

Aromatische Spirane, 22. Mitt. [1]: Darstellung von Cyclopenteno-4,5-indan-1-on und 2-Carboxymethyl-bzw. 4-Chlormethyl-indan als Synthone für Synthesen von anellierten 2,2'-Spirobiindanonen

M. Melmer und H. Neudeck*[†]

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

Aromatic Spiranes, XXII [1]: Preparation of Cyclopenteno-4,5-indan-1-one and 2-Carbomethoxy- and 4-Chloromethyl-indane as Synthones for the Syntheses of Anellated 2,2'-Spirobiindanone

Summary. The title compounds were prepared as follows: *tert.*-butyl-indane (**10**) was formylated to give a 72:28 mixture of the aldehydes **23a** and **23b** which were submitted to a *Knoevenagel-Doebner* condensation to afford the cinnamonic acids **24**. From the mixture, the pure stereoisomer **24a** was obtained by one crystallization in 57% yield. Its methylester **27a** could be quantitatively dealkylated to the methylester **8** by treatment with AlCl_3 in toluene. Cyclization to the indanone **9** was then performed *via* the propionic acid **7** with polyphosphoric acid in 95% yield. From **9** the carboxymethyl derivative **30** was obtained by treatment with dimethylcarbonate and NaH. The second synthone 4-chlormethyl-indane (**19**) was prepared from the corresponding alcohol **18** (in 82% yield) which in turn could be obtained from methylester **17** by reduction with LiAlH_4 . The latter was accessible in 75% yield by dealkylation of ester **13**.

Keywords. Mono- and disubstituted Indanes; Cyclopenteno-4,5-indan-1-one; ^1H NMR; ^{13}C NMR; Mass spectra.

Einleitung

Für die Darstellung von Fünfring-anellierten 2,2'-Spirobindan-1,1'-dionen und -onen [2] wurden die Bausteine Cyclopenteno-4,5-indan-1-on (**9**) bzw. sein 2-Carboxymethylester (**30**) sowie 4-Chlormethylindan (**19**) in größeren Mengen benötigt. Unter Verwendung dieser Synthone sollte man nach den gleichen Synthesemethoden [3] zu den gewünschten Spiroverbindungen gelangen.

Das Indanon **9** kann nach *Woodward* [4] in einer zweistufigen Synthese ausgehend von Indan über das 5- β -Chlorpropionyl-indan [5] durch Behandeln mit H_2SO_4 dargestellt werden. Aus dem Gemisch der beiden isomeren Indanone läßt

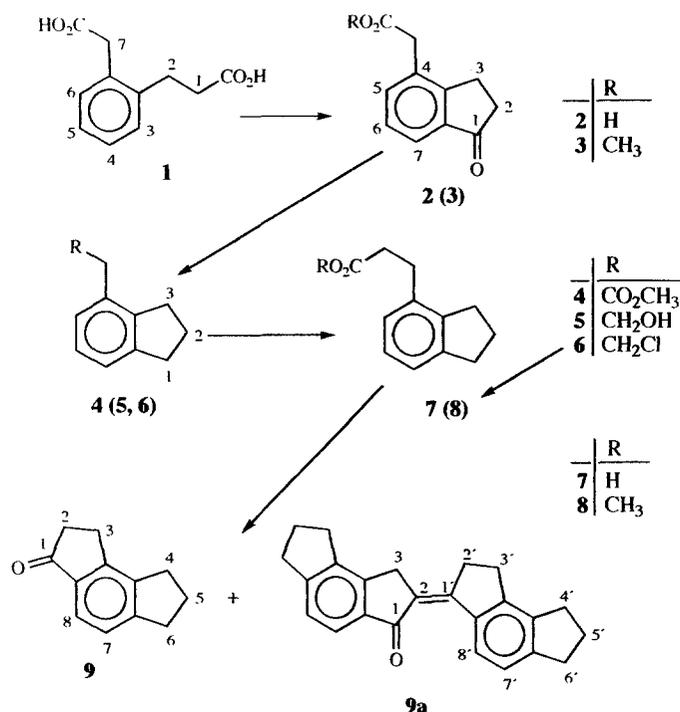
[†] Herrn Prof. Dr. K. Kratzl mit besten Wünschen zum 80. Geburtstag gewidmet

sich nur das in der Hauptmenge entstandene *s*-Hydrindacen-1-on durch fraktionierte Kristallisation abtrennen [5, 6]. Eine Isolierung des erwünschten Ketons **9** kann nur auf chromatographischem Wege, allerdings nur im 100 mg-Maßstab, durchgeführt werden [6]. Somit scheidet diese Schnellmethode für die Darstellung größerer Mengen an **9** aus.

Nach *Rapoport* [7] läßt sich **9** aus 3-Hydroxy-2-naphthoesäure über eine reduktive Ringöffnung [8] zur Dicarbonsäure **1** darstellen. Nach Zyklisierung zum Indanon **2** mit 75% Ausbeute, Hydrogenolyse zur 4-Indanessigsäure (Ausb. 81%) und Homologisierung zur Propionsäure **7** (Ausb. 44%) nach *Arndt-Eistert* wurde der Ringschluß mit Polyphosphorsäure durchgeführt. Auch das zweite Synthon, 4-Chlormethylindan (**19**), kann durch direkte Chlormethylierung von Indan [9] wahrscheinlich nicht in Reinform erhalten werden, da eine destillative oder chromatographische Abtrennung von dem in der Hauptmenge (75%) enthaltenen 5-Isomeren höchst mühsam sein dürfte.

Aus diesem Grunde wurde nach einer gemeinsamen Zwischenstufe, also 4-Hydroxymethylindan (**18**), gesucht, aus der sich sowohl das Chlorid **19** als auch über Folgereaktionen das Indanon **9** darstellen läßt.

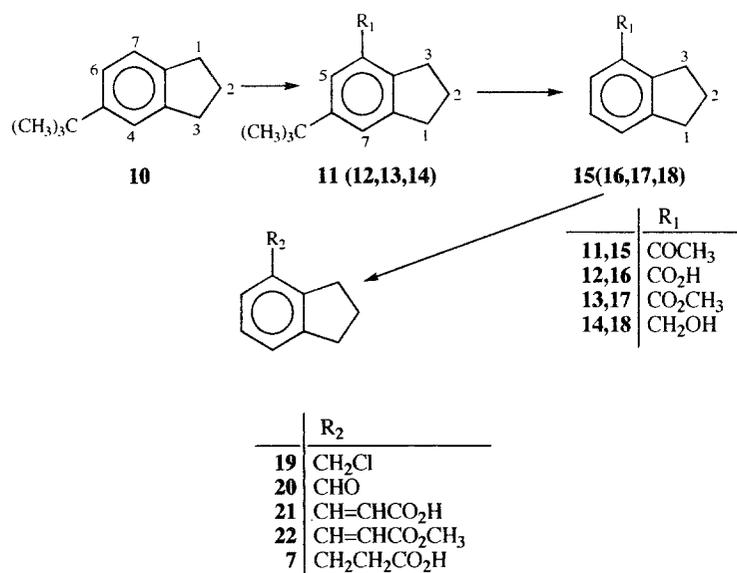
Ergebnisse und Diskussion



Schema 1

Im Gegensatz zur Literatur [8] konnte durch reduktive Ringspaltung von 3-Hydroxy-2-naphthoesäure die Dicarbonsäure **1** trotz zweimaligen Versuchs nur jeweils zu 40% erhalten werden. Die nachfolgende Cyclisierung mit Polyphos-

phorsäure zur Indanonylessigsäure **2** [7] erbrachte ebenfalls nur 41% Umsatz. Nach Überführung in den Methylester **3** wurde die Carbonylgruppe hydrogenolytisch entfernt. Die Ausbeute an gesättigtem Methylester **4** belief sich zu 95%. Das Chlorid **6** wurde aus dem Alkohol **5** – durch LiAlH_4 -Reduktion des Esters **4** mit 83% Ausb. erhalten – mit Thionylchlorid in 94% Ausbeute dargestellt. Nach Umwandlung in die *Grignard*-Verbindung wurde mit CO_2 zur Propionsäure **7** (allerdings nur mit 37% Ausbeute) umgesetzt. Diese vergleichsweise doch recht niedrige Ausbeute könnte eventuell auf sterische Hinderung – bedingt durch die Nachbarschaft des Fünfrings – zurückzuführen sein. Zusätzlich wurde die Carbonsäure **7** als ihr Methylester **8** charakterisiert.



Schema 2

Da diese Reaktionsfolge auf Grund ihrer mitunter doch recht mäßigen Ausbeuten für die Darstellung größerer Mengen an Verbindung **7** unbefriedigend erschien, wurde nach einer weiteren Synthesemöglichkeit gesucht. Am Indan ist, wie gezeigt werden konnte [6], die Position 5 hinsichtlich einer elektrophilen Substitution die reaktivste Stellung. Bei einer Acetylierung nach *Friedel-Crafts* wird diese zu 96–98% angegriffen. Auch die Formylierung mit Dichlormethylmethylether liefert das erwartete Produkt, wobei allerdings auch die Position 4 zu ca. 30% substituiert wird. Ebenso wird nach eigenen Ermittlungen bei der Chlormethylierung das 4-Chlormethylindan laut Analyse des ¹H-NMR-Spektrums zu ca. 40% neben 60% des 5-substituierten Isomeren erhalten (laut Lit. [9] 25:75% bzw. nach Lit [10] 30:70). Nach Blockierung der reaktiven Position 5 mit einer *tert.*-Butylgruppe, die sich bei einem nachfolgenden Reaktionsschritt wieder abspalten lassen sollte, könnte, bedingt durch die große Raumerfüllung der Schutzgruppe, z.B. eine Acetylgruppe gezielt in die gewünschte Position 4 eingeführt werden. Die *Friedel-Crafts*-Alkylierung mit *tert.*-Butylchlorid lieferte je nach Reaktionsbedingung das 5-*tert.*-Butylindan (**10**) mit Ausbeuten zwischen 36 und 57%. Die nachfolgende Acetylverbindung **11** wurde je nach Arbeitsmethode mit Ausbeuten zwischen 32 und 64% erhalten. Bei

