

Aromatische Spirane, 12. Mitt.¹:

Synthesen von Spiro[5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indan-2,2'-indan], 2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indan) und ihren Derivaten

Horst Neudeck, Karl Schlögl* und Heinz Tscheplak

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

(Eingegangen 24. September 1984. Angenommen 4. Oktober 1984)

Aromatic Spiranes, XII¹: Syntheses of Spiro[5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indane-2,2'-indane], 2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indane) and Their Derivatives

The title compounds **26** and **32** were prepared by systematic mono- and bisanellation of sixmembered rings to the positions 5,6 and 5',6', resp. of 2,2'-spirobiindane. S_E acylation and subsequent transformations of the acylgroups afforded many derivatives with substituents in positions 4 and 4' of the parent compounds which were required for testing semiempirical values of chirality functions.

5,6,7,8-Tetrahydrobenzo[f]indane (**9**) and several of its 4-substituted derivatives were prepared as models for the anellation and substitution reactions.

Tentative preferred conformations of the 4-acylgroups could be deduced from ¹H-nmr spectra.

(Keywords: 5,6,7,8-Tetrahydrobenzo[f]indane and derivatives; Mono- and bisanellation; 2,2'-Spirobiindane; ¹H-nmr and mass spectra)

Einleitung

Zentro- bzw. axialchirale Spiroverbindungen sind wegen ihrer speziellen Molekülgeometrie ausgezeichnete Modelle für stereochemische Studien.

In den letzten Jahren haben wir uns ausführlich mit optisch aktiven Derivaten des 2,2'-Spirobiindans (**17**) beschäftigt, die sich unter anderem als besonders geeignet für die experimentelle Prüfung eines Näherungsansatzes für Chiralitätsfunktionen erwiesen. Diese Untersuchungen umfaß-

ten vor allem die Synthese zahlreicher Substitutionsprodukte von **17**^{1,2}, ihre Enantiomerentrennung^{2a} mit der Ermittlung der enantiomeren Reinheit^{2a,b,3} sowie der chiroptischen Eigenschaften^{2d,4}, die Bestimmung der absoluten Chiralität^{2,3}, die Anwendung des erwähnten Näherungssatzes^{1,2a-c} und auch einen Versuch zur quantitativen Beschreibung ihrer optischen Aktivität mit Hilfe des Prinzips der paarweisen Wechselwirkungen⁵.

Durch elektrophile Substitution von **17** sind nur 5-Mono- oder 5,5'-Disubstitutionsprodukte glatt zugänglich^{1,2}. Die qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion für solche Derivate enthält zwei Komponenten χ^3 und χ^5 (Lit.^{2c}). Beim verkürzten Ansatz, der für 5,5'-disubstituierte 2,2'-Spirobiindane ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Molrotationen ergibt^{2a,c}, wird χ^5 vernachlässigt, das die typischen Merkmale der optischen Drehung von Derivaten mit einem regulären tetraedrischen Molekülgerüst besitzt. Damit wird im wesentlichen das (den Allenen topologisch verwandte) Grundgerüst mit Gerüstsymmetrie D_{2d} berücksichtigt.

Für einen tieferen Einblick in diese Problematik war es deshalb wünschenswert, 4,4'-disubstituierte, optisch aktive 2,2'-Spirobiindane darzustellen, ihre Rotationen mit Hilfe des *Ruch-Schönhofer'schen* Ansatzes⁶ zu überprüfen und die Ergebnisse mit jenen bei 5,5'-disubstituierten 2,2'-Spirobiindanen zu vergleichen^{1,2a-c}.

In den 4,4'-Disubstitutionsprodukten liegen ja die für die Chiralität maßgeblichen Substituenten näher beim Chiralitätszentrum C-2 als bei den 5,5'-disubstituierten Isomeren, womit das Postulat nach einem „Tetraederskelett“ eher erfüllt ist.

Für die Darstellung entsprechender (racemischer) 4,4'-Disubstitutionsprodukte (mit gleichen oder verschiedenen Substituenten) war es wegen der erwähnten bevorzugten S_E -Reaktion in Position 5 (bzw. 5') erforderlich, diese Positionen — zweckmäßig durch Anellierung von 5- oder 6-Ringen (vgl. **32**) — zu schützen, um dann Substitution in 4 bzw. 4' zu erzwingen.

In dieser und folgenden Arbeiten soll über Synthesen der bisher nicht bekannten Grundgerüste (nach Vorstudien an geeigneten Indanderivaten), ihre Substitution, sowie über die Trennung der racemischen Verbindungen in die Enantiomeren berichtet werden. Die Ergebnisse sollen dann zur Überprüfung der Theorie herangezogen werden.

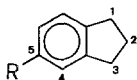
Die vorliegende erste Mitteilung dieser Reihe beschäftigt sich mit Synthesen und Substitutionsreaktionen von 5,6,7,8-Tetrahydrobenzo[f]indan (**9**) sowie entsprechenden mono- und bis-anellierten 2,2'-Spirobiindanen (**26** und **32**: 2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[f]indan)).

Ergebnisse und Diskussion

Modellversuche am Indan

Für Vorversuche — vor allem zur Anellierung der Sechsringe an 2,2'-Spirobiindan (**17**) sowie für das Studium der elektrophilen Substitution der Benzolringe und entsprechender Umwandlungsreaktionen — wählten wir Indan (**1**) als Ausgangsmaterial, das in das Tetrahydrobenzo-derivat **9** umgewandelt und anschließend entsprechend substituiert werden sollte.

