

Aromatische Spirane, 16. Mitt. [1]: Darstellung von mono- und dianellierten 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dionen

Horst K. Neudeck

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

Aromatic Spiranes, XVI [1]: Syntheses of Mono- and Dianellated 2,2'-Spirobiindane-1,1'-diones

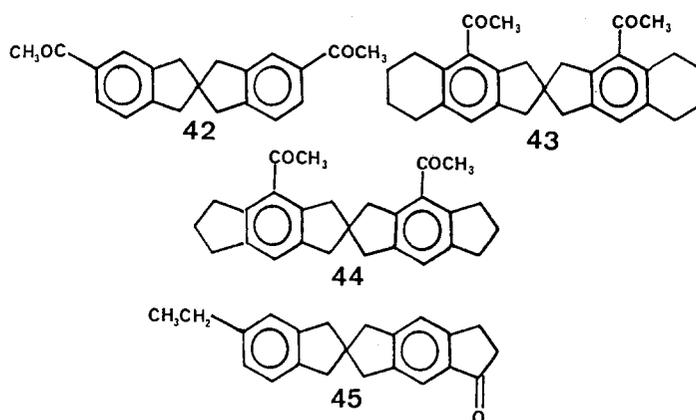
Summary. The spiroketones **19**, **21**, **24**, **27**, and **31** were prepared by cyclisation of the dicarboxylic acids and their acid chlorides, resp., (**18**, **20**, **22**, **23**, **25**, **26**, **28**, and **30**) with polyphosphoric acid (*PPA*) or SnCl_4 . The latter compounds were synthesized by alkylation of the appropriate β -keto esters **10**, **11**, **12**, and **13** with the "benzyl chlorides" **14**, **15**, **16**, and subsequent retro-Claisen-reaction. The spiro compounds **21 a** and **39** were obtained by *PPA*-cyclisation of the keto acids **35** and **38**, which in turn were prepared by aldol-reaction of the ketones *s*-hydrindacene-1-one and **9 a** with phthalaldehydic acid to the olefinic keto acids **33** and **36** followed by catalytic hydrogenation.

Keywords. Indane-1-one; *s*-Hydrindacene-1-one; Tetrahydrobenzoindane-1-one; β -Keto esters; Phthalaldehydic acid; Spiro cyclisation; 2,2'-Spirobiindane-1,1'-diones; ^1H -nmr spectra; Mass spectra.

Einleitung

Als besonders geeignete Modelle zur experimentellen Überprüfung eines Näherungsansatzes für Chiralitätsfunktionen haben sich optisch aktive 2,2'-Spirobiindanderivate erwiesen [2]. Hierbei wurde die „qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion“ auf den „verkürzten Polynomansatz“ [siehe Lit. 2 e] reduziert; die χ^5 -Komponente also vernachlässigt. Dieser Term, der ja die typischen Merkmale der optischen Drehung von Verbindungen mit einem regulären tetraedrischen Molekülgerüst trägt, müßte demnach stärker in Erscheinung treten, wenn die Substituenten näher zum Chiralitätszentrum, also von Position 5 zu 4 wandern. Dies konnte an Sechsring-anellierten 4,4'-disubstituierten Spirobiindanen [2 b] und besonders an den homologen Fünfringderivaten [3] bestätigt werden. Eine Ausnahme bildet allerdings die Formyl- und insbesondere die Acetylgruppe, die aus der Ringebene um ca. 30° herausgedreht ist, wie ^{13}C [4]- und LIS[5]-Messungen für die Acetylgruppe zeigten.

Durch diese nichtcoplanare Einstellung zur Ringebene verringert sich der Parameterwert λ im Vergleich zum 5,5'-disubstituierten Spirobiindan **42** [2 g] (mit frei drehbarer Acetylgruppe) von 9.52 auf 7.09 für das Sechsringderivat **43** [2 b] und für das Fünfringanaloge **44** auf 8.99 [3]. Dieser doch stark erhöhte Wert dürfte auf den geringeren konformativen Einfluß des sterisch weniger anspruchsvollen Fünfrings zurückzuführen sein. Zwingt man die Carbonylgruppe durch Cyclisierung zum Cyclopentenonderivat **45** in eine annähernd coplanare Lage zum aromatischen



Ring, so läßt sich für diese Gruppierung ein λ von 8.26 ermitteln. Betrachtet man diese Verbindung als „Methyl-acetyl-derivat“, so ergibt sich für die Acetylgruppe ein λ -Wert von 11.64 [2 d].

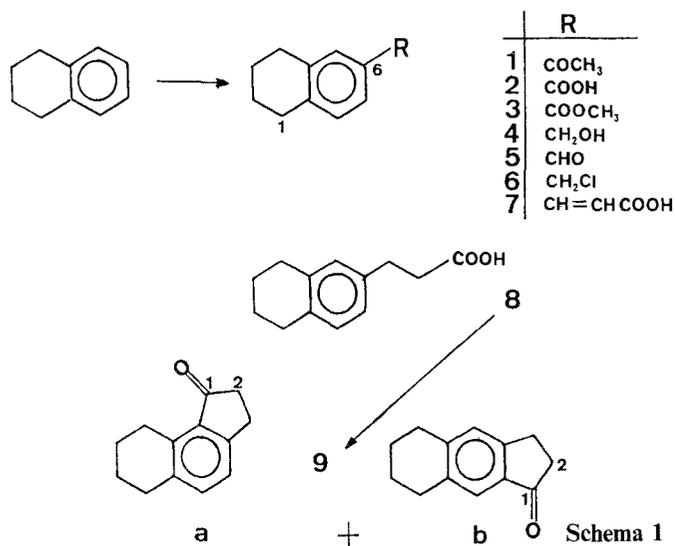
Es lag nun nahe, die Carbonylgruppe noch näher an das chirale Zentrum, also in Position 2, zu bringen, wobei eine weitere Erhöhung des λ -Wertes erwartet werden konnte. Das einfachste Derivat: 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion (**19**) konnte durch Chromatographie an Triacetylcellulose in seine Enantiomere* getrennt werden. Aus dem molaren Drehwert wurde der λ -Wert des Cyclopentenonanteils zu 20.55 errechnet. Um einen allfälligen Einfluß von Alkylgruppen am Aromaten zu beobachten, wurde dieser Grundkörper mono- und bisanelliert, in der Hoffnung, auch diese Derivate chromatographisch trennen zu können (siehe eine folgende Mitt. [6]). In der vorliegenden Arbeit soll vorerst über die Synthese der racemischen Grundkörper berichtet werden.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung der Synthese 12 a und 12 b und 16 (Schema 1)

Tetralin wurde mit $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ nach Friedel-Crafts mit 92% zur Acetylverbindung **1** umgesetzt. Nachfolgender Haloformabbau führte zur Carbonsäure **2** (80%), welche mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ mit 87% verestert wurde. Durch Reduktion des Esters **3** mit LiAlH_4 wurde der Alkohol **4** zu 91% erhalten, aus dem sich durch Umsetzung mit SOCl_2 das Chlorid **6** (79%) bzw. durch Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) der Carbaldehyd **5** (79%) darstellen ließ. Aus letzterem wurde nach Knoevenagel-Doebner die Propensäure **7** mit 86% synthetisiert, welche quantitativ zur 3-(6-Tetralyl)-propansäure **8** hydriert wurde. Cyclisierung mit Polyphosphorsäure (PPS) lieferte das „Indanon“-Gemisch **9** mit 96%, in welchem das unsymmetrische Keton **9a** zu 62% und **9b** zu 38% enthalten war, vergleichbar mit den Befunden von Patwardhan [7]. Laut Lit. [8] bildet sich das Isomergemisch **9** durch Behandeln des Säurechlorids von **8** mit SnCl_4 mit 82% in der Zusammensetzung **9a**:**9b** = 75:25. Beide Ketone wurden mit Dimethylcarbonat und Natriumhydrid in sehr guten Ausbeuten (97%) zu den β -Ketoestern **12a** und **12b** umgesetzt, deren Enolgehalt stark von den Kristallisationsbedingungen abhing.

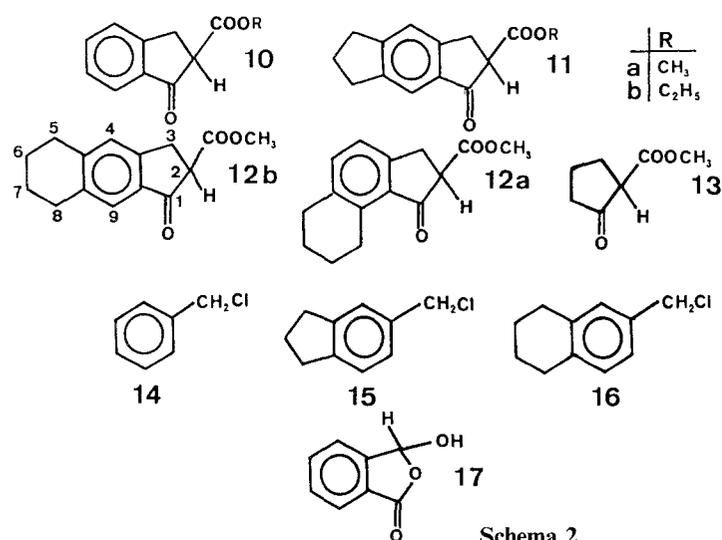
* Für die Enantiomertrennung danke ich Herrn Dr. A. Werner herzlich



Synthese der „Spirobiindandione“

In der vorangegangenen 15. Mitteilung dieser Reihe wurde über die Synthese von 2,2'-Spirobi-(s-hydrindacen)-1,1'-dion berichtet: Der für die Darstellung dieser Verbindung verwendete Syntheseweg ließ sich auch zur Synthese anderer ringanellierter Spirobiindandione erfolgreich verwenden. Dabei wurde von den entsprechend substituierten β -Ketoestern des Indans ausgegangen, die mittels Natriumethylat mit den analogen „Benzylchloriden“ alkyliert wurden. Durch nachfolgende Retro-Claisen-Reaktion wurden die jeweiligen Diester erhalten, deren Säure mit PPS bzw. nach Umwandlung ins Säurechlorid mit SnCl₄ zu den Dionen cyclisiert wurden.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung monoanellierter Spirobiindandione bestand in der Aldolkondensation zwischen „Indanonon“ und Phthalaldehydsäure

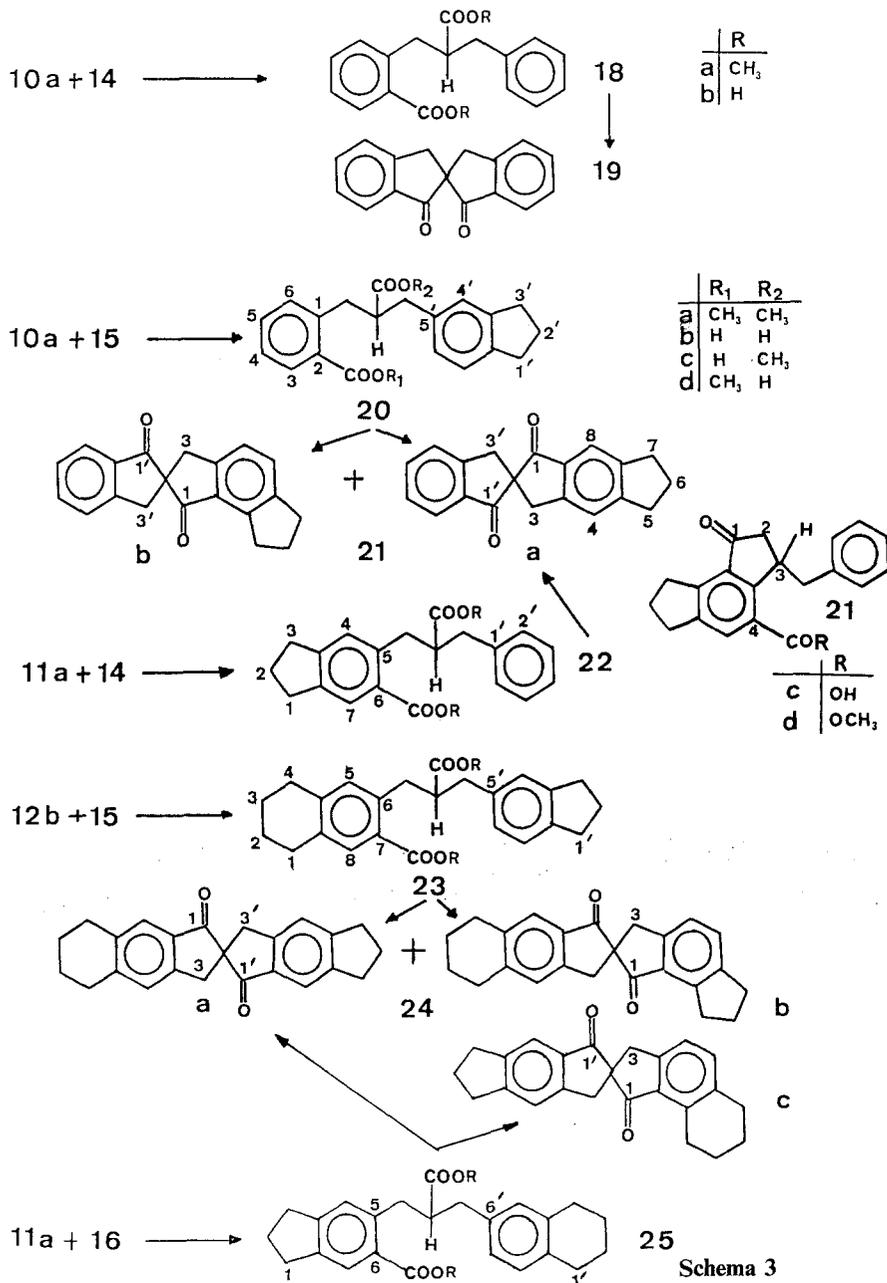


zu den α,β -ungesättigten Ketosäuren. Nach erfolgter Hydrierung der olefinischen Doppelbindung konnte die Cyclisierung mit *PPS* durchgeführt werden.

