

Hydroxybromierung, Methoxybromierung und Acetoxybromierung von (Z)- und (E)-Cyclododecen

Von

Günter Haufe¹ und Manfred Mühlstädt

Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität Leipzig,
Deutsche Demokratische Republik

und

Jürgen Graefe

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen am 24. November 1975)

Hydroxybromination, Methoxybromination and Acetoxybromination of (Z)- and (E)-Cyclododecene

The reactions of (Z)- and (E)-cyclododecene with N-bromo-succinimide in the presence of water, methanol or acetic acid, are described. In every case, *trans*-1,2-addition is observed. Whereas hydroxybromination and methoxybromination result in the formation of 2-bromocyclododecanol, and 2-bromo-1-methoxycyclododecane, resp., acetoxybromination gives 1-acetoxy-2-bromocyclododecane in addition to 2,2'-dibromodicyclopentylether.

Bei Dreikomponentenadditionen, wie der Hydroxybromierung, der Alkoxybromierung und der Acyloxybromierung von Olefinen (Zusammenfassungen vgl. ^{2, 3}), werden an Stelle von Brom häufig organische N-Bromverbindungen eingesetzt, in denen das Bromatom ähnlich wie in Hypobromiten polarisiert ist. So berichteten *Schmidt* et al.⁴ bereits 1926 über die Verwendung von N-Bromacetamid. 1952 wurde von *Winstein* und *Ingraham*⁵ N-Bromsuccinimid (*NBS*) mit Erfolg bei der Hydroxybromierung eingeführt. Später bewährte sich dieses Reagens auch bei der Alkoxybromierung (*Jovtscheff*, 1965⁶) sowie der Acyloxybromierung (*Jovtscheff*, 1959⁷).

Die Hydroxybromierung von Olefinen mit *NBS* — analoges gilt für die Alkoxybromierung und die Acetoxybromierung — zählt zu den elektrophilen Additionen. In der aliphatischen Reihe verläuft sie stereospezifisch als *trans*-1,2-Addition.

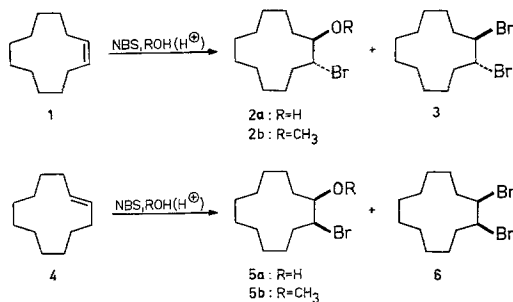
Beispielsweise führt die Reaktion von (*Z*)-Stilben mit *NBS* in Gegenwart von Wasser zu *threo*-2-Brom-1,2-diphenyläthanol, während aus (*E*)-Stilben unter gleichen Bedingungen *erythro*-2-Brom-1,2-diphenyläthanol entsteht⁸. Entsprechend werden aus (*Z*)-Cycloalkenen der Ringgrößen C₅ bis C₇ einheitlich *trans*-2-Bromcycloalkanole gebildet^{1, 9, 10}. Im Gegensatz dazu nimmt die Umsetzung von (*Z*)-Cycloocten mit *NBS* und Wasser größtenteils einen transanularen Verlauf; neben *trans*-2-Bromcyclooctanol erhält man hauptsächlich *cis*-4-Bromcyclooctanol¹¹ (vgl. dazu auch die Ergebnisse der Hydroxybromierung mit *N*-Bromacetamid¹²). Unter den Reaktionsprodukten des (*E*)-Cyclooctens findet sich schließlich überhaupt kein 2-Bromcyclooctanol¹³.

Interessant war aus dieser Sicht das Reaktionsverhalten der diastereomeren Cyclododecene bei solchen Dreikomponentenreaktionen.

