

Aromatische Spirane, 12. Mitt.<sup>1</sup>:

**Synthesen von Spiro[5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indan-2,2'-indan], 2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indan) und ihren Derivaten**

**Horst Neudeck, Karl Schlögl\*** und **Heinz Tschepalak**

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

(Eingegangen 24. September 1984. Angenommen 4. Oktober 1984)

*Aromatic Spiranes, XII<sup>1</sup>: Syntheses of Spiro[5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indane-2,2'-indane], 2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indane) and Their Derivatives*

The title compounds **26** and **32** were prepared by systematic mono- and bis-anellation of sixmembered rings to the positions 5,6 and 5',6', resp. of 2,2'-spirobiindane. *S<sub>E</sub>* acylation and subsequent transformations of the acylgroups afforded many derivatives with substituents in positions 4 and 4' of the parent compounds which were required for testing semiempirical values of chirality functions.

5,6,7,8-Tetrahydrobenzo[f]indane (**9**) and several of its 4-substituted derivatives were prepared as models for the anellation and substitution reactions.

Tentative preferred conformations of the 4-acylgroups could be deduced from <sup>1</sup>H-nmr spectra.

(*Keywords: 5,6,7,8-Tetrahydrobenzo[f]indane and derivatives; Mono- and bis-anellation; 2,2'-Spirobiindane; <sup>1</sup>H-nmr and mass spectra*)

### Einleitung

Zentro- bzw. axialchirale Spiroverbindungen sind wegen ihrer speziellen Molekülgeometrie ausgezeichnete Modelle für stereochemische Studien.

In den letzten Jahren haben wir uns ausführlich mit optisch aktiven Derivaten des 2,2'-Spirobiindans (**17**) beschäftigt, die sich unter anderem als besonders geeignet für die experimentelle Prüfung eines Näherungsansatzes für Chiralitätsfunktionen erwiesen. Diese Untersuchungen umfaß-

ten vor allem die Synthese zahlreicher Substitutionsprodukte von **17**<sup>1,2</sup>, ihre Enantiomerentrennung<sup>2a</sup> mit der Ermittlung der enantiomeren Reinheit<sup>2a,b,3</sup> sowie der chiroptischen Eigenschaften<sup>2d,4</sup>, die Bestimmung der absoluten Chiralität<sup>2,3</sup>, die Anwendung des erwähnten Näherungssatzes<sup>1,2a-c</sup> und auch einen Versuch zur quantitativen Beschreibung ihrer optischen Aktivität mit Hilfe des Prinzips der paarweisen Wechselwirkungen<sup>5</sup>.

Durch elektrophile Substitution von **17** sind nur 5-Mono- oder 5,5'-Disubstitutionsprodukte glatt zugänglich<sup>1,2</sup>. Die qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion für solche Derivate enthält zwei Komponenten  $\chi^3$  und  $\chi^5$  (Lit.<sup>2c</sup>). Beim verkürzten Ansatz, der für 5,5'-disubstituierte 2,2'-Spirobiindane ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Molrotationen ergibt<sup>2a,c</sup>, wird  $\chi^5$  vernachlässigt, das die typischen Merkmale der optischen Drehung von Derivaten mit einem regulären tetraedrischen Molekülgerüst besitzt. Damit wird im wesentlichen das (den Allenen topologisch verwandte) Grundgerüst mit Gerüstsymmetrie  $D_{2d}$  berücksichtigt.

Für einen tieferen Einblick in diese Problematik war es deshalb wünschenswert, 4,4'-disubstituierte, optisch aktive 2,2'-Spirobiindane darzustellen, ihre Rotationen mit Hilfe des *Ruch-Schönhöfer*'schen Ansatzes<sup>6</sup> zu überprüfen und die Ergebnisse mit jenen bei 5,5'-disubstituierten 2,2'-Spirobiindanen zu vergleichen<sup>1,2a-c</sup>.

In den 4,4'-Disubstitutionsprodukten liegen ja die für die Chiralität maßgeblichen Substituenten näher beim Chiralitätszentrum C-2 als bei den 5,5'-disubstituierten Isomeren, womit das Postulat nach einem „Tetraederskelett“ eher erfüllt ist.

Für die Darstellung entsprechender (racemischer) 4,4'-Disubstitutionsprodukte (mit gleichen oder verschiedenen Substituenten) war es wegen der erwähnten bevorzugten  $S_E$ -Reaktion in Position 5 (bzw. 5') erforderlich, diese Positionen – zweckmäßig durch Anellierung von 5- oder 6-Ringen (vgl. **32**) – zu schützen, um dann Substitution in 4 bzw. 4' zu erzwingen.

In dieser und folgenden Arbeiten soll über Synthesen der bisher nicht bekannten Grundgerüste (nach Vorstudien an geeigneten Indanderivaten), ihre Substitution, sowie über die Trennung der racemischen Verbindungen in die Enantiomeren berichtet werden. Die Ergebnisse sollen dann zur Überprüfung der Theorie herangezogen werden.

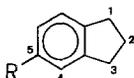
Die vorliegende erste Mitteilung dieser Reihe beschäftigt sich mit Synthesen und Substitutionsreaktionen von 5,6,7,8-Tetrahydrobenzo[f]indan (**9**) sowie entsprechenden mono- und bis-anellierten 2,2'-Spirobiindanen (**26** und **32**: 2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indan)).

## Ergebnisse und Diskussion

### Modellversuche am Indan

Für Vorversuche – vor allem zur Anellierung der Sechsringe an 2,2'-Spirobiindan (**17**) sowie für das Studium der elektrophilen Substitution der Benzolringe und entsprechender Umwandlungsreaktionen – wählten wir Indan (**1**) als Ausgangsmaterial, das in das Tetrahydrobenzo-derivat **9** umgewandelt und anschließend entsprechend substituiert werden sollte.