Im allgemeinen wurde dem ersten Verfahren der Vorzug gegeben, da letztere Darstellungsmethode sich wegen der schlechten Löslichkeit der Reaktanten in Ethanol nur auf den mmol-Maßstab anwenden ließ.

2,2-Spirobiindan-1,1'-dion **19** (Schema 3)

Durch Erhitzen von 2-Carboxymethyl-indan-1-on **10 a** [12] mit Natriummethylat in Methanol und nachfolgendem Umsatz mit Benzylchlorid **14** wurde der Diester



18 a mit 82% erhalten. Nach erfolgter Verseifung wurde allerdings neben der Disäure **18 b** (90%) noch 4% 2-Benzylindan-1-on nachgewiesen; d. h. die Retro-Claisen-Reaktion zur Darstellung von **18 a** war nicht quantitativ verlaufen. Die Disäure **18 b** wurde mit *PPS* zum Spirobiindandion **19** mit 90% Ausb. cyclisiert.

Spiro-(s-hydrindacen-2,2'-indan)-1,1'-dion 21 a (Schema 3)

Isomerenfrei ließ sich diese Verbindung aus den Bausteinen **11 a** [1] und **14** darstellen. Der zu 84% erhaltene Diester **22 a** wurde zur Dicarbonsäure **22 b** (93%) verseift. Cyclisierung mit *PPS* lieferte das Diketon **21 a** mit 39%, wobei 57% der Verbindung **22 b** rückgewonnen werden konnten.

Demnach dürfte sich bei längerer Reaktionszeit die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zugunsten der gewünschten Substanz **21 a** verschieben. Experimentell ließ sich dies allerdings nicht bestätigen. Nach 2 Tagen (bei gleicher Temperatur) wurden nur 25% an **21 a** erhalten. Auch die rückgewonnene Säure belief sich nur zu 12%. 2stündige Reaktion bei 130° erbrachte eine Ausbeute von 32%, wobei 53% des Ausgangsmaterials **22 b** isoliert wurden. Erst 2stündiges Erhitzen auf 150° steigerte die Ausbeute auf 65%. Hierbei konnte keine Disäure mehr nachgewiesen werden. Bei 3stündiger Reaktion bei 140° wurden lediglich 42% der Spiroverbindung **21 a** erhalten. Aus dem NaOH-Auszug ließ sich als einziges Produkt die nicht erwartete halbcyclisierte Säure **21 c** zu 1.6% isolieren. Diese Säure wurde neben der Ausgangssäure **22 b** (ca. 1:1-Gemisch zu 7.4%) bei 20stündigem Erhitzen auf 100° gefunden; die Ausbeute an vollständig cyclisiertem Produkt **21 a** belief sich zu 61%. Der Ringschluß des Säurechlorids von **22 b** mit SnCl₄ zu **21 a** erbrachte zwar mit 45% höhere Ausbeuten; es konnte aber kein Ausgangsmaterial mehr isoliert werden.

21 a konnte auch durch Aldolkondensation von *s*-Hydrindacen-1-on [2 a] mit Phthalaldehydsäure **17** synthetisiert werden. Die mit 90% erhaltene ungesättigte Ketosäure **33 a** (Charakterisierung als Methylester **33 b**) cyclisierte beim Destillieren quant. zum Lakton **34**. **33 a** wurde durch kurzes Hydrieren unter Pd/C-Katalyse mit 94% in die Ketosäure **35 a** umgewandelt. Aber auch längere Reaktionszeit (12 h) bei erhöhtem Druck (4–5 bar) ließ keine nennenswerte Reduktion der CO-Gruppe zu (OH) bzw. (CH₂) erkennen. Durch *PPS* wurde der Ringschluß zum Diketon **21 a** mit 73% erreicht (siehe Schema 5).

Das unsymmetrische Diketon **21 b** konnte neben **21 a** aus **10 a** und **15** [2a] über den Diester **20 a** (95% Ausbeute) dargestellt werden. Dieser wurde mit KOH in CH₃OH und H₂O mit 90% Ausb. zu **20 b** verseift, während ohne Wasserzusatz neben der Disäure **20 b** (35%) 57% des Halbestergemisches **20 c** und **20 d** im Verhältnis 66 : 34 erhalten wurde. Nach Reaktion der Disäure **20 b** mit *PPS* entstand das Isomerengemisch **21** mit 74%, aus dem sich durch zweimaliges Kristallisieren das lineare Diketon **21 a** mit einer Gesamtausbeute von 48% isolieren ließ. Aus den Mutterlaugen konnte **21 b** durch Chromatographie gewonnen werden.

Fünf-, sechsringanellierte 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dione 24 (Schema 3)

Aus **12 b** und **15** wurde der Diester **23 a** zu 96% dargestellt, dessen Säure **23 b** (92%) mit *PPS* bzw. über ihr Säurechlorid mit SnCl₄ zu **24** mit einer Ausbeute von 56% resp. 81% cyclisiert wurde. Im letzteren Fall belief sich das Isomerenverhältnis **24 a** : **24 b** wie 84 : 16.

Das alternative Diketon **24 c** ließ sich aus dem Ketoester **11 a** und dem „Benzylchlorid“ **16** synthetisieren. Das nach erfolgter Alkylierungs- und Retro-

Claisen-Reaktion mit 82% erhaltene Produkt **25 a** wurde durch 2tägiges Erhitzen in methanolischer KOH in die Disäure **25 b** umgewandelt (Ausb. 81%).

Durch Behandeln dieser mit PPS bzw. deren Säurechlorid mit SnCl₄ wurde das Isomerengemisch **24 a** und **24 c** zu 77% resp. 83% erhalten. Das Isomerenverhältnis **24 a** : **24 c** belief sich im ersten Fall zu 44 : 56, bei letzterer Reaktion zu 33 : 67.

Sechsringanellierte 2,2-Spirobiindan-1,1'-dione 27 und 39 (Schema 4 und 5)

Spiro-[6,7,8,9-tetrahydrobenzo[e]indan-2,2'-indan]-1,1'-dion **39** konnte aus dem unsymmetrischen Keton **9 a** und Phthalaldehydsäure **17** dargestellt werden. Das zu 63% erhaltene Produkt **36 a** (Charakterisierung als Methylester **36 b** und als Lakton **37**) ließ sich durch katalytische Hydrierung nahezu quant. in die Ketosäure **38 a** (Methylester **38 b**) überführen. Eine weitergehende Reduktion der Carbonylgruppe zu (OH) bzw. (CH₂) war nicht zu befürchten, da selbst ein Vierfaches an Katalysatormenge und Zeitbedarf diese unverändert ließ. Der Ringschluß zu **39** wurde wieder mit PPS durchgeführt (Ausb. 76%). Schon beim Destillieren der Säure **38 a** ließ sich eine Cyclisierung zum Dion **39** mit ca. 30% feststellen. Aus diesem sollte sich aufgrund sterischer Hinderung das Monoketon **40** durch katalytische Hydrierung mit Pd/C gut darstellen lassen. Bei kurzer Reaktionszeit konnte dieses auch zu 80% isoliert werden. Weitergehende Reduktion zum Kohlenwasserstoff **41** bedurfte zweitägiger Reaktion (siehe Schema 5).

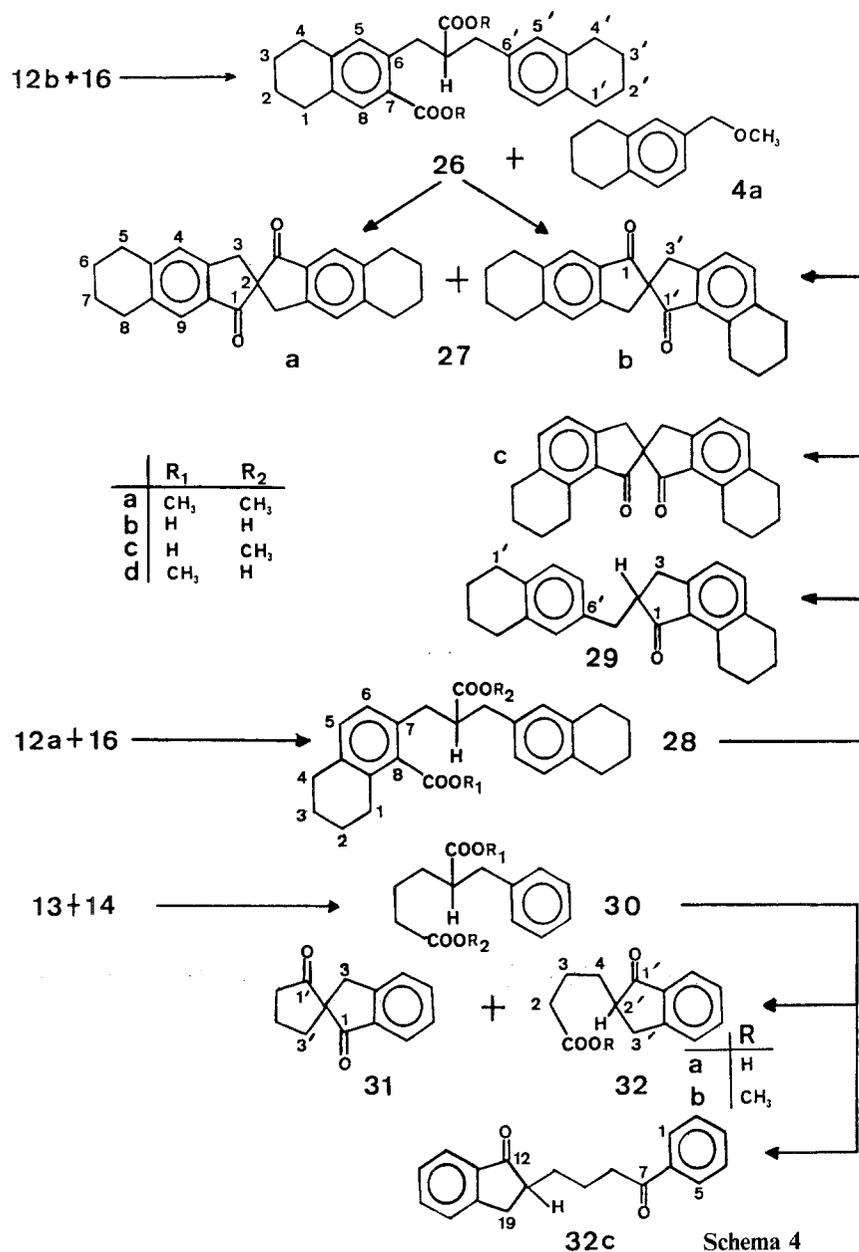
Die bisanellierten Verbindungen **27** wurden aus den Synthone **12 b** und **16** dargestellt. Neben dem zu 92% angefallenen Diester **26 a** wurde noch der Methylether **4 a** isoliert, der aus überschüssigem 6-Chlormethyltetralin **16** durch S_N-Reaktion mit Natriummethylat entstanden war (Ausb. 81%, auf Überschuß an **16** bezogen). Zwaitägiges Verseifen von **26 a** mit methanolischer KOH führte zur Disäure **26 b** (88%), welche nach Überführung ins Säurechlorid beim Behandeln mit SnCl₄ zum Isomerengemisch **27** cyclisierte (Ausb. 88%). Durch Mitteldruckchromatographie wurde dieses zu 30% in **27 a** und zu 70% in **27 b** aufgetrennt.