Ergebnisse

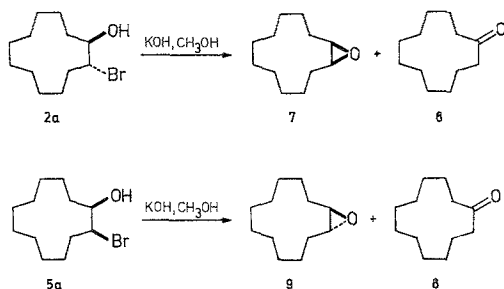
1. Hydroxybromierung

Für die Hydroxybromierung von Cycloalkenen hat sich in unserem Laboratorium die Umsetzung mit äquivalenten Mengen *NBS* in einem Gemisch von Dioxan und Wasser bei 10 bis 20° in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure bewährt. Aus (*Z*)-Cyclododecen (**1**) wird unter diesen Bedingungen neben 5% *trans*-1,2-Dibromcyclododecan (**3**)¹⁴ in einer Ausbeute von 74% eine weiße, kristalline Substanz der Zusammensetzung C₁₂H₂₃BrO erhalten, bei der es sich um *trans*-2-Bromcyclo-dodecanol (**2 a**) handelt. Demgegenüber liefert die Hydroxybromierung von (*E*)-Cyclododecen (**4**) eine zu **2 a** isomere Verbindung, der die Struktur des *cis*-2-Bromcyclo-dodecanols (**5 a**) zukommt; daneben wird etwas *cis*-1,2-Dibromcyclododecan (**6**)¹⁴ gebildet.



Die Strukturen der diastereomeren 2-Bromcyclododecanole **2 a** und **5 a** sind durch IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und MS-Daten (vgl. Exper. Teil) sowie durch chemische Abwandlung gesichert. So führt die Reaktion von **2 a** mit Kaliumhydroxid in Methanol zu einem Gemisch aus

93% *cis*-13-Oxabicyclo[10.1.0]tridecan (**7**)¹⁵ und 7% Cyclododecanon (**8**). Aus **5 a** entsteht unter analogen Bedingungen ein Gemisch aus 98% *trans*-13-Oxabicyclo[10.1.0]tridecan (**9**)¹⁶ und 2% **8**. Die Struktur von **7** und **9** ist dabei durch den Vergleich gaschromatographischer Retentionsdaten mit denen authentischer Proben hinreichend bewiesen.



Der Verlauf dieser Reaktionen läßt eindeutige Schlußfolgerungen bezüglich der Konfiguration von **2 a** und **5 a** zu. Aus der Literatur ist bekannt, daß die Bildung von Oxiranen durch Umsetzung von 2-Halogenalkoholen mit Basen stereospezifisch abläuft (Zusammenfassung vgl. ¹⁷). Diese intramolekulare nucleophile Substitution erfolgt nur dann, wenn das Sauerstoffatom und das Halogenatom eine *anti*-coplanare Anordnung einnehmen können. Aus *erythro*-3-Brombutan-2-ol entsteht dabei *trans*-2,3-Dimethyloxiran, aus *threo*-3-Brombutan-2-ol dagegen *cis*-2,3-Dimethyloxiran¹⁸. Entsprechend werden aus *trans*-2-Halogencycloalkanolen *cis*-Oxabicyclo[*n*.1.0]alkane gebildet; *cis*-2-Halogencycloalkanole normaler Ringgröße reagieren zu Cycloalkanonen, da eine *anti*-coplanare Stellung der Substituenten nicht möglich ist (vgl. dazu ¹⁹). Die Bildung von **9** aus **5 a** zeigt, daß im Cyclododecansystem infolge der größeren konformativen Beweglichkeit eine derartige *anti*-coplanare Partialkonformation möglich ist.

Diese Versuche machen deutlich, daß die Hydroxybromierung der diastereomeren Cycloalkene **1** und **4** mit NBS und Wasser ebenso wie die diastereomerer Alkene stereospezifisch als *trans*-1,2-Addition erfolgt.