Die Ketocarbonsäure **2** — durch Acylierung von **1** mit Bernsteinsäureanhydrid/ AlCl_3 in gegenüber der Literatur⁷ stark verbesserter Ausbeute (98 gegenüber 42%) zugänglich — wurde nach Veresterung zu **3**

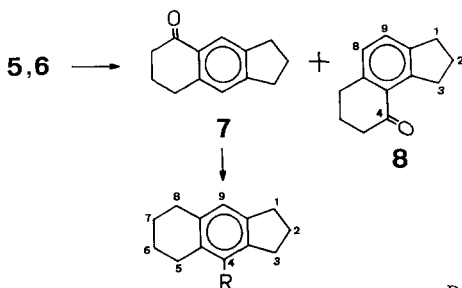


	<i>R</i>		<i>R</i>
1	H	4	$(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$
2	$\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	5	$(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
3	$\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$	6	$(\text{CH}_2)_3\text{COCl}$

katalytisch zum 4-Indanyl-butansäureester (**4**) reduziert, der zur Carbonsäure **5** verseift wurde. Die Cyclisierung von **5** — entweder über das Chlorid **6** oder direkt mit Polyphosphorsäure (*PPS*) — ergab ein Gemisch der isomeren Ketone **7** und **8** mit Ausbeuten um 90%. Die Selektivität zugunsten des gewünschten Ketons **7** war mit *PPS* (**7**:**8** = 90:10) und bei der Behandlung von **6** mit AlCl_3 in CS_2 (94:6) am höchsten. Cyclisierung von **6** mit SnCl_4 in Benzol lieferte eine 73:27-Mischung. Katalytische Reduktion von **7** ergab dann das gewünschte Indanderivat **9** in prakt. quantitativer Ausbeute.

Als wichtigste Reaktion zur Derivatisierung von **9** (vor allem als Modell für **32**) führte die Acetylierung mit Acetylchlorid/ AlCl_3 zum Acetylderivat **10** (Ausb. 96%). Erwartungsgemäß stieß die Oxidation von **10** zur Carbonsäure **13** (wegen starker sterischer Hinderung durch die benachbarten Ringe — vgl. dazu auch die Verseifung des Esters **14**, s. unten) auf Schwierigkeiten.

KMnO_4 in Pyridin oder 3facher mol. Überschuß von NaOBr ergab keinen nennenswerten Umsatz: 5 Mol NaOBr lieferten das Dibromketon **11** in 37% Ausbeute; Jod in Pyridin führte in nur mäßigen Ausbeuten zu einem Pyridiniumsalz.



	<i>R</i>		<i>R</i>
9	H	13	COOH
10	COCH ₃	14	COOCH ₃
11	COCHBr ₂	15	CHO
12	COCH(OH)OCH ₃	16	COCH ₂ COCH ₃

Erst Oxidation mit SeO₂ in Dioxan und anschließende Behandlung mit alkal. H₂O₂ führte zum Erfolg: Nach der SeO₂-Oxidation konnte bei Kristallisation des Produktes aus Methanol das Hemiactal **12** des entsprechenden Ketoaldehyds isoliert werden (50%), das bei Oxidation mit H₂O₂ die Carbonsäure **13** mit fast quant. Ausbeute lieferte. Vorteilhafter ist es, ohne Isolierung des Zwischenproduktes nacheinander mit SeO₂ und H₂O₂ zu oxidieren, wobei man **13** aus **10** in 73% Ausbeute erhält. Der Ester **14** (aus **13** durch Methylierung mit CH₃N₂ glatt zugänglich) läßt sich — wie oben erwähnt — nur schwer verseifen: Konz. wäßr. KOH ergibt nur partielle Hydrolyse, Behandlung von **14** mit konz. H₂SO₄ (und anschließend mit H₂O) lieferte 97% der Carbonsäure **13**.

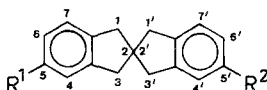
Zur Formylierung von **9** erwies sich Dichlormethylether/TiCl₄ als gut geeignet, wobei man den Aldehyd **15** in 90% Ausbeute erhielt. Seine Oxidation ist ein weiterer Weg zur Darstellung der Säure **13** — sie wurde nach mehreren Methoden versucht: Die besten Ergebnisse lieferte KMnO₄ in Pyridin und NaOH (75%) sowie AgNO₃ in ethanol. KOH (65%), während etwa H₂O₂ in Aceton nur 40% von **13** lieferte. Unter gewissen Bedingungen erhielt man dabei das 1,3-Diketon **16** als Hauptprodukt (72%), das offensichtlich durch Aldolreaktion von **15** mit Aceton und anschließende Oxidation entstanden war. Oxidation von **15** mit MnO₂ in Gegenwart von NaCN und Essigsäure/Methanol führte in 70% Ausbeute zum Methylester **14**.

2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenzo[*f*]indan) (**32**) und Derivate

Die beim Indan erarbeiteten Erfahrungen (vgl. die eben beschriebene Synthese von **9** und seinen Derivaten) erleichterten die Darstellung des gewünschten 2,2'-Spirobiindanderivates **32** und seiner Derivate **36**–**52** wesentlich.