Die Ketocarbonsäure **2** – durch Acylierung von **1** mit Bernsteinsäureanhydrid/ $\text{AlCl}_3$  in gegenüber der Literatur<sup>7</sup> stark verbesserter Ausbeute (98 gegenüber 42%) zugänglich – wurde nach Veresterung zu **3**

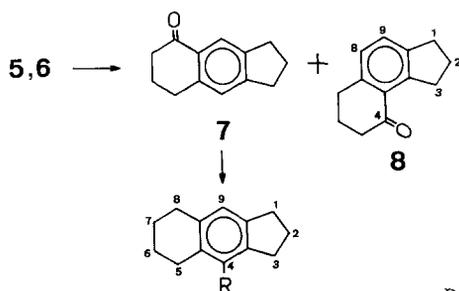


|          | R  |          | R                               |
|----------|--|----------|---------------------------------|
| <b>1</b> | H  | <b>4</b> | $(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$ |
| <b>2</b> | $\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$    | <b>5</b> | $(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$    |
| <b>3</b> | $\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$ | <b>6</b> | $(\text{CH}_2)_3\text{COCl}$    |

katalytisch zum 4-Indanyl-butansäureester (**4**) reduziert, der zur Carbonsäure **5** verseift wurde. Die Cyclisierung von **5** – entweder über das Chlorid **6** oder direkt mit Polyphosphorsäure (*PPS*) – ergab ein Gemisch der isomeren Ketone **7** und **8** mit Ausbeuten um 90%. Die Selektivität zugunsten des gewünschten Ketons **7** war mit *PPS* (**7**:**8** = 90:10) und bei der Behandlung von **6** mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  (94:6) am höchsten. Cyclisierung von **6** mit  $\text{SnCl}_4$  in Benzol lieferte eine 73:27-Mischung. Katalytische Reduktion von **7** ergab dann das gewünschte Indanderivat **9** in prakt. quantitativer Ausbeute.

Als wichtigste Reaktion zur Derivatisierung von **9** (vor allem als Modell für **32**) führte die Acetylierung mit Acetylchlorid/ $\text{AlCl}_3$  zum Acetylderivat **10** (Ausb. 96%). Erwartungsgemäß stieß die Oxidation von **10** zur Carbonsäure **13** (wegen starker sterischer Hinderung durch die benachbarten Ringe – vgl. dazu auch die Verseifung des Esters **14**, s. unten) auf Schwierigkeiten.

$\text{KMnO}_4$  in Pyridin oder 3facher mol. Überschuß von  $\text{NaOBr}$  ergab keinen nennenswerten Umsatz; 5 Mol  $\text{NaOBr}$  lieferten das Dibromketon **11** in 37% Ausbeute; Jod in Pyridin führte in nur mäßigen Ausbeuten zu einem Pyridiniumsalz.



|    | R                        |    | R                                   |
|----|--------------------------|----|-------------------------------------|
| 9  | H                        | 13 | COOH                                |
| 10 | COCH <sub>3</sub>        | 14 | COOCH <sub>3</sub>                  |
| 11 | COCHBr <sub>2</sub>      | 15 | CHO                                 |
| 12 | COCH(OH)OCH <sub>3</sub> | 16 | COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> |

Erst Oxidation mit SeO<sub>2</sub> in Dioxan und anschließende Behandlung mit alkal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> führte zum Erfolg: Nach der SeO<sub>2</sub>-Oxidation konnte bei Kristallisation des Produktes aus Methanol das Hemiacetal **12** des entsprechenden Ketoaldehyds isoliert werden (50%), das bei Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die Carbonsäure **13** mit fast quant. Ausbeute lieferte. Vorteilhafter ist es, ohne Isolierung des Zwischenproduktes nacheinander mit SeO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu oxidieren, wobei man **13** aus **10** in 73% Ausbeute erhält. Der Ester **14** (aus **13** durch Methylierung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> glatt zugänglich) läßt sich – wie oben erwähnt – nur schwer verseifen: Konz. wäßr. KOH ergibt nur partielle Hydrolyse, Behandlung von **14** mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (und anschließend mit H<sub>2</sub>O) lieferte 97% der Carbonsäure **13**.

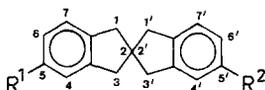
Zur Formylierung von **9** erwies sich Dichlormethylether/TiCl<sub>4</sub> als gut geeignet, wobei man den Aldehyd **15** in 90% Ausbeute erhielt. Seine Oxidation ist ein weiterer Weg zur Darstellung der Säure **13** – sie wurde nach mehreren Methoden versucht: Die besten Ergebnisse lieferte KMnO<sub>4</sub> in Pyridin und NaOH (75%) sowie AgNO<sub>3</sub> in ethanol. KOH (65%), während etwa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Aceton nur 40% von **13** lieferte. Unter gewissen Bedingungen erhielt man dabei das 1,3-Diketon **16** als Hauptprodukt (72%), das offensichtlich durch Aldolreaktion von **15** mit Aceton und anschließende Oxidation entstanden war. Oxidation von **15** mit MnO<sub>2</sub> in Gegenwart von NaCN und Essigsäure/Methanol führte in 70% Ausbeute zum Methylester **14**.

#### 2,2'-Spiro(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indan) (**32**) und Derivate

Die beim Indan erarbeiteten Erfahrungen (vgl. die eben beschriebene Synthese von **9** und seinen Derivaten) erleichterten die Darstellung des gewünschten 2,2'-Spirobiindanderivates **32** und seiner Derivate **36**–**52** wesentlich.

Zur Anellierung der Sechsringe in den Positionen 5 und 6 (bzw. 5' und 6') von **17** wurden die beim Indan erprobten Reaktionsfolgen (**2** → **3** → **4** → **5** → **7** → **9**) mit Erfolg angewendet.