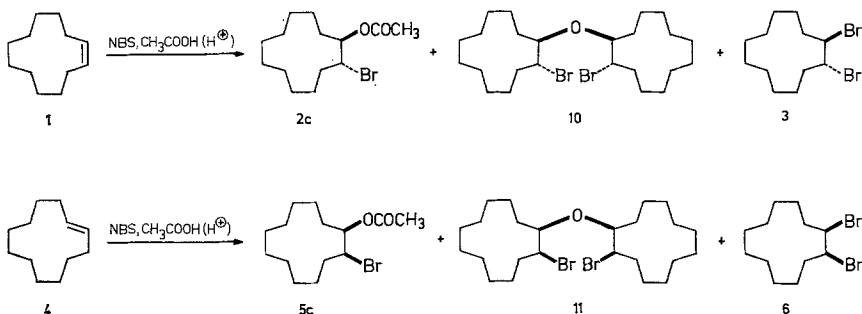
2. Methoxybromierung

Die Methoxybromierung von **1** und **4** erfolgte durch Umsetzung mit NBS in Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen von Schwefelsäure. Aus **1** ist dabei neben Spuren von **3** in guter Ausbeute *trans*-2-Brom-1-methoxycyclododecan (**2 b**) als weiße, kristalline Substanz zugänglich. Ausgehend von **4** gelingt entsprechend die Darstellung von *cis*-2-Brom-1-methoxycyclododecan (**5 b**); Nebenprodukt ist hier wie-

derum **6**. Die Konstitution von **2 b** und **5 b** folgt aus IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und MS-Untersuchungen (vgl. Exper. Teil) sowie der Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak, die zu Methoxycyclododecan²⁰ führt. Die Konfigurationszuordnung erfolgte durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren mit denen von **2 a** und **5 a** (Halbwertsbreiten und Kopplungskonstanten von H-2). Demnach verläuft auch die Methoxybromierung stereospezifisch.

3. Acetoxym bromierung

Komplexer als bei den vorstehend beschriebenen Dreikomponentenadditionen ist der Verlauf der Acetoxym bromierung von **1** und **4** mit



NBS in Eisessig. Bei der Umsetzung von **1** entsteht ein Gemisch von drei Verbindungen im Gew.-Verhältnis 60 : 35 : 5. Hauptprodukt der Reaktion ist *trans*-1-Acetoxy-2-bromocyclododecan (**2 c**), dessen Eigenschaften mit denen einer aus **2 a** und Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure erhältlichen Probe übereinstimmen. Daneben entsteht in beträchtlicher Menge eine kristalline Verbindung der Summenformel C₂₄H₄₄Br₂O, der nach physikalisch-chemischen Untersuchungen die Struktur des *trans,trans*-2,2'-Dibromdicyclododecyläthers (**10**) zukommt. Die Konfigurationszuordnung stützt sich dabei auf das ^{13}C -NMR-Spektrum, das in Übereinstimmung mit der Symmetrie von **10** nur zwölf Signale für jeweils zwei äquivalente C-Atome aufweist, sowie einen Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums mit dem von **2 a** (Kopplungskonstanten von H-2 und H-2'). Die dritte Komponente konnte als **3** identifiziert werden.

Ganz analog erhält man aus **4** ein Gemisch von 65% *cis*-1-Acetoxy-2-bromocyclododecan (**5 c**), 30% *cis,cis*-2,2'-Dibromdicyclododecyläther (**11**) und 5% **6**. **5 c** konnte auf unabhängigem Wege durch Acetylierung von **5 a** dargestellt werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** zeigt wiederum nur zwölf Signale; die dem ^1H -NMR-Spektrum zu entneh-

menden Kopplungskonstanten für H-2 und H-2' sind von etwa gleicher Größe wie die für H-2 in **5 a**.

Diese Versuche zeigen, daß die Acetoxybromierung der diastereomeren Cyclododecene mit *NBS* ebenfalls einen stereospezifischen Verlauf nimmt. Überraschend ist dabei die Bildung von **10** und **11**, zumal entsprechende Produkte bei der Acetoxybromierung anderer Cycloalkene unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden sind. In Übereinstimmung mit Befunden von *Movsumzabe* et al.²¹ kann man vermuten, daß diese 2,2'-Dibromdicyclododecyläther bei der Reaktion der aus **1** bzw. **4** entstehenden cyclischen Bromoniumionen mit **2 c** bzw. **5 c** gebildet werden.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Strukturanalytik der Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, insbesondere den Herren Dr. *E. Kleinpeter* und Dr. *Th. Welsch*, gilt unser Dank für die Durchführung mikroanalytischer, spektroskopischer und gaschromatographischer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Die (korr.) Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt; die Siedepunkte sind unkorrigiert. Für die Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Ultrarot-Spektralphotometer UR 20 des VEB Carl-Zeiss, Jena, verwendet. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät HA 100 der Fa. Varian aufgenommen, die ¹³C-NMR-Spektren mit einem Gerät CH 90 der Fa. Bruker bei 22,63 MHz; die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte (ppm) gegen den inneren Standard *HMDS* angegeben. Die massenspektrometrischen Untersuchungen erfolgten an einem Gerät CH 6 der Fa. Varian-MAT bei 70 eV.

