
<b>3c</b>	2,96	3,02	7,00	7,30	7,80 (mc)		7,30 (d)
<b>3d</b>	2,99	3,01	7,11	7,50	7,95 (mc)		7,27 (d)
<b>3f</b>	3,00	3,00	7,12	7,67	7,89 (mc)		7,23 (d)
<b>3g</b>	2,96	3,00	7,07	7,45	7,90 (mc)		7,26 (d)
<b>3h</b>	2,92	2,97	6,89	7,43	7,78 (mc)		7,12 (d)
<b>3i</b>	2,95	2,99	7,04	7,41	7,82 (mc)		7,19 (d)
<b>3j</b>	2,93	3,00	7,03	7,38	7,84 (mc)		7,20 (d)
<b>3k</b>	2,99	2,99	7,18	7,41	7,90 (mc)		7,25 (d)
<b>3l</b>	2,96	3,00	7,09	7,20	7,89 (mc)		7,24 (d)
<b>3m</b>	2,95	3,00	7,01	7,40	7,88 (mc)		7,22 (d)
<b>3n</b>	2,93	2,99	6,99	7,32	7,88 (mc)		7,24 (d)
<b>3o</b>	2,93	3,01	7,05	7,46	7,88 (mc)		7,25 (d)
<b>3p</b>	2,88	3,00	6,90	6,53	7,86 (mc)		7,21 (d)
<b>3q</b>	2,93	3,01		7,02	7,90 (mc)		7,28 (d)
<b>3r</b>	3,00	3,01	7,16	7,69	7,47 (mc)		7,29 (d)
<b>3s</b>	2,97	3,02	7,08	7,45	7,49 (mc)		7,27 (d)
<b>3t</b>	2,94	2,99	7,10	7,44	7,42 (mc)		7,27 (d)
<b>3u</b>	2,99	3,05	7,10	7,70	7,42 (mc)		7,26 (d)
<b>3v</b>	2,96	3,03	7,00	7,31	7,43 (mc)		7,28 (d)
<b>3w</b>	2,95	3,05		7,01	7,47 (mc)		7,27 (d)
<b>4a</b>	2,93	2,93	7,01	7,40			7,12 (s, 3 H)
<b>4b</b>	2,93	2,93	6,98	7,53			7,12 (s, 3 H)
<b>4c</b>	2,93	2,93	7,10	7,45			7,13 (s, 3 H)
<b>4d</b>	2,96	2,98	7,02	7,32			7,12 (s, 3 H)
<b>4e</b>	2,91	2,91	7,09	7,69			7,13 (s, 3 H)
<b>4f</b>	2,94	2,94	7,00	7,37			7,12 (s, 3 H)
<b>4g</b>	2,99	3,01		6,97			7,12 (s, 3 H)
<b>4h</b>	2,98	2,98	7,09	7,45			7,17 (s, 3 H)
<b>4i</b>	2,92	2,92	7,06	7,42			7,14 (s, 3 H)
<b>4j</b>	2,97	2,97	7,10	7,69			7,15 (s, 3 H)

<sup>a</sup> Für die chem. Verschiebungen der Protonen der Reste *R* vgl. Fußnote<sup>b</sup> in Tab. 1. Ferner: Hydroxymethyl[4,66 (s, 2 H)], Acetylamino[2,19 (s, 3 H) und 7,19 (s, 1 H)], Pyraniloxyethyl[1,67 (mc, 6 H), 3,20—4,25 (m, 2 H), 4,69 (s, 1 H), 4,43 und 4,73 (AB-System,  $J = 12$  Hz, 2 H)].

<sup>b</sup> Wenn Nichts angegeben, „s“.

Tabelle 3.  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  *disubstituierter 5'-Ethyl-2,2'-spirobiindane (5 und 6)* (60 MHz,  $\delta$ -Werte ppm in  $\text{CDCl}_3$ )<sup>a</sup>

Nr.	1'-H, 3'-H	1-H, 3-H	4'-H	7'-H	4-H	6-H	7-H
5 a	2,99 <sup>b</sup>	2,92	7,12	7,67		7,02	(s, 3 H)
5 b	2,95	2,95	7,02	7,56		7,02	(s, 3 H)
5 c	2,98	2,96	7,11	7,50		7,04	(s, 3 H)
5 d	2,93	2,90	7,07	7,64		6,99	(s, 3 H)
5 e	2,99	2,97	7,17	7,42		7,03	(s, 3 H)
5 f	2,93	2,93	7,02	7,20		7,02	(s, 3 H)
6 a	3,00	3,03	7,12	7,64		7,64 (mc)	7,32 (d)
6 b	2,92	2,92	6,98	7,52	7,28	7,36 (d)	7,10 (d)
6 c	2,98	3,01	7,12	7,49		7,81 (mc)	7,29 (d)
6 d <sup>c</sup>	2,94	2,97	7,10	7,61		7,78 (mc)	7,25 (d)
6 e	2,97	3,00	7,10	7,70		7,88 (mc)	7,22 (d)
6 f	3,02	3,03	7,19	7,41		7,41 (mc)	7,25 (d)
6 g	2,93	2,93	7,02	7,15		7,12	(s, 3 H)
6 h	2,92	2,92		7,02		7,02	(s, 3 H)

<sup>a</sup> Vgl. Fußnote <sup>a</sup> in Tab. 2.

<sup>b</sup> Wenn Nichts angegeben, „s“.

<sup>c</sup> In  $\text{DMSO-d}_6$ .

