

Aromatische Spirane, 23. Mitt. [1]: Darstellung von unsymmetrisch substituierten Dimethyl-2,2'-Spirobiindan-1,1'-dionen

H. K. Neudeck

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

Aromatic Spiranes, XXIII [1]: Synthesis of Unsymmetrically Substituted Dimethyl-2,2'-Spirobiindan-1,1'-diones

Summary. Both spirodiketones **7** and **8** were obtained as a mixture (56:44) by treatment of dicarbonic acid **5** with polyphosphoric acid (*PPA*). **5** was accessible from dimethylester **3**, synthesized by *retro-Claisen* reaction between **1** and **2**. In the same way, **30** was obtained *via* **27**. The preparation of the pure spiro compounds **7** and **8**, resp., was achieved by aldol reaction between **9** and **10** or **9** and **16**, resp. Short treatment of the resulting compounds **11** and **17** with diazomethane yielded the methylbenzoates **12** and **18**. Prolonged reaction (several hours) gave the pyrazole compounds **14** and **19**, resp., which were also obtained (several days) from phthalides **14** and **20**. The latter were formed from the benzylidene compounds **11** and **17**, resp., by heating. **11** and **17** (after hydrogenation to **15a** and **21a**) were cyclized either with *PPA* or thermally to the spiro compounds **7** and **8**. The main product **20** was cyclized thermally to **8** after reduction with zinc to a mixture of **21a** and **8** (20:75).

Keywords. Indane-1-ones, benzylidene; Spiroindane-pyrazol-1-ones; Phthalides; Methylpropionates by *retro-Claisen* reaction; Dimethyl-2,2'-Spirobiindane-1,1'-diones; Spectroscopy.

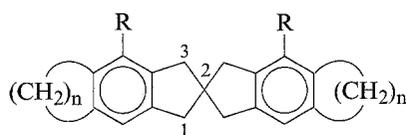
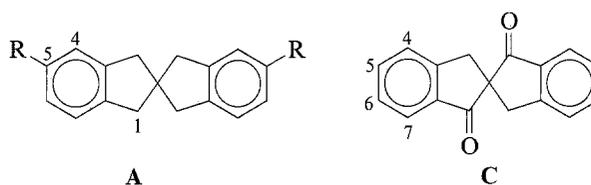
Einleitung

Aromatisch substituierte 2,2'-Spirobiindane, den Allenen topologisch verwandt, haben sich auf Grund ihres starren Gerüsts und ihrer D_{2d} -Symmetrie in der Stammverbindung als besonders geeignete Modelle zur experimentellen Überprüfung einer mathematischen Erfassung von Chiralitätsfunktionen erwiesen [2]. Nach *Ruch* und *Schönhöfer et al.* [3] umfaßt die qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion zwei additive Terme χ^3 und χ^5 (Gl. 1). Diese Chiralitätsfunktionen haben sich zur Berechnung der optischen Drehung und vor allem zur Vorhersage der Konfiguration von entsprechend substituierten Spirobiindanen bestens bewährt, wobei allerdings der χ^5 -Term vernachlässigt und der „verkürzte Polynomansatz“ (Gl. 2) verwendet wurde. Diese χ^5 -Komponente, welche die typischen Merkmale der optischen Drehung von Verbindungen mit einem regulären tetraedrischen Molekülgerüst trägt, müßte stärker in Erscheinung treten, wenn die Substituenten von der ursprünglichen Position 5 (siehe Verbindung **A**) näher zum chiralen Zentrum wandern.

$$\chi(l_1, l_2, l_3, l_4) = \chi^3(l_1, l_2, l_3, l_4) + \chi^5(l_1, l_2, l_3, l_4) \quad (1)$$

$$\chi^3(l_1, l_2, l_3, l_4) \approx \varepsilon(\lambda(l_1) - \lambda(l_2)) \cdot (\lambda(l_3) - \lambda(l_4)) \quad (2)$$

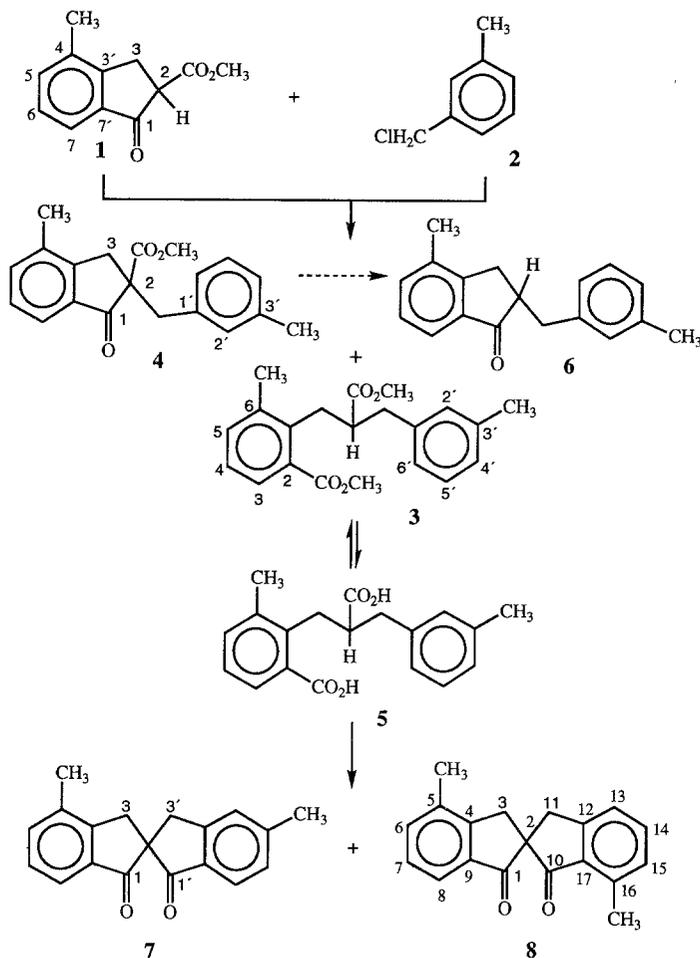
Vergleicht man die λ -Werte für identische Substituenten in Stellung 5 (A) mit denen in Stellung 4, so läßt sich für die Sechsring-[4] und besonders für die sterisch weniger anspruchsvollen Fünfring-anellierte Derivate [5] (B) diese Annahme bestätigen. Scheinbare Ausnahmen bilden in diesen Substanzklassen die Formyl- und vor allem die Acetyl-, bei genauerer Betrachtung aber auch die Methoxycarbonylgruppe. Vor allem bei den letzteren beiden Substituenten findet man im Vergleich zum unbeeinflussten Substituenten (mit frei drehbarer Carbonylgruppe) einen kleineren Parameterbeitrag. Durch sterische Wechselwirkung mit den benachbarten Ring-systemen kann keine koplanare (d.h. optimale) Einstellung von CO zum aromatischen Ring mehr erfolgen und somit nicht der gesamte (unbeeinflusste) Parameterbeitrag zum Tragen kommen. Aus ^{13}C -NMR-Messungen [6] an solch sterisch behinderten Substraten vom Typ B ließ sich aus der CO-Verschiebungsdifferenz der Torsionswinkel (mit *ca.* 45° bzw. 36° für die Acetylgruppe im Sechs- bzw. Fünfring-derivat, für Carboxymethyl mit 27° bzw. 23°) berechnen und aus diesem der tatsächliche (unbeeinflusste) Parameterwert ableiten. Somit konnte gezeigt werden, daß sich bei Wechsel des jeweiligen Substituenten von Position 5 zu Position 4 der λ -Wert generell erhöht. Folglich sollte sich bei Verschiebung der Carbonylgruppe noch näher an das chirale Zentrum, also in Position 1, dieser Wert drastisch erhöhen, auch deshalb, weil sich jetzt zusätzlich zum χ^3 -Term noch die χ^5 -Komponente mit einem größeren Beitrag addiert. Beim Grundkörper, dem 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion (C), ließ sich der Cyclopentenon-Anteil zu 20.55 berechnen [7]. Es stellt sich nun die Frage, inwieweit zusätzliche Substituenten am Aromaten einen Einfluß auf diesen Drehwert ausüben. Um eine systematische Erfassung zu gewährleisten, sollten in Verbindung C sämtliche Positionen – also die Stellungen 4 bis 7 und 4' bis 7' – alternierend je denselben Substituenten tragen. Aus Gründen der Synthese wurde hierfür die Methylgruppe gewählt. In dieser Arbeit wird vorerst nur über die Darstellung einiger ausgewählter Dimethylspirodiketone berichtet. Über die Synthese der noch fehlenden Isomeren und ihre Spaltung mittels Chromatographie an Triacetylcellulose soll in weiteren Mitteilungen berichtet werden. Weiters stellt sich – auch hinsichtlich der Theorie zu dieser Trennmethode – die Frage, inwieweit die Aufspaltung in die beiden Enantiomeren durch die Stellung der Substituenten beeinflusst wird.



B $n = 3, 4$

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung von 4,5'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan-1,1'-dion (7) und 4,7'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan-1,1'-dion (8) (Schema 1)



