

**Aromatische Spirane, 14. Mitt. [1]  
Darstellung von 2,2'-Spirobi-(*s*-hydrindacen)  
und seinen Vorstufen**

**Horst K. Neudeck**

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

(Eingegangen 18. April 1986. Angenommen 8. Mai 1986)

*Aromatic Spiranes, XIV [1]:  
Syntheses of 2,2'-Spirobi-(s-hydrindacene) and its precursors*

The title compound **35** was prepared by catalytic reduction of the diones **29 a** and **11 a**. **29 a** was synthesized by systematic anellation of five-membered rings to the positions 5,6 and 5',6', resp., of 2,2'-spirobiindane. The preparation of **11 a** was achieved by *Friedel-Crafts* cyclisation of bis-(5-indanylmethyl)-malonic acid.

*s*-Hydrindacene-1-one **5 a** was prepared as a precursor for the synthesis of **11 a** (see forthcoming publication) and its derivatives as models for corresponding anellation and substitution reactions.

(*Keywords: s-Hydrindacene-1-one and derivatives; Mono- and bisanellation; 2,2'-Spirobiindane; <sup>1</sup>H-nmr spectra*)

**Einleitung**

Optisch aktive Derivate des 2,2'-Spirobiindans haben sich als besonders geeignete Modelle für die experimentelle Überprüfung eines Näherungsansatzes für Chiralitätsfunktionen erwiesen [1, 2]. In Weiterführung dieser Untersuchungen war es wünschenswert, die für die Chiralität maßgeblichen Substituenten näher zum Chiralitätszentrum (C-2, vergleiche Schema 2), also in Position 4 bzw. 4', zu bringen. Bei diesen Derivaten sollte die Komponente  $\chi^5$  (mit den typischen Merkmalen der optischen Drehung von Strukturen mit regulärem tetraetrischen Molekülgerüst) [2 d] gegenüber  $\chi^3$  stärker in Erscheinung treten. (Vergleiche auch die einleitenden Bemerkungen in Lit. [2 a].)

Für eine Substitution in 4- bzw. 4'-Position mußten vorerst die für eine  $S_E$ -Reaktion bevorzugten Stellen 5 und 6 bzw. 5' und 6' blockiert werden, um dann Substitution in 4 bzw. 4' zu erzwingen.

Dies wurde vorerst durch Anellierung eines 6-Ringes erreicht [2 a], um anschließend die optisch aktive 4'-Acetyl-2,2'-spirobi-(5,6,7,8-tetrahydrobenz[f]indan)-4-carbonsäure darzustellen [1].

Durch Derivatisierung dieser Säure konnten verschiedene Folgeprodukte erhalten werden, aus deren molaren Drehungen die einzelnen Ligandenparameter ( $\lambda$ ) nach dem verkürzten Polynomansatz berechnet wurden [1].

Ein Vergleich der gefundenen molaren Drehungen mit denen aus obigen  $\lambda$ -Werten berechneten zeigte eine recht gute Übereinstimmung innerhalb dieser Substanzklasse. Auch ein Vergleich dieser gefundenen  $\lambda$ -Werte mit denen aus 5,5'-disubstituierten Spirobiindanen erhaltenen [2 d] (Liganden hier frei drehbar) zeigte die erwartete Erhöhung der Beiträge bis auf zwei Ausnahmen: die Formyl- und besonders die Acetylgruppe. Hier lagen die  $\lambda$ -Werte deutlich unter denen der 5,5'-disubstituierten Spirobiindane, was auf eine Störung der koplanaren Einstellung der Carbonylgruppe zum aromatischen Ring schließen ließ. Diese durch den anellierten 6-Ring bedingte sterische Hinderung war aus chemischen Befunden — Verhinderung des vollständigen Abbaus zur Säure bei Reaktion von 4-Acetyl-2,3,4,5,6,7,8-hexahydro-1*H*-benz[f]indan mit NaOBr [2 a] — ersichtlich. Zum anderen konnte durch <sup>13</sup>C-NMR-Messungen an 5,5'-Diacetyl-6,6'-dimethyl- oder -6,6'-diethyl-2,2'-spirobiindanen gezeigt werden, daß die Acetylgruppe einen mittleren Torsionswinkel  $\Phi$  von 29 bzw. 31° aufweist [3]. Um diesen konformativen Einfluß des anellierten 6-Rings zu verringern, wurde das homologe 5-Ring-Spirobiindan dargestellt.

In dieser Mitteilung soll vorerst über die Synthese des Grundkörpers [2,2'-Spirobi-(*s*-hydrindacen)] berichtet werden.

## Ergebnisse und Diskussion

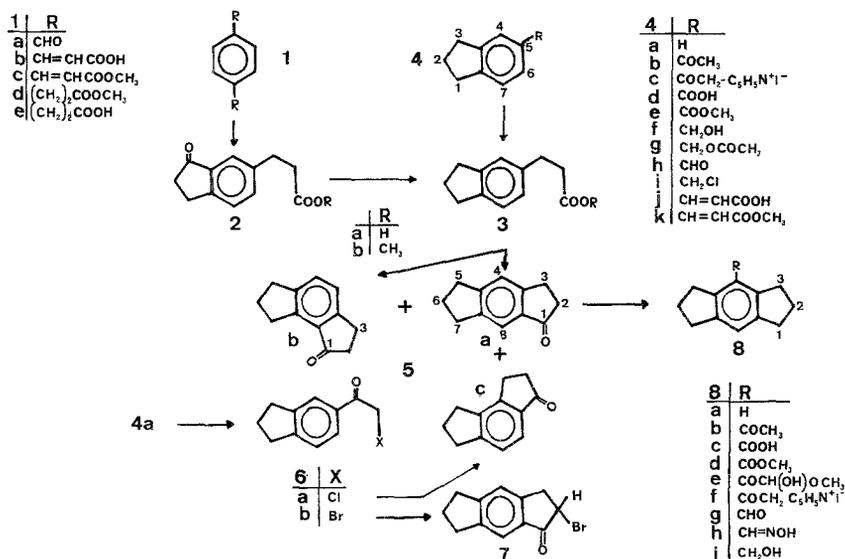
### *Darstellung von s-Hydrindacen-1-on und Modellversuche* (Schema 1)

Dieser Grundkörper **5 a** wurde als Ausgangsbasis für die gewünschte Spiro-Verbindung **35** dargestellt (siehe eine folgende Mitteilung). Für seine Synthese boten sich verschiedene Methoden an. Die beiden ersten lieferten die Indanpropansäure **3 a**, die anschließend zu **5** cyclisiert wurde. Terephthalaldehyd **1 a** wurde mit Malonsäure zu **1 b** umgesetzt. Dessen Methylester **1 c** — Umsetzung des Säurechlorids mit Methanol — wurde mit Pd/C reduziert. Die durch Verseifung mit KOH erhaltene Dipropansäure **1 e** konnte mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (conc.) oder PPS mit einer Ausbeute von 54 bzw. 65% zum Indanon **2 a** cyclisiert werden. Auch der Ester **1 d** führte nach gleicher Behandlung zum Cyclisierungsprodukt **2 b** mit Ausbeuten von 55% bzw. 88%. Nachfolgende Hydrierung mit Pd/C bei einem Druck von 4—5 atm lieferte die gewünschte Propansäure **3 a** bzw. den Ester **3 b**.

Diese ließ sich auch ausgehend vom Indan **4 a** darstellen. **4 a** wurde mit (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O unter AlCl<sub>3</sub>-Katalyse in verschiedenen Lösungsmitteln (1,2-

Dichlorethan, Nitrobenzol,  $\text{CS}_2$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde die Ausbeute und das Isomerenverhältnis bestimmt. Das unerwünschte 4-Isomere von **4b** war hierbei nur zu 2–4% enthalten. Im Hauptversuch wurde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verwendet. Die Ausbeute an Isomeregemisch **4b** betrug dabei 93%. Die Carbonsäure **4d** konnte durch Haloformabbau von **4b** zu 89% bzw. über das Pyridiniumsalz **4c** zu 79% erhalten werden. Nachfolgender Umsatz mit Methanol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lieferte zu 94% den Methylester **4e**, der mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Alkohol **4f** (94% Ausb.) reduziert wurde. Dieser konnte einerseits zum Chlormethylindan **4i** zu 95%, andererseits durch Oxidation mit *PCC* in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zum Aldehyd **4h** zu 96% umgewandelt werden. Letzterer wurde in die Acrylsäure **4j** überführt (Ausb. 91%) und anschließend katalytisch zu **3a** hydriert.

Schema 1



Cyclisierung mit *PPS* lieferte zu 93% das Isomeregemisch von **5**. Eine gaschromatographische Analyse zeigte ein Isomerenverhältnis **5a** : **5b** von 80 : 20% (vgl. Lit. [4]). Die Cyclisierung des Säurechlorids von **3a** mit  $\text{SnCl}_4$  erbrachte nur 68% Ausbeute. Das Isomeregemisch ließ sich durch dreimaliges Kristallisieren aus Petrolether reinigen, womit das gewünschte „lineare“ Keton **5a** zu ca. 50% erhalten werden konnte, und auch eine Trennung mittels Mitteldruckchromatographie ließ sich leicht durchführen. **5a** konnte auch in einer zweistufigen Synthese dargestellt werden.

*Friedel-Crafts*-Reaktion von Indan **4a** mit  $\beta$ -Chlor- bzw.  $\beta$ -Brompropionsäurechlorid lieferte das Keton **6a** bzw. **6b** mit 77 bzw. 90%. Eine Cyclisierung zum Isomerengemisch **5a** und **5c** konnte durch Einwirken von überschüssigem  $\text{AlCl}_3$  selbst bei erhöhter Temperatur nicht erzielt werden. Erst konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (siehe Lit. [5]) bei  $70^\circ$  und einer Reaktionszeit von 3 Stunden lieferte aus **6a** das Isomerengemisch **5a/5c** zu 86%, während sich bei analoger Reaktion an **6b** nur 33% der Verbindung **7** isolieren ließ.

Verzichtete man auf die Isolierung von **6a** und setzte das Rohprodukt der *Friedel-Crafts*-Reaktion nach Entfernen des Lösungsmittels direkt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  um, so sank die Ausbeute am Ketongemisch **5a/5c** auf 64%. Die Isolierung von **5a** ließ sich nur durch oftmaliges Kristallisieren aus Petrolether erreichen (Gesamtausbeute bezogen auf die zweistufige Synthese 34%). Die Mutterlaugen mußten verworfen werden, da sie sich selbst mittels Mitteldruckchromatographie sehr schlecht und nur in kleinem Umfang auftrennen ließen.

**5a** wurde durch katalytische Hydrierung mit Pd/C bei erhöhtem Druck zum *s*-Hydrindacen **8a** reduziert, um anschließend nach *Friedel-Crafts* mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$  zu **8b** umgesetzt zu werden (89% Ausb.).

Im Gegensatz zum homologen 4-Acetyl-2,3,4,5,6,7,8-hexahydro-1*H*-benz[f]indan — hier konnte nur die Dibromverbindung isoliert werden (vgl. [2a]) — lieferte der Haloformabbau mit NaOBr zu 82% die erwartete Säure **8c**, allerdings nur im mmol-Maßstab.

Bei größeren Ansätzen (0.1 mol) konnte kein quantitativer Abbau erzielt werden; es wurden maximal 46% an **8c** isoliert. Deshalb wurde die Acetylverbindung **8b** mit  $\text{SeO}_2$  zum Glyoxal bzw. seinem Semiactal **8e** oxidiert und dieses anschließend mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$  zur Säure **8c** mit 74% Ausbeute gespalten und als Methylester **8d** isoliert. Das **4c** entsprechende Pyridiniumsalz **8f** konnte zwar in sehr guten Ausbeuten (93%) zur Säure **8c** bzw. nach Behandeln mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  zum Ester **8d** umgewandelt werden, bildete sich aber aus **8b** nur zu 37%, so daß nach zusätzlicher Aufarbeitung der angefallenen Mutterlaugen ein Gesamtumsatz von nur 44% erzielt werden konnte. Der Ester **8d** ließ sich mit  $\text{LiAlH}_4$  in Diethylether fast quantitativ zum Alkohol **8i** reduzieren. Durch Umsetzung von **8a** mit Dichlormethyl-methyl-ether wurde mit einer Ausbeute von 79% der Aldehyd **8g** dargestellt, welcher zur Charakterisierung ins Oxim **8h** umgewandelt wurde (Ausb. an sterisch einheitlichem Produkt 75%).

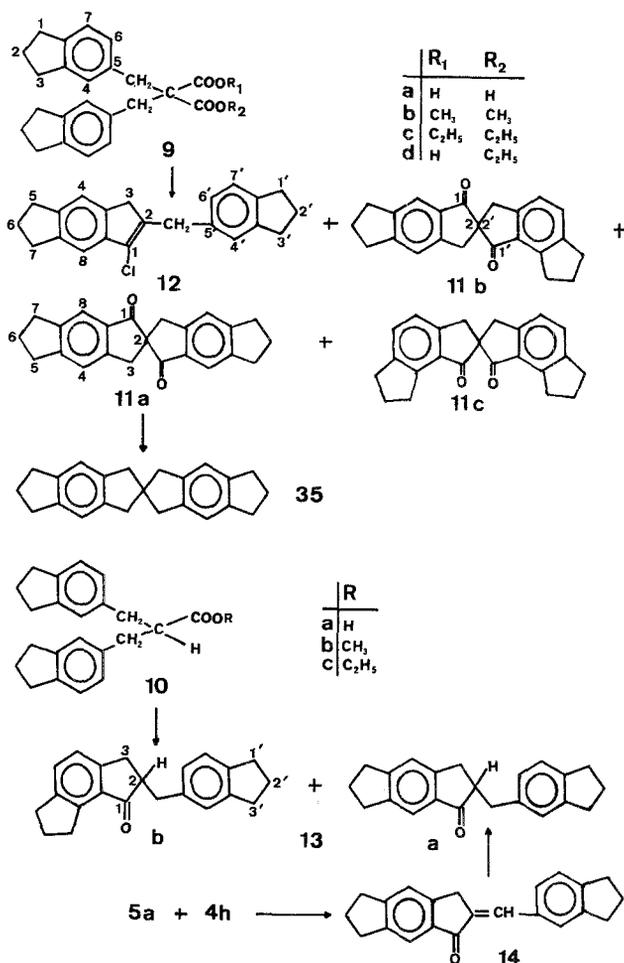
#### *Darstellung von 2,2-Spirobi-s-hydrindacen und dessen Vorstufen*

In Analogie zur Darstellung von 2,2-Spirobiindan-1,1-dion aus Dibenzylmalonsäure [2b] wurde versucht, auch die entsprechende 5-Ring-anellierte Spiroverbindung, das 2,2'-Spirobi-(*s*-hydrindacen)-1,1'-dion (**11a**), darzustellen.