Zur Anellierung der Sechsringe in den Positionen 5 und 6 (bzw. 5' und 6') von **17** wurden die beim Indan erprobten Reaktionsfolgen (**2** → **3** → **4** → **5** → **7** → **9**) mit Erfolg angewendet.

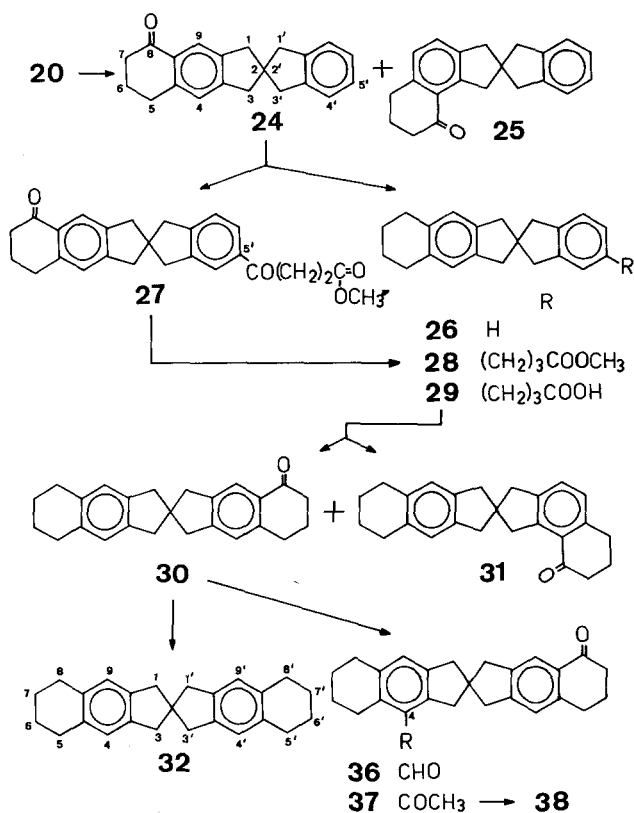
Um die entsprechenden Ester direkt zu erhalten, wurde zur Acylierung von **17** Bernsteinsäure-halbesterschlorid verwendet. Die relativen Ausbeuten an Mono- bzw. Bis-ketoester **18** bzw. **21**, die durch Destillation glatt trennbar sind, konnten durch Verwendung von 1 bzw. 3 Mol Esterchlorid entweder zugunsten von **18** (72 : 14%) oder **21** (73%) beeinflusst werden.



	R^1	R^2
17	H	H
18	$\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$	H
19	$(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$	H
20	$(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	H
21	$\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$	$\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$
22	$(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$	$(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$
23	$(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	$(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$

Katalytische Reduktion (hier und in allen anderen Fällen mit Pd/C in Dioxan/2-Propanol – in Dioxan erhält man nur die entsprechenden Alkohole) führte zu den Butansäureestern **19** bzw. **22**. Nach Hydrolyse zu den Carbonsäuren **20** bzw. **23** wurden diese mit *PPS* cyclisiert, wobei man in ca. 90% Ausbeute ein Gemisch der möglichen isomeren Ketone erhielt: **24** und **25** einerseits sowie **33**, **34** und **35** andererseits konnten durch Mitteldruckchromatographie (MPLC, an Kieselgel in Essigester-Petrol-ether) quantitativ getrennt werden. Dabei überwogen jeweils die „linearen“ Ketone (**24** bzw. **33** mit 89 bzw. 82% im Gemisch). Die Anteile der Isomeren betrugen 11% für **25** bzw. 17 und 1% für **34** und **35**. Die Strukturzuordnung erfolgte in allen Fällen durch ^1H -NMR-Spektroskopie (siehe unten und Tab. 1 und 2). Bei größeren Ansätzen lassen sich **24** und **33** gut durch Kristallisation aus Methanol isolieren. Hydrierung dieser Ketone lieferte in fast quant. Ausbeuten die mono- bzw. bis-anellierten Kohlenwasserstoffe **26** bzw. **32**. Letzterer war auch nach Acylierung des Ketons **24** zum Ketoester **27**, Hydrierung zu **28**, Verseifung zu **29** und Cyclisierung über das Säurechlorid mit TiCl_4^* zu den isomeren Ketonen **30** und **31** möglich. Sie wurden durch MPLC getrennt: Auch hier

* Aus **29** und *PPS* erhielt man nicht die gewünschten Ketone, sondern ein cyclisches Produkt, das zwei Doppelbindungen enthält (Molmasse 324, für **32**: 328). Es wurde noch nicht näher identifiziert.



überwiegt das „lineare“ Produkt **30** (mit 88:12), dessen Hydrierung schließlich wieder **32** lieferte.

Als Substituenten in Position 4 bzw. 4' wurden vor allem solche gewählt (vgl. auch die entsprechenden Reaktionen beim Indan), für welche früher bei den 5,5'-disubstituierten 2,2'-Spirobiindanen Ligandenparameter λ bestimmt worden waren²; damit sollte dann ein Vergleich der Näherungsansätze für 5- und 4-substituierte Spirobiindane ermöglicht werden.