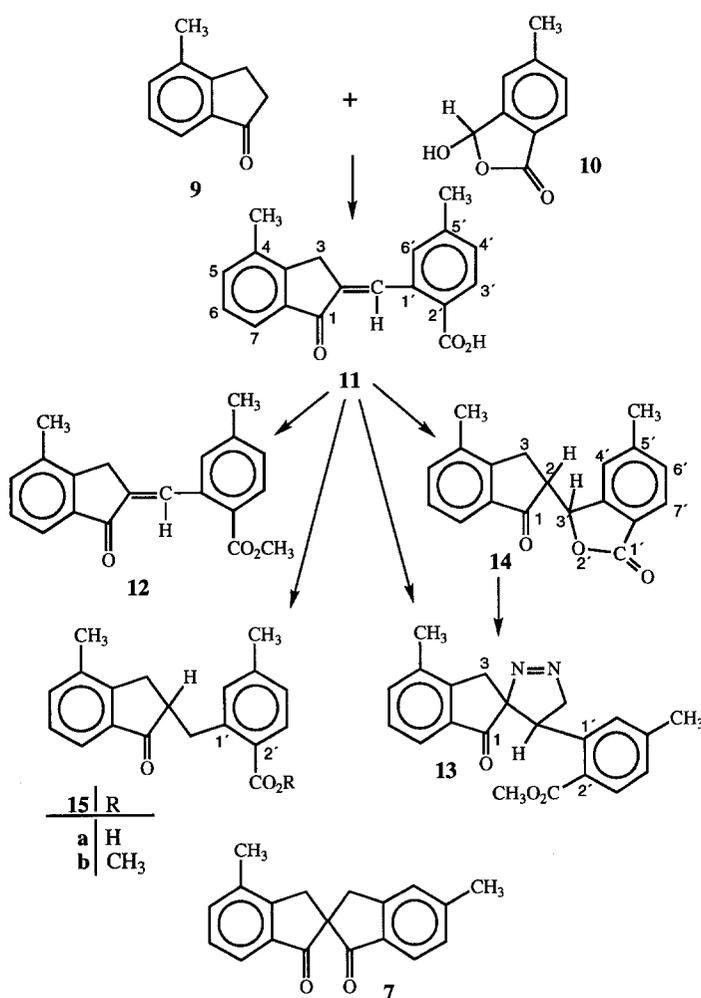
Schema 1

Beide Spiroverbindungen fielen als Gemisch (7:8 = 56:44; Zusammensetzung bestimmt durch Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums) bei der Cyclisierung der Dicarbonsäure 5 mit Polyphosphorsäure (PPS) mit 98% Ausbeute an. 5 wurde in einer zweistufigen Synthese dargestellt: 2-Methoxycarbonyl-4-methylindan-1-on (1) – mit 69% Ausbeute durch NaH-katalysierte *Claisen*-Kondensation zwischen 4-Methylindan-1-on (9) [8] und Dimethylcarbonat erhalten – wurde mit 3-Methylbenzylchlorid (2) unter NaOCH_3 -Katalyse zum Dimethylester 3 umgesetzt. Obwohl die Rohausbeute (97%) sehr zufriedenstellend war, zeigte sich nach $^1\text{H-NMR}$ -Analyse, daß der intermediäre Ketoester 4 durch die nachfolgende *Retro-Claisen*-Reaktion nur bedingt (51%) zum Diester 3 geöffnet wurde. Neben diesem Zwischenprodukt 4 (18%) konnten noch ca. 30% des bereits decarboxylierten Folgeproduktes 6 durch Flash-Chromatographie einer kleinen Teilmenge isoliert werden. Da eine chromatographische Abtrennung dieser unerwünschten Nebenprodukte aus der

verbliebenen Hauptmenge schwierig ist, wurde diese mit methanolischer KOH hydrolysiert. Durch Extraktion konnten die Dicarbonsäure **5** zu 48% und als einziges nichtsaures Produkt das Indanon **6** zu 47% isoliert werden. Das Spirodiketongemisch aus **7** und **8** sollte sich hinsichtlich der unterschiedlichen Retentionsverhalten auf Kieselgel mittels Flash- oder besser noch Mitteldruckchromatographie trennen lassen. Da aber üblicherweise die Löslichkeit solcher Spirodiketone in den gebräuchlichen Laufmitteln gering ist, dürfte für die Isolierung der reinen Isomere in größerer Menge der Aufwand beträchtlich sein. Obwohl sich *ca.* 1 g des Spirodiketongemisches mittels Mitteldruckchromatographie in einem Durchlauf in die beiden Isomere **7** und **8** (55/45) trennen ließ, wurden dennoch die beiden Isomeren nach einer anderen Synthesefolge getrennt dargestellt.

Darstellung von 4,5'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan-1,1-dion (7) (Schema 2)

4-Methylindan-1-on (**9**) [**8**] und 5-Methyl-phthalaldehydsäure (**10**) [**9**] wurden in ethanolischer Lösung unter NaOH-Katalyse zum Aldolprodukt **11** (vergl. Lit. [**10**])



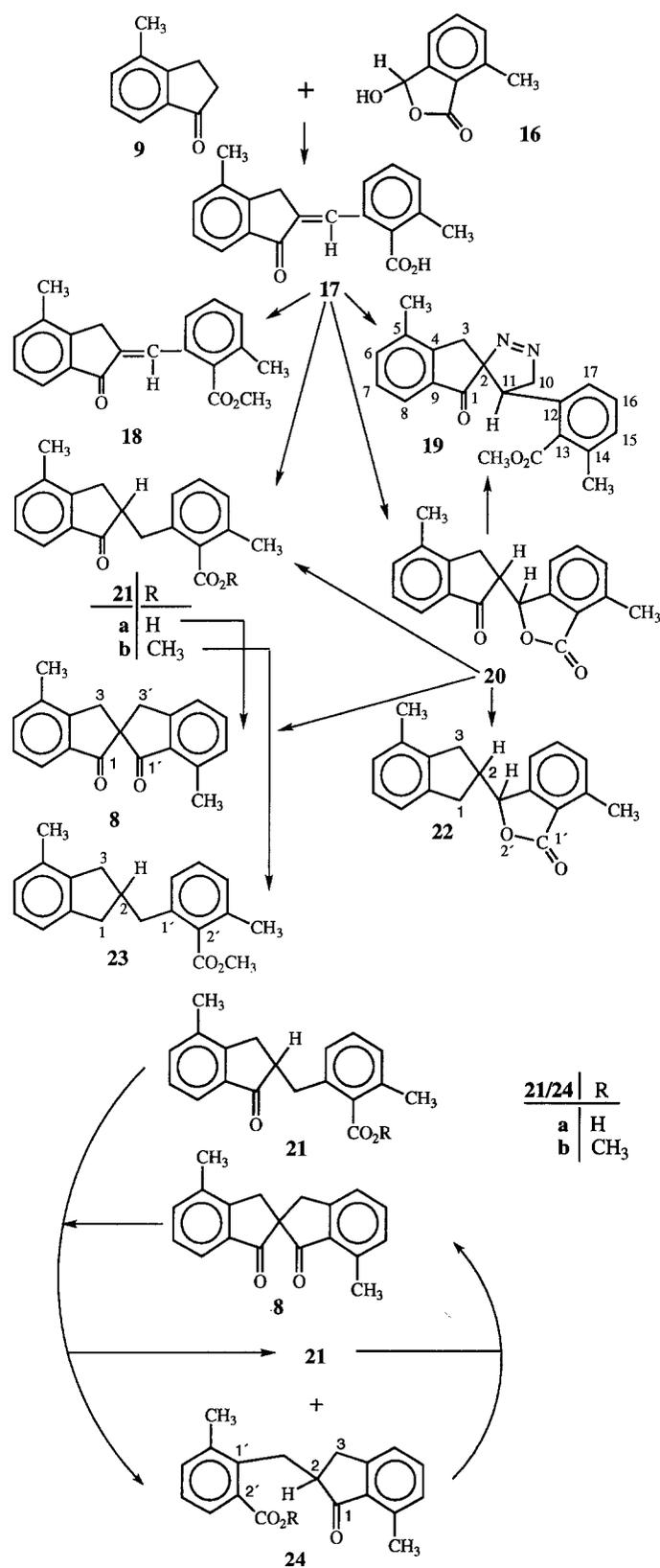
Schema 2

in 97% Ausbeute umgesetzt. Da sich die Reinheit dieser und analoger Verbindung nicht direkt (oder nur bedingt), aufgrund der Schwerlöslichkeit und Laktoneisigungsbereitschaft dieser Substanzklasse in den üblichen Lösungsmitteln, durch NMR-Spektroskopie bestimmen läßt, wurde sie über ihren Methylester **12** ermittelt. Als Kriterium für die Reinheit wurde das Fehlen der charakteristischen Signale der laktonisierten Form **14**, die eventuell bereits bei der Aldolreaktion entstanden sein könnte, im Spektrum herangezogen. Sehr kurzfristiges Einwirken (wenige Minuten) von CH_2N_2 auf die Carbonsäure **11** führte zum reinen Methylester **12** (isoliert in 75% Ausb.), wogegen bei längerer Verweilzeit (*ca.* 2 h) bereits das Pyrazolderivat **13** (79% Ausb.) gebildet wurde. Letztere Verbindung ließ sich auch aus dem Phthalidgemisch **14** mit CH_2N_2 erhalten. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte nach 3-tägiger Reaktion quantitativer Umsatz zu **13** nachgewiesen werden. Beim Behandeln der Säure **11** in siedendem Benzol mit einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure laktonisierte **11** zum diastereomeren Phthalidgemisch **14**. Eine chromatographische Trennung in beide Komponenten war aufgrund der Isomerisierung am Trägermaterial (Kieselgel; auf Alox Retention am Start) nicht sinnvoll. Durch Kristallisieren aus CH_3OH konnte wenigstens eines der beiden Diastereomeren rein erhalten werden. Die ungesättigte Säure **11** wurde mit Pd/C in Dioxan unter geringem Überdruck zu **15a** (zusätzliche Charakterisierung als Methylester **15b**) hydriert (Ausb. 58% nach Kristallisation). Aus der Mutterlauge von **15a** konnten nach Kugelrohrdestillation und Aufarbeitung 56% der Säure **15a** rückgewonnen und 40% der bereits cyclisierten Verbindung **7** isoliert werden. **15a** wurde mit Polyphosphorsäure zur gewünschten Spiroverbindung **7** (Ausb. 78%) zyklisiert.

4,7'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan-1,1'-dion (**8**) (Schema 3)

Die ungesättigte Ketosäure **17** ließ sich in nahezu quantitativem Ausmaß durch Aldolkondensation zwischen 4-Methylindan-1-on (**9**) [8] und 7-Methylphthalaldehydsäure (**16**) [9] darstellen. Auch hier wurde bei kurzer Reaktionsdauer (3–5 min) mit CH_2N_2 ausschließlich der Methylester **18** (mit 74% Ausb. nach Kristallisation) aus der Carbonsäure **17** gebildet, wogegen längere Verweilzeit (5 h) zum Pyrazolderivat **19** (mit 85% Ausbeute) führte. Letztere Verbindung konnte aber auch aus dem Phthalid **20** erhalten werden. Im Gegensatz zur Darstellung von **13** aus **14** wurde nach 3-tägiger Reaktionszeit nur 21%iger Umsatz zum Pyrazolderivat **19** erzielt; erst nach weiteren 3 Tagen war die Ausbeute quantitativ. Die sonst problemlos verlaufende katalytische Reduktion der C–C-Doppelbindung in **17** (siehe Darstellung von **15a**) in Dioxan als Lösungsmittel führte bei dieser Verbindung nicht zum Erfolg. Es konnten nur 6% an gesättigter Säure **21a** isoliert werden. Die Hauptmenge (86%) bestand aus dem Diastereomeregemisch **20**. Dieses bildete sich auch bei alleinigem Rühren von **17** in Dioxan zu 95%. Um diese Laktoneisigungstendenz weiter zu überprüfen, wurde die Säure **17** auch in Benzol unter Beifügung katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure erhitzt, wobei ebenfalls zu 93% Verbindung **20** erhalten wurde. Bei allen diesen Reaktionen wurden unterschiedliche Diastereomerenverhältnisse (V/H)* gefunden. Durch Kristallisation konnte ein

* V (orne) bzw. H (inten): Bezeichnung entsprechend dem Retentionsverhalten auf Kieselgel



