

## **Aromatische Spirane, 17. Mitt. [1]: Darstellung von anellierten und substituierten 2,2'-Spirobiindan-1-onen und 4,5'-disubstituierten 2,2'-Spirobiindanen**

**Horst K. Neudeck**

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

**Aromatic Spiranes, XVII [1]: Syntheses of Anellated and Substituted 2,2'-Spirobiindane-1-ones and 4,5'-Disubstituted 2,2'-Spirobiindanes**

**Summary.** The spiroketones **9**, **16**, and **28** were prepared by cyclisation of the carboxylic acids **7 c**, **13 b**, and **25 c** and their acid chlorides, resp. (**7 d**, **13 c**, and **25 d**) with polyphosphoric acid (*PPA*) or  $\text{SnCl}_4$ . The precursors of the latter compounds were synthesized by alkylation of the appropriate  $\beta$ -ketoester **1** or **2** with the "benzylchlorides" **3** or **4** with  $\text{NaH}$  in *DMF*. Subsequent hydrogenation with  $\text{Pd/C}$  led to the desired alkylated indane-esters. The chiral compounds **11**, **17**, and **31** were obtained by Friedel-Crafts acetylation. The chiral disubstituted 2,2'-Spirobiindanes **22** and **36** were prepared from the ketones **20** and **32/33** by catalytic reduction followed by Friedel-Crafts acetylation.

**Keywords.**  $\beta$ -Ketoesters of indane-1-one and s-hydrindacene-1-one; Alkylation; 2,2'-Spirobiindane-1-ones; Substituted 2,2'-spirobiindanes;  $^1\text{H}$ -nmr spectra; Mass spectra.

### **Einleitung**

Die experimentelle Untersuchung von chiralen 2,2'-Spirobiindanen zwecks Überprüfung eines Näherungsansatzes für Chiralitätsfunktionen [2] zeigte, daß sich die Parameterwerte  $\lambda$  für die einzelnen Liganden erhöhen, wenn sich diese dem chiralen Zentrum nähern [2c, 3]. Dies gilt allerdings nur dann, wenn keine sterischen Effekte auftreten, sich die Substituenten also optimal zur Ringebene einstellen können. Diese Koplanarität ist für Carbonylverbindungen (Formyl und bes. Acetyl) nicht mehr gegeben, wenn am Aromaten eine Alkylgruppe benachbart ist. Durch  $^{13}\text{C}$ - [4] und LIS-Messungen [5] konnte ein Torsionswinkel von ca.  $30^\circ$  nachgewiesen werden. Als Folge war der aus den Drehwerten berechnete  $\lambda$ -Wert deutlich kleiner als jener aus Verbindungen, bei denen die Acetylgruppe frei drehbar ist [2h]. Der höchste Parameterwert wurde gefunden, wenn die Carbonylgruppe koplanar zum Aromaten liegt, also durch einen Cyclopentenonring fixiert ist [2e].

Es lag nun nahe, 2,2'-Spirobiindane-1,1'-dione hinsichtlich ihrer  $\lambda$ -Werte zu untersuchen. Diese sollten hier deutlich erhöht sein, da sich bei diesen Verbindungen zwei geometrische Parameter — näherer Lage zum Chiralitätszentrum und Koplanarität zum Aromaten — summieren. Dies war bereits an einigen Verbindungen gezeigt worden [6].

Um diese aus dem Experiment gefundenen und nach dem verkürzten Polynomansatz berechneten Carbonylparameter noch weiter zu überprüfen, wurde eine der beiden Ketogruppen „entfernt“, also solche 2,2'-Spirobiindan-1-one dargestellt, welche vor allem in 5'-Position sterisch unbeeinflusste Liganden tragen, deren Drehwert schon seit längerem bestimmt worden waren [vgl. 2f, 2h]. In dieser Arbeit soll vorerst über die Synthese solcher Verbindungen berichtet werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Wie bei der Darstellung der Spirobiindandione (siehe vorhergehende Mitt. [1]) wurde für die Synthese der Spirobiindanone wieder von den beiden Molekülhälften, also den  $\beta$ -Ketoestern der entsprechenden „Indanone“ und den analogen „Benzylchloriden“, ausgegangen. Die Ketoester wurden mit NaH in DMF umgesetzt und anschließend mit dem entsprechenden Halogenid alkyliert. Nachfolgende Reduktion der Carbonylgruppe zu  $-\text{CH}_2-$  lieferte die tertiären Ester, die nach Verseifung zum Keton cyclisiert werden konnten. Durch Einführung eines Substituenten wurden weitere für die Racematspaltung geeignete chirale Verbindungen dargestellt.

### 2,2'-Spirobiindan-1-on (9) und Folgeprodukte (Schema 1)

Der Ketoester **6** ließ sich aus dem Säurechlorid des Dibenzylmalonsäurehalbesters **5** [7] durch Reaktion mit  $\text{SnCl}_4$  mit 98% bzw. durch Kopplung zwischen Benzylchlorid **3** und 2-Carboxyalkylindan-1-on **1** [1] unter NaH-Katalyse in Dimethylformamid (DMF) zu 93% bzw. 83% für den Methyl- bzw. Ethylester darstellen.

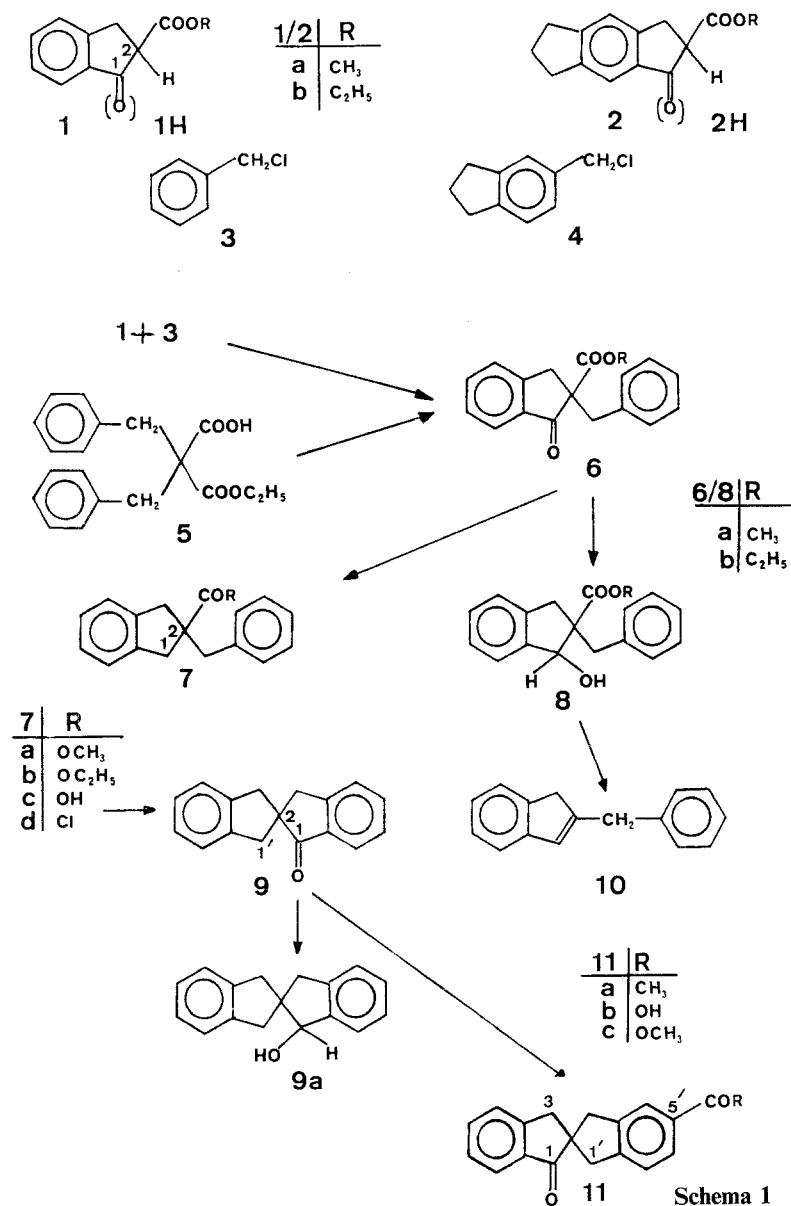
Bei Reaktion von **1 a** [1] und **3** in Aceton unter Zusatz von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (vgl. [8]) wurde nur ein 64%iger Umsatz zu Verbindung **6 a** erzielt, wobei 32% an **1 a** rückgewonnen wurden.

Die Reduktion der Carbonylgruppe in **6** zu **7 a** bzw. **7 b** ließ sich erst durch mehrtägiges Hydrieren mit 20–30 Gewichtsprozenten Pd/C in Dioxan/Isopropanol bei einem Druck von 4–5 bar erzielen. (Bei der Reduktion der unsubstituierten Ketoester **1 a** und **2 a** mit vergleichbaren Katalysatormengen betrug der Zeitbedarf für die quantitative Umwandlung zu **1 aH** und **2 aH** dagegen einen Tag bis maximal zwei Tage.) Bei verkürzter Reaktionszeit konnte das Zwischenprodukt, der Hydroxyester **8**, isoliert werden, welcher nach Verseifen und Kugelrohrdestillation zum Indenderivat **10** decarboxylierte. Die nach Verseifen von **7 a/b** mit KOH in  $\text{CH}_3\text{OH}$  erhaltene Säure **7 c** (88%) wurde mit Polyphosphorsäure (PPS) bzw. über ihr Säurechlorid **7 d** zum Keton **9** cyclisiert (vgl. Tabelle 1).

Bei Reaktion von **7 c** mit PPS hing die Ausbeute sehr stark von der Temperatur und der Reaktionszeit ab. 15 h bei 80° erbrachten fast keine Ausbeute. Bei 100° wurde 35%, nach Verlängerung der Reaktionszeit auf 30 h dagegen 79% Umsatz zu **9** erreicht. Bei 130° und 3 h Reaktionszeit konnten 72% an **9** erhalten werden.

Die beste Ausbeute an **9** (88% nach Kristallisation) konnte durch portionsweise Zugabe von 1.5 equiv.  $\text{AlCl}_3$  zur Lösung des Säurechlorids **7 d** in  $\text{CS}_2$  erzielt werden.