Der zu 75% durch Einwirken von Natriumethylat auf eine Mischung von 5-Chlormethylindan **4i** und Malonsäurediethylester entstandene Diester **9c** wurde mit KOH verseift. Es konnten jedoch nur ca. 28% der gewünschten Malonsäure **9a** isoliert werden, wogegen das Decarboxylierungsprodukt **10a** zu 50% anfiel.

Zur Charakterisierung wurden von beiden Säuren die Methyl ester **9b** und **10b** dargestellt. Die Cyclisierung des Säurechlorids von **9a** mit FeCl<sub>3</sub> ergab ein Gemisch der isomeren Ketone **11a–c** mit einer Ausbeute von 45%. Erwartungsgemäß war die Selektivität zugunsten des gewünschten Diketons **11a** mit 60% am höchsten. Die Anteile der anderen Isomeren betragen 30% für **11b** und 10% für **11c**. Die Strukturzuordnung erfolgte durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Schema 2



Im Reaktionsgemisch lag außerdem noch das „1-Chlorinden“-Derivat **12** zu 19% vor (siehe Schema 2).

Für größere Ansätze erwies sich die chromatographische Trennung der Isomeren **11 a—c** als problematisch, so daß nach einer anderen Darstellungsmethode für den Grundkörper 2,2'-Spirobi-(*s*-hydrindacen) (**35**) gesucht wurde.

Es wurde auch der Versuch unternommen, den Malonester **9c** in den Halbester **9d** zu überführen, um ihn dann stufenweise zu cyclisieren. Bei 5-stündigem Einwirken von 1 equiv. KOH entstand der gewünschte Ester **9d** nur zu 9%, wobei 90% **9c** rückgewonnen werden konnten. Längeres Erhitzen führte zu keiner Ausbeutesteigerung, sondern lieferte z. T. die Decarboxylierungsprodukte **10a** und **10c**.

Um die bei der Darstellung von **9a** bzw. **9d** in größerer Menge angefallene Säure **10a** nutzbringend zu verwenden, wurde sie zum Keton **13** cyclisiert. Die Reaktion mit Polyphosphorsäure (PPS) lieferte ein schwer zu analysierendes Produktgemisch, wogegen die Reaktion des Säurechlorids mit SnCl<sub>4</sub> 95% Umsatz erbrachte. Die beiden Isomeren **13a** und **13b** verhielten sich wie 3 : 1. **13a** ließ sich durch Kristallisation aus Petrolether rein erhalten.

Isomerenfrei und mit einer Gesamtausbeute von 87% konnte **13a** durch Aldolkondensation von **5a** mit **4h** zu **14** und nachfolgender katalytischer Hydrierung erhalten werden (siehe Schema 2).

Durch Einführung geeigneter Substituenten (siehe Schema 3) in **13a** sollten sich Vorstufen für die Spirocyclisierung gewinnen lassen. Für *Friedel-Crafts*-Reaktionen sind zwar die Positionen 6 und 7 aktiviert, dabei ist allerdings nur die 6-substituierte Verbindung zur Cyclisierung befähigt, so daß nach erfolgter Reaktion eine Trennung möglich sein sollte.

#### *Acetylierung von 13a*

Die *Friedel-Crafts*-Acetylierung wurde mit Acetanhydrid und vorzugsweise mit Acetylchlorid unter AlCl<sub>3</sub>-Katalyse durchgeführt. Nicht nur die Ausbeute, sondern auch die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes war stark abhängig vom Verhältnis Reagenz zu Katalysator und Substrat. Das immer im Unterschuß gebildete Isomere **15a** cyclisierte in manchen Fällen direkt während der Reaktion zu **16**, quantitativ jedenfalls bei der Destillation oder durch Behandeln mit *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol. Die so erhaltenen Komponenten **16** und **15b** konnten durch Kristallisation oder Chromatographie getrennt werden. Hinsichtlich der Produktzusammensetzung vgl. Tabelle 1.

Tabelle 1. Acetylierung von 2-[5-Indanylmethyl]-s-hydrindacen-1-on (13 a)

Je mol 13 a mol Reagens <sup>a</sup>	mol AlCl <sub>3</sub>	Reaktions- zeit (h)	Reaktions- bedingungen	Gesamt- ausbeute (%)	Produktzusammensetzung (%) 15 a + b	15 b	16	Analysemethode
5 a)	3	15 + 8	Raumtemp. erwärmen	0 0				Dünnschichtchrom.
3 a)	5	15	Raumtemp. <sup>b</sup>	96 94	80	64	20 36	NMR NMR
2.5 b)	1.5	15 + 8	Raumtemp. erwärmen	33	100			NMR
3.5 b)	2.5	5 18	Raumtemp. Raumtemp. <sup>c</sup>	99 98	100 83		17 43	NMR NMR NMR
5 b)	3	15	Raumtemp. <sup>d</sup>	98 96	99		1	präparative Schichtchrom.
5 b)	4	18	Raumtemp.	98		54	46	NMR

<sup>a</sup> a) (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, b) CH<sub>3</sub>COCl

<sup>b</sup> Aufarbeitung normal; anschließende Kugelrohrdestillation unter Zusatz einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure

<sup>c</sup> Nach Kugelrohrdestillation

<sup>d</sup> Nach Aufarbeitung 2 h Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol am Wasserabscheider

Zur eindeutigen Zuordnung der beiden Isomeren **15 a** und **15 b** durch <sup>1</sup>H-NMR-Analyse wurden die entsprechenden Carbonsäuren bzw. ihre Methylester **19** und **20** dargestellt und in weiterer Folge die Verbindungen **21** und **22**. Die Verbindung **19 a**, die wegen der schwierigen Isolierung der Acetylverbindung **15 a** aus dieser durch Haloformabbau nicht zugänglich war, wurde durch Ringöffnung des mittlerweile dargestellten Diketons **11 a** mittels NaOH zu 95% erhalten. Beim Destillieren im Kugelrohr cyclisierte sie wieder fast vollständig zum Ausgangsmaterial. Selbst ihr Methylester **20 a** lieferte beim Destillieren zu 25% **11 a**.

Unterzog man das leicht zu isolierende isomere Keton **15 b** einem Haloformabbau, so hing die Produktzusammensetzung stark von der Menge an NaOBr und der Reaktionszeit ab. Selbst bei stöchiometrischem Einsatz an NaOBr und einer Reaktionszeit von 1 Stunde bildete sich neben dem gewünschten Produkt **19 b** (38%) auch schon zu 20% das 2-Brom-Produkt **24 a**. Nach Überführung in den Methylester **24 b** konnte dieser durch kurze katalytische Hydrierung mit Pd/C in **20 b** umgewandelt werden. Bei Verdopplung des Oxidationsmittels konnten nach 4stündiger Reaktion 58% **19 b** isoliert werden.

Längere Einwirkungen brachten zu 62% das Na-Salz von **25 a**, welches aus **24 a** durch HBr-Abspaltung im alkalischen Milieu entstanden war. Eine derartige Eliminierung beobachtete man auch beim Destillieren von **24 b** unter Bildung von **25 b**, wodurch dessen Struktur eindeutig bewiesen war. Eine 1stündige katalytische Hydrierung in Dioxan lieferte wieder reines **20 b**.

Eine weitere Verdoppelung an NaOBr führte zur Epoxidierung von **25 a** unter Bildung von 44% der Verbindung **26 a** und schließlich zur oxidativen Spaltung unter Ausbildung von 33% an **27 a**.

Jod in Pyridin [6] lieferte nach entsprechender Aufarbeitung nur zu ca. 10% den Methylester **20 b**. Ein Vergleichsversuch an **13 a** zeigte, daß nach Kugelrohrdestillation des Reaktionsproduktes zu 51% Verbindung **14** entstand, was auf eine ursprüngliche Jodierung in 2-Stellung zur Carbonylgruppe schließen ließ.

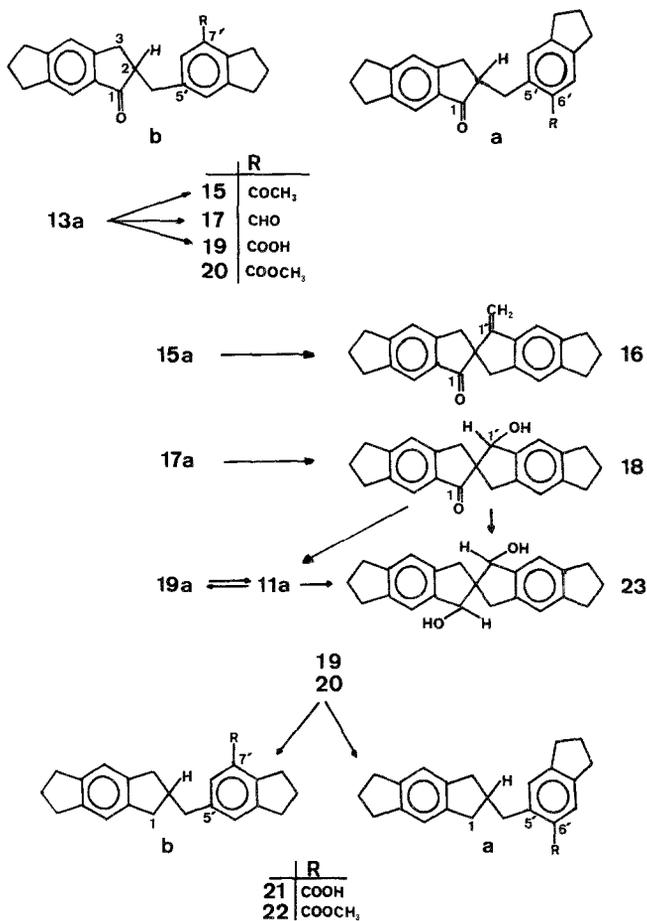
#### *Formulierung von 13 a*

**13 a** wurde mit Dichlormethyl-methyl-ether unter TiCl<sub>4</sub>-Katalyse formyliert. Nach Aufarbeitung zeigte eine NMR-Analyse folgende Produktzusammensetzung: 67% **17 a**, 16% **17 b** und cyclisiertes Produkt **18** zu 16%.

Da sich die Isomeren **17** durch Chromatographie nicht trennen ließen, wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei ca. 120° im Hochvakuum gehalten, wobei **17 a** zu **18** cyclisierte. Durch Chromatographie des Reaktionsproduktes konnten rund 40% an **18** erhalten werden. Zwecks Absicherung der Struktur wurde der Ketoalkohol **18** mit LiAlH<sub>4</sub> in THF reduziert und mit dem durch analoge Reaktion von **11 a** erhaltenen Produkt **23** verglichen.

Verzichtete man auf die Isolierung von **18** und oxidierte das Rohprodukt der Formylierungsreaktion mit aktiviertem Braunstein, so konnten nach Kugelrohrdestillation 40% an **11 a** erhalten werden. Ferner wurde zwecks Analyse der isomere Aldehyd **17 b** aus dem Destillat durch Chromatographie isoliert.

Schema 3



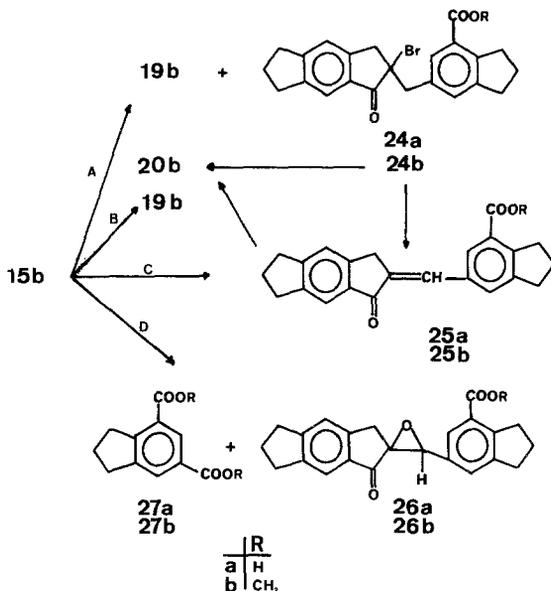
#### Umsetzung von **13 a** mit Oxalylchlorid

Die Ketoverbindung **13 a** wurde mit überschüssigem Oxalylchlorid nach *Friedel-Crafts* umgesetzt. Das zu 92% angefallene Säuregemisch **19 a** und **19 b** wurde nicht getrennt, sondern im Kugelrohr destilliert, wobei die Säure **19 a** quantitativ zur Spiroverbindung **11 a** cyclisierte. Aus

der Analyse des Destillates konnte auf die ursprüngliche Zusammensetzung des Säuregemisches rückgeschlossen werden. Es waren 70% **19b** und 30% **19a** enthalten.

Bei analoger Umsetzung mit Oxalsäuremonoethylesterchlorid wurde **13a** zu 80% rückerhalten.

Schema 4



1. Mol NaOBr/ Mol **15b**
  2. Reaktionszeit bei Raumtemperatur in Std.
  3. Veresterung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$
- A) 1. 3 ; 2. 1 ; 3.  
 B) 1. 6 ; 2. 4  
 C) 1. 6 ; 2. 20  
 D) 1. 12 ; 2. 18 ; 3.