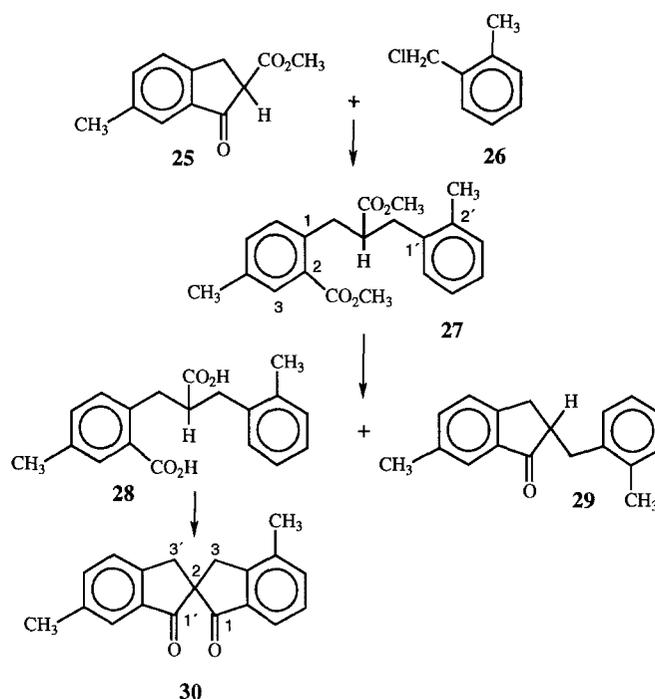
Schema 3

Enantiomeres (zwecks weiterer Charakterisierung katalytisch zu in 83% Ausb. **22** reduziert) in Reinform isoliert werden. Analog zu Lit. [10] (hier wurde der Grundkörper 3-(1-Oxo-2-indanyl)-phthalid verwendet) sollte bei Behandeln des Phthalids **20** mit Zn in Eisessig die gewünschte Säure **21a** erhalten werden. Diese fiel allerdings nur zu 20% an. Das Hauptprodukt (75%) bildete bereits die angestrebte Spiroverbindung **8**. Daß diese spontane Spirocyclisierung bei dieser reduktiven Ringöffnungsmethode nicht nur auf obige Verbindung **20** beschränkt ist, sondern allgemeiner Natur sein dürfte, konnte bereits an einer Reihe analoger Phthalide nachgewiesen werden (siehe eine nächste Mitteilung).

Um dennoch eine größere Menge an Säure **21a** (zusätzlich charakterisiert als Methylester **21b** durch Umsetzung mit CH_2N_2 und nach Reduktion der Carbonylgruppe zu $-\text{CH}_2-$ als Verbindung **23**) zu erhalten, wurde der ungesättigte Ester **18** mit Pd/C bei geringem Wasserstoff-Überdruck mit 81% Ausbeute zu **21b** hydriert. Durch Hydrolyse mit KOH sollte daraus die angestrebte Säure **21a** leicht zugänglich sein. Nach Aufarbeitung wurde allerdings ein Gemisch (93% Ausb.) der beiden isomeren Säuren **21a** und **24a** (Zusammensetzung bestimmt über ihre Methylester: **21b**:**24b** = 54:46) gefunden. Die Bildung von **24a** läßt sich nur über die intermediäre Ausbildung der Spiroverbindung **8** erklären, zumal die quantitativ verlaufende alkalische Hydrolyse (bei gleichen Bedingungen wie für die Verseifung von **21b**) dieser wiederum zu einem Gemisch der beiden Carbonsäuren, allerdings mit veränderter Zusammensetzung (**21a**:**24a** = 40:60), führte. Beim Versuch, aus diesem Säuregemisch **21a** durch Kristallisation (mehrere Tage im Kühlschrank) zu isolieren, trat aber überraschenderweise wieder teilweise Cyclisierung zum Spirodion **8** (zu 32%) ein. Das verbliebene Säuregemisch **21a/24a** zeigte mit 55% an Verbindung **24a** ein leicht verändertes Isomerenverhältnis hinsichtlich der ursprünglichen Zusammensetzung (hier 60%). Auch Gemische des Types **21a/24a** mit anderer Zusammensetzung zeigten ähnliche Zyklisierungstendenz bei langer Verweildauer im Lösungsmitteln. Ob dieses Verhalten substanzspezifisch oder allgemeiner Art ist, konnte noch nicht nachgewiesen werden. Daß der sterische Druck der Carboxylgruppe benachbarten Methylgruppe einen gewissen Einfluß haben dürfte, läßt sich vielleicht aus der mit 93% doch recht hohen Ausbeute an Spiroverbindung **8** beim thermischen Behandeln von **21a**, verglichen mit der analogen Cyclisierung (40%) von **15a** zu **7** (hier wurde allerdings die Mutterlauge verwendet), schließen. Auch der überraschend hohe Anteil der Spiroverbindung bei der Zink-Reduktion des Phthalids **20** weist in diese Richtung. Nach Kugelrohrdestillation des Säuregemisches **21a/24a** wurde das Spirodiketon **8** zu 84 bzw. 72% (nach Kristallisation) erhalten.

Darstellung von 4,6'-Dimethyl-2,2'-spiobiindan-1,1'-dion (30) (Schema 4)

Durch Reaktion des Ketoesters **25** – durch *Claisen*-Kondensation zwischen 6-Methylindan-1-on [11] und Dimethylcarbonat mit 80% Ausbeute erhalten – mit 2-Methylbenzylchlorid (**26**) unter NaOCH_3 -Katalyse wurde der Dimethylester **27** zu 99% dargestellt, der jedoch nicht ganz rein war, wie nach Aufarbeitung seines Hydrolyseproduktes festgestellt wurde. Neben 84% (nach Kristallisation) Dicarbonsäure **28** wurden noch 2% der alkylierten Indanonverbindung **29** isoliert. Durch Cyclisierung von **28** mit PPS wurde die gewünschte Spiroverbindung **30** zu 90 bzw. 73% (nach Kristallisation) erhalten.



Experimentelles

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung. $^1\text{H-NMR}$: Bruker WM-250 (250 MHz) bzw. Bruker AM 400 WB (400 MHz), CDCl_3 , *TMS* als interner Standard (wenn nicht anders angegeben). Für die Zuordnung der einzelnen Protonen siehe Formelschema (entspricht nicht unbedingt der offiziellen Nomenklatur). $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker AM 400 WB (100 MHz), CDCl_3 , 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 60 F₂₅₄ bzw. Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral (Typ E) (Merck). Wenn die Ausbeute bezüglich der jeweiligen Substanz nach ihrem Schmp. angegeben ist, bezieht sich diese auf das isolierte Kristallinat.

Darstellung von 4,5'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan-1,1'-dion (7) und 4,7'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan-1,1'-dion (8) (Schema 1)

2-Methoxycarbonyl-4-methylindan-1-on (1; C₁₂H₁₂O₃, 204.2)

Zu einer zum Rückfluß erhitzten Suspension von 11 g NaH (80%ig) und 57.3 g (0.637 mol) Dimethylcarbonat in 200 ml Benzol wurden unter Rühren 18.6 g (0.127 mol) 4-Methylindan-1-on [8], gelöst in 180 ml Benzol, über 3 h zugetropft. Nach weiterem 12-stündig. Erhitzen wurde unter Eiskühlung vorsichtig mit Eisessig und dann mit Wasser versetzt. Die Benzolphase wurde neutralgewaschen und nach Trocknen über MgSO_4 im Kugelrohr destilliert. Sdpkt.: ~100–110 °C/0.1 torr; Ausb.: 21.2 g (81.6%). Nach Kristallisation aus *PE* wurden 17.93 g (69%) des Ketoesters **1** erhalten. Schmp.: 85–86 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.36$ (s; -CH₃), 3.25 und 3.42 (ABX; $J = 17.2/8.4$ bzw. $17.2/3.9$ Hz, 3-H), 3.73 (dd; $J = 7.9/3.9$ Hz, 2-H), 3.79 (s; -OCH₃), 7.30 (t; $J = 7.4$ Hz, 6-H), 7.42 (d; $J = 7.4$ Hz, 5-H),

7.60 (d; $J = 7.9$ Hz, 7-H) ppm; Enolgehalt: $\sim 18\%$ (charakteristische Signale: $\delta = 2.35$ (-CH₃), 3.39 (s; 3-H), 3.85 (s; -OCH₃), 7.22 (d; $J = 7.4$ Hz, 5-H), 7.47 (d; $J = 7.4$ Hz, 7-H), 10.34 (s breit; -OH) ppm); ¹³C-NMR: $\delta = 17.65$ (q; CH₃), 29.12 (t; C-3), 52.69 (d; C-2), 53.03 (q; OCH₃), 122.00 (d; C-7), 127.98 (d; C-6), 134.95 (s; C-4), 135.78 (s; C-7'), 135.83 (d; C-5), 152.51 (s; C-3'), 169.59 (s; CO₂), 199.65 (s; C-1) ppm (Enol (erkennbare Signale): $\delta = 17.87$ (q), 31.43 (t), 51.13 (q), 118.34 (d), 127.14 (d), 130.47 (d) ppm); MS (70eV): m/z (%) = 204 [M⁺] (94.2), 173 [M-CH₃O] (31.9), 172 [M-CH₃OH] (27.9), 145 [M-C₂H₃O₂] (85.1), 144 [M-CH₃OH-CO] (100).

3-(2-Methoxycarbonyl-6-methylphenyl)-2-(3-methylbenzyl)-propansäuremethylester
(**3**; C₂₁H₂₄O₄, 340.4)

Zu 1.3 g (0.056 mol) Na, gelöst in 200 ml CH₃OH, wurden 10.2 g (0.05 mol) Ketoester **1** portionsweise unter Rühren zugefügt. Anschließend wurde 0.5 h am Rückfluß erhitzt und nachfolgend 8.4 g (0.06 mol) m-Methylbenzylchlorid (**2**) in 30 ml CH₃OH über 5 min zugetropft. Der feste Niederschlag ging nach 10-minütigem Erhitzen in Lösung, und feinkristallines NaCl fiel aus. Vor und nach der Zugabe von weiteren 2.2 g (0.016 mol) **2** wurde die Mischung je 1 h am Sieden gehalten. Nach anschließendem Zusatz von 2.5 g (0.11 mol) Na in 120 ml CH₃OH wurde weitere 15 h unter Rückfluß erhitzt. Zur gekühlten Lösung wurde Eisessig und Wasser bis $pH \sim 5$ zugegeben, CH₃OH größtenteils im Vakuum abgezogen und das Reaktionsgemisch mit Ether extrahiert. Nach Neutralwaschen, Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels wurden 16.53 g Rohprodukt erhalten. Von diesem wurde bei 0.1 torr der Vorlauf (Methyl-3-methylbenzylether) durch Kugelrohrdestillation bis 110 °C abgetrennt. Die Hauptfraktion (15.15 g) wurde bei $ca. 140$ °C/0.001 torr isoliert.