Die gaschromatographischen Analysen wurden an Gaschromatographen GCHF 18/3 des VEB Chromatron Berlin (10% PEG 20000 auf Varaport, 3 m, 160°) bzw. einem modifizierten Gerät des Typs Moduline 2700 der Fa. Varian (Glaskapillare, UCON HB 228 X polar, 74 m, 120°) durchgeführt. Bei allen Dreikomponentenadditionen von **1** und **4** konnten dadurch **3** bzw. **6** als Nebenprodukt nachgewiesen werden.

trans-2-Bromcyclododecanol (**2 a**)

Zu einer Lösung von 16,6 g (0,1 Mol) **1** in einer Mischung von 200 ml Dioxan, 100 ml Wasser und 2 ml konz. Schwefelsäure gibt man unter Rühren bei 10 bis 20° innerhalb von 30 Min. 17,8 g (0,1 Mol) *NBS*. Anschließend wird noch 1 Stde. bei dieser Temp. gerührt. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in 1 l Wasser, extrahiert mehrmals mit *n*-Hexan, wäscht die vereinigten Extrakte mit wäßr. NaHCO₃-Lösung sowie Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels werden durch Umkristallisation des Rohproduktes aus *n*-Hexan 19,4 g (74%) **2 a** als weiße Kristalle erhalten; Schmp. 66,5–68°.

C₁₂H₂₃BrO (263,2). Ber. C 54,76, H 8,81, Br 30,36.
Gef. C 54,57, H 8,61, Br 30,25.

MS: m/e 262 (0,6%; M^+), 244 (9,5%), 183 (3,2%), 182 (6,5%), 165 (13,0%), 164 (7,0%).

IR (CCl_4): 3575 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung einer intramolekular assoziierten OH-Gruppe).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,29 (m, 1 H, CHBr , $J_1 = 6,8\text{ Hz}$, $J_2 = J_3 = 5,6\text{ Hz}$); 3,73 (m, 1 H, CHOH , $W_{1/2} = 20\text{ Hz}$); 2,21 (s, 1 H, OH); 2,0–1,2 (m, 20 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 68,4 (C-1); 60,7 (C-2); 30,7 (C-12); 28,9 (C-3); 21,7, 20,8, 18,8 (übrige C-Atome).

cis-2-Bromcyclododecanol (**5 a**)

Die Darstellung erfolgt analog zu der von **2 a** aus 16,6 g (0,1 Mol) **4**. Dabei entstehen 22,1 g (84%) **5 a**; weiße Kristalle, Schmp. $62\text{--}64^\circ$ (n-Hexan) (Lit. ²²: $64\text{--}65^\circ$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BrO}$ (263,2). Ber. C 54,76, H 8,81, Br 30,36.

Gef. C 54,92, H 8,58, Br 30,00.

MS: m/e 262 (0,2%; M^+), 244 (2,1%), 183 (5,1%), 182 (31,9%), 165 (5,1%), 164 (8,7%).

IR (CCl_4): 3581 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung einer intramolekular assoziierten OH-Gruppe).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,30 (m, 1 H, CHBr , $J_1 = 7,0\text{ Hz}$, $J_2 = 6,6\text{ Hz}$, $J_3 = 1,8\text{ Hz}$); 3,84 (m, 1 H, CHOH , $W_{1/2} = 16\text{ Hz}$); 2,27 (s, 1 H, OH); 1,9–1,2 (m, 20 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 70,9 (C-1); 59,6 (C-2); 28,8 (C-12); 27,9 (C-3); 23,4, 23,2, 23,0, 22,6, 21,9, 21,6 (übrige C-Atome).

trans-2-Brom-1-methoxycyclododecan (**2 b**)

Zu einer Lösung von 16,6 g (0,1 Mol) **1** in 200 ml Methanol gibt man zunächst 2 ml konz. Schwefelsäure und fügt dann unter Rühren bei 10 bis 20° innerhalb von 30 Min. 17,8 g (0,1 Mol) *NBS* hinzu. Anschließend wird noch 1 Stde. gerührt. Das bei der Aufarbeitung (s. o.) erhältliche Rohprodukt ergibt bei der Umkristallisation aus Methanol 22,2 g (80%) **2 b**; weiße Kristalle, Schmp. $47\text{--}49^\circ$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{BrO}$ (277,2). Ber. C 56,66, H 9,08, Br 28,82.