Bei Verwendung eines nur 0.06molaren Überschusses an  $\text{AlCl}_3$  sank die Ausbeute auf 75%. Diese Ausbeute bezog sich nur auf den mmol-Maßstab. Bei Verzehnfachung des Ansatzes konnte trotz Steigerung der Katalysatormenge auf



einen 0.2molaren Überschuß nur 61% an **9** erhalten werden. Bei langsamer Zugabe des Säurechlorids **7d** in CS<sub>2</sub> zu 1.1 equiv. AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> konnten maximal 51% an Cyclisierungsprodukt **9** isoliert werden. Bei Verwendung von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel sank die Ausbeute auf 35%, vergleichbar mit der Cyclisierung des Säurechlorids **7d** mit SnCl<sub>4</sub> in kochendem Benzol.

Reduktion von **9** mit LiAlH<sub>4</sub> führte in nahezu quantitativer Ausbeute zum Alkohol **9a** [10]. Durch Friedel-Crafts-Reaktion des Ketons **9** mit Acetanhydrid wurde die Acetylverbindung **11a** mit 88% erhalten, deren Haloformabbau die chirale Säure **11b** mit 75% lieferte. Aus der Mutterlauge konnte noch eine weitere Fraktion zu 14% isoliert werden. Nach Veresterung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zeigte eine GC-Massen-Kopplung, daß letztere neben dem erwarteten Ketoester **11c** noch 39% des 4'-substituierten Isomeren enthielt.

Tabelle 1. Darstellung von 2,2'-Spiroindan-1-on (9)

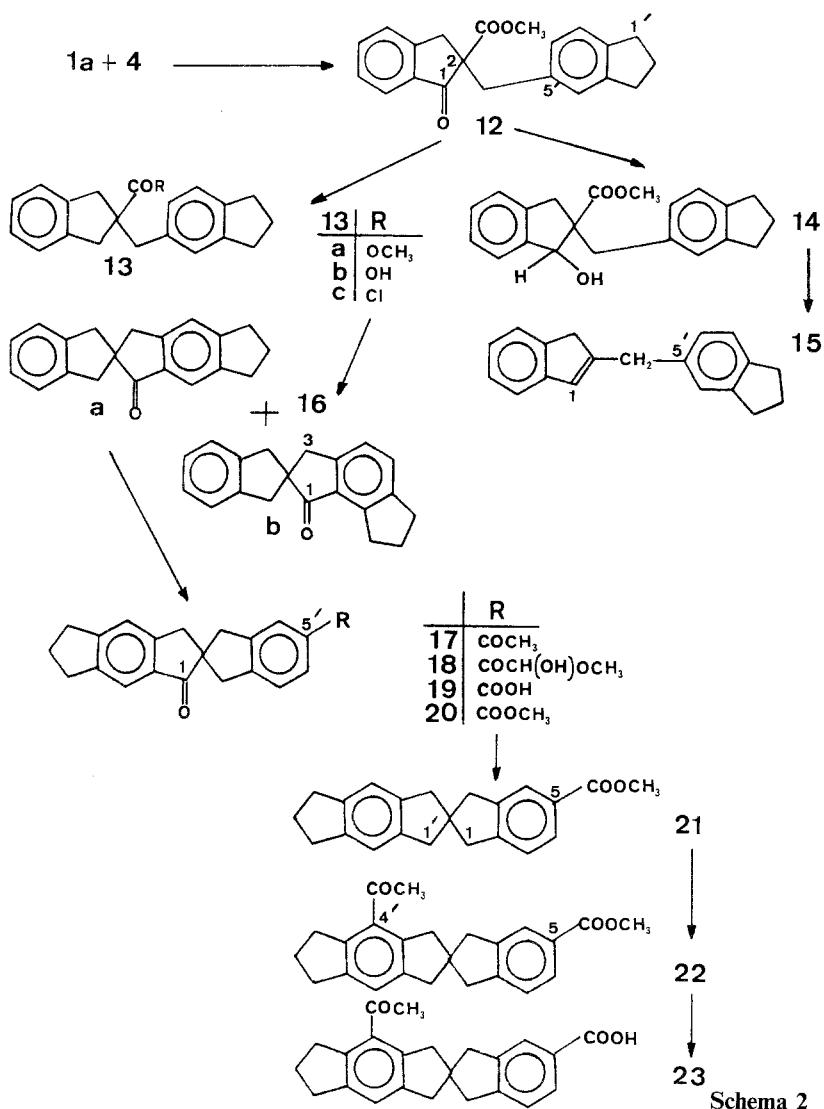
Cyclisierung von 2-Benzyl-indan-2-carbonsäure (7c)						
Reagenz	mmol 7c	Temp. (°C)	Zeit (h)	Rohausbeute (%) nach Kugelrohrdest.	Reinheit (GC; %)	Ausbeute (%)
PPS	1	80	15	fast keine Reaktion		
PPS	4	100	15	72	80	
	0.5	100	30	84	94	
	50	100	50	56	84	
Cyclisierung von 2-Benzyl-indan-2-carbonsäurechlorid (7d)						
mmol 7d	Reagenz	Molarer Überschuß	Lösungsmittel	Methode	Zeit (h)	Rohausbeute (%) nach Kugelrohrdest.
6	SnCl <sub>4</sub>	0.3	Benzol	Erhitzen	2	88
1.1	AlCl <sub>3</sub>	0.4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Raumtemperatur	15	—
1.1		0.06	CS <sub>2</sub>	Raumtemperatur	7	85
50		0.1	CS <sub>2</sub>	7d zusetztpft	6	87
50		0.2	CS <sub>2</sub>	portionsweise	16	90
120		0.5	CS <sub>2</sub>	Zugabe des Reagenz kontinuierliche Zugabe des Reagenz	15	93
						88 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Durch Chromatographie<sup>b</sup> Nach Kristallisation

*Spiro-[s-hydrindacen-2,2'-indan]-1-on (16 a) und Folgeprodukte (Schema 2)*

Der Ketoester **12** ließ sich in Analogie zur Darstellung von **6** aus den Synthonen **1 a** und **4** [2b] mit 92% darstellen. Die Reduktion zu **13 a** konnte mit 20 Gewichtsprozenten Pd/C bei 5tägiger Reaktion fast quantitativ gestaltet werden. Durch Chromatographie der Mutterlauge wurde die Hydroxyverbindung **14** isoliert. Nach Verseifung von **13 a** wurde die erhaltene Säure **13 b** (97%) im Kugelrohr destilliert. Bei vorangegangener unvollständiger Reduktion von **12** wurde bei dieser Reaktionsfolge neben **13 b** noch das Indenderivat **15** erhalten.

Die Säure **13 b** wurde mit PPS mit 48% zum Isomerengemisch **16** cyclisiert, aus dem sich durch präp. Chromatographie das lineare Isomer **16 a** zu 76%, das unsymmetrische Isomer **16 b** zu 24% isolieren ließen. Nach Umwandlung von **13 b** mit SOCl<sub>2</sub> ins Säurechlorid **13 c** wurde dieses mit AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> cyclisiert, wobei wiederum ein 0.15molarer Überschuß nur 63%, ein 0.5molarer aber ca. 95% am



Isomerengemisch **16** lieferte, das zu 64% aus **16 a** und zu 36% aus **16 b** bestand. Aus dem Gemisch ließ sich durch mehrfaches Kristallisieren das symmetrische Keton **16 a** mit 54% isomerenrein gewinnen. Durch Reaktion von **16 a** mit Acetanhydrid und  $\text{AlCl}_3$  wurde das Acetylketon **17** mit 89% erhalten. Die Umwandlung zur chiralen Säure **19** konnte mittels Haloformabbau mit einer Rohausbeute von 89% erreicht werden.

Ein Vorversuch zeigte, daß beim Destillieren des Rohprodukts zum Teil Zersetzung eintrat, d. h. sich keine vollständige Haloformreaktion trotz erheblich verlängerter Reaktionszeit erzielen ließ. Da sich die Säure aufgrund ihrer sehr schlechten Löslichkeit in wäßriger  $\text{NaOH}$  nicht als Natriumsalz isolieren ließ, wurde die Reinigung über den Methylester **20** (Zugabe von  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) mit 72% Ausbeute durchgeführt.

Wegen der umständlichen Aufarbeitung wurde dem oxidativen Abbau mit  $\text{SeO}_2$  zum Glyoxalderivat (Charakterisierung als Hemiacetal **18**) mit nachfolgender Spaltung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Natronlaufe der Vorzug gegeben (Ausbeute an **19**: 78%).

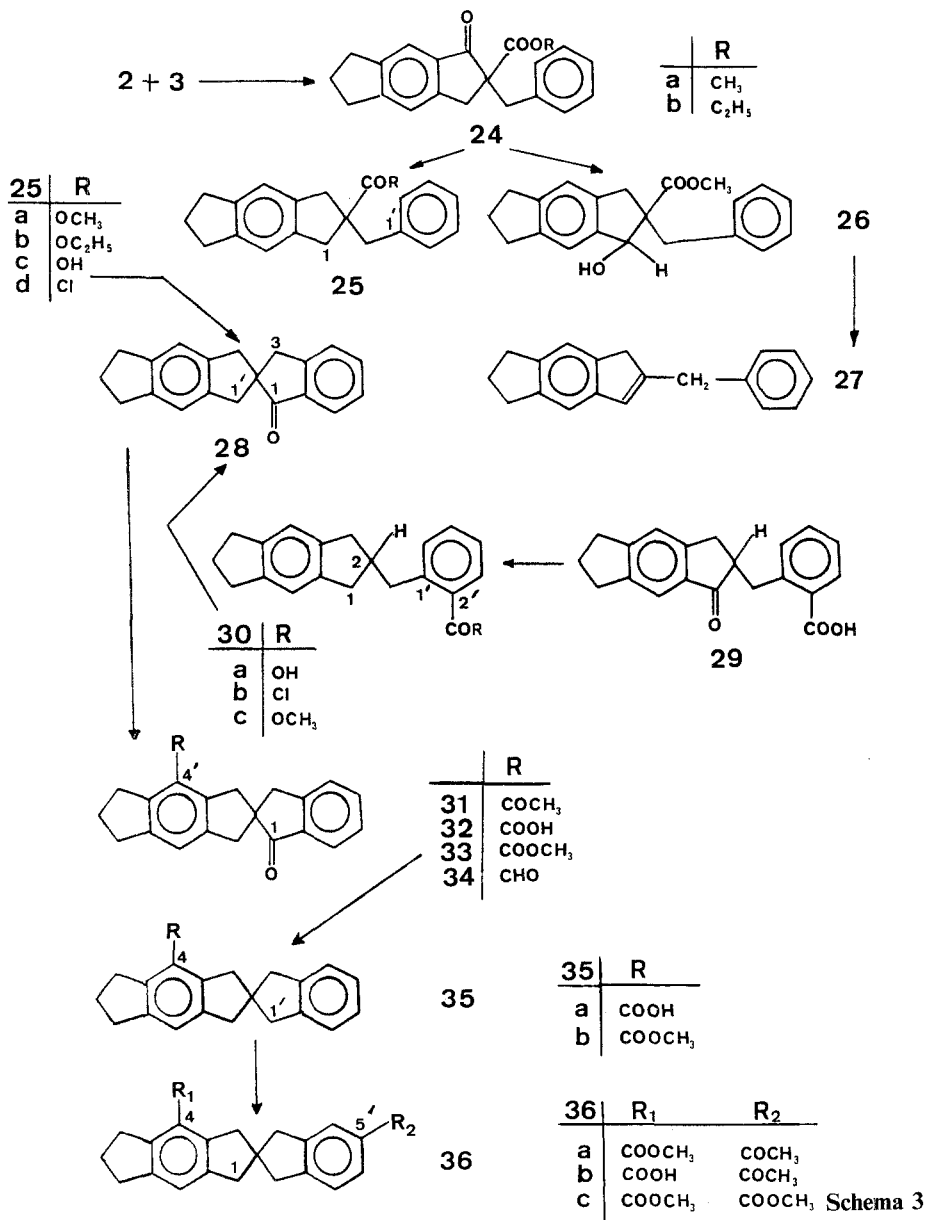
Der Ketoester **20** ließ sich durch katalytische Hydrierung mit  $\text{Pd/C}$  in der Parr-Apparatur mit 86% (nach Kristallisation) in die reduzierte Verbindung **21** umwandeln. Nachfolgende Friedel-Crafts-Reaktion mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$  lieferte den chiralen Acetylesther **22** mit 90%. Da die Verseifung zur Säure **23** erst nach 3 Tagen vollständig war und zudem zu Verunreinigungen führte, wurde deshalb der Hydrolyse mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  der Vorzug gegeben. Nach 5stündiger Reaktionszeit wurde die Acetylsäure **23** mit 90% erhalten.