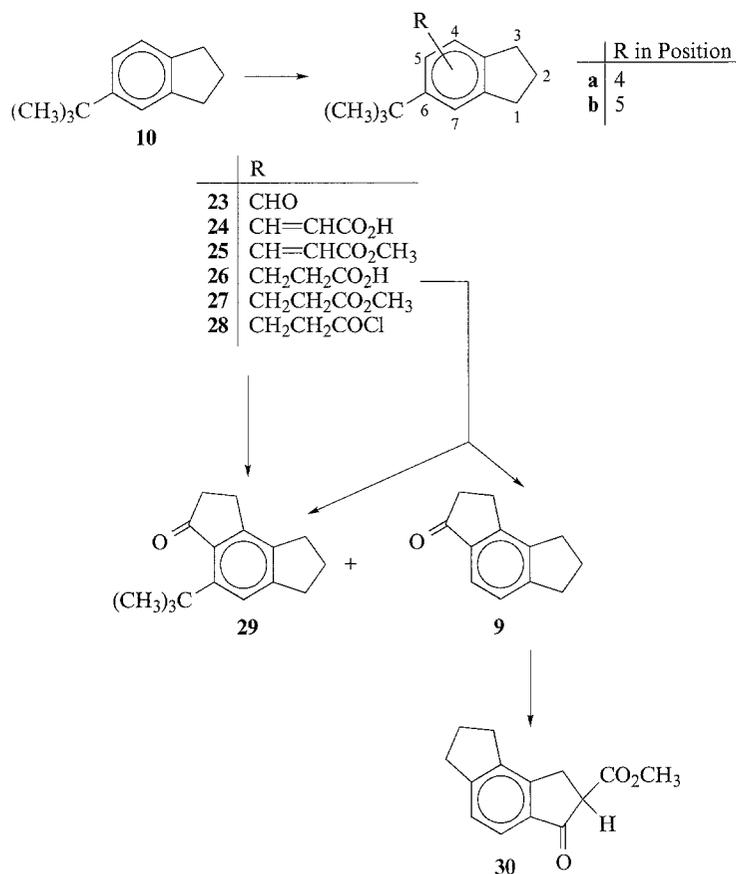
der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde zusätzlich noch 5-Acetylinan gefunden. Folglich muß unter den Reaktionsbedingungen die *tert.*-Butylgruppe zum Teil abgespalten und das nun unsubstituierte Indan in seiner reaktivsten, also der 5-Position, angegriffen werden. Der Haloformabbau des Methylketons **11** zur Carbonsäure **12** erfolgte zu 84%. Letztere wurde mit CH_2N_2 nahezu quantitativ, aber auch durch Veresterung in schwefelsaurem Methanol mit einer Ausbeute von 90% in die Verbindung **13** übergeführt. Aus dieser wurde durch Reduktion mit LiAlH_4 die Hydroxymethylverbindung **14** (Ausb. nahezu quant. bzw. 96% nach Kristallisation) erhalten.

Die *tert.*-Butylschutzgruppe wurde mittels AlCl_3 in Toluol entfernt. Dabei zeigte sich, daß die Abspaltung dieser Gruppe am Methylester **13** mit 75% am besten erfolgte. Auch aus der Acetylverbindung **11** konnte das 4-Acetylinan (**15**) mit 70%, allerdings bei nahezu doppelter Reaktionszeit, erhalten werden, wogegen die Säure **12** nur zu 54% (wohl auch auf Grund der schlechten Löslichkeit in Toluol und der relativ kurzen Reaktionszeit) zu **16** dealkyliert wurde.

Obwohl der Haloformabbau des Methylketons **15** zur Carbonsäure **16** (mit 84% Ausb.) zufriedenstellend verlief, wurde für die Darstellung größerer Mengen an Indanylpropionsäure **7** die Transformation des Methylesters **13** zu **17** herangezogen. Reduktion von **17** mit LiAlH_4 lieferte den Benzylalkohol **18** (dieser kann nicht durch Abspaltung der *tert.*-Butylgruppe aus **14** auf Grund der Reaktion mit Toluol nach *Friedel-Crafts* erhalten werden) mit 87% Ausbeute, aus dem zum einen durch Umsatz mit SOCl_2 das später für die Darstellung von Spiroverbindungen benötigte Chlorid **19** mit 82% und zum anderen durch Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat der Carbaldehyd **20** mit 88% Ausbeute dargestellt wurde. Letzterer wurde nach *Knoevenagel-Doebner* zur Acrylsäure **21** (Ausb. 85%) umgesetzt, welche zusätzlich als Methylester **22** (Reaktion mit CH_2N_2) charakterisiert wurde. Nach katalytischer Hydrierung wurde die angestrebte Propionsäure **7** nahezu quantitativ bzw. durch Verseifen des Methylesters **8** mit 91% erhalten. Mit *PPS* wurde diese in das Synthon **9** mit nahezu 95% Ausbeute umgewandelt. Aus dem Destillationsrückstand konnte das Aldolprodukt **9a** zu ca. 1% isoliert werden.

Da letztere Reaktionsfolge zur Darstellung des Indanons **9** eher langwierig war, wurde nach einer kürzeren Methode – wiederum ausgehend vom *tert.*-Butylderivat **10** – gesucht. Die Einführung der Formylgruppe zum Verbindungsgemisch **23** sollte keine Schwierigkeit darstellen; tatsächlich konnte dieses durch Reaktion mit Dichlormethylmethylether unter TiCl_4 -Katalyse mit 78–82% Ausbeute erhalten werden. Erwartungsgemäß lag ein Isomerenmisch vor, nur sollte aufgrund der sperrigen *tert.*-Butylgruppe das Isomerenverhältnis zugunsten des Derivats mit der Formylgruppe in Position 4 verschoben sein, was auch durch Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bestätigt wurde. Das Verhältnis von **23a/23b** betrug ca. 72/28 (isomerenfrei konnte der Carbaldehyd **23a** durch Oxidation des Alkohols **14** mit *PCC* in einer Ausbeute von 92% dargestellt werden). Da sowohl eine destillative als auch eine chromatographische Auftrennung der Isomeren ziemlich langwierig sein dürfte, wurde das Gemisch mit Malonsäure zu den Acrylsäuren **24** umgesetzt – in der Hoffnung, daß der sterisch gehinderte Aldehyd **23b** nicht oder nur in geringem Umfang reagiert oder sich das Kondensationsprodukt **24** durch Kristallisation vom unerwünschten Anteil **24b** befreien läßt. Tatsächlich ließen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes der *Koevenagel-Doebner*-Reaktion 9% nicht umgesetzt-

ter Carbaldehyd **23b** und, soweit erkennbar, kein Isomer **23a** nachweisen. Durch einmalige Kristallisation konnte die gewünschte Acrylsäure **24a** (welche auch aus



Schema 3

dem isomerenfreien Aldehyd **23a** zu 87% dargestellt wurde) mit 57% Ausbeute isoliert werden (Charakterisierung als Methylester **25a**). Katalytische Hydrierung von **24a** lieferte die gesättigte Säure **26a** mit 95% Ausbeute. Durch Reaktion mit CH₂N₂, aber auch durch Umsetzung mit CH₃OH/H₂SO₄, wurde diese in nahezu quantitativer Ausbeute zum Methylester **27a** derivatisiert.

Der nicht abreagierte Carbaldehyd **23b** wurde mit Malonsäure 3 Tage lang nach *Knoevenagel-Doebner* umgesetzt. Trotz dieser langen Reaktionszeit fand die Kondensation nur zu 18–20% statt, wobei im Reaktionsprodukt 64% noch nicht decarboxylierte Indanylidmalonsäure enthalten war, die erst bei Kugelrohrdestillation zur Acrylsäure **24b** decarboxylierte. Aus letzterer wurden mit CH₂N₂ der Methylester **25b** mit quantitativer und durch katalytische Hydrierung die Propan-säure **26b** (Charakterisierung als Methylester **27b**) mit 65% Ausbeute dargestellt.

Nach Umwandlung der Säure **26a** ins Säurechlorid **28a** wurde nach Reaktion mit SnCl₄ als einziges Produkt die cyclisierte Verbindung **29** mit einer Ausbeute von

82% gefunden, wobei auch bei ausgedehnten Reaktionszeiten keine Abspaltung der *tert.*-Butylgruppe zur Zielsubstanz **9** zu beobachten war. Cyclisierte man dagegen die Carbonsäure **26a** mit PPS (4.5 h bei 80 °C), so wurde bereits ein *ca.* 1/1-Gemisch von **29** und **9** gefunden, allerdings mit einer Gesamtausbeute von nur 48%. Bei Herabsetzung der Reaktionstemperatur, aber bei verlängerter Reaktionszeit stieg die Ausbeute nicht nennenswert (50%), allerdings war die Zusammensetzung hierbei zu Ungunsten (mit nur 36%) der angestrebten Verbindung **9** verschoben. Bei Erhöhung auf 90 °C (10 h) stieg die Ausbeute auf 61%, wobei die *tert.*-Butylgruppe bereits zu 60% abgespalten wurde. Bei dieser langen Reaktionszeit dimerisieren wahrscheinlich bereits gebildete Ketone zu den entsprechenden Aldolprodukten, da sich fast keine Ausgangssäure **26a** im Reaktionsprodukt mehr nachweisen ließ. Auch bei einstündiger Reaktion bei 130 °C konnte 58% Umsatz erzielt werden, wobei 56% dealkyliertes Produkt **9** im Reaktionsgemisch enthalten war. Auch die Abspaltung der *tert.*-Butylgruppe aus **29** oder einem Gemisch von **29** und **9** mit AlCl₃ in Toluol brachte keinen nennenswerten Erfolg. Nach 5-tägiger Reaktion sank bei letzterem der ursprüngliche Anteil an **29** von 55% auf 42%.

Da die Abspaltung der *tert.*-Butylgruppe bei gleichzeitiger Cyclisierung zu Verbindung **9** nicht einheitlich verläuft, sollte die blockierende Gruppe bereits vor dem Ringschluß aus dem Methylester **27a** durch Retro-Friedel-Crafts – Alkylierung mit AlCl₃ in Toluol entfernt werden. Die Ausbeuten und die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes (**27a** und **8**) hängen dabei stark von der Katalysatormenge und der Reaktionszeit ab. 1.5 und 2 Äquivalente AlCl₃ sind ungünstig, obwohl hierbei nur die Verbindung **8**, aber mit einer Ausbeute von nur 42 bzw. 27% isoliert wurde. Die besten Gesamtausbeuten (über 90%) wurden mit 1.15 Äquivalenten AlCl₃ erzielt. Allerdings ist die Zusammensetzung **8/27a** wiederum von der Reaktionszeit abhängig. Nach 40 Stunden waren bereits 56% **27a**, nach 88 h 80% und nach 110 h war alles dealkyliert. Hier sank allerdings die Ausbeute auf 67%, wobei eine nicht identifizierte höher siedende Fraktion (laut ¹H-NMR-Spektrum als Gemisch vorliegend) isoliert wurde.