Tabelle 4.  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  *5,6'-disubstituierter 5'-Methyl-2,2'-spirobiindane (7)* (60 MHz,  $\delta$ -Werte ppm in  $\text{CDCl}_3$ )<sup>a</sup>

Nr.	1'-H, 3'-H	1-H, 3-H	4'-H	7'-H	4-H	6-H	7-H
7 b	3,02 <sup>b</sup>	3,02	7,14	7,69	7,89	(mc)	7,31 (d)
7 c	2,98	3,02	7,10	7,79	7,82	(mc)	7,30 (d)
7 d <sup>c</sup>	2,99	3,02	7,18	7,74	7,90	(mc)	7,36 (d)
7 e <sup>d</sup>	2,98	2,99	7,10	7,73	7,80	(mc)	7,28 (d)
7 g	3,01	3,01	7,10	7,64	7,90	(mc)	7,26 (d)
7 h	3,02	3,02	7,12	7,69	7,91	(mc)	7,29 (d)
7 i	2,92	2,97	6,98	7,47	7,90	(mc)	7,21 (d)
7 j	2,99	3,02	7,08	7,57	7,89	(mc)	7,25 (d)
7 k	3,00	3,02	7,10	7,79	7,90	(mc)	7,26 (d)
7 l	2,98	3,01	7,18	7,44	7,90	(mc)	7,28 (d)
7 m	2,93	3,02	7,03	7,50	7,88	(mc)	7,26 (d)
7 n	2,90	3,02	6,90	6,53	7,88	(mc)	7,24 (d)
7 o	2,98	2,98	7,09	7,79		7,09	(s, 3 H)

<sup>a</sup> Vgl. Fußnote <sup>a</sup> in Tab. 2.

<sup>b</sup> Wenn Nichts angegeben, „s“.

<sup>c</sup> In  $\text{Aceton-d}_6$ .

<sup>d</sup> In  $\text{DMSO-d}_6$ .

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen der für die Struktur der dargestellten trisubstituierten Spirobiindane **2—7** wesentlichen Protonen (Benzol und Methylen) sind in den Tabellen 2—4 zusammengefaßt; die entsprechenden Signale der Ethylindane **1** in Tab. 1.

Wie bei den Disubstitutionsprodukten (vgl.<sup>3</sup>) bewirken auch hier elektronenanziehende Gruppen (Formyl, Acetyl, Methoxycarbonyl, Cyano) eine Verschiebung der Benzol- und CH<sub>2</sub>-Protonensignale nach tieferem, elektronenliefernde Gruppen (vor allem NH<sub>2</sub>) nach höherem Feld.

Der Substitutionstyp (nämlich R<sup>3</sup> in *o*-Stellung zu R<sup>4</sup>, also an C-5' und C-6') kann aus der Absorption im Aromatengebiet und jener der CH<sub>2</sub>-Protonen des Spirangerüsts erkannt werden. Die dadurch bedingte Verschiebung der CH<sub>2</sub>-Protonensignale ist allerdings geringer als jene durch die Art der Substituenten verursachte.

Benachbarte Substituenten (an C-6') beeinflussen erwartungsgemäß je nach ihren elektronischen Eigenschaften (anziehend oder liefernd) auch die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen (q) der Ethylgruppe: So z. B. im „Ethyl-aldehyd“ **3 f** ( $\delta = 3,06$  ppm) bzw. im Aminoderivat **3 p** ( $\delta = 2,50$  ppm).

### Absolute Konfiguration und enantiomere Reinheit der trisubstituierten 2,2'-Spirobiindane 2—7

Die Konfigurationen und enantiomeren Reinheiten aller hier beschriebenen Spirobiindane **2—7** folgen zwingend aus der Verwendung von optisch reinem (+)(2*R*)\*-5'-Ethyl-2,2'-spirobiindan-5-carbonsäuremethylester als Ausgangsprodukt, der seinerseits aus dem entsprechenden (+)(2*R*)-Acetyl-ester ( $[\alpha]_D^{\max} + 27,6^\circ$  in Aceton) erhalten worden war<sup>3</sup>. Dessen Konfiguration und enantiomere Reinheit ergibt sich wiederum aus der eindeutigen Korrelation mit (+)(2*R*)-5,5'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan. Letzteres wurde auf sterisch eindeutigem Weg aus (—)(*R*)-1-Indanontricarboxylchrom gewonnen, dessen Chiralität durch anomale Röntgenbeugung einer Referenzsubstanz gesichert ist<sup>2</sup>. Die enantiomeren Reinheiten entsprechender Schlüsselsubstanzen waren auf zwei voneinander unabhängigen Wegen ermittelt worden<sup>2</sup>.

Wie aus den in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen folgt, sind alle trisubstituierten 2,2'-Spirobiindane (**2—7**) letztlich mit (—)(2*R*)-**3 i** und damit untereinander korreliert. In den Formelschemata sind alle

\* Zur Anwendung der (*R*) (*S*)-Nomenklatur auf die Spirobiindane vgl.<sup>2</sup>.

Verbindungen in der „gleichen“ Konfiguration wiedergegeben, wobei sich aber das Chiralitätssymbol ändern kann\*.

### Dank

Der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien danken wir bestens für die Förderung dieser Arbeit und der Oesterr. Nationalbank für Mittel aus dem Jubiläumsfonds (Projekt 969).

