

Kurt Schank und Walter Pack

Reaktion von Enoläthern mit *N*-Brom-succinimid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

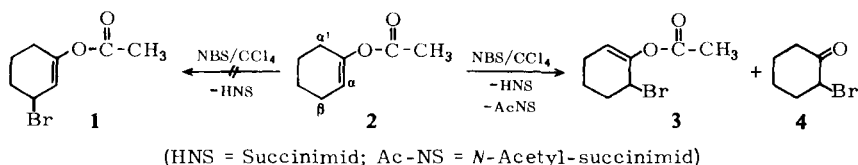
(Eingegangen am 26. November 1968)

Enoläther mit mindestens einem Wasserstoffatom in Allylstellung tauschen dieses mit *N*-Brom-succinimid (NBS) in CCl_4 in einem *ionischen* Additions-Eliminierungs-Mechanismus gegen Brom aus (im Gegensatz zur bekannten radikalischen Reaktion bei Olefinen). Gründe für die Addition bzw. Eliminierung werden anhand zahlreicher Beispiele diskutiert. Die Thermolyse der Addukte liefert in Abhängigkeit von der Struktur des Ausgangsenoläthers Bromenoläther, α -Brom- oder α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen.

Über Umsetzungen von *N*-Brom-succinimid (NBS) mit Olefinen existieren umfangreiche Übersichtsartikel¹⁾. Entsprechende Reaktionen von Enoläthern fehlen dort. Erfolgreiche Allylbromierungen bei Enoläthern sind bisher nur am substituierten 2.5-Dihydropyran-System beschrieben worden^{2,3)}, wobei jedoch der Einfluß des Äthersauerstoffs auf die Doppelbindung durch konkurrierende Konjugation mit anderen Substituenten abgeschwächt war. Das unsubstituierte System bildet dagegen kein Allylbromid⁴⁾. Dieses Ergebnis erscheint zunächst überraschend, weil Halogenalkene unter idealen Allylbromierungsbedingungen^{1b)} — NBS in CCl_4 , eventuell in Gegenwart eines Radikalbildners — sehr leicht in β -Stellung zum Halogen substituiert werden⁵⁾. Als Substituenten 1. Art sollten Alkoxygruppen wie die Halogene eine entsprechende Substitution nicht behindern. Auch war über die Allylbromierung (in β -Stellung) des Enolesters **2**⁶⁾ berichtet worden.

Diese Angabe erwies sich jedoch als unzutreffend^{7,8)} und die Nacharbeitung lieferte schon einen Hinweis auf die später bei den Enoläthern gefundenen Ergebnisse:

- 1) ^{1a)} C. Djerassi, Chem. Reviews **43**, 271 (1948); ^{1b)} L. Horner und E. H. Winkelmann, Angew. Chem. **71**, 349 (1959); ^{1c)} A. Roedig, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 5/4, S. 221, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960; ^{1d)} R. Filler, Chem. Reviews **63**, 21 (1963).
- 2) H. Fiesselmann und F. Meisel, Chem. Ber. **89**, 657 (1956).
- 3) F. Korte, R. Heinz und D. Scharf, Chem. Ber. **94**, 825 (1961).
- 4) J. R. Shelton und C. Cialdella, J. org. Chemistry **23**, 1128 (1958).
- 5) K. Schank und B. Eistert, Chem. Ber. **99**, 1414 (1966).
- 6) M. Mousseron und R. Jacquier, Bull. Soc. chim. France **1951**, 106.
- 7) I. V. Machinskaya und V. A. Barkhash, J. allg. Chem. (russ.) **26**, 848 (1956), C. A. **50**, 14 588 c (1956); V. A. Barkhash, G. P. Smirnova und I. V. Machinskaya, ebenda **31**, 3197 (1962), C. A. **57**, 685 a (1962).
- 8) W. Pack, Dissertat., S. 55, Univ. Saarbrücken 1968.

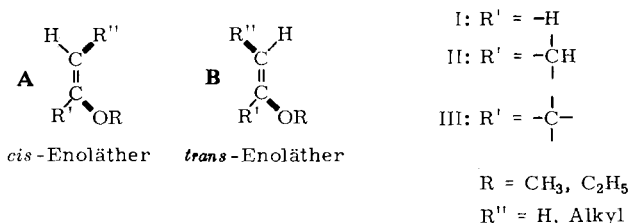


Statt des formulierten β -allylbromierten Enolacetats **1** wurde das formal α' -allylbromierte **3** neben dem Bromketon **4** gefunden⁷⁾. Bei analoger Umsetzung der höheren Homologen von **2** (7-, 8- und 12-Ring) wurden weitgehend die **4** entsprechenden α -Brom-ketone und *N*-Acetyl-succinimid gebildet*). Ähnliche Umsetzungen wurden in der Steroidreihe zur Herstellung von α -Jod-ketonen aus Enolestern mit *N*-Jod-succinimid⁹⁾ durchgeführt. Eine dieser Acylabspaltung entsprechende Alkylabspaltung bei Enoläthern primärer Alkohole unter Bildung von Alkylsuccinimid war jedoch nicht zu befürchten und konnte auch in keinem Falle bisher nachgewiesen werden. Deshalb wurden alle weiteren Versuche nur noch mit Enoläthern (Methyl-, Äthyl-) durchgeführt.

Da die Reaktionsmöglichkeiten von NBS mit Enoläthern stark von deren Struktur abhängen, sei aufgrund unklarer Zuordnung^{10,11)} nochmals an die Konvention von Cahn-Ingold-Prelog¹²⁾ erinnert; danach bezeichnet man einen Enoläther grundsätzlich dann mit *cis* (*trans*), wenn der am benachbarten C-Atom der olefinischen Doppelbindung stehende, ranghöchste Rest in *cis* (*trans*)-Stellung zur Äthergruppe steht (s. a. l. c.¹³⁾). Vom Kohlenstoffgerüst aus gesehen können also *cis*-Enoläther, wenn überhaupt, dann nur *trans*-Doppelbindungen enthalten, *trans*-Enoläther nur *cis*-Doppelbindungen.