Setzte man dagegen den unsymmetrischen Ketoester **12 a** mit **16** unter den gleichen Bedingungen wie oben um, so dürfte das zu 93% angefallene Reaktionsprodukt **28 a** noch einen beträchtlichen Anteil der 2-Carboxymethylverbindung von **29** enthalten. Denn nach 7tägigem Erhitzen mit methanolischer KOH wurden 24% der Verbindung **29** isoliert, die vermutlich aus dem β-Ketosäureanion durch Decarboxylierung entstanden sein dürfte.

Trotz dieser langen Reaktionszeit war der Diester **28 a** nicht vollständig verseift; im Reaktionsgemisch waren neben **29** nur 34% der Disäure **28 b**, dagegen 42% des halbverseiften Produkts **28 d** enthalten. Die Cyclisierung von **28 b** zum Isomerengemisch **27 b** und **27 c** wurde mit PPS (71%) bzw. SnCl₄ (81%) durchgeführt. Das Isomerenverhältnis wurde chromatographisch bestimmt und zeigte im ersten Fall eine Zusammensetzung **27 b** : **27 c** von 45 : 55, bei letzterer Methode von 29 : 71. Selbst der Halbesther **28 d** konnte übers Säurechlorid mit SnCl₄ mit 82% cyclisiert werden, wobei im Reaktionsgemisch das Isomerenverhältnis **27 b** : **27 c** wiederum 30 : 70 betrug.

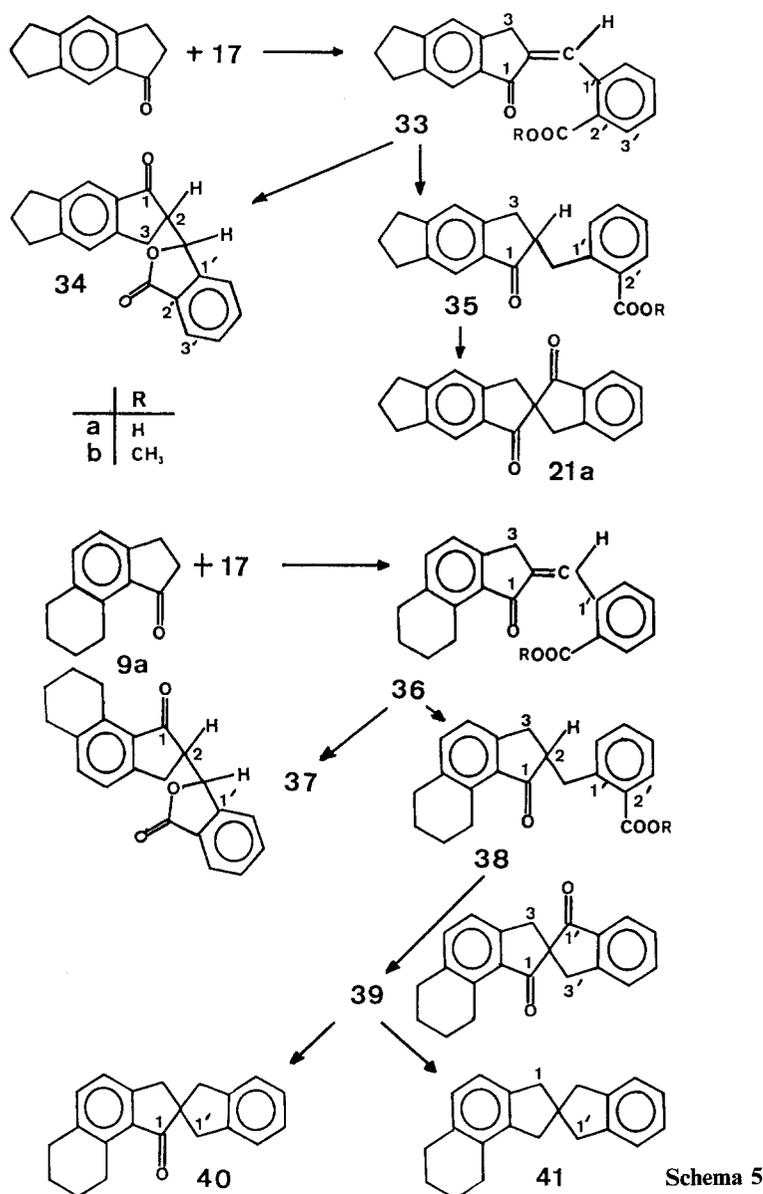
Spiro-[indan-2,2'-cyclopentan]-1,1'-dion 31

Die Verbindung **31** sollte nach den beschriebenen Synthesemethoden relativ leicht darstellbar sein. Es zeigte sich aber, daß die Ausbeuten um einiges bis beträchtliches



niedriger waren als bei vergleichbaren Reaktionen. So lieferte die Kupplung zwischen 2-Carboxymethyl-cyclopentan-1-on **13** und Benzylchlorid **14** nur 65% an Diester **30 a**, dessen Verseifung zu **30 b** sich fast quantitativ gestaltete. Selbst bei verkürzter Reaktionszeit (6 h) waren 78% vollständig verseift. Daneben wurden 9% des Ausgangsesters **30 a** und zu 9% ein Halbestergemisch (**30 c**:**30 d** = 83:17) nachgewiesen.

Die Cyclisierung von **30 b** mit *PPS* führte zu einem sehr beträchtlichen Ausbeuteverlust. Die gewünschte cyclische Verbindung **31** entstand nur zu wenigen Prozenten neben sehr viel polymerem Material, das vermutlich durch Aldolreaktion entstanden sein dürfte.



12h Reaktion in PPS bei 80° ergaben 17%, 3h 12% der Verbindung **31**, während 20minütiges Erwärmen auf 130° nur 6% an **31** lieferte, sich aber noch 23% des halbcyclisierten Produkts **32 a** isolieren ließen. Versuchter Ringschluß durch konz. H₂SO₄ führte zu keinem Ergebnis. Lediglich 17% der halbcyclisierten Säure **32 a** konnten isoliert werden. Die Hauptmenge dürfte aus wasserlöslichen sulfonierten Produkten bestehen.

Ringschluß des Säurechlorids von **30 b** mit SnCl₄ in Benzol bei Raumtemperatur lieferte nach Aufarbeitung lediglich das Ausgangsmaterial zu 76%, beim Kochen an Rückfluß zumindest 10% an **31**.

Beim Behandeln des Säurechlorids gelöst in CS₂, mit AlCl₃ wurde kein cyclisiertes Produkt **31**, sondern nur die halbcyclisierte Säure **32 a** zu 51% erhalten. Bei Verwendung von CH₂Cl₂ als Lösungsmittel erhöhte sich die Ausbeute an **32 a** auf 71%, wogegen die Ausbeute an **32 a** bei Zugabe

des Säurechlorids von **30 b**, gelöst in CH_2Cl_2 zu AlCl_3 in CH_2Cl_2 auf 62% sank. Beim portionsweisen Zufügen von AlCl_3 zum Säurechlorid in Benzol wurde lediglich das cyclisierte Produkt **32 c** mit 90% nach Destillation, mit 82% nach Kristallisation erhalten.

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). Massenspektren: Varian MAT-CH 7. Säulenchromatographie: Bei 2.4 bar (30 ml/min) an Kieselgel 60 (Merck) bzw. Merck-liquoprep.; Korngröße 40–63 bzw. 20–40 μm . Präp. Schichtchromatographie: Kieselgel HF_{254} (Merck), 0.75 mm. Dünnschichtchromatographie: DC-Karten Kieselgel 60F-254 (Merck). Die Massenspektren der Dicarbonsäuren und ihrer Methylester sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die ^1H -NMR-Spektren sind in den Tabellen 2 und 3 enthalten.

6-Acetyltetralin (1) $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174.2)

Zum Komplex von 1.2 mol $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ und 2.2 mol AlCl_3 in CH_2Cl_2 wurde 1 mol Tetralin zugetropft. Nach Reaktion über Nacht wurde in üblicher Weise aufgearbeitet. Kp_{10} : 151–153° (Kp_{12} : 160°) [7]; Ausb.: 160.5 g (92%); n_{D}^{18} : 1.5612.

6-Tetralincarbonsäure (2) $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (176.2)

Der Haloformabbau von **1** wurde mit 3.1 mol NaOBr durch 3stündiges Rühren bei 0° und 2.5 h Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt. $\text{Kp}_{0.001}$: 140° (Kugelrohr); Fp: 154–156° (Aceton) (Fp: 152–153°) [7]; Ausb.: 80%.

6-Tetralincarbonsäuremethylester (3) $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.2)

97 g (0.55 mol) **2** wurden mit 120 ml CH_3OH und 5 ml $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{konz}}$ über Nacht am Rückfluß erhitzt. Kp_{10} : 149–150° $\text{Kp}_{2.5}$: 127–129° [7]; n_{D}^{19} : 1.5469; Ausb.: 91 g (87%).

6-Hydroxymethyltetralin (4) $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (162.2)

Der Ester **3** wurde mit überschüssigem LiAlH_4 durch Erhitzen in Ether reduziert. Kp_{10} : 151–153° (Kp_2 : 123°) [7]; Fp: 29–31° (Fp: 32°) [7]; n_{D}^{21} : 1.5574; Ausb.: 91%.

6-Tetralincarbaldehyd (5) $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160.2)

Zu 50 g (0.309 mol) Alkohol **4** in 300 ml CH_2Cl_2 wurden unter Eiskühlung 100 g *PCC* portionsweise zugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde aufgearbeitet (vgl. [1]) Kp_{10} : 138–140° (Kp_{14} : 138° [9a]; Kp_{11} : 142–143° [9b]); n_{D}^{22} : 1.5704; Ausb. 39 g (79%).

6-Chlormethyltetralin (6) $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}$ (180.7)

6 wurde durch Umsetzung des Alkohols **4** mit SOCl_2 in Benzol dargestellt (vgl. [1]). Kp_{10} : 135–139° (Kp_{12} : 141–142° [10]); n_{D}^{21} : 1.5612; Ausb. 79%.

3-(6-Tetralyl)-2-propensäure (7) $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (202.3)

55.3 g (0.345 mol) Aldehyd **5** wurden mit 54 g (0.51 mol) Malonsäure in 72 ml Pyridin und 3 ml Piperidin 24 h bei 80° gerührt. Nach Gießen auf Eis/HCl wurde der Niederschlag aus CH_3OH kristallisiert. Ausbeute: 60.3 g (86.5%); Fp: 171–174°.

Tabelle 1. Zerfallschema der Dicarbonsäuren **20b** bis **30b** und ihrer Dimethylester **18a** bis **30a** im Massenspektrometer

Nr.	R_1	R_2	Zerfall nach Schema	M^+	ZP(1) rel. Int. (%)	ZP(2) rel. Int. (%)	III rel. Int. (%)	IV rel. Int. (%)
18a	CH ₃	CH ₃	A B	312	163 (74.5) —	— 221 (24.6)	131 (39.6) —	— 161 (35.9)
20a	CH ₃	CH ₃	A B	352	203 (62.9) —	— [221]	171 (47.1) —	— 161 (27.8)
20b	H	H	A B	324	189 (43.6) —	— [193]	171 (60.1) —	— 147 (29.4)
22a	CH ₃	CH ₃	A B	352	163 (12.4) —	— 261 (1.1)	131 (36.7) —	— 201 (81.3)
23a	CH ₃	CH ₃	A B	406	203 (86.6) —	— [275]	171 (67.0) —	— 215 (70.0)
23b	H	H	A B	378	189 (32.4) —	— [247]	171 (32.4) —	— 201 (46.7)
25a	CH ₃	CH ₃	A B	406	217 (85.6) —	— 261 (0.7)	185 (87.9) —	— 201 (100)
25b	H	H	A B	378	203 (10.6) —	— [233]	185 (20.5) —	— 187 (42.8)

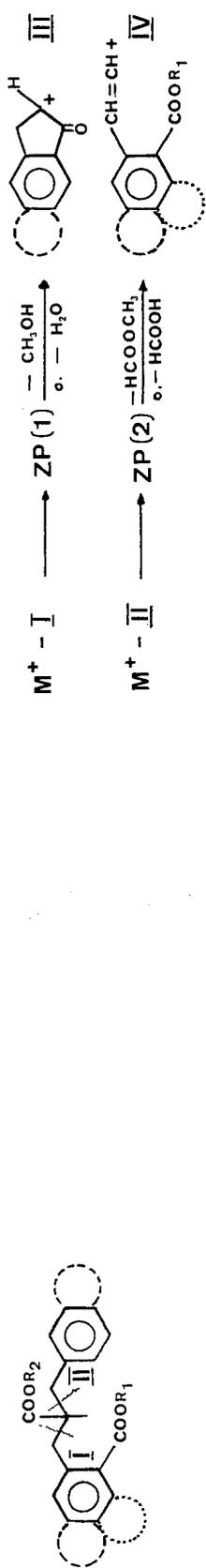


Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	Zerfall nach Schema	M ⁺	ZP(1) rel. Int. (%)	ZP(2) rel. Int. (%)	III rel. Int. (%)	IV rel. Int. (%)
26 a	CH ₃	CH ₃	A	420	217 (50.9)	—	185 (52.9)	—
			B	—	[275]	—	215 (60.3)	
26 b	H	H	A	392	203 (16.7)	—	185 (41.7)	—
			B	—	[247]	—	201 (52.8)	
28 a	CH ₃	CH ₃	A	420	217 (39.2)	—	185 (43.9)	—
			B	—	[275]	—	215 (25.5)	
28 b	H	H	A	392	203 (13.5)	—	185 (41.6)	—
			B	—	[247]	—	201 (20.3)	
28 d	CH ₃	H	A	406	203 (22.4)	—	185 (36.2)	—
			B	—	[261]	—	215 (20.4)	
30 a	CH ₃	CH ₃	A	264	163 (3.8)	—	131 (24.1)	—
			B	—	173 (21.0)	—	—	
30 b	H	H	A	236	149 (2.2)	—	131 (9.5)	—
			B	—	145 (1.4)	—	—	

