

**Aromatische Spirane. 15. Mitt. [1]
Darstellung von 2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)-1,1'-dion und von
4,4'-disubstituierten 2,2'-Spirobi-(s-hydrindacenen)**

Horst K. Neudeck

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

(Eingegangen 28. Juli 1987. Angenommen 2. September 1987)

Aromatic Spiranes, XV [1]. Syntheses of 2,2'-Spirobi-(s-hydrindacene)-1,1'-dione and of 4,4'-Disubstituted 2,2'-Spirobi-(s-hydrindacenes)

The title compound **6a** was prepared by cyclisation of the diacid **4b**. The diester **4a** of **4b** was synthesized by alkylation of **2** with **3** and following Retro-Claisen-reaction. After catalytic reduction of **6a** to **8a** two identical substituents were introduced by Friedel-Crafts-reaction (**28**). By transformation of the acetyl-groups several other derivatives (**29–36**) could be obtained. The unsymmetrical compounds (e.g. **21**) were prepared from **20**, whose precursor was the spiroketon **10a**.

(Keywords: *s-Hydrindacen-1-one and derivatives; Cyclisation; 2,2'-Spirobiindane-1,1'-diones; 2,2'-Spirobiindane-1-ones; 2,2'-Spirobiindanes; ¹H nmr spectra; Mass spectra*)

Einleitung

Optisch aktive Derivate des 2,2'-Spirobiindans haben sich als besonders geeignete Modelle zur experimentellen Überprüfung eines Näherungsansatzes für Chiralitätsfunktionen erwiesen [2]. Dabei wurde der „verkürzte Polynomansatz“ [siehe Mitt. 2d] zur Berechnung der Parameterwerte λ herangezogen, wobei allerdings die χ^5 -Komponente (mit den typischen Merkmalen der optischen Drehung von Verbindungen mit regulärem tetraedrischem Molekülgerüst) vernachlässigt wurde. Dieser Term sollte stärker in Erscheinung treten, wenn die Substituenten näher zum Chiralitätszentrum, also in Position 4 oder 4', gebracht würden.

Dazu mußten vorher die Positionen 5 und 6 bzw. 5' und 6' (am besten mit einem gleichartigen Liganden) blockiert werden. Dies wurde vorerst durch Anellierung eines 6-Rings bewirkt [2b], um daraus die optisch aktiven 2,2'-Spirobi-(5,6,7,8-tetrahydrobenz[f]indane) darzustellen [2a].

Ermittelte man wiederum die einzelnen Parameterwerte λ für verschiedene Substituenten nach dem verkürzten Polynomansatz, so lagen diese erwartungsgemäß höher als bei den entsprechenden 5,5'-disubstituierten Spirobiindanen. Allerdings zeigte die Formylgruppe und besonders die Acetylgruppe eine deutlich negative Abweichung der λ -Werte dieser Substituenten im Vergleich zu den sterisch unbeeinflussten 5,5'-disubstituierten Spirobiindanen.

Wie durch ^{13}C -NMR-Messungen [3] (Acetyl neben Ethyl oder Methyl) gezeigt werden konnte, kann durch eine derartige sterische Hinderung keine coplanare Einstellung der Carbonylgruppe zum aromatischen Ring erfolgen, was sich auch in einem verminderten Parameterwert niederschlägt.

Auch durch lanthaniden-induzierte Verschiebungen (LIS) an sterisch gehinderten Acetyl- und Formylderivaten (beide *ortho*-Positionen alkylsubstituiert) konnte nachgewiesen werden, daß die Carbonylgruppe um etwa 30° aus der Ringebene herausgedreht ist [4].

Um den sterischen Einfluß dieses doch eher anspruchsvollen 6-Rings herabzusetzen, wurden die entsprechenden 5-Ring-anellierten Verbindungen auch in Hinblick auf ihre Symmetrie dargestellt, wobei der aromatische Teil gleichartig von zwei 5-Ringen flankiert ist.

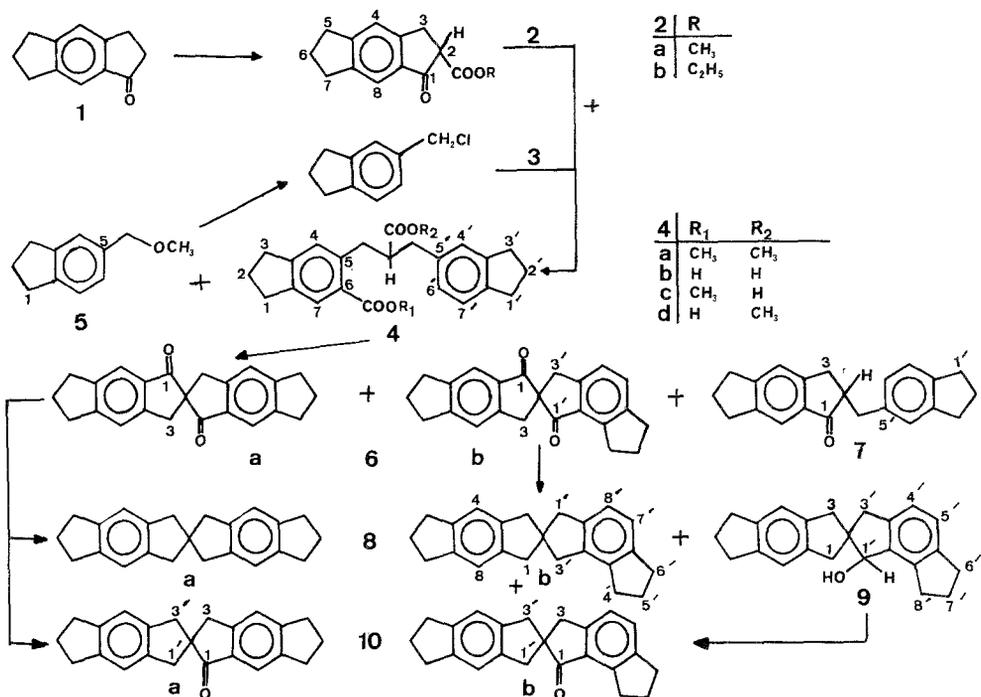
Ergebnisse und Diskussion

In der letzten (14.) Mitteilung [1] wurde über die Synthese von 2,2'-Spirobi-(*s*-hydrindacen) als Vorstufe für die Darstellung der optisch aktiven 4'-Acetyl-2,2'-spirobi-(*s*-hydrindacen)-4-carbonsäure berichtet. Da dieser Grundkörper nicht mit befriedigender Ausbeute dargestellt werden konnte, wurde nach einer weiteren Synthesemethode gesucht: Dabei wurde von den beiden Molekülhälften — also entsprechenden Indaneinheiten — ausgegangen, um diese dann über das zentrale C-Atom zu verknüpfen. Durch Umsetzen von *s*-Hydrindacen-1-on (**1**) [1] mit Kohlensäureestern und NaH wurden die entsprechenden β -Ketoester **2 a** und **2 b** in sehr hohen Ausbeuten (> 93%) dargestellt. Diese wurden über ihr Natriumsalz mit dem zweiten Baustein (5-Chlormethylindan **3** [1]) verknüpft. Je nach Variation der für diese Kupplung erforderlichen Base und des Lösungsmittels konnten sowohl das Dion **6 a** als auch das Monoketon **10 a** erhalten werden.

2,2'-Spirobi-(*s*-hydrindacen)-1,1'-dion (**6 a**)

Durch Einwirken von Natriummethylat auf eine kochende Lösung von **2 a** und auch **2 b** und nachfolgendes Zufügen von 5-Chlormethylindan **3** konnte durch eine Alkylierungs- mit anschließender Retro-Claisen-

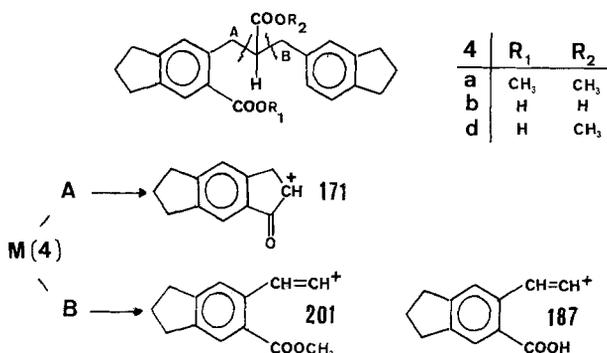
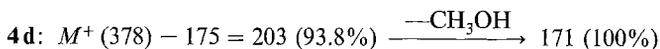
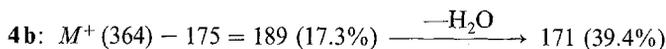
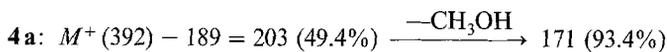
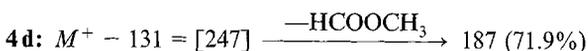
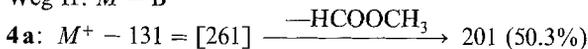
Reaktion der Diester **4a** (im Optimalfall mit 94%, nach Kristallisation) erhalten werden. Die *Retro-Claisen-Reaktion* scheint erst nach erfolgter Alkylierung einzutreten, da ein sechsfacher Überschuß an Natriummethylat **2a** auch nach 3 Stunden Reaktionszeit unverändert ließ.