Der Ketoester **30** (7% hiervon in der Enolform vorliegend) ließ sich aus dem Indanon **9** in der üblichen Weise [1] durch Reaktion mit Dimethylcarbonat unter NaH-Katalyse mit 88% Ausbeute darstellen.

Experimentelles

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung. ¹H-NMR: Bruker WM-250 (250 MHz) bzw. Bruker AM 400 WB (400 MHz), CDCl₃, TMS als interner Standard (wenn nicht anders angegeben). Für die Zuordnung der einzelnen Protonen siehe Formelschema (entspricht nicht unbedingt der offiziellen Nomenklatur). ¹³C-NMR: Bruker AM 400 WB (100 MHz), CDCl₃, 303 K, JMOD; Zuordnung siehe Formelschema. MS: Varian MAT-CH7. Elementaranalysen: Perkin Elmer 2400. Säulenchromatographie: bei 2.4 bar (30 ml/min) an Kieselgel 60 (Merck) bzw. Merck Lichroprep; Korngröße 40–63 bzw. 25–40 µm. Präp. Schichtchromatographie: Kieselgel HF₂₅₄ (Merck), 0.75 mm. Dünnschichtchromatographie: DC-Folien Kieselgel 60F₂₅₄ (Merck).

3-(2-Carboxymethylphenyl)-propansäure (**1**; C₁₁H₁₂O₄, 208.2)

Bei der Darstellung der Dicarbonsäure **1** aus 3-Hydroxy-2-naphthoesäure durch Reaktion mit Na in Amylalkohol nach Lit. [8] konnte trotz zweimaligen Ansatzes jeweils nur 40% Ausbeute erzielt

werden. Sdp. 140–160 °C/0.05 torr (Kugelrohr); Schmp. 135–137 °C (aus Benzol; Lit. [8]: 140–143 °C); ¹H-NMR (250 MHz, Aceton-d₆): δ = 2.63 (t; J = 8 Hz, 1-H), 2.98 (t; J = 8 Hz, 2-H), 3.76 (s; 7-H), 7.11–7.32 (m; 4H, 3-H bis 6-H) ppm.

2-(4-Indan-1-onyl)-essigsäure (2; C₁₁H₁₀O₃, 190.2)

Zu ~ 150 ml auf 60 °C erwärmter Polyphosphorsäure (PPS) wurden unter Rühren portionsweise 12.8 g (0.062 mol) 3-(2-Carboxymethylphenyl)-propionsäure (**1**) zugegeben. Die Temperatur wurde auf 80 °C erhöht. Nach 6 h wurde der nach Hydrolyse mit Eiswasser entstandene braun-gelbe Niederschlag in verd. NaOH gelöst, mit HCl wieder ausgefällt, filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Destillation im Kugelrohr bei 200 °C/0.001 torr. Schmp. 154–156 °C (aus PE/Benzol; Lit. [7]: 154–155 °C); Ausb.: 4.78 g (40.9%); ¹H-NMR (250 MHz, Aceton-d₆): δ = 2.70 (mc; 2-H), 3.17 (t; J = 6 Hz, 3-H), 3.78 (s; ArCH₂–), 7.40 (t; J = 8 Hz, 6-H), 7.58 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.66 (d; J = 8 Hz, 7-H) ppm.

2-(4-Indan-1-onyl)-essigsäuremethylester (3; C₁₂H₁₂O₃, 204.2)

Die Ketosäure **2** wurde mit etherischer Diazomethanlösung nahezu quantitativ in den Ketoester **3** umgewandelt. Nach Kugelrohrdestillation bei 110 °C/0.03 torr wurde aus PE kristallisiert. Schmp.: 77–78 °C; ¹H-NMR (250 MHz): δ = 2.73 (mc; 2-H), 3.11 (t; J = 6 Hz, 3-H), 3.73 (s; 5H, ArCH₂– und OCH₃), 7.38 (t; J = 8 Hz, 6-H), 7.52 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.72 (d; J = 8 Hz, 7-H) ppm.

2-(4-Indanyl)-essigsäuremethylester (4; C₁₂H₁₄O₂ 190.2)

Durch 2-stündige Hydrogenolyse (50–60 PSI) des Ketoesters **3** in Dioxan/2-PrOH mit 18 Gew. % Pd/C (10%ig) wurde der gesättigte Ester **4** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Sdp.: 138 °C/10 torr; Ausb.: 95%, n_D²¹: 1.5314; ¹H-NMR (250 MHz): δ = 2.08 (quint; J = 8 Hz, 2-H), 2.89 (t; J = 8 Hz, 1-H), 2.95 (t; J = 8 Hz, 3-H), 3.61 (s; ArCH₂), 3.69 (s; OCH₃), 7.05 (d; J = 8 Hz, 7-H), 7.12 (t; J = 8 Hz, 6-H), 7.18 (d; J = 8 Hz, 5-H) ppm.

4-(2-Hydroxyethyl)-indan (5; C₁₁H₁₄O, 162.2)

Zu einer Suspension von 1.04 g (27.4 mmol) LiAlH₄ in 50 ml Ether wurde eine Lösung von 5.21 g (27.4 mmol) Ester **4** in 30 ml Ether getropft und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die Hydrolyse erfolgte durch Versetzen mit H₂O und H₂SO₄ (10%ig). Nach Abtrennung der organische Phase wurde diese mit Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Durch Kugelrohrdestillation bei 90 °C/0.004 torr wurde das Rohprodukt vorgereinigt, um anschließend nochmals fraktioniert zu werden. Sdp.: 148 °C/10 torr; Ausb.: 3.7 g (83.3%); n_D²¹: 1.5526; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.75 (s, D₂O-austauschbar; –OH), 2.06 (quint; J = 7.5 Hz, 2-H), 2.84 (t; J = 7.5 Hz, 3-H), 2.89 (t; J = 7.5 Hz, 1-H), 2.92 (t; J = 7 Hz, ArCH₂), 3.80 (t; J = 7 Hz, CH₂O), 6.99 (mc; 5-H), 7.11 (mc; 6-H, 7-H) ppm.

4-(2-Chlorethyl)-indan (6; C₁₁H₁₃Cl, 180.7)

Zu einer Mischung aus 1.9 ml (26.1 mmol) Thionylchlorid, 2 Tropfen Pyridin und 20 ml absolutem Benzol wurden bei Raumtemperatur 3.53 g (21.8 mmol) des in 60 ml Benzol gelösten Alkohols **5** innerhalb von 2 h zugetropft. Anschließend wurde noch 1 h unter Rückfluß erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile im Vakuum wurde der Rückstand in Ether aufgenommen und mit Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde das Produkt zuerst im Kugelrohr bei 66 °C/0.05 torr und anschließend nochmals über eine kurze Kolonne destilliert. Sdp.: 128 °C/8 torr; Ausb.: 3.7 g (94%); n_D²⁰: 1.5530; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.08 (quint; J = 7.5 Hz, 2-H), 2.89 (t; J = 7.5 Hz, 3-H), 2.93 (t; J = 7.5 Hz, 1-H), 3.05 (t; J = 8 Hz,

ArCH₂-), 3.69 (t; *J* = 8 Hz, -CH₂Cl), 6.99 (d; *J* = 8 Hz, 5-H), 7.11 (t; *J* = 8 Hz, 6-H), 7.14 (d; *J* = 8 Hz, 7-H) ppm.

3-(4-Indanyl)-propansäure (**7**; C₁₂H₁₄O₂, 190.2)

A) Aus 3.64 g (20.1 mmol) **6** wurde durch Reaktion mit 0.49 g (20.3 mmol) Mg in Ether in der üblichen Weise [11] die Grignard-Verbindung dargestellt. Da auch durch Zugabe von Jodkristallen ein Anspringen der Reaktion nicht bewerkstelligt werden konnte, wurden 10 mmol CH₃MgJ in Ether zugesetzt. Nach 2-stündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde auf Trockeneis gegossen und nach einigen Minuten mit 10%iger HCl angesäuert. Die Carbonsäure **7** wurde durch Extraktion mit 5%iger NaOH isoliert. Ausb.: 1.41 g (36.8%); Schmp.: 114–116 °C (aus PE; Lit. [7, 12]: 113–114 °C).

B) Eine Suspension der Acrylsäure **21** in Dioxan/2-PrOH wurde unter Zusatz von 10 Gew% Pd/C (10%ig) 18 h in der Parr-Apparatur bei einem geringen Überdruck hydriert. Ausb.: quantitativ; Schmp.: 115–116 °C (aus PE); Ausb. nach Kristallisation: 93.4%.

C) 24.62 g (0.1208 mol) des Methylesters **8** wurden mit 11.2 g (0.2 mol) KOH in 300 ml CH₃OH und 20 ml H₂O h unter Rückfluß erhitzt. Die Reinigung der Carbonsäure **7** erfolgte durch Kugelrohrdestillation (Sdp. ~110 °C/0.005 torr (Subl.)) und Kristallisation. Schmp.: 114–116 °C; Ausb.: 20.78 g (90.5%); ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.08 (quint; *J* = 7.5 Hz, 2-H), 2.65 (t; *J* = 8 Hz, -CH₂CO₂), 2.89 (t; *J* = 7.5 Hz, 3-H), 2.93 (t; *J* = 8 Hz, 1-H und ArCH₂-), 6.98 (mc; 5-H), 7.11 (mc; 6-H, 7-H), ~9.9 (s breit; -COOH) ppm.