Tabelle 2. ¹H-NMR-Spektren der Substanzen 1 bis 12 (250 MHz, wenn nicht anders angegeben; Werte in ppm in CDCl₃)

Nr.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	Sonstige H
1	2.80 ^b	1.81 ^b	1.81 ^b	2.80 ^b	7.68 ^c	—	7.66 ^d	7.14 ^d	—	2.55 (s; —COCH ₃)
2^a	2.83 ^b	1.80 ^b	1.80 ^b	2.83 ^b	7.90 ^c	—	7.90 ^d	7.18 ^d	—	12.60 (s; —OH)
3^a	2.80 ^b	1.79 ^b	1.79 ^b	2.80 ^b	7.80 ^c	—	7.80 ^d	7.10 ^d	—	3.90 (s; —OCH ₃)
4^a	2.78 ^b	1.80 ^b	1.80 ^b	2.78 ^b	7.09 ^c	—	7.09 ^c	7.09 ^b	—	2.07 (s, D ₂ O-austauschbar; —OH), 4.59 (s; —CH ₂ —)
5^a	2.84 ^b	1.82 ^b	1.82 ^b	2.84 ^b	7.58 ^c	—	7.62 ^d	7.22 ^d	—	9.94 (s; —CHO)
6^a	2.76 ^b	1.80 ^b	1.80 ^b	2.76 ^b	7.15 ^c	—	7.15 ^c	7.15 ^c	—	4.53 (s; —CH ₂ Cl)
7	2.79 ^b	1.81 ^b	1.81 ^b	2.79 ^b	7.26 ^c	—	7.29 ^d	7.10 ^d	—	6.40 (d, <i>J</i> = 16 Hz; ArCH=), 7.76 (d, <i>J</i> = 16 Hz; =CHCOOH)
8	2.73 ^b	1.79 ^b	1.79 ^b	2.73 ^b	6.91 ^c	—	6.92 ^d	6.99 ^d	—	2.66 (t, <i>J</i> = 8 Hz; ArCH ₂ —), 2.89 (t, <i>J</i> = 8 Hz; —CH ₂ COO—), 11.53 (s; —OH)
9^a	—	3.03 ^c	2.64 ^c	7.16 ^d	7.25 ^d	2.78 ^b	1.80 ^f	1.80 ^f	3.19 ^b	—
9^b	—	3.05 ^c	2.65 ^c	7.16 ^c	2.84 ^b	1.81 ^f	1.81 ^f	2.81 ^b	7.46 ^c	—
10^a	—	3.76 ^g	3.38 u. 3.59 ^h	7.51 ^d	7.63 ⁱ	7.40 ^j	7.78 ^d	—	—	3.79 (s; —OCH ₃)
10^b	—	3.73 ^g	3.39 u. 3.58 ^h	7.51 ^d	7.64 ⁱ	7.41 ⁱ	7.80 ^d	—	—	1.33 (t, <i>J</i> = 8 Hz; —CH ₃), 4.26 (qu., <i>J</i> = 8 Hz; —CH ₂ —)
12^a	—	3.68 ^g	3.27 u. 3.45 ^h	7.21 ^d	7.30 ^d	2.80 ^b	1.81 ^b	1.81 ^b	3.16 ^b	3.80 (s; —OCH ₃)
12^b	—	3.78 ^g	3.27 u. 3.46 ^h	7.19 ^c	2.84 ^f	1.81 ^b	1.81 ^b	2.84 ^f	7.48 ^c	3.78 (s; —OCH ₃)
4^a	2.77 ^b	1.80 ^b	1.80 ^b	2.77 ^b	7.10 ^c	—	7.10 ^c	7.10 ^c	—	3.37 (s; —OCH ₃), 4.40 (s; ArCH ₂ —)

Fußnoten s. Tabelle 3

3-(6-Tetra-yl)-propansäure (8) C₁₃H₁₆O₂ (204.3)

Die Acrylsäure **7** wurde in Dioxan suspendiert und mit 10 Gew% Pd/C (10%ig) über Nacht mit 1–2 bar Wasserstoffüberdruck in der Parr-Apparatur geschüttelt. Fp: 79–81° (PE); (82–83° [8], 76–78° [7], 82.5 [11]); Ausb.: 95%.

6,7,8,9-Tetrahydrobenzo[e]indan-1-on (9 a) und 5,6,7,8-Tetrahydrobenzo[f]indan-1-on (9 b)
C₁₃H₁₄O (186.3)

58 g (0.28 mol) **8** wurden in 300 ml PPS 5 h bei 80° gerührt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt im Kugelrohr bei 0.5 mm bei einer Badtemperatur von ca. 140° destilliert; Ausb.: 50.9 g (96%). Das Isomerengemisch wurde durch Mitteldruckchromatographie (LM: PE/Essigester = 100/7) getrennt:

9 a: 31.5 g (62%); Fp: 58–59° (PE), (45 [8], 53 [11]).

9 b: 19.3 g (38%); Fp: 55–56° (PE), (58 [8], 56 [11]).

2-Carboxymethyl-(5,6,7,8-tetra-hydrobenzo[f]indan)-1-on (12 b) C₁₅H₁₆O₃ (244.3)

18.6 g (0.1 mol) Keton **9 b** gelöst in 80 ml Benzol wurden unter Rühren zu einer kochenden Lösung bzw. Suspension von 24 g (0.5 mol) 50%igem NaH und 72 g (0.8 mol) Dimethylcarbonat in 200 ml Benzol über 4–5 h zugetropft. Bereits nach der halben Zugabe fiel ein fester Niederschlag aus. Nach 2tägigem Erhitzen wurde durch vorsichtige Zugabe von Eisessig das überschüssige NaH zerstört, Wasser zugefügt und mit weiterem Benzol extrahiert. Die organische Phase wurde mit NaHCO₃ und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Entfernung des Lösungsmittels wurde im Kugelrohr destilliert.

Kp_{0.001}: ~ 160° (Kugelrohr); Ausb.: 23.67 g (97%). Das Destillat wurde aus PE umkristallisiert (langsam abkühlen). Fp: 71–75° (Tröpfchen ab 68°); Enolgehalt (aus NMR): 50%; NMR (Enol, 250-MHz, Werte in ppm in CDCl₃): 3.44 (s, 2H; H-3), 3.84 (s, 3H; —OCH₃), 7.16 (s, H-4), 7.34 (s, H-9), 7.97 (breites s; —OH). Beim Abkühlen unter Rühren: Fp: 67–69° (Hauptmenge) —74°; Enolgehalt: ~ 5%. MS [m/e (rel. Int. %)]: 244 (83.03; M⁺), 213 (19.68; M-OCH₃), 212 (27.2; M-CH₃OH), 185 (81.2; M-OCH₃—CO), 184 (100; M-HCOOCH₃).

2-Carboxymethyl-(6,7,8,9-tetra-hydrobenzo[e]indan)-1-on (12 a) C₁₅H₁₆O₃ (244.3)

12 a wurde aus 0.1 mol **9 a**, 0.5 mol NaH-Dispension und 0.8 mol Dimethylcarbonat dargestellt. Reaktionszeit 1 Tag. Kp_{0.001}: ~ 140° (Kugelrohr); Ausb.: 97%; Fp: 63–65° (PE, unter Rühren erkalten lassen); Enolgehalt: < 5%.

2-Carboxymethylindan-1-on (10 a) C₁₁H₁₀O₃

Darstellung vgl. [1; Nr. 2]. Kp_{0.5}: ~ 120° (Kugelrohr); Ausbeute: 98%; Fp: 57–59° (51–60° [12]) Kristallisation durch Rühren der warmen PE-Lösung. Enolgehalt: 13% (aus NMR). NMR (Enol, 250 MHz, Werte in ppm in CDCl₃): 3.52 (s, 2H; H-3), 3.86 (s, —OCH₃).

2-Carboxyethylindan-1-on (10 b) C₁₂H₁₂O₃

Darstellung analog **10 a**. Kp_{0.5}: 115–118°; Ausbeute: 85%; Fp: Erweichen bei Raumtemperatur (~ 22°); Enolgehalt: ~ 18% (aus NMR). NMR (Enol; 250 MHz, Werte in ppm in CDCl₃): 1.38 (t, J = 8 Hz; 3H = CH₃), 3.53 (s, 2H; H-3), 4.33 (q, J = 8 Hz; 2H = —OCH₂), 10.45 (s, breit, —OH).

Methode A: Darstellung der Diester 18 a, 20 a, 22 a, 23 a, 25 a, 26 a, 28 a und 30 a

Diese Substanzen ließen sich alle nach dem gleichen Verfahren darstellen.

Zu einer 0.11 molaren NaOCH₃-Lösung in 200 ml CH₃OH wurde portionsweise der entsprechende β-Ketoester (0.1 mol) gegeben. Nach 0.5 h Erhitzen (sehr bald entstand ein fester nicht mehr rührbarer Niederschlag) wurden 0.12 mol des jeweiligen „Benzylchlorids“ über 5 min zugefügt und eine weitere

Tabelle 3. ¹H-NMR-Spektren der Substanzen 18 bis 41 (250 MHz, Werte in ppm in CDCl₃)

Nr.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-1'	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'
18 a	—	—	7.93 ^d	7.17— 7.35 ^k	7.41 ⁱ	7.17 ^d	—	—	—	—	—	—	7.17— 7.35 ^k	—
18 b	—	—	8.03 ^d	7.32 ⁱ	7.47 ⁱ	7.11 ^d	—	—	—	—	—	—	7.16— 7.32 ^k	—
20 a	—	—	7.92 ^d	7.26 ⁱ	7.40 ⁱ	7.21 ^d	—	—	—	2.85 ⁱ	2.03 ^j	2.85 ⁱ	7.03 ^c	—
20 b	—	—	8.02 ^d	7.32 ⁱ	7.46 ⁱ	7.14 ^d	—	—	—	2.87 ⁱ	2.05 ^j	2.87 ⁱ	7.06 ^c	—
22 a	2.89 ⁱ	2.07 ^j	2.89 ⁱ	7.05 ^c	—	—	7.79 ^c	—	—	—	—	—	7.12— 7.34 ^k	—
23 a	2.73 ^b	1.77 ^b	1.77 ^b	2.72 ^b	6.87 ^c	—	—	7.85 ^c	—	2.85 ⁱ	2.03 ^j	2.85 ⁱ	7.02 ^c	—
23 b	2.75 ^b	1.78 ^b	1.78 ^b	2.72 ^b	6.77 ^c	—	—	7.72 ^c	—	2.86 ⁱ	2.06 ^j	2.86 ⁱ	7.08 ^c	—
25 b	2.90 ⁱ	2.08 ^j	2.90 ⁱ	7.25 ^c	—	—	7.84 ^c	—	—	2.72 ^b	1.77 ^b	1.77 ^b	2.72 ^b	6.89 ^c
25 a	2.87 ⁱ	2.06 ^j	2.87 ⁱ	7.04 ^c	—	—	7.76 ^c	—	—	2.71 ^b	1.75 ^b	1.75 ^b	2.71 ^b	6.85 ^c
26 a	2.72 ^b	1.78 ^b	1.78 ^b	2.73 ^b	6.87 ^c	—	—	7.64 ^c	—	2.72 ^b	1.76 ^b	1.76 ^b	1.72 ^b	6.84 ^c
26 b	2.72 ^b	1.80 ^b	1.80 ^b	2.72 ^b	6.90 ^c	—	—	7.73 ^c	—	2.72 ^b	1.78 ^b	1.78 ^b	2.72 ^b	6.79 ^c
28 a	2.60— 2.81 ^k	1.77 ^b	1.77 ^b	ident H-1	7.00 ^d	6.92 ^d	—	—	—	ident H-1	1.76 ^b	1.76 ^b	ident H-1	6.84 ^c
28 b	2.60— 2.87 ^k	1.76 ^b	1.76 ^b	ident H-1	7.03 ^d	6.91 ^d	—	—	—	ident H-1	1.75 ^b	1.75 ^b	ident H-1	6.85 ^c
28 d	2.66— 2.83 ^k	1.77 ^b	1.77 ^b	ident H-1	7.00 ^d	6.93 ^d	—	—	—	ident H-1	1.77 ^b	1.77 ^b	ident H-1	6.86 ^c
32 a	—	2.44 ⁱ	1.81 ^j	1.55 u. 1.99 ^f	—	—	—	—	—	—	2.68 ^f	2.85 u. 3.37 ^l	7.47 ^d	7.60 ⁱ
32 b	—	2.38 ⁱ	1.77 ^j	1.50 u. 1.99 ^f	—	—	—	—	—	—	2.66 ^f	2.85 u. 3.36 ^l	7.45 ^d	7.58 ⁱ
32 c	—	3.06 ⁱ	1.80 ^f	1.58 u. 2.03 ^f	—	—	—	—	—	—	2.72 ^f	2.91 u. 3.39 ^l	7.47 ^d	7.58 ⁱ
29	—	2.89 ^f	~ 2.75 u. 3.08 ^l	7.10 ^d	7.24 ^d	2.78 ^b	1.80 ^b	1.80 ^b	3.21 ^b	2.76 ^b	1.80 ^b	1.80 ^b	2.76 ^b	6.95 ^c
35 b	—	3.00 ^f	2.90— 3.17 ^k	7.22 ^c	2.93 ⁱ	2.11 ^j	2.93 ⁱ	7.60 ^c	—	—	—	7.93 ^d	7.32 ⁱ	7.45 ⁱ
38 a	—	~ 3.10 ^f	3.00— 3.17 ^k	7.11 ^d	7.23 ^d	2.78 ^b	1.80 ^b	1.80 ^b	3.21 ^b	—	—	8.07 ^d	7.33 ⁱ	7.51 ⁱ