#### Darstellung von 2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)-5,5'-dion (**29a**) (Schema 5)

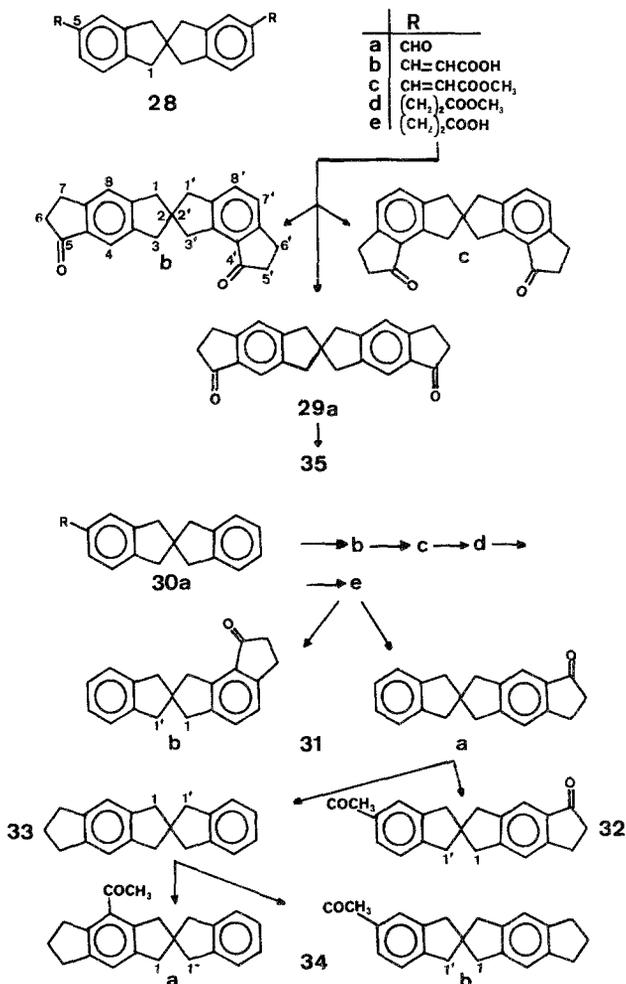
Da die vorhergehenden Methoden zur Synthese des gewünschten Grundkörpers [2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen), **35**] nicht befriedigend waren, wurde daran gedacht, den 5-Ring an vorgegebenes 2,2'-Spirobiindan [**2b**] zu anellieren. (Vgl. hierzu die Darstellung von 2,2'-Spirobi-(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indan) [**2a**].)

Ausgehend vom Dialdehyd **28a** [**2b**] wurde durch *Knoevenagel-Doebner*-Reaktion die entsprechende Propensäure **28b** mit 95% darge-

stellt. Nach Veresterung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  erhielt man durch Kristallisation den Ester **28 c** zu 90%, der sich glatt durch katalytische Hydrierung in Dioxan mit Pd/C in den Propansäuremethylester **28 d** umwandeln ließ. Verseifung mit NaOH lieferte die Disäure **28 e** zu 93%.

Wie aus Vorversuchen am Indan ersichtlich ist [hier erfolgte die Zyklisierung der 3-(5-Indanyl)-propansäure **3 a** zu 80% in die gewünschte 6-Stellung], sollte der Ringschluß des Spiroanalogen ungefähr die gleichen Verhältnisse zeigen, so daß mit ca. 60% an gewünschtem **29 a** zu rechnen war. **28 e** wurde mit PPS zyklisiert

Schema 5



und lieferte nach Aufarbeitung und Destillation zu 94% ein Isomerengemisch an **29**.

**29 a** ließ sich durch Kristallisation nicht rein gewinnen, auch eine Trennung mittels Mitteldruckchromatographie war nicht zielführend, so daß sich für eine Analyse der einzelnen Komponenten nur präparative Schichtchromatographie anbot. Das Isomerenverhältnis wurde durch Kapillargaschromatographie bestimmt: **29 a** ~ 59%, **29 b** ~ 38% und **29 c** ~ 3%. **29 a** konnte durch Hydrierung mit Pd/C in den Grundkörper **35** umgewandelt werden.

Aufgrund der schwierigen Trennung des Isomerengemisches von **29** wurde daran gedacht, zunächst nur einen 5-Ring zu anellieren, die beiden Isomere zu trennen und dann den zweiten 5-Ring aufzubringen.

#### *Darstellung von Spiro-(s-hydrindacen-2,2'-indan)-5-on (31 a)*

Dazu wurde der Aldehyd **30 a** nach obigen Methoden derivatisiert und lieferte 97% **30 b** und nach Hydrierung fast quantitativ **30 e**. Letzteres wurde wieder mit PPS nahezu quantitativ zum Gemisch der cyclischen Ketone **31** cyclisiert, wobei **31 a** zu 77% im Produktgemisch enthalten war. Auch die Cyclisierung von **30 e** über ihr Säurechlorid mit SnCl<sub>4</sub> brachte analoge Ergebnisse. Das Isomere **31 a** ließ sich durch fraktionierte Kristallisation rein gewinnen, allerdings unter relativ hohen Verlusten.

**31 a** wurde zwar mit einer Ausbeute von 81% zur Verbindung **32** acetyliert, aber die Folgereaktionen nicht weitergeführt, da nachfolgender Haloformabbau auch zu einer Bromierung in  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl führen sollte. (Vgl. Haloformabbau von **15 b**.) Deshalb wurde **31 a** mit sehr guten Ausbeuten zum Kohlenwasserstoff **33** reduziert, um eventuell durch nachfolgende *Friedel-Crafts*-Acetylierung die Verbindung **34 b** weiter zum cyclischen Keton zu derivatisieren. Beim durch Umsetzung von **33** mit Acetanhydrid erhaltenen Isomerengemisch (89% Ausb.) überwog allerdings **34 a** zu 56%, so daß diese Darstellungsmethode nicht weiter verfolgt wurde.

#### Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danke ich bestens für die Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Projektes 40009, Herrn Dr. *W. Silhan* für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn Dr. *A. Werner* für nützliche Hinweise bei der MPLC-Chromatographie.

#### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): *Kofler*-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung. <sup>1</sup>H-NMR: Varian EM-360 und Bruker WM-250 in CDCl<sub>3</sub> (mit TMS als innerem Standard). Massenspektren: Varian Mat-CH-7. Säulenchromatographie: bei 2.4 bar (30 ml/min) an Kieselgel 60 (Merck) bzw. Merckliquo-prep.; Korngröße 40–63 bzw. 20–40  $\mu$ m. Präparative Schichtchromatographie an

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 80, Akt. Stufe II—III; 0.063—0.20 mm (Merck). Dünnschichtchromatographie: DC-Karten Kieselgel 60 F-254 (Merck). Die NMR-Daten sind in den Tabellen 2—4 zusammengefaßt. Die für die Darstellung dieser Substanzen erforderlichen Methoden wurden zum Teil schon früher beschrieben [2].

3-(*Indan-1-on-6-yl*)-propansäure (**2a**) C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (204,2)

Methode nach Lit. [7].

1 g **1e** wurde in 5 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 140 °C eingetragen und 5 min bei 160° belassen. Nach Gießen auf Eiswasser wurde der Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 54% (bei Reaktion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Raumtemperatur und 3tägigem Stehen erfolgte kein Umsatz. Dreistündiges Erwärmen auf 60° brachte nur geringfügige Cyclisierung). Fp.: 146—148° (Benzol).

Methode mit PPS: Reaktionszeit 5 h bei 100°; Ausbeute 57%. Reaktionszeit 4 h bei 90°; Ausbeute 65%.

Methyl-3-(*indan-1-on-6-yl*)-propionat (**2b**) C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (218,3)

Darstellung aus **1d** (Fp. 118—119°) analog Synthese von **2a**.

Schwefelsäuremethode: 1 min bei 160°; Ausbeute 55%.

PPS-Methode: 6 h bei 80°; Ausbeute: 88%; Fp.: 68—69 (PE).

5-Acetylintan (**4b**) C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O (160,2)

Zu 427 g (3.2 mol) AlCl<sub>3</sub> in 500 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde unter Rühren 184 g (1.8 mol) Acetanhydrid so zugetropft, daß die Temperatur im Kolben unter der Siedetemperatur des CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lag. Nach Bildung des Komplexes wurden 177 g (1.5 mol) Indan langsam zugegeben. Nach 4 h wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet.

Kp<sub>10</sub>: 132° (Kp<sub>25</sub>: 162—165°) [8]; Ausbeute 93%.

5-Indancarbonsäure (**4d**) C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (162,2)

wurde dargestellt durch Einwirken von 3 mol NaOBr auf 1 mol **4b**. Nach 3 h Reaktion bei 0° und weiterem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde aufgearbeitet. Die Reinigung der angefallenen Säure erfolgte durch Sublimation (ca. 140° bei 0.1 mm). Ausb.: 89%; Fp.: 181—183° (183—185°) [8]; MS (*m/e*): 162 (30.7%, M<sup>+</sup>), 117 (100%, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>).

Der Abbau von **4b** ließ sich auch nach Arnold [9] über das Pyridiniumiodid **4c** durchführen.

Ausb. an **4c** 67%; Fp.: 218—220° (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O).

Dieses ließ sich durch Kochen in wäßriger NaOH zu 98% in **4d** umwandeln. Aus dem Filtrat und der Mutterlauge von **4c** ließ sich durch analoges Aufarbeiten noch weitere Säure gewinnen, so daß insgesamt 79% **4d** aus **4b** erhalten wurde.

5-Indancarbonsäuremethylester (**4e**) C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (176,2)

146 g (0.9 mol) Säure **4d** wurden mit 110 ml absol. CH<sub>3</sub>OH unter Zusatz von 10 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter wasserfreien Bedingungen über Nacht am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt und das Produkt mit Ether extrahiert.

Kp<sub>12</sub>: 137° (Kp<sub>10</sub>: 128—131°) [10]; Fp.: 27° (27°) [10]; Ausb.: 94%.

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Indan-

Nr.	H-1 <sup>c</sup>	H-3 <sup>c</sup>	H-2 <sup>d</sup>	H-4 <sup>a</sup>	H-5	H-6 <sup>b</sup>	H-7 <sup>b</sup>
2a	—	3.02	2.70 <sup>c</sup>	7.41 <sup>b</sup>	7.47 <sup>b</sup>	—	7.61 <sup>a</sup>
2b	—	3.02	2.67 <sup>c</sup>	7.41 <sup>b</sup>	7.48 <sup>b</sup>	—	7.59 <sup>a</sup>
3a		2.87	2.06	7.08	—	6.98	7.15
3b		2.88	2.06	7.07	—	6.97	7.14
4b		2.94	2.11	7.81	—	7.75	7.29
4d		2.97	2.13	7.97	—	7.92	7.31
4e <sup>k</sup>		2.91	2.07	7.91	—	7.87	7.27
4f		2.90	2.07	7.23	—	7.11	7.20
4g		2.92	2.08	7.23	—	7.13	7.22
4h <sup>k</sup>		2.97	2.12	7.70	—	7.67	7.34
4i		2.90	2.07	7.26	—	7.14	7.21
4j		2.93	2.10	7.44	—	7.33	7.24
4k		2.92	2.10	7.40	—	7.30	7.23
5a	—	3.06 <sup>c</sup>	2.68 <sup>e</sup>	7.28	2.93 <sup>c</sup>	2.13 <sup>d</sup>	2.97 <sup>c</sup>
5b	—	3.09 <sup>e</sup>	2.64 <sup>c</sup>	7.41 <sup>b</sup>	7.23 <sup>b</sup>	2.92 <sup>c</sup>	2.12 <sup>d</sup>
5c	—	3.00 <sup>c</sup>	2.70 <sup>e</sup>	3.00 <sup>c</sup>	2.18 <sup>d</sup>	2.92 <sup>c</sup>	7.26
6a		2.96	2.12	7.83	—	7.76	7.30
6b		2.97	2.12	7.84	—	7.76	7.32
7	—	3.78 u. 3.37 <sup>g</sup>	4.66 <sup>f</sup>	7.27	2.95 <sup>c</sup>	2.15 <sup>d</sup>	2.99 <sup>c</sup>
8a		2.92	2.06	7.09	2.92 <sup>c</sup>	2.06 <sup>d</sup>	2.92 <sup>c</sup>
8b	2.88	3.02	2.08	—	3.02 <sup>c</sup>	2.08 <sup>d</sup>	2.88 <sup>c</sup>
8c	2.89	3.27	2.09	—	3.27 <sup>c</sup>	2.09 <sup>d</sup>	2.89 <sup>c</sup>
8d	2.86	3.15	2.06	—	3.15 <sup>c</sup>	2.06 <sup>d</sup>	2.86 <sup>c</sup>
8e	2.88	<sup>h</sup>	<sup>i</sup>	—	<sup>h</sup>	<sup>i</sup>	2.88 <sup>c</sup>
8g	2.87	3.23	2.13	—	3.23 <sup>c</sup>	2.13 <sup>d</sup>	2.87 <sup>c</sup>
8h	2.89	3.01	2.11	—	3.01 <sup>c</sup>	2.11 <sup>d</sup>	2.89 <sup>c</sup>
8i	2.86	2.91	2.07	—	2.91 <sup>c</sup>	2.07 <sup>d</sup>	2.86 <sup>c</sup>
9a		2.83/2.79	1.99	7.10	—	7.00	7.07
9b		2.88	2.06	7.03	—	6.92	7.13
9c		2.86	2.05	7.03	—	6.95	7.12
9d <sup>k</sup>		2.87	2.05	7.06	—	6.92	7.15
10a		2.86	2.04	7.03	—	6.93	7.11
10b		2.86	2.05	7.01	—	6.91	7.11
10c <sup>k</sup>		2.90	2.10	7.05	—	6.92	7.13

<sup>a</sup> Singulett<sup>b</sup> Dublett,  $J = 8$  Hz<sup>c</sup> Triplett,  $J = 8$  Hz<sup>d</sup> Quintett,  $J = 8$  Hz<sup>e</sup> Triplett,  $J = 6$  Hz<sup>f</sup> Dublettiertes Dublett,  $J = 8$  und 3 Hz

