

Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XLI¹⁾

Über das Epoxid des 1-*tert*-Butylbenzocyclobutadien-Dimeren

Oana Constantinescu-Simon, Ilie G. Dinulescu, Filip Chiraleu und
Margarete Avram*

Centrul de Chimie Organică, Splaiul Independenței 202 B,
7000 Bukarest 15, Rumänien

Eingegangen am 24. Juli 1975

Die Umsetzung des Dimeren **1** mit Perbenzoesäure liefert das *endo*-Epoxid **2**, dessen Ringöffnung von einer Umlagerung der 5-*tert*-Butylgruppe begleitet ist und zum Alkohol **5** führt. Der epimere Alkohol **8** erleidet im sauren Medium eine Gerüst- sowie auch eine Retroneopentyl-Umlagerung.

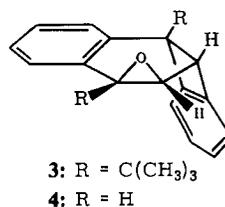
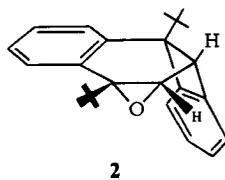
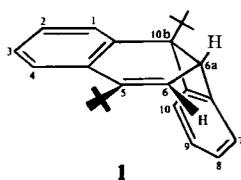
Investigations in the Cyclobutane Series, XLI¹⁾

On the Epoxide of the 1-*tert*-Butylbenzocyclobutadiene Dimer

Reaction of the dimer **1** with perbenzoic acid afforded the *endo*-epoxide **2**, which by ring opening and rearrangement of the 5-*tert*-butyl group yields the alcohol **5**. Its epimer, **8**, in acidic media undergoes skeleton and retroneopentyl rearrangements.

Im Laufe unserer Arbeiten über die Reaktionen des 1-*tert*-Butylbenzocyclobutadien-Dimeren **1**²⁾ wurde das Verhalten der C-5/C-6-Doppelbindung in Gegenwart von Elektrophilen untersucht. In der vorliegenden Mitteilung werden die Ergebnisse der Oxidation von **1** mit Perbenzoesäure und Chromsäure sowie auch die der säurekatalysierten Umlagerung der dabei erhaltenen Produkte mitgeteilt.

Bei der Umsetzung von **1** mit Perbenzoesäure in Chloroformlösung wurde eine Epoxyverbindung erhalten, deren NMR-Spektrum die Signale zweier *tert*-Butylgruppen (bei $\delta = 1.07$ und 1.30 ppm) und die zweier gekoppelter Protonen ($\delta = 4.1$ und 4.3 ppm, $J_{AB} = 7.0$ Hz) enthält. Die beiden letztgenannten Signale entsprechen den Protonen 6- und 6a-H. Der große Wert der Kopplungskonstanten läßt auf eine *endo*-Orientierung



¹⁾ XL. Mitteil.: O. Constantinescu-Simon, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu, D. Constantinescu und M. Avram, Chem. Ber. **109**, 1294 (1976), vorstehend.

²⁾ D. Constantinescu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu und M. Avram, Tetrahedron Lett. **1969**, 5215; E. Müller, H. Fettel und M. Sauerbier, Synthesis **1970**, 82.