H-6'	H-7'	H-8'	H-9'	Sonstige H	Nr.
	—	—	—	2.88 und 3.39 (ABX; $J = 12$ und 4 Hz; $Ar'-CH_2-$), 3.02 und 3.16 (ABX, $J = 20$ und 8 Hz; $Ar-CH_2-$), ca. 3.09 (mc; $-CH-$), 3.41 (s; $-OCH_3$), 3.84 (s; $ArCOOCH_3$)	18 a
	—	—	—	2.82 und 3.05 (ABX, $J = 12$ u. 6 bzw. 12 u. 8 Hz; $Ar-CH_2-$), 2.91 (mc; $-CH-$), 3.31 und 3.78 (ABX, $J = 12$ u. 3 bzw. 12 u. 8 Hz; $Ar'-CH_2-$), ca. 10.5 (s breit; 2-OH)	18 b
6.93 ^d	7.11 ^d	—	—	2.85 und 3.37 (ABX, $J = ?$ bzw. 12 u. 4 Hz; $Ar-CH_2-$), 3.00 und 3.15 (ABX, $J = 20$ u. 8 Hz; $Ar-CH_2-$), ca. 3.07 (mc; $-CH-$), 3.43 (s; $-OCH_3$), 3.83 (s; $ArCOOCH_3$)	20 a
6.95 ^d	7.14 ^d	—	—	2.78 und 3.01 (ABX, $J = 12$ u. 6 bzw. 12 u. 8 Hz; $ArCH_2-$), 3.30 und 3.76 (ABX, $J = 12$ u. 3 bzw. 12 u. 8 Hz; $ArCH_2-$), ca. 2.92 (mc; $-CH-$)	20 b
	—	—	—	ca. 2.89 und 3.32 (ABX, $J = ?$ bzw. 12 u. 4 Hz; $ArCH_2-$), 3.00 und 3.15 (ABX, $J = 20$ u. 8 Hz; $ArCH_2-$), ca. 3.08 (mc; $-CH-$), 3.43 (s; $-OCH_3$), 3.82 (s; $ArCOOCH_3$)	22 a
6.91 ^d	7.09 ^d	—	—	ca. 2.80 und 3.27 (ABX, $J = ?$ bzw. 12 u. 4 Hz; $ArCH_2-$), 2.96 und 3.15 (ABX, $J = 20$ u. 8 Hz; $ArCH_2-$), ca. 3.04 (mc; $-CH-$), 3.46 (s; $-OCH_3$), 3.82 (s; $ArCOOCH_3$)	23 a
6.97 ^d	7.13 ^d	—	—	ca. 2.70 und 3.02 (ABX, $J = ?$ bzw. 12 u. 8 Hz; $ArCH_2-$), 2.79—2.95 (mc; $-CH-$) 3.21 und 3.70 (ABX, $J = 12$ u. 3 bzw. 12 u. 8 Hz; $ArCH_2-$)	23 b
—	6.90 ^d	6.93 ^d	—	? und 2.98 (ABX, $J = ?$ bzw. 12 u. 8 Hz; $ArCH_2-$), 2.72—2.98? (mc; $-CH-$), 3.23 und 3.78 (ABX, $J = 12$ u. 3 bzw. 12 u. 8 Hz; $ArCH_2-$)	25 b
—	6.87 ^d	6.95 ^d	—	2.79 und 3.30 (ABX, $J = 12$ u. 4 Hz; $ArCH_2-$), 2.94 und 3.13 (ABX, $J = 20$ u. 8 Hz; $ArCH_2-$), 3.03 (mc; $-CH-$), 3.45 (s; $-OCH_3$), 3.82 (s; $ArCOOCH_3$)	25 a
—	6.85 ^d	6.95 ^d	—	2.79 und 3.26 (ABX, $J = 12$ u. 4 Hz; $ArCH_2-$), 2.93 und 3.11 (ABX, $J = 20$ u. 8 Hz; $ArCH_2-$), ca. 3.03 (mc; $-CH-$), 3.48 (s; $-OCH_3$), 3.81 (s; $ArCOOCH_3$)	26 a
—	6.97 ^d	6.97 ^d	—	ca. 2.88 und 2.99 (ABX, $J = ?$ bzw. 12 u. 8 Hz; $ArCH_2-$), ca. 2.96 (mc; $-CH-$), 3.21 und 3.66 (ABX, $J = 12$ u. 3 Hz bzw. 12 u. 8 Hz; $ArCH_2-$), ca. 10.8 (s breit; 2-OH)	26 b
—	6.86 ^d	6.97 ^d	—	2.60—2.87 (ABX, $J = ?$; $ArCH_2-$), ca. 2.87 (mc; $-CH-$), 2.81—3.00 (ABX, $J = ?$; $ArCH_2-$), 3.54 (s; $-OCH_3$), 3.75 (s; $ArCOOCH_3$)	28 a
—	6.91 ^d	6.91 ^d	—	2.60—2.87 und 2.97 (ABX, $J = ?$ bzw. 20 u. 8 Hz; $ArCH_2-$), 2.60—2.87 (mc; $-CH-$), 3.02 und 3.15 (ABX, $J = 12$ u. 4 Hz bzw. 12 u. 8 Hz; $ArCH_2-$), 9.96 (s breit; 2-OH)	28 b
—	6.88 ^d	6.95 ^d	—	2.66—2.83 (ABX, $J = ?$; $ArCH_2-$), 2.83—3.00 (ABX, $J = ?$; $ArCH_2-$), ca. 2.90 (mc; $-CH-$), 3.72 (s; $ArCOOCH_3$), ca. 10.2 (s, breit; $-OH$)	28 d
7.38 ⁱ	7.77 ^d	—	—		32 a
7.40 ⁱ	7.74 ^d	—	—	3.68 (s; $-OCH_3$)	32 b
7.37 ⁱ	7.76 ^d	—	—	7.45 (t, $J = 8$ Hz; 2 H), 7.56 (t, $J = 8$ Hz; 1 H), 7.96 (d, $J = 8$ Hz; 2 H)	32 c
—	6.97 ^d	7.00 ^d	—	2.51 und 3.32 (ABX, $J = 13$ u. 10 Hz bzw. 13 u. 4 Hz; $ArCH_2-$)	29
7.33 ^d	—	—	—	2.75—2.90 (m) und 3.76 (ABX, $J = 12$ u. 4 Hz; $ArCH_2-$), 3.91 (s; $-OCH_3$)	35 b
7.38 ^d	—	—	—	2.80 und 3.77 (ABX, $J = 16$ u. 6 bzw. 16 u. 8 Hz; $ArCH_2-$)	38 a

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-1'	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'
38 b	—	~ 3.0 ^f	2.96 u. 3.05 ^m	7.20 ^d	7.24 ^d	2.78 ^b	1.80 ^b	1.80 ^b	3.21 ^b	—	—	7.92 ^d	7.31 ⁱ	7.46 ⁱ
34	—	~ 3.31 ^f	2.43 u. 2.80 ^l	7.16 ^c	2.92 ⁱ	2.11 ^j	2.92 ⁱ	7.62 ^c	—	—	—	7.93 ^d	7.57 ⁱ	7.75 ⁱ
37	—	~ 3.25 ^f	2.41 u. 2.77 ^l	7.05 ^d	7.25 ^d	2.79 ^b	1.83 ⁿ	1.83 ⁿ	3.24 ^b	—	—	7.94 ^d	7.59 ⁱ	7.75 ⁱ
33 a	—	—	3.84 ^c	7.30 ^c	2.79 ⁱ	2.14 ^j	2.97 ⁱ	7.75 ^c	—	—	—	8.13 ^d	7.48 ^f	7.63 ⁱ
33 b	—	—	3.81 ^c	7.29 ^c	2.97 ⁱ	2.14 ^j	2.97 ⁱ	7.74 ^c	—	—	—	8.00 ^d	7.44 ⁱ	7.58 ⁱ
36 a	—	—	3.80 ^c	7.19 ^d	7.27 ^d	2.81 ^b	1.84 ⁿ	1.84 ⁿ	3.33 ^b	—	—	8.13 ^d	7.48 ^f	7.63 ^f
36 b	—	—	3.80 ^c	7.17 ^d	7.26 ^d	2.80 ^b	1.84 ⁿ	1.84 ⁿ	3.33 ^b	—	—	7.99 ^d	7.42 ⁱ	7.57 ⁱ
19	—	—	3.19 u. 3.72 ^o	7.56 ^d	7.65 ⁱ	7.41 ⁱ	7.75 ^d	—	—	—	—	H-3'—H-7' ident H-1—H-7		
21 a	—	—	3.11 u. 3.64 ^o	7.38 ^c	2.94 ⁱ	2.14 ^j	2.97 ⁱ	7.58 ^c	—	—	—	3.18 u. 3.73 ^o	7.55 ^d	7.65 ⁱ
21 b	—	—	3.16 u. 3.70 ^o	7.32 ^d	7.48 ^d	2.89 ⁱ	2.12 ^j	3.16 ⁱ	—	—	—	3.16 u. 3.70 ^o	7.56 ^d	7.64 ⁱ
21 c	—	3.03 ^f	3.63 u. 3.18 ^p	—	8.17 ^c	2.98 ⁱ	2.21 ^j	3.38 ⁱ	—	—	—	—	—	—
21 d	—	2.98 ^f	3.58 u. 3.16 ^f	—	8.09 ^c	2.96 ⁱ	2.20 ^j	3.30 ⁱ	—	—	—	—	—	—
24 a	—	—	3.08 u. 3.61 ^o	7.24 ^c	2.91 ^b	1.82 ^b	1.82 ^b	2.88 ^b	7.45 ^c	—	—	3.08 u. 3.61 ^o	7.36 ^c	2.97 ⁱ
24 b	—	—	3.09 u. 3.61 ^o	7.25 ^c	2.84 ^b	1.84 ^b	1.84 ^b	2.88 ^b	7.48 ^c	—	—	3.17 u. 3.69 ^o	7.31 ^d	7.48 ^d
24 c	—	—	3.06 u. 3.60 ^o	7.23 ^d	7.30 ^d	2.79 ^b	1.77 ^b	1.77 ^b	3.10 ^b	—	—	3.06 u. 3.61 ^o	7.38 ^c	2.97 ⁱ
31	—	—	2.93 u. 3.51 ^o	7.47 ^d	7.61 ⁱ	7.38 ⁱ	7.71 ^d	—	—	—	—	2.40 ^f	2.05 ^f	2.56 ^f
39	—	—	3.10 u. 3.62 ^o	7.25 ^d	7.33 ^d	2.81 ^b	1.79 ^b	1.79 ^b	3.13 ^b	—	—	3.18 u. 3.70 ^o	7.55 ^d	7.64 ⁱ
40	—	—	3.09 ^c	7.14 ^d	7.30 ^d	2.85 ^b	1.84 ^b	1.84 ^b	3.25 ^b	2.85 u. 3.47 ^o	—	ident H-1'	—	7.22 ^c
41	2.95 ^c	—	2.84 ^c	2.58 ^b	1.79 ^b	1.79 ^b	2.76 ^b	6.89 ^d	6.95 ^d	2.99 ^c	—	2.99 ^c	—	7.18 ^f