Gef. C 56,58, H 8,80, Br 29,17.

MS: m/e 276 (1,5%; M^+), 244 (4,3%), 197 (1,6%), 196 (5,2%), 165 (9,5%), 164 (2,0%).

IR (CCl_4): 2834 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung der OCH_3 -Gruppe); 1118 cm^{-1} (CO-Valenzschwingung).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 4,00 (m, 1 H, CHBr , $J_1 = 7,4\text{ Hz}$, $J_2 = 7,2\text{ Hz}$, $J_3 = 4,9\text{ Hz}$); 3,32 (m, 1 H, CHOCH_3); 3,25 (s, 3 H, OCH_3); 1,9–1,3 (m, 20 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 78,7 (C-1); 55,3 (C-13); 54,3 (C-2); 31,1 (C-12); 26,0 (C-3); 22,5, 21,9, 21,3, 18,1 (übrige C-Atome).

cis-2-Brom-1-methoxycyclododecan (**5 b**)

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt entsprechend der von **2 b** aus 16,6 g (0,1 Mol) **4**. Das Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation

gereinigt. Dabei fallen 25,1 g (90%) **5 b** als farbl. viskose Flüssigkeit an; Sdp._{0,7} 116—117°, n_D^{20} 1,5048.

$C_{13}H_{25}BrO$ (277,2). Ber. C 56,66, H 9,08, Br 28,82.

Gef. C 56,98, H 8,81, Br 28,67.

MS: m/e 276 (0,9%; M^+), 244 (2,3%), 197 (1,1%), 196 (3,7%), 165 (5,8%), 164 (2,3%).

IR (Film): 2835 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung der OCH_3 -Gruppe), 1109 cm^{-1} (CO-Valenzschwingung).

1H -NMR (CCl_4): 4,11 (m, 1 H, $CHBr$, $J_1 = 7,4$ Hz, $J_2 = 5,8$ Hz, $J_3 = 1,8$ Hz); 3,30 (m, 4 H, $CHOCH_3$, Überlagerung der H an C-1 und C-13); 1,9—1,3 (m, 20 H, CH_2).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 80,4 (C-1); 55,4 (C-13); 52,9 (C-2); 28,6 (C-12); 25,5 (C-3); 22,8, 22,4, 22,0, 21,6, 20,3 (übrige C-Atome).

trans-1-Acetoxy-2-bromocyclododecan (**2 c**)

16,6 g (0,1 Mol) **1** und 1 ml konz. Schwefelsäure in 200 ml Eisessig werden unter Rühren bei 15 bis 20° innerhalb von 30 Min. mit 17,8 g (0,1 Mol) *NBS* versetzt. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Stde. bei 20° gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Aus dem Rohprodukt kristallisiert beim Stehen **10** aus, das durch Filtration abgetrennt wird (s. u.).

Die Destillation des Filtrats führt zu 16,5 g (53%) **2 c**; farbl. Flüssigkeit, Sdp._{1,5} 144—146°, n_D^{20} 1,5087.

$C_{14}H_{25}BrO_2$ (305,3). Ber. C 55,44, H 8,25, Br 26,21.

Gef. C 55,65, H 8,44, Br 26,16.

MS: m/e 304 (0,1%; M^+), 244 (1,9%), 225 (35,4%), 224 (0,1%), 165 (7,8%), 164 (10,2%).

IR (Film): 1738 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung), 1241 cm^{-1} (C—O-Valenzschwingung).

1H -NMR ($CDCl_3$): 5,13 (m, 1 H, $CHOCOCH_3$, $J_1 = 7,0$ Hz, $J_2 = 5,6$ Hz, $J_3 = 5,0$ Hz); 4,21 (m, 1 H, $CHBr$, $J_1 = 7,0$ Hz, $J_2 = J_3 = 5,8$ Hz); 2,02 (s, 3 H, $OCOCH_3$); 1,9—1,2 (m, 20 H, CH_2).