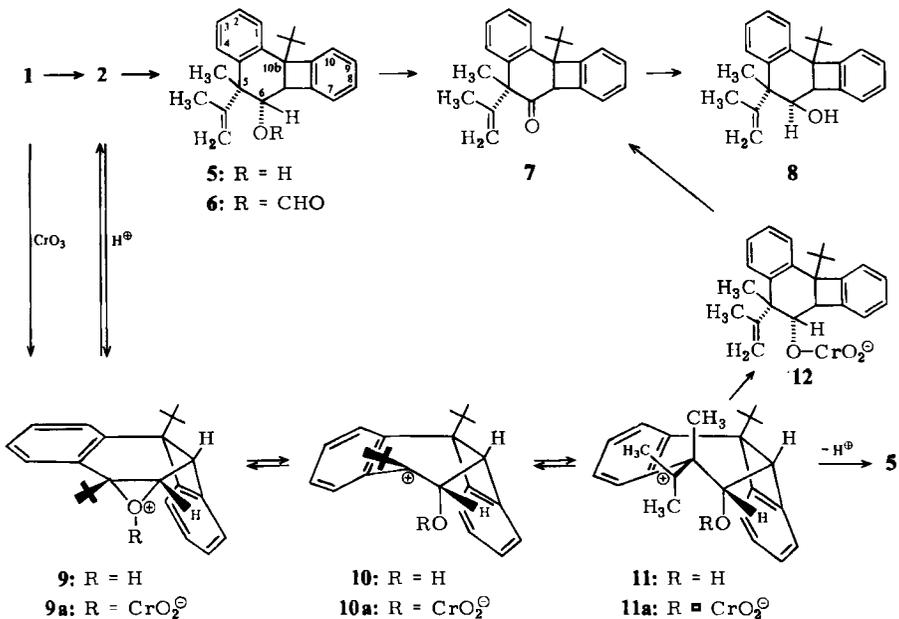
des Epoxidrings schließen, da in diesem Fall der Torsionswinkel 6-CH/6a-CH 25° beträgt. Einer *exo*-Konfiguration **3** entspräche ein Torsionswinkel von 75° und demnach einer Kopplungskonstanten von 1–2 Hz. Folglich wurde dem erhaltenen Epoxid die Struktur **2** zugeordnet.

Der *endo*-Angriff der Perbenzoesäure an **1** kann auf die Anwesenheit der raumerfüllenden 10b-*tert*-Butylgruppe zurückgeführt werden, denn das unsubstituierte Dimere liefert unter denselben Reaktionsbedingungen das Epoxid **4** mit *exo*-Konfiguration ($J_{6,6a} = 1.0 \text{ Hz}$)³⁾.

Da bei der Bildung des Epoxids **2** kein offenes Ion am Kohlenstoffatom **5** auftritt, findet auch keine Umlagerung der 5-*tert*-Butylgruppe statt (wie es bei der Bromanlagerung an **1** der Fall ist¹⁾).

Die Behandlung von **2** mit leicht angesäuertem Wasser bedingt die Öffnung des Epoxidrings unter Umlagerung der 5-*tert*-Butylgruppe und führt zum Alkohol **5**; mit wässriger Ameisensäure bildet sich das Formiat **6**, dessen Reduktion mit Lithiumalanat ebenfalls **5** liefert. Durch Oxidation von **5** mittels CrO_3 entsteht das Keton **7**, welches bei der Reduktion mit LiAlH_4 nicht **5** zurückliefert, sondern den isomeren Alkohol **8** ergibt.

Die Umsetzung des Dimeren **1** mit CrO_3 führt ebenfalls zum Keton **7** und verläuft also auch mit Umlagerung der 5-*tert*-Butylgruppe. (Die Umlagerung der *tert*-Butylgruppe wurde auch im Falle der Oxidation von α -*tert*-Butylstyrol mittels $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ beobachtet⁴⁾.)



³⁾ N. Stefan, I. G. Dinulescu und M. Avram, unveröffentlicht.

⁴⁾ G. E. M. Moussa und N. F. Eweiss, J. Appl. Chem. **20**, 28 (1970).

Die Struktur und die Stereochemie der Alkohole **5** und **8** sowie auch die des Ketons **7** folgen aus den Spektren (siehe Tabelle) und aus ihrem chemischen Verhalten.

Tab. NMR- und IR-Daten (CCl₄) von **5**–**8**

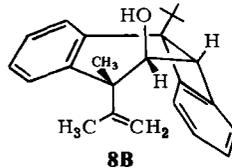
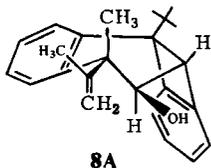
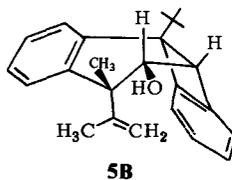
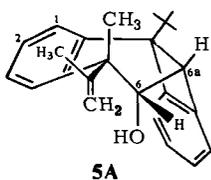
	t-Bu	5-CH ₃	NMR (δ , ppm; J , Hz)				OH	IR (cm ⁻¹)
			CH ₃	=CH ₂	6-H	6a-H		
5 ^{*)}	0.95	1.40	1.75	5.02	4.25 $J = 6.0$	4.53	1.40	ν OH 3590
6 ^{**)}	0.96	1.43	1.81	5.05 5.12	6.33 $J = 6.0$	4.37	–	ν OCHO 1730
7 ^{*)}	1.02	1.54	1.73	4.76 4.91	–	4.43	–	ν CO 1700
8 ^{**)}	0.94	1.52	1.75	4.95 5.53	3.5 $J = 10.0$	4.02	2.23	ν OH 3642

^{*)} In CCl₄.