### *Spiro-[indan-2,2'-s-hydrindacen]-1-on (28) und Folgeprodukte (Schema 3)*

Das gewünschte Spiroketon **28** ließ sich aus den Säurechloriden **25 d** bzw. **30 b** durch  $\text{AlCl}_3$ -Katalyse in  $\text{CS}_2$  bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 75% resp. 16% herstellen. Zur Darstellung der ersten Verbindung wurden die Ketoester **2 a** und **2 b** [2a] nach Umwandlung in die Natriumsalze durch  $\text{NaH}$  in *DMF* mit Benzylchlorid zu den alkylierten Produkten **24** umgesetzt (Ausbeute für **24 a**: 90% ; für **24 b**: 80%). Diese wurden mit  $\text{Pd/C}$  im Gegensatz zu den üblichen Bedingungen durch stark erhöhte Katalysatormengen und Vervielfachung des Zeitbedarfs zu den Estern **25 a** und **25 b** reduziert. Selbst dann konnte noch aus der Mutterlauge z. B. die Hydroxyverbindung **26** isoliert werden. Verzichtete man auf die Reindarstellung der hydrierten Form **25** und führte anschließend eine Verseifung durch, so fand man neben der erwarteten Säure **25 c** nach Kugelrohrdestillation das durch Dehydratisierung und Decarboxylierung entstandene olefinische Produkt **27**. Die Säure **25 c** wurde mit  $\text{SOCl}_2$  ins Säurechlorid **25 d** überführt, das anschließend, gelöst in  $\text{CS}_2$ , durch portionsweise Zugabe von 1.5 equiv.  $\text{AlCl}_3$  mit 75% zum Keton **28** reagierte.

Bei Verwendung eines nur 0.2molaren Überschusses wurde nach Aufarbeitung und Kristallisation aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  ein Rohprodukt (ca. 80%) erhalten, dessen *NMR*-Analyse zeigte, daß es zu ca. 60% aus der gewünschten Verbindung **28** und zu 40% aus dem Methylester **25 a** bestand, welches auch durch die massenspektrometrische Analyse bestätigt wurde. Zugabe des Säurechlorids **25 d**, gelöst in  $\text{CS}_2$ , zu 1.2 mol  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  erbrachte einen Umsatz zu **28** von 61% mit einer durch *GC* bestimmten Reinheit von 87%.

Die durch Aldolreaktion zwischen s-Hydrindacen-1-on und Phthalaldehydsäure mit nachfolgender Hydrierung der olefinischen Doppelbindung entstandene Keto-



säure **29** [1] wurde quantitativ mit H<sub>2</sub> unter Pd/C-Katalyse in der Parr-Apparatur zur Säure **30 a** reduziert (charakt. als Methylester **30 c**), die mit SOCl<sub>2</sub> ins Säurechlorid **30 b** überführt und mit AlCl<sub>3</sub> zu **28 a** [Ausb.: 16%] cyclisiert wurde.

Um chirale Verbindungen zu erhalten, wurde dieses Keton nach Friedel-Crafts zu **31** acetyliert (95%) [88.5% nach Kristallisation]. Nach dem bei dieser Verbindung problemlos verlaufenden Haloformabbau zur Säure **32** (88%) wurde mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> der Methylester **33** dargestellt. Auch der Abbau des Glyoxalderivats (nach Behandlung von **31** mit SeO<sub>2</sub>) lieferte die gewünschte Säure mit 90%. Formylierung von **28** mit Dichlormethylmethylether führte mit 90% zum Aldehyd **34**. Zur Darstellung der chiralen Verbindungen **36** wurde der Ester **33** bzw. die

Carbonsäure **32** mit Pd/C in der Parrapparatur quantitativ zu **35b** bzw. **35a** reduziert. Nachfolgende Friedel-Crafts-Acetylierung lieferte den Acetylerester **36a** mit 79% nach Kristallisation, welcher einerseits durch Hydrolyse mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die Säure **36b** (73%) bzw. mit SeO<sub>2</sub> nach oxidativer Spaltung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Veresterung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in den Diester **36c** (85%) umgewandelt wurde.

### 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. für organische Chemie, Universität Wien) ausgeführt.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): Kofler-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung. <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WM-250 in CDCl<sub>3</sub> (mit TMS als innerem Standard). Massenspektren: Varian MAT-CH7. 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<sub>254</sub> (Merck), 0.75 mm. Dünnschichtchromatographie: DC-Karten Kieselgel 60F-254 (Merck). Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

#### 2-Carboxymethylindan (1 aH) C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (176.2)

7 g **1a** wurden mit 3 g Pd/C (10%ig) in Dioxan/2-PrOH über Nacht in der Parr-Apparatur bei 4–5 atm H<sub>2</sub>-Druck geschüttelt. Laut DC war die Reduktion vollständig. K<sub>p0,6</sub>: 84°; n<sub>D</sub><sup>23,5</sup>: 1.5229.

#### 2-Carboxymethyl-s-hydrindacen (2 aH) C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (216.3)

Durch Reduktion von **2a** mit 20 Gewichtsprozenten Pd/C (10%ig) in Dioxan/PrOH in der Parr-Apparatur (Druck: 4 atm) Zeitbedarf: 2 Tage; Ausbeute: quantitativ; K<sub>p0,5</sub>: ~ 100° (Kugelrohr); Fp: 76–78 (CH<sub>3</sub>OH).

#### Darstellung von 2,2'-Spirobiindan-1-on (9) C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O (234.3)

30 g (0.12 mol) der Säure **7c** wurden mit 35 ml SOCl<sub>2</sub> 5 h am Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen von überschüssigem SOCl<sub>2</sub> wurde der Rückstand in 200 ml CS<sub>2</sub> aufgenommen. Unter Eiskühlung wurden portionsweise 24 g (0.18 mol) AlCl<sub>3</sub> zugegeben (Zeitbedarf: ca. 1 h). Nach 10stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde durch Gießen auf Eis/HCl hydrolysiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt nach Aufnahme in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> neutral gewaschen. Nach Destillation im Kugelrohr bei 115–120° bei 0.001 mm und Kristallisation aus PE wurden 24.5 g (88%) an **9** erhalten. Fp: 91–93° (60–64°) [9]. MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 234 (100, M<sup>+</sup>), 233 (29.3), 219 (24.4), 217 (30.9), 216 (18.6), 215 (21.4), 205 (13.2), 203 (11.4), 202 (18.2), 128 (13.0), 118 (27.3), 115 (29.8), 91 (32.6), 90 (34.2), 89 (28.2).

#### 2-Benzyl-indan-2-carbonsäure (7 c) C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (252.2)

Die Ester **7a** oder **7b** wurden durch 12stündiges Erhitzen mit methanolischer KOH (2 equiv.) unter Zusatz von etwas Wasser verseift. Nach Zugabe von Wasser wurde das Methanol größtenteils abdestilliert, dann mit HCl angesäuert und das ausgefallene Produkt durch Unterschichten mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



und Verdampfen dessen durch gelindes Erwärmen zur Kristallisation gebracht. Das isolierte Rohprodukt (98%) wurde aus *PE*/Benzol kristallisiert. Ausbeute: 91%; Fp: 130—132°. MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 252 (20.3,  $M^+$ ), 206 (4.1,  $M-H_2O-CO$ ), 161 (100,  $M-C_7H_7$ ), 143 (11.4,  $161-H_2O$ ), 115 (31.7,  $161-H_2O-CO$ ), 91 (85.1,  $C_7H_7^+$ ).

Die reine Säure destillierte im Hochvakuum (0.001 mm) bei ca. 160° unzersetzt, wogegen aus einem unvollständig hydrierten Rohprodukt **7 a**/**7 b** nach Umwandlung in die Säure zusätzlich noch 2-Benzylinden **10** entstand [Fp: 46—49° ( $CH_3OH$ )].

*2-Benzyl-2-carboxymethyl-indan (7 a)*  $C_{18}H_{18}O_2$  (266.3)

40 g (0.143 mol) des Ketoesters **6 a** wurden in Dioxan/*2-PrOH* unter Zusatz von 5 g Pd/C (10%ig) suspendiert und 2 Tage bei 4—5 bar  $H_2$ -Druck hydriert. Es wurden nochmals 5 g Pd/C zugegeben und nach weiteren 2 Tagen abermals. Nach insgesamt 6tägiger Reaktion wurde vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert.  $Kp_{0.001}$ : 120°/Ausbeute: 36.1 g (95%); Fp: 61—62° ( $CH_3OH$ ).

