

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

Von

**Günter Haufe<sup>1</sup> 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-bromosuccinimide 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'-dibromodicyclocylolether.

Bei Dreikomponentenadditionen, wie der Hydroxybromierung, der Alkoxybromierung und der Acyloxybromierung von Olefinen (Zusammenfassungen vgl. <sup>2, 3</sup>), 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.<sup>4</sup> bereits 1926 über die Verwendung von N-Bromacetamid. 1952 wurde von *Winstein* und *Ingraham*<sup>5</sup> N-Bromsuccinimid (*NBS*) mit Erfolg bei der Hydroxybromierung eingeführt. Später bewährte sich dieses Reagens auch bei der Alkoxybromierung (*Jovtscheff*, 1965<sup>6</sup>) sowie der Acyloxybromierung (*Jovtscheff*, 1959<sup>7</sup>).

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.

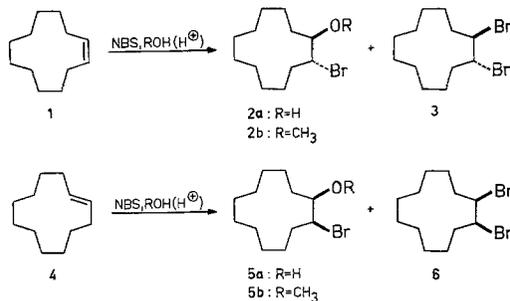
Beispielsweise führt die Reaktion von (*Z*)-Stilben mit *NBS* in Gegenwart von Wasser zu *threo*-2-Brom-1,2-diphenyläthanol, während aus (*E*)-Stilben unter gleichen Bedingungen *erythro*-2-Brom-1,2-diphenyläthanol entsteht<sup>8</sup>. Entsprechend werden aus (*Z*)-Cycloalkenen der Ringgrößen C<sub>5</sub> bis C<sub>7</sub> einheitlich *trans*-2-Bromcycloalkanole gebildet<sup>1, 9, 10</sup>. 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-Bromcyclooctanol<sup>11</sup> (vgl. dazu auch die Ergebnisse der Hydroxybromierung mit *N*-Bromacetamid<sup>12</sup>). Unter den Reaktionsprodukten des (*E*)-Cyclooctens findet sich schließlich überhaupt kein 2-Bromcyclooctanol<sup>13</sup>.

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

## Ergebnisse

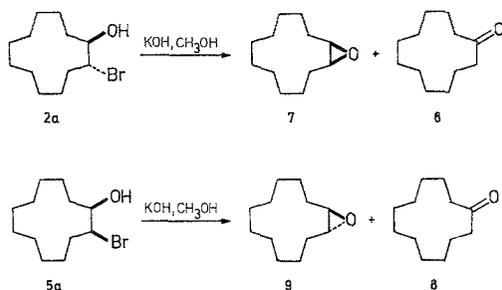
### 1. Hydroxybromierung

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**)<sup>14</sup> in einer Ausbeute von 74% eine weiße, kristalline Substanz der Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>BrO 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**)<sup>14</sup> gebildet.



Die Strukturen der diastereomeren 2-Bromcyclo-dodecanole **2 a** und **5 a** sind durch IR-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-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**)<sup>15</sup> und 7% Cyclododecanon (**8**). Aus **5 a** entsteht unter analogen Bedingungen ein Gemisch aus 98% *trans*-13-Oxabicyclo[10.1.0]tridecan (**9**)<sup>16</sup> 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. <sup>17</sup>). 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-Dimethyloxiran<sup>18</sup>. Entsprechend werden aus *trans*-2-Halogen-cycloalkanolen *cis*-Oxabicyclo[*n*.1.0]alkane gebildet; *cis*-2-Halogen-cycloalkanole normaler Ringgröße reagieren zu Cycloalkanonen, da eine *anti*-coplanare Stellung der Substituenten nicht möglich ist (vgl. dazu <sup>19</sup>). 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.