^{**)} In CDCl₃.

Die Tatsache, daß die beiden Alkohole **5** und **8** bei der Oxidation dasselbe Keton liefern, sowie auch die Ähnlichkeit ihrer NMR-Spektren (die 5-CH₃-Gruppe gibt Signale bei $\delta = 1.40$ bzw. 1.52 ppm und muß demnach eine *exo*-Orientierung haben¹⁾, d. h. *trans* zum Benzocyclobutenring stehen) beweisen, daß die Konfiguration am Kohlenstoffatom 5 dieser Alkohole identisch ist.

Von den vier möglichen Konstitutionen mit einer *exo*-orientierten Methylgruppe scheidet die Strukturen **5B** und **8B** aus sterischen Gründen aus. Dem Alkohol **5** schreiben wir die *Z*-Konfiguration **5A** und dem Alkohol **8** die *E*-Konfiguration **8A** zu.



Die experimentell gefundene Kopplungskonstante zwischen den Protonen 6- und 6a-H im Alkohol **5** beträgt 6.0 Hz und ist im Einklang mit dem an Dreiding-Modellen beobachteten Torsionswinkel 6-CH/6a-CH von 25° (dem theoretisch $J_{6,6a} = 6.0 - 7.0$ Hz entspricht). Im Alkohol **8A** beträgt die Kopplungskonstante $J_{6,6a} = 10.0$ Hz. Für einen

Torsionswinkel von 145° sollte die Kopplungskonstante kleiner sein ($8-9 \text{ Hz}^5$). Ähnliche Abweichungen wurden auch bei anderen Derivaten dieser Reihe¹⁾ festgestellt. Auch die Literatur enthält Angaben über die Variation der Kopplungskonstante bei ϵ, α -Protonen in Cyclohexanderivaten⁶⁾.

Die NMR-Spektren der Alkohole **5** und **8** weisen interessante Eigenheiten auf, was die Art der Signale der beiden vinyllischen Protonen aus der Isopropenylgruppe anbetrifft.

Die freie Rotation der Isopropenylgruppe scheint durch das α -ständige Proton des benachbarten Benzolrings gehindert zu sein, so daß beide Alkohole in einer Konformation, in der die Vinylgruppe eine quasi-*endo*-axiale-Orientierung hat, eingefroren sind. Tatsächlich sind die beiden in Frage kommenden Protonen im Alkohol **5** durch die Nachbarschaft der OH-Gruppe magnetisch zufällig äquivalent ($\delta = 5.02 \text{ ppm}$), während sie bei **8** als zwei Singulets erscheinen ($\delta = 4.95$ und 5.53 ppm).

Zur Stütze der zugeordneten Konfigurationen tragen auch die IR-Spektren bei. Während bei **5** die νOH -Frequenz bei 3590 cm^{-1} (entsprechend einem intramolekular assoziierten Alkohol) auftritt, zeigt das von **8** keine intramolekulare Assoziierung an ($\nu\text{OH } 3642 \text{ cm}^{-1}$).

Es ist anzunehmen, daß die Bildung des Alkohols **5** durch Öffnung des Oxiranrings und die des Ketons **7** durch Oxidation des Dimeren **1** über eine ähnliche ionische Zwischenstufe verlaufen, denn in beiden Fällen findet dieselbe Umlagerung der *5-tert*-Butylgruppe statt (siehe Reaktionsschema).

Die Wanderung der Methylgruppe erfolgt in einem Ion des Typs **10**, das entweder aus dem Epoxid **2** in saurem Medium oder aus dem Dimeren **1** in Gegenwart von CrO_3 (**10a**) entstehen kann. Die Verschiebung des Gleichgewichts $10 \rightleftharpoons 11$ nach rechts ist dadurch begünstigt, daß **11** sich entweder zum Alkohol **5** oder zum Keton **7** (über **12**) stabilisiert⁷⁾ (siehe auch S. 1306).