*2-Benzyl-2-carboxyethyl-indan (7 b)*  $C_{19}H_{20}O_2$  (280.4)

Diese Verbindung wurde analog **7 a** dargestellt. Ausbeute: 98%; Öl.

*2-Benzyl-2-carboxymethylindan-1-ol (8 a)*  $C_{18}H_{18}O_3$  (282.3)

Bei unvollständiger Reduktion von **6** mit Pd/C konnte der Hydroxyester **8** mittels präp. Schichtchromatographie isoliert werden.  $Kp_{0.001}$ : 100—110° (Kugelrohr), Fp: 110—112° (PE). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 282 (1.5,  $M^+$ ), 264 (1.1,  $M-H_2O$ ), 205 (11.9,  $264-C_2H_3O_2$ ), 204 (4.5,  $264-CH_3OH-CO$ ), 191 (100,  $M-C_7H_7$ ), 159 (10.7), 131 (24.4), 115 (13.4), 91 (65.1,  $C_7H_7^+$ ).

*2,2'-Spirobiindan-1-ol (9 a)*  $C_{17}H_{16}O$  (236.3)

Diese Verbindung wurde zwecks NMR-Vergleich mit **8** durch 15stündige Reduktion von **9** mit  $LiAlH_4$  in kochendem Ether mit 95%iger Ausbeute dargestellt. Fp: 70—72° (PE) (70—72°) [10].

*2-Benzyl-2-carboxymethyl-indan-1-on (6 a)*  $C_{18}H_{16}O_3$  (280.3)

19 g (0.1 mol) 2-Carboxymethylindanon **1 a** [1] wurden portionsweise unter Rühren zu einer Suspension von 2.9 g (0.12 mol) NaH-Granulat in 150 ml *DMF* zugegeben. Nach 2stündigem Erwärmen auf 70° wurden innerhalb von 5 min 15.18 g (0.12 mol) Benzylchlorid **3** rasch zugetropft, wobei sich der anfangs zähe Niederschlag bald unter Abscheidung von fein kristallinem NaCl löste. Weitere 3 h wurde bei 70° gerührt und nach Abkühlen Eisessig bis *pH* 5 zugefügt. *DMF* wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen, zuerst mit  $NaHCO_3$ , dann mit  $H_2O$  gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Bei der Kugelrohrdestillation bei 0.001 mm wurde der Vorlauf bis 120° verworfen. Die Hauptfraktion ging bei 140° über. Ausbeute: 26 g (93%); Fp: 50—52° ( $CH_3OH$ ).

Zu einer Mischung von 5.7 g (30 mmol) **1 a** und 16.6 g (120 mmol)  $K_2CO_3$  in 30 ml Aceton (p. A.) wurde über eine halbe Stunde 7.6 g (60 mmol) Benzylchlorid **3** zugetropft. Nach Zugabe von weiteren 40 ml Aceton wurde 8 h am Rückfluß erhitzt. Aus dem Rohprodukt wurden durch fraktionierte Destillation 64% der Verbindung **6 a** isoliert. Nach Kristallisation aus  $CH_3OH$  wurden 4.77 g (57%) **6 a** erhalten.

*2-Benzyl-2-carboxyethyl-indan-1-on (6 b)*  $C_{19}H_{18}O_3$  (294.4)

Diese Verbindung ließ sich in analoger Weise wie **6 a** aus **1 b** und **3** mit einer Ausbeute von 83% darstellen.  $Kp_{0.001}$ : 130—140° (Kugelrohr); zähes Öl.

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Substanzen **1 aH** bis **36** (250 MHz, Werte in ppm in CDCl<sub>3</sub>)

Nr.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-1'	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'
<b>1 aH</b>	3.25 <sup>a</sup>	3.32 <sup>a</sup>	3.25 <sup>a</sup>		7.18 <sup>a</sup>			—					
<b>2 aH</b>	3.17 <sup>a</sup>	3.33 <sup>a</sup>	3.17 <sup>a</sup>	7.07 <sup>b</sup>	2.85 <sup>c</sup>	2.06 <sup>d</sup>	2.85 <sup>c</sup>	7.07 <sup>b</sup>					
<b>7 a</b>	3.01 u. 3.39 <sup>e</sup>	—	ident H-1		7.18 <sup>a</sup>			—	—	7.07 <sup>f</sup>		7.25 <sup>a</sup>	
<b>7 b</b>	3.00 u. 3.37 <sup>e</sup>	—	ident H-1		7.16 <sup>a</sup>			—	—	7.08 <sup>f</sup>		7.23 <sup>a</sup>	
<b>7 c</b>	3.02 u. 3.40 <sup>e</sup>	—	ident H-1		7.18 <sup>a</sup>			—	—			7.26 <sup>a</sup>	
<b>13 a</b>	3.03 u. 3.38 <sup>e</sup>	—	ident H-1		7.18 <sup>a</sup>			—	2.87 <sup>c</sup>	2.06 <sup>d</sup>	2.87 <sup>c</sup>	6.93 <sup>b</sup>	—
<b>13 b</b>	3.03 u. 3.40 <sup>e</sup>	—	ident H-1		7.19 <sup>a</sup>			—	2.84 <sup>c</sup>	2.04 <sup>d</sup>	2.87 <sup>c</sup>	7.01 <sup>b</sup>	—
<b>25 a</b>	2.95 u. 3.33 <sup>e</sup>	—	ident H-1	7.06 <sup>b</sup>	2.86 <sup>c</sup>	2.07 <sup>d</sup>	2.86 <sup>c</sup>	7.06 <sup>b</sup>	—	7.07 <sup>f</sup>		7.25 <sup>a</sup>	
<b>25 b</b>	2.94 u. 3.34 <sup>e</sup>	—	ident H-1	7.06 <sup>b</sup>	2.86 <sup>c</sup>	2.07 <sup>d</sup>	2.86 <sup>c</sup>	7.06 <sup>b</sup>	—	7.08 <sup>f</sup>		7.24 <sup>a</sup>	
<b>25 c</b>	2.96 u. 3.34 <sup>e</sup>	—	ident H-1	7.07 <sup>b</sup>	2.87 <sup>c</sup>	2.07 <sup>d</sup>	2.87 <sup>c</sup>	7.07 <sup>b</sup>	—	7.17 <sup>f</sup>		7.26 <sup>a</sup>	
<b>30 c</b>	2.62 u. 2.89 <sup>g</sup>	2.76 <sup>h</sup>	ident H-1	7.04 <sup>b</sup>	2.86 <sup>c</sup>	2.05 <sup>d</sup>	2.86 <sup>c</sup>	7.04 <sup>b</sup>	—	—	7.90 <sup>f</sup>	7.29 <sup>c</sup>	7.45 <sup>c</sup>
<b>30 a</b>	2.64 u. 2.91 <sup>g</sup>	~ 2.78	ident H-1	7.04 <sup>b</sup>	2.83 <sup>c</sup>	2.04 <sup>d</sup>	2.83 <sup>c</sup>	7.04 <sup>b</sup>	—	—	8.08 <sup>f</sup>	7.32 <sup>c</sup>	7.51 <sup>c</sup>
<b>6 a</b>	—	—	3.18 u. 3.63 <sup>e</sup>	7.36 <sup>f</sup>	7.54 <sup>c</sup>	7.34 <sup>c</sup>	7.75 <sup>f</sup>	—				7.15 <sup>i</sup>	
<b>6 b</b>	—	—	3.17 u. 3.63 <sup>e</sup>	7.34 <sup>f</sup>	7.53 <sup>c</sup>	7.32 <sup>c</sup>	7.74 <sup>f</sup>	—				7.15 <sup>i</sup>	
<b>12</b>	—	—	3.20 u. 3.63 <sup>e</sup>	7.38 <sup>f</sup>	7.55 <sup>c</sup>	7.34 <sup>c</sup>	7.76 <sup>f</sup>	—	2.79 <sup>c</sup>	2.00 <sup>d</sup>	2.79 <sup>c</sup>	7.00 <sup>b</sup>	—
<b>24 a</b>	—	—	3.10 u. 3.55 <sup>e</sup>	7.17 <sup>b</sup>	2.89 <sup>c</sup>	2.09 <sup>d</sup>	2.89 <sup>c</sup>	7.56 <sup>b</sup>	—			7.17 <sup>i</sup>	
<b>24 b</b>	—	—	3.09 u. 3.56 <sup>e</sup>	7.17 <sup>b</sup>	2.89 <sup>c</sup>	2.08 <sup>d</sup>	2.89 <sup>c</sup>	7.56 <sup>b</sup>	—			7.17 <sup>i</sup>	
<b>8 a</b>	5.38 <sup>b</sup>	—	2.98 u. 3.18 <sup>c</sup>		7.24 <sup>a</sup>		7.41 <sup>a</sup>	—	—	7.06 <sup>f</sup>		7.24 <sup>a</sup>	
<b>14</b>	5.39 <sup>j</sup>	—	3.01 u. 3.17 <sup>e</sup>		7.25 <sup>a</sup>		7.42 <sup>a</sup>	—	2.87 <sup>c</sup>	2.05 <sup>d</sup>	2.87 <sup>c</sup>	6.91 <sup>b</sup>	—
<b>26</b>	5.32 <sup>b</sup>	—	2.94 u. 3.13 <sup>e</sup>	7.07 <sup>b</sup>	2.87 <sup>c</sup>	2.06 <sup>d</sup>	2.87 <sup>c</sup>	7.27 <sup>b</sup>	—	7.07 <sup>f</sup>		7.24 <sup>a</sup>	
<b>10</b>	6.49 <sup>b</sup>	—	3.25 <sup>b</sup>	7.15— 7.38 <sup>k</sup>	7.09 <sup>c</sup>	ident	H-4	—	—	ident	H-4		
<b>15</b>	6.53 <sup>b</sup>	—	3.29 <sup>b</sup>		7.00—7.41 <sup>k</sup>			—	2.90 <sup>c</sup>	2.06 <sup>d</sup>	2.90 <sup>c</sup>	ident	—
<b>27</b>	6.47 <sup>b</sup>	—	3.21 <sup>b</sup>	7.13 <sup>b</sup>	2.89 <sup>c</sup>	2.07 <sup>d</sup>	2.89 <sup>c</sup>	7.20 <sup>?b</sup>	—			7.16—7.34 <sup>k</sup>	
<b>9</b>	—	—	3.19 <sup>b</sup>	7.45 <sup>f</sup>	7.64 <sup>c</sup>	7.43 <sup>c</sup>	7.84 <sup>f</sup>	—	2.85 u. 3.52 <sup>e</sup>	—	ident	H-1'	7.22 <sup>b</sup>
<b>16 a</b>	—	—	3.11 <sup>b</sup>	7.26 <sup>b</sup>	2.96 <sup>c</sup>	2.13 <sup>b</sup>	2.96 <sup>c</sup>	7.65 <sup>b</sup>	2.80 u. 3.50 <sup>l</sup>	—	ident	H-1'	7.20 <sup>b</sup>