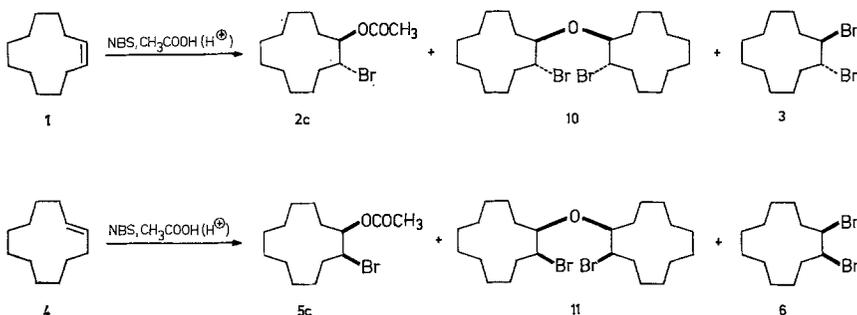
## 2. Methoxybromierung

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-,  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ - und MS-Untersuchungen (vgl. Exper. Teil) sowie der Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak, die zu Methoxycyclododecan<sup>20</sup> führt. Die Konfigurationszuordnung erfolgte durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit denen von **2 a** und **5 a** (Halbwertsbreiten und Kopplungskonstanten von H-2). Demnach verläuft auch die Methoxybromierung stereospezifisch.

### 3. Acetoxybromierung

Komplexer als bei den vorstehend beschriebenen Dreikomponentenadditionen ist der Verlauf der Acetoxybromierung 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 C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>2</sub>O, der nach physikalisch-chemischen Untersuchungen die Struktur des *trans,trans*-2,2'-Dibromdicyclododecyläthers (**10**) zukommt. Die Konfigurationszuordnung stützt sich dabei auf das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, das in Übereinstimmung mit der Symmetrie von **10** nur zwölf Signale für jeweils zwei äquivalente C-Atome aufweist, sowie einen Vergleich des  $^1\text{H-NMR}$ -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  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **11** zeigt wiederum nur zwölf Signale; die dem  $^1\text{H-NMR}$ -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.*<sup>21</sup> 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät HA 100 der Fa. Varian aufgenommen, die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit einem Gerät CH 90 der Fa. Bruker bei 22,63 MHz; die chemischen Verschiebungen sind als  $\delta$ -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. NaHCO<sub>3</sub>-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°.

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>BrO (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 ( $\text{CCl}_4$ ): 3575  $\text{cm}^{-1}$  (OH-Valenzschwingung einer intramolekular assoziierten OH-Gruppe).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,29 (m, 1 H, CHBr,  $J_1 = 6,8$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5,6$  Hz); 3,73 (m, 1 H, CHOH,  $W_{1/2} = 20$  Hz); 2,21 (s, 1 H, OH); 2,0—1,2 (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 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—64° (n-Hexan) (Lit. <sup>22</sup>: 64—65°).

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BrO}$  (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 ( $\text{CCl}_4$ ): 3581  $\text{cm}^{-1}$  (OH-Valenzschwingung einer intramolekular assoziierten OH-Gruppe).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,30 (m, 1 H, CHBr,  $J_1 = 7,0$  Hz,  $J_2 = 6,6$  Hz,  $J_3 = 1,8$  Hz); 3,84 (m, 1 H, CHOH,  $W_{1/2} = 16$  Hz); 2,27 (s, 1 H, OH); 1,9—1,2 (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 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—49°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{BrO}$  (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 ( $\text{CCl}_4$ ): 2834  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Valenzschwingung der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe); 1118  $\text{cm}^{-1}$  (CO-Valenzschwingung).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 4,00 (m, 1 H, CHBr,  $J_1 = 7,4$  Hz,  $J_2 = 7,2$  Hz,  $J_3 = 4,9$  Hz); 3,32 (m, 1 H,  $\text{CHOCH}_3$ ); 3,25 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 1,9—1,3 (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 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.<sub>0,7</sub> 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-bromcyclododecan (**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.<sub>1,5</sub> 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.<sub>0,4</sub> 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).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5,07 (m, 1 H, CHOCOCH<sub>3</sub>,  $J_1 = 6,4$  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<sub>3</sub>); 2,0—1,0 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>).

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).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft: 1,7 g (93%) eines Gemisches aus 93% **7**, Schmp. 33—34° (Lit. für **7**<sup>15</sup>: Sdp.<sub>1,5</sub> 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.<sub>1</sub> 90—91°,  $n_D^{20}$  1,4785 (Lit. für **9**<sup>16</sup>: Sdp.<sub>3</sub> 100—102°,  $n_D^{20}$  1,4775) und 2% **8**.

## Literatur

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