Für das Entstehen des Alkohols **5** wurde angenommen, daß die Umlagerung der *tert*-Butylgruppe synchron mit der Epoxidringöffnung verläuft. Die Methylwanderung findet auf der entgegengesetzten Seite des Oxiranrings statt, wie im Formelschema angegeben. Die Bildung des epimeren Alkohols **8** (mit *exo*-äquatorialem 6-OH und *endo*-axialem 6-H) bei der Reduktion des Ketons **7** schließt den *endo*-Angriff eines Hydrid-Ions ein.

Die Alkohole **5** und **8** mit zum Cyclobutanring α -ständigen ionisierenden Gruppen sollten in entsprechenden Reaktionen eine Neigung zur Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts mit Erweiterung des Cyclobutanrings zeigen.

Umlagerung des Alkohols **8** in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure

In der Absicht, das Bromid **13** darzustellen, wurde der Alkohol **8** mit PBr_3 oder mit HBr (in Methylenchloridlösung oder Essigsäure) behandelt. Überraschenderweise ließ sich eine Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BrO}$ isolieren, deren NMR-Spektrum die Anwesenheit zweier *tert*-Butylgruppen zeigte. Außerdem tritt im IR-Spektrum eine OH-Frequenz bei 3555 cm^{-1} auf.

⁵⁾ R. M. Silverstein und G. C. Bassler, Spectrometric Identification of Organic Compounds, II. Aufl., S. 132, John Wiley, N. Y. 1968.

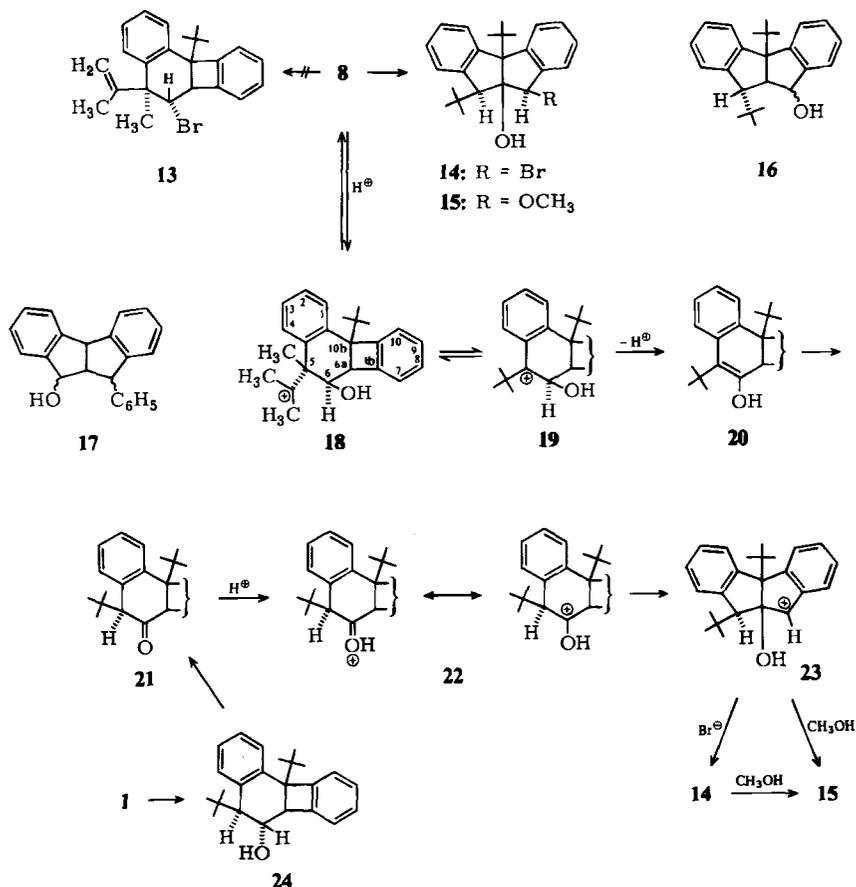
⁶⁾ A. C. Huitric, J. B. Carr, W. F. Trager und B. J. Nist, Tetrahedron **19**, 2145 (1963).