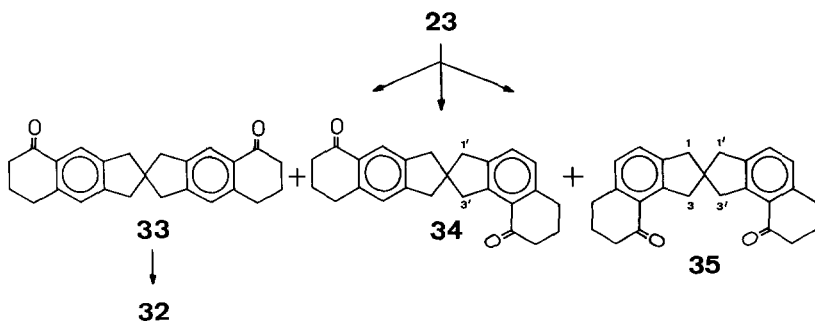


Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Indanderivaten (250 MHz, δ -Werte ppm in CDCl_3)

Nr.	H-1	H-2	H-3	H-4 ^a	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	R
1	2,92 (t)	2,12 (mc)	2,92 (t)	7,21	2,93 (mc)	2,09 (t)	7,21	—	—	
7	2,93 (mc)	2,11 (mc)	2,93 (mc)	7,10 (s)	2,67 (d)	2,08 (t)	2,63 (t)	7,40 (d)	7,91 (s)	
8	2,88 (mc)	2,18 (t)	3,35 (t)	—	2,74 (s) ^b	—	2,88 (mc)	2,74 (s) ^b	7,10 (d)	
9	2,83 (t)	2,03 (q)	2,83 (t)	6,95 (s)	2,66 (s) ^b	—	1,77 (mc)	2,76 (s) ^b	6,95 (s)	
10	2,84 (t)	2,05 (q)	2,81 (t)	—	2,95 (s) ^b	—	1,78 (mc)	2,78 (s) ^b	7,09 (s)	2,38 (s)
13	2,86 (t)	2,05 (q)	3,10 (t)	—	3,11 (s) ^b	—	1,80 (mc)	2,73 (s) ^b	7,16 (s)	
15	2,86 (t)	2,07 (q)	3,20 (t)	—	—	—	—	—	—	10,54 (s)

^a Für H-4 bis H-9 siehe die Bezifferung bei den Formeln **1** bis **9**.^b Verbreitertes „Singulett“.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von mono- und bisanellierter

Nr.	H-1 ^a	H-1'	H-3	H-3'	H-5	H-5'	H-6	H-6'	H-7	H-7'
17		2,99		2,99		7,16 (s)		7,16 (s)		7,16 (s)
21		3,04		3,04				7,89 (d)		7,30 (d)
24	2,97	2,96	2,97	2,96	2,93 (t)	7,18 (mc)	2,11 (q)	7,18 (mc)	2,64 (t)	7,18 (mc)
25	2,91	2,97	3,45	2,99	2,64 (t)	7,17 (mc)	2,11 (q)	7,17 (mc)	2,97 (t)	7,17 (mc)
26	2,91	2,97	2,91	2,97	2,75 (s) ^b	7,18 (mc)	1,79 (mc)	7,18 (mc)	1,79 (mc)	7,18 (mc)
30	2,86	2,95	2,86	2,95	2,72 (s) ^b	2,92 (t)	1,78 (s)	2,11 (mc)	1,78 (s)	2,62 (t)
31	2,86	2,90	2,86	3,42	2,73 (s)	2,62 (t)	1,77 (s)	2,10 (mc)	1,77 (s)	2,94 (t)
32		2,90		2,90		2,74 (s)		1,79 (mc)		1,79 (mc)
33		2,97		2,97		2,95 (t)		2,13 (q)		2,64 (t)
34	2,95	2,88	2,95	3,40	2,92 (t)	2,62 (t)		2,10 (mc)	2,62 (t)	2,92 (t)
35		2,92		3,38		2,61 (t)		2,10 (q)		2,95 (t)
38		2,87	2,89	2,87	2,66 (s)	2,74 (mc)		1,77 (mc)		1,77 (mc)
42	2,90	2,89	2,98	2,89	2,83 (s)	2,73 (s)		1,78 (mc)		1,78 (mc)
43		2,87		2,89		2,67 (s)		1,78 (mc)		1,78 (mc)
44		2,91		3,27		3,17 (mc)		1,81 (mc)		1,81 (mc)
45		2,88	2,91	3,28	2,68 (s)	3,17 (mc)		1,79 (mc)		1,79 (mc)
52	2,87	2,91	2,99	2,91	2,82 (s)	2,61 (mc)		1,76 (mc)		1,76 (mc)

^a H-1 bis H-3' jeweils Singulett.^b Bei H-5 bis H-8' jeweils verbreitertes „Singulett“.

Die Monoacetylierung von **32** ging zweckmäßig vom Monoketon **30** aus, weil bei der direkten Substitution von **32** (mit 1,2 Mol Acetylchlorid/ AlCl_3) ein Gemisch der Mono- und Bis-acetyl-derivate **38** und **43** (mit Ausbeuten von 75 und 13%) entstand, die jedoch durch MPLC getrennt werden konnten. Das Acetyl-keton **37** (Ausb. 86%) ließ sich quantitativ zu **38** hydrieren, wobei die Acetylgruppe nicht angegriffen wird. Monoformylierung von **30** mit Dichlormethylether/ TiCl_4 führte zum Aldehyd **36**.

Das Diacetyl-derivat **43** wurde aus **32** in 90% Ausbeute mit einem 6-molaren Überschuß von Acetylierungsreagenz erhalten. Formylierung (s. oben) führte zum Bis-aldehyd **44** (90%), der bei Kristallisation aus Methanol laut NMR 60% des Bis-hemiacetals enthält. Formylierung von **38** ergab den Acetyl-aldehyd **45**.