Das bei der Reaktion im Überschuß einzusetzende 5-Chlormethylindan **3** wurde dabei in den entsprechenden Methylether **5** umgewandelt, der sich aus dem Reaktionsgemisch leicht abtrennen ließ. **5** konnte durch Erhitzen mit konz. HCl zu 75% wieder ins Chlorid **3** überführt werden.

Aus **4a** wurde mit überschüssigem KOH in siedendem Ethanol oder Methanol die Dicarbonsäure **4b** mit 94% erhalten. Aus Methanol fiel nach Abkühlen des Reaktionsgemisches das Dikaliumsalz von **4b** mit 78–80% aus. Die Halbestere **4c** und **4d** ließen sich neben der Dicarbonsäure **4b** bei kurzer Reaktion von **4a** mit 1 mol KOH in CH₃OH nachweisen. Die Struktur von **4** ließ sich auch aus dem Zerfallsmuster im Massenspektrum erkennen (siehe Schema 1). **4b** konnte durch Destillation nicht gereinigt werden, da dabei zu ca. 70% das durch eine Cyclisierungs-Decarboxylierungs-Reaktion entstandene Produkt **7** isoliert wurde.

Schema 1

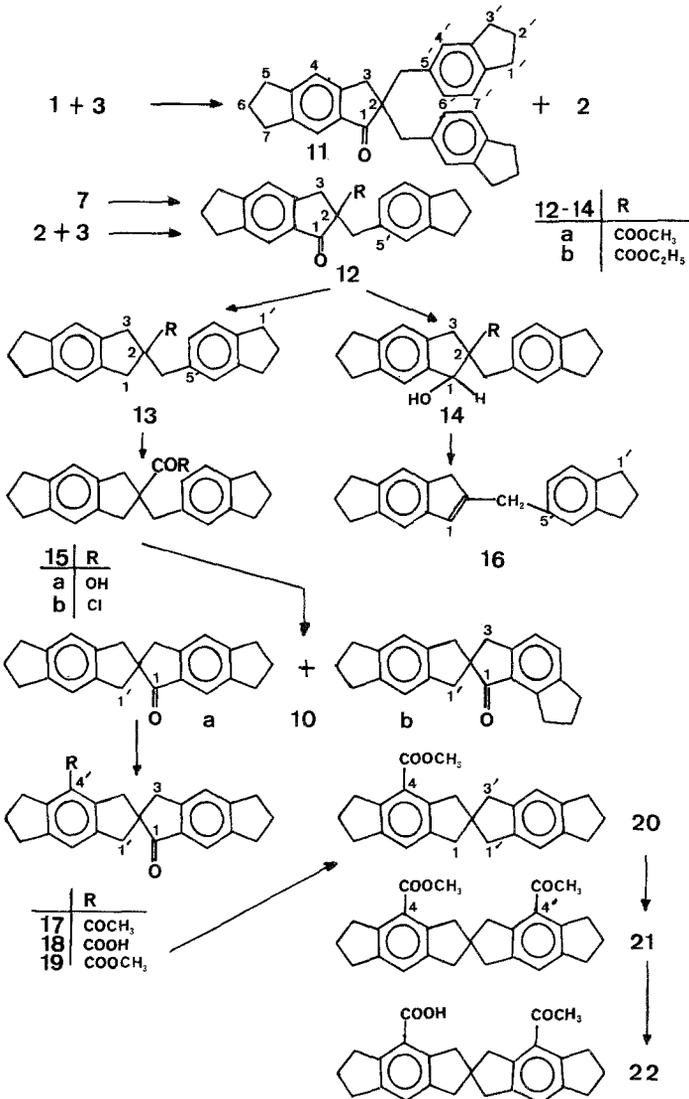
Schema 1. Zerfallsmuster der Verbindungen **4** im MassenspektrometerWeg I: $M - A$ Weg II: $M - B$ 

4b sollte sich wie bei der analogen Darstellung von 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion durch Behandeln mit *PPS* zum Isomerengemisch **6** cyclisieren lassen. Dies gelang auch bei kleineren Ansätzen (bis 15 mmol); die Ausbeute sank aber bei größeren Ansätzen (> 0.1 mol) drastisch ab. Überdies war die Ausbeute an **6** stark von der Reaktionstemperatur abhängig: So konnte **6** bei 80° nach 6 Stunden zu 72%, bei 100° nach 5 Stunden zu 67% (**6a**:**6b** = 88:12) erhalten werden, während einstündiges Erhitzen auf 130° die Ausbeute auf 22% sinken ließ.

Als beste Cyclisierungsmethode erwies sich die *Friedl-Crafts*-Reaktion des Säurechlorids von **4b** mit SnCl_4 in kochendem Benzol. Das erhaltene Rohprodukt (86%) enthielt neben 8% der Verbindung **7** das Isomerengemisch **6** im Verhältnis **6a**:**6b** = 78:22. Das gewünschte Isomere **6a** ließ sich durch mehrfache Kristallisation mit einer Gesamtausbeute von 40% bezogen auf **4b** rein gewinnen. Letzteres konnte dann mit Pd/C bei 5 bar quantitativ zum gewünschten Kohlenwasserstoff **8a** hydriert werden.

Verkürzte Reaktionszeit (6 Stunden in CHCl_3) lieferte neben **8 a** auch das Monoketon **10 a**.

Aus dem unsymmetrischen Diketon **6 b** sollte sich aufgrund sterischer Hinderung das Monoketon **10 b** isolieren lassen. Bereits nach dreistündigem Hydrieren erhielt man allerdings den unsymmetrischen Kohlenwasserstoff **8 b** zu 58%, **10 b** nur zu 4% und den Alkohol **9** zu 26%, welcher sich durch Oxidation mit *PCC* leicht wieder in **10 b** umwandeln ließ.



2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)-1-on (10 a)

Durch Umsetzen von **2 a** oder **2 b** mit NaH in DMF mit nachfolgender Alkylierung mit 5-Chlormethylindan **3** konnten die substituierten β -Ketoester **12 a** bzw. **12 b** in sehr guten Ausbeuten (98 bzw. 93%) erhalten werden.

Bei einer versuchten Einschrittmethode, ausgehend vom Keton **1** — allerdings ohne Isolierung des Ketoester **2 a** — mit nachfolgender Alkylierung mit dem Chlorid **3** konnte kein gewünschtes Produkt **12 a** isoliert werden. Es wurden zwar 47% der Substanz **2 a** erhalten; daneben bildete sich das dialkylierte Produkt **11** zu 19%. Auch die Einführung der Carboxymethylgruppe in das bereits vorgegebene Gerüst bei Verbindung **7** ließ sich trotz Verwendung der doppelten Menge NaH und Dimethylcarbonat (siehe Darstellung von **2 a**) maximal nur zu 10% realisieren.

Die Reduktion der Carbonylgruppe in **12** (zu CH₂) mit Pd/C erforderte im Vergleich zur Hydrierung des Diketons **6** stark erhöhte Katalysatormengen und längere Zeit. Die Reduktionsprodukte **13 a** und **13 b** ließen sich zur Säure **15 a** verseifen. Bei nichtquantitativer Hydrierung, wenn also das Reaktionsgemisch neben **13** noch den β -Hydroxyester **14** enthielt, wurde nach Verseifen bei der Aufarbeitung durch Destillation **14** zum Olefin **16** dehydratisiert bzw. decarboxyliert (die Säure **15 a** blieb nahezu unverändert).

Die Cyclisierung von **15 a** mit PPS zum Isomerengemisch **10** verlief schlecht: Selbst bei 130° konnten nach 6 Stunden nur etwa 10% an **10** isoliert werden.

Deshalb wurde die Säure **15 a** mit SOCl₂ ins Säurechlorid **15 b** umgewandelt und anschließend mit AlCl₃ in CS₂ zu **10** cyclisiert (Ausbeute 91%). Aus dem Gemisch **10** ließ sich das gewünschte Isomere **10 a** durch dreimaliges Kristallisieren mit einer Gesamtausbeute von 46% gewinnen.