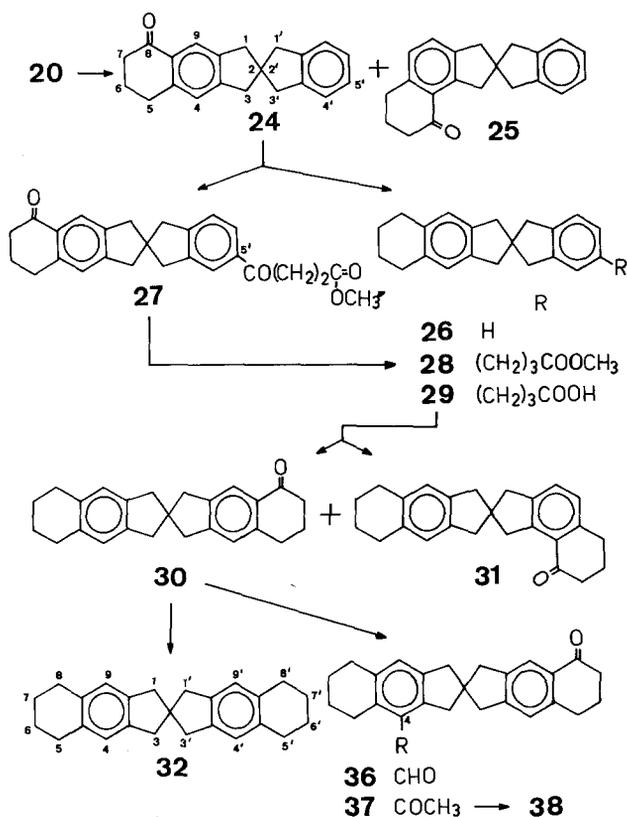
Um die entsprechenden Ester direkt zu erhalten, wurde zur Acylierung von **17** Bernsteinsäure-halbesterechlorid verwendet. Die relativen Ausbeuten an Mono- bzw. Bis-ketoester **18** bzw. **21**, die durch Destillation glatt trennbar sind, konnten durch Verwendung von 1 bzw. 3 Mol Esterchlorid entweder zugunsten von **18** (72 : 14%) oder **21** (73%) beeinflusst werden.



|           | $R^1$                                    | $R^2$                                    |
|-----------|--|--|
| <b>17</b> | H  | H  |
| <b>18</b> | $\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$ | H  |
| <b>19</b> | $(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$          | H  |
| <b>20</b> | $(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$             | H  |
| <b>21</b> | $\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$ | $\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$ |
| <b>22</b> | $(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$          | $(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$          |
| <b>23</b> | $(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$             | $(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$             |

Katalytische Reduktion (hier und in allen anderen Fällen mit Pd/C in Dioxan/2-Propanol – in Dioxan erhält man nur die entsprechenden Alkohole) führte zu den Butansäureestern **19** bzw. **22**. Nach Hydrolyse zu den Carbonsäuren **20** bzw. **23** wurden diese mit *PPS* cyclisiert, wobei man in ca. 90% Ausbeute ein Gemisch der möglichen isomeren Ketone erhielt: **24** und **25** einerseits sowie **33**, **34** und **35** andererseits konnten durch Mitteldruckchromatographie (MPLC, an Kieselgel in Essigester-Petrol-ether) quantitativ getrennt werden. Dabei überwogen jeweils die „linearen“ Ketone (**24** bzw. **33** mit 89 bzw. 82% im Gemisch). Die Anteile der Isomeren betragen 11% für **25** bzw. 17 und 1% für **34** und **35**. Die Strukturzuordnung erfolgte in allen Fällen durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (siehe unten und Tab. 1 und 2). Bei größeren Ansätzen lassen sich **24** und **33** gut durch Kristallisation aus Methanol isolieren. Hydrierung dieser Ketone lieferte in fast quant. Ausbeuten die mono- bzw. bis-annelierten Kohlenwasserstoffe **26** bzw. **32**. Letzterer war auch nach Acylierung des Ketons **24** zum Ketoester **27**, Hydrierung zu **28**, Verseifung zu **29** und Cyclisierung über das Säurechlorid mit  $\text{TiCl}_4^*$  zu den isomeren Ketonen **30** und **31** möglich. Sie wurden durch MPLC getrennt: Auch hier

\* Aus **29** und *PPS* erhielt man nicht die gewünschten Ketone, sondern ein cyclisches Produkt, das zwei Doppelbindungen enthält (Molmasse 324, für **32**: 328). Es wurde noch nicht näher identifiziert.



überwiegt das „lineare“ Produkt **30** (mit 88:12), dessen Hydrierung schließlich wieder **32** lieferte.

Als Substituenten in Position 4 bzw. 4' wurden vor allem solche gewählt (vgl. auch die entsprechenden Reaktionen beim Indan), für welche früher bei den 5,5'-disubstituierten 2,2'-Spirobiindanen Ligandenparameter  $\lambda$  bestimmt worden waren<sup>2</sup>; damit sollte dann ein Vergleich der Näherungsansätze für 5- und 4-substituierte Spirobiindane ermöglicht werden.

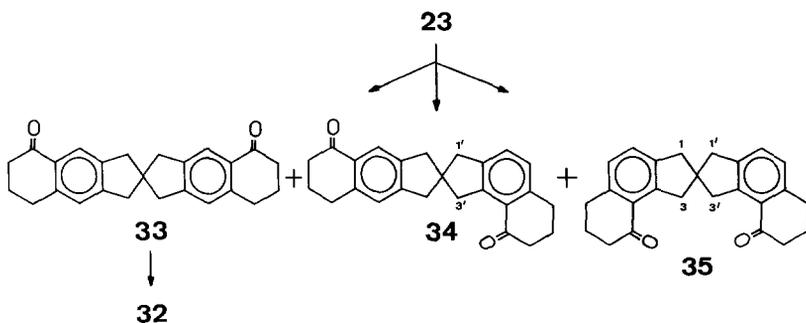


Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Indanderivaten (250 MHz,  $\delta$ -Werte ppm in CDCl<sub>3</sub>)