^a 60 MHz; ^b „Singulett“ breit; ^c Singulett; ^d Dublett, $J = 8$ Hz; ^e Triplett, $J = 6$ Hz; ^f Multiplett zentriert; ^g dubl. Dublett, $J = 8$ u. 4 Hz; ^h ABX, $J = 16$ u. 8 bzw. 16 u. 4 Hz; ⁱ Triplett, $J = 8$ Hz; ^j Quintett, $J = 8$ Hz; ^k Multiplett; ^l ABX, $J = 16$ u. 4 bzw. 16 u. 8 Hz; ^m ABX, $J = 16$ u. 8 Hz; ⁿ Triplett, $J = 4$ Hz; ^o AB, $J = 16$ Hz; ^p ABX, $J = 20$ u. 8 bzw. 20 u. 4 Hz; ^r ABX, $J = 19$ u. 8 bzw. 19 u. 4 Hz; ^s ABX, $J = 15$ u. 4 bzw. 15 u. 11 Hz

Stunde erhitzt. Der feste Niederschlag löste sich allmählich und feinkristallines NaCl fiel aus. Anschließend wurden nochmals 0.03 mol „Benzylchlorid“ zugegeben und nach 1stündigem Erhitzen 0.22 mol einer NaOCH₃-Lösung in 150 ml CH₃OH. Nach Kochen am Rückfluß über Nacht wurde mit Essigsäure bis pH 5 angesäuert, mit Wasser verdünnt und das CH₃OH im Vakuum großteils entfernt. Der Rückstand wurde mit Ether aufgenommen, die organische Phase mit 5%iger NaHCO₃-Lösung und anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen.

H-6'	H-7'	H-8'	H-9'	Sonstige H	Nr.
7.34 ^d	—	—	—	2.79 und 3.75 (ABX, $J = 12$ u. 7 bzw. 12 u. 4 Hz; $ArCH_2-$), 3.90 (s; $-OCH_3$)	38 b
7.60 ^d	—	—	—	6.18 (d, $J = 2$ Hz; $-O-C-H$)	34
7.61 ^d	—	—	—	6.20 (d, $J = 2$ Hz; $-O-C-H$)	37
7.63 ^d	—	—	—	8.27 („s“; $=CH-$)	33 a
7.63 ^d	—	—	—	3.92 (s; $-OCH_3$), 8.16 („s“; $=CH-$)	33 b
7.64 ^d	—	—	—	4.23 (s breit; $-OH$), 8.23 („s“; $=CH-$)	36 a
7.62 ^d	—	—	—	3.92 (s; $-OCH_3$), 8.11 („s“; $=CH-$)	36 b
		—	—		19
7.41 ⁱ	7.76 ^d	—	—		21 a
7.40 ⁱ	7.76 ^d	—	—		21 b
—	—	—	—	7.28 ^f (5 H), 3.39 und 2.72 ^s (2 H)	21 c
—	—	—	—	7.28 ^f (5 H), 3.90 ^e ($-OCH_3$), 3.39 und 2.70 ^s	21 d
2.13 ^j	2.93 ⁱ	7.55 ^c	—		24 a
2.91 ⁱ	2.13 ^j	3.18 ⁱ	—		24 b
2.13 ^j	2.92 ⁱ	7.56 ^c	—		24 c
—	—	—	—		31
7.39 ⁱ	7.76 ^d	—	—		39
		—	—		40
		—	—		41

Methode B: Verseifen der Diester zu den Dicarbonsäuren 18 b, 20 b, 22 b, 23 b, 25 b, 26 b, 28 b und 30 b

0.1 mol des entsprechenden Diesters wurden in ca. 300 ml CH_3OH unter Rühren suspendiert. Zur kochenden Lösung wurden 0.3 mol KOH in 200 ml CH_3OH und 30 ml Wasser zugefügt. Nach mehrtägigem Erhitzen wurde die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert. Durch Ansäuern mit HCl wurden die freien Säuren isoliert.

Methode C: Darstellung der ethylenischen Ketone 33 a und 36 a

20 mmol des Ketons und 25 mmol Phthalaldehydsäure **17** wurden in 100 ml Ethanol unter Rühren gelöst. Unter Eiskühlung wurden über 10 min 40 ml 1 n NaOH zugetropft. Nach 2—4 h Reaktionszeit wurde mit Wasser aufs Doppelte verdünnt und mit HCl auf *pH* 4—4.5 angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und mit wenig Ether zur Entfernung eventueller Verunreinigungen digeriert.

Methode D: Cyclisierung der Disäuren 18 b, 20 b, 22 b, 23 b, 25 b, 26 b, 28 b, 30 b und der Ketosäuren 35 a und 38 a

1. *Mit PPS*: Die Säuren wurden portionsweise und unter mechanischem Rühren zu einer vorgewärmten 10fachen Menge an Polyphosphorsäure gegeben. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels *DC* kontrolliert. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf Eiswasser gegossen und das ausgefallene Produkt mit CH_2Cl_2 extrahiert. Zur Entfernung verbliebener Säure wurde mit NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

2. *Mit SnCl_4* : Die Disäuren (0.05 mol) wurden mit überschüssigem SOCl_2 mehrere Stunden erhitzt. Das restliche SOCl_2 wurde im Vakuum entfernt und die zurückgebliebenen Säurechloride in 250 ml Benzol gelöst. Zur kochenden Lösung wurde über eine halbe Stunde 0.15 mol SnCl_4 , verdünnt mit etwa der gleichen Menge Benzol, getropft. Nach 3—4stündigem Erhitzen wurde auf Eis/HCl gegossen. Die beiden Phasen wurden kräftig im Scheidetrichter geschüttelt (10 min). Benzol wurde im Vakuum entfernt und die Diketone in CH_2Cl_2 aufgenommen. Die organische Phase wurde nochmals mit 5 n HCl geschüttelt und anschließend neutral gewaschen. Die Reinigung erfolgte durch Kugelrohrdestillation. Falls das angefallene Diketon in CH_2Cl_2 schlecht löslich war, wurde die Substanz nach Entfernen des Benzols filtriert, in 5 n HCl unter Rühren suspendiert und nach Isolierung mit Wasser gewaschen.

Darstellung von 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion (19) $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (248.3)

Darstellung aus **18 b** nach Methode D-1: Reaktionszeit 7 h bei 80°. Ausb.: 90% (nach Kristallisation). Fp: 174—175° (174—176°) [13].

2-Benzyl-3-(2-carboxyphenyl)-propansäure (18 b) $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (284.3)

18 b wurde durch 3tägiges Verseifen von **18 a** (Methode B) dargestellt. Ausb.: 90% (nach Kristallisation aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$); Fp: 180—181° (178—180°) [13].

Dimethylester von 18 b = 18 a $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (312.4)

18 a wurde aus **10 a** und **14** nach Methode A mit 82% nach Kristallisation synthetisiert. $\text{Kp}_{0.005}$: 170—175° (Kugelrohr); Fp: 44—45° (CH_3OH). *MS* [*m/e* (rel. Int. %)]: 312 (10.8; M^+), 252 (6.6; *M*- HCOOCH_3), 220 (31.6; 252- CH_3OH), 150 (14.8; $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$), 118 (33.8; 150- CH_3OH), 91 (100; C_7H_7) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1).

Darstellung von Spiro[s-hydrindacen-2,2'-indan]-1,1'-dion (21 a) $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (288.4)

21 a wurde aus **22 b** nach Methode D-2 mit einer Ausbeute von 45% dargestellt bzw. nach Methode D-1: Reaktionszeit 20 h bei 80—90°; Ausb.: 39%, bzw. 2 Stunden bei 150°; Ausb.: 65%; oder aus **35 a** (Methode D-1 bei 90° über 2 h); Ausb.: 73%. $\text{Kp}_{0.005}$: ~ 200° (Kugelrohr); Fp: 183—184° ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{Benzol}$). *MS* [*m/e* (rel. Int. %)]: 288 (100; M^+), 271 (13.59; *M*-OH), 260 (52.73; *M*-CO), 243 (8.88; 260-OH), 232 (15.19; *M*-2 CO).

2-Benzyl-3-(6-carboxy-5-indanyl)-propansäure (**22 b**) C₂₀H₂₀O₄ (324.4)

Darstellung aus **22 a** bei einer Reaktionszeit von 3 Tagen nach Methode B. Fp: 233—235° (Zers.) (CH₃OH); Ausb.: 93%.

Dimethylester von **22 b** = **22 a** C₂₂H₂₄O₄ (352.4)

22 a wurde nach Methode A aus **11 a** und **14** hergestellt. K_{p,0.001}: ~ 140° (Kugelrohr); Ausb.: 88%; Fp: 58—60° (CH₃OH); Ausb.: 66%. MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 352 (9.7; *M*⁺), 321 (5.3; *M*-OCH₃), 320 (8.4; *M*-CH₃OH), 292 (8.9; *M*-HCOOCH₃), 261 (36; 292-OCH₃), 260 (38.1; 292-CH₃OH), 190 (100; C₁₂H₁₄O₂), 158 (56.4; 190-CH₃OH), 130 (14.4; 158-CO), 91 (85.7; C₇H₇) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1).

[2-(*o*-Carboxy-benzyliden)]-*s*-hydrindacen-1-on (**33 a**) C₂₀H₁₆O₃ (304.4)

s-Hydrindacen-1-on [**2 a**] und **17** wurden nach Methode C zu **33 a** kondensiert. Ausb.: 90%; Fp: 156—157° (CH₃OH/Benzol).

Methylester von **33 a** = **33 b** C₂₁H₁₈O₃ (318.4)

33 b wurde aus **33 a** durch Reaktion mit CH₂N₂ dargestellt. Fp: 169—171° (CH₃OH/wenig Benzol).

3-(1-Oxo-2-*s*-hydrindacenyl)-phthalid (**34**) C₂₀H₁₆O₃ (304.4)

Die Ketosäure **33 a** cyclisierte beim Destillieren quantitativ zum Lacton **34**. Fp: 191—193° (CH₃OH).

2-(*o*-Carboxybenzyl)-*s*-hydrindacen-1-on (**35 a**) C₂₀H₁₈O₃ (306.4)

19.9 g (65 mmol) **33 a** wurden mit 2 g Pd/C (10%ig) in 250 ml Dioxan aufgeschlämmt und in der Parr-Apparatur 1.5 h bei leichtem Überdruck geschüttelt. Ausb.: 94%; Fp: 65—67°.

Methylester von **35 a** = **35 b** C₂₁H₂₀O₃ (320.4)

35 b wurde aus **35 a** durch Umsetzen mit CH₂N₂ dargestellt. Fp: 85—87° (CH₃OH).

Darstellung von Spiro[*ss*-hydrindacen-2,2'-indan]-1,1'-dion (**21 b**) C₂₀H₁₆O₂ (288.4)

Bei Cyclisierung von **20 b** mit PPS (Methode D-1, 2 h bei 150°) wurde das Isomerengemisch **21 a** und **21 b** mit 74% erhalten. Durch 2maliges Kristallisieren aus CH₃OH konnte **21 a** mit einer Gesamtausbeute von 48% rein erhalten werden. Aus den Mutterlaugen wurde **21 b** durch Chromatographie isoliert. Fp: 162—164° (CH₃OH). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 288 (100; *M*⁺), 271 (14.1; *M*-OH), 260 (41.8; *M*-CO), 259 (21.4; *M*-CHO), 243 (9.9; 260-OH), 232 (15.4; *M*-2 CO), 231 (11.1; *M*-CO—CHO).

2-Benzyl-*as*-hydrindacen-1-on-4-carbonsäure (**21 c**) C₂₀H₁₈O₃ (306.4)

Das Hydrolysat der PPS-Cyclisierung (Reaktion 3 h bei 140°) wurde mit CH₂Cl₂ aufgenommen und mit verd. NaOH extrahiert. Nach Ansäuern wurde **21 c** (1.6%) isoliert und aus CH₃OH/PE kristallisiert. Fp: 192—195°.

Methylester von **21 c** = **21 d** C₂₁H₂₀O₃ (320.4)

Darstellung aus der Säure **21 c** durch Behandeln mit etherischer CH₂N₂-Lösung. Fp: 87—90° (PE). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 320 (28.3; *M*⁺), 289 (4.4; *M*-OCH₃), 229 (100; *M*-Benzyl).