3-(4-Indanyl)-propansäuremethylester (**8**; C₁₃H₁₆O, 204.3)

A) Die Säure **7** wurde mit etherischer Diazomethanlösung quantitativ in den Methylester **8** übergeführt. Zur Reinigung wurde im Kugelrohr bei 70–80 °C/0.03 torr destilliert. Öl ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.08 (quint; *J* = 7.4 Hz, 2-H), 2.61 (pseudo-t; *J* = 7.4 Hz, CH₂CO₂), 2.89 (t; *J* = 7.4 Hz, ArCH₂), 2.93 (t; *J* = 7.4 Hz, 1-H, 3-H), 3.69 (s; OCH₃), 6.97 (mc; 5-H), 7.10 (mc; 6-H, 7-H) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 204 [M] (38.7), 172 [M-CH₃OH] (35.4), 144 [M-CH₃OH-CO] (42.2), 130 (100), 117 [Indanion] (87.7), 115 (63.9).

B) Bei einer 4.5-tägigen Reaktion der entsprechenden *tert.*-Butylverbindung **27a** mit 2 Äquivalenten AlCl₃ analog der Darstellung von Verbindung **15** wurden lediglich 27.4% dealkyliertes Produkt **8** erhalten.

Bei 6-tägigem Einwirken von 20.93 g (0.165 mol) AlCl₃ auf 27.18 g (0.105 mol) **27a** in 300 ml Toluol konnten nach Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation bis 100 °C/0.2 torr 8.868 g (41.6%) der gewünschten Verbindung **8** (Reinheit bestimmt durch ¹H-NMR-Analyse) erhalten werden. Der Rückstand (15.3 g) mit dem Sdp. bei ~120–130 °C/0.1 torr ließ im NMR keine *tert.*-Butylgruppe mehr erkennen, dürfte aber als nicht interpretierbares Gemisch vorliegen (Molekülpeak bei 294).

Bei der Reduktion der Katalysatormenge auf 1.15 Äquivalente zeigte eine Analyse des ¹H-NMR-Spektrums nach 40-stündiger Reaktion, daß im Destillat bis 90 °C/0.3 torr (Ausb. 93%) eine Gemisch von 56% **8** und 44% **27a** enthalten war. Nach 66 Stunden betrug bei einer Gesamtausbeute von 97% die Zusammensetzung bereits 72% **8** und nur mehr 28% **27a**, die sich nach 88 Stunden auf 80% an Verbindung **8** (Ausb. 94%) erhöhte. Erst nach 110 h konnte eine vollständige Abspaltung der *tert.*-Butylgruppe erzielt werden, allerdings wurden ausgehend von 49.732 g (0.191 mol) **27a** nur 25.95 g (66.6%) an Verbindung **8** erhalten. Das zweite Destillat bis 115 °C/0.2 torr (16.2 g) ließ im ¹H-NMR-Spektrum keine *tert.*-Butylgruppe erkennen. Das Massenspektrum zeigte wieder einen Molekülpeak bei 294.

5-*tert.*-Butylindan (**10**; C₁₃H₁₈, 174.3)

Zu einer Mischung aus 118.2 g (1.0 mol) Indan und 10.0 g (0.075 mol) AlCl₃ in 750 ml absolutem CH₂Cl₂ wurden unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 2 h 110.2 ml (1.0 mol) *tert.*-Butylchlorid in 250 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 2-stündiger Reaktion unter Eiskühlung wurde das Reaktionsgemisch durch Gießen auf Eis/HCl hydrolysiert. Nach Aufarbeitung (Neutralwaschen und Trocknen

über MgSO_4) wurde Verbindung **10** durch Destillation isoliert. Der Destillationsvorlauf (58–107 °C/10 torr) bestand zum Großteil (20% bezogen auf Ansatz) aus nicht umgesetztem Indan. Dieser Anteil ließ sich auch durch einige Modifikationen der Reaktionsbedingungen nicht verringern. Sdp.: 108–111 °C/10 torr; Lit. [13]: 66–68 °C/1.5 torr; Lit. [14]: 92 °C/4 torr; Ausb.: 99.28 g (57.3%); n_D^{20} : 1.5214 (ident mit Lit. [13]; Lit. [14]: 1.5229); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): $\delta = 1.32$ (s; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.08 (quint; $J = 8$ Hz, 2-H), 2.89 (t; $J = 8$ Hz, 1-H), 2.91 (t; $J = 8$ Hz, 3-H), 7.19 (s; 4-H, 6-H), 7.30 (s; 7-H) ppm.

Eine etwas geringere Ausbeute (52%) erbrachte folgende Modifikation: zu 0.1 mol Indan und 7.5 mmol AlCl_3 in 100 ml CH_2Cl_2 wurden 0.1 mol *tert.*-Butylchlorid, verdünnt mit 15 ml CH_2Cl_2 , innerhalb von 30 min zugetropft und nach 2-stündiger Reaktion unter Eiskühlung aufgearbeitet.

Eine weit schlechtere Ausbeute (36.3%) an **10** wurden erhalten, wenn ein Gemisch von 0.1 mol Indan und 0.1 mol *tert.*-Butylchlorid, gelöst in 100 ml CH_2Cl_2 , zu einer Suspension von 7.5 mmol AlCl_3 in 100 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 30 min getropft wurde. Die Aufarbeitung erfolgte nach 2-stündigem Rühren unter Eiskühlung.

4-Acetyl-6-*tert.*-butylindan (**11**; $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$, 216.3)

Zu einer eisgekühlten Suspension aus 70 g (0.525 mol) AlCl_3 in 300 ml absolutem CCl_4 wurden innerhalb von 45 min 39.2 ml (0.55 mol) Acetylchlorid in 100 ml CCl_4 getropft. Nach weiteren 45 min wurden 87.0 g (0.5 mol) *tert.*-Butylindan (**10**) in 200 ml absolutem CCl_4 innerhalb von 4 h immer noch unter Eiskühlung zugesetzt. Nach 2-stündiger Reaktion bei Raumtemperatur wurde durch Gießen auf Eis/HCl hydrolysiert. Nach Aufarbeitung und Trocknung (über MgSO_4) wurde das Rohprodukt durch Destillation im Kugelrohr bei 80–100 °C/0.05 torr vorgereinigt und nochmals über eine 30 cm-Kolonnen bei 83 °C/0.05 torr destilliert (Lit. [13, 14]: 139–141 °C/4 torr; Schmp.: 38–39.5 °C (aus CH_3OH ; Lit. [14]: 39–40 °C; Lit. [13]: Öl); Ausb.: 68.9 g (63.8%) nach Kristallisation; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.33$ (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.06 (quint; $J = 7.4$ Hz, 2-H), 2.58 (s; CH_3), 2.89 (t; $J = 7.4$ Hz, 1-H), 3.19 (t; $J = 7.4$ Hz, 3-H), 7.44 (s; 7-H), 7.66 (s; 5-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.24$ (t; C-2), 28.47 (q; COCH_3), 31.44 (q; CH_3), 32.46 (t), 33.71 (t), 34.53 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 124.22 (d), 125.72 (d), 133.68 (s), 142.33 (s), 146.11 (s), 149.46 (s), 200.15 (s, CO) ppm.

Bei der Darstellung nach Lit. [13] bzw. [14] konnte lediglich eine Ausbeute an **11** von 40% erzielt werden. Noch geringere Ausbeuten wurden in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel erzielt. Zu einem Gemisch von 48 mmol AlCl_3 und 52 mmol Acetylchlorid in 50 ml CH_2Cl_2 wurden unter Eiskühlung 44 mmol *tert.*-Butylindan (**10**) in 10 ml CH_2Cl_2 während 30 min zugetropft. Nach 3-stündiger Reaktion bei Raumtemperatur wurde aufgearbeitet. Ausb.: 32%. Bei gleichem Ansatz und gleicher Arbeitsweise, aber unter Verwendung von Acetanhydrid und der doppelten Menge AlCl_3 konnte die Ausbeute an **11** auf 39% gesteigert werden.

4-Acetyllindan (**15**; $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$, 160.2)

Zu einer Lösung von 24.4 g (0.113 mol) des Acetyl-*tert.*-butylindans **11** in 400 ml absolutem Toluol wurden unter Eiskühlung 30.1 g (0.225 mol) AlCl_3 zugesetzt und 1 h unter Eiskühlung gerührt. Nach weiterem 5-tägigen Rühren bei Raumtemperatur wurde aufgearbeitet und die Acetylverbindung **15** durch Destillation bei 80 °C/0.04 torr im Kugelrohr isoliert und durch anschließende Destillation über eine kurze Kolonne gereinigt. Sdp.: 63 °C/0.005 torr (Lit. [13]: 66–68 °C/0.5 torr; Lit. [15]: 103–103.5 °C/4 torr); Ausb.: 12.68 g (70.2%); n_D^{20} : 1.5600; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): $\delta = 2.07$ (quint; $J = 8$ Hz, 2-H), 2.59 (s; COCH_3), 2.92 (t; $J = 8$ Hz, 1-H), 3.26 (t; $J = 8$ Hz, 3-H), 7.23 (t; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.40 (d; $J = 8$ Hz, 7-H), 7.66 (d; $J = 8$ Hz, 5-H) ppm.

6-*tert.*-Butylindan-4-carbonsäure (**12**; $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 218.3)

Zu einer durch Zufügen von 116.8 ml (2.295 mol) Brom zu einer eisgekühlten Lösung von 302.8 g (7.57 mol) NaOH in 1550 ml Wasser dargestellten NaOBr-Lösung wurde unter Rühren und Eisküh-

lung (Temp. $< 5^{\circ}\text{C}$) eine Lösung von 124.1 g (0.574 mol) des Methylketons **11** in 150 ml Dioxan getropft. Nach weiterem zweistündigem Rühren unter Eiskühlung und anschließendem 14-stündigem bei Raumtemperatur wurde aufgearbeitet. Die Reinigung der isolierten Säure **12** erfolgte durch Kugelrohrdestillation bei $115\text{--}120^{\circ}\text{C}/0.001$ torr und anschließender Kristallisation aus CH_3OH . Schmp.: $186\text{--}187.5^{\circ}\text{C}$ (Lit. [16]: $184.5\text{--}185.5^{\circ}\text{C}$); Ausb.: 105.54 g (84.3%); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.34$ (s; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.09 (quint; $J = 7.9$ Hz, 2-H), 2.93 (t; $J = 7.9$ Hz, 1-H), 3.28 (t; $J = 7.4$ Hz, 3-H), 7.50 (s; 7-H), 7.96 (d; $J = 1$ Hz, 5-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.04$ (t; C-2), 31.42 (q; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.69 (t), 33.76 (t), 34.57 (s), 125.07 (s), 125.70 (d), 126.73 (d), 144.80 (s), 145.93 (s), 149.60 (s), 173.45 (s; CO) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 218 [M] (17.5), 203 (100), 131 (16.4), 129 (10.5), 128 (10.0), 117 (17.5), 115 (17.4), 91 (19.6).