H-6'	H-7'	H-8'	Sonstige H	Nr.
			3.72 (s; —OCH <sub>3</sub> )	<b>1 aH</b>
			3.72 (s; —OCH <sub>3</sub> )	<b>2 aH</b>
7.08 <sup>f</sup>	—	—	3.68 (s; —OCH <sub>3</sub> ), 3.04 (s, <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —)	<b>7 a</b>
7.08 <sup>f</sup>	—	—	1.20 (t, <i>J</i> = 8 Hz; —CH <sub>3</sub> ), 3.02 (s, <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 4.12 (quart., <i>J</i> = 8 Hz; —OCH <sub>2</sub> —)	<b>7 b</b>
	—	—	3.09 (s; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 10.89 (s, breit; —OH)	<b>7 c</b>
6.82 <sup>f</sup>	7.13 <sup>f</sup>	—	3.00 (s; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 3.69 (s; —OCH <sub>3</sub> )	<b>13 a</b>
6.91 <sup>f</sup>	7.11 <sup>f</sup>	—	3.04 (s; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 9.35 (s, breit; —OH)	<b>13 b</b>
7.07 <sup>f</sup>	—	—	3.05 (s; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 3.67 (s; —OCH <sub>3</sub> )	<b>25 a</b>
7.08 <sup>f</sup>	—	—	1.30 (t, <i>J</i> = 8 Hz; —CH <sub>3</sub> ), 3.05 (s; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 4.13 (quart., <i>J</i> = 8 Hz; —OCH <sub>2</sub> —)	<b>25 b</b>
7.17 <sup>f</sup>	—	—	3.08 (s; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 10.88 (s, breit; —OH)	<b>25 c</b>
7.29 <sup>f</sup>	—	—	3.17 (d, <i>J</i> = 7 Hz; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 3.87 (s; —OCH <sub>3</sub> )	<b>30 c</b>
7.31 <sup>f</sup>	—	—	3.24 (d, <i>J</i> = 7 Hz; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), ca. 11.50 (s, sehr breit; —OH)	<b>30 a</b>
	—	—	3.30 und 3.50 (AB, <i>J</i> = 14 Hz; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 3.74 (s; —OCH <sub>3</sub> )	<b>6 a</b>
	—	—	1.20 (t, <i>J</i> = 8 Hz; —CH <sub>3</sub> ), 3.29 und 3.50 (AB, <i>J</i> = 13 Hz; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 4.17 (quart., <i>J</i> = 8 Hz; —OCH <sub>2</sub> —)	<b>6 b</b>
6.90 <sup>f</sup>	7.04 <sup>f</sup>	—	3.23 und 3.49 (AB, <i>J</i> = 13 Hz; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 3.71 (s; —OCH <sub>3</sub> )	<b>12</b>
	—	—	3.28 und 3.49 (AB, <i>J</i> = 13 Hz; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 3.69 (s; —OCH <sub>3</sub> )	<b>24 a</b>
	—	—	1.22 (t, <i>J</i> = 8 Hz; —CH <sub>3</sub> ), 3.27 und 3.49 (AB, <i>J</i> = 12 Hz; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 4.16 (quart., <i>J</i> = 8 Hz; —OCH <sub>2</sub> —)	<b>24 b</b>
	—	—	2.82 (s, D <sub>2</sub> O-austauschbar; —OH), 2.67 und 3.37 (AB, <i>J</i> = 12 Hz; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 3.63 (s; —OCH <sub>3</sub> )	<b>8 a</b>
6.80 <sup>f</sup>	7.11 <sup>f</sup>	—	2.70 (d, <i>J</i> = 4 Hz, D <sub>2</sub> O-austauschbar; —OH), 2.61 und 3.33 (AB, <i>J</i> = 13 Hz; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 3.66 (s; —OCH <sub>3</sub> )	<b>14</b>
	—	—	2.58 (s, breit, D <sub>2</sub> O-austauschbar; —OH), 2.69 und 3.35 (AB, <i>J</i> = 14 Hz; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —), 3.62 (s; —OCH <sub>3</sub> )	<b>26</b>
	—	—	3.78 (s; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —)	<b>10</b>
7.00 <sup>f</sup>	ident	—	3.79 (s; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —)	<b>15</b>
	H-4	—	3.78 (s; <i>Ar</i> CH <sub>2</sub> —)	<b>27</b>
	—	—		<b>9</b>
	—	—		<b>16 a</b>

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-1'	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'
16b	—	—	3.12 <sup>b</sup>	7.18 <sup>f</sup>	7.45 <sup>f</sup>	2.92 <sup>c</sup>	2.16 <sup>d</sup>	3.27 <sup>c</sup>	2.81 u. 3.48 <sup>l</sup>	—	ident H-1'	—	7.21 <sup>b</sup>
28	—	—	3.19 <sup>b</sup>	7.43 <sup>f</sup>	7.62 <sup>c</sup>	7.41 <sup>c</sup>	7.83 <sup>f</sup>	—	2.78 u. 3.45 <sup>l</sup>	—	ident H-1'	7.08 <sup>b</sup>	2.88 <sup>c</sup>
11a	—	—	3.19 <sup>b</sup>	7.45 <sup>f</sup>	7.65 <sup>c</sup>	7.43 <sup>c</sup>	7.84 <sup>f</sup>	—	2.91 u. 3.53 <sup>e</sup>	—	2.91 u. 3.52 <sup>e</sup>	7.83 <sup>b</sup>	—
11b	—	—	3.22 <sup>b</sup>	7.46 <sup>f</sup>	7.66 <sup>c</sup>	7.45 <sup>c</sup>	7.86 <sup>f</sup>	—	2.92 u. 3.58 <sup>e</sup>	—	2.92 u. 3.53 <sup>e</sup>	8.00 <sup>b</sup>	—
11c	—	—	3.19 <sup>b</sup>	7.45 <sup>f</sup>	7.64 <sup>c</sup>	7.44 <sup>c</sup>	7.84 <sup>f</sup>	—	2.90 u. 3.54 <sup>e</sup>	—	2.90 u. 3.52 <sup>e</sup>	7.92 <sup>b</sup>	—
17	—	—	3.12 <sup>b</sup>	7.27 <sup>b</sup>	2.97 <sup>c</sup>	2.14 <sup>d</sup>	2.97 <sup>c</sup>	7.63 <sup>b</sup>	2.88 u. 3.51 <sup>e</sup>	—	2.88 u. 3.49 <sup>e</sup>	7.82 <sup>b</sup>	—
18	—	—	3.11 u. 3.12 <sup>b</sup>	7.26 <sup>b</sup>	2.98 <sup>c</sup>	2.14 <sup>d</sup>	2.98 <sup>c</sup>	7.65 <sup>b</sup>	2.91 u. 3.54 <sup>e</sup>	—	2.91 u. 3.51 <sup>e</sup>	7.90 <sup>b</sup>	—
19	—	—	3.13 <sup>b</sup>	7.28 <sup>b</sup>	2.98 <sup>c</sup>	2.15 <sup>d</sup>	2.97 <sup>c</sup>	7.65 <sup>b</sup>	2.90 u. 3.55 <sup>e</sup>	—	2.90 u. 3.52 <sup>e</sup>	7.97 <sup>b</sup>	—
20	—	—	3.11 <sup>b</sup>	7.26 <sup>b</sup>	2.97 <sup>c</sup>	2.14 <sup>d</sup>	2.96 <sup>c</sup>	7.65 <sup>b</sup>	2.87 u. 3.52 <sup>e</sup>	—	2.87 u. 3.50 <sup>e</sup>	7.89 <sup>b</sup>	—
31	—	—	3.17 <sup>b</sup>	7.43 <sup>f</sup>	7.62 <sup>c</sup>	7.41 <sup>c</sup>	7.82 <sup>f</sup>	—	2.83 u. 3.48 <sup>e</sup>	—	ident H-1'	—	3.06 <sup>c</sup>
32	—	—	3.19 u. 3.20 <sup>b</sup>	7.42 <sup>f</sup>	7.61 <sup>c</sup>	7.40 <sup>c</sup>	7.81 <sup>f</sup>	—	2.84 u. 3.48 <sup>e</sup>	—	3.37 u. 3.65 <sup>e</sup>	—	3.25 <sup>c</sup>
33	—	—	3.19 <sup>b</sup>	7.44 <sup>f</sup>	7.63 <sup>c</sup>	7.42 <sup>c</sup>	7.84 <sup>f</sup>	—	2.84 u. 3.47 <sup>e</sup>	—	3.25 u. 3.63 <sup>e</sup>	—	3.21 <sup>c</sup>
34	—	—	3.21 <sup>b</sup>	7.45 <sup>f</sup>	7.64 <sup>c</sup>	7.43 <sup>c</sup>	7.83 <sup>f</sup>	—	2.86 u. 3.44 <sup>e</sup>	—	3.37 u. 3.64 <sup>e</sup>	—	3.26 <sup>c</sup>
21	2.99 <sup>b</sup>	—	2.99 <sup>b</sup>	7.87 <sup>b</sup>	—	7.88 <sup>f</sup>	7.23 <sup>f</sup>	—	2.91 <sup>b</sup>	—	2.91 <sup>b</sup>	7.05 <sup>b</sup>	2.86 <sup>c</sup>
35a	2.93 <sup>b</sup>	—	3.32 <sup>b</sup>	—	3.24 <sup>c</sup>	2.07 <sup>d</sup>	2.88 <sup>c</sup>	7.26 <sup>b</sup>	2.96 <sup>b</sup>	—	2.96 <sup>b</sup>	—	7.16 <sup>i</sup>
35b	2.92 <sup>b</sup>	—	3.24 <sup>b</sup>	—	3.16 <sup>c</sup>	2.08 <sup>d</sup>	2.88 <sup>c</sup>	7.21 <sup>b</sup>	2.96 <sup>b</sup>	—	2.96 <sup>b</sup>	—	7.17 <sup>i</sup>
22	3.00 <sup>b</sup>	—	3.00 <sup>b</sup>	7.85 <sup>b</sup>	—	7.85 <sup>f</sup>	7.24 <sup>f</sup>	—	2.92 <sup>b</sup>	—	3.10 <sup>b</sup>	—	3.03 <sup>c</sup>
23	3.02 <sup>b</sup>	—	3.02 <sup>b</sup>	7.94 <sup>b</sup>	—	7.94 <sup>f</sup>	7.29 <sup>f</sup>	—	2.94 <sup>b</sup>	—	3.11 <sup>b</sup>	—	3.04 <sup>c</sup>
36a	2.94 <sup>b</sup>	—	3.24 <sup>b</sup>	—	3.17 <sup>c</sup>	2.07 <sup>d</sup>	2.88 <sup>c</sup>	7.16 <sup>b</sup>	3.00 <sup>b</sup>	—	3.00 <sup>b</sup>	7.80 <sup>b</sup>	—
36b	2.94 <sup>b</sup>	—	3.32 <sup>b</sup>	—	3.25 <sup>c</sup>	2.09 <sup>d</sup>	2.89 <sup>c</sup>	7.27 <sup>b</sup>	3.00 <sup>b</sup>	—	3.00 <sup>b</sup>	7.78 <sup>b</sup>	—
36c	2.93 <sup>b</sup>	—	3.23 <sup>b</sup>	—	3.17 <sup>c</sup>	2.08 <sup>d</sup>	2.89 <sup>c</sup>	7.21 <sup>b</sup>	3.00 <sup>b</sup>	—	3.00 <sup>b</sup>	7.86 <sup>b</sup>	—