Die Mikroanalysen und Massenspektren wurden von Herrn *H. Bieler* (Institut f. Organ. Chemie) ausgeführt.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): *Kofler*-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung; IR: Perkin-Elmer 237; <sup>1</sup>H-NMR: Varian EM-360; MS: Varian MAT CH-7; optische Rotation: Perkin-Elmer 141 (1 dm-Küvette bei 20 ± 0,1 °C); Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Merck); präparative Schichtchrom.: Kieselgel HF<sub>254</sub> (Merck), 0,75 mm; DC: Karten SI F (Riedel-De-Haen).

#### 5-Ethylindan (1 a)

Cyclisierung von 5,75 g (32 mmol) 3-(4-Ethylphenyl)-propansäure<sup>6</sup> mit 50 ml Polyphosphorsäure (2h Rühren bei 100°) lieferte nach üblicher Aufarbeitung und Kugelrohrdest. (bei 65 Pa und 130° Luftbadtemp.) 4,54 g (87 % d. Th.) *5-Ethylindanon-1* (vgl.<sup>7</sup>). C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O (160,2). NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,28 (t, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 2,6 (mc, CH<sub>2</sub>), 2,74 (q, *J* = 7 Hz, CH<sub>2</sub>), 3,1 (mc, CH<sub>2</sub>), 7,42 (s, 2H) und 7,55 ppm (s, 1H).

Hydrierung dieses Ketons mit Pd/C (10 %) in CH<sub>3</sub>OH bei 500 kPa ergab **1 a** mit fast quant. Ausb. und den in Tab. 5 angegebenen Eigenschaften. Für das NMR-Spektrum vgl. Tab. 1. **1 a** war früher durch *Clemmensen*-Reduktion von *5-Acetyllindan* erhalten worden<sup>8</sup>.

#### 5-Ethylindane (1) und 5,5',6'-trisubstituierte 2,2'-Spirobindane (2—7)

wurden mit Hilfe der im folgenden allgemein beschriebenen Methoden (A—S) dargestellt, von denen einige (E, F, G-1, I, M und N) früher beschrieben wurden<sup>3</sup>. Die für die Synthesen relevanten Daten, die Eigenschaften sowie die optischen Drehungen (für **2—7**) sind in den Tabellen 5—11, die NMR-Daten in den Tabellen 1—4 zusammengefaßt. Alle Verbindungen sind chromatographisch rein. In jenen Fällen, wo in den Tab. 6—11 kein Schmp. oder Sdp. angegeben ist, handelt es sich um Produkte, die nicht kristallisierten, und deren Sdp. wegen zu geringer Substanzmenge nicht bestimmt wurde.

**A (Acetylierung)**: Eine Lösung von 2 mmol Spiran in 10 ml CS<sub>2</sub> wird unter Rühren zu einer Mischung aus 6 mmol AlCl<sub>3</sub> und 16 mmol Acetylchlorid in 20 ml CS<sub>2</sub> getropft. Nach 12 h wird dekantiert, der halb feste Komplex mit H<sub>2</sub>O zersetzt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt und mit dem Abdampfrückstand der CS<sub>2</sub>-Lösung vereinigt. Nach Waschen (10 % Sodalösung und H<sub>2</sub>O), Trocknen (hier und im folgenden MgSO<sub>4</sub>) und Abdampfen im Vak. wird der Rückstand im Kugelrohr destilliert.

\* Zur Problematik der stereochemischen Nomenklatur bei den 2,2'-Spirobindanen vgl. die Fußnote auf S. 2632 von Lit.<sup>3</sup>.

Tabelle 5. 6-Substituierte 5-Ethylindane 1

Nr.	R	Darstellung		Sdp. <sup>a</sup> °C (Pa)	Summenformel <sup>b</sup> (Molgew.)
		aus	Methode Ausb., %		
1a	H	—	I 99	130 (66)	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> (146,2)
1b	CHO	1a	B 59 <sup>c</sup>	85 (0,7)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O (174,2)
			B 45 <sup>d</sup>		
			D ~85		
			L-1 80		
1c	CH(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1b	C 96	115 (40)	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (218,3)
1d	CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1b	K 95	130 (40)	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (216,3)
1e	COCH <sub>3</sub>	1a	A 85	140 (200)	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O (188,3)
			D ~85		
1f	C(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1e	C 92	120 (133)	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (232,3)
1g	COOCH <sub>3</sub>	1f	E/F ~80	120 (40)	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (204,3)
			E/F ~50		
1h	CN	1d	L-2 100	—	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N (171,2)
1i	CH(OH)CH <sub>3</sub>	1e	G-1 100	118 (40)	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O (190,3)
1j	CH=CH <sub>2</sub>	1i	J 70	<sup>e</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> (172,3)
1k	CH <sub>3</sub>	1b	I 100	100 (40)	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> (160,3)
			I 100		
1l	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1e	I 100	85 (27)	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> (174,3)
			I 100		

<sup>a</sup> Kugelrohrdestillation; Luftbadtemp.

<sup>b</sup> Elementaranalysen und/oder Massenspektren einzelner Schlüsselsubstanzen lieferten die erwarteten Ergebnisse.

<sup>c</sup> In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<sup>d</sup> In CS<sub>2</sub>.

<sup>e</sup> Thermisch labil, konnte nicht destilliert werden.

**B (Formylierung)**<sup>9</sup>: Eine Lösung von 1 mmol Spiran in 5 ml trock. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit 1,7 mmol Dichlormethyl-methylether und bei 0° unter Rühren mit 4,5 mmol TiCl<sub>4</sub> versetzt. Die blutrote Lösung wird 30 min bei 0° und dann noch 90 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zersetzen mit H<sub>2</sub>O wird die organische Phase mit 5proz. NaOH, NaCl-Lösung und H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet, im Vak. abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert.