⁷⁾ C. D. Nenitzescu, Bull. Soc. Chim. France **1968**, 1349.

Beim Umkristallisieren dieser Verbindung aus Methanol wird das Brom durch eine Methoxygruppe ersetzt, was auf eine benzyliche Lage des Broms hindeutet. Gegenüber $\text{CrO}_3 \cdot \text{Py}$ zeigt die Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BrO}$ keine Reaktivität. Deshalb kann angenommen werden, daß sie eine tertiäre OH-Gruppe enthält.

Das chemische Verhalten und die Spektren sprechen dafür, daß es sich bei dieser Verbindung um ein umgelagertes Produkt handelt, das die Struktur eines Indenoindens **14** besitzt. Demzufolge kommt der Methoxyverbindung die Struktur **15** zu.

Beweise für die vorgeschlagenen Strukturen bringt auch das UV-Spektrum von **15** in Äthanol: λ_{max} (lg ϵ): 267 nm (3.187), 274 (3.101), das in guter Übereinstimmung mit den Spektren der Verbindungen **16**⁸⁾ und **17**⁹⁾ steht.



Das Entstehen der Verbindungen **14** und **15** aus **8** kann wie folgt erklärt werden. Die Protonierung der exocyclischen Doppelbindung im Alkohol **8** führt zum Ion **18**, das sich mit dem benzylichen Ion **19** im Gleichgewicht befindet. Dieses geht durch Protonabgabe

⁸⁾ O. Constantinescu-Simon, I. G. Dinulescu, D. Constantinescu, P. Filip, F. Chiraleu und M. Avram, Chem. Ber. **109**, 1287 (1976).

⁹⁾ W. Baker, J. F. W. McOmie, S. D. Parfitt und D. A. M. Watkins, J. Chem. Soc. **1957**, 4026.

in das Enol **20** bzw. das tautomere Keton **21** über. Die Stabilisierung der Ionen von Typ **19** durch Proton-Eliminierung erwies sich in diesem System als ein begünstigter Prozeß¹⁾.

Das Keton **21**, die wichtigste Zwischenstufe dieser Reaktion, wird in Gegenwart von HBr protoniert. Im entstandenen Ion **22** findet die Gerüstumlagerung mit der Beteiligung der C-6a/C-10b-Bindung statt. Das Ion **23** stabilisiert sich durch Reaktion mit den vorhandenen nucleophilen Spezies; mit Bromid-Ionen führt es zum Alkohol-bromid **14** und mit Methanol zur Methoxyverbindung **15**.

Gerüstumlagerungen von Dibenzobicyclo[4.2.0]octadien-Systemen in Dibenzobicyclo[3.3.0]octadien-Systeme wurden auch in anderen Fällen beobachtet. Betont sei, daß in dieser Reaktion auch eine Umlagerung retroneopentylischer¹⁾ Art stattfindet.

Gemäß dem vorgeschlagenen Mechanismus tritt in der Umlagerung **8** → **14** bzw. **15** als einzige stabile Zwischenstufe das Keton **21** auf. Dieses wurde durch Hydroborierung des Dimeren **1** und nachfolgende Oxidation des Alkohols **24** mit CrO₃ · Py synthetisiert.

Die Umsetzung des Ketons **21** mit HBr in Methylenchlorid führte wie bei **8** zu **14**, was ein schwerwiegendes Argument zur Stütze des vorgeschlagenen Mechanismus darstellt.

Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurde von Fräulein E. Sliam und Frau V. Daniel ausgeführt. — IR-Spektren: UR-20 Zeiss-Jena. — NMR-Spektren: Varian A-60 A (TMS innerer Standard). — UV-Spektren: VSU-Zeiss-Jena.

5,10b-Di-tert-butyl-5,6-endo-epoxy-5,6,6a,10b-tetrahydrobenzo[a]biphenylen (**2**): 1.0g (3.1 mmol) **1** wurde mit 0.83 g (6.6 mmol) Perbenzoesäure (d. h. 15 ml Chloroform-Lösung mit 0.0635 g C₆H₅CO₃H/ml) 48 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Die organische Phase wurde dann mit 10proz. Natronlauge und mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Ausb. 0.95 g (90%), Schmp. 145°C (aus Petroläther).

NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.07 (s, 9H, 10b-tBu), 1.30 (s, 9H, 5-tBu), 4.10 und 4.30 (AB-System, 2H, 6-, 6a-H, J_{AB} = 7.0 Hz), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.). — IR (CS₂, CCl₄; cm⁻¹): νC–O (aus Epoxid) 760, 950.

C₂₄H₂₈O (332.5) Ber. C 86.70 H 8.49 Gef. C 86.58 H 8.62

10b-tert-Butyl-6-endo-formyloxy-5-endo-isopropenyl-5-exo-methyl-5,6,6a,10b-tetrahydrobenzo[a]biphenylen (**6**): 0.10 g (3 mmol) **2** in 3 ml Äther und 5 ml Ameisensäure wurden 8 h auf 50°C erhitzt. Nach Eindampfen bis zur Trockne wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Ausb. 90 mg (84%), Schmp. 160°C (aus Methanol).

NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0.96 (s, 9H, tBu), 1.43 (s, 3H, 5-CH₃), 1.81 (breites s, 3H, CH₃), 4.37 (d, 1H, 6a-H, J_{6,6a} = 6.0 Hz), 5.05 und 5.12 (breite s, 2H, =CH₂), 6.33 (d, 1H, 6-H), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.). — IR (CCl₄, cm⁻¹): νCO 1730.

C₂₅H₂₈O₂ (360.5) Ber. C 83.30 H 7.83 Gef. C 83.15 H 7.85

10b-tert-Butyl-5-endo-isopropenyl-5-exo-methyl-5,6,6a,10b-tetrahydrobenzo[a]biphenylen-6-endo-ol (**5**): 0.05 g (0.138 mmol) **6** in 10 ml absol. Äther wurden mit 0.05 g (1.3 mmol) LiAlH₄ in 10 ml absol. Äther behandelt. Nach 4stdg. Sieden und üblicher Aufarbeitung wurde der ölige Rückstand an Al₂O₃ mit Äther chromatographiert. Ausb. 0.04 g (87%) farbloses Öl.

NMR (CCl₄, δ, ppm): 0.95 (s, 9H, tBu), 1.40 (s, 4H, 5-CH₃, OH), 1.75 (breites s, 3H, CH₃), 4.25 (d, 1H, 6-H, $J_{6,6a} = 6.0$ Hz), 4.53 (d, 1H, 6a-H), 5.02 (breites s, 2H, =CH₂), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.). – IR (CCl₄, cm⁻¹): νOH 3590.

C₂₄H₂₈O (332.5) Ber. C 86.70 H 8.49 Gef. C 86.92 H 8.39

Dasselbe **5** wurde aus **2** bei der Behandlung mit leicht angesäuertem Wasser erhalten.

10b-tert-Butyl-5-endo-isopropenyl-5-exo-methyl-5,6,6a,10b-tetrahydrobenzo[a]biphenylen-6-on (**7**)

a) 0.15 g (0.5 mmol) **5** in 2.5 ml Pyridin wurden mit 0.15 g (1.5 mmol) CrO₃ in 3 ml Pyridin 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von Wasser und Ausziehen mit Äther wurde die Ätherlösung mit 2proz. Salzsäure und mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand ergab nach Chromatographie an Al₂O₃ (Laufmittel Äther) 0.12 g (80%) Produkt, Schmp. 146.5°C (aus Methanol).

NMR (CCl₄, δ, ppm): 1.02 (s, 9H, tBu), 1.54 (s, 3H, 5-CH₃), 1.73 (breites s, 3H, CH₃), 4.43 (s, 1H, 6a-H), 4.76 und 4.91 (breite s, 2H, =CH₂), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.). – IR (CCl₄, cm⁻¹): νCO 1700. – UV (Äthanol): λ_{max} 267 nm (lg ε 3.325), 273 (3.236).