<sup>a</sup> Multiplett zentriert; <sup>b</sup> Singulett; <sup>c</sup> Triplett,  $J = 8$  Hz; <sup>d</sup> Quintett,  $J = 8$  Hz; <sup>e</sup> AB,  $J = 16$  Hz; <sup>f</sup> Dublett,  $J = 8$  Hz; <sup>g</sup> ABX,  $J = 14$  und  $7$  Hz; <sup>h</sup> Quintett,  $J = 7$  Hz; <sup>i</sup> Pseudosingulett; <sup>j</sup> Dublett,  $J = 4$  Hz; <sup>k</sup> Multiplett; <sup>l</sup> AB,  $J = 15$  Hz

Bei einer weiteren Darstellungsmethode wurden 11.8 g (37.8 mmol) des Malonsäurehalbesters **5** (Fp: 78–80°/PE) [kein Fp angegeben [7]] durch 2stündiges Erhitzen mit  $\text{SOCl}_2$  ins Säurechlorid überführt, welches nach Lösen in 70 ml Benzol durch Zutropfen von 45 mmol  $\text{SnCl}_4$  (5.3 ml), verdünnt mit 40 ml Benzol, in der Siedehitze zu **6b** cyclisiert wurde. Nach Destillation im Kugelrohr wurden 11.3 g (98%) **6b** erhalten.

5'-Acetyl-2,2'-spirobiindan-1-on (**11a**)  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (276.3)

24.19 g (0.103 mol) des Monoketons **9**, gelöst in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wurden zu einer Lösung von 83.2 g (0.62 mol)  $\text{AlCl}_3$  und 31 ml (0.33 mol)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  in 250 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über 1 h zugetropft. Nach

H-6'	H-7'	H-8'	Sonstige H	Nr.
		—		16 b
2.09 <sup>d</sup>	2.88 <sup>c</sup>	7.08 <sup>b</sup>		28
7.83 <sup>f</sup>	7.31 <sup>f</sup>	—	2.61 (s; —COCH <sub>3</sub> )	11 a
8.00 <sup>f</sup>	7.33 <sup>f</sup>	—	11.94 (s, breit; —OH)	11 b
7.92 <sup>f</sup>	7.28 <sup>f</sup>	—	3.91 (s; —OCH <sub>3</sub> )	11 c
7.82 <sup>f</sup>	7.30 <sup>f</sup>	—	2.59 (s; —COCH <sub>3</sub> )	17
7.93 <sup>f</sup>	7.34 <sup>f</sup>	—	3.55 (s; —OCH <sub>3</sub> ), 4.69 (d, <i>J</i> = 9 Hz; —OH), 5.61 (d, <i>J</i> = 9 Hz; —CH)	18
7.99 <sup>f</sup>	7.32 <sup>f</sup>	—		19
7.91 <sup>f</sup>	7.28 <sup>f</sup>	—	3.90 (s; —OCH <sub>3</sub> )	20
2.10 <sup>a</sup>	2.90 <sup>c</sup>	7.21 <sup>b</sup>	2.49 (s; —COCH <sub>3</sub> )	31
2.08 <sup>d</sup>	2.90 <sup>c</sup>	7.29 <sup>b</sup>		32
2.10 <sup>d</sup>	2.90 <sup>c</sup>	7.24 <sup>b</sup>	3.84 (s; —OCH <sub>3</sub> )	33
2.18 <sup>d</sup>	2.92 <sup>c</sup>	7.35 <sup>b</sup>	10.33 (s; —CHO)	34
2.06 <sup>d</sup>	2.86 <sup>c</sup>	7.05 <sup>b</sup>	3.90 (s; —OCH <sub>3</sub> )	21
		—	ca. 10.40 (s, sehr breit; —OH)	35 a
		—	3.84 (s; —OCH <sub>3</sub> )	35 b
2.10 <sup>d</sup>	2.88 <sup>c</sup>	7.18 <sup>b</sup>	2.51 (s; —COCH <sub>3</sub> ), 3.90 (s; —OCH <sub>3</sub> )	22
2.11 <sup>d</sup>	2.90 <sup>c</sup>	7.19 <sup>b</sup>	2.52 (s; —COCH <sub>3</sub> )	23
7.78 <sup>f</sup>	7.27 <sup>f</sup>	—	2.59 (s; —COCH <sub>3</sub> ), 3.85 (s; —OCH <sub>3</sub> )	36 a
7.78 <sup>f</sup>	7.27 <sup>f</sup>	—	2.60 (s; —COCH <sub>3</sub> )	36 b
7.86 <sup>f</sup>	7.25 <sup>f</sup>	—	3.84 (s; —OCH <sub>3</sub> ), 3.90 (s; —OCH <sub>3</sub> )	36 c

Reaktion über Nacht wurde hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet.  $K_{p0,001}$ : 170° (Kugelrohr); Rohausbeute: 28.11 g (98.8%); Fp: 78—80° (3mal kristallisiert aus PE); Ausbeute: 22.18 g (78%).

5-Carboxy-2,2'-spirobiindan-1'-on (**11 b**) C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (278.3)

30 g (109 mmol) der Acetylverbindung **11 a**, gelöst in der notwendigen Menge Dioxan, wurden mit einer NaOBr-Lösung, hergestellt aus 2.2 mol NaOH, in 400 ml H<sub>2</sub>O und 0.66 mol Br<sub>2</sub> behandelt. Nach 5stündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zugegeben, das Dioxan im Vakuum großteils abdestilliert, eventuelle Verunreinigungen durch Ausschütteln mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entfernt und **11 b**

durch Ansäuern mit HCl niedergeschlagen. Rohausbeute: 28.65 g (95%). Zur Reinigung wurde aus Benzol/CH<sub>3</sub>OH kristallisiert. Ausbeute: 22.7 g (75%); Fp: 195—196°. MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 278 (100, *M*<sup>+</sup>), 261 (7.4, *M*-OH), 260 (7.1, *M*-H<sub>2</sub>O), 233 (13.8, *M*-CHO<sub>2</sub>), 232 (7.5, *M*-H<sub>2</sub>O—CO), 217 (11.4), 215 (18.9), 205 (8.7), 203 (11.6), 202 (16.3).

24.9 g (0.09 mol) **11 a**, 12.5 g (0.11 mol) frisch sublimiertes SeO<sub>2</sub>, 3.7 ml H<sub>2</sub>O und 100 ml Dioxan wurden 6 h am Rückfluß erhitzt, vom ausgefallenen Se wurde im warmen Zustand abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufnahme in 300 ml CH<sub>3</sub>OH wurde unter Eiskühlung mit 116 ml 30%igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und nach einer halben Stunde mit 260 ml 10%iger NaOH unter Rühren tropfenweise versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde eine Stunde nachgerührt und anschließend 2 h am Rückfluß erhitzt. Nach Ansäuern mit HCl wurde die Säure **11 b** isoliert. Ausbeute: 22.8 g (91%). Dieses Rohprodukt wurde über den Ester **11 c** gereinigt. Gesamtausbeute: 82%.

*Methylester von 11 b = 11 c* C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (292.3)

Darstellung aus **11 b** durch Reaktion mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Fp: 98—100° (CH<sub>3</sub>OH). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 292 (100, *M*<sup>+</sup>), 277 (11.6, *M*-CH<sub>3</sub>), 261 (10.1, *M*-OCH<sub>3</sub>), 233 (11.0, *M*-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), 215 (13.6), 202 (10.2), 118 (13.0), 90 (10.5, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>).

*Darstellung von Spiro[*s*-hydrindacen-2,2'-indan]-1-on (16 a)* C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O (274.4)

29.2 g (0.1 mol) Säure **13 b** wurden durch Erhitzen mit SOCl<sub>2</sub> ins Säurechlorid **13 c** umgewandelt (Fp: 75—77°). Nach Lösen in 250 ml CS<sub>2</sub> wurden 20 g (0.15 mol) AlCl<sub>3</sub> portionsweise zugegeben und nach 3 h analog Darstellung **9** aufgearbeitet. K<sub>p0,001</sub>: 180° (Kugelrohr); Ausbeute an **16**: 25.88 g (94.5%). Um **16 a** isomerenfrei zu erhalten, wurde dieses Substanzgemisch 3mal aus PE kristallisiert. Ausbeute: 14.8 g (54%); Fp: 101—102°. MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 274 (100, *M*<sup>+</sup>), 259 (11.3), 257 (16.0), 115 (11.3), 57 (20.7).

Aus den Mutterlaugen wurde das unsymmetrische Keton **16 b** durch Chromatographie isoliert. Fp: 115—116° (PE). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 274 (100, *M*<sup>+</sup>), 259 (12.8), 257 (19.1), 115 (11.3).

*2-(5-Indanylmethyl)-indan-2-carbonsäure (13 b)* C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (292.4)

45.9 g (0.15 mol) **13 a** wurden durch 12stündiges Kochen mit 16.8 g (0.3 mol) KOH in CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O verseift. Fp: 147—148° (PE/Benzol); Ausbeute: 39.7 g (90.6%).

*Methylester von 13 b = 13 a* C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (306.4)

Durch 4—5tägiges Hydrieren von **12** in Dioxan/2-PrOH bei 4—5 atm und einer Pd/C-Menge von 30 Gew.% wurde **13 a** fast quantitativ erhalten. Fp: 61—63° (CH<sub>3</sub>OH).