**C (Dioxolane)**: Dazu wird 1 mmol der Acylverbindung mit 10 mmol Ethylenglykol in 10 ml trock. Benzol unter Zusatz von etwas *p*-Toluolsulfonsäure 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit Ether, Waschen mit NaCl-Lösung und H<sub>2</sub>O, Trocknen und Abdampfen kann die nicht umgesetzte Acylverbindung (etwa 15%) nochmals acetalisiert werden, wobei man fast quantitativen Umsatz erzielt.

**D (Hydrolyse der Dioxolane)**: Dazu werden die Dioxolane mit 50proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (**D-1**), 50proz. Essigsäure (**D-2**) oder Ameisensäure (**D-3**) (bei **D-1** unter Zusatz von soviel Aceton, bis eine klare Lösung resultiert) 2–3 h gekocht. Aceton wird im Vak. entfernt, der Rückstand in NaCl-Lösung gegossen und ausgeethert. Trocknen und Abdampfen liefert die reinen Acylspirane.

Für die Methoden **E (Haloformabbau)**, **F (Veresterung und Verseifung)** und **G-1 (LiAlH<sub>4</sub>-Reduction)** vgl. Lit.<sup>3</sup>

Tabelle 6. 5,6'-Disubstituierte 5'-Ethyl-2,2'-spirobindane 2

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	aus Methode	Darstellung	Ausb. (%)	Schmp. bzw. Sdp. <sup>a</sup> (°C)	Summenformel <sup>b</sup> (Molgew.)	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (Aceton) <sup>c</sup> (°)
2a	CHO	CH(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4a	H-1	83	136—140	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> (348,4)	23,1 10,9 8,9
2b	CHO	COOCH <sub>3</sub>	4f	H-2	54	250 (1,3)	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (318,4)	31,6 12,8 10,1
			2f	H-2	6			
			4c	H-1	85			
2c	CHO	C(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4d	H-1	80		C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> (362,5)	7,1 3,6 3,0
2d	CHO	COOCH <sub>3</sub>	2i	D-2	66		C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> (334,4)	39,4 16,8 13,5
			4e	H-1	87			
2e	CHO	ON	2j	L-2	85		C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO (301,4)	43,7 18,6 15,3
2f	CHO	CH(OH)CH <sub>3</sub>	4f	H-1	95	45—47	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (320,4)	6,5 3,2 2,5
				H-2	~70	230 (1,3)		
2g	CHO	CH=CH <sub>3</sub>	2f	J	60	d	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O (302,4)	82,2 34,4 27,1 (CHCl <sub>3</sub> )
2h	CHO	CH <sub>3</sub>	4g	H-1	81		C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O (290,4)	17,8 8,4 6,9
2i	CH(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CHO	2m	H-1	75		C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> (348,4)	31,4 13,1 10,6
2j	CH(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2i	K	62		C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (390,5)	124,6 48,0 37,2
2k	CH(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>	2b	C	97	190 (2,7)	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> (362,5)	13,9 6,3 5,0
2l	CH(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>	2k	Ej/F	62		C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> (378,5)	19,0 9,2 7,6
			2d	C	86			
2m	CH(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OH	2l	G-1	100		C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> (350,4)	0,8 0,7 0,6
2n	CH(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CH=CH <sub>3</sub>	2f	C	51	d	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> (346,5)	— — —
2o	CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2a	K	81	108—111 <sup>e</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (390,5)	57,7 23,1 18,1
2p	CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2c	K	79	32—35	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (404,5)	19,1 9,0 7,1

<b>2q</b>	CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>	<b>2d</b>	K	78	137—140 <sup>e</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (376,5)	82,7	32,5	25,2
<b>2r</b>	CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(OH)CH <sub>3</sub>	<b>2f</b>	K	93	129—131 <sup>e</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O (362,5)	14,6	6,8	5,2
<b>2s</b>	CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>2h</b>	K	72	81—84	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> (332,5)	36,5	15,8	12,8

<sup>a</sup> Kugelrohrdestillation, Luftbadtemp. (Pa).

<sup>b</sup> Elementaranalysen und/oder Massenspektren sowie IR-Spektren einzelner Schlüsselsubstanzen lieferten die erwarteten Ergebnisse.

<sup>c</sup> Für die Vorzeichen der spezif. Drehungen vgl. die Formelübersichten; *c* ~ 1,0—3,0.

<sup>d</sup> Thermisch labil.

<sup>e</sup> Schmp. des Methojodides.