Da eine DC-Kontrolle zeigte, daß das Destillat nicht einheitlich war, wurden 600 mg davon mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: PE/EE = 85/15) getrennt. Die erste Fraktion (147 mg) enthielt Verbindung **6**, die dritte (110 mg) den Ketoester **4** und die mittlere Fraktion (343 mg) den gewünschten Diester **3**. Zwecks Überprüfung wurde letzterer zusätzlich aus der Dicarbonsäure **5** durch Umsetzung mit CH₂N₂ dargestellt. Öl; ¹H-NMR (250 MHz): $\delta = 2.28$ (s; -CH₃'), 2.29 (s; -CH₃), 2.77 und 3.02 (ABX; $J = 12/5$ bzw. 12/8.5 Hz, Ar'-CH₂-), 2.88 (m; -CH-), 3.23 und 3.46 (ABX; $J = 13.5/5.5$ bzw. 13.5/9 Hz, Ar-CH₂-), 3.44 (s; -OCH₃), 3.88 (s; ArCO₂CH₃), 6.97 (d; $J = 8$ Hz, 4'-H), 6.98 (s; 2'-H), 7.00 (d; $J = 8$ Hz, 6'-H), 7.15 (t; $J = 8$ Hz, 4-H und 5'-H), 7.29 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.64 (d; $J = 8$ Hz, 3-H) ppm.

2-Methoxycarbonyl-4-methyl-2-(3-methylbenzyl)-indan-1-on (**4**; C₂₀H₂₀O₃, 308.4)

Isoliert aus dem Rohprodukt von **3** (siehe oben). Ausb. $ca. 18\%$; Schmp.: 107–108 °C (aus CH₃OH); ¹H-NMR (250 MHz): $\delta = 2.26$ (s; -CH₃'), 2.29 (s; -CH₃), 3.03 und 3.53 (AB; $J = 17$ Hz, 3-H), 3.21 und 3.50 (AB; $J = 14$ Hz, Ar'-CH₂-), 3.73 (s; -OCH₃), 6.98 (m; 3H, 2'-H, 4'-H und 6'-H), 7.09 (t; $J = 8$ Hz, 5'-H), 7.27 (t; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.36 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.59 (d; $J = 8$ Hz, 7-H) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 308 [M⁺] (17.1), 277 [M-OCH₃] (8.4), 259 [M-C₂H₃O₂] (41.3), 233 (8.1), 203 (55.5), 171 (100).

3-(2-Carboxy-6-methylphenyl)-2-(3-methylbenzyl)-propansäure (**5**; C₁₉H₂₀O₄, 312.4)

14.5 g Rohgemisch **3** wurde mit 8.4 g (0.15 mol) KOH in 150 ml CH₃OH und 20 ml H₂O 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 200 ml H₂O wurde das Methanol abdestilliert und die alkalische Phase dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit HCl angesäuert und mit wenig CH₂Cl₂ unterschichtet. Durch gelindes Erwärmen wurde letzteres abgedampft und der jetzt kristalline Niederschlag (7.04 g, 92% auf Gehalt in Diester **3** im Rohgemisch bezogen) durch Filtration isoliert. Schmp.: 148–150 °C (aus Benzol/Petrolether); Ausb.: 6.13 g; ¹H-NMR (250 MHz): $\delta = 1.97$ (s; -CH₃'), 2.33 (s; -CH₃), 2.56 (m; -CH-, Zuordnung durch Entkopplung), 2.86 und 3.19 (ABX; $J = 13.5/8$ bzw. 13.5/7 Hz, Ar'-CH₂-), 2.94 und 4.30 (ABX; $J = 14/2$ bzw. 14/11 Hz, Ar-CH₂-), 7.08 (s; 3H, 2'-H, 4'-H und 6'-H), 7.18 (t; $J = 8$ Hz, 5'-H), 7.21 (t; $J = 8$ Hz, 4-H), 7.31 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.83 (d; $J = 8$ Hz,

3-H) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 312 [M^+] (1.7), 294 [$M-H_2O$] (1.7), 276 [$M-2H_2O$] (7.2), 249 [$M-H_2O-CHO_2$] (9.1), 171 (13.5), 149 (31.1), 145 (19.3), 132 (19.1).

4-Methyl-2-(3-methylbenzyl)-indan-1-on (**6**; $C_{18}H_{18}O$, 250.3)

Die CH_2Cl_2 -Phase, angefallen bei der Aufarbeitung der Säure **5**, wurde neutralgewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels nochmals in Kugelrohr (Sdp. $\sim 110^\circ C/0.005$ torr) destilliert, da sich auf DC-Platten noch geringe Reste an **5** nachweisen ließen. Ausb.: 5.5 g (96.3% auf Gehalt von **4** und **6** im Rohprodukt **3** bezogen); Schmp.: $40-41^\circ C$ (aus CH_3OH); 1H -NMR (250 MHz): $\delta = 2.30$ (s; $-CH_3$), 2.35 (s; $-CH_3$), 2.59 und 3.41 (ABX; $J = 13.5/10$ bzw. $13.5/4$ Hz, $Ar-CH_2-$), 2.70 und 3.08 (ABX; $J = 16/2.5$ bzw. $16/8$ Hz, 3-H), 3.01 (m; 2-H), 7.06 (m; 3H, 2'-H, 4'-H und 6'-H), 7.20 (t; $J = 8$ Hz, 5'-H), 7.30 (t; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.40 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.63 (d; $J = 8$ Hz, 7-H) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 250 [M^+] (32.5), 235 [$M-CH_3$] (1.9), 195 (3.2), 145 [$C_{10}H_9O$] (100), 115 (16.7), 106 (28.9), 105 [C_8H_9] (29).

4,5'-Dimethyl- und 4,7'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan-1,1'-dion (**7** und **8**; $C_{19}H_{16}O_2$, 276.3)

5.058 g (16.2 mmol) der Säure **5** wurden in 100 ml PPS 4 h bei $100^\circ C$ mechanisch gerührt. Die noch warme, orange Reaktionsmischung wurde auf Eiswasser gegossen und die Reaktionsprodukte durch Extraktion mit CH_2Cl_2 isoliert. Nicht umgesetzte Ausgangssäure wurde mit verd. NaOH entfernt. Nach weiterer Aufarbeitung (Neutralwaschen, Trocknen über $MgSO_4$ und Abziehen des Lösungsmittels) wurde im Kugelrohr (Sdp. ca. $140-160^\circ C/0.001$ torr) destilliert. Ausb.: 4.378 g (97.9%). Das Isomerenverhältnis **7**:**8** = 56:44 wurde mittels HPLC bestimmt. Durch Mitteldruckchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: 50% CH_2Cl_2 , 48.5% PE, 1.5% EE) wurde 1.0 g dieses Gemisches getrennt. In der Elutionsfolge wurden 0.461 g (46%) **8** und 0.53 g (54%) **7** erhalten.

Darstellung von 4,5'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan-1,1'-dion (**7**) (Schema 2)

2-(2-Carboxy-5-methylbenzyliden)-4-methylindan-1-on (**11**; $C_{19}H_{16}O_3$, 292.3)

4.38 g (30 mmol) 4-Methylindan-1-on (**9**) [8] und 6.15 g (37.5 mmol) 5-Methylphthaldehidsäure (**10**) [9] wurden in 100 ml EtOH gelöst. Unter Eiskühlung wurden 60 ml 1 N NaOH unter magnetischem Rühren langsam zugetropft (Zeitbedarf 0.5 h). Eine halbe Stunde nach Beendigung der Zugabe entstand ein fester weißer Niederschlag, sodaß eine weitere Stunde mechanisch gerührt werden mußte. Nach Zugabe von 400 ml Wasser löste sich der Niederschlag wieder auf. Eventuell nicht umgesetztes Indanon wurde durch Extraktion mit 100 ml Ether entfernt. Unter Eiskühlung wurde langsam mit 60 ml 1 N HCl auf $pH \sim 4.5$ angesäuert. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser nachgewaschen und im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet. Ausb.: 8.05 g (96.9%); Schmp.: ca. $140^\circ C$ (hier aber bereits Ausbildung von Nadeln, die bei $182^\circ C$ in Blättchen übergehen, sich bei $190^\circ C$ in kleine Nadeln umwandeln und bei $203-209^\circ C$ schmelzen; letzterer Schmp. dürfte dem Schmp. des Laktons **14** entsprechen); 1H -NMR (250 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 2.40$ (s; $-CH_3$), 2.49 (s; $-CH_3$), 3.90 (s; 3-H), 7.39 (d; $J = 8$ Hz, 4'-H), 7.40 (t; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.51 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.66 (d; $J = 8$ Hz, 7-H), 7.73 (s; 6'-H), 7.80 (d; $J = 8$ Hz, 3'-H), 8.31 (s; $Ar-CH=$) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 292 [M^+] (17.8), 274 [$M-H_2O$] (12.3), 247 [$M-CHO_2$] (9.5), 147 (100), 119 (36.8), 91 (31.3).

Methylester von 11 (**12**; $C_{20}H_{18}O_3$, 306.4)

500 mg der Säure **11** wurde unter Rühren in CH_3OH (5 ml) suspendiert und etherische Diazomethanlösung zugefügt. Gleichzeitig wurde der Niederschlag durch Zugabe von CH_2Cl_2 in Lösung gebracht. Nach 2-minütiger Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand nach Aufnahme in CH_2Cl_2 mit verd. NaOH ausgeschüttelt. Schmp.: $148-149^\circ C$ (aus CH_3OH); Ausb.: 392 mg (74.8%);

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.36$ (s; $-\text{CH}_3$), 2.48 (s; $-\text{CH}'_3$), 3.71 (d; $J = 2$ Hz, 3-H), 3.88 (s; $-\text{OCH}_3$), 7.26 (d; $J = 8$ Hz, 4'-H), 7.33 (t; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.40 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.41 (s; 6'-H), 7.76 (d; $J = 8$ Hz, 7-H), 7.94 (d; $J = 8$ Hz, 3'-H), 8.20 (t; $J = 2$ Hz, $\text{Ar}'\text{-CH=}$) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 306 [M^+] (1.5), 291 [M-CH_3] (5.5), 276 [M-2CH_3] (15.3), 274 [$\text{M-CH}_3\text{OH}$] (45.2), 247 [$\text{M-C}_2\text{H}_3\text{O}_2$] (100).