Wurde **15 a** mit einem großen Überschuß an SOCl₂ zu **15 b** umgesetzt, so ließ sich bereits im Reaktionsgemisch eine erhebliche Cyclisierung zu den Verbindungen **10** nachweisen (DC!). Deren Ausbeute konnte bei Destillation des Säurechlorids **15 b** im Kugelrohr erhöht werden, wobei **10 a** zu 33% und **10 b** zu 13% entstanden.

4'-Acetyl-2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)-4-carbonsäure (22)

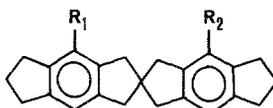
Das „lineare“ Keton **10 a** wurde mit Acetylchlorid und AlCl₃ in CH₂Cl₂ mit 96% Ausbeute zu **17** acetyliert. Der Abbau von Acetyl zu COOH wurde mit SeO₂ — über das Glyoxal — mit nachfolgender oxidativer Spaltung durch H₂O₂ in NaOH erreicht. Die erhaltene Säure **18** (Ausbeute 89%) wurde mit CH₂N₂ in den Methylester **19** umgewandelt, welcher sich durch katalytische Hydrierung quantitativ ins monosubsti-

tuierte Spiran **20** überführen ließ. Eine zweite *Friedl-Crafts*-Acetylierung führte zur Acetyl-carboxymethyl-Verbindung **21** (96%). Die alkalische Verseifung von **21** zur Säure **22** erfolgte nur langsam; deshalb wurde die Hydrolyse mit konz. H_2SO_4 durchgeführt und die gewünschte Säure mit 90% erhalten. **22** ließ sich auch aus dem Kohlenwasserstoff **8 a** darstellen: Monoacetylierung lieferte nach Reinigung **23** (59%), das mit SeO_2 zum Glyoxal oxidiert wurde, welches sich als Hemiacetal **24** isolieren ließ; oxidative Spaltung mit H_2O_2 lieferte die Säure **25** (89%), die mit CH_2N_2 in den Ester **20** umgewandelt wurde.

Der versuchte Haloformabbau von **23** zur Säure **25** gestaltete sich problematisch: Trotz der doppelt molaren Menge NaOBr und erhöhter Reaktionszeit wurde fast kein Umsatz erzielt, sondern 84% des Ausgangsmaterials zurückgewonnen. Diese verminderte Reaktionsfreudigkeit (im Gegensatz zum Haloformabbau der Verbindung **28**) beruht vermutlich auf der schlechten Löslichkeit der Acetylverbindung **23** in Dioxan.

4,4'-Disubstituiertes 2,2'-Spirobi-(*s*-hydrindacen)

Die folgenden disubstituierten (racemischen) Spirane wurden dargestellt, um Umwandlungsmethoden (an diesem Gerüst) zu studieren, deren Effizienz bei den Transformationen der angestrebten optisch aktiven 4'-Acetyl-2,2'-Spirobi-(*s*-hydrindacen)-4-carbonsäure von großer Bedeutung ist.



Nr.	R_1	R_2	Darstellung aus
23	COCH_3	H	8 a
24	$\text{COCH}(\text{OH})\text{OCH}_3$	H	23
25	COOH	H	24
26	COOCH_3	CHO	20
27	COOCH_3	CH_3	26
28	COCH_3	COCH_3	8 a
29	COOH	COOH	28
30	COOCH_3	COOCH_3	29
31	$\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	28
32	$\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}=\text{CH}_2$	31
33	C_2H_5	C_2H_5	28
34	CHO	CHO	8 a
35	CH_2OH	CH_2OH	34
36	CH_3	CH_3	34

Der Ester **20** wurde durch Reaktion mit Dichlormethylmethylether unter TiCl_4 -Katalyse zu 93% zur Verbindung **26** formyliert, welche durch H_2 —Pd/C zum Methylderivat **27** hydriert wurde. Acetylierung von **8a** führte zu **28** (Ausbeute 97%). Dieses konnte durch katalytische Hydrierung quantitativ ins Diethylderivat **33** und durch Reduktion mit LiAlH_4 in den Alkohol **31** überführt werden. Letzterer wurde durch Behandeln mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol zu 80% zum Divinylderivat **32** dehydratisiert. Die Diacetylverbindung **28** ließ sich sowohl durch Haloformreaktion als auch durch SeO_2 -Oxidation in die Dicarbonsäure **29** bzw. ihren Ester **30** zu 75 resp. 81% überführen. Der Dicarbaldehyd **34** wurde mit einer Ausbeute von 83% aus der unsubstituierten Spiroverbindung **8a** durch Formylierung mit Dichlormethylmethylether erhalten. Nachfolgende Reduktion mit LiAlH_4 bzw. mit H_2 (Pd/C) lieferte das Diol **35** bzw. die Dimethylverbindung **36** (mit 95 bzw. 100%).

Dank

Dem Fonds der wissenschaftlichen Forschung danke ich bestens für die Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Projekts 4009, Herrn Dr. *W. Silhan* für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn Dr. *A. Werner* für nützliche Hinweise bei der MPLC-Chromatographie. Die Massenspektren wurden von Herrn *H. Bieler* (Institut für organische Chemie, Universität Wien) ausgeführt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): *Kofler*-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung. H-NMR: Varian EM-360 und Bruker WM-250 in CDCl_3 (mit *TMS* als innerem Standard). Die NMR-Spektren sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Massenspektren: Varian MAT-CH 7. Säulenchromatographie: Bei 2.4 bar (30 ml/min) an Kieselgel 60 (Merck) bzw. Merckliuoprep.; Korngröße 40—63 bzw. 20—40 μm . Präp. Schichtchromatographie: Kieselgel HF_{254} (Merck), 0.75 mm. Dünnschicht-Chromatographie: DC-Karten Kieselgel 60 F-254 (Merck).

2-Carboxymethyl-*s*-hydrindacen-1-on (**2a**) $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (230.3)

Zu einer kochenden Mischung von 1.5 mol NaH-Dispersion, 2.5 mol Dimethylcarbonat (225 g) und 800 ml Benzol wurden über 4—5 h 0.5 mol (86 g) *s*-Hydrindacen-1-on (**1**) [1] zugetropft. Anschließend wurde noch weitere 15 h unter Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der zähe rosa Niederschlag tropfenweise mit Eisessig bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung versetzt. Nach Lösen des Niederschlags wurde aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation ($K_{p0.001}$: ca. 140°) gereinigt. Ausb. 98%; Fp. 84—89°; Enolgehalt $\sim 7\%$.

Das Destillat wurde zweimal in jeweils 900 ml *PE* kristallisiert. Ausb. 106 g (93%); Fp. 89—90°; Enolgehalt $\sim 5\%$.

Der Enolgehalt wurde im NMR aus den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen δ (in ppm) bestimmt. Enol: 3.84 ($-\text{COOCH}_3$), 10.40 ($-\text{OH}$).

2-Carboxyethyl-s-hydrindacen-1-on (2b) C₁₅H₁₆O₃ (244.3)

Darstellung analog **2a** unter Verwendung von Diethylcarbonat. Fp. 75—77°; Ausb. 85% (PE). Durch Konzentration der Mutterlauge konnten noch weitere 13% **2b** gewonnen werden.

3-(6-Carboxymethyl-5-indanyl)-2-(5-indanylmethyl)-propansäuremethylester (4a) C₂₅H₂₈O₄ (392.5)

Zu einer Lösung von 0.11 mol NaOCH₃ in 250 ml CH₃OH wurden 23 g (0.1 mol) Ketoester **2a** zugegeben und 15 min erhitzt. Anschließend wurden 20 g (0.12 mol) 5-Chlormethylindan (**3**) [1] über 5 min zugefügt und 1 h am Rückfluß gekocht. Das anfänglich gebildete Natriumsalz von **2a** begann sich bald aufzulösen, und ein feinkristalliner Niederschlag von NaCl bildete sich. Es wurden nochmals 0.03 mol **3** zugegeben, weitere 0.5 h erhitzt und anschließend 0.22 mol NaOCH₃ in 150 ml CH₃OH zugefügt. Nach Erhitzen über Nacht wurde nach dem Abkühlen mit Wasser und Essigsäure (pH ~ 5) versetzt, der Alkohol im Vakuum grobenteils entfernt und der Rückstand in Ether aufgenommen. Die organische Phase wurde mit NaHCO₃ behandelt und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt (45.8 g) wurde im Kugelrohr fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion (Kp_{0.5}: bis 120°) enthielt 7.7 g **5** (95% auf Überschuß **3** bezogen). Die zweite Fraktion (Kp_{0.001}: ~ 180°) lieferte 37.3 g (95%) **4a**. Fp. 63—64.5° (CH₃OH). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 392 (22.4, M⁺), 360 (12.9, M—CH₃OH), 332 (7.2, 360—CO), 328 (22.9, M—2 CH₃OH), 300 (29.2, M—2 CH₃OH—CO), 272 (4.4, M—2 HCO₂CH₃), 190 (31.9), 189 (15.1), 131 (100).