| Nr.       | H-1       | H-2       | H-3       | H-4 <sup>a</sup> | H-5                   | H-6      | H-7       | H-8                   | H-9      | R         |
|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|-----------------------|----------|-----------|-----------------------|----------|-----------|
| <b>1</b>  | 2,92 (t)  | 2,12 (mc) | 2,92 (t)  | 7,21             | 7,21                  | 2,09 (t) | 7,21      | —                     | —        | —         |
| <b>7</b>  | 2,93 (mc) | 2,11 (mc) | 2,93 (mc) | 7,10 (s)         | 2,93 (mc)             | 2,09 (t) | 2,63 (t)  | —                     | 7,91 (s) | —         |
| <b>8</b>  | 2,88 (mc) | 2,18 (t)  | 3,35 (t)  | —                | 2,67 (d)              | 2,08 (t) | 2,88 (mc) | 7,40 (d)              | 7,10 (d) | —         |
| <b>9</b>  | 2,83 (t)  | 2,03 (q)  | 2,83 (t)  | 6,95 (s)         | 2,74 (s) <sup>b</sup> | —        | 1,77 (mc) | 2,74 (s) <sup>b</sup> | 6,95 (s) | —         |
| <b>10</b> | 2,84 (t)  | 2,05 (q)  | 2,81 (t)  | —                | 2,66 (s) <sup>b</sup> | —        | 1,78 (mc) | 2,76 (s) <sup>b</sup> | 6,99 (s) | 2,38 (s)  |
| <b>13</b> | 2,86 (t)  | 2,05 (q)  | 3,10 (t)  | —                | 2,95 (s) <sup>b</sup> | —        | 1,78 (mc) | 2,78 (s) <sup>b</sup> | 7,09 (s) | —         |
| <b>15</b> | 2,86 (t)  | 2,07 (q)  | 3,20 (t)  | —                | 3,11 (s) <sup>b</sup> | —        | 1,80 (mc) | 2,73 (s) <sup>b</sup> | 7,16 (s) | 10,54 (s) |

<sup>a</sup> Für H-4 bis H-9 siehe die Bezifferung bei den Formeln **1** bis **9**.<sup>b</sup> Verbreitertes „Singulett“.

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von mono- und bisanellierter

| Nr. | H-1 <sup>a</sup> | H-1' | H-3  | H-3' | H-5                  | H-5'     | H-6      | H-6'     | H-7      | H-7'     |
|-----|------------------|------|------|------|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 17  |                  | 2,99 |      | 2,99 |                      | 7,16(s)  |          | 7,16(s)  |          | 7,16(s)  |
| 21  |                  | 3,04 |      | 3,04 |                      |          |          | 7,89(d)  |          | 7,30(d)  |
| 24  | 2,97             | 2,96 | 2,97 | 2,96 | 2,93(t)              | 7,18(mc) | 2,11(q)  | 7,18(mc) | 2,64(t)  | 7,18(mc) |
| 25  | 2,91             | 2,97 | 3,45 | 2,99 | 2,64(t)              | 7,17(mc) | 2,11(q)  | 7,17(mc) | 2,97(t)  | 7,17(mc) |
| 26  | 2,91             | 2,97 | 2,91 | 2,97 | 2,75(s) <sup>b</sup> | 7,18(mc) | 1,79(mc) | 7,18(mc) | 1,79(mc) | 7,18(mc) |
| 30  | 2,86             | 2,95 | 2,86 | 2,95 | 2,72(s) <sup>b</sup> | 2,92(t)  | 1,78(s)  | 2,11(mc) | 1,78(s)  | 2,62(t)  |
| 31  | 2,86             | 2,90 | 2,86 | 3,42 | 2,73(s)              | 2,62(t)  | 1,77(s)  | 2,10(mc) | 1,77(s)  | 2,94(t)  |
| 32  |                  | 2,90 |      | 2,90 |                      | 2,74(s)  |          | 1,79(mc) |          | 1,79(mc) |
| 33  |                  | 2,97 |      | 2,97 |                      | 2,95(t)  |          | 2,13(q)  |          | 2,64(t)  |
| 34  | 2,95             | 2,88 | 2,95 | 3,40 | 2,92(t)              | 2,62(t)  |          | 2,10(mc) | 2,62(t)  | 2,92(t)  |
| 35  |                  | 2,92 |      | 3,38 |                      | 2,61(t)  |          | 2,10(q)  |          | 2,95(t)  |
| 38  |                  | 2,87 | 2,89 | 2,87 | 2,66(s)              | 2,74(mc) |          | 1,77(mc) |          | 1,77(mc) |
| 42  | 2,90             | 2,89 | 2,98 | 2,89 | 2,83(s)              | 2,73(s)  |          | 1,78(mc) |          | 1,78(mc) |
| 43  |                  | 2,87 |      | 2,89 |                      | 2,67(s)  |          | 1,78(mc) |          | 1,78(mc) |
| 44  |                  | 2,91 |      | 3,27 |                      | 3,17(mc) |          | 1,81(mc) |          | 1,81(mc) |
| 45  |                  | 2,88 | 2,91 | 3,28 | 2,68(s)              | 3,17(mc) |          | 1,79(mc) |          | 1,79(mc) |
| 52  | 2,87             | 2,91 | 2,99 | 2,91 | 2,82(s)              | 2,61(mc) |          | 1,76(mc) |          | 1,76(mc) |

<sup>a</sup> H-1 bis H-3' jeweils Singulett.

<sup>b</sup> Bei H-5 bis H-8' jeweils verbreitertes „Singulett“.

Die Monoacetylierung von **32** ging zweckmäßig vom Monoketon **30** aus, weil bei der direkten Substitution von **32** (mit 1,2 Mol Acetylchlorid/AlCl<sub>3</sub>) ein Gemisch der Mono- und Bis-acetylderivate **38** und **43** (mit Ausbeuten von 75 und 13%) entstand, die jedoch durch MPLC getrennt werden konnten. Das Acetyl-keton **37** (Ausb. 86%) ließ sich quantitativ zu **38** hydrieren, wobei die Acetylgruppe nicht angegriffen wird. Monoformylierung von **30** mit Dichlormethylether/TiCl<sub>4</sub> führte zum Aldehyd **36**.

Das Diacetylderivat **43** wurde aus **32** in 90% Ausbeute mit einem 6-molaren Überschuß von Acetylierungsreagenz erhalten. Formylierung (s. oben) führte zum Bis-aldehyd **44** (90%), der bei Kristallisation aus Methanol laut NMR 60% des Bis-hemiacetals enthält. Formylierung von **38** ergab den Acetyl-aldehyd **45**.