4-(2-Methoxycarbonyl-5-methyl)-4'-methyl-spiro-(3H¹-4,5-dihydropyrazol-3,2'-indan-1'-on)
(**13**; $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$, 348.4)

a) Dargestellt durch 2-stündiges Einwirken von überschüssiger etherischer CH_2N_2 -Lösung auf 292 mg (1 mmol) der Säure **11**, suspendiert in CH_3OH . Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt bei 50 °C aus CH_3OH kristallisiert. Ausb.: 275 mg (79%); Zerspkt.: 147–149 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.24$ (s; $-\text{CH}_3$), 2.38 (s; $-\text{CH}'_3$), 2.68 und 3.31 (AB; $J = 17$ Hz, 3-H), 3.57 (s; $-\text{OCH}_3$), 4.46 (dd; $J = 8/2$ Hz, $-\text{CH-}$), 5.10 und 5.26 (ABX; $J = 17/8$ bzw. $17/2$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-}$), 6.62 (s; 6'-H), 7.14 (d; $J = 8$ Hz, 4'-H), 7.35 (t; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.45 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.68 (d; $J = 8$ Hz, 7-H), 7.71 (d; $J = 8$ Hz, 3'-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 17.81$ (q; CH_3 an C-5), 21.60 (q; CH_3 an C-16), 32.82 (t; C-3), 40.17 (q; OCH_3), 51.92 (d; C-11), 86.19 (t; C-10), 106.18 (s; C-2), 122.31 (d; C-8), 127.74 (s; C-13), 128.02 (d; C-15), 128.05 (d; C-17), 128.08 (d; C-7), 130.45 (d; C-14), 134.57 (s; C-5), 135.70 (s; C-9), 136.17 (d; C-6), 141.57 (s; C-12), 143.36 (s; C-16), 152.63 (s; C-4), 167.76 (s; CO_2), 200.05 (s; C-1) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 333 [M-CH_3] (2.2), 320 [M-N_2] (3.3), 288 [$\text{M-CH}_3\text{OH-N}_2$] (37.3), 273 [288-CH_3] (24.1), 261 [$\text{M-N}_2\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}_2$] (100).

b) 216 mg (0.74 mmol) Phthalidgemisch **14** (*vide infra*) wurden in CH_2Cl_2 gelöst und CH_3OH und etherische Diazomethanlösung zugefügt. Nach 88 h im Kühlschrank wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Da keine nennenswerten Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten, dürfte die Umsetzung quantitativ verlaufen sein. Nach Kristallisation aus CH_3OH wurden 162 mg (63%) Pyrazol **13** (Zerspkt. 150 °C) erhalten.

5-Methyl-3-(4-methyl-1-oxo-indanyl-2)-phthalid (**14**; $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$, 292.3)

500 mg (1.7 mmol) **11** wurden unter Beifügung einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure in 20 ml Benzol 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr (Sdp. $\sim 140\text{--}160$ °C/0.001 torr) destilliert. Das Destillat wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, mit verd. NaOH , gesättigter NaCl -Lösung und H_2O gewaschen. Es wurden 465 mg (93%), Diastereomerenmischung erhalten. Durch mehrmaliges Kristallisieren aus CH_3OH wurde ein Diastereomer (**14H**) rein isoliert. Schmp.: 210–211 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.23$ (s; $-\text{CH}_3$), 2.39 und 2.79 (ABX; $J = 19/4$ bzw. $19/8$ Hz, 3-H), 2.56 (s; $-\text{CH}'_3$), 3.28 (m; 2-H), 6.18 (d; $J = 3$ Hz, 3'-H), 7.32 (t; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.40 (s; 4'-H), 7.41 (d; $J = 8$ Hz, 5-H und 6'-H), 7.69 (d; $J = 8$ Hz, 7-H), 7.84 (d; $J = 8$ Hz, 7'-H) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 292 [M^+] (20.5), 274 [$\text{M-H}_2\text{O}$] (14.9), 247 [M-CHO_2] (10.9), 147 (100), 119 (36.1), 91 (25.3).

2-(2-Carboxy-5-methylbenzyl)-4-methylindan-1-on (**15a**; $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$, 294.4)

7 g (24 mmol) **11** wurden in 150 ml Dioxan suspendiert und nach Zusatz von 0.7 g Pd/C (10%ig) in einer Parr-Apparatur bei einem Druck bis max. 10 psi hydriert. Die anfänglich grauweiße Suspension wurde nach 2 h schwarz (Zeichen für das Ende der angestrebten Reduktion). Vorsichtshalber wurde aber die Reaktionszeit noch um 0.5 h verlängert. Nach Filtration vom Katalysator wurde das Dioxan im Vakuum entfernt und die gesättigte Säure **15a** in verd. NaOH aufgenommen und eventuell vorhandene Laktanisierungsprodukte **14**, die möglicherweise schon bei der Aldolreaktion oder im Zuge der Hydrierung (siehe Darst. von **21a**) entstanden sein könnten, mit Ether extrahiert. Nach Ansäuern mit HCl wurde die wäßrige Phase mit wenig CH_2Cl_2 unterschichtet und dieses durch gelindes Erwärmen entfernt. Der jetzt kompakte (leicht filtrierbare) Niederschlag wurde aus CH_3OH kristallisiert. Ausb.: 4.1 g (58.2%); Schmp.: 175–178 °C; Mutterlauge: 2.7 g; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.30$ (s; $-\text{CH}_3$), 2.43 (s;

-CH₃), 2.76 und 3.07–3.27 (ABX und m; $J = 16/2$ Hz, 3-H), 3.07 und 3.77 (ABX; $J = 16/4$ bzw. $16/8$ Hz, Ar'-CH₂-), ~3.14 (m; 2-H), 7.15 (s; $J = 8$ Hz, 4'-H), 7.20 (s; 6'-H), 7.30 (t; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.38 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.62 (d; $J = 8$ Hz, 7-H), 8.00 (d; $J = 8$ Hz, 3'-H) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 294 [M⁺] (4.7), 276 [M-H₂O] (2.9), 250 [M-CO₂] (23.2), 145 [C₁₀H₉O] (100).

Methylester von **15a** (**15b**; C₂₀H₂₀O₃, 308.4)

Zur weiteren Charakterisierung der Säure **15a** wurde diese durch Reaktion mit CH₂N₂ in ihren Methylester **15b** überführt. Ausb.: nahezu quantitativ; Öl; ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.29$ (s; -CH₃), 2.39 (s; -CH₃), 2.75 und 3.00–3.16 (ABX und m; $J = 16/2$ Hz, 3-H), 2.98 und 3.73 (ABX; $J = 12/1$ bzw. $12/3$ Hz, Ar'-CH₂-), ~3.07 (m; 2-H), 3.87 (s; -OCH₃), 7.12 (d; $J = 8$ Hz, 4'-H), 7.17 (s; 6'-H), 7.29 (t; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.38 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.62 (d; $J = 8$ Hz, 7-H), 7.87 (d; $J = 8$ Hz, 3'-H) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 308 [M⁺] (2.6), 276 [M-CH₃OH] (1.3), 249 [M-C₂H₃O₂] (11.2), 115 (29.7).

4,5'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan-1,1'-dion (**7**; C₁₉H₁₆O₂, 276.3)

a) 4.082 g (13.9 mmol) der Säure **15a** wurden mit 60 ml PPS 5 h bei 80 °C gerührt. Die dunkelgrüne Lösung wurde durch Gießen auf Eiswasser hydrolysiert. Es wurde dreimal mit je 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert und vom dunkelbraunen unlöslichen Rückstand abfiltriert. Nach Neutralwaschen, Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels wurde im Kugelrohr (Sdp. ~160 °C/0.001 torr) destilliert. Ausb.: 3.26 g (85.1%); Schmp.: 191–192 °C (aus CH₃OH/Benzol); Ausb. 3.0 g (78.3%); ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.40$ (s; -CH₃), 2.49 (s; -CH₃), 3.04 und 3.62 (AB; $J = 16.7$ Hz, 3-H), 3.14 und 3.65 (AB; $J = 16.7$ Hz, 3'-H), 7.22 (d; $J = 7.9$ Hz, 6'-H), 7.32 (t; $J = 7.4$ Hz, 6-H), 7.38 (s; 4'-H), 7.45 (d; $J = 7.4$ Hz, 5-H), 7.59 (d; $J = 7.9$ Hz, 7-H), 7.67 (d; $J = 7.9$ Hz, 7'-H) ppm; ¹³C-NMR: $\delta = 17.78$ (q; CH₃ an C-5), 22.12 (q; CH₃ an C-14), 37.01 (t; C-3), 38.11 (t; C-11), 65.32 (s; C-2), 122.20 (d; C-8), 124.65 (d; C-13), 126.67 (d; C-16), 127.93 (d; C-7), 129.05 (d; C-15), 133.21 (s; C-17), 135.24 (s; C-5), 135.52 (s; C-9), 135.67 (d; C-6), 146.56 (s; C-14), 152.85 (s; C-4), 154.31 (s; C-12), 202.22 (s; C-10), 203.27 (s; C-1) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 276 [M⁺] (100), 261 [M-CH₃] (54.1), 248 [M-CO] (75.6), 247 [M-CHO] (53.6), 233 [M-CH₃-CO] (66.4), 215 [233-H₂O] (18.3), 202 (26.9), 189 (15.9).

b) Die Mutterlauge (2.7 g) von **15a** wurde im Kugelrohr bei ca. 170 °C/0.001 torr destilliert. Da eine DC-Kontrolle zeigte, daß noch Ausgangsmaterial vorhanden war, wurde das Destillat in CH₂Cl₂ aufgenommen und die nicht umgesetzte Säure **15a** durch Extraktion mit NaOH entfernt. Nach Aufarbeitung wurden 1.5 g (55.5%) der Ausgangssäure **15a** mit Schmp. 175–176 °C (aus Benzol/Petrolether) isoliert. Die im CH₂Cl₂-Extrakt enthaltene Spiroverbindung **7** wurde mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel CH₂Cl₂) gereinigt. Schmp.: 188–190 °C (aus CH₃OH); Ausb.: 1.02 g (40.2%); ¹H-NMR entspricht. Zusätzlich konnten noch 20 mg des Phthalids **14** isoliert werden.

Darstellung von 4,7'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan-1,1'-dion (**8**) (Schema 3)

2-(2-Carboxy-3-methylbenzyliden)-4-methylindan-1-on (**17**; C₁₉H₁₆O₃, 292.3)

Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 4.38 g (30 mmol) 4-Methylindan-1-on (**9**) [8] und 6.15 g (37.5 mmol) 7-Methylphthalaldehydsäure (**16**) [9] in 150 ml EtOH wurden 66 ml 1 N NaOH tropfenweise zugesetzt. Da sich 1.5 h nach Beendigung der Zugabe kein Indanon **9** auf Aluminiumoxid-Platten (Laufmittel: Petrolether mit 15% Essigester) mehr nachweisen ließ, wurde analog zu Reaktion **11** aufgearbeitet. Ausb.: 8.75 g (99.9%); Schmp.: 177–179 °C (aus der Schmelze sublimieren Nadeln, die ihrerseits bei 183–187 °C schmelzen, etwa dem Schmp. von Lakton **20** entsprechend; MS (70eV): m/z (%) = 292 [M⁺] (29.5), 274 [M-H₂O] (6.4), 247 [M-CH₂O] (15.3), 147 [M-Methylindanon] (100).

Die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums in CDCl₃ war aufgrund der beträchtlichen Laktonisierung in diesem Medium nicht zielführend. Auch in Aceton-d₆ war kein interpretierbares

Spektrum zu erhalten, zumal die Säure **17** extrem schwer löslich ist und selbst in diesem Lösungsmittel zur Laktonisierung neigt. Daß die Säure dennoch als Reinsubstanz vorlag, ließ sich aufgrund des Fehlens der charakteristischen Phthalidsignale (vgl. **20**) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ihres Methylesters **18** (erhalten durch Versetzen des Aldol-Rohproduktes mit CH_2N_2) erkennen.