H-8<sup>j</sup> SonstigeH

- 9.33 (s, breit; —COOH), 3.11 (t,  $J = 6$  Hz;  $ArCH_2-$ ),  
 2.70 (t,  $J = 6$  Hz; —CH<sub>2</sub>—)  
 — 3.68 (s; —COOCH<sub>3</sub>), 3.12 (t,  $J = 6$  Hz;  $ArCH_2-$ ),  
 2.69 (t,  $J = 6$  Hz; —CH<sub>2</sub>—)  
 — 10.46 (s, breit; —COOH), 2.93 (t,  $J = 8$  Hz;  $ArCH_2-$ ),  
 2.67 (t,  $J = 8$  Hz; —CH<sub>2</sub>—)  
 — 3.68 (s; —COOCH<sub>3</sub>), 2.92 (t,  $J = 8$  Hz;  $ArCH_2-$ ),  
 2.62 (t,  $J = 8$  Hz; —CH<sub>2</sub>—)  
 — 2.41 (s; —COCH<sub>3</sub>)  
 — 11.51 (s, breit; —COOH)  
 — 3.88 (s; —COOCH<sub>3</sub>)  
 — 4.62 (s; —CH<sub>2</sub>O—), 1.89 (s, D<sub>2</sub>O-austauschbar; —OH)  
 — 5.07 (s;  $ArCH_2O-$ ), 2.10 (s; —OCOCH<sub>3</sub>)  
 — 9.90 (s; —CHO)  
 — 4.57 (s; —CH<sub>2</sub>Cl)  
 — 11.18 (s, breit; —COOH), 7.81 (d,  $J = 16$  Hz,  $ArCH=$ ),  
 6.41 (d,  $J = 16$  Hz; =CHCO—)  
 — 7.69 (d,  $J = 16$  Hz;  $ArCH=$ ), 6.40 (d,  $J = 16$  Hz; =CHCO—),  
 3.80 (s, —COOCH<sub>3</sub>)  
 7.56<sup>a</sup>  
 3.21<sup>c</sup>  
 7.58<sup>b</sup>  
 — 3.92 (t,  $J = 7$  Hz; —COCH<sub>2</sub>—), 3.43 (t,  $J = 7$  Hz; CH<sub>2</sub>Cl)  
 — 3.91 (t,  $J = 7$  Hz; —COCH<sub>2</sub>—), 3.55 (t,  $J = 7$  Hz; CH<sub>2</sub>Br)  
 7.66<sup>a</sup>  
 7.09<sup>a</sup>  
 7.20<sup>a</sup> 2.52 (s; —COCH<sub>3</sub>)  
 7.29<sup>a</sup> 12.04 (s, breit; —COOH)  
 7.23<sup>a</sup> 3.88 (s; —COOCH<sub>3</sub>)  
 7.28<sup>a</sup> 5.48 (s; —CH—), 3.49 (s; —OCH<sub>3</sub>)  
 7.31<sup>a</sup> 10.37 (s; —CHO)  
 7.13<sup>a</sup> 8.39 (s; —CH=), ca. 8.30 (s, sehr breit; —OH)  
 7.06<sup>a</sup> 4.61 (s; —CH<sub>2</sub>O—), 1.78 (s, breit, D<sub>2</sub>O aust.; —OH)  
 — 10.07 (s, breit; —COOH), 3.43 (s;  $ArCH_2-$ )  
 — 3.66 (s, —COOCH<sub>3</sub>), 3.19 (s;  $ArCH_2-$ )  
 — 4.12 (qu., —OCH<sub>2</sub>—), 3.19 (s;  $ArCH_2-$ ), 1.18 (t; —CH<sub>3</sub>)  
 — 10.70 (s, breit; —COOH), 4.23 (qu.; —OCH<sub>2</sub>—),  
 3.57 u. 3.18 (AB,  $J = 14$  Hz;  $ArCH_2-$ ), 1.37 (t; —CH<sub>3</sub>)  
 — 10.99 (s, breit; —COOH)<sup>k</sup>, 2.95 u. 2.77 (AB,  $J = 8$  Hz;  $ArCH_2-$ ),  
 3.03—2.70 (m; —CH)  
 — 3.52 (s; —COOCH<sub>3</sub>), 2.94 u. 2.75 (AB,  $J = 8$  Hz;  $ArCH_2$ ),  
 3.00—2.70 (m; —CH)  
 — 4.00 (qu.,  $J = 7$  Hz; —OCH<sub>2</sub>—), 1.02 (t,  $J = 7$  Hz; —CH<sub>3</sub>),  
 3.08—2.58 (m; 2-CH<sub>2</sub>; —CH)

<sup>g</sup> AB,  $J = 17$  und 8 Hz bzw. 17 und 3 Hz

<sup>h</sup> Multipllett, 3.26 bis 3.08 und 3.03 bis 2.94

<sup>i</sup> Multipllett, 2.21 bis 1.97

<sup>j</sup> Für H-1 bis H-8 siehe die Bezifferung bei den Formeln 2 bis 10

<sup>k</sup> 60 MHz-Spektrum

Tabelle 3. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von substituierten 2,2'-Spirobiindanen und

Nr.	H-1 <sup>a</sup>	H-1' <sup>a</sup>	H-3 <sup>f</sup>	H-3' <sup>f</sup>	H-4	H-4'	H-5	H-5'	H-6	H-6'
<b>11 a</b>	—		3.63 u. 3.09		7.36 <sup>a</sup>		2.91 <sup>b</sup>		2.13 <sup>c</sup>	
<b>11 b</b>	—		3.62 u. 3.09 3.70 u. 3.13		7.38 <sup>a</sup>	7.47 <sup>d</sup>	2.93 <sup>b</sup>	7.30 <sup>d</sup>	2.13 <sup>c</sup>	2.92 <sup>b</sup>
<b>11 c</b>	—		3.67 u. 3.13		7.48 <sup>d</sup>		7.32 <sup>d</sup>		2.91 <sup>b</sup>	
<b>16</b>	—		3.51 u. 3.00 3.37 u. 3.23		7.33 <sup>a</sup>	7.16 <sup>a</sup>	2.89 <sup>e</sup>		2.10 <sup>c</sup>	
<b>18</b>	—	5.54	3.68 u. 2.77 3.31 u. 2.71		7.26 <sup>a</sup>	7.05 <sup>a</sup>	2.90 <sup>e</sup>		2.11 <sup>c</sup>	2.09 <sup>c</sup>
<b>23</b>	5.51 u. 4.92		3.57 u. 2.43 2.74 u. 2.62		7.14 u. 7.00 <sup>a</sup>		2.89 <sup>e</sup>		2.10 <sup>c</sup>	
<b>28 c</b>	2.99		2.99 <sup>a</sup>		7.37 <sup>a</sup>		—		7.34 <sup>d</sup>	
<b>28 d</b>	2.93		2.93 <sup>a</sup>		7.03 <sup>a</sup>		—		6.98 <sup>d</sup>	
<b>29 a</b>	3.01		3.05 <sup>a</sup>		7.57 <sup>a</sup>		—		2.71 <sup>g</sup>	
<b>29 b</b>	3.00	2.96	3.03 <sup>a</sup>	3.31 <sup>a</sup>	7.54 <sup>a</sup>	—	—	2.67 <sup>g</sup>	2.70 <sup>g</sup>	3.09 <sup>g</sup>
<b>30 a</b>	3.03	2.98	3.03 <sup>a</sup>	2.98 <sup>a</sup>	7.72 <sup>a</sup>	7.18 <sup>e</sup>	—	7.18 <sup>e</sup>	7.69 <sup>d</sup>	7.18 <sup>e</sup>
<b>30 b</b>	3.00	2.98	3.00 <sup>a</sup>	2.98 <sup>a</sup>	7.41 <sup>a</sup>	7.18 <sup>e</sup>	—	7.18 <sup>e</sup>	7.36 <sup>d</sup>	7.18 <sup>e</sup>
<b>30 c</b>	2.98		2.98 <sup>a</sup>		7.38 <sup>a</sup>	7.18 <sup>e</sup>	—	7.18 <sup>e</sup>	7.33 <sup>d</sup>	7.18 <sup>e</sup>
<b>30 d</b>	2.93	2.97	2.93 <sup>a</sup>	2.97 <sup>a</sup>	7.03 <sup>a</sup>	7.16 <sup>e</sup>	—	7.16 <sup>e</sup>	6.99 <sup>d</sup>	7.16 <sup>e</sup>
<b>30 e</b>	2.93	2.97	2.93 <sup>a</sup>	2.97 <sup>a</sup>	7.04 <sup>a</sup>	7.17 <sup>e</sup>	—	7.17 <sup>e</sup>	6.99 <sup>d</sup>	7.17 <sup>e</sup>
<b>31 a</b>	2.99	2.97	3.01 <sup>a</sup>	2.97 <sup>a</sup>	7.57 <sup>a</sup>	7.18 <sup>e</sup>	—	7.18 <sup>e</sup>	2.70 <sup>g</sup>	7.18 <sup>e</sup>
<b>31 b</b>	2.95	2.99	3.31 <sup>a</sup>	2.99 <sup>a</sup>	—	7.17 <sup>e</sup>	2.67 <sup>g</sup>	7.17 <sup>e</sup>	3.13 <sup>g</sup>	7.17 <sup>e</sup>
<b>32</b>	3.03		3.03 <sup>a</sup>		7.57 <sup>a</sup>	7.82 <sup>a</sup>	—	—	2.70 <sup>g</sup>	7.80 <sup>d</sup>
<b>33</b>	2.93	2.97	2.93 <sup>a</sup>	2.97 <sup>a</sup>	7.05 <sup>a</sup>	7.15 <sup>e</sup>	2.87 <sup>b</sup>	7.15 <sup>e</sup>	2.07 <sup>c</sup>	7.15 <sup>e</sup>
<b>34 a<sup>i</sup></b>	2.92	2.99	3.10 <sup>a</sup>	2.99 <sup>a</sup>	—	7.19 <sup>a</sup>	2.89 <sup>b</sup>	7.19 <sup>a</sup>	2.12 <sup>c</sup>	7.19 <sup>a</sup>
<b>34 b</b>	2.91	3.02	2.91 <sup>a</sup>	3.02 <sup>a</sup>	7.06 <sup>a</sup>	7.79 <sup>a</sup>	2.86 <sup>b</sup>	—	2.08 <sup>c</sup>	7.77 <sup>d</sup>
<b>35</b>	2.92		2.92 <sup>a</sup>		7.05 <sup>a</sup>		2.87 <sup>b</sup>		2.07 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup> Singulett<sup>b</sup> Triplett,  $J = 8$  Hz<sup>c</sup> Quintett,  $J = 8$  Hz<sup>d</sup> Dublett,  $J = 8$  Hz<sup>e</sup> Multipllett zentriert*5-Hydroxymethyl-indan (4f)* C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O (148.2)

Der Ester **4e** wurde mit überschüssigem LiAlH<sub>4</sub> (1 Equiv.) in Ether durch Erhitzen am Rückfluß (12 h) zu **4f** reduziert.

Ausb.: 94%; Fp.: 73° (PE) (73—75°) [11]; Kp.<sub>10</sub>: ~ 130° (Kugelrohr); MS ( $m/e$ ): 148 (66.3%, M<sup>+</sup>), 130 (92.8, M-H<sub>2</sub>O), 117 (80.6, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 115 (69, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 91 (100, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

2,2'-Spirobiindan-1,1'-dionen (250 MHz,  $\delta$ -Werte in ppm in  $\text{CDCl}_3$ )

H-7	H-7'	H-8	H-8' <sup>h</sup>	Sonstige H
2.98 <sup>b</sup>		7.56 <sup>a</sup>		
2.99 <sup>b</sup>	2.15 <sup>c</sup>	7.59 <sup>a</sup>	3.18 <sup>b</sup>	
2.13 <sup>c</sup>		3.17 <sup>b</sup>		
2.99 <sup>b</sup>		7.64 <sup>a</sup>	7.33 <sup>a</sup>	5.32 u. 4.54 (s; =CH <sub>2</sub> )
2.90 <sup>e</sup>		7.55 <sup>a</sup>	7.22 <sup>a</sup>	ca. 2.90 (—OH)
2.89 <sup>e</sup>		7.30	u. 7.27 <sup>a</sup>	1.75 u. 1.59 (s, breit, D <sub>2</sub> O-austauschbar; —OH)
7.21 <sup>d</sup>		—		7.69 (d, <i>J</i> = 16 Hz; ArCH=), 6.40 (d, <i>J</i> = 16 Hz; =CHCO—), 3.81 (s; —COOCH <sub>3</sub> )
7.11 <sup>d</sup>		—		3.69 (s; —COOCH <sub>3</sub> ), 2.93 (t, <i>J</i> = 8 Hz; ArCH <sub>2</sub> —), 2.62 (t, <i>J</i> = 8 Hz; —CH <sub>2</sub> CO—)
3.11 <sup>g</sup>		7.30 <sup>a</sup>		
3.12 <sup>g</sup>	7.40 <sup>d</sup>	7.28 <sup>a</sup>	7.28 <sup>d</sup>	
7.34 <sup>d</sup>	7.18 <sup>e</sup>	—		9.96 (s; —CHO)
7.23 <sup>d</sup>	7.18 <sup>e</sup>	—		10.41 (s, sehr breit; —COOH), 7.80 (d, <i>J</i> = 16 Hz; ArCH=), 6.42 (d, <i>J</i> = 16 Hz; =CHCO—)
7.21 <sup>d</sup>	7.18 <sup>e</sup>	—		7.70 (d, <i>J</i> = 16 Hz; ArCH=), 6.40 (d, <i>J</i> = 16 Hz; =CHCO—), 3.80 (s; —COOCH <sub>3</sub> )
7.11 <sup>d</sup>	7.16 <sup>e</sup>	—		3.68 (s; —COOCH <sub>3</sub> ), 2.92 (t, <i>J</i> = 8 Hz; ArCH <sub>2</sub> —), 2.62 (t, <i>J</i> = 8 Hz; —CH <sub>2</sub> CO—)
7.11 <sup>d</sup>	7.17 <sup>e</sup>	—		10.31 (s, breit; —COOH), 2.94 (t, <i>J</i> = 8 Hz; ArCH <sub>2</sub> —), 2.68 (t, <i>J</i> = 8 Hz; —CH <sub>2</sub> CO—)
3.10 <sup>g</sup>	7.18 <sup>e</sup>	7.29 <sup>a</sup>	—	
7.39 <sup>d</sup>	7.17 <sup>e</sup>	7.26 <sup>d</sup>	—	
3.10 <sup>g</sup>	7.29 <sup>d</sup>	7.30 <sup>a</sup>	—	2.60 (s; —COCH <sub>3</sub> )
2.87 <sup>b</sup>	7.15 <sup>e</sup>	7.05 <sup>a</sup>	—	
2.89 <sup>b</sup>	7.19 <sup>a</sup>	7.19 <sup>a</sup>	—	2.48 (s; —COCH <sub>3</sub> )
2.86 <sup>b</sup>	7.27 <sup>d</sup>	7.06 <sup>a</sup>	—	2.59 (s; —COCH <sub>3</sub> )
2.87 <sup>b</sup>		7.05 <sup>a</sup>		

<sup>f</sup> AB, *J* = 16 Hz

<sup>g</sup> Triplett, *J* = 6 Hz

<sup>h</sup> Für H-1 bis H-8 siehe die Bezifferung bei den entsprechenden Formeln

<sup>i</sup> 60 MHz-Spektrum

Essigsäure-(5-indanylmethyl)ester (4g) C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (190.2)

wurde zwecks <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit Lit. [11] aus 4f dargestellt.