Für die Oxidation des Acetyl-derivates **38** dienten die Erfahrungen beim Indanderivat **10**: NaOBr führte nur bis zum Dibromketon **39**, während SeO_2 in Kombination mit H_2O_2 die gewünschte Carbonsäure **41** bzw. ihren Ester **42** lieferte. Man konnte dabei das Hemiacetal **40** isolieren oder direkt nacheinander mit SeO_2 und H_2O_2 oxidieren, wobei man die Säure **41** in 55 bzw. 82% Gesamtausbeute erhielt. Der aus **41** mit CH_2N_2 glatt zugängliche Methylester **42** konnte besser direkt aus **38** (nach

2,2'-Spirobiindanen (250 MHz, δ -Werte in ppm, in $CDCl_3$)

H-8	H-8'	H-4	H-4'	H-9	H-9'	$R^1(R^2)$
—	—	7,16 (s)	—	—	—	3,71 (s); 3,31 (t); 2,78 (t)
—	—	7,88 (s)	—	—	—	
—	—	7,08 (s)	7,18 (mc)	7,87 (s)	—	
7,28 (d)	—	—	7,17 (mc)	7,08 (d)	—	2,41 (s)
2,75 (mc)	—	6,91 (s)	7,18 (mc)	6,91 (s)	—	
2,72 (s)	^c	6,87 (s)	7,06 (s)	6,87 (s)	7,86 (s)	
2,73 (s)	7,25 (d)	6,87 (s)	^d	6,87 (s)	7,05 (d)	3,82 (s)
2,74 (s)	—	6,90 (s)	—	6,90 (s)	—	
—	—	7,08 (s)	—	7,86 (s)	—	
—	7,27 (d)	7,07	^d	7,84 (s)	7,08 (d)	2,43 (s)
7,27 (d)	—	—	—	7,06 (d)	—	
2,74 (mc)	—	6,87 (s)	6,93 (s)	6,87 (s)	—	
2,73 (s)	—	6,88 (s)	6,98 (s)	6,88 (s)	—	10,50 (s)
2,76 (s)	—	—	—	6,93 (s)	—	
2,79 (mc)	—	—	—	7,13 (s)	—	
2,78 (mc)	—	—	6,94 (s)	7,12 (s)	—	2,43 (s); 10,49 (s)
2,75 (mc)	—	—	7,00 (s)	6,78 (s)	—	

^c = 0 an C-8'.

^d = 0 an C-4'.

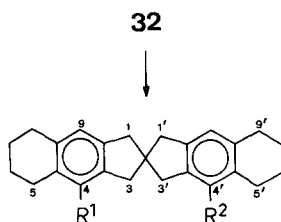
Oxidation und Veresterung des Rohgemisches) in 96% Ausbeute gewonnen werden.

Der aus **42** durch Acetylierung gut zugängliche Acetyl-ester **46** war mit konz. H_2SO_4 (und H_2O) zur Carbonsäure **47** hydrolisierbar und konnte zum Ethylderivat **50** hydriert werden. Erneute Oxidation von **46** mit SeO_2 und H_2O_2 lieferte den Bis-ester **48**, der über das Diol **49** (erhältlich mit $LiAlH_4$) wieder zum Bis-aldehyd **44** oxidiert wurde. **42** konnte auch zum Ester-aldehyd **51** formyliert und letzterer zum Methylderivat **52** reduziert werden.

¹H-NMR-Spektren

Die 250 MHz-Protonenresonanzspektren einiger ausgewählter Indan- und 2,2'-Spirobiindanderivate sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Aus den chem. Verschiebungen der CH_2 -Signale der Fünfringe (H-1 und H-1' bzw. H-3 und H-3') wurden vor allem die Strukturen der isomeren Ringketone **7** und **8**, **24** und **25**, **30** und **31** sowie **33** bis **35** abgeleitet. Während in den „linearen“ Ketonen (**7**, **24**, **30** und **33**) die entsprechenden Signale gegenüber jenen der Kohlenwasserstoffe **9**, **26** und **32** nur unwesentlich verschoben sind, bewirkt die benachbarte (annähernd koplanare) CO-Gruppe in den „gewinkelten“ Isomeren (**8**, **25**, **31**



	R^1	R^2		R^1	R^2
38	COCH_3	H	46	COOCH_3	COCH_3
39	COCHBr_2	H	47	COOH	COCH_3
40	COCH(OH)OCH_3	H	48	COOCH_3	COOCH_3
41	COOH	H	49	CH_2OH	CH_2OH
42	COOCH_3	H	50	COOCH_3	C_2H_5
43	COCH_3	COCH_3	51	COOCH_3	CHO
44	CHO	CHO	52	COOCH_3	CH_3
45	COCH_3	CHO			

und **34** sowie **35**) eine downfield-Verschiebung von H-3 bzw. H-3' um ca. 0,5 ppm (in **35** von H-3 und H-3').