C₂₄H₂₆O (330.5) Ber. C 87.23 H 7.93 Gef. C 87.45 H 8.01

b) 1.0 g (3.1 mmol) **1** in 2 ml Methylchlorid wurde mit 10 ml Essigsäure auf 45°C erhitzt und allmählich mit einer Lösung von 0.486 g (4.86 mmol) CrO₃ in 0.50 ml Wasser und 17 ml Essigsäure versetzt. Nach 1 h Stehenlassen, Zugabe von Wasser und Ausziehen mit Methylchlorid wurde die organische Lösung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographie an Al₂O₃ mit Äther Ausb. 0.90 g (86%) **7**, Schmp. 146.5°C, identisch mit dem oben beschriebenen Präparat.

c) 0.20 g (0.67 mmol) **8** in 10 ml Methylchlorid wurden mit dem Komplex CrO₃ · Py in CH₂Cl₂ (aus 0.60 g, 6 mmol, CrO₃, 10 ml CH₂Cl₂ und 0.90 ml Pyridin) oxidiert. Nach 2 h Rühren wurde mit Wasser versetzt und mit Methylchlorid ausgezogen. Der nach der üblichen Aufarbeitung hinterbleibende Rückstand wurde an Al₂O₃ mit Äther chromatographiert. Ausb. 0.15 g (75%) **7**, identisch mit der unter a) und b) beschriebenen Verbindung.

10b-tert-Butyl-5-endo-isopropenyl-5-exo-methyl-5,6,6a,10b-tetrahydrobenzo[a]biphenylen-6-exo-ol (**8**): 0.15 g (0.45 mmol) **7** in 10 ml absol. Äther wurden mit 0.15 g (4 mmol) LiAlH₄ in 10 ml absol. Äther umgesetzt. Nach 4 h Sieden und üblicher Aufarbeitung Ausb. 0.12 g (80%), Schmp. 187°C (aus Methanol).

NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0.94 (s, 9H, tBu), 1.52 (s, 3H, 5-CH₃), 1.75 (breites s, 3H, CH₃), 2.23 (s, 1H, OH), 3.50 (d, 1H, 6-H, $J_{6,6a} = 10.0$ Hz), 4.02 (d, 1H, 6a-H), 4.95 und 5.53 (breite s, 2H, =CH₂), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.). – NMR mit Eu(DPM)₃ (CDCl₃, δ, ppm; Molverhältnis Eu(DPM)₃/**8** = 0.34): 1.51 (s, 9H, tBu), 2.98 (s, 3H, CH₃), 3.50 (s, 3H, 5-CH₃), 5.91 (breites s, 1H aus =CH₂), 6.58 (s, 1H, 6a-H), 7.50 (breites s, 1H aus =CH₂), 7.95 (s, 1H, 6-H), 6.71–8.50 (m, 8H, arom.). – IR (CCl₄, cm⁻¹): νOH 3642. – UV (Äthanol): λ_{max} 266 nm (lg ε 3.935), 272 (3.853).

C₂₄H₂₈O (332.5) Ber. C 86.70 H 8.49 Gef. C 86.59 H 8.69

9-exo-Brom-4b,10-exo-di-tert-butyl-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-a]inden-9a-exo-ol (**14**)

a) In eine Lösung von 0.30 g (0.91 mmol) **8** in 10 ml Methylchlorid wurde wasserfreier Bromwasserstoff bis zur Sättigung geleitet. Nach 24 h Aufbewahren bei Raumtemp., Zugabe von Wasser und Ausziehen mit Methylchlorid wurde die organische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Ausb. 0.35 g (85%), Schmp. 173°C (aus Petroläther).

NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.25 (s, 9H, 4b-tBu), 1.37 (s, 9H, 10-tBu), 2.67 (s, 1H, OH), 2.78 (s, 1H, 10-H), 6.08 (s, 1H, 9-H), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.). – IR (CCl₄, cm⁻¹): νOH 3555.

C₂₄H₂₉BrO (413.4) Ber. C 69.73 H 7.07 Br 19.33 Gef. C 69.39 H 7.24 Br 19.14

b) 0.45 g (1.36 mmol) **8** in 5 ml Methylenchlorid wurden mit 0.285 g (1.04 mmol; 0.1 ml) PBr_3 in 3 ml Methylenchlorid umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 0.397 g (71 %) **14**, Schmp. 173°C, erhalten, identisch mit dem unter a) beschriebenen Präparat.

Die Oxidation von 0.10 g (0.24 mmol) **14** in 2 ml Pyridin mit 0.10 g (1.0 mmol) CrO_3 in 2 ml Pyridin lieferte **14** unverändert zurück.