Methylester von 17 (18; C₂₀H₁₈O₃, 306.4)

Aus 5.56 g (19 mmol) der Säure **17** wurde durch Einwirken von etherischer Diazomethanlösung der Methylester **18** (analog zu Reaktion zu **12**) dargestellt. Ausb.: 5.8 g (99.7%); Schmp.: 184–185 °C (aus CH_3OH /Benzol); Ausb.: 4.3 g (74%); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 2.40 (s; $-\text{CH}_3$ und CH_3'), 3.82 (s; 3-H), 4.00 (s; $-\text{OCH}_3$), 7.26 (d; J = 8 Hz, 4'-H), 7.33 (t; J = 8 Hz, 6-H), 7.41 (d; J = 8 Hz, 6'-H), 7.42 (t; J = 8 Hz, 5'-H), 7.57 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.65 (s; $=\text{CH-Ar}'$), 7.73 (d; J = 8 Hz, 7-H) ppm.

4-(2-Methoxycarbonyl-3-methyl)-4'-methyl-spiro-(3H¹-4,5-dihydropyrazol-3,2'-indan-1'-on) (19; C₂₁H₂₀N₂O₃, 348.4)

a) 548 mg (2 mmol) der Säure **17** wurden in CH_3OH mit etherischer Diazomethanlösung unter Beifügung von CH_2Cl_2 bis zur gänzlichen Lösung versetzt und 5 h bei 0 °C gehalten. Zerspkt.: 95–97 °C (aus PE); Ausb.: 592 mg (85%); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 2.26 (s; $-\text{CH}_3$), 2.28 (s; $-\text{CH}_3'$), 2.74 und 3.31 (AB; J = 17.5 Hz, 3-H), 3.50 (s; $-\text{OCH}_3$), 3.62 (dd; J = 8/4 Hz, $-\text{CH}_2-$), 5.13 und 5.22 (ABX; J = 18/8 bzw. 18/4 Hz, $-\text{CH}_2-$), 6.63 (d; J = 8 Hz, 6'-H), 7.13 (d; J = 8 Hz, 4'-H), 7.30 (t; J = 8 Hz, 5'-H), 7.35 (t; J = 8 Hz, 6-H), 7.46 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.65 (d; J = 8 Hz, 7-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 17.82 (q; CH_3 an C-5), 19.81 (q; CH_3 an C-14), 32.84 (t; C-3), 41.09 (q; OCH_3), 51.79 (d; C-11), 86.77 (t; C-10), 106.02 (s; C-2), 122.24 (d; C-8), 123.86 (d; C-17), 128.12 (d; C-7), 129.28 (d; C-15), 130.35 (d; C-16), 133.82 (s; C-13), 134.36 (s; C-5), 135.52 (s; C-14), 135.87 (s; C-9), 136.36 (d; C-6), 138.00 (s; C-12), 152.84 (s; C-4), 169.39 (s; CO_2), 199.98 (s; C-1) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 320 [M-N_2] (1.3), 288 [$\text{M-CH}_3\text{OH-CO}$] (35.1), 273 [$288-\text{CH}_3$] (17.1), 261 [$\text{M-N}_2-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$] (100).

b) Nach 75-stündiger Reaktion des Phthalids **20** mit CH_2N_2 in CH_2Cl_2 und CH_3OH wurde die Zusammensetzung (73% Ausgangsmaterial **20**, 6% Methylester **18** und 21% Pyrazolverbindung **19**) aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt. Erst nach weiteren 90 h wurde quantitativer Umsatz zu **19** erreicht. Zerspkt.: 94–96 °C (aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{PE}$).

2-(2-Carboxy-3-methylbenzyl)-4-methylindan-1-on (21a; C₁₉H₁₈O₃, 294.4)

a) 3.91 g (13.4 mmol) Säure **17** und 200 mg Pd/C (10%ig) wurden in 120 ml Dioxan suspendiert und in einer Parr-Apparatur bei einem Druck < 8 psi geschüttelt. Nach 3 h wurden nochmals 100 mg Pd/C zugefügt und die Hydrierung eine weitere Stunde fortgesetzt. Eine DC-Kontrolle zeigte viel laktontisiertes Produkt **20** an. Es wurde vom Katalysator filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Die darin enthaltene Säure **21a** wurde mit verd. NaOH extrahiert und noch enthaltenes Laktone **20** (0.6 g) mit CH_2Cl_2 entfernt. Nach Ansäuern wurden lediglich 0.231 g (5.9%) **21a** erhalten. Schmp.: 163–165 °C (aus Petrolether/Benzol); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 2.27 (s; $-\text{CH}_3$), 2.41 (s; $-\text{CH}_3'$), 2.73 und 3.51 (ABX; J = 14/10 bzw. 14/4 Hz, $\text{Ar}'-\text{CH}_2-$), 2.77 und 3.05 (m und ABX; J = ?/8 Hz, 3-H), 3.10 (m; 2-H), 7.10 (d; J = 8 Hz, 4'-H), 7.15 (d; J = 8 Hz, 6'-H), 7.26 (t; J = 8 Hz, 6-H und 5'-H), 7.37 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.57 (d; J = 8 Hz, 7-H), 10.0 (s breit; $-\text{COOH}$) ppm.

Der Gehalt des CH_2Cl_2 -Auszus an Phthalid **20** belief sich auf 2.76 g, sodaß mit dem zweiten Auszug (0.6 g) insgesamt 3.36 g (85.9%) der Verbindung **20** als Rohprodukt erhalten wurde. Bei zweimaliger Wiederholung der Hydrierung von **18** wurden ähnliche Ergebnisse erzielt.

b) 6.832 g (23.4 mmol) eines Laktongemisches **20** wurde in 125 ml Eisessig suspendiert und unter Rühren portionsweise 18 g (275 mmol) Zinkstaub zugegeben. Nach 3-stündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde (nach Abkühlen) vom Rückstand abgenutscht. Dieser wurde mit 500 ml H_2O und 300 ml CH_2Cl_2 nachgewaschen. Die CH_2Cl_2 -Phase wurde mit verd. NaOH ausgeschüttelt und lieferte

nach Aufarbeitung 1.382 g (20.1%) der Säure **21a**. Schmp.: 163–165 °C (aus Benzol/PE); Ausb.: 0.839 g (12.2%); Mutterlauge: 0.524 g. Der CH₂Cl₂-Extrakt wurde neutral gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und aufgearbeitet. Ausb.: 4.868 g (75.4%) nahezu reine Spiroverbindung **8** (laut DC-Vergleich und ¹H-NMR-Spektrum).

Methylester von 21a (21b; C₂₀H₂₀O₃, 308.4)

a) Zur weiteren Charakterisierung der Säure **21a** wurde diese mit CH₂N₂ zu **21b** umgesetzt. Schmp.: 107–110 °C (aus CH₃OH).

b) Für die Darstellung größerer Mengen **21b** wurde vom ungesättigten Methylester **18** ausgegangen. Dazu wurden 3.9 g (12.7 mmol) **18** mit 250 mg Pd/C (10%ig) in 150 ml Dioxan 8 h bei einem Druck < 8 psi in einer Parr-Apparatur hydriert. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt aus CH₃OH kristallisiert. Das Kristallisat (0.714 g) bestand vorwiegend aus dem Ausgangsmaterial **18**. Nach Konzentrierung der Mutterlauge wurden 2.4 g **21b** (Schmp.: 103–107 °C) erhalten. Die Mutterlauge (0.756 g) dieses Kristallisats und das ursprüngliche Kristallisat (0.714 g) erbrachten nach nochmaliger 6-stündiger Hydrierung mit 100 mg Pd/C und nachfolgender Kugelrohrdestillation (Sdp. ca. 140–150 °C/0.001 torr) weitere 1.366 g **21b**. Somit wurden insgesamt 3.766 g (96%) des Esters **21b** erhalten. Zur weiteren Reinigung wurden die vereinigten kristallinen Fraktionen nochmals aus CH₃OH kristallisiert. Ausb.: 3.157 g (80.7%); Schmp.: 108–110 °C; ¹H-NMR (400 MHz, Zuordnung durch NOE): δ = 2.30 (s; -CH₃), 2.34 (s; -CH₃'), 2.53 und 3.45 (m und ABX; J = 14/4 Hz, Ar'-CH₂-), 2.74 und 3.06 (m; 3-H), 3.01 (m; 2-H), 3.90 (s; -OCH₃), 7.11 (d; J = 8 Hz, 4'-H), 7.16 (d; J = 8 Hz, 6'-H), 7.27 (t; J = 8 Hz, 5'-H), 7.29 (t; J = 8 Hz, 6-H), 7.40 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.62 (d; J = 8 Hz, 7-H) ppm; NOE: CH₃-C(4) → H-C(3), H-C(2), H-C(5); CH₃-C(3') → H-C(4'); H-(Ar'CH₂ bei 2.53) → H-C(2), H-(Ar'CH₂ bei 3.45), H-C(6'); H-C(3 bei 2.74) → CH₃-C(4), H-C(2), H-C(3 bei 3.06); H-(Ar'CH₂ bei 3.45) → H-(Ar'CH₂ bei 2.53), H-C(2), H-C(6'); H-C(7) → H-C(6); MS (70eV): m/z (%) = 308 [M⁺] (38.4), 276 [M-CH₃OH] (73.3), 261 [276 - CH₃] (21.8), 248 [M-CH₃OH-CO] (38.0), 233 (27.2), 215 (17.8), 189 (12.4), 162 (10.8), 146 (39.5), 132 (100).

2-(2-Methoxycarbonyl-3-methylbenzyl)-4-methylindan (23; C₂₀H₂₂O₂, 294.4)

Zur weiteren Charakterisierung des Ketoesters **21b** wurde die Carbonylgruppe zu einer Methylengruppe reduziert. Dazu wurde eine kleine Menge **21b** mit 20 Gew.% Pd/C (10%ig) in Dioxan/2-PrOH 6 h in einer Parr-Apparatur bei einem Druck von 60 psi hydriert. Ausb.: nahezu quantitativ; Öl; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.22 (s; -CH₃), 2.32 (s; -CH₃'), 2.55 und 2.91 (ABX; J = 16/4 bzw. 16/5 Hz, 1-H oder 3-H), 2.66 und 2.97 (ABX; J = 14/5 bzw. 14/4 Hz, 3-H oder 1-H), ~ 2.78 (m; 3H, 2-H und Ar'-CH₂-), 3.84 (s; -OCH₃), 6.93 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.01 (t; J = 8 Hz, 6-H), 7.03 (d; J = 8 Hz, 7-H), 7.07 (d; J = 8 Hz, 6'-H), 7.09 (d; J = 8 Hz, 4'-H), 7.26 (t; J = 8 Hz, 5'-H) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 294 [M⁺] (6.8), 262 [M-CH₃OH] (3.4), 131 [M-Methylindan] (63.8), 115 (100).