2-(o-Carboxybenzyl)-3-(5-indanyl)-propansäure (20b) C₂₀H₂₀O₄ (324.4)

12stündiges Verseifen (Methode B) von **20a** lieferte **20b** mit 90%. Fp: 170—171° (Benzol, Spur CH₃OH). *MS* [*m/e* (rel. Int. %)]: 324 (13.2; *M*⁺), 306 (20.6; *M*-H₂O), 288 (17.5; *M*-2 H₂O), 278 (17.5; *M*-HCOOH), 261 (25.0; 278-OH), 260 (11.9; 278-H₂O), 232 (4.6; 278-HCOOH), 131 (100; 5-Indanylmethylkation) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1).

Dimethylester von 20b = 20a C₂₂H₂₄O₄ (352.4)

Reaktion zwischen **10a** und **15** nach Methode A führte mit 95% zum Diester **20a**. Kp_{0.001}: ~ 160° (Kugelrohr); Fp: 42—44° (CH₃OH). *MS* [*m/e* (rel. Int. %)]: 352 (12.7; *M*⁺), 320 (8.1; *M*-CH₃OH), 292 (13.0; *M*-HCOOCH₃), 288 (11.6; *M*-2 CH₃OH), 260 (27.2; 292-CH₃OH), 232 (5.4; 292-HCOOCH₃), 131 (100; 5-Indanylmethylkation) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1).

*Darstellung von Spiro[5,6,7,8-tetrahydrobenzo[*f*]indan-2,2'-s-hydrindacen]-2,2'-dion (24a), Spiro[5,6,7,8-tetrahydrobenzo[*f*]indan-2,2'-as-hydrindacen]-2,2'-dion (24b) und Spiro[6,7,8,9-tetrahydrobenzo[*e*]indan-2,2'-s-hydrindacen]-2,2'-dion (24c)* C₂₄H₂₂O₂ (342.5)

Bei Reaktion von **23b** nach Methode D-1 (15 h bei 80°) wurde das Isomerengemisch **24a** und **24b** mit 56%, nach Methode D-2 mit 81% im Verhältnis 84:16 erhalten; Kp_{0.001}: ~ 180°. Durch 3maliges Kristallisieren aus CH₃OH/Benzol konnte **24a** rein erhalten werden. **24b** wurde aus den Mutterlaugen durch Schichtchromatographie isoliert. Bei Cyclisierung von **25b** nach Methode D-1 (2 h bei 120°) wurde das Isomerengemisch **24a** und **24c** mit 77% im Verhältnis 44:56 erhalten. Die Reaktion des Säurechlorids von **25b** nach Methode D-2 erbrachte 83% Ausbeute, wobei sich der Anteil des gewünschten Isomeren **24c** auf 67% erhöhte.

24a: Fp: 254—256°. **24b**: Fp: 207—211° (CH₃OH). **24c**: Fp: 237—240° (CH₃OH/Benzol).

3-(7-Carboxy-6-tetralyl)-2-(5-indanylmethyl)-propansäure (23b) C₂₄H₂₆O₄ (378.5)

2tägiges Verseifen von **23a** lieferte das Rohprodukt **23b** mit 96%. Fp: 183—186° (Benzol/*PE*); Ausb.: 90%. *MS* [*m/e* (rel. Int. %)]: 378 (9.9; *M*⁺), 360 (15.3; *M*-H₂O), 342 (23.3; *M*-2 H₂O), 332 (12.9; *M*-HCOOH), 315 (14.9; 332-OH), 314 (13.1; 332-H₂O), 286 (2.7; 332-HCOOH), 190 (21.7; C₁₂H₁₄O₂), 172 (30.7; 190-H₂O) 131 (100; 5-Indanylmethylkation) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1).

Dimethylester von 23b = 23a C₂₆H₃₀O₄ (406.5)

23a wurde nach Methode A aus **12b** und **15** mit 96% synthetisiert. Kp_{0.001}: ~ 180° (Kugelrohr); Fp: 59—63° (CH₃OH); Ausb.: 81%. *MS* [*m/e* (rel. Int. %)]: 406 (20.0; *M*⁺), 374 (12.8; *M*-CH₃OH), 346 (9.1; *M*-HCOOCH₃), 342 (27.1; *M*-2 CH₃OH), 314 (46.2; 342-CO), 286 (5.6; *M*-2 HCOOCH₃), 204 (61.1; C₁₃H₁₆O₂⁺), 172 (64.4; 204-CH₃OH), 144 (19.2; 204-HCOOCH₃), 131 (100; Indanylmethyl) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1).

3-(6-Carboxy-5-indanyl)-2-(6-tetralylmethyl)-propansäure (25b) C₂₄H₂₆O₄ (378.5)

Darstellung nach Methode B (2 Tage) aus **25a**. Fp: 187° (Benzol/wenig CH₃OH); Ausb.: 81%. *MS* [*m/e* (rel. Int. %)]: 378 (7.5; *M*⁺), 360 (15.4; *M*-H₂O), 342 (28.7; *M*-2 H₂O), 332 (5.1; *M*-HCOOH), 314 (6.6; 342-CO), 176 (17.8; C₁₁H₁₂O₂), 158 (25.7; 176-H₂O), 145 (51.2; Tetralylmethyl), 130 (17.4; 176-HCOOH) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1).

Dimethylester von **25 b** = **25 a** C₂₆H₃₀O₄ (406.5)

Aus **11 a** und **16** wurde der Diester **25 a** nach Methode A mit 82% dargestellt. K_p0.001: ~ 190° (Kugelrohr); Fp: 50—52° (CH₃OH). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 406 (41.7; M⁺), 374 (28.8; M-CH₃OH), 346 (12.3; M-HCOOCH₃), 342 (67.6; M-2 CH₃OH), 314 (53.3; 342-CO), 286 (4.8; M-2 HCOOCH₃), 190 (53.3; C₁₂H₁₄O₂⁺), 158 (76.7; 190-CH₃OH), 145 (93; Tetralylmethyl), 130 (38.9; 190-HCOOCH₃) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1).

Darstellung von Spiro[6,7,8,9-tetrahydrobenzo[*e*]indan-2,2'-indan]-1,1'-dion (**39**) C₂₁H₁₈O₂ (302.4)

39 wurde durch Behandeln von **38 a** mit PPS (Methode D-1, 2 h bei 90°) dargestellt. K_p0.001: ~ 220° (Kugelrohr); Fp: 175—177° (CH₃OH/Benzol); Ausb.: 76%.

Spiro[6,7,8,9-tetrahydrobenzo[*e*]indan-2,2'-indan]-1-on (**40**) C₂₁H₂₀O (288.4)

2.1 g des Diketons **39** wurden in Dioxan (100 ml) unter Zusatz von 0.4 g Pd/C aufgeschlämmt und 8 h in der Parr-Apparatur bei 4—5 bar hydriert. Im DC war fast kein Umsatz zu erkennen. Erst nach Zufügen von weiteren 0.3 g Pd/C und 50 ml 2-PrOH bei einer Reaktionszeit von 3.5 h konnten 80% des Monoketons **40** isoliert werden. Fp: 88—90° (CH₃OH/PE).

Spiro[6,7,8,9-tetrahydrobenzo[*e*]indan-2,2'-indan] (**41**) C₂₁H₂₂ (277.4)

Erst nach 2 Tagen Reaktion in der Parr-Apparatur wurde ein quantitativer Umsatz von **39** zu **41** erzielt. Fp: 73—76° (CH₃OH).

2-(*o*-Carboxy-benzyliden)-(6,7,8,9-tetrahydrobenzo[*e*]indan)-1-on (**36 a**) C₂₁H₁₈O₃ (318.4)

Bei 2stündiger Reaktion zwischen **9 a** und **17** wurde **36 a** mit 48% dargestellt, während eine Reaktionszeit von 4 h die Ausbeute auf 63% erhöhte, ohne daß sich eine nennenswerte Lactonisierung zu Verbindung **37** erkennen ließ (max. 3%). Fp: 145—147° (roh); 148—150° (Benzol, Essigester).

Methylester von **36 a** = **36 b** C₂₂H₂₀O₃ (332.4)

Darstellung durch Umsetzen von **36 a** mit CH₂N₂. Fp: 189—191° (CH₃OH/Spur Benzol).

3-[1-oxo-2-(6,7,8,9-tetrahydro[*e*]indanyl)]-phthalid (**37**) C₂₁H₁₈O₃ (318.4)

Beim Destillieren [K_p0.001: ~ 180° (Kugelrohr)] der Säure **36 a** wurde die cyclische Verbindung **37** quantitativ erhalten. Fp: 180—183° (CH₃OH).

2-(*o*-Carboxybenzyl)-(6,7,8,9-tetrahydrobenzo[*e*]indan)-1-on (**38 a**) C₂₁H₂₀O₃ (320.4)

5stündiges Hydrieren von **36 a** in Dioxan mit Pd/C in der Parr-Apparatur bei leichtem Überdruck führte mit 95%iger Ausbeute zu **38 a**. Zwecks Entfernung allenfalls enthaltenen Lactons **37** wurde das Hydrierprodukt in NaOH aufgenommen und das Lacton durch Ausschütteln mit Ether entfernt. Fp: 154—157° (CH₃OH).

Methylester von **38 a** = **38 b** C₂₂H₂₂O₃ (334.4)

Reaktion von **38 a** mit CH₂N₂ lieferte **38 b**. Fp: 103—105° (CH₃OH).

2,2'-Spiro[5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indan]-1,1'-dion (**27 a**),
 Spiro[5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indan-2,2'-(6,7,8,9-tetrahydrobenzo[e]indan)]-1,1'-dion (**27 b**) und
 2,2'-Spiro[6,7,8,9-tetrahydrobenzo[e]indan]-1,1'-dion (**27 c**) $C_{25}H_{24}O_2$ (356.5)

Das Isomerengemisch **27 a** und **27 b** wurde mit 88% aus dem Säurechlorid der Disäure **26 b** (Methode D-2) dargestellt. $K_{p_{0,001}}$: $\sim 250^\circ$ (Kugelrohr). Die beiden Isomere wurden durch Mitteldruckchromatographie (Laufmittel: PE mit 7% Essigester) im Verhältnis 30:70 getrennt.

Das Isomere **27 c** wurde aus dem Gemisch **27 b** und **27 c** isoliert. Dieses wurde durch Cyclisierung von **28 b** nach Methode D-1 (15 h bei $90-95^\circ$; Ausb.: 71%; **27 b**: **27 c** = 45:55) bzw. nach Methode D-2 (Ausb.: mind. 81%; **27 b**: **27 c** = 29:71) erhalten.

Auch der Halbester **28 d** konnte über das Säurechlorid cyclisiert werden. 27 mmol **28 d** wurden mit $SOCl_2$ am Rückfluß gekocht. Nach Entfernen von überschüssigem $SOCl_2$ wurde mit Benzol aufgenommen, 35 mmol $SnCl_4$ zur kochenden Lösung getropft und 3 h erhitzt. Anschließend wurden nochmals 35 mmol $SnCl_4$ zugefügt und weitere 3 h erhitzt. Das nach Isolierung mit 82% erhaltene Isomerengemisch setzte sich aus 70% **27 c** und 30% **27 b** zusammen.

27 a: Fp: $268-271^\circ$ (Benzol/ CH_3OH). **27 b**: Fp: $194-195^\circ$ (Benzol/ CH_3OH). **27 c**: Fp: $199-201^\circ$ (CH_3OH).

3-(7-Carboxy-6-tetralyl)-2-(6-tetralylmethyl)-propansäure (**26 b**) $C_{25}H_{28}O_4$ (392.5)

Die Disäure **26 b** wurde durch 2tägiges Verseifen von **26 a** (Methode B) mit 93% dargestellt. Fp: $162-165^\circ$ (durch Abdunsten aus etherischer Lösung); Ausb.: 88%. $MS [m/e \text{ (rel. Int. \%)}]$: 392 (10.2; M^+), 374 (21.8; $M-H_2O$), 356 (42.7; $M-2H_2O$), 346 (8; $M-HCOOH$), 328 (11.6; $356-CO$), 190 (18.9; $C_{12}H_{14}O_2^+$), 172 (33.1; $190-H_2O$), 145 (100; Tetralylmethyl), 144 (22.8; $190-HCOOH$) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1).

Dimethylester von **26 b** = **26 a** $C_{27}H_{32}O_4$ (420.6)

Dieser Diester wurde durch Alkylierungsreaktion von **12 b** mit **16** (Methode A) mit 92% erhalten. $K_{p_{0,001}}$: $\sim 220^\circ$ (Kugelrohr); Fp: $63-67^\circ$ (CH_3OH). $MS [m/e \text{ (rel. Int. \%)}]$: 420 (19.5; M^+), 388 (16.5; $M-CH_3OH$), 360 (7.34; $M-HCOOCH_3$), 356 (38.4; $M-2CH_3OH$), 328 (39.2; $360-CH_3OH$), 204 (38.9; $C_{13}H_{16}O_2^+$), 172 (44.3; $204-CH_3OH$), 145 (100; Tetralylmethyl), 144 (23.3; $204-HCOOCH_3$) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1).