Die untersuchten Enoläther wurden 1. nach der Art der Doppelbindung und 2. nach der Art des α' -ständigen Substituenten ausgewählt.

Daraus ergibt sich folgende Einteilung:



Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß noch *ein* Wasserstoffatom an der Doppelbindung verbleibt. Wird dieses nämlich durch einen Rest ersetzt, der mit dem Enoläther in Konjugation treten kann (bei Acyl: vinyloge Ester, bei Phenyl: vinyloge Phenoläther), so kann der spezifische Einfluß der Enoläthergruppe abgeschwächt oder völlig überlagert werden. In diesen Spezialfällen wurde bei der Umsetzung mit NBS normale Allylbromierung gefunden^{2,3)}.

*) Vgl. l. c.⁸⁾, S. 56/57.

⁹⁾ C. Djerassi und C. T. Lenk, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3493 (1953).

¹⁰⁾ F. Bohlmann, C. Arndt und J. Starnich, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1065.

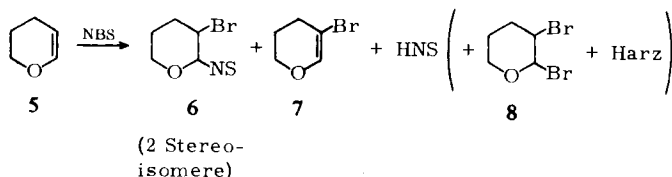
¹¹⁾ W. E. Parham und R. J. Sperley, J. org. Chemistry **32**, 926 (1967).

¹²⁾ ^{12a)} R. S. Cahn und C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] **1951**, 612; ^{12b)} R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, Experientia [Basel] **12**, 81 (1956); ^{12c)} R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem. **78**, 413 (1966), s. S. 425; Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 385 (1966).

¹³⁾ R. H. Hall, A. R. Philpotts, E. S. Stern und W. Thain, J. chem. Soc. [London] **1951**, 3341.

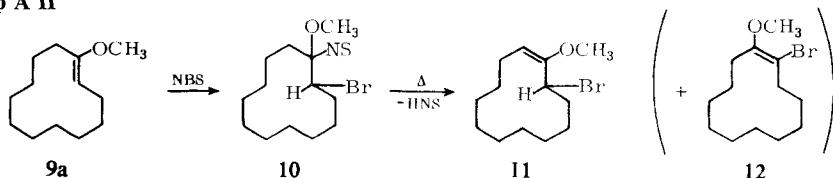
Umsetzungen der Enoläther A und B mit NBS in absol. CCl₄

Typ A I



Diese von *Shelton*⁴⁾ beschriebene Umsetzung liefert keinen Hinweis auf eine etwaige Allylbromierung. Die geringe Ausbeute an definierten Produkten (**6**: 7.1%; **7**: 7.6%; **8**: 2.4%) dürfte auf die zu heftigen Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein. Die Umsetzung von **5** mit *N*-Brom-phthalimid (NBP) lieferte bedeutend bessere Ausbeuten (**6** entsprechendes Addukt: 64%; **7**: 4.7%)¹⁴⁾. *Shelton* fordert ein intermediäres Carbenium-Imid-Ionenpaar, das sich unter Eliminierung oder Addition stabilisieren kann.

Typ A II



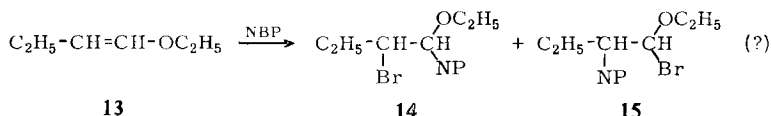
Das bei der Methanolabspaltung aus Cyclododecanon-dimethylacetal*) erhaltene Enoläthergemisch**) **9** enthält (NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch bestimmt) ca. 16% *cis*-Enoläther **9a**; auf die Bildung des Adduktes **10** (optimale Ausbeute 13%) aus diesem *cis*-Anteil wird geschlossen, weil die untersuchten *trans*-Enoläther mit α' -ständigen Wasserstoffen keine Neigung zur Adduktbildung zeigten (s. unter Typ B II).

Typ A III

Von diesem Typ wurde kein Vertreter untersucht. Da jedoch schon unter A II trotz Anwesenheit α' -ständiger Protonen Adduktbildung auftrat, ist zu erwarten, daß diese Reaktion auch hier eintritt.

Typ B I

Traynard und *Peiffer*¹⁵⁾ setzten 1-Äthoxy-buten-(1) (**13**) mit *N*-Brom-phthalimid um und beschrieben die Isolierung von zwei isomeren Addukten **14** und **15**, deren „IR- und NMR-Spektren in allen Punkten vergleichbar sind“:



*) Aus dem entsprechenden Diäthylacetal des Cyclododecanons erhielt *Parham*¹¹⁾ fast ausschließlich den *trans*-Enoläther.

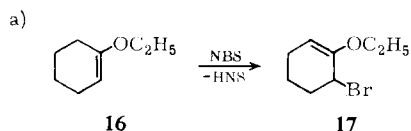
) Die beiden isomeren Enoläther **9a und **9b** ließen sich gaschromatographisch nicht voneinander trennen, sogar eine Anreicherung gelang nicht. Offensichtlich war die erforderliche Säulentemperatur (155°) schon zu hoch und bewirkte sofortige Isomerisierung zum Ausgangsgemisch.

¹⁴⁾ *J. R. Shelton* und *T. Kasuga*, *J. org. Chemistry* **28**, 2841 (1963).

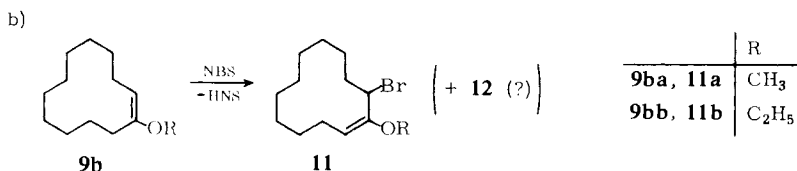
¹⁵⁾ *J.-C. Traynard* und *G. Peiffer*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **258**, 3735 (1964).