Daneben konnten auch Schlüsse auf die bevorzugte Konformation von Acylgruppen in Position 4 (bzw. 4') gezogen werden: Im Einklang mit den Ergebnissen bei einigen wenigen, schon früher beschriebenen 4-acylierten 2,2'-Spirobiindanen¹ ist der Einfluß einer Formylgruppe auf die benachbarten Protonensignale (H-3 bzw. H-3' und H-5 bzw. H-5') deutlich größer als jener von Acetyl (vgl. z. B. die Spektren von **15** und **10**, Tab. 1; **43** und **44** oder besonders des Acetyl-aldehydes **45**, Tab. 2). Wie oben erwähnt, ist der Einfluß der etwa koplanaren CO-Gruppe mit einer Verschiebung von ca. 0,5 ppm von H-3 bzw. H-3' noch ausgeprägter.

Der Grund dafür liegt sicherlich in der stärkeren Verdrillung der Acetylgruppe in 4 oder 4' gegenüber der „kleineren“ Formylgruppe, die eher eine koplanare Konformation einnehmen kann. Frühere Untersuchungen mit Hilfe der ¹³C-Kernresonanzspektroskopie hatten gezeigt⁸, daß bei 5-Acetyl-2,2'-spirobiindanen eine benachbarte Methyl- oder Ethylgruppe (in Position 6) eine Verdrillung von Acetyl um etwa 30° aus der Benzolebene bewirkt.

Genauere Konformationsanalysen — auch bezüglich der anellierten Sechsring — sind geplant.

Massenspektren

Die Kohlenwasserstoffe **9**, **26** und **32** sind gegen Fragmentierung recht stabil. In den Massenspektren sind daher die Molgewichtspeaks ($m/e = 172, 274$ und 328) jeweils am intensivsten (100%). Die Fragmentierung führt bei **9** unter Abspaltung von Ethylen zum Hauptfragment $m/e = 144$ (81%); bei **26** bzw. **32** treten als Hauptfragmente Derivate des Tetrahydro-

benzo-tropyliumions auf: Das Methylderivat ($C_{12}H_{15}$, $m/e = 159$ mit 52 bzw. 99%) und das Methylenderivat ($C_{12}H_{14}$, $m/e = 158$ mit 54 bzw. 97%).

Ähnliche Fragmentierungsmuster waren bei den Substitutionsprodukten von **9**, **26** und **32** zu beobachten, wobei die Substituenten *R* (z. B. Acetyl, Formyl oder Methoxycarbonyl) in die Fragmentierung miteinbezogen werden.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir bestens für die Förderung im Rahmen des Projektes 4009, den Herren *H. Bieler*, *Dr. W. Silhan* und *Dr. A. Werner* für die Aufnahme der Massen- (*H. B.*) und NMR-Spektren (*W. S.*) bzw. für nützliche Hinweise bei der MPLC-Chromatographie (*A. W.*).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): *Kofler*-Heiztischmikroskop mit Thermometerable- sung. 1H -NMR: Varian EM-360 und Bruker WM-250 in $CDCl_3$ (mit *TMS* als innerem Standard). Massenspektren: Varian MAT-CH 7. Säulenchromatographie: Bei 2,4 bar (30 ml/min) an Kieselgel 60 (Merck) bzw. Merckliquoprep.; Korngröße 40–63 bzw. 20–40 μm . Präparative Schichtchromatographie an Al_2O_3 80, Akt. Stufe II–III; 0,063–0,20 mm (Merck). Dünnschichtchromatographie: DC-Karten Kieselgel 60 F-254 (Merck). Die in dieser Arbeit beschriebenen Indandervate **2–16** und Derivate des 2,2'-Spirobiindans (**17**, dargestellt nach Lit.^{2a}) wurden mit Hilfe der folgenden Methoden (**A–Q**) dargestellt, von denen viele schon früher beschrieben wurden^{1,2}. Die für die Synthesen wichtigen Daten und die Eigenschaften der Verbindungen sind in den Tabellen 3–6, die NMR-Daten der wichtigeren Vertreter in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Alle Verbindungen sind dünn- schichtchrom. rein – ihre Strukturen wurden durch NMR- und Massenspektren und bei den Schlüsselsubstanzen auch durch Elementaranalysen gesichert.

A (Acylierung mit Bernsteinsäureanhydrid)¹, **B** (Veresterung mit CH_3N_2)^{2a}, **C** (Reduktion mit Pd/C, 10%, in Dioxan/2-Propanol bei 5 bar, 5–10 h), **D** (alkalische Verseifung)^{2a}, **E** (Säurechlorid: mit $SOCl_2$ 3 h unter Rückfluß erhitzen, übliche Aufarbeitung), **F** (Cyclisierung mit *PPS*)¹, **G** (Cyclisierung des Säurechlorides, mit $AlCl_3$ in CS_2 bei Raumtemp. rühren), **H** (mit $SnCl_4$ in Benzol unter Rückfluß rühren), **I** (Acetylierung)^{2b}, **J** (Haloformalabbau)^{2a}, **K-1** (Oxidation mit SeO_2 : 5 mmol der Acetylverbindung mit 5,5 mmol frisch subl. SeO_2 und 0,2 ml H_2O in 10 ml Dioxan 6 h unter Rückfluß rühren, dann vom Se filtrieren, H_2O zusetzen und im Vak. eindampfen, Niederschlag in Ether aufnehmen, trocknen, abdampfen und den Rückstand kristallisieren), **K-2** (Semiacetal durch Kristallisation aus Methanol/ H_2O), **K-3** (Oxidation mit H_2O_2 : 1 mmol in 5 ml Ethanol mit 1,3 ml 30% H_2O_2 und 3 ml 10% NaOH tropfenweise versetzen und 30 min unter Rückfluß erhitzen, dann mit H_2O verdünnen und die Säure mit HCl ausfällen), **L** (Hydrolyse: Ester unter Rühren in konz. H_2SO_4 lösen und die Lösung nach 15 min in Eiswasser gießen, wobei die Carbonsäure ausfällt; absaugen, mit H_2O waschen und trocknen), **M** (Formylierung)^{2b}, **N** (Oxidation mit 30% H_2O_2 in Aceton, 12 h rühren und Abtrennung der Carbonsäure), **O** (Acylierung mit Bernsteinsäure- halbesther-chlorid)¹, **P** (Reduktion mit $LiAlH_4$)^{2a}, **Q** (Oxidation mit Pyridinium- chlorochromat in CH_2Cl_2 bei 0 °C)⁹.