MS (*m/e*): 190 (37.5, M<sup>+</sup>), 148 (100, M-CH<sub>2</sub>=C=O), 130 (43, M-CH<sub>3</sub>COOH), 115 (44, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

Indan-5-carbaldehyd (4h) C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O (146.2)

Zu 110 g (0.75 mol) 4f, gelöst in 500 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fügte man unter Kühlen und Rühren portionsweise 236 g (1.1 mol) Corey's Pyridiniumchlorochromat-Reagens

Tabelle 4.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von in 2-Position substituierten

Nr.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-1'	H-3'	H-2'
<b>12</b>	—	—	3.84 <sup>a</sup>	7.16 <sup>a</sup>	2.90 <sup>b</sup>	2.03 <sup>c</sup>	2.93 <sup>b</sup>	7.27 <sup>a</sup>		2.85 <sup>b</sup>	2.08 <sup>c</sup>
<b>13 a</b>	—	2.99 <sup>e</sup>	3.10 u. 2.80 <sup>f</sup>	7.22 <sup>a</sup>	2.95 <sup>b</sup>	2.11 <sup>c</sup>	2.96 <sup>b</sup>	7.61 <sup>a</sup>		2.89 <sup>b</sup>	2.07 <sup>c</sup>
<b>13 b</b>	—	2.95 <sup>e</sup>	3.14 u. 2.82 <sup>g</sup>	7.14 <sup>d</sup>	7.42 <sup>d</sup>	2.88 <sup>e</sup>	2.15 <sup>c</sup>	3.25 <sup>b</sup>		2.88 <sup>e</sup>	2.07 <sup>c</sup>
<b>14</b>	—	—	3.87 <sup>a</sup>	7.31 <sup>a</sup>	2.92 <sup>b</sup>	2.10 <sup>c</sup>	2.95 <sup>b</sup>	7.58 <sup>a</sup>	2.92 <sup>b</sup>	2.95 <sup>b</sup>	2.09 <sup>c</sup>
<b>15 a</b>	—	h	h	7.21 <sup>a</sup>	2.94 <sup>b</sup>	2.11 <sup>c</sup>	2.94 <sup>b</sup>	7.58 <sup>a</sup>		2.94 <sup>b</sup>	2.11 <sup>c</sup>
<b>15 b</b>	—	2.99 <sup>e</sup>	3.14 u. 2.79 <sup>i</sup>	7.22 <sup>a</sup>	2.99— 2.86(m)	2.12 <sup>c</sup>	2.99— 2.86(m)	7.61 <sup>a</sup>	3.21 <sup>b</sup>	2.99— 2.86(m)	2.07 <sup>c</sup>
<b>17 b</b>	—	3.00 <sup>e</sup>	3.13 u. 2.78 <sup>i</sup>	7.22 <sup>a</sup>	2.91 <sup>e</sup>	2.12 <sup>c</sup>	2.91 <sup>e</sup>	7.60 <sup>a</sup>	3.24 <sup>b</sup>	2.91 <sup>e</sup>	2.14 <sup>c</sup>
<b>19 a</b>	—	k	k u. l	7.24 <sup>a</sup>	2.93 <sup>c</sup>	2.11 <sup>c</sup>	2.93 <sup>c</sup>	7.60 <sup>a</sup>		2.93 <sup>c</sup>	2.11 <sup>c</sup>
<b>20 a</b>	—	m	m	7.20 <sup>a</sup>	2.89 <sup>e</sup>	2.14 <sup>c</sup>	2.89 <sup>e</sup>	7.58 <sup>a</sup>		2.89 <sup>e</sup>	2.09 <sup>c</sup>
<b>19 b</b>	—	3.02 <sup>e</sup>	3.13 u. 2.79 <sup>g</sup>	7.21 <sup>a</sup>	2.92 <sup>c</sup>	2.12 <sup>c</sup>	2.92 <sup>b</sup>	7.60 <sup>a</sup>	3.30 <sup>b</sup>	2.92 <sup>b</sup>	2.09 <sup>c</sup>
<b>20 b</b>	—	3.00 <sup>e</sup>	3.10 u. 2.78 <sup>i</sup>	7.22 <sup>a</sup>	2.90 <sup>c</sup>	2.12 <sup>c</sup>	2.90 <sup>e</sup>	7.60 <sup>a</sup>	3.32 <sup>b</sup>	2.90 <sup>e*</sup>	2.08 <sup>c</sup>
<b>21 a</b>	n	2.79 <sup>e</sup>	n	7.02 <sup>a</sup>	2.85 <sup>b</sup>	2.06 <sup>c</sup>	2.85 <sup>b</sup>	7.02 <sup>a</sup>	2.97 <sup>b</sup>	2.94 <sup>b</sup>	2.12 <sup>c</sup>
<b>22 a</b>	o	2.75 <sup>e</sup>	o	7.02 <sup>a</sup>	2.84 <sup>b</sup>	2.07 <sup>c</sup>	2.84 <sup>b</sup>	7.02 <sup>a</sup>	2.94 <sup>b</sup>	2.91 <sup>b</sup>	2.11 <sup>c</sup>
<b>21 b</b>	p	q	p	7.04 <sup>a</sup>	2.84 <sup>b</sup>	2.05 <sup>c</sup>	2.84 <sup>b</sup>	7.04 <sup>a</sup>	3.30 <sup>b</sup>	2.94 <sup>b</sup>	2.10 <sup>c</sup>
<b>22 b</b>	p	q	p	7.04 <sup>a</sup>	2.83 <sup>b</sup>	2.05 <sup>c</sup>	2.83 <sup>b</sup>	7.04 <sup>a</sup>	3.25 <sup>b</sup>	2.92 <sup>b</sup>	2.08 <sup>c</sup>
<b>24 b<sup>t</sup></b>	—	—	3.58 <sup>a</sup>	7.22 <sup>a</sup>	2.96 <sup>b</sup>	2.12 <sup>c</sup>	2.96 <sup>b</sup>	7.80 <sup>a</sup>	3.27 <sup>b</sup>	2.96 <sup>b</sup>	2.12 <sup>c</sup>
<b>25 b</b>	—	—	3.94 <sup>a</sup>	7.36 <sup>a</sup>	2.96 <sup>c</sup>	2.12 <sup>c</sup>	2.96 <sup>c</sup>	7.63 <sup>a</sup>	3.29 <sup>b</sup>	2.96 <sup>e</sup>	2.13 <sup>c</sup>
<b>26 b</b>	—	—	3.19 u. 2.84 <sup>r</sup>	7.21 <sup>a</sup>	2.94 <sup>b</sup>	2.11 <sup>c</sup>	2.94 <sup>b</sup>	7.66 <sup>a</sup>	3.28 <sup>b</sup>	2.94 <sup>b</sup>	2.11 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Singulett

<sup>b</sup> Triplett,  $J = 8$  Hz

<sup>c</sup> Quintett,  $J = 8$  Hz

<sup>d</sup> Dublett,  $J = 8$  Hz

<sup>e</sup> Multiplett zentriert

<sup>f</sup> AB,  $J = 17$  und 8 bzw. 17 und 3 Hz

<sup>g</sup> AB,  $J = 16$  und 8 bzw. 16 und 3 Hz

<sup>h</sup> Nicht genau bestimmbar; Multiplett zwischen 3.27 und 2.75

<sup>i</sup> AB,  $J = 16$  und 8 bzw. 16 und 2 Hz

<sup>k</sup> Nicht genau bestimmbar; Multiplett zwischen 3.27 und 3.03

(PCC) [12] zu. Nach 2 h Reaktion bei Raumtemperatur wurde vom Niederschlag abdekantiert und noch dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachgewaschen. Die organische Phase wurde mit Wasser extrahiert und anschließend auf 100 ml eingengt. Durch Gießen über eine kurze mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefüllte Säule wurde eine beträchtliche Vorreinigung erzielt.

Kp.<sub>10</sub>: 120—122° (Kp.<sub>0.2</sub>: 79°) [11]; Ausb.: je nach Ansatz zwischen 90 und 96%.

Hydrindacen-1-onen (250 MHz,  $\delta$ -Werte in ppm in  $CDCl_3$ )

H-4'	H-6'	H-7' <sup>s</sup>	Sonstige H
7.07 <sup>a</sup>	6.99 <sup>d</sup>	7.14 <sup>d</sup>	3.23 (s; $ArCH_2-$ )
7.11 <sup>a</sup>	7.01 <sup>d</sup>	7.14 <sup>d</sup>	3.36 u. 2.58 (AB, $J = 13$ u. 4 bzw. 13 u. 11 Hz; $ArCH_2-$ )
7.13 <sup>a</sup>	7.02 <sup>d</sup>	7.15 <sup>d</sup>	3.37 u. 2.57 (AB, $J = 13$ u. 3 bzw. 13 u. 11 Hz; $ArCH_2-$ )
7.48 <sup>a</sup>	7.41 <sup>d</sup>	7.27 <sup>d</sup>	7.68 (s; $ArCH=$ )
7.21 <sup>a</sup>	—	7.57 <sup>a</sup>	3.51 u. <sup>h</sup> (AB, $J = 12$ u. 4 Hz bzw. 12 u. ? Hz; $ArCH_2-$ ), 2.59 (s; $-COCH_3$ )
7.30 <sup>a</sup>	7.54 <sup>a</sup>	—	3.38 u. 2.72 (AB, $J = 14$ u. 4 bzw. 14 u. 10 Hz; $ArCH_2-$ ), 2.57 (s; $-COCH_3$ )
7.37 <sup>a</sup>	7.50 <sup>a</sup>	—	10.13 (s; $-CHO$ ), 3.31 u. 2.72 (AB, $J = 15$ u. 4 bzw. 15 u. 9 Hz; $ArCH_2-$ )
7.24 <sup>a</sup>	—	7.94 <sup>a</sup>	3.75 u. <sup>k</sup> (AB, $J = 12$ u. 4 Hz bzw. 12 u. ? Hz; $ArCH_2-$ )
7.17 <sup>a</sup>	—	7.75 <sup>a</sup>	3.71 u. <sup>m</sup> (AB, $J = 12$ u. 4 Hz bzw. 12 u. ? Hz; $ArCH_2-$ ), 3.88 (s; $-COOCH_3$ )
7.36 <sup>a</sup>	7.79 <sup>b</sup>	—	3.41 u. 2.66 (AB, $J = 13$ u. 4 bzw. 13 u. 10 Hz; $ArCH_2-$ )
7.30 <sup>a</sup>	7.70 <sup>a</sup>	—	3.89 (s; $-COOCH_3$ ), 3.39 u. 2.63 (AB, $J = 13$ u. 4 bzw. 13 u. 10 Hz; $ArCH_2-$ )
7.16 <sup>a</sup>	—	7.93 <sup>a</sup>	3.20 (d, $J = 7$ Hz; $ArCH_2-$ )
7.11 <sup>a</sup>	—	7.75 <sup>a</sup>	3.85 (s; $-COOCH_3$ ), 3.13 (d, $J = 7$ Hz; $ArCH_2-$ )
7.31 <sup>a</sup>	7.78 <sup>a</sup>	—	2.80 („s“; $ArCH_2-$ )
7.24 <sup>a</sup>	7.67 <sup>a</sup>	—	3.88 (s; $-COOCH_3$ ), 2.77 („s“; $ArCH_2-$ )
7.40 <sup>a</sup>	7.74 <sup>a</sup>	—	3.92 (s; $-COOCH_3$ ), 3.58 (s; $ArCH_2-$ )
7.59 <sup>a</sup>	7.70 <sup>a</sup>	—	8.09 (s; $=CH-$ ), 3.95 (s; $-COOCH_3$ )
7.35 <sup>a</sup>	7.77 <sup>a</sup>	—	4.47 (s; $-CH-$ ), 3.89 (s; $-COOCH_3$ )

<sup>l</sup> Nicht genau bestimmbar; Multiplett zwischen 2.93 und 2.78

<sup>m</sup> Nicht genau bestimmbar; Multiplett zwischen 3.20 und 2.74

<sup>n</sup> AB zwischen 3.00—2.79 und 2.66,  $J = 15$  und 7 Hz

<sup>o</sup> AB zwischen 3.00—2.75 und 2.62,  $J = 15$  und 7 Hz

<sup>p</sup> AB zwischen 3.00—2.69 und 2.61,  $J = 15$  und 3 Hz

<sup>q</sup> Multiplett zwischen 3.00—2.69

<sup>r</sup> AB,  $J = 17$  Hz

<sup>s</sup> Für H-1 bis H-7' siehe die Bezifferung bei den entsprechenden Formeln

<sup>t</sup> 60 MHz-Spektrum

5-Chlormethyl-indan (**4i**)  $C_{10}H_{11}Cl$  (166.6)

Zu 143 g (1.2 mol)  $SOCl_2$  in 100 ml Benzol und einigen Tropfen Pyridin wurden 148 g (1 mol) **4f**, gelöst in 400 ml Benzol, über 1.5 h zugetropft. Nach 1 h Kochen am Rückfluß wurde über Nacht nachgerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde fraktioniert destilliert.  $Kp_{20}$ : 148—150°;  $n_D^{21}$ : 1.5627; Ausb.: 94%.

*3-(5-Indanyl)-prop-2-ensäure (4j)* C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (188.2)

Darstellung aus **4h** nach *Knoevenagel-Doebner*.

Zu 156 g (1.5 mol) Malonsäure in 180 ml Pyridin und 6 ml Piperidin wurden 146 g (1 mol) Aldehyd **4h** zugefügt. Die Mischung wurde 24 h bei 80° gerührt. Nach Gießen auf Eis/Salzsäure wurde das Produkt isoliert und aus Methanol umkristallisiert. Ausb.: 91%; Fp.: 163–165° (164–166°) [11].

*3-(5-Indanyl)-prop-2-ensäuremethylester (4k)* C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (202.3)

Dargestellt durch Einwirken von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> auf **4j**. Kp<sub>0.01</sub>: ca. 100° (Kugelrohr); Fp.: 78–80° (CH<sub>3</sub>OH).

*3-(5-Indanyl)-propansäure (3a)* C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (190.2)

Diese Verbindung ließ sich durch katalytische Hydrierung von **4j** (in Dioxan) oder von **2a** (in Dioxan/2-PrOH) mit Pd/C in der *Parr*-Apparatur bei einem Druck von 4–5 atm darstellen. Allgemeine Hydrierzeit ca. 18 h. Ausb.: 95%; Fp.: 85–86° (PE); (84–85°) [13], (86–87°) [4], (80–81°) [7], (82–84°) [14], (85–86°) [15], (86°) [16].