Ein chemischer Strukturbeweis wurde nicht gegeben. Nach unseren Erfahrungen ist die Struktur des α -Bromäthers unzutreffend, zumal sich diese Substanzklasse durch hohe Hydrolyse neigung auszeichnet. Da auch über das Ausgangsprodukt keine Angabe vorliegt (*cis*- bzw. *trans*-Enoläther oder ein Gemisch der beiden), dürften die Autoren ein rohes Enoläthergemisch eingesetzt haben (vgl. I. c.¹³). Die beiden unterschiedlichen Addukte dürften Stereoisomere sein, denn die beiden angegebenen Strukturen müßten sich in den NMR-Daten unterscheiden. Im *N*-[β -Brom-äthyl]-phthalimid¹⁶) als Vergleichssubstanz zeigen die dem Brom und dem Phthalimidrest benachbarten Protonen deutlich verschiedene chemische Verschiebungen.

Typ B II

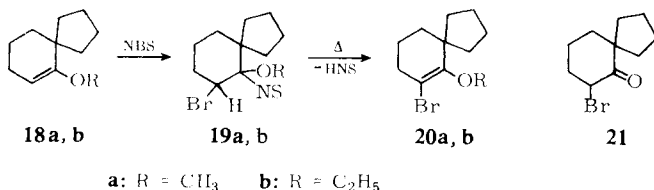


Bei 1-Äthoxy-cyclohexen-(1) (**16**) konnte mit NBS keine Adduktbildung beobachtet werden; einzig isoliertes Reaktionsprodukt war der zersetzliche Brom-enoläther **17**.



Auch der im Gemisch mit dem *cis*-Enoläther **9a** (s. unter A II) vorliegende *trans*-Enoläther **9b** lieferte mit NBS kein Addukt. Alle Versuche, zu einer höheren Addukt-Ausbeute zu kommen als dem *cis*-Anteil entspricht, waren vergeblich. Eine nachträgliche Addition von Succinimid an den *trans*-Bromenoläther **11** unter Säurekatalyse gelang nicht. Die Eliminierung von Succinimid erfolgte jedoch überwiegend so, daß das Brom in α -Allylstellung und nur ein geringer Anteil an der Doppelbindung steht! Der Enoläthyläther **9** — nach Parham¹¹) überwiegend als *trans*-Enoläther **9bb** vorliegend, ein dem *cis*-Enolmethyläther **9a** entsprechender Anteil an *cis*-Enoläthyläther wurde von ihm nicht nachgewiesen — reagierte mit NBS zum 3-Brom-2-äthoxy-cyclododecen-(1) (**11b**); nach der bisher durchgeführten Arbeitsweise ließ sich kein **10** entsprechendes NBS-Addukt isolieren, jedoch ist dessen Anwesenheit durch Reaktion von gegebenenfalls in Spuren vorhandenem *cis*-Enoläthyläther mit NBS nicht völlig auszuschließen.

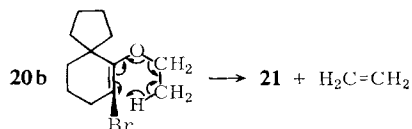
Typ B III



¹⁶) Varian Associates, NMR Spectra Catalog 1962, Spektrum Nr. 246.

Daß jedoch grundsätzlich auch *trans*-Enoläther NBS addieren können, zeigen die Beispiele **18a, b**. Hier ist eine Eliminierung von Succinimid aufgrund fehlender Wasserstoffe in α -Position in dieser Richtung nicht möglich. Als einziger verbliebener Wasserstoff steht der mit Brom benachbarte in α -Stellung zur Abspaltung zur Verfügung. Die Abspaltung von HNS erfolgte leicht in siedendem absol. Toluol, jedoch lieferte das Addukt **19b** dabei ein Gemisch des Bromenoläthers **20b** und des Bromketons **21**.

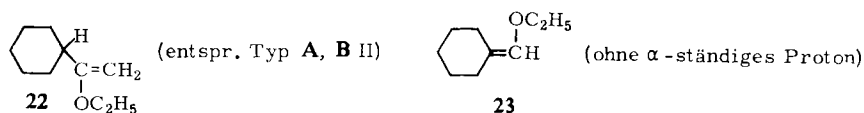
Äthylenoläther, die einen stark elektronenabziehenden Substituenten in Nachbarschaft besitzen, spalten thermisch leicht Äthylen ab und gehen in die entsprechenden Carbonylverbindungen über¹⁷⁾. Da Photo- und Thermolysereaktionen über angeregte Zwischenzustände verlaufen, läßt sich bei der Thermolyse von **20b** ein der photochemischen Norrish-Typ-II-Spaltung¹⁸⁾ ähnliches Zerfallsschema formulieren:



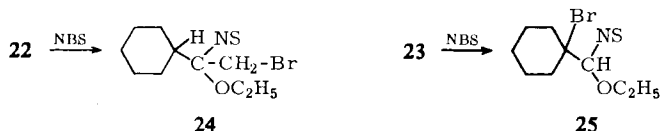
Das entstandene Äthylen wurde nicht nachgewiesen, jedoch wurde die Bildung von *N*-Äthylsuccinimid, das gegebenenfalls aus **19b** noch hätte entstehen können, analytisch ausgeschlossen.

Der diesem thermolytischen 6-Ring-Zerfallsmechanismus nicht mehr zugängliche Bromenol-methyläther **20a** konnte durch Thermolyse von **19a** frei von **21** erhalten werden.

Um den sterischen Einfluß der Doppelbindung auszuschalten, wurden noch **22** und **23** untersucht.