*2-Carboxymethyl-2-(5-indanyl-methyl)-indan-1-ol (14)* C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (322.4)

Bei unvollständiger Hydrierung von **12** konnte aus der Mutterlauge von **13 a** der Alkohol **14** durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel: Benzol/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 20/1) isoliert werden. Fp: 96—98° (PE).

*2-(5-Indanylmethyl)-inden (15)* C<sub>19</sub>H<sub>18</sub> (246.4)

Wurde die Hydrierung des Ketoesters **12** zu früh unterbrochen, befand sich also neben **13 a** noch Verbindung **14** im Reaktionsgemisch, so entstand aus letzterem nach Verseifung und Destillation des Säuregemisches im Kugelrohr das Indenderivat **15**. Fp: 32—34° (CH<sub>3</sub>OH). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 246 (21.8, *M*<sup>+</sup>), 145 (17.5), 132 (16.4), 131 (100, *M*-C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>), 117 (11.4, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 115 (16.0, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

Zur Abtrennung von der Säure **13 b** wurde das Destillat mit Ether aufgenommen und erstere durch Extraktion mit verd. NaOH entfernt.

*2-Carboxymethyl-2-(5-indanylmethyl)-indan-1-on (12)* C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (320.4)

Zu einer Suspension von 0.45 mol NaH in 250 ml DMF wurden 57 g (0.3 mol) 2-Carboxymethylindan-1-on **1a** [1] portionsweise zugegeben. Bereits 5 min nach Zugabe entstand ein fester, nicht mehr rührbarer Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen auf 50–60° (2 h) wieder löste. Innerhalb von 5 min wurden 60 g (0.36 mol) 5-Chlormethylindan **4** [2b] wiederum bei 60° zugefügt. Nach 3 h wurde analog **6** aufgearbeitet. K<sub>p0,001</sub>: ~ 150° (Kugelrohr); Fp: 107–109° (CH<sub>3</sub>OH/Benzol); Ausb.: 88 g (91.7%). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 320 (27.4, M<sup>+</sup>), 302 (4.4, M-H<sub>2</sub>O), 261 (68.8, M-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), 189 (16.8, M-C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>), 157 (15.7, 189-CH<sub>3</sub>OH), 131 (100, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>).

*5'-Acetyl-spiro[s-hydrindacen-2,2'-indan]-1-on (17)* C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (316.4)

Zu einer Lösung von 145 g (1.09 mol) AlCl<sub>3</sub> und 60.6 g (0.6 mol) (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O in 500 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 49.6 g (0.181 mol) des Ketons **16a**, gelöst in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, über 4 h unter Rühren zugetropft. Nach 14 h wurde hydrolysiert und das Rohprodukt im Kugelrohr destilliert. K<sub>p0,001</sub>: ~ 210° (Kugelrohr); Ausb.: 54 g (95%). Das Destillat wurde mit ca. 200 ml CH<sub>3</sub>OH ausgekocht. Es zeigte sich, daß in dieser Mutterlauge das 4'-Acetylisomere angereichert war. Der Rückstand wurde nochmals aus CH<sub>3</sub>OH/Benzol kristallisiert und erbrachte insgesamt 50 g (88%) der gewünschten 5'-Acetylverbindung **17**. Fp: 142–143°.

*Spiro[indan-2,2'-s-hydrindacen]-1'-on-5-carbonsäure (19)* C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (318.4)

Zu einer NaOBr-Lösung, hergestellt aus 88 g (2.2 mol) NaOH, in 400 ml H<sub>2</sub>O und 105.6 g (0.66 mol) Br<sub>2</sub> wurden 18 g (0.057 mol) der Acetylverbindung **17** in 100 ml Dioxan zugetropft. Es wurde noch 6 h unter Eiskühlung und weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung betrug die Rohausbeute 16.16 g (89%) an Säure **19**. Da die Reinigung durch Kristallisation zu keinem guten Ergebnis führte, wurde diese über den Methylester **20** durchgeführt. Ausbeute: 13.7 g (72.3%).

Arbeitsmäßig weniger aufwendig erwies sich der Abbau von **17** über das Glyoxalderivat. Dabei wurden 33.5 g (0.106 mol) der Acetylverbindung **17**, 14.1 g (0.127 mol) frisch sublimiertes SeO<sub>2</sub> und 3.6 ml H<sub>2</sub>O in 250 ml Dioxan 3 h am Rückfluß erhitzt; es wurden nochmals 1.4 g SeO<sub>2</sub> zugegeben und über Nacht weiter gekocht. Vom ausgefallenen Se wurde heiß filtriert, das Dioxan im Vakuum entfernt und der Rückstand mit CH<sub>3</sub>OH aufgeköcht. Nach Abkühlen unter Rühren fiel ein weißer Niederschlag aus, bestehend aus Verbindung **18**.

5'-(2-Hydroxy-2-methoxy-1-oxoethyl)-spiro-[s-hydrindacen-2,2'-indan]-1-on (**18**). Fp: 123–125° (CH<sub>3</sub>OH/Benzol).

Zu dieser Suspension wurden 136 ml 30%iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und nach halbstündigem Rühren unter Eiskühlung tropfenweise 300 ml 10%iger NaOH zugefügt. Nach Beendigung der Zugabe wurde eine weitere Stunde gerührt und anschließend 3 h am Rückfluß erhitzt. Von Verunreinigungen wurde abfiltriert und mit HCl angesäuert. Die Rohausbeute betrug 32.2 g (95.5%). Nach Kristallisation aus CH<sub>3</sub>OH/Benzol wurden 26.3 g (78%) der Säure **19** isoliert. Fp: 231–232° (Zersetzung). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 318 (100, M<sup>+</sup>), 317 (23.8), 301 (17.1, M-OH), 300 (10.5, M-H<sub>2</sub>O), 372 (13.3, M-H<sub>2</sub>O-CO).

*Methylester von 19 = 20* C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (332.4)

Darstellung aus **19** durch Umsetzung mit etherischer CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lösung. K<sub>p0,001</sub>: ~ 170° (Kugelrohr); Fp: 128–130° (CH<sub>3</sub>OH). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 332 (100, M<sup>+</sup>), 331 (19.8), 317 (18.6, M-CH<sub>3</sub>), 315 (11.9), 300 (5.9, M-CH<sub>3</sub>OH), 299 (6.1, M-CH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O), 272 (21.5, M-CH<sub>3</sub>OH-CO), 271 (11.4), 256 (14.1), 255 (19.4), 245 (12.6), 228 (10.3), 215 (14.5), 159 (10.7), 158 (18.6), 131 (13.7), 130 (16.4), 129 (22.4), 128 (20.7), 115 (22.1), 91 (11.8).

*5-Carboxymethyl-spiro[indan-2,2'-s-hydrindacen]* (**21**) C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (318.4)

10 g Ketoester **20** wurden in Dioxan/2-PrOH gelöst, 1 g Pd/C (10%ig) zugefügt und wie üblich bei 4—5 atm H<sub>2</sub>-Druck hydriert. Da nach 8 h laut DC-Kontrolle die Reaktion noch nicht beendet war, wurde nochmals 1 g Katalysator zugegeben und abermals 8 h geschüttelt. Vom Katalysator wurde unter kräftigem Nachwaschen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> filtriert, das Lösungsmittel entfernt und aus CH<sub>3</sub>OH/Benzol kristallisiert. Ausbeute: 8.86 g (92.5%); Fp: 162—164°.

*4'-Acetyl-5-carboxymethyl-spiro[indan-2,2'-s-hydrindacen]* (**22**) C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (360.5)

24.6 g (77.4 mmol) des Esters **21**, gelöst in 250 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wurden über 2 h zu 31 g (232 mmol) AlCl<sub>3</sub> und 21.25 g (271 mmol) CH<sub>3</sub>COCl in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach 10stündiger Reaktionszeit wurde wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute: 25.1 g (90%); Fp: 179—180° (CH<sub>3</sub>OH/Benzol).

*4'-Acetyl-5-carboxy-spiro[indan-2,2'-s-hydrindacen]* (**23**) C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (346.4)

15.3 g (42.5 mol) des Acetylesters **22** wurden portionsweise in 250 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetragen. Nach 4—5stündigem Rühren wurde durch Gießen auf Eiswasser hydrolysiert. Der ausgefallene Niederschlag wurde nach Isolierung 3 h mit 500 ml CH<sub>3</sub>OH ausgekocht. Ausbeute: 13.23 g (90%); Fp: 199—204° (Zersetzung). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 346 (40.4, M<sup>+</sup>), 331 (6.6, M-CH<sub>3</sub>), 328 (6.6, M-H<sub>2</sub>O), 303 (4.7, M-CH<sub>3</sub>CO), 300 (16.5, M-H<sub>2</sub>O-CO), 155 (12.2), 149 (13.7), 143 (17.7), 128 (16.1), 115 (12.2), 91 (12.7), 43 (100).

*Spiro[indan-2,2'-s-hydrindacen]-1-on* (**28**) C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O (274.4)

18.4 g (63 mmol) Säure **25 c** wurden mit SOCl<sub>2</sub> ins Säurechlorid **25 d** (Fp: 88—90°) umgewandelt und nach Aufnahme in 250 ml CS<sub>2</sub> portionsweise mit 13 g (95 mmol) AlCl<sub>3</sub> versetzt. Nach bereits 2 h konnte aufgearbeitet werden (DC-Kontrolle). K<sub>p0.001</sub>: 180—200° (Kugelrohr); Ausbeute: 12.9 g (75%); Fp: 124° (PE). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 274 (100, M<sup>+</sup>), 259 (25.4), 257 (24.5).

Bei Behandeln von 2.3 mmol Säurechlorid **30 b** [K<sub>p0.001</sub>: 150° (Kugelrohr), Fp: 80—84°] mit 3 mmol AlCl<sub>3</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnte nach 2stündiger Reaktion lediglich 16% an cyclisiertem Produkt **28** erhalten werden.

*2-Benzyl-s-hydrindacen-2-carbonsäure* (**25 c**) C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (292.4)

Die durch katalytische Reduktion von **24** erhaltenen Ester **25 a** und **b** wurden mit methanolischer KOH (2 equiv.) unter Zusatz von 10% H<sub>2</sub>O über Nacht am Rückfluß erhitzt. K<sub>p0.001</sub>: ~ 200° (Kugelrohr); Fp: 143—146° (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O).