Ein Produkt mit gleichen Eigenschaften entsteht durch Umsetzung von **2 a** mit Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure.

trans,trans-2,2'-Dibromdicyclododecyläther (**10**)

Die bei der Acetoxymbromierung von **1** erhaltenen Kristalle werden aus einem Gemisch von Methanol, Essigester und *n*-Hexan (1:1:1) umkristallisiert. Die Ausb. an **10** beträgt 7,5 g (30%); weiße Kristalle, Schmp. 96—97°.

$C_{24}H_{44}Br_2O$ (508,4). Ber. C 56,70, H 8,72, Br 31,43.

Gef. C 56,26, H 8,61, Br 31,10.

MS: m/e 506 (0,2%; M^+), 427 (1,0%), 347 (6,0%), 346 (4,8%), 261 (1,0%), 245 (3,0%), 244 (7,4%).

IR (KBr): 987, 938 und 918 cm^{-1} (C—O-Valenzschwingungen).

1H -NMR ($CDCl_3$): 4,81 (m, 2 H, $CH—O—CH$, $J_1 = 8,8$ Hz, $J_2 = J_3 = 4,0$ Hz); 4,21 (m, 2 H, $CHBr$, $J_1 = 7,5$ Hz, $J_2 = 6,5$ Hz, $J_3 = 4,0$ Hz); 2,1—1,2 (m, 40 H, CH_2).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 81,4 (C-1, C-1'); 48,6 (C-2, C-2'); 31,6 (C-12, C-12'); 28,4 (C-3, C-3'); 22,5, 21,6, 21,2, 20,4, 18,7 (übrige C-Atome).

cis-1-Acetoxy-2-bromcyclododecan (**5 c**)

Analog zu **2 c** sind aus 16,6 g (0,1 Mol) **4** nach der Abtrennung von **11** 12,8 g (42%) **5 c** zugänglich; farbl. Flüssigkeit, Sdp._{0,4} 116—118°, n_D^{20} 1,5135.

$C_{14}H_{25}BrO_2$ (305,3). Ber. C 55,44, H 8,25, Br 26,21.
Gef. C 55,60, H 8,22, Br 26,50.

MS: m/e 304 (0,1%; M^+), 244 (1,1%), 225 (13,5%), 165 (8,0%), 164 (5,9%).

IR (Film): 1743 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung), 1243 cm^{-1} (C—O-Valenzschwingung).

1H -NMR ($CDCl_3$): 5,07 (m, 1 H, $CHOCOCH_3$, $J_1 = 6,4$ Hz, $J_2 = 5,8$ Hz, $J_3 = 1,8$ Hz); 4,28 (m, 1 H, $CHBr$, $J_1 = 7,6$ Hz, $J_2 = 6,6$ Hz, $J_3 = 2,0$ Hz); 2,04 (s, 3 H, $OCOCH_3$); 2,0—1,0 (m, 20 H, CH_2).

Eine Verbindung mit gleichen Eigenschaften kann durch Acetylierung von **5 a** mit Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure hergestellt werden.

cis,cis-2,2'-Dibromdicyclododecyläther (**11**)

Bei der Acetoxybromierung von **4** scheiden sich aus dem Rohprodukt 7,2 g (29%) **11**, weiße Kristalle, ab; Schmp. 112—113° (Gemisch von Methanol, Essigester und n-Hexan, 1 : 1 : 1).

$C_{24}H_{44}Br_2O$ (508,4). Ber. C 56,70, H 8,72, Br 31,43.
Gef. C 56,42, H 8,45, Br 31,08.

MS: m/e 347 (0,4%), 346 (0,3%), 261 (0,2%), 245 (3,0%), 244 (7,4%).

IR (KBr): 990, 965, 940 und 922 cm^{-1} (C—O-Valenzschwingungen).