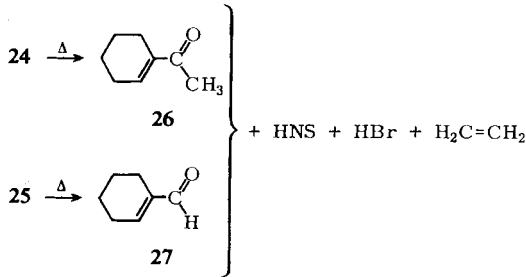
Der Enoläther **22** wurde aus Hexahydroacetophenon über das Diäthylacetal hergestellt, die Struktur NMR-spektroskopisch bestimmt (s. S. 1902). Beide Enoläther lieferten mit NBS die nach den vorher gewonnenen Erfahrungen erwarteten Addukte **24** und **25**:



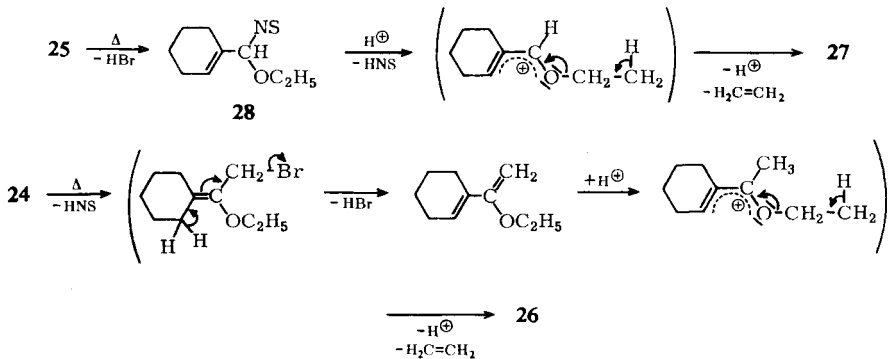
Beide Addukte zerfielen bei der Thermolyse (**24** in siedendem Toluol, **25** erst in siedendem Xylol) in entsprechende Reaktionsprodukte:

¹⁷⁾ J. H. Felzmann, Dissertat., Univ. Saarbrücken 1967; K. Schank, J. H. Felzmann und M. Kratzsch, Chem. Ber. **102**, 388 (1969).

¹⁸⁾ I. G. Calvert und I. N. Pitts jr., Photochemistry, S. 382, Verlag J. Wiley and Sons, Inc., New York 1966.

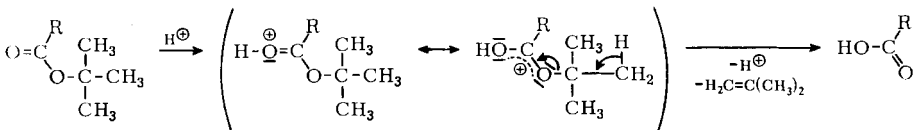


Während der Zerfall von **25** durch Abspaltung von HBr mit anschließender protonenkatalysierter Zersetzung des entstandenen β,γ -ungesättigten α -Succinimidyläthers **28** leicht zu deuten ist, dürfte die Bildung von **26** aus **24** auf der geringen Bereitschaft des 6-Rings beruhen, semicyclische Doppelbindungen auszubilden.



Bei der Thermolyse von **25** tritt infolge sauer katalysierter Polymerisation des gebildeten disubstituierten Acroleins **27** überwiegende Harzbildung auf.

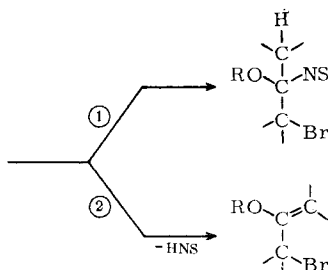
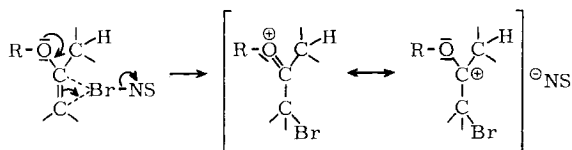
Diese Fragmentierungen finden eine Parallele in den protonenkatalysierten Zersetzungen von Äthylestern¹⁹⁾ bzw. insbesondere tert.-Butylestern²⁰⁾ bei erhöhter Temperatur:



Alle Umsetzungen wurden im heterogenen Gemisch der Enoläther, gelöst im unpolaren CCl₄, mit NBS (NBP) durchgeführt. Im Gegensatz zur radikalischen β -Allylbromierung von Chloralkenen unter gleichen Bedingungen, bei denen die Reaktion durch Radikal-Erzeugung erst in Gang gebracht werden muß, verlaufen die Umsetzungen der Enoläther spontan exotherm unter Adduktbildung oder α' -Allylbromierung. Deshalb wird ein ionischer Mechanismus nach folgendem Schema angenommen:

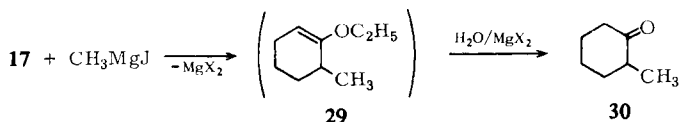
¹⁹⁾ A. C. Cope und G. W. Wood, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3888 (1957).

²⁰⁾ H. Henecka, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. 8, S. 419, 534, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.



Als weiteren Anhalt für diesen Reaktionsablauf kann man die Tatsache werten, daß im polaren Lösungsmittel CH_2Cl_2 , das für Allylbromierungen wenig geeignet ist^{1b)}, bei der Reaktion von NBS mit Enoläther **9a** bei -10° optimale Umsetzung erzielt wurde.

Die α' -allylbromierten Enoläther scheinen von präparativem Interesse zu sein; sie ermöglichen die einfache Synthese rein mono-substituierter Ketone, wie die Umsetzung von **17** mit Methylmagnesiumjodid zeigt:



Der bei der Alkylierung mit Grignard-Verbindungen nicht faßbare Enoläther **29** sollte beim Arbeiten mit z. B. lithiumorganischen Verbindungen leicht herstellbar sein.

Wir danken Herrn Prof. Dr. B. Eistert für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit und die Unterstützung durch Institutsmittel, Herrn Dr. H. Dürr für wertvolle Anregungen bei der Diskussion der NMR-Spektren, Herrn J. Müller für die Aufnahme der Spektren und der analytischen Abteilung für die Anfertigung der Mikroanalysen nach der Walisch-Methode.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind im Kupferblock bestimmt und unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Beckman IR 4, die der NMR-Spektren mit dem Varian A 60 (TMS als innerer Standard). Gaschromatographische Untersuchungen wurden mit dem Aerograph Autoprep 705 (Wilkins Instrument and Research Inc., California, USA) ausgeführt.