Für die Oxidation des Acetylderivates **38** dienten die Erfahrungen beim Indanderivat **10**: NaOBr führte nur bis zum Dibromketon **39**, während SeO<sub>2</sub> in Kombination mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die gewünschte Carbonsäure **41** bzw. ihren Ester **42** lieferte. Man konnte dabei das Hemiacetal **40** isolieren oder direkt nacheinander mit SeO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidieren, wobei man die Säure **41** in 55 bzw. 82% Gesamtausbeute erhielt. Der aus **41** mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> glatt zugängliche Methylester **42** konnte besser direkt aus **38** (nach

2,2'-Spirobiindanen (250 MHz,  $\delta$ -Werte in ppm, in  $CDCl_3$ )

| H-8       | H-8'         | H-4      | H-4'         | H-9      | H-9'     | $R^1 (R^2)$                  |
|-----------|--------------|----------|--------------|----------|----------|------------------------------|
| —         | —            | 7,16 (s) | —            | —        | —        | 3,71 (s); 3,31 (t); 2,78 (t) |
| —         | —            | 7,88 (s) | —            | —        | —        |                              |
| —         | —            | 7,08 (s) | 7,18 (mc)    | 7,87 (s) | —        |                              |
| 7,28 (d)  | —            | —        | 7,17 (mc)    | 7,08 (d) | —        |                              |
| 2,75 (mc) | —            | 6,91 (s) | 7,18 (mc)    | 6,91 (s) | —        |                              |
| 2,72 (s)  | <sup>c</sup> | 6,87 (s) | 7,06 (s)     | 6,87 (s) | 7,86 (s) |                              |
| 2,73 (s)  | 7,25 (d)     | 6,87 (s) | <sup>d</sup> | 6,87 (s) | 7,05 (d) |                              |
| —         | 2,74 (s)     | —        | 6,90 (s)     | —        | 6,90 (s) |                              |
| —         | —            | —        | 7,08 (s)     | —        | 7,86 (s) |                              |
| —         | 7,27 (d)     | 7,07     | <sup>d</sup> | 7,84 (s) | 7,08 (d) |                              |
| —         | 7,27 (d)     | —        | —            | —        | 7,06 (d) |                              |
| —         | 2,74 (mc)    | —        | 6,87 (s)     | 6,93 (s) | 6,87 (s) | 2,41 (s)                     |
| —         | 2,73 (s)     | —        | 6,88 (s)     | 6,98 (s) | 6,88 (s) | 3,82 (s)                     |
| —         | 2,76 (s)     | —        | —            | —        | 6,93 (s) | 2,43 (s)                     |
| —         | 2,79 (mc)    | —        | —            | —        | 7,13 (s) | 10,50 (s)                    |
| —         | 2,78 (mc)    | —        | —            | 6,94 (s) | 7,12 (s) | 2,43 (s); 10,49 (s)          |
| —         | 2,75 (mc)    | —        | —            | 7,00 (s) | 6,78 (s) | 3,83 (s); 2,06 (s)           |

<sup>c</sup> = 0 an C-8'.<sup>d</sup> = 0 an C-4'.

Oxidation und Veresterung des Rohgemisches) in 96% Ausbeute gewonnen werden.

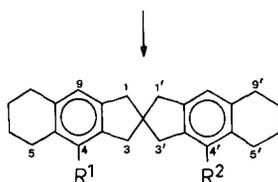
Der aus **42** durch Acetylierung gut zugängliche Acetyl-ester **46** war mit konz.  $H_2SO_4$  (und  $H_2O$ ) zur Carbonsäure **47** hydrolysierbar und konnte zum Ethylderivat **50** hydriert werden. Erneute Oxidation von **46** mit  $SeO_2$  und  $H_2O_2$  lieferte den Bis-ester **48**, der über das Diol **49** (erhältlich mit  $LiAlH_4$ ) wieder zum Bis-aldehyd **44** oxidiert wurde. **42** konnte auch zum Ester-aldehyd **51** formyliert und letzterer zum Methylderivat **52** reduziert werden.

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

Die 250 MHz-Protonenresonanzspektren einiger ausgewählter Indan- und 2,2'-Spirobiindanderivate sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Aus den chem. Verschiebungen der  $CH_2$ -Signale der Fünfringe (H-1 und H-1' bzw. H-3 und H-3') wurden vor allem die Strukturen der isomeren Ringketone **7** und **8**, **24** und **25**, **30** und **31** sowie **33** bis **35** abgeleitet. Während in den „linearen“ Ketonen (**7**, **24**, **30** und **33**) die entsprechenden Signale gegenüber jenen der Kohlenwasserstoffe **9**, **26** und **32** nur unwesentlich verschoben sind, bewirkt die benachbarte (annähernd koplare) CO-Gruppe in den „gewinkelten“ Isomeren (**8**, **25**, **31**

32



|    | $R^1$                    | $R^2$             |    | $R^1$              | $R^2$                         |
|----|--------------------------|-------------------|----|--------------------|-------------------------------|
| 38 | COCH <sub>3</sub>        | H                 | 46 | COOCH <sub>3</sub> | COCH <sub>3</sub>             |
| 39 | COCHBr <sub>2</sub>      | H                 | 47 | COOH               | COCH <sub>3</sub>             |
| 40 | COCH(OH)OCH <sub>3</sub> | H                 | 48 | COOCH <sub>3</sub> | COOCH <sub>3</sub>            |
| 41 | COOH                     | H                 | 49 | CH <sub>2</sub> OH | CH <sub>2</sub> OH            |
| 42 | COOCH <sub>3</sub>       | H                 | 50 | COOCH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 43 | COCH <sub>3</sub>        | COCH <sub>3</sub> | 51 | COOCH <sub>3</sub> | CHO                           |
| 44 | CHO                      | CHO               | 52 | COOCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               |
| 45 | COCH <sub>3</sub>        | CHO               |    |                    |                               |

und **34** sowie **35**) eine downfield-Verschiebung von H-3 bzw. H-3' um ca. 0,5 ppm (in **35** von H-3 und H-3').

Daneben konnten auch Schlüsse auf die bevorzugte Konformation von Acylgruppen in Position 4 (bzw. 4') gezogen werden: Im Einklang mit den Ergebnissen bei einigen wenigen, schon früher beschriebenen 4-acylierten 2,2'-Spirobiindanen<sup>1</sup> ist der Einfluß einer Formylgruppe auf die benachbarten Protonensignale (H-3 bzw. H-3' und H-5 bzw. H-5') deutlich größer als jener von Acetyl (vgl. z. B. die Spektren von **15** und **10**, Tab. 1; **43** und **44** oder besonders des Acetyl-aldehydes **45**, Tab. 2). Wie oben erwähnt, ist der Einfluß der etwa koplanaren CO-Gruppe mit einer Verschiebung von ca. 0,5 ppm von H-3 bzw. H-3' noch ausgeprägter.