Tabelle 3. *Indanderivate 2-16*

Nr.	R	aus	Darstellung Methode	Ausb. (%)	Sdp. (°C/mbar) ^a	Schmp. (°C)	Summenformel	Mol- masse ^b
2	CO(CH ₂) ₂ COOH	1	A	98	121-124 180-190/2		C ₁₃ H ₁₄ O ₃	218,3
3	CO(CH ₂) ₂ COOCH ₃	2	B	96	38		C ₁₄ H ₁₆ O ₃	232,3
4	(CH ₂) ₃ COOCH ₃	3	C	97	~120/10		C ₁₄ H ₁₈ O ₂	218,3
5	(CH ₂) ₃ COOH	4	D	93	55-56		C ₁₃ H ₁₆ O ₂	204,3
6	(CH ₂) ₃ COCl	5	E	92	100/1,0		C ₁₃ H ₁₅ ClO	222,7
7	—	6	F	81	35-36		C ₁₃ H ₁₄ O	186,3
		6	H	66				
		6	G	87				
8	—	5	F	9	<20		C ₁₃ H ₁₄ O	186,3
		6	H	24				
		6	G	6				
9	H	7	C	99	<20		C ₁₃ H ₁₆	172,3
10	COCH ₃	9	I	96	20		C ₁₅ H ₁₈ O	214,3
					~100/1,0			
11	COCHBr ₂	10	J	37	Öl		C ₁₅ H ₁₆ Br ₂ O	372,1
12	COCH(OH)OCH ₃	10	K-1/2	50	65-68		C ₁₆ H ₂₀ O ₃	260,3
13	COOH	10	K-1/3	73	181-183		C ₁₄ H ₁₆ O ₂	216,3
		12	K-3	93				
		14	L	97				
14	COOCH ₃	13	B	95	~100/1,0		C ₁₅ H ₁₈ O ₂	230,3
15	CHO	9	M	90	~125/1,0		C ₁₄ H ₁₆ O	200,3
16	COCH ₂ COCH ₃	15	N	72	~140/1,0		C ₁₇ H ₂₀ O ₂	256,4

^a Kugelrohrdestillation, Luftbadtemperatur.^b Elementaranalysen und/oder Massenspektren einzelner Schlüsselsubstanzen ergaben die erwarteten Ergebnisse.

Tabelle 4. 5,5'-substituierte 2,2'-Spirobiindane 18–23

Nr.	R ¹	R ²	Darstellung aus Methode	Ausb. (%)	Schmp. (°C) Sdp. (°C/mbar) ^a	Summen- formel	Mol- masse ^b
18	CO(CH ₂) ₂ COOCH ₃	H	17 O	60	91–93 ~180/1,0	C ₂₂ H ₂₂ O ₃	334,4
19	(CH ₂) ₃ COOCH ₃	H	18 C	97	30–32 ~180/1,0	C ₂₂ H ₂₄ O ₂	320,4
20	(CH ₂) ₃ COOH	H	19 D	95	75–77	C ₂₁ H ₂₂ O ₂	306,4
21	CO(CH ₂) ₂ COOCH ₃	CO(CH ₂) ₂ COOCH ₃	17 O	73	119–121	C ₂₇ H ₂₈ O ₆	448,5
22	(CH ₂) ₃ COOCH ₃	(CH ₂) ₃ COOCH ₃	21 C	94	~260/1,0 <20	C ₂₇ H ₃₂ O ₄	420,6
23	(CH ₂) ₃ COOH	(CH ₂) ₃ COOH	22 D	91	~200/1,0 136–137	C ₂₅ H ₂₈ O ₄	392,5

^a Kugelrohrdestillation, Luftbadtemp.^b Vgl. Fußnote^b bei Tabelle 3.

Tabelle 5. Monoanellierte 2,2'-Spirobiindane 24–29

Nr.	R	Darstellung aus Methode	Ausb. (%)	Schmp. (°C) Sdp. (°C/mbar) ^a	Summen- formel	Mol- masse ^b
24	—	20 F	80	101–103 ~190/1,0	C ₂₁ H ₂₀ O	288,4
25	—	20 F	10	114–115 ~190/1,0	C ₂₁ H ₂₀ O	288,4
26	H	24 C	98	101–103	C ₂₁ H ₂₂	274,4
27	CO(CH ₂) ₂ COOCH ₃	24 O	80	119–122 ~260/1,0	C ₂₆ H ₂₆ O ₄	402,5
28	(CH ₂) ₃ COOCH ₃	27 C	99	88–90 ~210/1,0	C ₂₆ H ₃₀ O ₂	374,5
29	(CH ₂) ₃ COOH	28 D	92	133–136	C ₂₅ H ₂₈ O ₂	360,5

^a Kugelrohrdestillation, Luftbadtemperatur.^b Vgl. Fußnote^b bei Tabelle 3.