4-Indancarbonsäure (**16**; $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, 162.2)

A) Zu einer NaOBr-Lösung, dargestellt durch Zugabe von 56.4 ml (1.11 mol) Brom zu 143.6 g (15.7 mol) NaOH in 750 ml Wasser, wurden 44.58 g (0.278 mol) **15**, verdünnt mit 75 ml Dioxan, bei 5°C getropft. Nach 10-stündigem Rühren unter Eiskühlung und weiteren 5 h bei Raumtemperatur wurde aufgearbeitet. Der Niederschlag wurde aus PE kristallisiert. Ausb.: 37.8 g (84%).

B) 35.1 g (0.161 mol) der Säure **12** wurden in 500 ml absolutem Toluol suspendiert, mit 33.4 g (0.25 mol) AlCl_3 unter Eiskühlung portionsweise versetzt und nach Beendigung der Zugabe 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei das AlCl_3 fast vollständig in Lösung ging und sich das Reaktionsgemisch dunkelrot färbte. Durch Gießen auf Eis/HCl wurde hydrolysiert. Da sich ein schlecht filtrierbarer Niederschlag bildete, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in verd. NaOH gelöst. Vorhandene Verunreinigungen wurden durch Extraktion mit Ether entfernt. Die nach dem Ansäuern ausgefallene Carbonsäure **16** wurde zuerst durch Kugelrohrdestillation bei $120\text{--}125^{\circ}\text{C}/0.001$ torr und anschließende Kristallisation aus PE gereinigt. Schmp.: $152\text{--}154^{\circ}\text{C}$ (Lit. [17]: 153°C ; Lit. [10]: $151\text{--}154^{\circ}\text{C}$; Lit. [16]: $152\text{--}153^{\circ}\text{C}$); Ausb.: 14.11 g (54.1%); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): $\delta = 2.11$ (quint; $J = 8$ Hz, 2-H), 2.96 (t; $J = 8$ Hz, 1-H), 3.34 (t; $J = 8$ Hz, 3-H), 7.26 (t; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.47 (d; $J = 8$ Hz, 7-H), 7.93 (d; $J = 8$ Hz, 5-H) ppm.

6-tert.-Butylindan-4-carbonsäuremethylester (**13**; $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 232.3)

Der Methylester **13** wurde aus der Säure **12** durch Behandeln mit etherischer CH_2N_2 -Lösung nahezu quantitativ dargestellt. Zur Reinigung wurde bei $80^{\circ}\text{C}/0.3$ torr im Kugelrohr destilliert. Ausb.: 97.4%.

32.37 g (0.148 mol) **12** wurden in 200 ml CH_3OH unter Zusatz von 10 ml H_2SO_4 40 h unter Rückfluß erhitzt. Die Rohausbeute nach Kugelrohrdestillation betrug 33.54 g (97.4%). Schmp.: $50\text{--}52^{\circ}\text{C}$ (laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Substanz rein), Schmp.: $56\text{--}57^{\circ}\text{C}$ (aus CH_3OH); Ausb.: 26.85 g (78.2%); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.35$ (s; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.08 (quint; $J = 7.5$ Hz, 2-H), 2.92 (t; $J = 7.5$ Hz, 1-H), 3.23 (t; $J = 7.5$ Hz, 3-H), 3.91 (s; OCH_3), 7.45 (s; 7-H), 7.85 (s; 5-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.04$ (t, C-2), 31.43 (q, tert.-Bu), 32.70 (t), 33.57 (t), 34.54 (s; tert.-C), 124.89 (d), 125.77 (d), 125.89 (s), 143.75 (s), 145.70 (s), 149.44 (s), 167.96 (s, CO) ppm.

4-Indancarbonsäuremethylester (**17**; $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$, 176.2)

A) 75.13 g (0.323 mol) des Esters **13** wurden in ~ 1.31 absolutem Toluol gelöst und unter Eiskühlung und Rühren portionsweise mit 75.47 g (0.566 mol) AlCl_3 versetzt. Dann wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Gießen der Reaktionsmischung auf Eiswasser hydrolysiert. Von hochsiedenden Produkten wurde zunächst durch Kugelrohrdestillation abgetrennt. Das Destillat (Sdp. $\sim 90^{\circ}\text{C}/0.03$ torr) wurde anschließend nochmals über eine kurze Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Sdp.: $73^{\circ}\text{C}/0.01$ torr (Lit. [15]: $130\text{--}131^{\circ}\text{C}/7$ torr); Ausb.: 42.65 g (74.8%); n_D^{21} : 1.5450; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.07$ (quint; $J = 7.4$ Hz, 2-H), 2.92 (t; $J = 7.4$ Hz, 1-H), 3.27 (t; $J = 7.4$ Hz, 3-H), 3.87 (s; OCH_3), 7.18 (t; $J = 7.4/7.9$ Hz, 6-H), 7.39 (d; $J = 7.9$ Hz, 7-H), 7.81 (d; $J = 7.4$ Hz, 5-H) ppm.

B) 35.81 g (0.221 mol) **16** wurden in 135 ml CH₃OH und 16 ml H₂SO₄ 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung wurde destilliert. Sdp.: 78 °C/0.03 torr; Ausb.: 35.12 g (90.3%).

6-tert.-Butyl-4-hydroxymethylindan (14; C₁₄H₂₀O, 204.3)

Zu einer gerührten Suspension von 4.34 g (0.114 mol) LiAlH₄ in 150 ml Ether wurden 26.529 g (0.114 mol) Methylester **13**, gelöst in 150 ml Ether, getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Wasser und Aufarbeitung wurde das DC-saubere Produkt **14** (Ausb.: 23.257 g) aus 100 ml PE kristallisiert. Schmp.: 83 °C; Ausb.: 21.927 g (94%). Durch Konzentration der Mutterlauge wurden weitere 0.562 g (2.4%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.36 (s; *tert.*-Butyl), 1.74 (mc; OH), 2.12 (quint; *J* = 7.4 Hz, 2-H), 2.91 (t; *J* = 7.4 Hz, 1-H), 2.94 (t; *J* = 7.4 Hz, 3-H), 4.68 (d; *J* = 5.4 Hz, ArCH₂), 7.25 (s; 7-H), 7.26 (s; 5-H) ppm; ¹³C-NMR: δ = 25.16 (t; C-2), 30.32 (t), 31.58 (q; CH₃), 32.87 (t), 34.57 (s; C(CH₃)₃), 63.99 (t; CH₂OH), 120.73 (d), 121.95 (d), 135.64 (s), 139.31 (s), 144.61 (s), 149.89 (s) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 204 [M] (46.0), 189 (100), 186 (38.1), 171 (38.6), 143 (10.8), 129 (15.4), 128 (11.1), 117 (11.5), 91 (12.4).

4-Hydroxymethylindan (18; C₁₀H₁₂O, 148.2)

Zu einer Suspension von 7.51 g (0.198 mol) LiAlH₄ in 150 ml absolutem Ether wurde eine Lösung von 46.51 g (0.264 mol) des Esters **17** in 200 ml absolutem Ether so rasch zugetropft, daß das Reaktionsgemisch ständig am Sieden gehalten wurde. Nach 15-stündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde unter Eiskühlung mit 13 ml Essigester, 70 ml Wasser und 100 ml 10%iger H₂SO₄ hydrolysiert. Die organische Phase wurde mit NaHCO₃-Lösung, gesättigter NaCl-Lösung und Wasser gewaschen und sodann über MgSO₄ getrocknet. Sdp.: 75 °C/0.04 torr (Lit. [10]: 101 °C/0.5 torr); Ausb.: 35.48 g (90.7%); *n*_D²⁰: 1.5630. Das Produkt wird im Kühlschrank fest, Schmp < RT. ¹H-NMR (250 MHz): δ = 1.54 (s, D₂O-austauschbar; -OH), 2.18 (quint; *J* = 8 Hz, 2-H), 2.91 (d; *J* = 8 Hz, 1-H), 2.92 (d; *J* = 8 Hz, 3-H), 4.66 (s; ArCH₂-), 7.17 (s breit; 5-H bis 7-H).

4-Chlormethylindan (19; C₁₀H₁₁Cl, 166.6)

Zu einer Mischung 24.1 ml (0.331 mol) Thionylchlorid, 50 ml absolutem Benzol und einigen Tropfen trockenem Pyridin wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h eine Lösung von 40.93 g (0.276 mol) des Alkohols **18** in 200 ml absolutem Benzol getropft, 1 h unter Rückfluß erhitzt und dann über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Der Überschuß an SOCl₂ und das Benzol wurde im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in Ether aufgenommen und mit Kochsalzlösung gewaschen. Sdp.: 120–122 °C/10 torr; Ausb.: 37.7 g (81.9%); *n*_D²⁰: 1.5639. Nach einigen Tagen im Kühlschrank begann **19** zu kristallisieren, Schmp < RT. ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.11 (quint; *J* = 7.5 Hz, 2-H), 2.94 (t; *J* = 7.5 Hz, 1-H), 2.98 (t; *J* = 7.5 Hz, 3-H), 4.59 (s; -CH₂Cl), 7.14 (mc; 6-H, 7-H), 7.20 (mc; 5-H) ppm.

Indan-4-carbaldehyd (20; C₁₀H₁₀O, 146.2)

Zu einer Lösung von 35.483 g (0.239 mol) des Alkohols **18** in 300 ml CH₂Cl₂ wurden unter Eiskühlung und Rühren portionsweise 77.4 g (0.359 mol) Pyridiniumchlorochromat zugesetzt. Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde vom Rückstand abgegossen und mehrmals mit CH₂Cl₂ nachgewaschen. Die organische Phase wurde auf ca. 100 ml eingeengt und über eine mit Al₂O₃ gefüllte Säule vorgereinigt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand anschließend destilliert. Sdp.: 118 °C/10 torr (Lit. [15]: 136 °C/24 torr; Lit. [10]: 80 °C/0.2 torr); Ausb.: 30.8 g (88%); *n*_D²⁰: 1.5688; ¹H-NMR (250 MHz): δ = 2.13 (quint; *J* = 8 Hz, 2-H), 2.92 (t; *J* = 8 Hz, 1-H) 3.29 (t; *J* = 8 Hz, 3-H), 7.30 (t; *J* = 8 Hz, 6-H), 7.46 (d; *J* = 8 Hz, 7-H), 7.62 (d; *J* = 8 Hz, 5-H), 10.14 (s; -CHO) ppm.