7-Methyl-3-(1-oxo-4-methylindanyl-2)-phthalid (20; C₁₉H₁₆O₃, 292.3)

a) 0.5 g (1.7 mmol) der ungesättigten Säure **17** wurde 14 h in Benzol (15 ml) unter Zusatz von einer Spur p-Toluolsulfonsäure und 2 Tropfen H₂O am Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert (Sdp. ~ 160–170 °C/0.001 torr). Das Destillat wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, mit verd. NaOH und anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Ausb.: 0.465 g (93%). Das Diastereomerenverhältnis (**20V**:**20H** = 60:40) wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Mittels DC (Kieselgel; Laufmittel: Petrolether/ Essigester = 4/1 oder Benzol/Ethanol = 50/1) ließen sich zwei leicht getrennte Flecken erkennen. Auf Grund der ständigen Isomerisierung der Substanz am Trägermaterial war aber eine Trennung über präparative Kieselgelplatten nicht zielführend. Nur durch Kristallisation des Rohgemisches konnte zumindestens eines der beiden Diastereomeren in Reinform erhalten werden.

b) Aufgrund der NMR-Befunde ließ sich ermitteln, daß die bei der katalytischen Hydrierung von **17** entstandene nicht saure Hauptmenge (3.36 g) aus einer Mischung der beiden Diastereomeren **20** bestand. Zur Reinigung wurde nachmals im Kugelrohr destilliert. Ausb.: 3.09 g (79.1%); Diastereomerenverhältnis: $V:H = 66:34$. Dieses Gemisch wurde aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Benzol}$ kristallisiert. Das dabei angefallene Kristallisat und die Mutterlauge wurden nochmals getrennt aus CH_3OH kristallisiert. Das Kristallisat des obigen Kristallisates zeigte ein verbessertes Diastereomerenverhältnis ($20V:20H = 71:29$) hinsichtlich des vorderen Diastereomeren, wogegen das Kristallisat der Mutterlauge nach nochmaliger Kristallisation aus CH_3OH diastereomerenfreies **20H** lieferte. Schmp.: 192–195 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.24$ (s; $-\text{CH}_3$), 2.38 und 2.77 (ABX; $J = 17/4$ bzw. $17/8$ Hz, 3-H), 2.72 (s; $-\text{CH}_3$), 3.28 (m; 2-H), 6.15 (d; $J = 2$ Hz, $-\text{CH}-$), 7.28–7.45 (m; 4H, 6-H und 3'-H bis 5'-H), 7.60 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.66 (d; $J = 8$ Hz, 7-H) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 292 [M^+] (24.9), 274 [$\text{M}-\text{H}_2\text{O}$] (4.5), 247 [$\text{M}-\text{CH}_2\text{O}$] (11.0), 147 [$\text{M}-\text{Methylindanon}$] (100).

c) Um die Einwirkung von Dioxan auf die Säure **17** (siehe Hydrierung dieser zu **21a**) zu überprüfen, wurden 0.5 g davon in 15 ml Dioxan (p.a.) 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde aber nicht im Kugelrohr destilliert, sondern nicht umgesetzte Säure **17** mit verd. NaOH entfernt. Ausb.: 0.474 g (94.8%) **20**; Diastereomerenverhältnis: $V:H = 30:70$.

7-Methyl-3(4-methylindanyl-2)-phthalid (**22**; $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 278.4)

300 mg (1.03 mmol) des Phthalids **20H** wurden mit 100 mg Pd/C (10%ig) 3 h in 20 ml 2-PrOH und 5 ml Dioxan bei 60 psi hydriert. Rohausbeute: nahezu quantitativ; Schmp.: 165–168 °C (aus CH_3OH); Ausb.: 237 mg (83%); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.19$ (s; $-\text{CH}_3$), 2.72, 2.86 und 3.18 (m; 1H, 1H und 2H, 1-H und 3-H), 2.73 (s; $-\text{CH}_3$), 2.91 (m; 2-H), 5.52 (d; $J = 6$ Hz, 3'-H), 6.95 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.03 (d; $J = 8$ Hz, 7-H), 7.06 (t; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.29 (d; $J = 8$ Hz, 4'-H oder 6'-H), 7.30 (d; $J = 8$ Hz, 6'-H oder 4'-H), 7.52 (t; $J = 8$ Hz, 5'-H) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 278 [M^+] (42.2), 260 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$) (23.5), 245 [$\text{M}-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}$] (8.8), 232 [$\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}$] (3), 148 [$\text{M}-\text{Methylinden}$] (100).

4,7'-Dimethyl-2,2-spirobiindan-1,1'-dion (**8**; $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 276.3)

a) 0.71 g (2.4 mmol) der aus dem Lakton **20** durch reduktive Ringöffnung mit Zn erhaltenen Säure **21a** wurde 1.5 h bei 170 °C im Wasserstrahlvakuum gehalten und anschließend im Kugelrohr (Sdp. ca. 140–150 °C/0.03 torr) destilliert. Ausb.: 0.66 g (99%). Nach Kristallisation aus CH_3OH und Aufarbeitung (Entfernen noch enthaltener Säure **21a** mit NaOH und nachfolgende Kristallisation) der Mutterlauge konnten 0.475 g bzw. 0.147 g (Gesamtausb. 93%) des Dions **8** erhalten werden. Schmp.: 168–169 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.38$ (s; 4- CH_3), 2.56 (s; 7'- CH_3), 3.01 und 3.59 (AB; $J = 16.7$ Hz), 3.13 und 3.65 (AB; $J = 16.7$ Hz), 7.13 (d; $J = 7.4$ Hz, 6'-H), 7.30 (t; $J = 7.4/7.9$ Hz, 6-H), 7.35 (d; $J = 7.4$ Hz, 4'-H), 7.43 (d; $J = 7.4$ Hz, 5-H), 7.47 (t; $J = 7.4/7.9$ Hz, 5'-H), 7.58 (d; $J = 7.4$ Hz, 7-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 17.77$ (q; CH_3 an C-5), 18.22 (q; CH_3 an C-16), 37.14 (t; C-3), 37.61 (t; C-11), 65.50 (s; C-2), 122.18 (d; C-8), 127.57 (d; C-13), 127.91 (d; C-7), 129.53 (d; C-15), 132.91 (s; C-17), 134.49 (d; C-14), 135.24 (s; C-5), 135.46 (s; C-9), 135.63 (d; C-6), 139.84 (s; C-16), 152.90 (s; C-4), 154.48 (s; C-12), 203.20 (s; C-1), 203.39 (s; C-10) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 276 [M^+] (100), 261 (19.7), 259 (6.2), 258 (6.7), 248 (45.6), 247 (24.9), 233 (38.5), 232 (10.7), 231 (18.5).

b) 2.928 g (9.5 mmol) Methylester **21b** wurden mit 1.06 g (9.5 mmol) KOH in 12 ml CH_3OH und 10 ml H_2O 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 200 ml H_2O wurde das Methanol entfernt und zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Aus der wäßrig alkalischen Phase wurde nach Ansäuern mit HCl ein Gemisch der beiden Carbonsäuren **21a** und **24a** (DC: zwei Substanzen erkennbar; Zusammensetzung: 54:46, über ihre Methylester **21b**:**24b** mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt) durch Extraktion mit CH_2Cl_2 isoliert. Ausbeute: 2.611 g (93.3%). Um die angestrebte Säure **21a** aus dem Gemisch zu isolieren, wurde versucht, die glasartige Masse aus Benzol/Petrolether zu kristallisieren. Da sich erst nach 3 d ein nennenswerter Niederschlag bildete, wurde noch weitere 4 d im Eiskasten belassen. Bei

einer anschließenden DC-Kontrolle des Kristallisats (1.42 g) und der Mutterlauge (1.075 g) auf Kieselgel zeigte sich bei beiden Fraktionen ein zusätzlicher Fleck, welcher der nicht erwarteten Spiroverbindung **8** entsprach. Diese wurde aus beiden Fraktionen getrennt isoliert. Dazu wurde die jeweilige Fraktion in CH_2Cl_2 aufgenommen und die sauren Anteile durch Extraktion mit 2%iger NaOH abgetrennt. Aus dem Kristalliat wurden 0.29 g und aus der Mutterlauge 0.479 g an Verbindung **8** isoliert, insgesamt also 0.769 g (29.3%), wobei die tatsächliche Ausbeute in beiden Fällen allerdings auch höher sein kann, da beim Ausschütteln aufgrund der schlechten Phasentrennung Verluste eintraten. Bei einem weiteren Versuch der Hydrolyse von **21b** wurden bereits 44% an Spiroverbindung **8** erhalten.

Die beiden alkalischen Extrakte wurden jeweils auf die freien Säuren aufgearbeitet. So konnten aus dem ursprünglichen Kristalliat 0.979 g (35.1%) und aus der Mutterlauge 0.465 g (16.6%) des Säuregemisches **21a/24a** isoliert werden. Ein kleiner Teil der wiederum vereinigten Säuren wurde zwecks Isolierung von **24b** mit CH_2N_2 verestert.

Aus der Hauptmenge (1.119 g = 3.8 mmol) des Säuregemisches konnte nach Kugelrohrdestillation (bis 160 °C/0.001 torr, Ausb.: 0.985 g = 93.7%) und Aufarbeitung, d.h. Entfernung nicht umgesetzter Anteile mit verd. NaOH und Kristallisation aus Benzol (0.445 g) bzw. der Mutterlauge aus CH_3OH (0.314 g), die Spiroverbindung **8** mit 72.3% Gesamtausbeute erhalten werden. Schmp.: 168 °C; $^1\text{H-NMR}$ entspricht.

2-(2-Carboxymethyl-6-methylbenzyl)-7-methylindan-1-on (**24b**; $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 308.4)

Aus dem Gemisch der beiden Methylester **21b** und **24b** wurde letzterer durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Benzol/EtOH = 30/1) als vordere Fraktion isoliert. Schmp.: 80–81 °C (aus PE); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Zuordnung durch NOE): δ = 2.43 (s; $-\text{CH}_3'$), 2.65 (s; $-\text{CH}_3$), 2.86 und 3.04 (ABX; J = 16/4 bzw. 16/7 Hz, 3-H), 2.92 (m; 2-H), 3.25 und 3.56 (ABX; J = 13.5/9 bzw. 13.5/5 Hz, $\text{Ar}'\text{-CH}_2$), 3.84 (s; $-\text{OCH}_3$), 7.10 (d; J = 8 Hz, 6-H), 7.20 (d und t; J = 8 Hz, 4-H und 4'-H), 7.34 (d; J = 8 Hz, 5'-H), 7.40 (t; J = 8 Hz, 5-H), 7.76 (d; J = 8 Hz, 3'-H) ppm; NOE: $\text{CH}_3\text{-C}(6') \rightarrow \text{H-C}(2)$, $\text{H-Ar}'\text{-CH}_2$, $\text{H-C}(5')$; $\text{CH}_3\text{-C}(7) \rightarrow \text{H-C}(6)$; $\text{H-C}(3$ bei 3.04) $\rightarrow \text{H-C}(3$ bei 2.86), $\text{H-C}(2)$, $\text{H-C}(4)$; $\text{H-Ar}'\text{CH}_2$ bei 3.25) $\rightarrow \text{CH}_3\text{-C}(6')$, $\text{H-C}(2)$, $\text{H-Ar}'\text{CH}_3$ bei 3.56); $\text{H-Ar}'\text{CH}_2$ bei 3.56) $\rightarrow \text{CH}_3\text{-C}(6')$, $\text{H-C}(2)$, $\text{H-Ar}'\text{CH}_2$ bei 3.25); $\text{H-C}(6) \rightarrow \text{CH}_3\text{-C}(7)$, $\text{H-C}(5)$; $\text{H-C}(5') \rightarrow \text{CH}_3\text{-C}(6')$, $\text{H-C}(4')$; MS (70eV): m/z (%) = 308 [M^+] (41.1), 290 [$\text{M-H}_2\text{O}$] (8.2), 276 [$\text{M-CH}_3\text{OH}$] (55.8), 261 (19.6), 248 (30.7), 233 (24.1), 202 (17.8), 189 (11.9), 164 (14.8), 145 (56.7), 132 (100).