Bei abgeänderter Arbeitsweise, bei der 0.3 mol **2a** mit 0.9 mol Natriumalkoholat in 600 ml CH₃OH 5 min erhitzt und anschließend 0.45 mol **3** rasch zugegeben wurden, konnte nach 5 h Kochen am Rückfluß neben dem Ether **5** 20% des Ausgangsmaterials **2a** zurückgewonnen und 76% der gewünschten Verbindung **4a** isoliert werden.

Tropfte man dagegen bei sonst gleichen Bedingungen das Chlorid **3** zu, so sank die Ausbeute auf 57%.

5-Indanylmethylmethylether (5) C₁₁H₁₄O (162.2)

Kp₁₀: 108°; n_D²²: 1.5290.

59 g (0.36 mol) 5-Indanylmethylmethylether (**5**) wurden mit 450 ml HCl konz. über Nacht am Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung konnten 43 g (71%) an 5-Chlormethylindan (**3**) rückgewonnen werden.

3-(6-Carboxy-5-indanyl)-2-(5-indanylmethyl)-propansäure (4b) C₂₃H₂₄O₄ (364.5)

158 g (0.4 mol) des Diesters **4a** wurden in 400 ml CH₃OH in der Hitze gelöst und 67 g (1.2 mol) KOH in 500 ml CH₃OH und 50 ml H₂O zugefügt. Nach zweitägigem Erhitzen wurde vom Niederschlag abfiltriert. Dieser war in Wasser, Methanol, Ether und Aceton schwer löslich.

Um diese Dikaliumsalze der Säure **4b** in diese umzuwandeln, wurde der Niederschlag in 31 H₂O aufgeschlämmt und mit 10%iger HCl tropfenweise angesäuert. Es wurden 117.7 g (80%) **4b** isoliert. Durch Aufarbeitung der Mutterlauge und der Waschlösungen ließen sich weitere 20 g an **4b** gewinnen so daß sich die Gesamtausbeute auf 94% belief.

Fp. 200—203° (Reinigung durch Auskochen des Niederschlags mit Benzol). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 364 (7.8, M⁺), 347 (4.2, M—OH), 346 (13.9, M—H₂O), 329

Tabelle 1. ¹H-NMR-Spektren der Substanzen 2 a bis 36

Nr.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-1'	H-2'
2a	—	3.72 ^a	3.47 u. 3.28 ^b	7.31 ^c	2.90 ^d	2.13 ^e	2.96 ^d	7.57 ^c	—	—
2b	—	3.71 ^a	3.48 u. 3.29 ^b	7.31 ^c	2.92 ^d	2.13 ^e	2.96 ^d	7.57 ^c	—	—
4a	2.92 ^d	2.06 ^e	2.86 ^d	7.04 ^c	—	—	7.78 ^c	—	2.86 ^d	2.06 ^e
4b	2.89 ^d	2.07 ^e	2.84 ^d	7.07 ^c	—	—	7.86 ^c	—	2.84 ^d	2.07 ^e
4d	2.93 ^d	2.10 ^e	2.85 ^d	7.08 ^c	—	—	7.95 ^c	—	2.85 ^d	2.02 ^e
5	2.88 ^d	2.07 ^e	2.88 ^d	7.21 ^c	—	7.08 ^f	7.19 ^f	—	—	—
8b	2.94 ^c	—	2.94 ^c	7.06 ^c	2.87 ^d	2.07 ^e	2.87 ^d	7.06 ^c	2.97 ^c	—
9	3.39 u. ? bzw. 3.13 u. 2.69 ^g	—	ident mit H-1	7.02 ^c	3.07— 2.77 ^h	2.07 ^e	ident mit H-5	7.02 ^c	4.79 ⁱ	—
10a	—	—	3.11 ^c	7.25 ^c	2.97 ^d	2.13 ^e	2.94 ^d	7.64 ^c	3.44 u. 2.76 ^j	—
10b	—	—	3.15 ^c	7.19 ^f	7.44 ^f	2.92 ^d	2.16 ^e	3.26 ^d	3.43 u. 2.75 ^g	—
11	—	—	2.96 ^c	7.04 ^c	2.80 ^k	2.04 ^e	2.80 ^k	7.50 ^c	2.80 ^k	2.00 ^e
12a	—	—	3.54 u. 3.12 ^l	7.19 ^c	2.90 ^k	2.10 ^e	2.90 ^k	7.57 ^c	2.81 ^d	2.01 ^e
12b	—	—	3.55 u. 3.10 ^l	7.19 ^c	2.91 ^k	2.08 ^e	2.91 ^k	7.57 ^c	2.80 ^d	2.01 ^e
13a	3.32 u. 2.94 ^g	—	ident mit H-1	7.07 ^c	2.86 ^d	2.07 ^e	2.86 ^d	7.07 ^c	2.86 ^d	2.06 ^e

(250 MHz, Werte in ppm in CDCl₃)

H-3'	H-4'	H-5'	H-6'	H-7'	H-8' ^p	Sonstige H
—	—	—	—	—	—	3.76 (s; —COOCH ₃)
—	—	—	—	—	—	4.25 (qu.; $J = 8$ Hz; —COOCH ₂ —), 1.31 (t, $J = 8$ Hz; —CH ₃)
2.86 ^d	7.02 ^c	—	6.91 ^f	7.10 ^f	—	3.82 (s; <i>Ar</i> —COOCH ₃), 3.46 (s; <i>R</i> —COOCH ₃), 3.30 (dd, $J = 8$ u. 4 Hz; —CH), 3.22—2.78? (m; 2—CH ₂)
2.84 ^d	6.93 ^c	—	6.97 ^f	7.13 ^f	—	3.78 (mc; —CH), 3.22 („d“, $J = 14$ Hz; 1 H von —CH ₂ —), 3.09—2.70? (m; 3 H von —CH ₂ —)
2.85 ^d	7.03 ^c	—	6.92 ^f	7.11 ^f	—	3.45 (s; <i>R</i> —COOCH ₃), 3.40 (mc; —CH), 3.25—2.86? (m; 2—CH ₂ —)
—	—	—	—	—	—	4.41 (s; —CH ₂ O—), 3.37 (s; —OCH ₃)
2.88 ^c	2.75 ^d	2.07 ^e	2.87 ^d	6.98 od. 7.05 ^f	7.05 od. 6.98 ^f	—
ident mit H-5	7.13 ^f	7.13 ^f	ident mit H-5	2.11 ^e	ident mit H-5	1.56 (s, breit, D ₂ O-austauschbar; —OH)
ident mit H-1'	7.07 ^c	2.89 ^d	2.08 ^e	2.89 ^d	7.07 ^c	—
ident mit H-1'	7.08 ^c	2.88 ^d	2.09 ^e	2.88 ^d	7.08 ^c	—
2.80 ^k	6.96 ^c	—	6.87 ^f	7.01 ^f	—	3.11 u. um 2.80 (AB, $J = 12$ Hz; —CH ₂ —)
2.81 ^d	7.01 ^c	—	6.91 ^f	7.04 ^f	—	3.70 (s; —COOCH ₃), 3.48 u. 3.20 (AB, $J = 13$ Hz; <i>Ar</i> —CH ₂ —)
2.80 ^d	7.03 ^c	—	6.92 ^f	7.05 ^f	—	4.17 (qu., $J = 8$ Hz; —COOCH ₂ —), 3.48 u. 3.18 (AB, $J = 14$ Hz; <i>Ar</i> —CH ₂ —), 1.22 (t, $J = 8$ Hz; —CH ₃)
2.86 ^d	6.93 ^c	—	6.82 ^f	7.12 ^f	—	3.67 (s; —COOCH ₃), 2.99 (s; <i>Ar</i> —CH ₂ —)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-1'	H-2'
13b	3.30 u. 2.94 ^g	—	ident mit H-1	7.06 ^c	2.88 ^d	2.08 ^e	2.88 ^d	7.06 ^c	2.88 ^d	2.05 ^e
14	5.35 ^c	—	3.33 u. 2.65 ^m	7.08 ^c	2.87 ^k	2.08 ^e	2.87 ^k	7.26 ^c	2.87 ^k	2.05 ^e
15a	3.33 u. 2.97 ^g	—	ident mit H-1	7.07 ^c	2.86 ^d	2.08 ^e	2.86 ^d	7.07 ^c	2.86 ^d	2.05 ^e
16	6.49 ^c	—	3.21 ^c	7.13 ^c	2.86 ^k	2.06 ^k	2.86 ^k	7.20 ^c	2.86 ^k	2.06 ^k
17	—	—	3.10 ^c	7.26 ^c	3.06— 2.90 ^h	2.13 ^e	3.06— 2.90 ^h	7.64 ^c	3.44 u. 2.90? ^g	—
18	—	—	3.12 ^c	7.24 ^c	2.94 ^k	2.09 ^e	2.94 ^k	7.62 ^c	3.47 u. 3.34 ^g	—
19	—	—	3.11 ^c	7.23 ^c	2.94 ^k	2.10 ^e	2.94 ^k	7.65 ^c	3.46 u. 3.22 ^g	—
20	2.91 ^c	—	3.22 ^c	—	3.16 ^d	2.07 ^e	2.86 ^d	7.19 ^c	2.91 ^c	—
21	2.92 ^c	—	3.23 ^c	—	3.17 ^d	2.09 ^e	2.88 ^d	7.19 ^c	2.92 ^c	—
22	2.93 ^c	—	3.32 ^c	—	3.25 ^d	2.08 ^e	2.88 ^d	7.24 ^c	2.93 ^c	—
23	2.92 ^c	—	3.08 ^c	—	3.02 ^d	2.08 ^e	2.85 ^d	7.16 ^c	2.90 ^c	—
24	2.97 ^c	—	3.23 u. 3.01 ^g	—	3.16 ^d / 1 H u. ca. 3/1 H	2.06 ^e	2.87 ^k	7.23 ^c	2.93 ^c	—
26	2.92 ^c	—	3.25 ^c	—	3.17 ^d	2.07 ^e	2.89 ^d	7.20 ^c	2.95 ^c	—
27	2.93 ^c	—	3.25 ^c	—	3.18 ^d	2.08 ^e	ca. 2.89	7.20 ^c	2.93 ^c	—
28	2.92 ^c	—	3.08 ^c	—	3.03 ^d	2.09 ^e	2.87 ^d	7.16 ^c	2.92 ^c	—
30	2.94 ^c	—	3.22 ^c	—	3.17 ^d	2.08 ^e	2.89 ^d	7.20 ^c	2.94 ^c	—
31	2.92 u. 2.89 ⁿ	—	3.08 u. 3.04 ^o	—	2.96 ^d	2.08 ^e	2.87 ^d	7.01 ^c	2.92 u. 2.89 ⁿ	—
32	2.95 ^c	—	3.03 ^c	—	2.95 ^d	2.09 ^e	2.88 ^d	6.99 ^c	2.95 ^c	—