3-(4-Indanyl)-prop-2-ensäure (**21**; C₁₂H₁₂O₂, 188.2)

Eine Mischung von 28.4 g (0.194 mol) des Aldehyds **20**, 30.33 g (0.292 mol) Malonsäure, 35 ml Pyridin und 1.2 ml Piperidin wurde unter Rühren 2 d auf 80 °C erhitzt und anschließend durch Gießen auf Eis/HCl hydrolysiert. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und nach dem Neutralwaschen aus CH₃OH/Benzol kristallisiert. Schmp.: 178–180 °C (Lit. [10]: 174–176 °C); Ausb.: 31.1 g (85%); ¹H-NMR (250 MHz): δ = 2.12 (quint; *J* = 8 Hz, 2-H), 2.97 (t; *J* = 8 Hz, 1-H), 3.08 (t; *J* = 8 Hz, 3-H), 6.41 (d; *J* = 16 Hz, =CHCO₂), 7.20 (t; *J* = 8 Hz, 6-H), 7.29 (d; *J* = 8 Hz, 7-H), 7.42 (d; *J* = 8 Hz, 5-H), 7.92 (d; *J* = 16 Hz, Ar-CH=) ppm.

3-(4-Indanyl)-prop-2-ensäuremethylester (**22**; C₁₃H₁₄O₂, 202.2)

Ein Teil der Säure **21** wurde mit etherischer CH₂N₂-Lösung nahezu quantitativ verestert. Sdp.: 114–116 °C/0.02 torr; Öl; ¹H-NMR (250 MHz): δ = 2.10 (quint; *J* = 8 Hz, 2-H), 2.93 (t; *J* = 8 Hz, 1-H), 3.04 (t; *J* = 8 Hz, 3-H), 3.80 (s; OCH₃), 6.39 (d; *J* = 16 Hz, =CHCO₂), 7.15 (t; *J* = 8 Hz, 6-H), 7.24 (d; *J* = 8 Hz, 7-H), 7.36 (d; *J* = 8 Hz, 5-H), 7.81 (d; *J* = 16 Hz, ArCH=) ppm.

6-tert.-Butylindan-4-carbaldehyd und 6-tert.-Butylindan-5-carbaldehyd (**23a** und **23b**; C₁₄H₁₈O, 202.3)

Zu einer auf 0 °C gekühlten und gerührten Lösung von 58 g (0.333 mol) *tert.*-Butylindan und 50 ml (0.56 mol) Dichlormethyl-methylether in 750 ml abs. CH₂Cl₂ wurden 162 ml TiCl₄, verdünnt mit 100 ml CH₂Cl₂, während 1 h zugetropft. Eine weitere halbe Stunde wurde unter Eiskühlung und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der rote Komplex wurde durch Gießen auf Eiswasser/HCl zerstört. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese mit halbkonzentrierter HCl, gesättigter NaCl-, 10%iger NaHCO₃- und wieder mit Kochsalzlösung bis *pH* 6 gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Sdp.: 97–104 °C/0.25 torr; Ausb.: 55.16 g (81.9%). Laut ¹H-NMR-Spektrum bestand das Destillat aus den beiden Aldehyden **23a** (71%) und **23b** (29%). Obwohl die Verbindung **23a** aus diesem Gemisch nicht isoliert werden konnte, ließ sich auf Grund der eindeutig getrennten Signale eine ¹H-NMR-Zuordnung treffen, zumal der Aldehyd **23b** bei der nachfolgenden Reaktion nahezu isomerenfrei anfiel und auch **23a** in Reinform dargestellt wurde.

23a: 11.093 g (54.4 mmol) **14** wurden in 200 ml CH₂Cl₂ mit 17.56 g (81.7 mmol) *PCC* analog zu **20** oxidiert. Rohausb.: 10.023 g (91.2%); Sdp.: *ca.* 75 °C/0.3 torr (Kugelrohr); Ausb.: 9.962 g (90.7%); Schmp.: 50–51 °C; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.35 (s; C(CH₃)₃), 2.14 (quint; *J* = 7.4 Hz, 2-H), 2.92 (t; *J* = 7.4 Hz, 1-H), 3.23 (t; *J* = 7.4 Hz, 3-H), 7.52 (s; 7-H), 7.66 (s; 5-H), 10.15 (s; CHO) ppm; ¹³C-NMR: δ = 25.38 (t; C-2), 31.18 (t), 31.37 (q; CH₃), 32.13 (t), 34.60 (s; C(CH₃)₃), 125.83 (d), 127.19 (d), 131.79 (s), 143.65 (s), 146.18 (s), 150.14 (s), 192.94 (d; CHO) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 202 [M] (83.2), 188 (63.3), 187 (100), 159 (38.7), 131 (47.7), 128 (29.4), 117 (46.8), 91 (50.9).

3-(6-tert.-Butyl-4-indanyl)-prop-2-ensäure (**24a**; C₁₆H₂₀O₂, 244.3)

A) 52.3 g (0.259 mol) des Aldehydgemisches **23** wurden zusammen mit 50 g (0.48 mol) Malonsäure in 80 ml Pyridin und 3 ml Piperidin 2 d bei 80 °C gerührt. Nach Hydrolyse mit wässriger HCl belief sich der getrocknete Niederschlag auf 59.4 g. Das ¹H-NMR-Spektrum der Rohsubstanz zeigte, daß noch *ca.* 9% Aldehyd **23b** im Reaktionsprodukt enthalten war. Das Rohprodukt wurde aus *ca.* 800 ml CH₃OH mit 10% Benzol kristallisiert. Ausb.: 27.95 g (44.2%); Schmp.: 219–220 °C; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.34 (s; -C(CH₃)₃), 2.12 (quint; *J* = 7.5 Hz, 2-H), 2.94 (t; *J* = 7.5 Hz, 1-H) 3.04 (t; *J* = 7.4 Hz, 3-H), 6.41 (d; *J* = 16 Hz, =CHCO₂), 7.34 (s; 7-H), 7.42 (s; 5-H), 7.92 (d; *J* = 16 Hz, ArCH=) ppm; ¹³C-NMR: δ = 25.06 (t; C-2), 31.45 (q; CH₃), 31.59 (t), 32.89 (t), 34.59 (s; C(CH₃)₃), 117.47 (d), 122.16 (d), 123.93 (d), 129.61 (s), 142.03 (s), 145.34 (s), 146.10 (d), 150.04 (s), 172.80 (s; CO) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 244 [M⁺] (26.5), 229 [M-CH₃] (100), 211 [M-CH₃-H₂O] (7.5), 201 (7.9), 188 [M-C₄H₈] (29.0), 187 [M-C₄H₉] (20.1), 170 (18.2), 169 (28.5), 155 (14.9), 141 (22.3), 128 (21.4), 115 (23.2), 91 (13.2).

Die Mutterlauge wurde zur Trockene gebracht und aus CH_3OH kristallisiert. Es konnten weitere 7.8 g (12.3%) an **24a** isoliert werden. Nach Konzentration dieser Mutterlauge wurden weitere 5.9 g (9.3%) Säure erhalten, hier allerdings als Gemisch **24a/24b** = 57/43. Die Zusammensetzung wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Analyse bestimmt, da die Signale eindeutig den beiden Formen zuordenbar sind. Die letztendlich verbliebene Mutterlauge wurde mit verd. NaOH aufgenommen und der noch nicht umgesetzte Aldehyd (vorwiegend **23b**) mit Ether extrahiert.

B) 23.875 g (0.118 mol) **23a** wurden mit 25.5 g (0.245 mol) Malonsäure in 40 ml Pyridin und 1 ml Piperidin 2 d bei 80°C gerührt. Rohausb.: 27.95 g (96.9%); Schmp.: $236\text{--}237^\circ\text{C}$ (aus CH_3OH); Ausb.: 25.15 g (87.2%).

Methylester von **24a** (**25a**; $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$, 258.3)

Der Methylester **25a** wurde aus der Säure **24a** durch Behandeln mit etherischer CH_2N_2 -Lösung dargestellt. Ausbeute: nahezu quantitativ; Schmp.: $60\text{--}62^\circ\text{C}$ (aus CH_3OH); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.33$ (s; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.11 (quint; $J = 7.5$ Hz, 2-H), 2.93 (t; $J = 7.5$ Hz, 1-H) 3.02 (t; $J = 7.5$ Hz, 3-H), 3.81 (s; OCH_3), 6.39 (d; $J = 16$ Hz, $=\text{CHCO}_2$), 7.32 (s; 7-H), 7.39 (s; 5-H), 7.82 (d; $J = 16$ Hz, $\text{ArCH}=\text{)$ ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 258 [M] (41.6), 243 [M- CH_3] (100), 226 [M- CH_3OH] (10.2), 211 [M- $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3$] (30.3), 202 [M- C_4H_8] (27.5), 201 [M- C_4H_9] (26.5), 183 [M- $\text{CH}_3-\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}$] (32.8), 169 [M- $\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}_3\text{OH}$] (65.9), 170 [M- $\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3\text{OH}$] (46.0), 155 (21.3), 141 (34.8), 129 (26.1), 128 (27.2), 115 (31.3), 92 (18.8).

3-(6-tert.-Butyl-4-indanyl)-propansäure (**26a**; $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$, 246.3)

Darstellung durch 12-stündige Hydrierung der ungesättigten Säure **24a** in Dioxan/Isopropanol mit 10% Pd/C bei einem Wasserstoffdruck von 30 PSI. Die anschließende Reinigung erfolgte durch Kristallisation aus Petrolether. Ausb.: 95%; Schmp.: $144\text{--}146^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.30$ (s; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.09 (quint; $J = 7.4$ Hz, 2-H), 2.65 (mc; CH_2CO_2), 2.85 (t; $J = 7.4$ Hz, 3-H), 2.92 (mc, 1-H und ArCH_2-), 7.02 (s; 5-H), 7.16 (s; 7-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.05$ (t; C-2), 28.76 (t), 30.68 (t), 31.58 (q; CH_3), 33.13 (t), 34.50 (t), 34.56 (t), 119.52 (d), 122.97 (d), 135.12 (s), 139.66 (s), 144.36 (s), 149.86 (s), 179.55 (s; CO) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 246 [M] (23.6), 231 [M- CH_3] (71.3), 213 [M- $\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}$] (11.8), 189 [M- C_4H_9] (25.1), 185 (22.7), 171 [M- $\text{C}_4\text{H}_9-\text{H}_2\text{O}$] (100), 155 (9.1), 143 (21.4), 129 (41.0), 115 (22.2).