*3-(5-Indanyl)-propansäuremethylester (3b)* C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (204.3)

wurde dargestellt durch katalytische Hydrierung mit Pd/C von **2b** in 2-PrOH bei den üblichen Bedingungen. Ausb.: 97%; Fp.: 27–28°.

*s-Hydrindacen-1-on (5a)* (Cyclopenteno-5,6-indanon-1) C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O (172.2)

59.3 g (0.31 mol) Säure **3a** wurden portionsweise zu 400 ml *PPS* gegeben. Nach Rühren bei 80° über 5 h wurde aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde im Kugelrohr destilliert (120–140°/0.3 mm). Ausbeute an **5a** und **5b** 50.15 g (93%). Das Isomerenverhältnis wurde mittels Gaschromatographie bestimmt. **5a** : **5b** = 80 : 20, (79 : 21) [4].

**5a** konnte aus dem Destillat durch dreimaliges Kristallisieren aus PE rein gewonnen werden (50% Ausbeute auf **3a** bezogen). Fp.: 82–84°, (75–76°) [13], (80–81°) [14], (82°) [16].

Aus den vereinigten Mutterlaugen der PE-Kristallisation wurde durch Chromatographie auf der Mitteldruckanlage (Laufmittel: PE mit 15% EE) das unsymmetrische Keton **5b** gewonnen. *as*-Hydrindacen-1-on (**5b**) (Cyclopenteno-6,7-indanon-1): Fp.: 90–91° (CH<sub>3</sub>OH), (89–90°) [13], (85–86°) [16].

*5-β-Chlorpropionyl-indan (6a)* C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClO (208.7)

Zu 29.4 g (0.22 mol) AlCl<sub>3</sub> in 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde über eine halbe Stunde 25.4 g (0.2 mol) 3-Chlorpropionsäurechlorid zugetropft und anschließend 23.6 (0.2 mol) Indan **4a**. Nach 1 h Reaktionszeit wurde hydrolysiert (bei Destillation im Hochvakuum trat z. T. Zersetzung ein). Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt durch Versetzen mit PE zur Kristallisation gebracht und anschließend im Soxhlet mit PE ausgelaut. Nach Konzentration des Extraktes wurden 32.1 g (77%) an **6a** erhalten. Fp.: 66–68° bzw. 68–69° nach nochmaliger Kristallisation aus PE, (62–67°) [17], (68–69°) [14].

*5-β-Brompropionyl-indan (6b)* C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>BrO (253.1)

Darstellung analog **6a**. Ausb.: 90%; Fp.: 77–78° (PE).

*Cyclisierung von 6 zu 5a und 5c*

10.4 g (0.05 mol) **6a** wurden portionsweise unter Rühren zu 40 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben. Die dunkelrote Lösung wurde 3.5 h bei 70° (Badtemperatur) gehalten. Nach Gießen auf Eis/Wasser wurde mit Benzol/Ether extrahiert. Rohausb.: 8.05 g (93%); 7.37 g (86%) nach Kugelrohrdestillation (ca. 100°/0.5 mm). Durch siebenmaliges Kristallisieren konnte das symmetrische Keton **5a** zu 40%, bezogen auf das Isomerenmischung, **5a/5c** isoliert werden.

Eine chromatographische Trennung der beiden Komponenten im größeren Maßstab war nicht möglich. Lediglich zur Analyse wurde eine kleine Menge getrennt.

*Cyclopenteno-4,5-indanon-1 (5c)*

Fp.: 104—106°, (108°) [13], (108—109°) [18].

Das Isomerenmischung **5** ließ sich auch direkt ohne Isolierung von **6a** darstellen. Nach Bildung von **6a** (Dünnschichtanalyse) wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur pastösen Masse wurde unter Rühren 230 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde dann 3 h bei 70°, 3 h bei 80° und 8 h bei 90° gehalten. Nach Aufarbeitung wurden 32.7 (95%) Rohprodukt erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Kugelrohrdestillation. Ausb. an **5a** und **5c**: 22 g (64%).

*2-Brom-s-hydrindacen-1-on (7) C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>BrO (251.1)*

6.3 g (25 mmol) **6b** wurden mit 30 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in analoger Weise behandelt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Kp.<sub>0.001</sub>: ca. 140°) gereinigt. Das erhaltene Destillat wurde chromatographiert und insgesamt 33% der Verbindung **7** isoliert. Fp.: 66—69°; MS (*m/e*): 252 und 250 (17.3% bzw. 15.6%, M<sup>+</sup>), 171 (100, M-Br).

*s-Hydrindacen (8a) C<sub>12</sub>H<sub>14</sub> (158.2)*

Der symmetrische Kohlenwasserstoff wurde durch katalytische Hydrierung von **5a** mit Pd/C in 2-PrOH dargestellt. Druck 4—5 atm; Reaktionszeit: 18 h. Fp.: 53—54° (CH<sub>3</sub>OH), (52—54°) [15]; Ausb.: 96%.

*4-Acetyl-s-hydrindacen (8b) C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O (200.3)*

Aus 22.2 g (0.166 mol) AlCl<sub>3</sub> und 15.7 g (0.2 mol) CH<sub>3</sub>COCl in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde der Komplex dargestellt und anschließend 15.8 g (0.1 mol) **8a** in 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zutropft. Nach 3 h Reaktionszeit wurde aufgearbeitet. Kp.<sub>0.3</sub>: ca. 110° (Kugelrohr); Ausb.: 19.6 g (98%), nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>OH 18.6 g (90%); Fp.: 65—66°, (64—65°) [14].

*s-Hydrindacen-4-carbonsäure (8c) C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (202.3)*

**8c** wurde durch Haloformabbau mit der doppelt erforderlichen Menge an NaOBr aus 3 mmol **8b** dargestellt. Ausb.: 82%; Fp.: 236—238° (Benzol/PE), (230—231°) [14].

Bei größeren Ansätzen (0.16 mol) gestaltete sich der Haloformabbau nicht quantitativ. Es konnten maximal nur ca. 15 g (46%) der Säure **8c** und 6.9 g (20%) des Ausgangsmaterials **8b** isoliert werden. Der Rest bestand aus einem leicht sublimierbaren Produkt, das laut Massenspektrum aus mono- bis tribromierten **8b** bestand.

Deshalb wurde die Säure **8c** durch oxidative Spaltung des entsprechenden Glyoxalderivats von **8b** dargestellt.

9.66 g (48.3 mmol) **8b** wurden mit 100 ml Dioxan versetzt und 6.4 g (58 mmol) frisch sublimiertes  $\text{SeO}_2$  und 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben [14]. Nach 6 h Erhitzen wurde vom ausgefallenen Se im heißen Zustand filtriert und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Ein Teil des Rückstandes wurde mit  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  aufgekocht. Der ausgefallene Niederschlag **8e** wurde abfiltriert und nochmals aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert.

*4-(2-Hydroxy-2-methoxy-1-oxoethyl)-s-hydrindacen (8e)*  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (246.3)

Fp.: 62—63°; MS (*m/e*): 214 (6.2%, 4-*s*-Hydrindacenyglyoxal), 185 (100, 214-CHO).

Die Hauptmenge der  $\text{SeO}_2$ -Oxidation wurde in  $\text{CH}_3\text{OH}$  aufgeschlämmt (ca. 150 ml) und mit 62 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%ig) versetzt. Unter Eiskühlung wurden 140 ml 10% NaOH zugetropfelt und noch 1 h nachgerührt. Nach 2 h Erhitzen am Rückfluß wurde heiß filtriert und mit konz. HCl angesäuert. Der Niederschlag wurde mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  verestert. Ausb. an **8d**: 7.7 g (74%).

*Darstellung von 8d über das [2-(4-s-Hydrindacenyl)-2-oxo-N-ethyl]pyridinium-iodid (8f)*  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{INO}$  (405.3)

Darstellung analog Lit. [9].

10 g (0.05 mol) **8b** und 12.7 g (0.05 mol)  $\text{I}_2$  wurden in 25 ml Pyridin 1.5 h am Wasserbad erhitzt. Nach Kühlen über Nacht im Eisschrank wurde vom Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde mit Wasser,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und anschließend aus  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert. Ausb.: 7.5 g (37%); Fp.: 250° (Zers.). FAB: Kation  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}$  (*m/e*): 278 (100%). (Das FAB-Spektrum wurde mit dem 311-A-Massenspektrometer in Verbindung mit dem 166-Spektrosystem der Fa. Varian MAT in Butantriol/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Matrix mit Xe bei 10 KV gemessen.)

Im Gegensatz zur Literatur war die Spaltung mit NaOH nicht nach 2 h beendet, sondern bedurfte noch weiterer 4 h Erhitzen. Die isolierte Säure wurde mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  behandelt. Der angefallene Ester **8d** wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Ausb.: 3.7 g (93%) auf **8f** bezogen.

Aus dem Filtrat bei der Isolierung von **8f** und deren Mutterlauge konnten nach analoger Behandlung noch weitere 1.06 g (10%) **8d** gewonnen werden, so daß ein Gesamtumsatz von 44% erzielt werden konnte.

*s-Hydrindacen-4-carbonsäuremethylester (8d)*  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (216.3)

Darstellung aus **8c** durch Umsetzung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ . Fp.: 65—66° ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), (64—65°) [14].

*s-Hydrindacen-4-carbaldehyd (8g)*  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$  (186.3)

Zu 10.29 g (65 mmol) **8a** und 12.7 g (110 mmol) Dichlormethyl-methyl-ether, gelöst in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wurden unter Eiskühlung portionsweise 290 mmol (32 ml)  $\text{TiCl}_4$  gegeben. Nach halbstündiger Reaktion bei 0° wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse mit Eis/HCl wurde die organische Phase noch zweimal mit verd. HCl ausgeschüttelt. Nach Neutralwaschen und Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Rohprodukt im Kugelrohr destilliert.  $\text{Kp}_{0.5}$ : ~ 110°; Ausb.: 9.5 g (79%); Fp.: 49—51°.

Oxim von **8g** (= **8h**)  $C_{13}H_{15}NO$  (201.3)

5 mmol **4g** wurden in 15 ml  $CH_3OH$  aufgeschlämmt und je 10 mmol Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat zugegeben. Nach eineinhalbstündigem Erhitzen am Rückfluß wurde nach Abkühlen der Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde mit  $CH_3OH$  ausgekocht. Ausb.: 0.75 g (75%); Fp.: 168—170°; MS (*m/e*): 201 (17.6%,  $M^+$ ), 184 (100,  $M-OH$ ).

Durch Konzentration der Mutterlauge konnten noch weitere 0.19 g (18%) isoliert werden. Fp.: 158—163; Massenspektrum identisch.

4-Hydroxymethyl-s-hydrindacen (**8i**)  $C_{13}H_{16}O$  (188.3)

Darstellung durch Kochen mit  $LiAlH_4$  in Diethylether über 5 h. Ausb.: 90%; Fp.: 84—85° (*PE*/Benzol). Durch Konzentration der Mutterlauge konnten noch weitere 6% an reinem **8i** isoliert werden.

Bis-(5-indanylmethyl)-malonsäurediethylester (**9c**)  $C_{27}H_{32}O_4$  (420.6)

Zu einer siedenden Mischung von 152 g (0.92 mol) **4i** und 72 g (0.45 mol) Malonsäurediethylester in 300 ml Ethanol wurden unter Rühren 0.9 mol Natriumethylat in 400 ml Ethanol zugetropft. (Bei Zugabe von **4i** zum Dinatriumsalz des Malonesters lagen die Ausbeuten um einiges tiefer — zwischen 50 und 76%.) Nach Kochen über Nacht wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert, neutral gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Rohprodukt wurde fraktioniert destilliert.

Kp.<sub>0,005</sub>: 207°; Ausb.: 75% (nach Kristallisation aus  $CH_3OH$ ); Fp.: 71—73°.

Bis-(5-indanylmethyl)-malonsäuredimethylester (**9b**)  $C_{25}H_{28}O_4$  (392.5)

**9b** wurde dargestellt durch Einwirkung von  $CH_2N_2$  auf **9a**. Fp.: 91—93°.

Bis-(5-indanylmethyl)-malonsäure (**9a**)  $C_{23}H_{24}O_4$  (362.5)

72.1 g (0.17 mol) Ester **9c** wurden unter Erwärmen in 200 ml *EtOH* gelöst und 29 g (0.51 mol)  $KOH$  in 80 ml Wasser über 1.5 h zugetropft. Es wurde über Nacht weiter erhitzt. Nach dem Abkühlen (Eis/Kochsalz) wurde mit Ether überschichtet und mit verd.  $H_3PO_4$  auf *pH* 2 angesäuert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit *PE* aufgekocht und heiß filtriert. Das zurückgebliebene Kristallisat bestand zum Hauptteil aus der Malonsäure **9a**, welche zur weiteren Reinigung im Soxhlet mit *PE* weiter ausgelaugt wurde. Ausb.: 17.3 g (28%); Fp.: 158—159° (Zers.).

Bis-(5-indanylmethyl)-essigsäure (**10a**)  $C_{22}H_{24}O_2$  (320.4)

Im Filtrat des *PE*-Auszuges fiel nach dem Abkühlen zu 50% **10a** aus. Fp.: 107—108°.

Bis-(5-indanylmethyl)-essigsäuremethylester (**10b**)  $C_{23}H_{26}O_2$  (334.5)

Versetzen von **10a**, suspendiert in  $CH_3OH$ , mit etherischer  $CH_2N_2$ -Lösung. Fp.: 43—45°.

Verseifung von **9c** zur Darstellung von Bis-(5-indanylmethyl)-malonsäuremonoethylester (**9d**)  $C_{25}H_{28}O_4$  (392.5)

Zur kochenden Lösung von 138 g (0.33 mol) **9c** in 700 ml *EtOH* wurden 13.2 g (0.33 mol)  $NaOH$  in 200 ml  $H_2O$  über 6 h zugetropft. Nach weiterem 5 h Erhitzen

wurde bei Raumtemperatur nachgerührt. Vom öligen Bodensatz wurde abdekantiert und die alkalische Phase auf freie Säure **9d** aufgearbeitet. Ausb.: 11.5 g (8.9%); Öl (nicht im Hochvakuum destillierbar, da Zersetzung zu **10c**).