H-3'	H-4'	H-5'	H-6'	H-7'	H-8' p	Sonstige H
2.88 ^d	6.95 ^c	—	6.85 ^f	7.11 ^f	—	4.14 (qu., $J = 8$ Hz; —COOCH ₂ —), 3.00 (s; $Ar-CH_2-$), 1.24 (t, $J = 8$ Hz; —CH ₃)
2.87 ^k	6.93 ^c	—	6.82 ^f	7.11 ^f	—	3.68 (s; —COOCH ₃), 3.13 u. 2.96 (AB, $J = 16$ Hz; $Ar-CH_2-$)
2.86 ^d	7.01 ^c	—	6.93 ^f	7.11 ^f	—	ca. 11.36 (breit; —COOH), 3.04 (s; $Ar-CH_2-$)
2.86 ^k	7.09 ^c	—	6.99 ^f	7.14 ^f	—	3.77 (s; $Ar-CH_2-$)
3.56 u. 2.78 ^g	—	ident mit H-5	2.13 ^e	ident mit H-5	7.20 ^e	2.13 (s; —COCH ₃)
3.63 u. 2.82 ^g	—	3.25 ^d	2.13 ^e	2.94 ^k	7.28 ^e	(—COOH nicht auffindbar)
3.61 u. 2.80 ^g	—	3.19 ^d	2.14 ^e	2.94 ^k	7.27 ^e	3.81 (s; —COOCH ₃)
2.91 ^c	7.04 ^c	2.86 ^d	2.07 ^e	2.86 ^d	7.04 ^c	3.85 (s; —COOCH ₃)
3.09 ^c	—	3.03 ^d	2.07 ^e	2.88 ^d	7.17 ^c	3.86 (s; —COOCH ₃), 2.50 (s; —COCH ₃)
3.09 ^c	—	3.03 ^d	2.08 ^e	2.88 ^d	7.17 ^c	2.49 (s; —COCH ₃) (—COOH nicht auffindbar)
2.90 ^c	7.03 ^c	2.85 ^d	2.06 ^e	2.85 ^d	7.03 ^c	2.49 (s; —COCH ₃)
2.93 ^c	7.07 od. 7.01 ^c	2.87 ^k	2.06 ^e	2.87 ^k	7.01 od. 7.07 ^c	5.43 (s; —CH—), 3.44 (s; —OCH ₃) (—OH nicht auffindbar)
3.30 ^c	—	3.25 ^d	2.15 ^e	2.89 ^d	7.29 ^c	10.33 (s; —CHO), 3.85 (s; —COOCH ₃)
2.89 ^c	—	2.82 ^d	2.08 ^e	ca. 2.89	6.92 ^c	3.85 (s; —COOCH ₃), 2.13 (s; —CH ₃)
3.08 ^c	—	3.03 ^d	2.09 ^e	2.87 ^d	7.16 ^c	2.48 (s; —COCH ₃)
3.22 ^c	—	3.17 ^d	2.08 ^e	2.89 ^d	7.20 ^c	3.86 (s; —COOCH ₃)
3.08 u. 3.04 ^o	—	2.96 ^d	2.08 ^e	2.87 ^d	7.01 ^c	5.05 (mc; —CH—), 1.75 (s, breit), D ₂ O-austauschbar; —OH), 1.43 (dd, $J = 8$ u. 2 Hz; —CH ₃)
3.03 ^c	—	2.95 ^d	2.09 ^e	2.88 ^d	6.99 ^c	6.79 (dd, $J = 19$ u. 11 Hz; $Ar-CH=$), 5.46 u. 5.37 (d, $J = 19$ u. 11 Hz; =CH ₂)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-1'	H-2'
33	2.97 ^c	—	2.92 ^c	—	2.86 ^d	2.08 ^e	2.86 ^d	6.95 ^c	2.97 ^c	—
34	2.94 ^c	—	3.32 ^c	—	3.25 ^d	2.15 ^e	2.89 ^d	7.29 ^c	2.94 ^c	—
35	2.95 ^c	—	3.02 u. 2.94 ^g	—	2.94 ^d	2.08 ^e	2.89 ^d	7.03 ^c	2.95 ^c	—
36	2.97 ^c	—	2.89 ^c	—	2.82 ^d	2.08 ^e	2.89 ^d	6.93 ^c	2.97 ^c	—

^a Dublettiertes Dublett, $J = 8$ und 4 Hz

^b ABX, $J = 16$ und 4 Hz bzw. 16 und 8 Hz

^c Singulett

^d Triplett, $J = 8$ Hz

^e Quintett, $J = 8$ Hz

^f Dublett, $J = 8$ Hz

^g AB, $J = 16$ Hz

^h Multiplett

(5.9, 346—OH), 328 (18.4, 346—H₂O), 301 (14.2, 329—CO), 300 (10.2, 328—CO), 273 (2.4, 301—CO), 272 (2.6, 300—CO), 176 (20.2), 175 (16.3), 131 (100).

Bei zweistündigem Erhitzen des Diesters **4a** mit der equimolaren Menge an KOH in CH₃OH p. A. blieben noch ca. 5% **4a** unverseift. Nach Versetzen mit HCl wurde die angefallene Säure chromatographisch getrennt, wobei ~ 45% der Disäure **4b** und 50% eines Gemisches von **4c** und **4d** erhalten wurden. Dieses Gemisch bestand laut NMR zu 80% aus dem Halbesther **4c** und zu 20% aus **4d**.

3-(6-Carboxy-5-indanyl)-2-(5-indanylmethyl)-propansäuremethylester (4d)

C₂₄H₂₆O (378.5)

Fp. 135—138° (Benzol, PE); MS [m/e (rel. Int. %)]: 378 (11.5, M⁺), 360 (12.2, M—H₂O), 346 (3.7, M—CH₃OH), 328 (21.7, 360—CH₃OH), 318 (10.6, M—HCO₂CH₃), 301 (29.4, 318—OH), 300 (15.5, 318—H₂O), 273 (3.5, 301—CO), 272 (4.1, 300—CO), 176 (9.1), 175 (17.7), 131 (99.2).