Darstellung von 4,6'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan-1,1'-dion (**30**) (Schema 4)

2-Methoxycarbonyl-6-methyl-indan-1-on (**25**; $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$, 204.2)

48 g (0.33 mol) 6-Methylindan-1-on [11], gelöst in 200 ml Benzol, wurden zu einer zum Rückfluß erhitzten Mischung von 29 g NaH (80%ig) und 148.5 g (1.65 mol) Dimethylcarbonat in 250 ml Benzol während 3–4 h zugetropft. Nach weiterem 14-stündigem Erhitzen wurde aufgearbeitet (siehe Reaktion zu **1**). Sdpkt.: ~90–100 °C/0.1 torr (Kugelrohr); Ausb.: 59.12 g (86.4%); Schmp.: 68–73 °C (aus PE); Ausb.: 53.45 g (79.7%); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 2.39 (s; $-\text{CH}_3$), 3.31 und 3.50 (ABX; J = 17.2/8.4 bzw. 17.2/3.9 Hz, 3-H), 3.71 (dd; J = 8.4/3.9 Hz, 2-H), 3.77 (s; OCH_3), 7.37 (d; J = 7.9 Hz, 4-H), 7.43 (d; J = 7.9 Hz, 5-H), 7.55 (s; 7-H) ppm; Enolgehalt: 16%, charakt. Signale: δ = 2.41 (s; $-\text{CH}_3$), 3.45 (s; 3-H), 3.84 (s; $-\text{OCH}_3$), 7.22 (d; J = 7.9 Hz, 4-H), 7.33 (d; J = 7.9 Hz, 5-H), ~10.3 (s breit; $-\text{OH}$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 20.96 (q; CH_3), 29.87 (t; C-3), 52.65 (d; C-2), 53.43 (q; OCH_3), 124.49 (d; C-4), 126.13 (d; C-7), 135.33 (s; C-7'), 136.69 (d; C-5), 137.79 (s; C-6), 150.94 (s; C-3'), 169.61 (s; CO_2), 199.43 (s; C-1) ppm (Enol (erkennbare Signale): δ = 21.28 (q), 32.05 (t), 51.10 (q), 121.05 (d), 124.37 (d), 130.40 (d) ppm); MS (70eV): m/z (%) = 204 [M^+] (59.2), 173 [$\text{M-CH}_3\text{O}$] (17.7), 172 [$\text{M-CH}_3\text{OH}$] (8.2), 145 [$\text{M-C}_2\text{H}_3\text{O}_2$] (57.0), 144 [$\text{M-CH}_3\text{OH-CO}$] (100).

3-(2-Methoxycarbonyl-4-methylphenyl)-2-(2-methylbenzyl)-propansäuremethylester
(**27**; C₂₁H₂₁O₄, 340.4)

Der Dimethylester **27** wurde (analog zur Darstellung von Verbindung **3**) aus 8.16 g (0.04 mol) Ketoester **25** und 6.7 g (0.048 mol) 2-Methylbenzylchlorid (**26**) erhalten. Nach Aufarbeitung wurde der Vorlauf (bis ~80 °C/0.05 torr) verworfen und das Hauptprodukt durch Kugelrohrdestillation (Sdp. ~120 °C/0.001 torr) gereinigt. Ausb.: 13.5 g (99%). Die Reindarstellung erfolgte durch Umsetzung der Dicarbonsäure **28** mit CH₂N₂. Öl; ¹H-NMR (250 MHz): δ = 2.28 (s; -CH₃'), 2.34 (s; -CH₃), 2.88 und 3.36 (ABX; J = 12/4 bzw. 12/4.5 Hz, Ar-CH₂), 2.89–3.01 und 3.08–3.21 (m; Ar'-CH₂-), ~3.03 (m; -CH-), 3.40 (s; -OCH₃), 3.80 (s; Ar-CO₂CH₃), 7.10 (s; 5H, 6-H und 3'-H bis 6'-H), 7.21 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.73 (s; 3-H) ppm.

3-(2-Carboxy-4-methylphenyl)-2-(2-methylbenzyl)-propansäure (**28**; C₁₉H₂₀O₄, 312.4)

13.4 g (39.4 mmol) des Diesters **27** wurden analog Darstellung von **5** mit 6.6 g (118 mmol) KOH hydrolysiert. Reaktionszeit: 30 h; Schmp.: 165–167 °C (aus Benzol); Ausb.: 10.36 g (84.3%); ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.27 (s; -CH₃'), 2.35 (s; -CH₃), 2.83 und 3.02 (mc; Ar'-CH₂-), 2.87 (m; -CH-), 3.21 und 3.76 (ABX; J = 13/2 bzw. 13/8 Hz; Ar-CH₂-), 6.99 (d; J = 8 Hz, 6-H), 7.10–7.18 und 7.12 (2m; 4H, 3'-H bis 6'-H), 7.25 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.84 (s; 3-H) ppm.

6-Methyl-2-(2-methylbenzyl)-indan-1-on (**29**; C₁₈H₁₈O, 250.3)

0.3 g dieser Verbindung wurden aus dem Etherextrakt bei Aufarbeitung der Dicarbonsäure **28** als Rohprodukt isoliert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie an präparativen Kieselgelplatten (Laufmittel: Benzol). Ausb.: 0.21 g (2.1%); Schmp.: 53–55 °C (aus CH₃OH); ¹H-NMR (250 MHz): δ = 2.36 (s; -CH₃'), 2.42 (s; -CH₃), 2.57 und 3.44 (ABX; J = 14.5/11 bzw. 14.5/4 Hz, Ar'-CH₂-), 2.81 und 3.16 (ABX; J = 16.5/3.5 bzw. 16.5/7.5 Hz, 3-H), 3.00 (m; 2-H), 7.17 (m; 4H, 3'-H bis 6'-H), 7.31 (d; J = 8 Hz, 4-H), 7.41 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.60 (s; 7-H) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 250 [M⁺] (64.3), 235 [M-CH₃] (2.7), 145 [C₁₀H₉O⁺] (100), 105 [C₈H₉⁺] (63.8).

4,6'-Dimethyl-2,2'-spirobiindan-1,1'-dion (**30**; C₁₉H₁₆O₂, 276.3)

6 g (19.2 mmol) der Dicarbonsäure **28** wurden mit 150 ml PPS 16 h bei 100 °C gerührt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt (4.87 g) durch Kugelrohrdestillation bei ca. 160–170 °C/0.001 torr gereinigt. Ausb.: 4.75 g (89.5%); Schmp. 165–166 °C (aus CH₃OH/Benzol); Ausb.: 3.85 g (72.5%); ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.42 (s; -CH₃'), 2.43 (s; -CH₃'), 3.07 und 3.63 (AB; J = 16.5 Hz, 3-H), 3.17 und 3.68 (AB; J = 16.5 Hz, 3'-H), 7.32 (t; J = 7.9 Hz, 6-H), 7.46 (m; 3H, 4'-H, 5-H und 5'-H), 7.57 (s; 7'-H), 7.60 (d; J = 7.9 Hz, 7'-H) ppm; ¹³C-NMR: δ = 17.77 (q; CH₃ an C-5), 21.02 (q; CH₃ an C-15), 36.99 (t; C-3), 37.97 (t; C-11), 65.51 (s; C-1), 122.21 (d; C-8), 124.70 (d; C-13), 125.95 (d; C-16), 127.94 (d; C-7), 135.21 (s; C-5), 135.52 (s; C-17, C-9), 135.67 (d; C-6), 136.50 (d; C-14), 137.72 (s; C-15), 151.24 (s; C-12), 152.82 (s; C-4), 202.88 (s; C-10), 203.15 (s; C-1) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 276 [M⁺] (100), 261 [M-CH₃] (27.1), 248 [M-CO] (48.8), 233 [M-CH₃-CO] (41.7), 215 [233-H₂O] (14.8), 205 (21.4), 202 (24.5), 189 (15.2), 132 (16.9), 115 (10.2).

Dank

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Frau S. Felsing und besonders Herrn Dr. H. P. Kählig, für die Aufnahme der Massenspektren den Herren J. Plangger und P. Unteregger. Mein besonderer Dank für das Layout gilt Frau U. Haslinger.

Literatur

- [1] 22. Mitteilung: Melmer M, Neudeck H (1995) *Monatsh Chem* (zur Publikation eingereicht)
- [2] a) Neudeck H, Schlögl K (1977) *Chem Ber* **110**: 2624
b) Neudeck H, Schlögl K (1979) *Monatsh Chem* **110**: 541
c) Neudeck H, Richter B, Schlögl K (1979) *Monatsh Chem* **110**: 931
- [3] Ruch E, Runge W, Kresze G (1973) *Angew Chem* **85**: 10; *Angew Chem Int Ed Engl* **12**: 20;
Runge W, Kresze G (1977) *J Am Chem Soc* **99**: 5597 und dort zitierte Arbeiten, vor allem Ruch E,
Schönhofer A (1970) *Theor Chim Acta* **19**: 225
- [4] Neudeck H, Schlögl K, Tschepalak H (1985) *Monatsh Chem* **116**: 789
- [5] Melmer M, Neudeck H, Schlögl K, Werner A (1995) *Monatsh Chem* **126**: 933
- [6] Neudeck HK (1995) *Monatsh Chem* **126**: 1125; siehe auch: Haslinger E, Neudeck H, Robien
W (1981) *Monatsh Chem* **112**: 405 und Hofer O, Neudeck H (1987) *Monatsh Chem* **118**: 1163
- [7] Neudeck H, Werner A (in Vorbereitung)
- [8] Dev S (1955) *J Indian Chem Soc* **32**: 403
- [9] Neudeck H (1995) *Monatsh Chem* (zur Publikation eingereicht)
- [10] Luche-Ronteix M-J, Bory S, Dvolaitzky, Lett R, Marquet A (1970) *Bull Soc Chim Fr* 2564
- [11] Huisgen R, Vossius V (1957) *Monatsh Chem* **88**: 517

Received October 18, 1995. Accepted October 23, 1995