3-Brom-2-acetoxy-cyclohexen-(1) (**3**): In einem 500-cem-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler (Calciumchloridrohr) und einem ins Reaktionsgemisch eintauchenden Thermometer wurden 52 g (0.29 Mol) feinpulverisiertes, trockenes *N*-Brom-succinimid, 100 ccm absol. CCl_4 und 50 g (0.36 Mol) *1*-Acetoxy-cyclohexen-(1) (**2**)²¹⁾ auf einem Wasser-

²¹⁾ Nach W. M. Quattlebaum jr. und C. A. Noffsinger, Amer. Pat. 2466 737 (1949), C. A. 43, 7037 (1949).

bad erhitzt. Bei 70–80° sprang die Reaktion an und mußte durch mehrmaliges kurzes Kühlen mit kaltem Wasser gemäßig werden. Danach wurde noch 10 Min. zum Sieden erhitzt, dann 1/2 Stde. im Eis/Salzbad gekühlt. Das auskristallisierte Succinimid wurde abfiltriert (14 g; ber. 20 g), das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Ölpumpenvak. fraktioniert. Erhalten wurden 14 g Vorlauf (bis 42°/0.08 Torr), 8.0 g (13%) **3** vom Sdp._{0.08} 43–50° und 41.5 g Rückstand.

$C_8H_{11}BrO_2$ (219.1) Ber. C 43.86 H 5.08 Gef. C 43.8 H 5.08

3 ist instabil und zersetzt sich auch allmählich bei –10°. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazinlösung²²⁾ im Überschuß wurde das Cyclohexandion-(1.2)-bis-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]²³⁾ vom Schmp. 233–234° gebildet.

1-Methoxy-cyclododecen-(1) (**9**): 60.6 g (0.33 Mol) Cyclododecanon, 120 ccm Methanol, 40 g (0.38 Mol) Orthoameisensäure-trimethylester (Sdp. 99–101°) und 0.6 ccm konz. Salzsäure wurden in einer Destillationsapparatur mit 25-cm-Vigreux-Kolonnen zum schwachen Sieden erhitzt. Dabei gingen 23 ccm Ameisensäure-methylester und dann 137 ccm Methanol über. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert, das Destillat mit 2 g KOH in 10 ccm Methanol im Ölbad 2 Std. auf 110–120° erhitzt und nochmals i. Vak. fraktioniert: 58.2 g (89%) **9** vom Sdp.₁₁ 129–130°.

$C_{13}H_{24}O$ (196.3) Ber. C 79.53 H 12.32 Gef. C 79.2 H 12.29

Gaschromatographisch (Säulenlänge 20 ft, Querschnitt 3/8", 30% SE-30 auf Chromosorb W, Temp. 150–155°, Flammenionisationsdetektor, 200 ccm Stickstoff/Min.) und NMR-spektroskopisch wurde festgestellt, daß es sich um ein *cis-trans*-Enoläthergemisch handelte. Durch Flächenintegration wurde der *cis*-Anteil **9a** zu ca. 16% ermittelt.

IR (Film): 1653/cm (C=C).

NMR (CCl₄): t δ 4.56 ppm, *J* = 7.5 Hz (*cis*), t 4.25, *J* = 7.5 Hz (*trans*) (zusammen 1 H, Vinylproton); s 3.50 (*cis*), s 3.46 (*trans*) (zusammen 3 H, OCH₃); m 2.35–1.75 (4 H, Allylprotonen); m 1.7–1.0 (16 H, restliche Ringprotonen).

2-Brom-1-succinimido-1-methoxy-cyclododecan (**10**)

a) Zu 19.6 g (0.1 Mol) **9** in 100 ccm CCl₄ wurden unter Rühren 17.8 g (0.1 Mol) *N*-Brom-succinimid so zugegeben, daß die Temp. des Gemisches nicht über 30° stieg. Danach wurde noch 2 Std. bei Raumtemp. gerührt und vom entstandenen Succinimid abfiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde das zurückbleibende Öl mit etwa dem gleichen Volumen Petroläther versetzt, zum Sieden erhitzt, nochmals abfiltriert und gekühlt. Dabei wurden 1.8 g (5%) **10** als farblose Kristalle vom Schmp. 126° erhalten. Über die weitere Aufarbeitung der Mutterlauge s. weiter unten bei **11a**.

b) Zu einer Lösung von 9.8 g (50 mMol) **9** in 100 ccm abs. CH₂Cl₂ wurden in kleinen Anteilen 8.8 g (50 mMol) *N*-Brom-succinimid unter Rühren so zugegeben, daß die Temp. unter –10° blieb, danach wurde noch 2 Std. unter Kühlung weitergerührt. Vom auf Raumtemp. erwärmten Gemisch wurde das entstandene Succinimid (3.7 g) abgenutscht, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mit 30 ccm Benzin wie unter a) behandelt. Ausb. 2.4 g (13%).

$C_{17}H_{28}BrNO_3$ (374.3) Ber. C 54.54 H 7.54 N 3.74 Gef. C 54.5 H 7.74 N 3.7

IR (KBr): 1709/cm (C=O, Schulter bei 1779/cm).

²²⁾ O. L. Brady, J. chem. Soc. [London] **1931**, 756.

²³⁾ N. Campbell und E. B. McCall, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2870.

NMR (CCl₄): Das für die CH—Br-Gruppe erwartete Triplett ist in 2 Terme bei δ 4.45 und 4.62 ppm aufgespalten; offensichtlich handelt es sich hier um Konformere (1 H); s 3.26 ppm (3 H, OCH₃); s 2.64 (4 H, Succinimid-Rest); m 2.3—1.2 (20 H, Ringprotonen).