Tabelle 7. 5,6'-Disubstituierte 5'-Ethyl-2,2'-spirobindane **3**

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Darstellung		Schmp. bzw. Sdp. <sup>a</sup> (°C)	Summenformel <sup>b</sup> (Molgew.)	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (Aceton) <sup>c</sup>		
			Methode	Ausb. (%)			aus	436	546
<b>3a</b>	COCH <sub>3</sub>	CN	<b>6f</b>	N	55—58	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> NO (315,4)	37,9	16,5	13,2
<b>3b</b>	COCH <sub>3</sub>	CH(OH)CH <sub>3</sub>	<b>3s</b>	N		C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> (334,4)	9,9	3,9	2,2
<b>3c</b>	COCH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	<b>3s</b>	N	61—65	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O (316,4)	93,6	39,1	30,6
<b>3d</b>	COOH	COCH <sub>3</sub>	<b>3i</b>	F	169—171	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> (334,4)	24,5	10,4	8,4
<b>3e</b>	COOCH <sub>3</sub>	H	Lit. <sup>3</sup>						
<b>3f</b>	COOCH <sub>3</sub>	CHO	<b>3e</b>	B	94—97	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> (334,4)	45,5	18,2	14,1
					220 (13)				
<b>3g</b>	COOCH <sub>3</sub>	CH(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	<b>3f</b>	C	100—103	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> (378,5)	16,3	8,3	6,7
<b>3h</b>	COOCH <sub>3</sub>	CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>3f</b>	K	153—158	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (376,5)	179,3	70,2	54,6
<b>3i</b>	COOCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	<b>3e</b>	A	102—104	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> (348,4)	24,3	10,1	8,0
<b>3j</b>	COOCH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	<b>3i</b>	C		C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> (392,5)	6,6	3,4	2,7
<b>3k</b>	COOCH <sub>3</sub>	CN	<b>3h</b>	L-2	129—132	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> (331,4)	34,2	15,6	12,6
<b>3l</b>	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	<b>3f</b>	G-2	134—138	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> (336,4)	5,1	2,5	2,0

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Nr.	R <sup>a</sup>	R <sup>4</sup>	Darstellung		Ausb. (%)	Schmp. bzw. Sdp. <sup>a</sup> (°C)	Summenformel <sup>b</sup> (Molgew.)	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (Aceton) <sup>c</sup>		
			Methode	Ausb.				436	546	589 nm
<b>3m</b>	COOCH <sub>3</sub>	CH(OH)CH <sub>3</sub>	<b>4f</b>	E/F	~50	48—51	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> (350,4)	4,9	2,5	2,1
			<b>3i</b>	G-2	100					
<b>3n</b>	COOCH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	<b>3m</b>	J	56	72—75	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (332,4)	86,2	37,6	29,6
<b>3o</b>	COOCH <sub>3</sub>	NH—COCH <sub>3</sub>	<b>3i</b>	Q	75	68—70	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> (363,4)	41,9	19,1	15,2
<b>3p</b>	COOCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	<b>3o</b>	R	60	120—122	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> (321,4)	38,0	17,9	14,5
<b>3q</b>	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>3f</b>	I	100	100—106	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (320,4)	12,0	6,0	5,0
			<b>7j</b>	I		(R) <sup>d</sup>				
<b>3r</b>	CN	CHO	<b>3s</b>	D-2	80	118—120 (E)	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO (301,4)	43,1	17,7	13,9
			<b>2o</b>	L-2	46					
<b>3s</b>	CN	CH(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	<b>2o</b>	L-2	54		C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> (345,4)	18,9	9,4	7,6
<b>3t</b>	CN	COCH <sub>3</sub>	<b>2p</b>	L-2	67	116—120	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> NO (315,4)	26,7	11,3	8,9
<b>3u</b>	CN	COOCH <sub>3</sub>	<b>2q</b>	L-2	80	118—122	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> (331,4)	32,6	15,3	12,3
<b>3v</b>	CN	CH=CH <sub>2</sub>	<b>2r</b>	L-2	12	86—89	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> N (299,4)	57,7	28,3	22,0
<b>3w</b>	CN	CH <sub>3</sub>	<b>2s</b>	L-2	93		C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N (287,4)	13,8	7,1	5,9

a, b, c Vgl. Fußnoten a-c bei Tab. 6. **3c** und **3v** in CHCl<sub>3</sub>.

d R bzw. E = Racemat bzw. reines Enantiomer.

Tabelle 8. 5,6'-Disubstituierte 5'-Ethyl-2,2'-spirobindane 4

Nr.	$R^1$	$R^2$	Darstellung		Schmp. bzw. Sdp. <sup>a</sup> (°C)	Summenformel <sup>b</sup> (Molgew.)	$[\alpha]^{20}$ (Aceton) <sup>c</sup>	
			Methode	Ausb. (%)			436	546 589 nm
4a	CH <sub>2</sub> OH	CH(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	G-1	100		C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub> (350,4)	7,8	3,2
4b	CH <sub>2</sub> OH	CH = NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	G-1	100		C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O (348,5)	69,9	29,5
4c	CH <sub>2</sub> OH	COCH <sub>3</sub>	D-1	90	56—59 180(1,3)	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (320,4)	11,5	5,1
4d	CH <sub>2</sub> OH	C(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	G-1	100		C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> (364,5)	2,8	1,6
4e	CH <sub>2</sub> OH	COOCH <sub>3</sub>	G-2 P	100 92		C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> (336,4)	15,2	7,3
4f	CH <sub>2</sub> OH	CH(OH)CH <sub>3</sub>	G-1	100	43—45 (R) <sup>d</sup> 51—54 (E)	(C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> ) (322,4)	2,2	1,5
4g	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	G-1	87	74—76	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O (292,4)	6,6	3,4
4h	CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	D-2	31	35—38	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> (362,5)	12,1	5,4
4i	CH <sub>2</sub> OCH[(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O]	COCH <sub>3</sub>	O	98		C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> (404,5)	12,2	5,9
4j	CH <sub>2</sub> OCH[(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O]	COOCH <sub>3</sub>	E/F	86		C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> (420,5)	14,3	6,3

a, b, c Vgl. Fußnoten a-c bei Tab. 6.

d Vgl. Fußnote d bei Tab. 7.