6-Tetralylmethyl-methyl-ether (**4 a**) $C_{12}H_{16}O$ (176.3)

Bei der Reaktion von **12 b** mit **16** wurde überschüssiges Chlorid durch Substitution mit Methoxid zu **4 a** umgesetzt. Dieses wurde durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch bei Darstellung von **26 b** entfernt. $K_{p_{10}}$: $138-140^\circ$; Ausb.: 81% (auf Überschuß **16** bezogen); n_D^{21} : 1.5338.

3-(8-Carboxy-7-tetralyl)-2-(6-tetralylmethyl)-propansäure (**28 b**) $C_{25}H_{28}O_4$ (392.5)

28 a wurde 7 Tage nach Methode B am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fiel ein gelbbrauner öligler Bodensatz aus. Die überstehende farblose Lösung wurde davon abdekandiert und nach Entfernung von CH_3OH mit Ether extrahiert. Im Etherauszug befand sich Verbindung **29**. Die verbliebene wäßrige alkalische Phase wurde mit HCl angesäuert und mit Ether ausgeschüttelt. Nach Waschen und Trocknen wurde die Disäure **28 b** mit 23% isoliert. Fp: $85-86^\circ$. $MS [m/e \text{ (rel. Int. \%)}]$: 392 (7.2; M^+), 374 (31.6; $M-H_2O$), 356 (36.2; $M-2H_2O$), 346 (2.2; $M-HCOOH$), 328 (6; $356-CO$), 189 (12; $C_{12}H_{13}O_2^+$), 172 (55.5; $189-OH$), 145 (100; Tetralylmethyl), 143 (20.2; $189-HCOOH$) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1). Der obige Bodensatz wurde nach Entfernen von CH_3OH mit H_2O versetzt und mit Ether ausgeschüttelt. Im Etherextrakt war wieder Verbindung **29** enthalten. Nach Freisetzen der Säuren **28 b** und **28 d** durch Zusatz von HCl wurde der als Hauptmenge enthaltene Halbester **28 d** isoliert.

3-(8-Carboxymethyl-7-tetralyl)-2-(6-tetralylmethyl)-propansäure (**28 d**) C₂₆H₃₀O₄ (406.5)

Obiges Gemisch von **28 b** und **28 d** wurde mit CH₂Cl₂ aufgenommen und mit wäßriger KOH geschüttelt. Die organische Phase wurde noch einmal mit H₂O extrahiert und anschließend angesäuert. Nach Waschen und Trocknen wurde **28 d** mit 42% erhalten. Fp: 112—115° (PE). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 406 (21.7; M⁺), 388 (4.7; M-H₂O), 375 (15.9; M-OCH₃), 374 (54.9; M-CH₃OH), 360 (3.4; M-HCOOH), 357 (24.1; 374-OH), 356 (69; 374-H₂O), 329 (13.7; 357-CO), 328 (23.3; 356-CO) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1). Durch Ansäuern des alkalisch wäßrigen Auszuges konnten weitere 11% der Disäure **28 b** isoliert werden.

2-(6-Tetralylmethyl)-6,7,8,9-tetrahydrobenzo[e]indan-1-on (**29**) C₂₄H₂₆O (330.5)

Diese bei Verseifung von **28 a** zu **28 b** im Produktgemisch enthaltene Verbindung dürfte bereits im Reaktionsgemisch bei der Darstellung von **28 a** als 2-Carboxymethylverbindung von **29** enthalten gewesen sein (es wurde kein NMR dieses Reaktionsgemisches aufgenommen). Bei der Verseifung trat dann Decarboxylierung zu **29** ein. Kp_{0.001}: ~ 200° (Kugelrohr); Ausb.: 24% (aus Verseifungsgemisch); Fp: 85—88° (CH₃OH). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 330 (40.21; M⁺), 185 (100; M-6-Tetralylmethyl).

Dimethylester von **28 b** = **28 a** C₂₇H₃₂O₄ (420.6)

Bei Reaktion zwischen **12 a** und **16** entstand **28 a** zu 93%. Wie sich später bei der Verseifung dieses Produkts herausstellt, dürfte es nicht rein vorgelegen haben, sondern mindestens 24% 2-Carboxymethyl-2-(6-tetralylmethyl)-6,7,8,9-tetrahydrobenzo[e]indan-1-on enthalten haben, ein Zeichen dafür, daß die Ringöffnung zu **28 a** durch Retro-Claisen-Reaktion nicht quantitativ verlaufen war.

Zur Reindarstellung von **28 a** wurden sowohl die Disäure **28 d** als auch die Halbsäure **28 d** mit CH₂N₂ versetzt. Kp_{0.001}: ~ 220° (Kugelrohr). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 420 (9.2; M⁺), 388 (49.2; M-CH₃OH), 356 (49.1; M-2 CH₃OH), 328 (31.1; 356-CO), 203 (25.6; C₁₃H₁₅O₂), 172 (65.7; 203-OCH₃), 145 (100; 6-Tetralylmethylkation), 144 (22.2; 172-CO), 143 (29.5; 203-HCOOCH₃) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1).

Darstellung von Spiro[indan-2,2'-cyclopentan]-1,1'-dion (**31**) C₁₃H₁₂O₂ (200.2)

Dieses Diketon konnte aus **30 b** mit PPS (Methode D-1, 12 h bei 80°) im Maximalfall nur zu 12% dargestellt werden. Nach Methode D-2 (Erhitzen in Benzol über 1 h) nur zu 10%. Kp_{0.5}: 120—140° (Kugelrohr); Fp: 58—60° (PE). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 200 (60.63; M⁺), 145 (100; α-Tetralonkation).

4-(1-Oxo-2-indanyl)-butansäure (**32 a**) C₁₃H₁₄O₃ (218.3)

Bei 20 min Erwärmen von **30 b** mit PPS bei 130° wurde diese Verbindung mit 23% neben 6% **31** erhalten. **32 a** wurde nach Hydrolisieren der Reaktionsmischung durch Extraktion mit NaOH isoliert. Nach Überführung der Disäure **30 b** (0.05 mol) mit SOCl₂ ins Säurechlorid wurde dieses in 150 ml CS₂ gelöst und unter Eiskühlung mit 0.15 mol AlCl₃ portionsweise unter Rühren versetzt. Die ausgefallene Suspension wurde noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt und nach Gießen auf Eis/HCl aufgearbeitet. Ausbeute an **32 a**: 51%. Bei analoger Arbeitsweise in CH₂Cl₂ wurden 2.5 Äquivalente AlCl₃ zugegeben und nach 15 h Reaktion bei Raumtemperatur aufgearbeitet. Ausb.: 71%. Kp_{0.001}: ~ 160° (Kugelrohr); Fp: 82—84° (PE/Benzol). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 218 (1.42, M⁺), 200 (1.19, M-H₂O), 172 (0.74, M-HCOOH), 145 (15.59%, Tetralonkation) und 132 (100%, Indanonkation).

Methylester von **32 a** = **32 b** C₁₄H₁₆O₃ (232.3)

Durch Behandeln der Säure **32 a** mit CH₂N₂. Kp_{0.1}: 135—140° (Kugelrohr); n_D²⁷: 1.5318.

1-Phenyl-4-(2-indan-1-onyl)-butan-1-on (32c) C₁₉H₁₈O₂ (278.34)

17.7 g (75 mmol) 2-Benzyladipinsäure **30b** wurden mit SOCl₂ ins Säurechlorid überführt. Nach Entfernung von überschüssigem SOCl₂ wurde der Rückstand in 200 ml Benzol aufgenommen und unter Eiskühlung 25 g (187 mmol) AlCl₃ portionsweise über 1 h zugegeben. Nach 3 h bei Raumtemperatur wurde hydrolysiert. Nach Aufarbeitung wurde in der Kugelrohrapparatur bei 160—170°/0.001 mm destilliert. Ausb.: 18.95 g (90.9%). Das Destillat wurde aus 60 ml CH₃OH unter Zusatz von Aktivkohle kristallisiert. Ausb.: 17.12 g (82%); Fp: 77—80° (CH₃OH/H₂O); IR (KBr-Preßling): 1713 und 1680 cm⁻¹ (stark, CO). MS (hochauflösend): 278.1297 ± 0.003. MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 278 (15.7, M⁺), 260 (13.6, M-H₂O), 158 (91.9), 146 (32.5), 145 (36.4), 132 (100, C₉H₈O⁺). ¹³C-NMR (62.9 Hz, CDCl₃, 303 K): 208.2 (s; C-12), 199.6 (s; C-7), 153.6 (s; C-18), 137.1 und 136.8 (s; C-6 u. 13), 134.6, 132.9, 127.3, 126.6 und 123.8 (d; C-3, C-14, C-15, C-16 und C-17), 128.6 und 128.0 (d; C-1 u. C-5 bzw. C-2 u. C-4), 47.3 (d; C-11), 38.3 (t; C-8), 32.8, 31.1 und 22.0 (t; C-9, C-10 u. C-19).

2-Benzyladipinsäure (30b) C₁₃H₁₆O₄ (236.3)

30b wurde durch 15 h Verseifen von **30a** mit 97% erhalten. Kp_{0,5}: ~ 150—160° (Kugelrohr); Fp: 116—118° (H₂O/CH₃OH) id. [14] (116—117° [15]). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 236 (1.7; M⁺), 218 (3.6; M-H₂O), 190 (23.7; M-HCOOH), 173 (20; 190-OH), 130 (30.1; C₉H₆O⁺), 91 (100; C₇H₇⁺) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1). ¹H-NMR (250 MHz, Werte in ppm in CDCl₃): 1.45 bis 1.86 (m, 4 H), 2.31 (s, breit; 2 H), 2.58 bis 2.86 (m, 2 H), 2.99 (mc, 1 H, —CH—), 7.18 (mc, 2 H; Ar-H), 7.24 (mc, 3 H; Ar-H).

Dimethylester von 30b = 30a C₁₅H₂₀O₄ (264.3)

30a wurde nach der üblichen Methode aus den Komponenten **13** und **14** mit 65% dargestellt. Kp_{0,7}: 140—142°. MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 264 (3.7; M⁺), 204 (32.7; M-HCOOCH₃), 173 (21.0; 204-OCH₃), 130 (75.2; C₉H₆O⁺), 91 (100; C₇H₇⁺) (weiteres Zerfallsschema siehe Tabelle 1).

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 (Inst. f. Organische Chemie, Universität Wien) ausgeführt. Für die Interpretation derselben danke ich Herrn Doz. A. Nikiforov herzlich.

Literatur

- [1] 15. Mitt.: Neudeck H. (1988) Monatsh. Chem. **119**: 625
- [2] (a) Neudeck H. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 627; (b) Neudeck H., Schlögl K., Tschepalak H. (1985) Monatsh. Chem. **116**: 789; (c) Neudeck H., Schlögl K., Tschepalak H. (1985) Monatsh. Chem. **116**: 661; (d) Neudeck H., Schlögl K. (1981) Monatsh. Chem. **112**: 801; (e) Neudeck H., Richter B., Schlögl K. (1979) Monatsh. Chem. **110**: 931; (f) Neudeck H., Schlögl K. (1979) Monatsh. Chem. **110**: 541; (g) Neudeck H., Schlögl K. (1977) Chem. Ber. **110**: 2624
- [3] Veröffentlichung in Vorbereitung
- [4] Haslinger E., Neudeck H., Robien W. (1981) Monatsh. Chem. **112**: 405
- [5] Hofer O., Neudeck H. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 1163
- [6] Neudeck H., Werner A. (in Vorbereitung)
- [7] Patwardhan S. A. (1969) Indian J. Chem. **7**: 105
- [8] Isabelle M. E., Wightman R. H., Avdovich H. W., Laycock D. E. (1980) Can. J. Chem. **58**: 1344
- [9] (a) Braun Jr. (1922) Berichte **55**: 1700; (b) I.G. Farbenind. (1929) D.R.P. 522271

- [10] v. Braun, Gruber, Kirschbaum (1922) *Berichte* **55**: 3673
- [11] Granger R., Orzalesi H., Muratelle N. (1961) *Compt. Rend.* **252**: 1971
- [12] House H. O., Hudson Ch. B. (1970) *J. Org. Chem.* **35**: 647
- [13] Dynesen E. (1972) *Acta Chem. Scand.* **26**: 850
- [14] Duff D. A., Ingold C. K. (1934) *J. Chem. Soc.*: 87
- [15] Treibs W., Mayer R., Madejski M. (1954) *Chem. Ber.* **87**: 356

Eingegangen 18. November 1988. Angenommen 14. Dezember 1988