Thermolyse des Adduktes 10: 3.0 g (8 mMol) **10** wurden zusammen mit 0.3 g trockenem, gefälltem Calciumcarbonat in 20 ccm absol. Xylol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, danach abgekühlt und über Nacht auf -10° gekühlt. Entstandenes Succinimid und Calciumcarbonat wurden zusammen abgenutscht (0.9 g) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde i. Ölpumpenvak. destilliert und erwies sich als identisch mit dem aus der Mutterlauge der Umsetzung von **9a** mit *N*-Brom-succinimid nach Entfernung des Adduktes **10** erhaltenen Bromenoläther **11a** (s. nachstehend); Ausb. 1.1 g (50%).

3-Brom-2-methoxy-cyclododecen-(1) (11a): Die nach Abnutschen des Adduktes **10** bei der Umsetzung des Enoläthergemisches **9** mit *N*-Brom-succinimid in CCl₄ anfallende Mutterlauge (s. **10**, a)) wurde nach Absaugen des Lösungsmittels i. Vak. durch Destillation i. Ölpumpenvak. aufgearbeitet. 15 g (55%) **11a** gingen dabei als nahezu farbloses Öl vom Sdp._{0,3} 103—113° über; ein Teil davon war dabei durch thermische Zersetzung eines Restes von nicht entferntem Addukt **10** entstanden, wie die Abscheidung von Succinimid im Claisen-Aufsatz während der Destillation anzeigte.

C₁₃H₂₃BrO (275.2) Ber. C 56.72 H 8.42 Gef. C 56.2 H 8.30

IR (Film): 1653/cm (C=C).

NMR (CCl₄): t δ 4.85 ppm, $J = 6.5$ Hz (1 H, CH—Br); t 4.32, $J = 8.5$ Hz (1 H, Vinylproton eines *trans*-Enoläthers); s 3.58 (3 H, OCH₃), 2m 2.35—1.8 und 1.7—1.0 (18 H, Allyl-, —CH₂—C—Br und restliche Ringprotonen).

Ein weiteres Signal trat bei δ 3.83 ppm als Singulett auf. Bei dieser Feldstärke erschien auch das Signal für die OCH₃-Protonen im Bromenoläther **20a** (s. u.), weshalb auf die Anwesenheit des isomeren Bromenoläthers **12** im Gemisch geschlossen wurde. Es konnte jedoch nicht entschieden werden, ob dieser Anteil an **12** ausschließlich bei der thermischen Zersetzung von **10** mitentsteht oder auch unmittelbar bei der Eliminierung von Succinimid aus dem **9b**/NBS-Übergangskomplex; bei der Pyrolyse von reinem **10** entsteht jedenfalls ein bedeutend größerer Anteil an **12** als im Destillat der Mutterlauge gefunden wurde, was auf die Entstehung aus **10** hindeutet.

3-Brom-2-äthoxy-cyclododecen-(1) (11b): 23.8 g (0.133 Mol) *N*-Brom-succinimid in 100 ccm CCl₄ wurden mit 42 g (0.2 Mol) *1*-Äthoxy-cyclododecen¹¹⁾ **9bb** ohne Außenkühlung umgesetzt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde noch 15 Min. bei 75° gehalten und nach Stehenlassen über Nacht bei -10° vom gebildeten Succinimid abgenutscht. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. destillierte **11b** bei 90—110°/0.05 Torr als schwachgelbes Öl, das im Kühlschrank fest wurde; Schmp. 35—36° aus Petroläther, Ausb. 20.3 g (53%).

C₁₄H₂₅BrO (289.3) Ber. C 58.13 H 8.71 Br 27.63 Gef. C 58.6 H 8.94 Br 27.9

IR (KBr): 1660/cm (C=C).

NMR (CCl₄): t δ 4.88 ppm, $J = 6.7$ Hz (1 H, CH—Br); t 4.33, $J = 8$ Hz (1 H, Vinylproton eines *trans*-Enoläthers); q 3.74, $J = 7$ Hz (2 H, O—CH₂—); 2m 2.3—1.85 und 1.42—1.2 (18 H, Allyl-, —CH₂—C—Br und restliche Ringprotonen).

3-Brom-2-äthoxy-cyclohexen-(1) (17): 71.2 g (0.4 Mol) *N*-Brom-succinimid und 10 g trockenes, gefälltes Calciumcarbonat wurden in 400 ccm absol. CCl₄ unter Rühren suspendiert und mit 75.6 g (0.6 Mol) *1*-Äthoxy-cyclohexen-(1) (**16**) versetzt. Dabei erwärmte sich das Gemisch bis zum Sieden, so daß anfangs mit Eiswasser gekühlt werden mußte. Nach beendeter Umsetzung wurde 2 Stdn. auf -10° gekühlt, Succinimid und Calciumcarbonat wurden abge-

nutscht und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zweimalige Fraktionierung lieferte 37.5 g (46%) **17** vom Sdp._{0.08} 50–53° als farbloses bis schwach gelbes Öl, das sich bei Raumtemp. unter Braunfärbung zersetzt.

C₈H₁₃BrO (205.1) Ber. C 46.84 H 6.39 Br 38.97 Gef. C 46.4 H 6.42 Br 39.2

IR (Film): 1670/cm (C=C).

6-Äthoxy spiro[4.5]decen-(6) (**18b**): 40 g (0.26 Mol) *Spiro[4.5]decanon-(6)*²⁴⁾, 45 g (0.3 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester*, 15 g (0.3 Mol) Äthanol und 5 Tropfen konz. *Salzsäure* wurden in einer Destillationsapparatur mit 40-cm-Raschig-Kolonnen so erhitzt, daß der entstandene Ameisensäureester langsam abdestillierte. Nach dem Abkühlen wurden 4 g *KOH* in 20 ccm Äthanol zugegeben und fraktioniert destilliert. Der noch ketonhaltige Enoläther **18b** wurde über Nacht mit 0.7 g NaBH₄ und 20 ccm Methanol bei Raumtemp. gerührt. Erneute Destillation lieferte 32.6 g (69%) ketonfreien Enoläther **18b**, Sdp.₁₀ 99–100°.

C₁₂H₂₀O (180.3) Ber. C 79.94 H 11.18 Gef. C 79.6 H 11.20

IR (Film): 1653/cm (C=C).