2,2'-Spiro-(s-hydrindacen)-1,1'-dion (6a) C₂₃H₂₀O₂ (328.4)

51 g (0.14 mol) der Disäure **4b** wurden mit überschüssigem SOCl₂ 2 h erhitzt. Nach Entfernung des restlichen SOCl₂ wurde das Säurechlorid in 500 ml abs. Benzol gelöst. Zur kochenden Lösung wurden unter Rühren 91 g (0.35 mol) SnCl₄ 0.5 h lang zugetropft. Nach weiterem dreistündigem Erhitzen wurde die dunkelviolette Lösung durch Gießen auf Eis-H₂O unter Zusatz von HCl hydrolysiert. Die beiden Phasen wurden im Scheidetrichter kräftig geschüttelt. Da Emulsionsbildung eintrat, wurde das Benzol im Vakuum entfernt, so daß sich das Rohprodukt leicht filtrieren ließ. Dieses wurde nochmals mit 5*n* HCl geschüttelt und anschließend neutral gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der graue Rückstand in der Kugelrohr-Apparatur destilliert (~ 260°/0.001 mm). Das Destillat (39.5 g = 86%) wurde mit 200 ml CH₃OH ausgekocht. Aus diesem Extrakt ließen sich 2.9 g (8%) 2-(5-Indanylmethyl)-s-hydrindacen-1-on (**7**) isolieren.

H-3'	H-4'	H-5'	H-6'	H-7'	H-8' ^p	Sonstige H
2.92 ^c	—	2.86 ^d	2.08 ^e	2.86 ^d	6.95 ^c	2.54 (qu., $J = 8$ Hz; $Ar-CH_2-$), 1.10 (t, $J = 8$ Hz; $-CH_3$)
3.32 ^c	—	3.25 ^d	2.15 ^e	2.89 ^d	7.29 ^c	10.34 (s; $-CHO$)
3.02 u. 2.94 ^g	—	2.94 ^d	2.08 ^e	2.89 ^d	7.03 ^c	4.56 (s; $Ar-CH_2-$), 1.92 (s, breit, D_2O -austauschbar; $-OH$)
2.89 ^c	—	2.82 ^d	2.08 ^e	2.89 ^d	6.93 ^c	2.14 (s; $-CH_3$)

ⁱ Dublett, $J = 4$ Hz

^j AB, $J = 15$ Hz

^k Multiplett zentriert

^l AB, $J = 17$ Hz

^m AB, $J = 14$ Hz

ⁿ AB, $J = ?$

^o AB, $J = 22$ Hz

^p Für H-1 bis H-8 siehe die Bezifferung bei den entsprechenden Formeln

Der verbliebene Rückstand wurde zweimal mit je 200 ml Benzol mehrere Stunden ausgekocht, wodurch sich **6a** isomerenfrei gewinnen ließ. Ausbeute 18.4 g (40%); Fp. 300—301° (295—296°) [1].

Im 1. Benzolauszug war das Isomere **6b** stark angereichert. Durch Kristallisation aus Benzol- CH_3OH und anschließend Aceton konnte **6b** rein gewonnen werden. Fp. 225—228° (216—219°) [1].

2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)-1-on (**10a**) $C_{23}H_{22}O$ (314.4)

Hydrierte man **6a** mit 10% Pd/C (10%ig) in $CHCl_3$ in der Parr-Apparatur bei einem Druck von 4—5 atm über 6 h, so konnte neben dem Kohlenwasserstoff **8a** das Monoketon **10a** durch Schichtchromatographie isoliert werden; Fp. 173—175°.

Hydrierung von Spiro-(s-hydrindacen-2,2'-as-hydrindacen)-1,1'-dion (**6b**)

1 g Diketon **6b** (3 mmol) wurden in Dioxan 2-*PrOH* aufgeschlämmt. Nach Zusatz von 0.1 g Pd/C wurde in 3 h in der Parr-Apparatur bei einem Druck von 5 bar geschüttelt. Das isolierte Rohprodukt wurde durch präp. Schichtchromatographie getrennt.

Spiro-(s-hydrindacen-2,2'-as-hydrindacen) (**8b**) $C_{23}H_{24}$ (300.5)

Ausbeute 520 mg (58%); Fp. 116—118° (CH_3OH , Spur Benzol).

Spiro-(as-hydrindacen-2,2'-s-hydrindacen)-1-on (**10b**) $C_{23}H_{22}O$ (314.4)

Ausbeute 37 mg (4%); Fp. 167—168° (PE, Benzol).

Spiro-(as-hydrindacen-2,2'-s-hydrindacen)-1-ol (9) C₂₃H₂₄O (316.5)

Ausbeute 247 mg (26%); Fp. 118—122° (PE, Benzol); MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 316 (9.8, M⁺) und 298 (100%, M—H₂O).

Dieser Alkohol ließ sich durch Oxidation mit PCC in CH₂Cl₂ ins Keton **10b** überführen.

2-Carboxymethyl-2-(5-indanylmethyl)-s-hydrindacen-1-on (12a)

C₂₄H₂₄O₃ (360.5)

Zu 7.2 g (0.3 mol) NaH in 200 ml DMF wurden 46 g (0.2 mol) des β-Ketesters **2a** portionsweise zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung 2 h auf 70° gehalten. Anschließend ließ man 40 g (0.24 mol) 5-Chlormethylindan (**3**), verdünnt mit 40 ml DMF innerhalb 5 min zufließen, wobei sich der feste Niederschlag des Na-Salzes von **2a** bald auflöste und sich ein feiner Bodensatz an NaCl bildete. Nach 3 h bei 70° wurde mit Eisessig tropfenweise bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung versetzt. Nach Zusatz von H₂O wurde das DMF im Vakuum entfernt und der Rückstand mit CH₂Cl₂ aufgenommen. Die organische Phase wurde neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das isolierte Rohprodukt wurde im Kugelrohr fraktioniert destilliert. Überschüssiges Chlorid **3** wurde bei einem Druck von 0.5 mm und einer Luftbadtemperatur bis 120° entfernt. Anschließend wurde **12a** isoliert.

Kp_{0.001}: 170—200°; Ausbeute 64 g (89%); Fp. 111—112° (aus CH₃OH); Ausbeute 56 g (78%); MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 360 (33.4, M⁺), 329 (7.3, M—OCH₃), 301 (88.1, 329—CO), 229 (M-Indanylmethyl), 197 (100, 299—CH₃OH).

2-Carboxyethyl-2-(5-indanylmethyl)-s-hydrindacen-1-on (12b) C₂₅H₂₆O₃ (374.5)

Arbeitsmethode analog der Darstellung von **12a**; statt **2a** wurde hierfür **2b** verwendet. Kp_{0.001}: ~ 200—220° (Kugelrohr); Ausbeute 93%; 86% (nach Kristallisation aus CH₃OH/Spur Benzol); Fp. 75—77°.

2,2'-Bis(5-indanylmethyl)-s-hydrindacen-1-on (11) C₃₂H₃₂O (432.6)

Aus 50 mmol Keton **1**, 150 mmol NaH und 250 mmol Dimethylcarbonat wurde **2a** dargestellt. Es wurde aber nicht aufgearbeitet, sondern nach Abkühlen 60 mmol des Chlorids **3** gelöst in Benzol zugefügt. Nach nochmaligen 15 h Erhitzen wurde aufgearbeitet. Durch fraktionierte Kugelrohrdestillation konnten 5.4 g (47%) **2a** und 4.2 g (19%) der Verbindung **11** isoliert werden.

Kp_{0.001}: ~ 220°; Fp. 146—147° (CH₃OH/Benzol); IR (KBr-Preßling) 1702 cm⁻¹ (C=O); MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 432 (5.8, M⁺), 301 (100, M-Indanylmethyl) und 131 (76.7, Indanylmethylkation).

2-Carboxymethyl-2-(5-indanylmethyl)-s-hydrindacen (13a) C₂₄H₂₆O₂ (346.5)

30 g (0.083 mol) **12a** wurden in 200 ml Dioxan und 100 ml 2-PrOH unter Zusatz von 5 g Pd/C (10%ig) suspendiert. Nach zweitägigem Schütteln in der Parr-Apparatur bei einem Druck von 5 atm wurden abermals 5 g Pd/C zugegeben, nach weiteren 2 Tagen wiederum 2 g Katalysator. Nach 2 Tagen Reaktion wurde aufgearbeitet. Fp. 105—106° (CH₃OH/Benzol); Ausb. 25 g (87%).