Der Rückstand (90%) bestand aus nicht umgesetztem Ester **9c**. Die Verseifung wurde diesmal mit 1 Equiv. KOH — 5 h Zutropfen und Erhitzen über Nacht — durchgeführt. Nach Aufarbeitung und Produktanalyse ergab sich folgender Befund: 49% **9c**, 27% **10c**, 19% **10a** und nur 4% an gewünschtem Produkt **9d**.

Selbst bei dreitägigem Erhitzen mit NaOH blieben noch 44% Ausgangsmaterial **9c** erhalten. Die Ausbeute an **9d** belief sich wieder zu 8%, wogegen der Anteil der Essigsäure **10a** auf 41% anstieg und demzufolge sich der Anteil des Esters **10c** nur mehr zu 6% belief.

#### Cyclisierung von **9a** zu 2,2'-Spirobi-(*s*-hydrindacen)-1,1'-dion (**11a**)

13.8 g (38 mmol) **9a** wurden mit 17.4 g (83 mmol)  $\text{PCl}_5$  bis zur Auflösung in 70 ml  $\text{CHCl}_3$  gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde nach Zugabe von 100 mg wasserfreiem  $\text{FeCl}_3$  0.5 h bei 120° gerührt und anschließend 3 h bei Wasserstrahlvakuum. Nach Zugabe weiterer 100 mg Katalysator wurde die Temperatur auf 150° erhöht. Nach 12 h wurde nochmals die gleiche Menge  $\text{FeCl}_3$  zugefügt und die Reaktion bei 190° weitere 24 h durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde direkt aus dem Reaktionskolben durch Kugelrohrdestillation ( $K_{p,0.001}$ : ca. 220°) isoliert. Durch Chromatographie an  $\text{AlCl}_3$  mit *PE* konnte das Nebenprodukt **12** abgetrennt werden.

#### 2-(5-Indanylmethyl)-1-chlor-indacen (**12**) $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (320.9)

Ausb.: 19%; Fp.: 97—101° ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ); MS (*m/e*): 322 u. 320 (4.1% u. 12.9%,  $M^+$ ), 285 (6.4, *M-Cl*), 131 (100, 5-Indanylmethyl).

Ein Teil des verbliebenen Isomerengemisches (45% Ausb.) **11a**—**11c** wurde zur Charakterisierung der einzelnen Komponenten durch mehrmalige Chromatographie auf Kieselgel-Dünnschichtplatten (Laufm.: Methanol-Benzol-Gemische) getrennt.

**11a**: Ausb.: 27%; Fp.: 295—296° ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ); MS (*m/e*): 328 (100%,  $M^+$ ), 300 (44.7, *M-CO*), 272 (15.5, *M-2 CO*);  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (328.4). Das symmetrische Isomere **11a** konnte auch aus dem Kugelrohrdestillat durch mehrmaliges Kristallisieren aus Methanol-Benzol rein erhalten werden. Ausb.: 1.2 g (10%).

**11b**: Ausb.: 13%; Fp.: 216—219° ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

**11c**: Ausb.: ca. 5%; Fp.: 223—226° ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

#### Cyclisierung von **10a** zu 2-(5-Indanylmethyl)-*s*-hydrindacen-1-on (**13a**)

45.8 g (0.14 mol) der Essigsäure **10a** wurden mit  $\text{SOCl}_2$  ins Säurechlorid übergeführt (bereits beim Abdestillieren von überschüssigem  $\text{SOCl}_2$  trat beträchtliche Cyclisierung, die sich beim Destillieren des Säurechlorids fast quantitativ gestaltete, ein). Das Säurechlorid wurde in Benzol gelöst und unter Erhitzen am Rückfluß 44.3 g (0.17 mol)  $\text{SnCl}_4$  über eine halbe Stunde zuge tropft. Nach weiteren 2 h wurde nach Abkühlen mit Eis/Salzsäure hydrolysiert und aufgearbeitet. Das Isomerengemisch wurde im Kugelrohr bei einem Druck von 0.001 mm und einer Badtemperatur von 180° destilliert; Ausb.: 95%. Durch zweimaliges Kristallisieren aus *PE* wurde **13a** rein erhalten, **13b** durch Kristallisation der Mutterlaugen aus Methanol.

**13a**: Ausb.: 71%; Fp.: 126—128°; MS (*m/e*): 302 (61.6%,  $M^+$ ), 171 (100,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}$ ), 132 (57.4, 5-Methylindan), 131 (61.2, 5-Indanylmethyl);  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$  (302.4).

**13b**: Ausb.: 24%; Fp.: 94—96%; MS (*m/e*): 302 (35.5%), 171 (100), 132 (65), 131 (71).

2-(5-Indanylmethylen)-*s*-hydrindacen-1-on (**14**) C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O (300.4)

1.9 g (11.3 mmol) **5a** und 1.6 g (11 mmol) **4h** wurden in 30 ml *EtOH* gelöst und tropfenweise 1 ml 1 *N* NaOH zugefügt. Nach 1 h Rühren wurde nochmals 1 ml NaOH zugegeben und weitere 2 h gerührt. Nach Neutralisation mit Essigsäure wurde der Niederschlag abfiltriert und aus Benzol/Methanol umkristallisiert.

Ausb.: 3.2 g (95%); Fp.: 214—216°; Kp<sub>0.001</sub>: 220° (Sublimation im Kugelrohr). Durch katalytische Hydrierung mit Pd/C in Dioxan über 2 h konnte nach Kristallisation aus *PE*/Benzol **13a** zu 92% erhalten werden.

Acetylierung von **13a**

Das Reagens, Acetanhydrid bzw. Acetylchlorid und AlCl<sub>3</sub> wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und **13a** (gelöst in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) über 1 h zugetropft. Bezüglich der Reaktionsbedingungen siehe Tab. 1. In manchen Fällen lagen die Edukte **15a** und **15b** noch unverändert nebeneinander vor. In anderen Fällen cyclisierte **15a** z. T. oder quantitativ (besonders beim Destillieren) zu **16**.

2-[6-Acetyl-(5-indanylmethyl)]-*s*-hydrindacen-1-on (**15a**) C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (344.5)

**15a** wurde durch mehrmalige Schichtchromatographie aus einer Reaktionsmischung, die noch kein cyclisiertes Produkt **16** enthielt, isoliert. Trotz kontinuierlicher Cyclisierung konnte eine analytische Probe isoliert werden. Fp.: 133—135° (CH<sub>3</sub>OH).

2-[7-Acetyl-(5-indanylmethyl)]-*s*-hydrindacen-1-on (**15b**)

Nach Destillation (Kugelrohr) des *Friedel-Crafts*-Produktes waren im Destillat nur mehr die Komponenten **16** und **15b** enthalten. Durch Auskochen des Produktgemisches mit CH<sub>3</sub>OH (**16** hierin schwer löslich) wurde **15b** in der Mutterlauge stark angereichert. Verbliebenes **16** wurde durch mehrstündiges Erhitzen unter dem Siedepunkt (ca. bei 150°/0.001 mm) polymerisiert. Nach anschließender Destillation und Kristallisation konnte reines **15b** erhalten werden.

Fp.: 85—87° (CH<sub>3</sub>OH/*PE*); MS (*m/e*): 344 (33.1%, *M*<sup>+</sup>), 172 (100, *s*-Hydrindacen-1-on).

1'-Methylen-2,2'-spirobi-(*s*-hydrindacen)-1-on (**16**) C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O (326.5)

Das Spiroprodukt **16** wurde aus dem Destillat der *Friedel-Crafts*-Acetylierung entweder durch Chromatographie oder Kristallisation isoliert.

Kp<sub>0.001</sub>: ca. 150° (Subl.); Fp.: 207—209° (CH<sub>3</sub>OH); MS (*m/e*): 326 (100, *M*<sup>+</sup>), 311 (90.1, *M*-CH<sub>3</sub>).

2-[6-Carboxy-(5-indanylmethyl)]-*s*-hydrindacen-1-on (**19a**) C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (346.4)

328 mg (1 mmol) **11a** wurden in 10 ml CH<sub>3</sub>OH suspendiert und nach Zusatz von 100 mg (2.5 mmol) NaOH 1.5 h erhitzt. Es wurde mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> versetzt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert.

Fp.: 175—179° (CH<sub>3</sub>OH); Ausb.: 94%; MS (*m/e*): 346 (72.6%, *M*<sup>+</sup>), 328 (100, *M*-H<sub>2</sub>O), 300 (39.8, *M*-HCOOH), 171 (86, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O).

Beim Destillieren im Kugelrohr (ca. 260°/0.001 mm) cyclisierte **19a** zu 95% zu **11a**.

Methylester von **19 a** (= **20 a**)  $C_{24}H_{24}O_3$  (360.5)

Fp.: 116—118° (CH<sub>3</sub>OH); MS (*m/e*): 360 (54%, *M*<sup>+</sup>), 328 (100, *M*-CH<sub>3</sub>OH), 300 (35.2, *M*-HCOOCH<sub>3</sub>), 190 (17.1, *M*-C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O), 171 (34.4, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O).

2-[6-Carboxy-(5-indanylmethyl)]-*s*-hydrindacen (**21 a**)  $C_{23}H_{24}O_2$  (332.5)

Dargestellt durch katalytische Hydrierung von **19 a** mit 10 Gew.% Pd/C (10%ig) in Dioxan bei einer Reaktionszeit von 20 h und einem Druck zwischen 4 und 5 atm. Ausb. nahezu quantitativ; Fp.: 179—182° (CH<sub>3</sub>OH); MS (*m/e*): 332 (27.1%, *M*<sup>+</sup>), 314 (3, *M*-H<sub>2</sub>O), 288 (13.9, *M*-CO<sub>2</sub>), 157 (100, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>).

Methylester von **21 a** (= **22 a**)  $C_{24}H_{26}O_2$  (346.5)

Durch katalytische Hydrierung von **20 a** analog der Darstellung von **21 a** konnte **22 a** nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>OH zu 97% erhalten werden.

Fp.: 100—101°; MS (*m/e*): 346 (69.7%, *M*<sup>+</sup>), 314 (30.4, *M*-CH<sub>3</sub>OH), 190 (100, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>), 158 (86.8, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>), 157 (89.2, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>), 156 (83.9, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>).

Haloformabbau von **15 b**

**15 b**, gelöst in der gerade notwendigen Menge Dioxan, wurde unter Kühlung zu einer NaOBr-Lösung zuge tropft. Über molare Verhältnisse und Reaktionszeiten vgl. Schema 4.

2-[7-Carboxy-(5-indanylmethyl)]-*s*-hydrindacen-1-on (**19 b**)  $C_{23}H_{22}O_3$  (346.4)

Durch Reaktion von **15 b** mit 3molarem Überschuß an NaOBr und einer Reaktionszeit von 4 h konnte nach Aufarbeitung 58% der Säure **19 b** isoliert werden.

Kp.<sub>0,001</sub>: 220° (Kugelrohr); Fp.: 211—215° (CH<sub>3</sub>OH); MS (*m/e*): 346 (46.9%, *M*<sup>+</sup>), 328 (37.3, *M*-H<sub>2</sub>O), 300 (10.1, *M*-HCOOH), 171 (100, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O).

Methylester von **19 b** (= **20 b**)  $C_{24}H_{24}O_3$  (360.5)

Fp.: 123—126° (CH<sub>3</sub>OH); MS (*m/e*): 360 (41.8%, *M*<sup>+</sup>), 328 (100, *M*-CH<sub>3</sub>OH), 300 (21, *M*-HCOOH), 188 (43.3, *M*-**5 a**), 171 (77.4, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O).

2-Brom-2-[7-carboxymethyl-(5-indanylmethyl)]-*s*-hydrindacen-1-on (**24 b**)

$C_{24}H_{23}BrO_3$  (439.4)

**15 b** wurde mit der stöchiometrischen Menge NaOBr 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zusatz von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde die alkalische Phase mit Benzol extrahiert (Ausb.: 42 Gew.%). Eine versuchte Destillation dieses Extraktes führte zur überwiegenden Zerstörung des Produktes. Es konnten lediglich 17% Ausgangsmaterial **15 b** rückgewonnen werden. Die alkalische Phase wurde nach Ansäuern mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Nach Aufarbeitung wurde mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> verestert und ein Teil chromatographiert. Das schneller wandernde Produkt (Gesamtausb.: 20%) erwies sich als in 2-Stellung bromiertes **20 b** = **24 b**.

Öl: MS (*m/e*): 440 und 438 (1.8 und 1.9%, *M*<sup>+</sup>), 408 und 406 (19.7 und 18.7, *M*-CH<sub>3</sub>OH), 359 (72.3, *M*-Br), 327 (100, *M*-Br-CH<sub>3</sub>OH), 299 (33.9, 327-CO).

Das gewünschte Produkt **20 b** war zu 38% enthalten.

Durch halbstündiges Hydrieren mit Pd/C in CH<sub>3</sub>OH-Dioxan konnte das Substanzgemisch **20 b** und **24 b** als reines **20 b** isoliert werden.

2-[7-Carboxy-(5-indanylmethylen)]-*s*-hydrindacen-1-on (**25 a**) C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (344.4)

Ließ man die doppelt erforderliche Menge an NaOBr über 20 h bei Raumtemperatur auf **15 b** einwirken, so fiel das Natriumsalz von **25 a** aus. Nach dem Abfiltrieren wurde es mit Wasser, Ether und Aceton gewaschen und nach Aufschlammung in CH<sub>3</sub>OH mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> angesäuert. Fp.: 290—293° (Zers.).

Methylester von **25 a** (= **25 b**) C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (358.5)

Darstellung aus **25 a** durch Reaktion mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> oder aus **24 b** durch HBr-Abspaltung beim Destillieren im Kugelrohr. Kp.<sub>0.001</sub>: 210—220°; Fp.: 217—219° (CH<sub>3</sub>OH/Benzol).

Epoxid von **25 b** (= **26 b**) C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (374.5)

Um eventuell **25 a** quantitativ aus **15 b** zu erhalten, wurde die Menge an NaOBr nochmals verdoppelt. Nach Reaktion von 18 h bei Raumtemperatur wurde Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugegeben (wäßrige Phase schwach alkalisch) und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mehrmals ausgeschüttelt. Nach Ansäuern und Aufarbeiten konnte nach Verestern mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> **26 b** zu 44% isoliert werden. Bei einer versuchten Destillation trat Zersetzung des Produktes ein. Fp.: 156—158° (CH<sub>3</sub>OH); IR (KBr): 1727 und 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O); MS (*m/e*): 374 (37.4%, M<sup>+</sup>), 356 (3.2, M-H<sub>2</sub>O), 314 (55.9, M-HCOOCH<sub>3</sub>); CH-Analyse: gefunden C 77.33%, H 5.96%; berechnet C 76.98%, H 5.92%.