Tabelle 9. 6'-Substituierte 5'-Ethyl-5-methyl-2,2'-spirrobiindane 5

Nr.	R <sup>4</sup>	Darstellung		Schmp. (°C)	Summenformel <sup>a</sup> (Molgew.)	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (Aceton) <sup>b</sup>		
		Methode	Ausb. (%)			436	578	589 nm
5a	CHO	H-1	89		C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O (290,4)	17,6	7,6	6,0
5b	CH = NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	K	66	90—93 (200—204) <sup>c</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> (332,5)	63,7	26,8	21,0
5c	COCH <sub>3</sub>	N	79		C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O (304,4)	10,4	4,7	3,8
5d	COOCH <sub>3</sub>	I	100	70—71	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (320,4)	12,4	6,0	4,8
5e	CN	L-2	77		C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N (287,4)	13,7	6,7	5,4
5f	CH <sub>2</sub> OH	G-1	92		C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O (292,4)	0,9	0,5	0,3

<sup>a</sup> Vgl. Fußnote<sup>b</sup> bei Tab. 6.

<sup>b</sup> Vgl. Fußnote<sup>c</sup> bei Tab. 6.

<sup>c</sup> Methojodid.

Tabelle 10. 5,6'-Disubstituierte 5'-Ethyl-2,2'-spirobindane **6** (mit zwei identischen Gruppen)

Nr.	$R^1 = R^4$	Darstellung		Schmp. (°C)	Summenformel <sup>a</sup> (Molgew.)	$[\alpha]^{20}$ (Aceton) <sup>b</sup>	
		aus	Ausb. (%)			436	589 nm
<b>6a</b>	CHO	H-1	22	60—65 (R)	$C_{21}H_{20}O_2$ (304,4)	61,8	23,6
		H-1	87	40—43 (E)			
<b>6b</b>	$CH=NN(CH_3)_2$	K	72	94—96 (148—152) <sup>c</sup>	$C_{25}H_{32}N_4$ (388,5)	497,4	171,3
<b>6c</b>	$COCH_3$	N	26	70—73	$C_{23}H_{24}O_2$ (332,4)	26,0	10,9
<b>6d</b>	$COOH$	E	91	248—250 (Z.)	$C_{21}H_{20}O_4$ (336,4)	26,0	11,5
<b>6e</b>	$COOCH_3$	F	100	90—91	$C_{23}H_{24}O_4$ (364,4)	30,8	14,1
		E/F	~50				
		E/F	38				
<b>6f</b>	CN	L-2	78	153—156	$C_{21}H_{18}N_2$ (298,4)	41,2	19,3
<b>6g</b>	$CH_2OH$	G-1	100		$C_{21}H_{24}O_2$ (308,4)	1,0	0,7
<b>6h</b>	$CH_3$	I	100		$C_{21}H_{24}$ (276,4)	4,2	2,3

a, b, c Vgl. Fußnoten a-c bei Tab. 9.

Tabelle 11. 5,6'-Disubstituierte 5'-Methyl-2,2'-spirobindane 7

Nr.	R <sup>a</sup>	R <sup>a</sup>	Darstellung		Schmp. (°C)	Summenformel <sup>a</sup> (Molgew.)	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (Aceton) <sup>b</sup>	
			Methode	Ausb. (%)			436	546 589 nm
7a	COOCH <sub>3</sub>	H						
7b	COOCH <sub>3</sub>	CHO	7a	33		C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (304,4)	52,1	20,3
7c	COOCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	7b	88	77—81	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> (334,4)	36,9	13,6
7d	COOH	COOCH <sub>3</sub>	7j	100	228—230	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (320,4)	37,6	17,4
7e	COOH	COOH	7d	100	285—295 (Z.)	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (322,3)	d	
7f	COOCH <sub>3</sub>	H						
7g	COOCH <sub>3</sub>	CHO	7f	52	125—131	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (320,4)	48,6	19,6
7h	COOC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	CHO	7g	40	112—117	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> (334,4)	d	
7i	COOCH <sub>3</sub>	CH=NN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7g	80	140—145 (180—185) <sup>c</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (362,5)	165,0	64,6
7j	COOCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	7f	96	125—126	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> (334,4)	35,6	17,3
7k	COOCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	7e	100	135—136	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> (350,4)	41,9	19,3
			7g	100				
			7g	23				
7l	COOCH <sub>3</sub>	CN	7i	61	140—143	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> (317,4)	35,8	16,2
7m	COOCH <sub>3</sub>	NH—COCH <sub>3</sub>	7j	93	179—181	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> (349,4)	54,2	25,2
7n	COOCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	7m	46	169—171	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> (307,4)	—	15,9
7o	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOCH <sub>3</sub>	7c	100		C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (320,4)	16,5	8,2

a, b, c Vgl. Fußnote a-c bei Tab. 9.

d Wegen Unlöslichkeit (7e) bzw. zu geringer Mengen (7h) keine Drehung gemessen.

**G-2** ( $\text{NaBH}_4$ -Reduktion): Das Spiran wird mit überschüssigem  $\text{NaBH}_4$  in Propanol-2 über Nacht bei Raumtemp. gerührt, die Lösung im Vak. weitgehend eingeeengt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und mit 10proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angesäuert. Den Alkohol isoliert man entweder durch Filtration oder durch Ausschütteln mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**H** ( $\text{MnO}_2$ -Oxidation): Eine siedende Lösung des Alkohols in  $\text{CHCl}_3$  wird unter Rühren (in einer Ar-Atmosphäre) in Abständen von etwa 30 min mit je 3 Portionen  $\text{MnO}_2$  [insgesamt 10fache Gewichtsmenge bei  $\text{MnO}_2$  (*Merck*) (**H-1**) und 4fache Menge pro  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe bei saurem  $\text{MnO}_2^{10}$  (**H-2**)] versetzt. Nach 2 h Kochen (DC-Kontrolle!) wird filtriert, das Filtrat im Vak. eingedampft und das Produkt durch präparative Schichtchrom. in Benzol isoliert.