2-Carboxyethyl-2-(5-indanylmethyl)-s-hydrindacen (13b) C₂₅H₂₈O₂ (360.5)

Darstellung durch katalytische Hydrierung von **12b**; vergleiche Darstellung von **13a**. Fp. 62—64°; Ausb. 90%.

2-Carboxymethyl-2-(5-indanylmethyl)-s-hydrindacen-1-ol (**14**) $C_{24}H_{26}O_3$ (362.5)

Konnte durch Chromatographie der Mutterlauge von **13 a** isoliert werden (Öl).

2-(5-Indanylmethyl)-s-hydrindacen-2-carbonsäure (**15 a**) $C_{23}H_{24}O_2$ (332.5)

36 g (0.104 mol) des Esters **13 a** wurden durch Erhitzen in 750 ml CH_3OH großteils gelöst und anschließend 9 g (0.16 mol) KOH gelöst in 100 ml CH_3OH und 20 ml H_2O zugefügt. Nach zweitägigem Kochen wurde das Lösungsmittel zur Hälfte entfernt und zur abgekühlten Lösung konz. HCl zugetropft. Das Rohprodukt wurde aus Benzol/PE umkristallisiert. Fp. 159—162°; Ausb. 29.6 g (86%).

2-(5-Indanylmethyl)-cyclopenteno-5,6-inden-1 (**16**) $C_{22}H_{22}$ (286.4)

Bei unvollständiger Hydrierung von **12 a** oder **12 b** und anschließender Verseifung wurde nach Kugelrohrdestillation des Säuregemisches neben **15 a** (dieses blieb bei Destillation beinahe unverändert) das Alken **16** isoliert.

Kp._{0.001}: ~ 130°; Fp. 94—95° (CH_3OH); MS [m/e (rel. Int.%)]: 286 (100, M^+), 131 (100, Indanylmethyl⁺).

2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)-1-on (**10 a**) $C_{23}H_{22}O$ (314.4)

33.2 g (0.1 mol) der Säure **15 a** wurden mit 50 ml $SOCl_2$ 3 h am Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen SO_2Cl_2 wurde das Säurechlorid (Fp. 121—123°) in 250 ml CS_2 aufgenommen. Portionsweise wurden 20 g (0.15 mol) $AlCl_3$ zugegeben. Nach 3 h Rühren wurde auf Eis-Salzsäure gegossen, CS_2 im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit CH_2Cl_2 extrahiert. Das Rohprodukt wurde in der Kugelrohrapparatur bis 200° bei einem Druck von 0.001 mm destilliert.

Das Destillat bestand nur aus den Isomeren **10 a** und **10 b**. Ausbeute 28.6 g (91%).

Das reine Isomere **10 a** ließ sich durch dreimaliges Kristallisieren aus Benzol/PE in einer Ausbeute von 14.5 g (46.2%) aus dem Gemisch gewinnen.

Fp. 174—176°; MS [m/e (rel. Int.%)]: 314 (100, M^+), 299 (24.8), 297 (29.4).

Aus den angefallenen Mutterlauen wurde durch Mitteldruck-Chromatographie neben weiterem **10 a** das Isomere **10 b** isoliert.

Fp. 167—170° (CH_3OH); MS [m/e (rel. Int.%)]: 314 (100, M^+), 299 (40.1), 297 (41.1).

4'-Acetyl-2,2'-spirobi-(s-hydrindacen)-1-on (**17**) $C_{25}H_{24}O_2$ (356.5)

Zu einer Lösung von 26.2 g (196 mmol) $AlCl_3$ und 17.3 g (220.5 mmol) CH_3COCl in 200 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 15.4 g (49 mmol) des symmetrischen Ketons **10 a** über 2 h zugetropft. Nach weiteren 3 h wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das zu 100% angefallene Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Kp. 210° bei 0.001 mm) gereinigt. Ausb. 16.7 g (95.7%); Fp. 110—112° (CH_3OH); Ausb. 15.6 g (89.4%).

2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)-1'-on-4-carbonsäure (**18**) $C_{24}H_{22}O_3$ (358.5)

5.5 g (50 mmol) frisch substituiertes SeO_2 wurde in 160 ml Dioxan unter Zusatz von 1.5 ml H_2O 15 min bei 60° gerührt. Anschließend wurden 15.4 g (43 mmol) des Ketons **17** zugegeben und 4 h am Rückfluß erhitzt. Nach neuerlichem Zufügen von 1.1 g (10 mmol) SeO_2 wurde weitere 15 h erhitzt. Die heiße Lösung wurde vom ausgefallenen Se abfiltriert und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit H_2O neutral gewaschen. Nach Entfernen des

Lösungsmittels wurde das Glyoxal in 250 ml CH_3OH gelöst und 70 ml 30% H_2O_2 zugefügt. Nach 1 h Rühren wurden 100 ml NaOH tropfenweise zugegeben und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 4 h am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde durch Filtration von Verunreinigungen befreit und mit HCl angesäuert.

Ausb. 13.7 g (89%); Fp. 268—270° (Zers.); MS [m/e (rel. Int.%)]: 358 (70.4, M^+), 340 (100, $M-\text{H}_2\text{O}$), 312 (34, $M-\text{HCOOH}$).

Methylester von 18 = 19 $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (372.5)

Wurde aus **18** durch Behandeln mit CH_2N_2 dargestellt.

Kp_{0.001}: ~200° (Kugelrohr); Fp. 130—131° (CH_3OH); MS [m/e (rel. Int.%)]: 372 (18.7, M^+), 340 (100, $M-\text{CH}_3\text{OH}$), 312 (32.4, $M-\text{HCO}_2\text{CH}_3$).

4-Carboxymethyl-2,2'-spirobi-(s-hydrindacen) (20) $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (358.5)

Der Ketoester **19** wurde in Dioxan/2-*PrOH* gelöst, mit 15 Gew.% Pd/C [10%ig] versetzt und bei 4—5 atm über Nacht in der *Parr*-Apparatur hydriert. **20** konnte auch aus der Carbonsäure **25** durch Behandeln mit CH_2N_2 dargestellt werden.

Fp. 165—167° (CH_3OH); Kp_{0.001}: ~200° (Kugelrohr); MS [m/e (rel. Int.%)]: 358 (52.4, M^+), 326 (20.5, $M-\text{CH}_3\text{OH}$), 298 (6.7, 326—CO).

4'-Acetyl, 4-carboxymethyl-2,2'-spirobi-(s-hydrindacen) (21) $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (400.5)

Zum *Friedel-Crafts*-Katalysator, hergestellt aus 4.7 g (60 mmol) CH_3COCl und 6.68 g (50 mmol) AlCl_3 in 200 ml CH_2Cl_2 , wurden 7.16 g (20 mmol) des Esters **20** in 50 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 5 h Rühren wurde die grüne Lösung aufgearbeitet.

Kp_{0.001}: 220—240° (Kugelrohr); Ausb. 7.7 g (96%); Fp. 128—130° (CH_3OH /Spur Benzol); Ausb. 6.9 g (86%); MS [m/e (rel. Int.%)]: 400 (28.3, M^+), 368 (100, $M-\text{CH}_3\text{OH}$), 340 (34.9, 368—CO).

4'-Acetyl-2,2'-spirobi-(s-hydrindacen)-4-carbonsäure (22) $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (386.5)

Die Verbindung **21** wurde in konz. H_2SO_4 unter Rühren gelöst und nach 1 h auf Eis-Wasser gegossen. Nach Waschen und Trocknen des Niederschlags wurde aus Benzol/*PE* umkristallisiert.

Ausb. 90%; Fp. 228—232° (Zers.); MS [m/e (rel. Int.%)]: 386 (1.9, M^+), 368 (4.1, $M-\text{H}_2\text{O}$), 340 (2.0, 368—CO).

4-Acetyl-2,2'-spiro-(s-hydrindacen) (23) $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}$ (342.5)

Zu 15 g (50 mmol) des Kohlenwasserstoffs **8 a**, gelöst in 350 ml CH_2Cl_2 , wurde über 7 h eine Lösung von 7 g (52.5 mmol) AlCl_3 und 4.9 g (62.5 mmol) CH_3COCl in 250 ml CH_2Cl_2 eingetragen. Nach Rühren über Nacht wurde mit Eis/ HCl hydrolysiert. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt (17.2 g) durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum (0.001 mm) fraktioniert.

Fraktion 1: Kp. bis 160°; Ausb. 2.05 g; Zusammensetzung: 64% **8 a** und 36% **23**.