Der Grund dafür liegt sicherlich in der stärkeren Verdrillung der Acetylgruppe in 4 oder 4' gegenüber der „kleineren“ Formylgruppe, die eher eine koplanare Konformation einnehmen kann. Frühere Untersuchungen mit Hilfe der <sup>13</sup>C-Kernresonanzspektroskopie hatten gezeigt<sup>8</sup>, daß bei 5-Acetyl-2,2'-spirobiindanen eine benachbarte Methyl- oder Ethylgruppe (in Position 6) eine Verdrillung von Acetyl um etwa 30° aus der Benzolebene bewirkt.

Genauere Konformationsanalysen – auch bezüglich der anellierten Sechsring – sind geplant.

### Massenspektren

Die Kohlenwasserstoffe **9**, **26** und **32** sind gegen Fragmentierung recht stabil. In den Massenspektren sind daher die Molgewichtspeaks ( $m/e = 172, 274$  und  $328$ ) jeweils am intensivsten (100%). Die Fragmentierung führt bei **9** unter Abspaltung von Ethylen zum Hauptfragment  $m/e = 144$  (81%); bei **26** bzw. **32** treten als Hauptfragmente Derivate des Tetrahydro-

benzo-tropyliumions auf: Das Methylderivat ( $C_{12}H_{15}$ ,  $m/e = 159$  mit 52 bzw. 99%) und das Methylenderivat ( $C_{12}H_{14}$ ,  $m/e = 158$  mit 54 bzw. 97%).

Ähnliche Fragmentierungsmuster waren bei den Substitutionsprodukten von **9**, **26** und **32** zu beobachten, wobei die Substituenten *R* (z. B. Acetyl, Formyl oder Methoxycarbonyl) in die Fragmentierung miteinbezogen werden.

### Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir bestens für die Förderung im Rahmen des Projektes 4009, den Herren *H. Bieler*, *Dr. W. Silhan* und *Dr. A. Werner* für die Aufnahme der Massen- (*H. B.*) und NMR-Spektren (*W. S.*) bzw. für nützliche Hinweise bei der MPLC-Chromatographie (*A. W.*).

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): *Kofler*-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung.  $^1H$ -NMR: Varian EM-360 und Bruker WM-250 in  $CDCl_3$  (mit *TMS* als innerem Standard). Massenspektren: Varian MAT-CH 7. Säulenchromatographie: Bei 2,4 bar (30 ml/min) an Kieselgel 60 (Merck) bzw. Merckliquoprep.; Korngröße 40–63 bzw. 20–40  $\mu m$ . Präparative Schichtchromatographie an  $Al_2O_3$  80, Akt. Stufe II–III; 0,063–0,20 mm (Merck). Dünnschichtchromatographie: DC-Karten Kieselgel 60 F-254 (Merck). Die in dieser Arbeit beschriebenen Indanderivate **2–16** und Derivate des 2,2'-Spirobiindans (**17**, dargestellt nach Lit.<sup>2a</sup>) wurden mit Hilfe der folgenden Methoden (**A–Q**) dargestellt, von denen viele schon früher beschrieben wurden<sup>1,2</sup>. Die für die Synthesen wichtigen Daten und die Eigenschaften der Verbindungen sind in den Tabellen 3–6, die NMR-Daten der wichtigeren Vertreter in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Alle Verbindungen sind dünnschichtchrom. rein – ihre Strukturen wurden durch NMR- und Massenspektren und bei den Schlüsselsubstanzen auch durch Elementaranalysen gesichert.

**A** (Acylierung mit Bernstein säureanhydrid)<sup>1</sup>, **B** (Veresterung mit  $CH_3N_2$ )<sup>2a</sup>, **C** (Reduktion mit Pd/C, 10%, in Dioxan/2-Propanol bei 5 bar, 5–10 h), **D** (alkalische Verseifung)<sup>2a</sup>, **E** (Säurechlorid: mit  $SOCl_2$  3 h unter Rückfluß erhitzen, übliche Aufarbeitung), **F** (Cyclisierung mit *PPS*)<sup>1</sup>, **G** (Cyclisierung des Säurechlorides, mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$  bei Raumtemp. rühren), **H** (mit  $SnCl_4$  in Benzol unter Rückfluß rühren), **I** (Acylierung)<sup>2b</sup>, **J** (Haloformabbau)<sup>2a</sup>, **K-1** (Oxidation mit  $SeO_2$ : 5 mmol der Acetylverbindung mit 5,5 mmol frisch subl.  $SeO_2$  und 0,2 ml  $H_2O$  in 10 ml Dioxan 6 h unter Rückfluß rühren, dann vom Se filtrieren,  $H_2O$  zusetzen und im Vak. eindampfen, Niederschlag in Ether aufnehmen, trocknen, abdampfen und den Rückstand kristallisieren), **K-2** (Semiacetal durch Kristallisation aus Methanol/ $H_2O$ ), **K-3** (Oxidation mit  $H_2O_2$ : 1 mmol in 5 ml Ethanol mit 1,3 ml 30%  $H_2O_2$  und 3 ml 10% NaOH tropfenweise versetzen und 30 min unter Rückfluß erhitzen, dann mit  $H_2O$  verdünnen und die Säure mit HCl ausfällen), **L** (Hydrolyse: Ester unter Rühren in konz.  $H_2SO_4$  lösen und die Lösung nach 15 min in Eiswasser gießen, wobei die Carbonsäure ausfällt; absaugen, mit  $H_2O$  waschen und trocknen), **M** (Formylierung)<sup>2b</sup>, **N** (Oxidation mit 30%  $H_2O_2$  in Aceton, 12 h rühren und Abtrennung der Carbonsäure), **O** (Acylierung mit Bernstein säurehalbesther-chlorid)<sup>1</sup>, **P** (Reduktion mit  $LiAlH_4$ )<sup>2a</sup>, **Q** (Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat in  $CH_2Cl_2$  bei 0 °C)<sup>9</sup>.