7-Brom-6-succinimido-6-äthoxy-spiro[4.5]decan (**19b**): 16 g (89 mMol) *N*-Brom-succinimid wurden in 40 ccm abs. CCl₄ durch Rühren suspendiert und 20 g (0.11 Mol) Enoläther **18b** zugegeben. Dabei stieg die Temp. bis 65°, wobei das Gemisch homogen und hellbraun wurde. Nach Stehenlassen über Nacht bei –10° wurde von 1.2 g auskristallisiertem Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. **19b** blieb dabei als brauner Kristallbrei zurück, Ausb. 25.6 g (81%); Schmp. 115–116° nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin A.

C₁₆H₂₄BrNO₃ (358.3) Ber. C 53.64 H 6.75 Br 22.31 N 3.91

Gef. C 53.4 H 6.78 Br 22.5 N 3.9

IR (KBr): 1709/cm (C=O, Schulter bei 1779/cm).

Das sehr komplexe NMR-Spektrum deutete auf ein Isomerengemisch. Im Gegensatz hierzu war das NMR-Spektrum des entsprechenden Methoxy-Derivates **19a** eindeutig (s. u.).

Thermolyse von 19b: 51.2 g (0.143 Mol) reines **19b** wurden in 150 ccm abs. Toluol 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Stehenlassen über Nacht bei –10° wurde vom entstandenen Succinimid (12.5 g) abgenutscht, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und destilliert. Dabei ging bei Sdp._{0.1} 70–84° ein Gemisch von **20b** und **21**²⁵⁾ (lt. IR) über; 21.7 g farbloses Öl.

Das Gemisch lieferte mit *2.4-Dinitro-phenylhydrazin*²²⁾ im Überschuß das *Spiro[4.5]decan-dion-(6.7)-bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]*, rote Kristalle vom Schmp. 232°.

C₂₂H₂₂N₈O₈ (510.5) Ber. C 50.19 H 4.34 N 21.95 Gef. C 50.2 H 4.34 N 20.9

6-Methoxy-spiro[4.5]decen-(6) (**18a**): Wie bei **18b** wurden 45.6 g (0.3 Mol) *Spiro[4.5]decanon-(6)*²⁴⁾, 10 ccm (0.3 Mol) Methanol, 40.8 g (0.38 Mol) *Orthoameisensäure-trimethylester* und 5 Tropfen konz. *Salzsäure* umgesetzt. Ausb. 44.7 g (89%) reines **18a** vom Sdp.₁₀ 70–93°.

C₁₁H₁₈O (166.3) Ber. C 79.46 H 10.92 Gef. C 79.2 H 11.00

IR (Film): 1667/cm (C=C).

7-Brom-6-succinimido-6-methoxy-spiro[4.5]decan-(6) (**19a**): 17.8 g (0.1 Mol) *N*-Brom-succinimid in 40 ccm CCl₄ wurden mit 20 g (0.12 Mol) **18a**, wie bei **18b** beschrieben, umgesetzt. Dabei erwärmte sich das Gemisch bis auf 75°. Beim anschließenden Abkühlen fiel schon etwas

²⁴⁾ M. Mousseron, R. Jacquier und H. Christol, Bull. Soc. chim. France **1957**, 346.

²⁵⁾ E. J. Corey, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2301 (1953).

Addukt **19a** aus. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der kristalline Rückstand aus Petroläther oder Benzol umkristallisiert (starkes Erhitzen vermeiden!). Ausb. 27.4 g (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 138°.

$C_{15}H_{22}BrNO_3$ (344.3) Ber. C 52.33 H 6.44 Br 23.21 N 4.07
Gef. C 52.6 H 6.52 Br 22.6 N 3.9

IR (KBr): 1709/cm (C=O, Schulter bei 1739/cm).

NMR (CDCl₃): t δ 5.63 ppm, $J = 8$ Hz (1 H, CH—Br); s 3.62, (3 H, OCH₃); s 2.75 (4 H, Succinimid-Rest); m 2.5–1.2 (14 H, restliche Ringprotonen).

Thermolyse von 19a: 24.5 g (7 mMol) **19a** wurden in 100 ccm absol. Toluol 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Kühlen über Nacht auf -10° wurde vom entstandenen Succinimid (7.9 g) abgenutscht und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das reine 7-Brom-6-methoxy-spiro[4.5]decen-(6) (**20a**) destillierte bei Sdp._{0,05} 55.5–62° als farbloses Öl, gefunden 11.2 g (64%).

$C_{11}H_{17}BrO$ (245.2) Ber. C 53.88 H 6.98 Br 32.59 Gef. C 53.5 H 7.03 Br 32.6

IR (Film): 1653/cm (C=C).

NMR (CCl₄): s δ 3.82 ppm (3 H, OCH₃); m 2.75–2.25 (2 H, Allyl); m 2.2–1.0 (12 H, Ringprotonen).

α-Äthoxy-hexahydrostyrol (22): Aus 64.2 g (0.51 Mol) Hexahydroacetophenon²⁶, 23 g (0.5 Mol) Äthanol, 90 g (0.6 Mol) Orthoameisensäure-triäthylester und 6 Tropfen konz. Salzsäure wurden auf zuvor beschriebene Weise 89.5 g (88%) rohes Hexahydroacetophenon-diäthylacetal vom Sdp.₁₀ 62–95° hergestellt. Abspaltung von Äthanol unter Katalyse von *p*-Toluolsulfonsäure lieferte 54.2 g (78%) Enoläther **22** vom Sdp.₁₂ 70–78°.

$C_{10}H_{18}O$ (154.2) Ber. C 77.86 H 11.76 Gef. C 77.2 H 11.89

IR (Film): 1653/cm (C=C).

NMR (CCl₄): m δ 3.92–3.45 ppm (4 H: Überlagerung von =CH₂ und O—CH₂; die Absorption von 4 H bei dieser Feldstärke schließt eine isomere Struktur mit semicyclischer Doppelbindung aus); m 2.5–1.0 (14 H, CH₃, —CH₂—, CH).