Fraktion 2: Kp. bis 180°; Ausb. 11.8 g; durch Kristallisation aus CH_3OH /Benzol wurden 10 g (58.5%) der Verbindung **23** isoliert: Fp. 142—145°; MS [m/e (rel. Int.%)]: 342 (67.1, M^+), 327 (4.9, $M-\text{CH}_3$), 300 (11, $M-\text{O}=\text{C}=\text{CH}_2$).

Fraktion 3: Kp. bis 220°; vorwiegend Verbindung **28**.

4-(2-hydroxy-2-methoxy-1-oxoethyl)-spirobi-(s-hydrindacen) (**24**)
 $C_{26}H_{28}O_3$ (388)

17.1 g (50 mmol) der Verbindung **23** wurden mit SeO_2 analog der Darstellung von **18** oxidiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit 300 ml CH_3OH aufgeköcht. Der zähe Rückstand wurde allmählich kristallin. Ein Teil davon wurde zur Analyse abfiltriert und erwies sich als Substanz **24**.

Fp. 114—117° ($CH_3OH/Benzol$); MS [m/e (rel. Int. %)]: 388 (0.62, M^+), 370 (1.9, $M-H_2O$), 356 (9.4, $M-CH_3OH$), 327 [100, Acyliumion von 2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)].

2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)-4-carbonsäure (**25**) $C_{24}H_{24}O_2$ (344.5)

Die Hauptmenge der SeO_2 -Oxidation wurde analog Darstellung von **18** zur Säure **25** aufgearbeitet. Fp. 256—260° (Zers.) (CH_3OH); Ausb. 15.3 g (89%).

4-Carboxymethyl-4'-formyl-2,2'-spirobi-(s-hydrindacen) (**26**) $C_{26}H_{26}O_3$ (386.5)

716 mg (2 mmol) des Esters **20** wurden in CH_2Cl_2 mit 3.4 mmol Dichlormethylmethylether und 9 mmol $TiCl_4$ umgesetzt (siehe Darstellungsmethode in Lit. [2e]).

Das Rohprodukt 720 mg (93%) wurde durch Chromatographie auf präparativen Platten (Laufmittel Benzol) gereinigt. Fp. 139—141°.

4-Carboxymethyl, 4'-Methyl-2,2'-spirobi-(s-hydrindacen) (**27**) $C_{26}H_{28}O_2$ (372.5)

27 wurde aus dem Aldehyd **26** durch katalytische Hydrierung mit 10 Gew.% Pd/C [10%ig] in Dioxan bei einem Druck von 4—5 atm dargestellt. Nach 12 h Reaktionszeit wurde vom Katalysator abfiltriert und das Produkt aus CH_3OH umkristallisiert. Fp. 127—130°.

4,4'-Diacetyl-2,2'-spirobi-[s-hydrindacen] (**28**) $C_{27}H_{28}O_2$ (384.5)

Zu einer gerührten Lösung von 26.7 g (0.2 mol) $AlCl_3$ und 23.6 g (0.3 mol) CH_3COCl in 300 ml CH_2Cl_2 wurden 15 g (0.05 mol) des Kohlenwasserstoffs **8a**, gelöst in 350 ml CH_2Cl_2 , über 2 h zugetropft. Nach 5 h konnte (DC-Vergleich) die olivgrüne Lösung aufgearbeitet werden.

Kp_{0,001}: 200—220° (Kugelrohr); Ausb. 18.6 g (97%); Fp. 160—163° (CH_3OH).

2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)-4,4'-dicarbonsäuredimethylester (**30**)
 $C_{27}H_{28}O_4$ (416.5)

Der Haloformabbau der Diacetylverbindung **28** ließ sich im Gegensatz zur Oxidation der Monoacetylverbindung **23** problemlos durchführen. Als Reagens wurde die doppelte erforderliche Menge NaOBr verwendet.

Der Abbau zur Säure **29** wurde auch mit SeO_2 erzielt (siehe Darstellung von **25**), wobei allerdings kein mit Substanz **24** vergleichbares Glyoxalderivat isoliert werden konnte.

Die bei beiden Reaktionen angefallene Säure (Fp. > 300°) **29** wurde durch Behandeln mit CH_2N_2 in den Dicarbonsäuredimethylester **30** überführt.

Kp_{0,001}: ~ 250° (Kugelrohr); Fp. 148—150° (CH_3OH); MS [m/e (rel. Int. %)]: 416 (8.4, M^+), 384 (100, $M-CH_3OH$), 356 (28.8, 384—CO), 324 (9.5, 356— CH_3OH), 296 (3.6, 324—CO).

Ausbeute für **30** auf **28** als Ausgangsmaterial bezogen für Haloformreaktion: 75%; für Selenioxidoxidation: 81%.

4,4'-Di-(1-hydroxyethyl)-2,2'-spirobi-(s-hydrindacen) (**31**) $C_{27}H_{32}O_2$ (388.6)

Das Diketon **28** wurde mit überschüssigem $LiAlH_4$ in *THF* über Nacht erhitzt. Nach Hydrolyse mit H_2O wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit CH_2Cl_2 aufgenommen und der Hydroxydniederschlag mit gesättigter NH_4Cl -Lösung und etwas 10%iger H_2SO_4 in Lösung gebracht. Die organische Phase wurde mit wäßriger $NaOH$, gesättigter $NaCl$ -Lösung und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

Ausb. 98%; Fp. 175—180° (*PE*/Benzol); MS [*m/e* (rel. Int.%): 388 (32.5, M^+), 370 (100, $M-H_2O$), 352 (35.5, $M-2H_2O$).

4,4'-Divinyl-2,2'-spirobi-(s-hydrindacen) (**32**) $C_{27}H_{28}$ (352.5)

Diese Verbindung wurde dargestellt durch Erhitzen von **31** in Benzol unter Zusatz einer kleinen Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider. Nach 3 h wurde abgekühlt, mit Ether verdünnt und zweimal mit H_2O gewaschen. Nach Trocknung über Na_2SO_4 wurde vom Lösungsmittel entfernt. Der braune Rückstand wurde zwecks Reinigung mit Ether digeriert. Ausb. 80%; Fp. 175—180°.

4,4'-Diethyl-2,2'-spirobi-(s-hydrindacen) (**33**) $C_{27}H_{32}$ (356.6)

Der Kohlenwasserstoff **33** wurde aus der Diacetylverbindung **28** durch die übliche katalytische Hydrierung mit Pd/C in Dioxan-2-*PrOH*-Gemisch dargestellt. Zeitbedarf: 18 h; Ausb. quant.; Fp. 132—135° (CH_3OH).

2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)-4,4'-dicarbaldehyd (**34**) $C_{25}H_{24}O_2$ (356.5)

1 g (3.3 mmol) des linearen Kohlenwasserstoffs **8a** wurden in der üblichen Weise (siehe Darstellung von **26**) durch Umsetzung mit 1.3 g (11.3 mmol) Dichlormethylmethylether und 3.3 ml (30 mmol) $TiCl_4$ formyliert. $Kp_{-0.001}$: ~ 220° (Kugelrohr); Ausb. 0.97 g (82.6%); Fp. 174—176° (*PE*/Benzol).

4,4'-Dihydroxymethyl-2,2'-spirobi-(s-hydrindacen) (**35**) $C_{25}H_{28}O_2$ (360.5)

Verbindung **35** konnte durch Reduktion von **34** mit überschüssigem $LiAlH_4$ in kochendem *THF* über Nacht erhalten werden. Ausb. 95%; Fp. 182—184°.

4,4'-Dimethyl-2,2'-spirobi-(s-hydrindacen) (**36**) $C_{25}H_{28}$ (328.5)

Verbindung **36** ließ sich in der üblichen Weise durch katalytische Hydrierung von **34** mit Pd/C darstellen (siehe Darstellung von **33**). Ausb. quant.; Fp. 143—146° (Benzol/*PE*).

Literatur

- [1] 14. Mitt.: Neudeck H (1987) Monatsh Chem 118: 627
- [2] a) Neudeck H, Schlögl K, Tschepalak H (1985) Monatsh Chem 116: 789; b) Neudeck H, Schlögl K, Tschepalak H (1984) Monatsh Chem 115: 661; c) Neudeck H, Schlögl K (1981) Monatsh Chem 112: 801; d) Neudeck H, Richter B, Schlögl K (1979) Monatsh Chem 110: 931; e) Neudeck H, Schlögl K (1979) Monatsh Chem 110: 541; f) Neudeck H, Schlögl K (1977) Chem Ber 110: 2624
- [3] Haslinger E, Neudeck H, Robien W (1981) Monatsh Chem 112: 405
- [4] Hofer O, Neudeck H (1987) Monatsh Chem 118: 1163