Methylester von **26a** (**27a**; $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 260.4)

A Die Säure **26a** wurde auf herkömmliche Weise mit etherischer CH_2N_2 -Lösung nahezu quantitativ verestert. Die Reinigung des farblosen Öls **27a** erfolgte durch Kugelrohrdestillation bei $\sim 100^\circ\text{C}/0.1$ torr; n_D^{24} : 1.5131; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.31$ (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.08 (quint; $J = 7.4$ Hz, 2-H), 2.62 (mc; CH_2CO_2), 2.85 (t; $J = 7.4$ Hz, 3-H), 2.93 (t und mc; $J = 7.4$ Hz, 1-H und ArCH_2), 3.69 (s; OCH_3), 7.01 (s; 5-H), 7.15 (s; 7-H) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 260 [M] (77.9), 2.45 [M- CH_3] (88.5), 228 [M- CH_3OH] (10.3), 217 (20.4), 213 [M- $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3$] (58.0), 204 [M- C_4H_8] (52.2), 203 [M- C_4H_9] (79.6), 185 (79.7), 173 (78.9), 172 (80.9), 171 (100), 157 (28.2), 143 (49.6), 129 (83.8), 115 (37.1).

B 4.995 g (20.3 mmol) Säure **26a** wurden mit 1 ml H_2SO_4 conc. in 50 ml CH_3OH p.a. 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Gießen auf 300 ml H_2O und Extraktion mit Ether wurden die darin noch enthaltenen sauren Komponenten mit verd. NaOH entfernt. Ausb.: 5.232 g (99%) **27a**; Sdp.: $127^\circ\text{C}/4$ torr bzw. $108^\circ\text{C}/0.1$ torr; Schmp.: $34\text{--}35^\circ\text{C}$.

Laut $^1\text{H-NMR}$ konnte auch bei Erhöhung der Schwefelsäuremenge auf des Zehnfache keine Abspaltung der tert.-Butylgruppe festgestellt werden.

3-(6-tert.-Butyl-5-indanyl)-prop-2-ensäure (**24b**; $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 244.3)

Der bei Reaktion zu **24a** nicht umgesetzte Aldehyd **23b** (hier 12.9 g (63.8 mmol)), der aus der Mutterlauge der Acrylsäure **24a** nach Versetzen mit wässriger KOH durch Extraktion mit Ether

isoliert wurde, wurde 3 d mit 2 Äquivalenten Malonsäure in Pyridin/Piperidin bei 80 °C gerührt. Nach Hydrolyse mit wässriger HCl wurde der Niederschlag filtriert, das Filtrat mit CH₂Cl₂ rückextrahiert und der Niederschlag mit diesem Lösungsmittel aufgenommen. Mit verd. NaOH wurden die sauren Komponenten aus der organischen Phase entfernt und der nicht umgesetzte Aldehyd **23b** (8.67 g nach Kugelrohrdestillation) aus dieser isoliert. Eine Analyse des ¹H-NMR-Spektrums der erhaltenen Säure (7.01 g) und auch eine DC-Kontrolle auf Kieselgelplatten (zwei Flecken) ließ auf zwei saure Komponenten schließen. Anteilig waren 32% **24b** und vermutlich die noch nicht decarboxylierte 3-(6-*tert.*-Butyl-5-indanylidene)-malonsäure (zuordenbare Signale im ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.40 (s; C(CH₃)₃), 2.07 (quint; *J* = 7.4 Hz, 2-H), 2.85 (t; *J* = 7.4 Hz, 3-H), 2.90 (t; *J* = 7.4 Hz, 1-H), 7.05 (s; 7-H), 7.34 (s; 4-H), 8.95 (s; -CH=) ppm) zu 64% enthalten. Diese Annahme dürfte gerechtfertigt sein, da bei der nachfolgenden Kugelrohrdestillation bei 140–150 °C/0.001 torr Zersetzung eintrat und die DC-Kontrolle des Destillats nahezu keinen Fleck mit niedrigem *R_f*-Wert mehr erkennen ließ. Das Destillat (3.855 g) wurde aus ca. 30 ml CH₃OH kristallisiert. Ausb.: 1.79 g; Schmp.: 168–170 °C. Die Mutterlauge wurde zur Trockene gebracht und durch Auskochen mit PE von gelben Verunreinigungen befreit. Ausb.: 0.838 g (DC, Schmp. und NMR entsprechen). Somit konnte die Acrylsäure **24b** aus dem Aldehyd **23b** lediglich zu 17.9% dargestellt werden. ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.43 (s; C(CH₃)₃), 2.08 (quint; *J* = 7.4 Hz, 2-H), 2.89 (t; *J* = 7.4 Hz, 3-H), 2.91 (t; *J* = 7.4 Hz, 1-H), 6.17 (d; *J* = 15.3 Hz, =CHCO₂), 7.32 (s; 7-H), 7.38 (s; 4-H), 8.59 (d; *J* = 15.3 Hz, ArCH=) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 244 [M] (54.3), 229 [M-CH₃] (10.7), 211 [M-CH₃-H₂O] (5.6), 201 (23.3), 187 [M-C₄H₉] (100), 169 (49.2), 155 (60.1), 141 (70.4), 128 (50.2), 115 (44.7), 91 (7.2).

Methylester von 24b (25b; C₁₇H₂₂O₂, 258.3)

Aus **24b** durch Reaktion mit etherischer Diazomethanlösung. Öl; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.43 (s; C(CH₃)₃), 2.08 (quint; *J* = 7.4 Hz, 2-H), 2.88 (t; *J* = 7.4 Hz, 3-H), 2.91 (t; *J* = 7.4 Hz, 1-H), 3.80 (s; OCH₃), 6.16 (d; *J* = 15.4 Hz, =CHCH₂), 7.31 (s; 7-H), 7.33 (s; 4-H), 8.47 (d; *J* = 15.5 Hz, ArCH=) ppm.

6-tert.-Butylindan-5-carbaldehyd (23b; C₁₄H₁₈O, 202.3)

Der nicht umgesetzte Aldehyd **23b** aus **24b** wurde zuerst durch Kugelrohrdestillation bei ~80–90 °C/0.001 torr vorgereinigt und anschließend bei 82–84 °C/0.1 torr isoliert. Öl; *n*_D²⁰: 1.5503; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.51 (s; C(CH₃)₃), 2.10 (quint; *J* = 7.4 Hz, 2-H), 2.91 (t; *J* = 7.4 Hz, 3-H), 2.94 (t; *J* = 7.4 Hz, 1-H), 7.34 (s; 7-H), 7.82 (s; 4-H), 10.80 (s; CHO) ppm.

3-(6-tert.-Butyl-5-indanyl)-propansäure (26b; C₁₆H₂₂O₂, 246.3)

2.145 g (8.8 mmol) der Acrylsäure **24b** wurden in 30 ml Dioxan unter Zusatz von 215 mg Pd/C (10%ig) 12 h bei ~40 PSI in der Parr-Apparatur geschüttelt. Nach Aufarbeitung wurde aus PE kristallisiert. Ausb.: 1.409 g (65.1%); Schmp.: 127–130 °C; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.42 (s; C(CH₃)₃), 2.05 (quint; *J* = 7.4 Hz, 2-H), 2.68 (mc; CH₂CO₂), 2.85 (t; *J* = 7.4 Hz, 3-H), 2.87 (t; *J* = 7.4 Hz, 1-H), 3.20 (mc; ArCH₂), 7.06 (s; 7-H), 7.26 (s; 4-H) ppm; ¹³C-NMR: δ = 25.42 (t; C-2), 29.23 (t), 31.83 (q; CH₃), 32.34 (t), 32.82 (t), 35.58 (s; C(CH₃)₃), 37.13 (t), 122.19 (d), 127.05 (d), 136.58 (s), 142.04 (s), 142.28 (s), 145.48 (s), 179.42 (s; CO) ppm; MS (70 eV): *m/z* (%) = 246 [M] (75.6), 231 (74.2), 213 (87.5), 187 (10.1), 185 (51.3), 171 (100), 157 (10.9), 155 (11.6), 143 (30.5), 129 (44.1), 128 (39.4), 115 (25.6).

Methylester von 26b (27b; C₁₇H₂₄O₂, 260.4)

Durch Reaktion von **26b** mit CH₂N₂. Öl; Sdp.: ~70–80 °C/0.001 torr (Kugelrohr); *n*_D²⁰: 1.5252; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.41 (s; C(CH₃)₃), 2.05 (quint; *J* = 7.4 Hz, 2-H), 2.62 (mc; CH₂CO₂), 2.84 (t; *J* = 7.4 Hz, 3-H), 2.86 (t; *J* = 7.4 Hz, 1-H), 3.16 (mc; ArCH₂), 3.71 (s; OCH₃), 7.05 (s; 7-H), 7.25 (s; 4-H) ppm.

4,5-Cyclopenteno-7-tert.-butylindan-1-on (**29**; C₁₆H₂₀O, 228.3)

A) 2.0 g (8.1 mmol) der Säure **26a** wurden durch 3-stündiges Erhitzen in 15 ml Thionylchlorid unter Beifügung von 2 Tropfen DMF in das entsprechende Säurechlorid **28a** (Rohschmelzpunkt 85–90 °C) umgewandelt. Nach Aufnahme in 50 ml Benzol und Erhitzen unter Rückfluß wurden 3.2 g (12.2 mmol) SnCl₄ in 15 ml Benzol zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte nach weiterem 3-stündigen Erhitzen. Das Rohprodukt (1.844 g) wurde zuerst durch Kugelrohrdestillation (Sdp. 90–110 °C/0.1 torr) vorgereinigt (Ausb.: 1.53 g (82.5%)) und anschließend aus CH₃OH kristallisiert. Schmp.: 136–139 °C; Ausb.: 1.28 g (69%); ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.45 (s; C(CH₃)₃), 2.16 (quint; J = 7.4 Hz, 5-H), 2.68 (mc; 2-H), 2.86 (t; J = 7.4 Hz, 4-H), 2.94 (t; J = 6.8 Hz, 3-H), 2.98 (t; J = 7.5 Hz, 6-H), 7.26 (s; 7-H) ppm; ¹³C-NMR: δ = 24.31 (t), 24.94 (t), 29.91 (q; CH₃), 29.94 (t), 33.58 (t), 35.67 (s; C(CH₃)₃), 37.65 (t), 120.82 (d), 132.96 (s), 139.09 (s), 150.64 (s), 151.13 (s), 154.46 (s), 206.42 (s; CO) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 228 [M] (91.5), 213 [M–CH₃] (93.1), 186 (100), 185 (96.3), 171 [M–C₄H₉] (32.8), 158 (40.8), 143 (60.6), 129 (44.6), 128 (59.7), 115 (31.5).