**I** (Hydrierung)<sup>3</sup>.

**J** (Dehydratisierung): Dazu wird eine Lösung des Carbinols in trock. Benzol mit wenig *p*-Toluolsulfonsäure 2—4 h am Wasserabscheider gekocht. Es wird gekühlt, mit Ether verdünnt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet, im Vak. abgedampft und die Vinylverbindung durch präparative Schichtchrom. in Benzol-Petrolether isoliert.

**K** (Dimethylhydrazone)<sup>11</sup>: 1 mmol Formylspiran wird in 5 ml trock. Benzol mit 1,1 mmol *N,N'*-Dimethylhydrazin 12 h unter Rückfluß gekocht. Abdampfen im Vak. liefert praktisch reines Dimethylhydrazon (DC!).

**L** (Reaktionen der Dimethylhydrazone): Kochen mit  $\text{CH}_3\text{I}$  (mit oder ohne Ethanol), Abdampfen im Vak., Verreiben des Rückstandes mit trock. Ether und Absaugen liefert das Methojodid, das für weitere Umsetzungen rein genug ist. **L-1** (Hydrolyse)<sup>11</sup>: Dazu werden 0,3 mmol in einer Mischung aus 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 ml Ethanol und 0,1 ml  $\text{HI}$  1 h unter Rückfluß gekocht. Es wird mit einer verd. wäbr.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung versetzt, mit Ether ausgeschüttelt, die Etherlösung mit Sodalösung und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet und im Vak. abgedampft. **L-2** (Nitrile)<sup>11</sup>: Eine Lösung von 0,5 mmol des Methojodides in 10 ml methanol.  $\text{NaOCH}_3$ -Lösung (1 g Na in 60 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) wird 4 h unter Rückfluß gekocht, dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, im Vak. stark eingeeengt und das Nitril ausgeethert, das auf übliche Weise isoliert wird.

**M** (Nitrile) und **N** (Acetylderivate aus den Nitrilen); vgl. Lit.<sup>3</sup>.

**O** (Pyrandervative): Eine Lösung von 1,2 mmol Hydroxymethylspiran in 5—10 ml trock. Ether oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 1,8 mmol Dihydropyran und 15 mg *p*-Toluolsulfonsäure gerührt; nach 2 h und 4 h wird noch je 1,8 mmol Dihydropyran zugesetzt und die Mischung 18 h gerührt. Es wird gewaschen (Soda- und  $\text{NaCl}$ -Lösung), getrocknet und im Vak. abgedampft. Die gewünschten Derivate fallen dabei für die weiteren Umsetzungen rein genug an.

**P** (Hydrolyse der Pyrandervative): Eine Lösung von 1,5 mmol des geschützten Alkohols in 25 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 5 ml  $\text{HCl}$  (80 ml konz.  $\text{HCl}$  und 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) wird 4 h gekocht, dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und  $\text{CH}_3\text{OH}$  im Vak. entfernt. Der Alkohol wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt und aus der Lösung auf übliche Weise isoliert.

**Q** (*N*-Acetylamine)<sup>12</sup>: Eine Mischung aus 0,5 mmol Acetylspiran, 1 mmol  $\text{NaN}_3$  und 3 g Trichloressigsäure wird 5 h bei 80—90° gerührt, wobei man nach 3 h nochmals 1 mmol  $\text{NaN}_3$  zusetzt. Dann wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt, die organische Phase mit  $\text{NaOH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet, abgedampft und der Rückstand aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  umkristallisiert. Mit 1,1 mmol  $\text{NaN}_3$  in Polyphosphorsäure tritt bei 90° (nach<sup>13</sup>) starke Verharzung ein, und die Ausb. beträgt nur mehr ~ 25%.

**R** (Amine)<sup>14</sup>: Eine Lösung von 0,55 mol des Acetamides in 7 ml 20proz.  $\text{BF}_3$ -Lösung in  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird 2 h unter Rückfluß gekocht; die gekühlte Lösung versetzt man mit wäbr.  $\text{NH}_3$ , filtriert und prüft durch DC, ob bei einer allenfalls vorhandenen Estergruppe Verseifung eingetreten ist. In diesem Fall verestert

man mit ether.  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -Lösung. Die Aufarbeitung erfolgt durch Lösen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Trocknen, Abdampfen im Vak. und präparative Schichtchrom. des Rückstandes in Benzol-Ethanol-Mischungen.

**S (Methylester aus den Aldehyden).** **S-1**<sup>15</sup>: Eine Lösung von 0,3 mmol des Aldehydes in 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird mit 1,0 g  $\text{MnO}_2$  (Merck), 60 mg Eisessig und 150 mg  $\text{NaCN}$  20 h gerührt. Filtrieren, Abdampfen im Vak., Aufnehmen des Rückstandes in Ether oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und übliche Aufarbeitung ergibt den gewünschten Ester. **S-2**<sup>16</sup>: Eine ethanol. Lösung von 0,35 mmol Aldehyd wird mit einer Lösung von 1 mmol  $\text{AgNO}_3$  in 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, und dazu unter Rühren eine Lösung von 5 mmol  $\text{KOH}$  in 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$  getropft. Nach 2 h wird filtriert, im Vak. eingedampft und mit Ether bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt.