Indan-4,6-dicarbonsäure (**27 a**) C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (206.2)

Die wäßrig alkalische Phase wurde angesäuert und der Niederschlag **27 a** abfiltriert. Ausb.: 33%; Fp.: > 310° (Zers.).

Dimethylester von **27 a** (= **27 b**) C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (234.3)

Darstellung durch Umsetzung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Fp.: 77—79° (CH<sub>3</sub>OH); MS (*m/e*): 234 (72.6%, M<sup>+</sup>), 219 (27.8, M-CH<sub>3</sub>), 202 (66.3, M-2 CH<sub>3</sub>), 174 (25.0, M-HCOOCH<sub>3</sub>), 115 (100, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>).

2,2'-Spirobi-(*s*-hydrindacen)-1-on-1'-ol (**18**) C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (330.4)

302 mg (1 mmol) **13 a** wurden in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach Zusatz von 196 mg (1.7 mmol) Dichlormethyl-methyl-ether wurde unter Eiskühlung 4.5 mmol (0.5 ml) TiCl<sub>4</sub> über 1 h zugetropft. Nach weiterem 1.5 h Rühren wurde der rote Komplex mit Eis/HCl zerstört. Nach Aufarbeitung wurde das Produkt 2 h bei ca. 120° im Hochvakuum erhitzt, wobei **17 a** zu **18** cyclisierte. Durch präparative Schichtchromatographie konnte **18** zu ca. 40% erhalten werden. Fp.: 191—195° (Benzol); MS (*m/e*): 330 (38.2%, M<sup>+</sup>), 312 (100, M-H<sub>2</sub>O).

Bei einem neuen Ansatz wurde auf die Isolierung von **18** verzichtet. Das nach dem Erhitzen erhaltene Rohgemisch wurde mit aktiviertem Braunstein über Nacht in Benzol am Rückfluß erhitzt. Durch Chromatographie des aufgearbeiteten Gemisches konnten 40% **11 a** isoliert werden.

Als weiteres Produkt ließ sich in der Reaktionsmischung nachweisen:

2-[7-Formyl-(5-indanylmethyl)]-*s*-hydrindacen-1-on (**17 b**) C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (330.4)

Öl; MS (*m/e*): 330 (38.7%, M<sup>+</sup>), 171 (100, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O).

*2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)-1,1'-diol (23)* C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (332.5)

Um Verbindung **18** zweifelsfrei charakterisieren zu können, wurde diese, als auch das Dion **11 a** mit überschüssigem LiAlH<sub>4</sub> in siedendem *THF* durch Reaktion über Nacht reduziert. In beiden Fällen wurde in sehr guten Ausbeuten (ca. 90%) das Diol **23** erhalten. Fp.: 207—210° (Benzol/*PE*).

*Carboxylierung von 13 a*

2 mmol Keton **13 a** wurden zu 10 mmol Oxalylchlorid und 6 mmol AlCl<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach Reaktion über Nacht wurde mit Eis/HCl hydrolysiert und 0.5 h gerührt. Da nach Aufarbeitung zum Großteil noch das Säurechlorid vorlag, wurde das Rohprodukt mit KOH in CH<sub>3</sub>OH 4 h erhitzt. Nach Ansäuern wurde das Gemisch der beiden Säuren **19 a** und **19 b** zu 92% erhalten. Dieses Gemisch wurde im Kugelrohr destilliert und zeigte nach Analyse folgende Zusammensetzung: 70% **19 b** und 30% **11 a**.

*2-[7-Carboxy-(5-indanylmethyl)]-s-hydrindacen (21 b)* C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (332.5)

Darstellung aus **19 b** analog der Darstellung von **21 a**. Fp.: 206—208° (Benzol); MS (*m/e*): 332 (26.5%, M<sup>+</sup>), 176 (32.6, M-C<sub>12</sub>H<sub>12</sub> = Indacen), 156 (100, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>).

*Methylester von 21 b (= 22 b)* C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (346.5)

Darstellung aus **20 b**; vgl. **22 a**. Fp.: 101—104° (CH<sub>3</sub>OH); MS (*m/e*): 346 (34.8%, M<sup>+</sup>), 190 (98.5, M-C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>), 156 (86.1, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>), 131 (100, 5-Indanylmethyl).

*3,3'-(2,2'-Spirobiindan-5,5'-yl)-diprop-2-ensäure (28 b)* C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (360.4)

**28 b** wurde dargestellt durch Reaktion von **28 a** [2 b] mit Malonsäure (vgl. [2 e]). Ausb.: 95%; Fp.: 270° (Zers.).

*Dimethylester von 28 b (= 28 c)* C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (388.4)

Durch übliche Veresterung von **28 b** mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> dargestellt. Ausb.: 90% nach Krist.; Fp.: 172—173° (Benzol); MS (*m/e*): 388 (27.7%, M<sup>+</sup>).

*3,3'-(2,2'-Spirobiindan-5,5'-yl)-dipropansäuredimethylester (28 d)* C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (392.5)

**28 d** wurde dargestellt durch katalytische Reduktion mit Pd/C in Dioxan von **28 c** bei einem geringen Wasserstoffüberdruck in der *Parr*-Apparatur. Fp.: 76—79° (CH<sub>3</sub>OH); Ausb.: 97%.

*3,3'-(2,2'-Spirobiindan-5,5'-yl)-dipropansäure (28 e)* C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (364.4)

20 mmol des Diesters **28 d** wurden mit 80 mmol KOH in methanolischer Lösung 4 h erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> versetzt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Ausb.: 93%; Fp.: 210—215 (Zers.).

*2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)-5,5'-dion (29 a)* C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (332.5)

**28 e** wurde mit der 10—15fachen Menge an *PPS* versetzt und bei einer Badtemperatur von 80—90° über 6 h gerührt. Die weitere Aufarbeitung siehe [2].

Das Rohprodukt wurde in der Kugelrohrapparatur destilliert ( $K_{p,0.001}$ : ca. 210°) und lieferte ein Isomerengemisch von **29** zu 94%. Mittels Gaschromatographie wurde die Zusammensetzung bestimmt: **29 a** 59%, **29 b** 38% und **29 c** 3%. Zur Charakterisierung wurde das Isomerengemisch durch fraktionierte Kristallisation in 3 Anteile aufgeteilt und auf diese Weise einmal **29 b** und **29 c** und **29 a** angereichert. Durch 4maliges Entwickeln auf präparativen Kieselgelplatten (Laufmittel Benzol) und Zonenschneiden konnten **29 a** und **29 b** rein erhalten werden.

**29 a**: Fp.: 196—199° (CH<sub>3</sub>OH).

**29 b**: Fp.: 179—183° (CH<sub>3</sub>OH).

2,2'-Spirobi-(*s*-hydrindacen) (**35**) C<sub>23</sub>H<sub>24</sub> (300.5)

Dieser Kohlenwasserstoff konnte quantitativ durch katalytische Hydrierung mit Pd/C sowohl von **11 a** als auch **29 a** in einem Dioxan/2-PrOH-Gemisch bei einem Druck von 4—5 atm und einer Reaktionszeit von 15 h erhalten werden.  $K_{p,0.001}$ : ca. 160° (Subl.); 197—198° (CH<sub>3</sub>OH-Benzol).

2,2'-Spirobiindan-5-carbaldehyd (**30 a**) C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O (248.3)

Darstellung aus 5-Hydroxymethyl-2,2'-spirobiindan [2 b] durch Oxidation mit PCC (vgl. Darstellung von **4 h**).  $K_{p,0.01}$ : 160° (Kugelrohr); Ausb.: 89%; Fp.: 87—90°.

3-(2,2'-Spirobiindan-5-yl)-prop-2-ensäure (**30 b**) C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (290.4)

Darstellung aus **30 a** nach *Knoevenagel-Doebner* (vgl. **28 b**). Ausb.: 97%; Fp.: 190—195° (Benzol).

Methylester von **30 b** (= **30 c**) C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (304.4)

Darstellung aus **30 b** durch Behandeln mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Fp.: 123—125° (CH<sub>3</sub>OH); Ausb.: 70% nach Kristallisation.

3-(2,2'-Spirobiindan-5-yl)-propansäure (**30 e**) C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (292.4)

Darstellung durch katalytische Hydrierung von **30 b** mit Pd/C in Dioxan bei einer Reaktionszeit von 8 h. Ausb.: 97%; Fp.: 140—143° (CH<sub>3</sub>OH).

Methylester von **30 e** (= **30 d**) C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (306.4)

**30 d** wurde erhalten entweder durch Veresterung von **30 e** mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (Ausb.: 98%) oder durch katalytische Hydrierung von **30 c** (Ausb.: 97%). Fp.: 72—75°.

Spiro-(*s*-hydrindacen-2,2'-indan)-5-on (**31 a**) C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O (274.4)

**30 e** wurde in der 10—15fachen Menge *PPS* suspendiert und bei einer Badtemperatur von 80° 4 h gerührt, anschließend bei 90° 12 h und zum Schluß 4 h bei 110°. Die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise.

Nach Kugelrohrdestillation ( $K_{p,0.001}$ : ca. 200°) wurde das Isomerengemisch zu fast 100% erhalten. Das Isomerenverhältnis wurde durch NMR-Spektroskopie bestimmt. **31 a** zu **31 b** = 77 zu 23. Die Isolierung von **31 a** erfolgte durch fraktionierte Kristallisation aus *PE*; Fp.: 144—147°. **31 b**: Isolierung durch fraktionierte Kristallisation der Mutterlaugen von **31 a** mit CH<sub>3</sub>OH; Fp.: 166—170°.

*Darstellung von 31 über das Säurechlorid von 30e*

2 mmol Säure wurden mit überschüssigem  $\text{SOCl}_2$  3 h gekocht. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde die Substanz in Benzol aufgenommen. Zur siedenden Lösung wurden über 0,5 h 2,5 mmol (0,3 ml)  $\text{SnCl}_4$  zugetropft. Nach weiteren 2 h wurde mit Eis-HCl hydrolysiert und extrahiert. Die organische Phase wurde nochmals mit verdünnter HCl gewaschen. Nach Neutralwaschen und Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) wurde das Lösungsmittel entfernt und das Gemisch im Kugelrohr destilliert. Ausb.: 98%; Isomerenverhältnis **31 a** zu **31 b** = 79 zu 21.

*Spiro-[s-hydrindacen-2,2'-(5'-acetyllindan)]-5-on (32)  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (316.4)*

Zu 30 g (0,225 mol)  $\text{AlCl}_3$  in 250 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 13,9 g (0,136 mol) Acetanhydrid getropft. Nach Bildung des Komplexes wurden 1 h lang 12,3 g (0,045 mol) **31 a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Nach 10 h wurde in üblicher Weise aufgearbeitet.  $\text{Kp}_{0,001}$ : ca.  $250^\circ$  (Kugelrohr); Fp.:  $126\text{--}130^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ); Ausb.: 81%.

*Spiro-(s-hydrindacen-2,2'-indan) (33)  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$  (260.4)*

Darstellung aus **31 a** durch katalytische Hydrierung in der Parr-Apparatur. Lösungsmittel: Dioxan/2-PrOH; Druck: 4—5 atm; Zeitbedarf: 20 h. Fp.:  $119\text{--}121^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ /Benzol); Ausb.: 94%.

*Acetylierung von 33*

Zu 1,3 g (5 mmol) **33**, gelöst in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wurde tropfenweise (3—4 h) der Friedel-Crafts-Komplex aus 0,7 g (7 mmol) Acetanhydrid und 1,33 g (10 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugesetzt. Nach Reaktion über Nacht wurde aufgearbeitet. Das zu 89% erhaltene Isomerengemisch wurde chromatographisch (Laufmittel Benzol) getrennt.

*4-Acetyl-spiro-(s-hydrindacen-2,2'-indan) (34a)  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$  (302.4)*

Zu 56% im Isomerengemisch enthalten; Öl.

*5'-Acetyl-spiro-(s-hydrindacen-2,2'-indan) (34b)  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$  (302.4)*

Zu 44% im Isomerengemisch vorliegend; Fp.:  $120\text{--}124^\circ$ .

**Literatur**

- [1] 13. Mitt: Neudeck H, Schlögl K, Tschepalak H (1985) Monatsh Chem 116: 789
- [2] a) Neudeck H, Schlögl K, Tschepalak H (1984) Monatsh Chem 115: 661; b) Neudeck H, Schlögl K (1977) Chem Ber 110: 2624; c) Neudeck H, Schlögl K (1979) Monatsh Chem 110: 541; d) Neudeck H, Richter B, Schlögl K (1979) Monatsh Chem 110: 931; e) Neudeck H, Schlögl K (1981) Monatsh Chem 112: 801
- [3] Haslinger E, Neudeck H, Robien W (1981) Monatsh Chem 112: 405
- [4] Patwardhan SA (1969) Indian J Chem 7: 105
- [5] Arnold RT (1945) J Am Chem Soc 67: 1265
- [6] King LA (1944) J Am Chem Soc 66: 894
- [7] Ruggli P, Bücheler P (1947) Helv Chim Acta 30: 2048
- [8] Dauben WG, Jiu J (1954) J Am Chem Soc 76: 4426

- [9] *Arnold RT, Murai K, Dodson RM* (1950) *J Am Chem Soc* 72: 4193
- [10] *Hunsberger IM, Lednicer D, Gutowsky HS, Bunker DL, Taussig P* (1955) *J Am Chem Soc* 77: 2466
- [11] *Wightman RH, Laycock DE, Avdovich HW* (1978) *J Org Chem* 43: 2167
- [12] *Corey EJ, Suggs JW* (1975) *Tetrahedron Lett* 31: 2647
- [13] *Isabelle EI, Wightman RH, Avdovich HW, Laycock DE* (1980) *Can J Chem* 58: 1344
- [14] *Arnold RT, Rondestvedt E* (1945) *J Am Chem Soc* 67: 1265
- [15] *Arnold RT, Barnes RA* (1944) *J Am Chem Soc* 66: 960
- [16] *Granger R, Orzalesi H, Muratelle A* (1961) *Compt Rend* 252: 1971
- [17] *Woodward RB, Hoyer TR* (1977) *J Am Chem Soc* 99: 8007
- [18] *Rapoport H, Smolinsky G* (1960) *J Am Chem Soc* 82: 1171