Der Versuch, durch Verlängerung der Reaktionszeit die Abspaltung der *tert.*-Butylgruppe zu erreichen, gelang nicht. Auch nach 3-tägigem Rühren des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur konnte keine Umwandlung zu Keton **9** beobachtet werden.

B) 4.15 g (16.8 mmol) der *tert.*-Butylsäure **26a** wurden in 50 ml PPS 4.5 h bei 80 °C gerührt. Nach Hydrolyse durch Gießen auf Eis/Wasser wurde das Reaktionsprodukt in CH₂Cl₂ aufgenommen und noch enthaltene Ausgangssäure **26a** mit verd. NaOH entfernt. Das zu 3.075 g anfallende Rohprodukt lieferte nach Kugelrohrdestillation bei 80–110 °C/0.3 torr 1.23 g eines Substanzgemisches, das laut ¹H-NMR-Spektrum zu 44% aus dem *tert.*-Butylketon **29** und zu 56% aus dem Keton **9** bestand. Bei nochmaliger Destillation (80–110 °C/0.0001 torr) des Rückstandes konnten nochmals 0.39 g mit der Zusammensetzung 69/31 erhalten werden. Die Gesamtausbeute an beiden Verbindungen betrug allerdings nur 48%. Es wurde daher versucht, durch Modifikation der Reaktionsbedingungen die Ausbeute zu erhöhen.

Durch Erwärmen (3 h bei 70 °C und dann 6 h bei 60 °C) von 2.73 g (11.08 mmol) **26a** in PPS wurden nach Aufarbeitung (2.03 g) und Destillation 1.15 g (50%) Gemisch (**29/9** = 64/36) isoliert. Einstündige Reaktion bei 130 °C erbrachte nach zweimaliger Destillation 57.9% Umsatz zu **29** und **9** (44 bzw. 56%).

5.045 g (20.5 mmol) **26a** wurden 10 h bei 90 °C mit PPS behandelt. Das Rohprodukt (4.042 g) wurde zweimal destilliert. Ausb.: 2.449 g (61.4%), enthaltend 60% **9** und 40% **29**.

Cyclopenteno-4,5-indan-1-on (**9**; C₁₂H₁₂O, 172.2)

Zu 150 ml auf 80 °C vorgewärmte PPS wurden portionsweise unter Rühren 24.08 g (0.127 mol) Indanylpropanensäure **7** zugegeben. Nach 5 h Reaktionszeit bei dieser Temperatur wurde hydrolysiert. Das Rohprodukt (21.772 g) wurde durch Kugelrohrdestillation bei 100–110 °C/0.1 torr gereinigt. Das Destillat (20.889 g = 95.8%) wurde aus PE/Benzol kristallisiert. Schmp.: 111–112 °C (Lit. [12]: 108 °C; Lit. [17]: 108–109 °C); Ausb.: 19.35 g (88.7%). Durch Konzentration der Mutterlauge wurden weitere 1.29 g (5.9%) des Ketons **9** mit identem Schmp. isoliert. ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.15 (quint; J = 7.4 Hz, 5-H), 2.66 (mc; 2-H), 2.88 (t; J = 7.4 Hz, 4-H), 2.97 (mc; 4 H, 3-H, 6-H), 7.22 (d; J = 7.9 Hz, 7-H), 7.55 (d; J = 7.9 Hz, 8-H) ppm; ¹³C-NMR: δ = 24.42 (t), 24.95 (t), 29.96 (t), 33.22 (t), 36.45 (t), 121.86 (d), 123.51 (d), 135.50 (s), 141.52 (s), 151.21 (s), 151.68 (s), 206.86 (s; CO) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 172 [M] (85.5), 144 [M–CO] (46.7), 130 (47.6), 129 (100), 128 (63.0), 115 (51.3), 78 (40.9).

2-(4,5-Cyclopenteno-1-indanylidene)-cyclopenteno-4,5-indan-1-on (**9a**; C₂₄H₂₂, 326.4)

9a wurde zu 0.269 g aus dem Rückstand der Kugelrohrdestillation von Verbindung **9** bei einem Sdp. von ~200–220 °C/0.001 torr isoliert. Schmp.: 199–202 °C (aus CH₃OH/Benzol); Ausb.: 0.2 g (1%); ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.15 (quint; J = 8 Hz, 5'-H), 2.20 (quint; J = 8 Hz, 5-H), 2.88 (t; J = 8 Hz, 4'-H), 2.98 (mc; 8 H, 4-H, 6-H, 3'-H, 6'-H), 3.59 (mc; 2'-H), 3.84 (s; 3-H), 7.24 (d; J = 8 Hz, 7'-H), 7.26 (d;

$J = 8$ Hz, 7-H), 7.63 (d; $J = 8$ Hz, 8'-H), 7.66 (d; $J = 8$ Hz, 8-H) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 326 [M] (100), 325 (25.5), 311 (37.6), 309 (18.1), 298 (19.8), 281 (10.6), 252 (11.4), 239 (12.1), 203 (28.2), 171 (39.9), 128 (21.3), 115 (23.1).

2-Carboxymethyl-4,5-cyclopentenoindan-1-on (30; C₁₄H₁₄O₃, 230.3)

Zu einer Suspension von 60.8 ml (0.722 mol) Dimethylcarbonat und 20.8 g (0.43 mol) NaH (50%ig) in ~400 ml absolutem Benzol wurde innerhalb von 5 h eine Lösung von 24.872 g (0.144 mol) des Ketons **9** in 250 ml Benzol getropft und das Reaktionsgemisch anschließend 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die Hydrolyse erfolgte bei Eiskühlung durch Zutropfen von Eisessig und anschließend Wasser. Die organische Phase wurde wie üblich aufgearbeitet. Nach der Destillation im Kugelrohr bei ~150 °C/0.001 torr wurde aus *PE* kristallisiert. Ausb.: 29.2 g (88%); Schmp.: 86–87 °C; ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.19$ (dq; $J = 7.5/1$ Hz, 5-H), 2.92 und 2.93 (jeweils t; $J = \sim 7$ Hz, 4-H), 3.00 (t; $J = 7.5$ Hz, 6-H), 3.24 und 3.42 (ABX; $J = 17.3/8.1$ und $17.3/3.9$ Hz, 3-H), 3.74 (dd; $J = 8.1/3.9$ Hz, 2-H), 3.79 (s; OCH₃), 7.27 (d; $J = 8$ Hz, 7-H), 7.59 (d; $J = 8$ Hz, 8-H) ppm. 7% der Verbindung **30** lagen laut ¹H-NMR (charakteristische Signale: $\delta = 3.41$ (s; 3-H), 3.85 (s; -OCH₃), 7.46 (d; $J = 8$ Hz, 8-H) ppm) in der Enolform vor. ¹³C-NMR: $\delta = 24.96$ (t), 28.99 (t), 29.95 (t), 33.32 (t), 52.64 (d; C-2), 53.36 (q; OCH₃), 122.96 (d), 124.12 (d), 133.64 (s), 141.84 (s), 149.61 (s), 152.90 (s), 169.80 (s), 199.17 (s; C-1) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 230 [M] (43.7), 198 [M-CH₃OH] (16.4), 170 [M-CH₃OH-CO] (100), 142 (32.7), 141 (33.5), 128 (31.8).

Dank

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Frau *S. Felsing*, für die der Massenspektren den Herren *J. Plangger* und *P. Unteregger*. Besonderer Dank für das Layout gilt Frau *U. Haslinger*. Dem *Fonds zu Förderung der Wissenschaftlichen Forschung* danken wir für die Unterstützung im Rahmen des Projekts Nr. P 6537 C.

Literatur

- [1] 21. Mitt: Neudeck H, *Monatsh Chem* **127**: 201
- [2] Veröffentlichung in Vorbereitung
- [3] Neudeck H (1988) *Monatsh Chem* **119**: 625; Neudeck H (1989) *Monatsh Chem* **120**: 597 und 623
- [4] Woodward RB, Hoye TR (1977) *J Am Chem Soc* **99**: 8007
- [5] Arnold RT, Rondstedt E (1945) *J Am Chem Soc* **67**: 1265
- [6] Neudeck H (1987) *Monatsh Chem* **118**: 627
- [7] Rapoport H, Smolinsky G (1960) *J Am Chem Soc* **82**: 1171
- [8] Fieser LM, Fry EM (1940) *J Am Chem Soc* **62**: 3489
- [9] Sukh Dev (1955) *J Indian Chem Soc* **32**: 403
- [10] Wightman RH, Laycock DE, Avdovich HW (1978) *J Org Chem* **43**: 2167
- [11] *Organikum*, 16. Aufl (1986) VEB Deutscher Verlag für Wissenschaften, Berlin, S 499
- [12] Isabelle ME, Wightman RH, Avdovich HW, Laycock DE (1980) *Can J Chem* **58**: 1344
- [13] Dallacker F, Van Wersch J (1972) *Chem Ber* **105**: 2565
- [14] Beets MG, Van Essen, Meerburg W (1958) *Rec Trav Chim Pays-Bas* **77**: 860
- [15] Hunsberger IM, Lednicer D, Gutowsky HS, Bunker DL, Taussig P (1955) *J Am Chem Soc* **77**: 2466
- [16] Giovannini E, Rubanis N (1966) *Helv Chim Acta* **49**: 561
- [17] Fieser LF, Hershberg EB (1937) *J Am Chem Soc* **59**: 394

Received September 6, 1995. Accepted (revised) September 20, 1995