*2-Benzyl-3,5,6,7-tetrahydro-s-indacen* (**27**) C<sub>19</sub>H<sub>18</sub> (246.4)

Wurde die Hydrierung der Ketoester **24** zu **25 a/b** nicht vollständig durchgeführt, lag also im Hydriergemisch noch z. B. Verbindung **26** vor, so entstand aus dieser nach Verseifung die β-Hydroxysäure, welche bei der nachfolgenden Destillation zum olefinischen Produkt **27** decarboxylierte. Fp: 68—71° (CH<sub>3</sub>OH).

*Methyl- und Ethylester von 25 c = 25 a und 25 b* C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (306.4) und C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (320.4)

Trotz 5tägiger Hydrierung der Ketoester **24** in Dioxan/2-PrOH in der Parr-Apparatur bei 4—5 atm Druck und einer Katalysatormenge von 50 Gewichtsprozenten wurde **25 a** bzw. **25 b** nicht ganz quantitativ erhalten (90—95%). **25 a**: Fp: 99—101° (CH<sub>3</sub>OH). **25 b**: Fp: 53—55° (CH<sub>3</sub>OH).



*1-Hydroxy-2-benzyl-2-carboxymethyl-s-hydrindacen (26)* C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (322.4)

Der Alkohol **26** konnte aus der Mutterlauge zur Reindarstellung von **25b** durch Kristallisation erhalten werden. Fp: 100—101° (PE/Benzol). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 322 (4.8, *M*<sup>+</sup>), 304 (2.3, *M*-H<sub>2</sub>O), 272 (1.8, *M*-H<sub>2</sub>O—CH<sub>3</sub>OH), 245 (6.5, 304-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), 231 (100, *M*-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 213 (4.0, 231-H<sub>2</sub>O), 199 (16.1, 231-CH<sub>3</sub>OH), 171 (19.1, 199-CO), 91 (34.4, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

*2-Benzyl-2-carboxymethyl-s-hydrindacen-1-on (24a)* C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (320.4)

Diese Verbindung wurde in Analogie zur Darstellung von **6** bzw. **12** aus 2-Carboxymethyl-s-hydrindacen (**2**) [1] und Benzylchlorid (**3**) synthetisiert. K<sub>p0,001</sub>: 160—170° (Kugelrohr); Ausbeute: 93%; Fp: 114—116° (CH<sub>3</sub>OH); Ausbeute: 86%.

*2-Benzyl-2-carboxyethyl-s-hydrindacen-1-on (24b)* C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (334.4)

Darstellung siehe oben. K<sub>p0,001</sub>: ~ 185° (Kugelrohr); Ausbeute: 80%; Fp: 75—77° (PE).

*2-(o-Carboxybenzyl)-s-hydrindacen (30a)* C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (292.4)

2-(o-Carboxybenzyl)-s-hydrindacen-1-on **29** [1] wurde mit 10 Gewichtsprozenten Pd/C (10%ig) in der Parr-Apparatur bei einem H<sub>2</sub>-Druck von 4—5 atm geschüttelt. Lösungsmittel: Dioxan/2-PrOH (ohne Zusatz von 2-PrOH ließ sich keine vollständige Hydrierung erzielen). Zeitbedarf: 2 Tage. K<sub>p0,001</sub>: ~ 200° (Kugelrohr); Ausbeute: 95%; Fp: 179—183° (CH<sub>3</sub>OH/Benzol).

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

Darstellung aus **30a** mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Fp: 60—61° (CH<sub>3</sub>OH). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 306 (44.7, *M*<sup>+</sup>), 274 (19.3, *M*-CH<sub>3</sub>OH), 157 (100, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>), 156 (57.7, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>), 153 (10.1), 150 (31.3), 141 (10.7), 129 (31.0), 128 (21.7), 119 (24.6), 118 (54.1), 115 (19.3), 91 (33.9).

*4'-Acetyl-spiro[indan-2,2'-s-hydrindacen]-1-on (31)* C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (316.4)

4.28 g (15.6 mmol) des Monoketons **28** wurden in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu einer Lösung von 5.51 g (70 mmol) CH<sub>3</sub>COCl und 8.33 g (62.4 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach 12 h bei Raumtemperatur wurde aufgearbeitet. K<sub>p0,001</sub>: ~ 200° (Kugelrohr); Ausbeute: 4.66 g (95%); Fp: 80—83° (PE/Benzol); 4.36 g (88%).

*Spiro[s-hydrindacen-2,2'-indan]-1'-on-4-carbonsäure (32)* C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (318.4)

4.6 g (14.5 mmol) **31** wurden nach Lösen in 20 ml Dioxan zu einer NaOBr-Lösung, hergestellt aus 436 mmol NaOH in 100 ml H<sub>2</sub>O und 130 mmol Br<sub>2</sub>, getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Eiskühlung und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung wurde der Rückstand aus Benzol kristallisiert. Fp: 222—225°; Ausbeute: 4.08 g (88.5%). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 318 (42, *M*<sup>+</sup>), 300 (100, *M*-H<sub>2</sub>O), 273 (25.6, *M*-CHO<sub>2</sub>), 272 (32.3, *M*-H<sub>2</sub>O—CO), 257 (11.5), 255 (17.4), 244 (11.8), 215 (13.9).

*Methylester von 32 = 33* C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (332.4)

Aus **32** durch Behandeln mit etherischer CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lösung. K<sub>p0,001</sub>: ~ 220° (Kugelrohr); Fp: 98—104° (CH<sub>3</sub>OH). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 332 (28.9, *M*<sup>+</sup>), 317 (4.1, *M*-CH<sub>3</sub>), 300 (100, *M*-CH<sub>3</sub>OH), 272 (23.4, *M*-CH<sub>3</sub>OH—CO).

*4-Formyl-spiro[s-hydrindacen-2,2'-indan]-1'-on (34)* C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (302.4)

Zu 4.11 g (15 mmol) Keton **28** und 2.94 g (25.5 mmol) CHCl<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden unter Rühren und Eiskühlung 12.83 g (67.5 mmol) TiCl<sub>4</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft. Da relativ rasch ein brauner, nicht mehr rührbarer Niederschlag entstand, wurden nochmals 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben, eine halbe Stunde bei 0° und 3 h bei Raumtemperatur gehalten. Nach Hydrolyse auf Eis/HCl mit nachfolgender Aufarbeitung wurde im Kugelrohr bei ca. 200° und einem Druck von 0.001 mm destilliert. Rohausbeute: 4.31 g (95%). Das Destillat wurde durch Flash-Chromatographie (PE/EE = 9/1) gereinigt. Ausbeute: 4.08 g (90%); Fp: 120—123° (PE/EE). MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 302 (24.2, M<sup>+</sup>), 273 (5.8, M<sup>+</sup>-CHO), 86 (12.3), 71 (12.1), 69 (11.8), 61 (13.2), 56 (100).

*Spiro[s-hydrindacen-2,2'-indan]-4-carbonsäure (35 a)* C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (304.4)

Die Ketosäure **32** wurde in Dioxan unter Zusatz von wenig 2-PrOH mit 25% 10%igem Pd/C in der Parr-Apparatur 1.5 Tage bei einem Druck von 4—5 bar geschüttelt. Fp: 224—226° (Benzol); Ausbeute: 95%.

*Methylester von 35 a = 35 b* C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (318.4)

Darstellung aus **35 a** durch Umsetzen mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bzw. durch Hydrierung von **33** analog Darstellung von **35 a**. Lösungsmittel: Dioxan/2-PrOH = 1/1; Zeitbedarf: 12 h; Fp: 105° (CH<sub>3</sub>OH).

*5'-Acetyl-spiro[s-hydrindacen-2,2'-indan]-4-carbonsäuremethylester (36 a)* C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (360.5)

Zu einer Lösung von 27.3 g (0.205 mol) AlCl<sub>3</sub> und 11.5 g (0.113 mol) (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 10.85 g (34 mmol) des Esters **35 b** in 80 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft. Nach Reaktion über Nacht wurde aufgearbeitet. Kp<sub>0,005</sub>: 170—180° (Kugelrohr); Ausbeute: 11.09 g (90.5%); Fp: 129—131° (CH<sub>3</sub>OH/Benzol); Ausbeute: 9.68 g (79%).

*5'-Acetyl-spiro[s-hydrindacen-2,2'-indan]-4-carbonsäure (36 b)* C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (346.4)

Darstellung durch 3 h Rühren von **36 a** in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Gießen auf Eiswasser. Ausbeute: 73% nach Kristallisation aus Benzol/CH<sub>3</sub>OH; Fp: 210—213°. MS [*m/e* (rel. Int. %)]: 346 (6.2, M<sup>+</sup>), 328 (3.4, M-H<sub>2</sub>O), 79 (5.6, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 78 (100, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>), 77 (15.1).

*4,5'-Dicarboxymethyl-spiro[s-hydrindacen-2,2'-indan] (36 c)* C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (376.5)

Darstellung aus **36 a** durch Oxidation mit SeO<sub>2</sub> etc. (siehe Darstellung von **11 b**). Nach Veresterung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und Kugelrohrdestillation (0.001 mm) bei 190—200° wurde aus CH<sub>3</sub>OH/Benzol kristallisiert. Fp: 128—130°; Ausbeute: 85%.

**Literatur**

- [1] 16. Mitt.: Neudeck H. (1989) *Monatsh. Chem.* **120**: 597  
 [2] (a) 15. Mitt.: Neudeck H. (1988) *Monatsh. Chem.* **119**: 625; (b) Neudeck H. (1987) *Monatsh. Chem.* **118**: 627; (c) Neudeck H., Schlögl K., Tscheplak H. (1985) *Monatsh. Chem.* **116**: 789; (d) Neudeck H., Schlögl K., Tscheplak H. (1985) *Monatsh. Chem.* **116**: 661; (e) Neudeck H., Schlögl K. (1981) *Monatsh. Chem.* **112**: 801; (f) Neudeck H., Richter B., Schlögl K. (1979) *Monatsh. Chem.* **110**: 931; (g) Neudeck H., Schlögl K. (1979) *Monatsh. Chem.* **110**: 541; (h) 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] Falk H., Fröstl W., Schlögl K. (1974) *Monatsh. Chem.* **105**: 574
- [8] (a) Barco A., Benetti S., Pollini G. P. (1973) *Synthesis*: 316; (b) Overberger C. G., Shalati M. D. (1983) *Eur. Polym. J.* **19**: 1055
- [9] Langer E., Lehner H. (1973) *Tetrahedron* **29**: 375
- [10] Dynesen E. (1976) *Acta Chem. Scand.* **B30**: 371

*Eingegangen 23. September 1988. Angenommen 20. Oktober 1988*