Tabelle 6. Bisanellierte 2,2'-Spirobiindane [2,2'-Spirobi(5,6,7,8-tetrahydrobenzo-indane)] 30–52

Nr.	R	R ¹	R ²	aus	Darstellung Methode	Ausb. (%)	Schmp. (°C) Sdp. bei 1,0 mbar ^a	Summen- formel	Mol- masse ^b
30	—	—	—	29	E/H	69	175–177 ~ 190	C ₂₃ H ₂₆ O	342,5
31	—	—	—	29	E/H	9	146–148 ~ 190	C ₂₃ H ₂₆ O	342,5
32	—	—	—	30	C	98	190–192	C ₂₃ H ₂₈	328,5
33	—	—	—	33	C	95	163–167 ~ 220	C ₂₃ H ₂₄ O ₂	356,5
34	—	—	—	23	F	75	153–157 ~ 220	C ₂₃ H ₂₄ O ₂	356,5
35	—	—	—	23	F	16	150–152 ~ 220	C ₂₃ H ₂₄ O ₂	356,5
36	CHO	—	—	30	M	57	~ 220	C ₂₃ H ₂₄ O ₂	356,5
37	COCH ₃	—	—	30	I	86	82–84 130–133 ~ 250	C ₂₆ H ₂₆ O ₂ C ₂₇ H ₂₈ O ₂	370,5 384,5
38	—	COCH ₃	H	37	C	95	127–130 ~ 200	C ₂₇ H ₃₀ O	370,5
				32	I	75			

39	—	COCHBr ₂	H	38	J	72	174—175	C ₂₇ H ₂₈ Br ₂ O	528,3
40	—	COCH(OH)OCH ₃	H	38	K-1/2	59	114—118	C ₂₈ H ₃₂ O ₂	400,5
41	—	COOH	H	38	K-1/3	82	235—241 (Z.)	C ₂₆ H ₂₈ O ₂	372,5
42	—	COOCH ₃	H	40	K-3	94			
43	—	COCH ₃	COCH ₃	38	K-1/3; B	96	125—127	C ₂₇ H ₃₀ O ₂	386,5
44	—	CHO	CHO	41	B	98	~ 220		
45	—	COCH ₃	CHO	32	I	89	160—164	C ₂₉ H ₃₂ O ₂	412,6
46	—	COOCH ₃	CHO	32	M	90	210—215	C ₂₇ H ₂₈ O ₂	384,5
47	—	COOH	CHO	49	Q	70	~ 240		
48	—	COOCH ₃	CHO	38	M	76	72—77	C ₂₈ H ₃₀ O ₂	398,6
49	—	COOCH ₃	COCH ₃	42	I	94	~ 260	C ₂₉ H ₃₂ O ₃	428,6
50	—	COOH	COCH ₃	46	L	86	134—140	C ₂₈ H ₃₀ O ₃	414,6
51	—	COOCH ₃	COOCH ₃	46	K-1/3; B	85	199—204 (Z.)	C ₂₉ H ₃₂ O ₄	444,6
52	—	CH ₂ OH	CH ₂ OH	48	P	91	142—145	C ₂₇ H ₃₂ O ₂	388,6
53	—	COOCH ₃	C ₂ H ₅	46	C	73	~ 230	C ₂₉ H ₃₄ O ₂	414,6
54	—	COOCH ₃	CHO	42	M	77	108—112	C ₂₈ H ₃₀ O ₃	414,5
55	—	COOCH ₃	CH ₃	51	C	97	126—130	C ₂₈ H ₃₂ O ₂	400,6
56	—						125—129		

^a Kugelrohrdestillation, Luftbadtemperatur.^b Vgl. Fußnote^b bei Tabelle 3.

Literatur

- ¹ 11. Mitt.: Neudeck H., Schlögl K., Monatsh. Chem. **112**, 801 (1981).
- ² a) Neudeck H., Schlögl K., Chem. Ber. **110**, 2624 (1977); b) Neudeck H., Schlögl K., Monatsh. Chem. **110**, 541 (1979); c) Neudeck H., Richter B., Schlögl K., Monatsh. Chem. **110**, 931 (1979); d) Neudeck H., Schlögl K., Angew. Chem. **92**, 318 (1980); Int. Ed. Engl. **19**, 308 (1980).
- ³ Meyer A., Neudeck K., Schlögl K., Chem. Ber. **110**, 1403 (1977).
- ⁴ Langer E., Lehner H., Neudeck H., Schlögl K., Monatsh. Chem. **109**, 987 (1978).
- ⁵ Langer E., Lehner H., Derflinger G., J. Chem. Soc. Perkin Trans. II **1984**, 201.
- ⁶ Ruch E., Schönhofer A., Theor. Chim. Acta **19**, 225 (1970); vgl. auch Lit. ^{1,2,4,5} und darin zitierte Arbeiten.
- ⁷ Gupta-Sen S. C., J. Ind. Chem. Soc. **16**, 89 (1939).
- ⁸ Haslinger E., Neudeck H., Robien W., Monatsh. Chem. **112**, 405 (1981).
- ⁹ Corey E. J., Suggs W., Tetrahedron Lett. **1975**, 2647.