#### *Oxidation von 5-Ethyl-6-(1-hydroxyethyl)-indan (1i) zu 1e*

1. 12 h Kochen mit der 10fachen Menge  $\text{MnO}_2$  (Merck) in trock. Benzol am Wasserabscheider<sup>17</sup>: Ausb.  $\sim 10\%$ . — 2. 5 h Kochen mit zweimal der 10fachen Mengensäurem  $\text{MnO}_2$ <sup>10</sup> in trock. Benzol: Ausb. 71%. — 3. 200 mg **1i** werden in 20 ml Benzol mit 0,65 g Nickelperoxid 24 h bei  $50\text{--}60^\circ$  gerührt. Dazwischen wird noch zweimal 0,5 g Nickelperoxid zugesetzt<sup>18</sup>. Übliche Aufarbeitung: Ausb.  $\sim 14\%$ . — 4. Eine Lösung von 100 mg **1i** in Dioxan- $\text{H}_2\text{O}$  wird mit 100 mg *N*-Bromsuccinimid 24 h gerührt und in üblicher Weise aufgearbeitet<sup>19</sup>: Ausb. 8—10%. — 5. 100 mg **1i** werden mit 3 ml *DMSO* und 2 ml Acetanhydrid 18 h bei Raumtemp. behandelt<sup>20</sup>: Ausb. 50%. — 6. Eine Mischung aus 1 mmol **1i**, 1,5 ml *DMSO*, 3 ml Benzol, 0,08 ml Pyridin und 0,04 ml Trifluoroessigsäure wird mit 3 mmol *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid versetzt. Nach 18 h werden 25 ml Ether, 3 mmol Oxalsäure und 2,5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  und nach weiteren 30 min noch 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt, worauf die organ. Phase mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen wird<sup>21</sup>: Ausb. 0% **1e**, 40% **1j**. — 7. 1 mmol **1i** in 3 ml Ether wird mit 1 ml einer Lösung (20 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und 27,2 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt, die Mischung 3 h gerührt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, die Etherlösung mit Sodalösung und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet und im Vak. abgedampft<sup>22</sup>: Ausb. 41%. — 8. Eine Lösung von 12 mmol trock. Pyridin in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 6 mmol  $\text{CrO}_3$  15 min gerührt und dann 1 mmol **1i** in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugesetzt. Nach 15 min Rühren wird filtriert, der dunkle Niederschlag zweimal mit Ether gewaschen und die vereinigten org. Phasen dreimal mit 5proz.  $\text{NaOH}$ , einmal mit 10proz.  $\text{HCl}$ , mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet und im Vak. abgedampft<sup>23</sup>: Ausb. 90%.

### Literatur

7. Mitt.: E. Langer, H. Lehner, H. Neudeck und K. Schlögl, Mh. Chem. **109**, 987 (1978).
2. A. Meyer, H. Neudeck und K. Schlögl, Chem. Ber. **110**, 1403 (1977).
3. H. Neudeck und K. Schlögl, Chem. Ber. **110**, 2624 (1977).
4. E. Ruch, W. Runge und G. Kresze, Angew. Chem. **85**, 10 (1973); Intern. Ed. Engl. **12**, 20 (1973); siehe auch E. Ruch und A. Schönhofer, Theor. Chim. Acta **19**, 225 (1970).
5. H. Neudeck, B. Richter und K. Schlögl, Mh. Chem., im Druck.
6. K. Kindler und T. Li, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 321 (1941).
7. Ng. Ph. Bauu-Hoi und Ng. D. Xuong, J. Chem. Soc. **1952**, 2225 (ohne nähere Angaben).
8. R. Pfleger und K. Bauer, Chem. Ber. **90**, 1500 (1957).
9. A. Rieche, H. Gross und E. Höft, Chem. Ber. **93**, 88 (1960).

- <sup>10</sup> Vgl. *A. Fatiadi*, *Synthesis* **1976**, 65.
- <sup>11</sup> *M. Avaro, J. Levisalles* und *U. H. Rudler*, *Chem. Commun.* **1969**, 445; *R. F. Smith* und *L. E. Walker*, *J. Org. Chem.* **27**, 4372 (1962).
- <sup>12</sup> *P. A. S. Smith*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 320 (1948).
- <sup>13</sup> *R. T. Canley*, *J. Org. Chem.* **23**, 1330 (1958).
- <sup>14</sup> *L. Sihlbom*, *Acta Chem. Scand.* **8**, 529 (1954).
- <sup>15</sup> *E. J. Corey, N. W. Gilman* und *B. E. Ganem*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5616 (1968).
- <sup>16</sup> *M. Shamma* und *H. R. Rodriguez*, *Tetrahedron* **24**, 6583 (1968).
- <sup>17</sup> *E. F. Pratt* und *J. F. van de Castle*, *J. Org. Chem.* **26**, 2973 (1961).
- <sup>18</sup> *K. Nakagawa, R. Konaka* und *T. Nakata*, *J. Org. Chem.* **27**, 1597 (1962).
- <sup>19</sup> *L. F. Fieser* und *S. Rajagopalan*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3938 (1949).
- <sup>20</sup> *J. D. Albright* und *L. Goldman*, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4214 (1965).
- <sup>21</sup> *K. E. Pfitzner* und *J. G. Moffatt*, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5670 (1965).
- <sup>22</sup> Vgl. *H. C. Brown, Ch. P. Garg* und *K. T. Liu*, *J. Org. Chem.* **36**, 387 (1971).
- <sup>23</sup> Vgl. *R. Ratcliffe* und *R. Rodehurst*, *J. Org. Chem.* **35**, 4000 (1970).