Tabelle 3. Indanderivate 2-16

| Nr. | R  | aus | Darstellung<br>Methode | Ausb.<br>(%) | Sdp. (°C/mbar) <sup>a</sup> | Schmp. (°C) | Summenformel                                      | Mol-<br>masse <sup>b</sup> |
|-----|--|-----|------------------------|--------------|-----------------------------|-------------|---|----------------------------|
| 2   | CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH               | 1   | A                      | 98           | 121-124<br>180-190/2        |             | C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>    | 218,3                      |
| 3   | CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> | 2   | B                      | 96           | 38                          |             | C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>    | 232,3                      |
| 4   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>   | 3   | C                      | 97           | ~120/10                     |             | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>    | 218,3                      |
| 5   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH                 | 4   | D                      | 93           | 55-56                       |             | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>    | 204,3                      |
| 6   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COCl                 | 5   | E                      | 92           | 100/1,0                     |             | C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> ClO               | 222,7                      |
| 7   | —  | 6   | F                      | 81           | 35-36                       |             | C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O                 | 186,3                      |
|     |  | 6   | H                      | 66           |                             |             |   |                            |
|     |  | 6   | G                      | 87           |                             |             |   |                            |
| 8   | —  | 5   | F                      | 9            | <20                         |             | C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O                 | 186,3                      |
|     |  | 6   | H                      | 24           |                             |             |   |                            |
|     |  | 6   | G                      | 6            |                             |             |   |                            |
| 9   | H  | 7   | C                      | 99           | <20                         |             | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub>                   | 172,3                      |
| 10  | COCH <sub>3</sub>                                    | 9   | I                      | 96           | 20                          |             | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O                 | 214,3                      |
|     |  |     |                        |              | ~100/1,0                    |             |   |                            |
| 11  | COCHBr <sub>2</sub>                                  | 10  | J                      | 37           | Öl                          |             | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> O | 372,1                      |
| 12  | COCH(OH)OCH <sub>3</sub>                             | 10  | K-1/2                  | 50           | 65-68                       |             | C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>    | 260,3                      |
| 13  | COOH   | 10  | K-1/3                  | 73           | 181-183                     |             | C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>    | 216,3                      |
|     |  | 12  | K-3                    | 93           |                             |             |   |                            |
|     |  | 14  | L                      | 97           |                             |             |   |                            |
| 14  | COOCH <sub>3</sub>                                   | 13  | B                      | 95           | ~100/1,0                    |             | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>    | 230,3                      |
| 15  | CHO  | 9   | M                      | 90           | ~125/1,0                    |             | C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O                 | 200,3                      |
| 16  | COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>                  | 15  | N                      | 72           | ~140/1,0                    |             | C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>    | 256,4                      |

<sup>a</sup> Kugelrohrdestillation, Luftbadtemperatur.<sup>b</sup> Elementaranalysen und/oder Massenspektren einzelner Schlüsselsubstanzen ergaben die erwarteten Ergebnisse.

Tabelle 4. 5,5'-substituierte 2,2'-Spirobindane 18—23

| Nr. | R <sup>1</sup>                                       | R <sup>2</sup>                                       | Darstellung<br>aus Methode | Ausb.<br>(%) | Schmp. (°C)<br>Sdp. (°C/mbar) <sup>a</sup> | Summen-<br>formel                              | Mol-<br>masse <sup>b</sup> |
|-----|--|--|----------------------------|--------------|--|--|----------------------------|
| 18  | CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> | H  | 17 O                       | 60           | 91—93<br>~180/1,0                          | C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> | 334,4                      |
| 19  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>   | H  | 18 C                       | 97           | 30—32<br>~180/1,0                          | C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 320,4                      |
| 20  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH                 | H  | 19 D                       | 95           | 75—77                                      | C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | 306,4                      |
| 21  | CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> | CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> | 17 O                       | 73           | 119—121<br>~260/1,0                        | C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> | 448,5                      |
| 22  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>   | 21 C                       | 94           | <20<br>~200/1,0                            | C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> | 420,6                      |
| 23  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH                 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH                 | 22 D                       | 91           | 136—137                                    | C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> | 392,5                      |

<sup>a</sup> Kugelrohrdestillation, Luftbadtemp.<sup>b</sup> Vgl. Fußnote<sup>b</sup> bei Tabelle 3.

Tabelle 5. Monoanellierte 2,2'-Spirobindane 24—29

| Nr. | R  | Darstellung<br>aus Methode | Ausb.<br>(%) | Schmp. (°C)<br>Sdp. (°C/mbar) <sup>a</sup> | Summen-<br>formel                              | Mol-<br>masse <sup>b</sup> |
|-----|--|----------------------------|--------------|--|--|----------------------------|
| 24  | —  | 20 F                       | 80           | 101—103<br>~190/1,0                        | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O              | 288,4                      |
| 25  | —  | 20 F                       | 10           | 114—115<br>~190/1,0                        | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O              | 288,4                      |
| 26  | H  | 24 C                       | 98           | 101—103                                    | C <sub>21</sub> H <sub>22</sub>                | 274,4                      |
| 27  | CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> | 24 O                       | 80           | 119—122<br>~260/1,0                        | C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> | 402,5                      |
| 28  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>   | 27 C                       | 99           | 88—90<br>~210/1,0                          | C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> | 374,5                      |
| 29  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH                 | 28 D                       | 92           | 133—136                                    | C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> | 360,5                      |

<sup>a</sup> Kugelrohrdestillation, Luftbadtemperatur.<sup>b</sup> Vgl. Fußnote<sup>b</sup> bei Tabelle 3.