2-Brom-1-succinimido-1-äthoxy-1-cyclohexyl-äthan (24): 11.9 g (66 mMol) *N*-Brom-succinimid in 40 ccm absol. CCl₄ wurden unter Rühren mit 15.4 g (0.1 Mol) **22** versetzt und durch Außenkühlung die Reaktionstemp. <70° gehalten. Nach Abkühlen wurde von ausgefallenem Succinimid (3.5 g) abgenutscht, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand in etwa dem gleichen Volumen Petroläther unter Erwärmen gelöst. Beim Kühlen kristallisierten 6.7 g (31%) **24** vom Schmp. 97–99°.

$C_{14}H_{22}BrNO_3$ (332.2) Ber. C 50.61 H 6.67 N 4.22 Gef. C 50.5 H 6.71 N 4.3

IR (KBr): 1724/cm (C=O, Schulter bei 1773/cm).

NMR (CCl₄): s δ 4.18 ppm (2 H, —CH₂—Br); q 3.65, $J = 7$ Hz (2 H, O—CH₂—); s 2.65 (4 H, Succinimid-Rest); m 2.0–1.0 mit überlagertem t 1.20, $J = 7$ Hz (14 H, Ringprotonen und CH₃).

Thermolyse von 24: 20 g (62 mMol) **24** wurden in 80 ccm absol. Toluol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Stehenlassen über Nacht bei -10° wurde vom gebildeten Succinimid (5.8 g) abgenutscht, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und destilliert. Dabei

²⁶ S. van Woerden, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **45**, 124 (1926), auf S. 135.

gingen 5.0 g (65 %) 2.3.4.5-Tetrahydro-acetophenon (**26**) bei Sdp._{0.05} 25–28° bzw. Sdp.₁₁ 68–83° (Sdp.₂₅ 86–92°²⁷⁾ über. Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin bildete **26** das bekannte 2.4-Dinitro-phenyl-hydrason vom Schmp. 202°²⁷⁾.

Cyclohexylidenmethyl-äthyl-äther (**23**): 73.8 g (0.395 Mol) Hexahydrobenzaldehyd-diäthyl-acetal — aus molaren Mengen Cyclohexylmagnesiumchlorid und Orthoameisensäureester in Äther/Benzol mit 46 % Ausb. auf übliche Weise hergestellt — wurden in einer Destillations-apparatur mit Hahn-Aufsatz (Kühlflüssigkeit Äthanol) solange unter Protonenkatalyse (0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure) erhitzt, bis kein Alkohol mehr übergang. Danach wurde mit 4 g KOH in 20 ccm Äthanol in der Hitze alkalisch gemacht und i. Vak. destilliert: 37.4 g (68 %) **23**, Sdp.₁₀ 61.5–66°.

C₉H₁₆O (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 76.9 H 11.59

Succinimido-äthoxy-[1-brom-cyclohexyl]-methan (**25**): Zu 23.7 g (0.17 Mol) Enoläther **23** in 100 ccm absol. CCl₄ wurden unter Rühren 30.2 g (0.17 Mol) *N*-Brom-succinimid portionsweise so zugegeben, daß die Temp. nicht über 70° stieg. Danach wurde abgekühlt, eine geringe Menge Succinimid abgesaugt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde durch Erwärmen im gleichen Volumen Petroläther gelöst. Beim Abkühlen und Anreiben kristallisierten 38.5 g (72 %) **25**, Schmp. 65–67°, aus.

C₁₃H₂₀BrNO₃ (318.2) Ber. C 49.09 H 6.34 Br 25.11 N 4.40
Gef. C 49.5 H 6.47 Br 24.8 N 4.2

IR (KBr): 1724/cm (C=O, Schulter bei 1786/cm).

NMR (CDCl₃): s δ 5.54 ppm (1 H, N–CH–O–); q 3.6, *J* = 7 Hz (2 H, –O–CH₂–); s 2.78 (4 H, Succinimid-Rest); m 2.3–1.0 mit überlagertem t 1.23, *J* = 7 Hz (13 H, Ringprotonen und CH₃).

Thermolyse des Addukts **25**: 15 g **25** wurden 2 Stdn. in 100 ccm absol. Xylol unter Rückfluß erhitzt. Dabei entstanden *HBr* und Äthylen (Nachweis durch Bromaddition zu 1.2-Dibrom-äthan). Beim Abkühlen schied sich Succinimid (3.4 g) ab. Nach Absaugen des Lösungsmittels i. Vak. verharzte beim anschließenden Destillationsversuch i. Ölpumpenvak. der Rückstand bis auf wenige Tropfen Destillat. Diese geringe Menge farblosen, aromatisch riechenden Öls erwies sich als 2.3.4.5-Tetrahydro-benzaldehyd (**27**) und lieferte mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin das bekannte Derivat vom Schmp. 219–220°²⁸⁾.

2-Methyl-cyclohexanon (**30**): Zu einer äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid — aus 3.6 g (0.15 g-Atom) Magnesium und 21.3 g (0.15 Mol) Methyljodid in 60 ccm absol. Äther bereitet — wurden 24.5 g (0.12 Mol) 3-Brom-2-äthoxy-cyclohexen-(1) (**17**) so zugetropft, daß das Gemisch gerade eben siedete. Danach wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und mit Eiswasser und gesätt. Ammoniumsulfatlösung hydrolysiert. Nach Ausäthern, Trocknen der Ätherphase über MgSO₄ und Destillation 5.3 g (43 %) **30** vom Sdp._{9–10} 45–48°, (Lit.²⁹⁾: Sdp. 165°). Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin wurde das bekannte Derivat vom Schmp. 132°³⁰⁾ erhalten.

²⁷⁾ H. Burton und P. F. G. Prail, Chem. and Ind. **1954**, 75, C. A. **49**, 1592 (1955).

²⁸⁾ I. Heilbron, E. R. H. Jones, R. W. Richardson und F. Sondheimer, J. chem. Soc. [London] **1949**, 737.

²⁹⁾ Beilstein Bd. VII, 14 (10) (15).

³⁰⁾ H. H. Strain, J. Amer. chem. Soc. **57**, 758 (1935).