1H -NMR ($CDCl_3$): 4,87 (m, 2 H, $CH—O—CH$, $J_1 = J_2 = 6,2$ Hz, $J_3 = 1,8$ Hz); 4,41 (m, 2 H, $CHBr$, $J_1 = J_2 = 7,6$ Hz, $J_3 = 1,6$ Hz); 2,0—1,2 (m, 40 H, CH_2).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 82,3 (C-1, C-1'); 51,4 (C-2, C-2'); 30,5 (C-12, C-12'); 25,2 (C-3, C-3'); 23,0, 21,6, 21,2, 19,3 (übrige C-Atome).

cis-13-Oxabicyclo[10.1.0]tridecan (**7**)

2,6 g (0,01 Mol) **2 a** werden mit 2,8 g (0,05 Mol) KOH in 50 ml Methanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man in 250 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit n-Hexan. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft: 1,7 g (93%) eines Gemisches aus 93% **7**, Schmp. 33—34° (Lit. für **7**¹⁵: Sdp._{1,5} 88—90°, n_D^{20} 1,4837) und 7% **8**.

trans-13-Oxabicyclo[10.1.0]tridecan (**9**)

Aus 2,6 g (0,01 Mol) **5 a** entstehen auf vorstehend beschriebene Weise 1,6 g (90%) eines Gemisches von 98% **9**, Sdp.₁ 90—91°, n_D^{20} 1,4785 (Lit. für **9**¹⁶: Sdp.₃ 100—102°, n_D^{20} 1,4775) und 2% **8**.

Literatur

- ¹ Aus der Dissertation zur Promotion A, *G. Haufe*, Karl-Marx-Universität Leipzig, 1975.
- ² *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl. (*E. Müller*, Hrsg.), Bd. V/4, S. 133ff. Stuttgart: G. Thieme. 1960.
- ³ *P. B. D. de la Mare* und *R. Bolton*, Electrophilic Addition to Unsaturated Systems. New York: Elsevier. 1966.
- ⁴ *E. Schmidt*, *W. von Knilling* und *A. Ascherl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1279 (1926).
- ⁵ *S. Winstein* und *L. L. Ingraham*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1160 (1952).
- ⁶ *A. Jovtscheff*, Izvest. Inst. org. Chim. bulgarska Akad. Naukite **2**, 67 (1965); Chem. Abstr. **64**, 11075 h (1966).
- ⁷ *A. Jovtscheff*, C. r. Acad. Bulg. Sci. **12**, 235 (1959), Chem. Abstr. **54**, 22351a (1960); Chem. Ber. **93**, 2048 (1960).
- ⁸ *D. R. Dalton*, *V. B. Dutta* und *D. G. Jones*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5498 (1968).
- ⁹ *C. O. Guss* und *R. Rosenthal*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2549 (1955).
- ¹⁰ *H. S. Golinkin*, *D. M. Parbhoo* und *R. E. Robertson*, Canad. J. Chem. **48**, 1296 (1970).
- ¹¹ *G. Haufe*, *M. Mühlstädt* und *J. Graefe*, in Vorbereitung.
- ¹² *P. W. Henniger*, *L. J. Dukker* und *E. Havinga*, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **85**, 1177 (1966).
- ¹³ *G. Haufe* und *J. Graefe*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁴ *J. Sicher*, *J. Šavada* und *M. Švoboda*, Collect. Czechosl. Chem. Commun. **27**, 1927 (1962).
- ¹⁵ *H. Nozaki* und *R. Noyori*, J. Org. Chem. **30**, 1652 (1965).
- ¹⁶ *L. I. Zacharkin* und *V. V. Korneva*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **132**, 1078 (1960).
- ¹⁷ *G. Berti*, in: Topics in Stereochemistry (*N. L. Allinger* und *E. L. Eliel*, Hrsg.), Bd. **7**, S. 93ff. New York-London-Sydney-Toronto: Interscience. 1973.
- ¹⁸ *S. Winstein* und *H. J. Lucas*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1576 (1939).
- ¹⁹ *P. D. Bartlett*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 224 (1935).
- ²⁰ *Ch. Mohr*, Diplomarbeit, Karl-Marx-Universität Leipzig, 1972.
- ²¹ *M. M. Movsumzade*, *A. L. Šabanov*, *A. S. Kjazimov*, *S. A. Alekperova* und *N. G. Kerimova*, J. Org. Chim. [UdSSR] **9**, 1795 (1973).
- ²² *L. I. Zacharkin* und *V. V. Korneva*, Izv. Akad. Nauk SSSR **1962**, 1817.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. J. Graefe
Sektion Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Humboldtstraße 10
DDR-6900 Jena
Deutsche Demokratische Republik