Tabelle 6. Bisanellierte 2,2'-Spiroindane [2,2'-Spiroindane (5,6,7,8-tetrahydrobenzo-indane)] 30-52

| Nr. | R                 | R <sup>1</sup>    | R <sup>2</sup> | aus | Darstellung<br>Methode | Ausb.<br>(%) | Sdp.<br>bei 1,0 mbar <sup>a</sup> | Schmp. (°C)      | Summen-<br>formel                              | Mol-<br>masse <sup>b</sup> |
|-----|-------------------|-------------------|----------------|-----|------------------------|--------------|-----------------------------------|------------------|--|----------------------------|
| 30  | -                 | -                 | -              | 29  | E/H                    | 69           | 175-177<br>~ 190                  | 175-177<br>~ 190 | C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O              | 342,5                      |
| 31  | -                 | -                 | -              | 29  | E/H                    | 9            | 146-148<br>~ 190                  | 146-148<br>~ 190 | C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O              | 342,5                      |
| 32  | -                 | -                 | -              | 30  | C                      | 98           | 190-192                           | 190-192          | C <sub>23</sub> H <sub>28</sub>                | 328,5                      |
| 33  | -                 | -                 | -              | 33  | C                      | 95           | 163-167<br>~ 220                  | 163-167<br>~ 220 | C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 356,5                      |
| 34  | -                 | -                 | -              | 23  | F                      | 16           | 153-157<br>~ 220                  | 153-157<br>~ 220 | C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 356,5                      |
| 35  | -                 | -                 | -              | 23  | F                      | 1            | 150-152<br>~ 220                  | 150-152<br>~ 220 | C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 356,5                      |
| 36  | CHO               | -                 | -              | 30  | M                      | 57           | 82-84                             | 82-84            | C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | 370,5                      |
| 37  | COCH <sub>3</sub> | -                 | -              | 30  | I                      | 86           | 130-133<br>~ 250                  | 130-133<br>~ 250 | C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> | 384,5                      |
| 38  | -                 | COCH <sub>3</sub> | H              | 37  | C                      | 95           | 127-130<br>~ 200                  | 127-130<br>~ 200 | C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O              | 370,5                      |
|     |                   |                   |                | 32  | I                      | 75           |                                   |                  |  |                            |

|    |   |                          |                               |    |          |    |              |   |       |
|----|---|--------------------------|-------------------------------|----|----------|----|--------------|---|-------|
| 39 | — | COCHBr <sub>2</sub>      | H                             | 38 | J        | 72 | 174—175      | C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> O | 528,3 |
| 40 | — | COCH(OH)OCH <sub>3</sub> | H                             | 38 | K-1/2    | 59 | 114—118      | C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>    | 400,5 |
| 41 | — | COOH                     | H                             | 38 | K-1/3    | 82 | 235—241 (Z.) | C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>    | 372,5 |
| 42 | — | COOCH <sub>3</sub>       | H                             | 40 | K-3      | 94 |              |   |       |
|    |   |                          |                               | 38 | K-1/3; B | 96 | 125—127      | C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>    | 386,5 |
| 43 | — | COCH <sub>3</sub>        | COCH <sub>3</sub>             | 41 | B        | 98 | ~220         |   |       |
| 44 | — | CHO                      | CHO                           | 32 | I        | 89 | 160—164      | C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>    | 412,6 |
|    |   |                          |                               | 32 | M        | 90 | 210—215      | C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>    | 384,5 |
| 45 | — | COCH <sub>3</sub>        | CHO                           | 49 | Q        | 70 | ~240         |   |       |
|    |   |                          |                               | 38 | M        | 76 | 72—77        | C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>    | 398,6 |
| 46 | — | COOCH <sub>3</sub>       | COCH <sub>3</sub>             | 42 | I        | 94 | ~260         |   |       |
|    |   |                          |                               |    |          |    | 134—140      | C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>    | 428,6 |
| 47 | — | COOH                     | COCH <sub>3</sub>             | 46 | L        | 86 | 199—204 (Z.) | C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>    | 414,6 |
| 48 | — | COOCH <sub>3</sub>       | COOCH <sub>3</sub>            | 46 | K-1/3; B | 85 | 142—145      | C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>    | 444,6 |
|    |   |                          |                               |    |          |    | ~230         |   |       |
| 49 | — | CH <sub>2</sub> OH       | CH <sub>2</sub> OH            | 48 | P        | 91 | 196—198      | C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>    | 388,6 |
| 50 | — | COOCH <sub>3</sub>       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 46 | C        | 73 | 108—112      | C <sub>29</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>    | 414,6 |
| 51 | — | COOCH <sub>3</sub>       | CHO                           | 42 | M        | 77 | 126—130      | C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>    | 414,5 |
| 52 | — | COOCH <sub>3</sub>       | CH <sub>3</sub>               | 51 | C        | 97 | 125—129      | C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>    | 400,6 |

<sup>a</sup> Kugelrohrdestillation, Luftbadtemperatur.

<sup>b</sup> Vgl. Fußnote<sup>b</sup> bei Tabelle 3.

**Literatur**

- <sup>1</sup> 11. Mitt.: *Neudeck H., Schlögl K.*, Monatsh. Chem. **112**, 801 (1981).
- <sup>2</sup> a) *Neudeck H., Schlögl K.*, Chem. Ber. **110**, 2624 (1977); b) *Neudeck H., Schlögl K.*, Monatsh. Chem. **110**, 541 (1979); c) *Neudeck H., Richter B., Schlögl K.*, Monatsh. Chem. **110**, 931 (1979); d) *Neudeck H., Schlögl K.*, Angew. Chem. **92**, 318 (1980); Int. Ed. Engl. **19**, 308 (1980).
- <sup>3</sup> *Meyer A., Neudeck K., Schlögl K.*, Chem. Ber. **110**, 1403 (1977).
- <sup>4</sup> *Langer E., Lehner H., Neudeck H., Schlögl K.*, Monatsh. Chem. **109**, 987 (1978).
- <sup>5</sup> *Langer E., Lehner H., Derflinger G.*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II **1984**, 201.
- <sup>6</sup> *Ruch E., Schönhofer A.*, Theor. Chim. Acta **19**, 225 (1970); vgl. auch Lit. <sup>1,2,4,5</sup> und darin zitierte Arbeiten.
- <sup>7</sup> *Gupta-Sen S. C.*, J. Ind. Chem. Soc. **16**, 89 (1939).
- <sup>8</sup> *Haslinger E., Neudeck H., Robien W.*, Monatsh. Chem. **112**, 405 (1981).
- <sup>9</sup> *Corey E. J., Suggs W.*, Tetrahedron Lett. **1975**, 2647.