4b,10-exo-Di-tert-butyl-9-exo-methoxy-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-a]inden-9a-exo-ol (15): 0.20 g (0.48 mmol) **14** wurden mit 10 ml Methanol 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstands Ausb. 0.17 g (78 %), Schmp. 160°C.

NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 1.21 (s, 9H, 4b-tBu), 1.40 (s, 9H, 10-tBu), 2.60 (s, 1H, 10-H), 3.46 (s, 1H, OH), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 4.73 (s, 1H, 9-H), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.). — IR (CCl_4 , cm^{-1}): νOCH_3 1105; νOH 3540. — UV (Äthanol): λ_{max} 267 nm ($\lg \epsilon$ 3.187), 274 (3.101).

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (364.5) Ber. C 82.37 H 8.85 Gef. C 81.97 H 9.01

5-exo,10b-Di-tert-butyl-5,6,6a,10b-tetrahydrobenzo[a]biphenylen-6-endo-ol (24): In eine gekühlte Lösung von 1.0 g (3.16 mmol) **1** in 15 ml absol. Tetrahydrofuran wurde im Laufe von 2 h Diboran (aus 2.0 g, 58 mmol, NaBH_4 , 5 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{Ät}_2\text{O}$ und 30 ml 1,2-Dimethoxyäthan dargestellt) geleitet. Nach 4 h Stehenlassen bei Raumtemp. wurde die Lösung unter Rühren und Kühlung mit 1.5 ml Wasser, 2 ml 12proz. Natronlauge und 3 ml 33proz. Wasserstoffperoxid versetzt und noch 14 h gerührt. Nach Ausziehen mit Äther wurde die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. abdestilliert. Das hinterbleibende gelbe Öl (0.95–1.0 g) lieferte nach Chromatographie an Al_2O_3 mit Äther (200 ml) 0.40 g (37 %) Produkt, Schmp. 106°C (aus n-Heptan).

NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 1.00 (s, 9H, 10b-tBu), 1.25 (s, 10H, 5-tBu und OH), 3.05 (s, 1H, 5-H), 4.16 (d, 1H, 6a-H, $J_{6,6a} = 7.0$ Hz), 4.52 (dd, 1H, 6-H), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.). — IR (CCl_4 , cm^{-1}): νOH 3590. — UV (Äthanol): λ_{max} 266 nm ($\lg \epsilon$ 3.915), 272 (3.838).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}$ (334.5) Ber. C 86.17 H 9.04 Gef. C 86.42 H 9.00

5-exo,10b-Di-tert-butyl-5,6,6a,10b-tetrahydrobenzo[a]biphenylen-6-on (21): 0.2 g (0.6 mmol) **24** in 5 ml Methylenchlorid wurden mit dem Komplex $\text{CrO}_3 \cdot \text{Py}$ (aus 0.6 g, 6 mmol, CrO_3 , 0.9 ml Pyridin und 10 ml Methylenchlorid) oxidiert. Nach 2 h Rühren wurde mit Wasser versetzt, mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase mit 2proz. Salzsäure und Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand an Al_2O_3 mit Äther chromatographiert. Ausb. 0.15 g (76 %), Schmp. 125°C (aus Methanol).

NMR (CCl_4 , δ , ppm): 1.16 (s, 9H, 10b-tBu), 1.18 (s, 9H, 5-tBu), 3.29 (s, 1H, 5-H), 4.20 (s, 1H, 6a-H), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.). — IR (CCl_4 , cm^{-1}): νCO 1690. — UV (Äthanol): λ_{max} 268 nm ($\lg \epsilon$ 3.365), 273 (3.304).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}$ (332.5) Ber. C 86.70 H 8.49 Gef. C 86.76 H 8.31

Umsetzung von 21 mit HBr: 0.1 g (3 mmol) **21** in 10 ml Methylenchlorid wurden mit Bromwasserstoff bis zur Sättigung behandelt (24 h). Nach Zugabe von Wasser und Ausziehen mit Methylenchlorid wurde die organische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Ausb. 0.1 g (81 %) **14**, identisch (Schmp., IR, NMR) mit dem oben beschriebenen Präparat.

[342/75]