

**Darstellung von 4<sup>t</sup>-Brom-1<sup>c</sup>,9<sup>c</sup>,10<sup>c</sup>-decalol und 4<sup>t</sup>-Brom-1<sup>c</sup>-methoxy-9<sup>c</sup>,10<sup>c</sup>-decalin**

Transannulare Reaktionen von Cycloalkadienen und Cycloalkatrienen, 3. Mitt.<sup>1</sup>

Von

**Günter Haufe<sup>2</sup> und Manfred Mühlstädt**

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

und

**Jürgen Graefe**

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

Mit 1 Abbildung

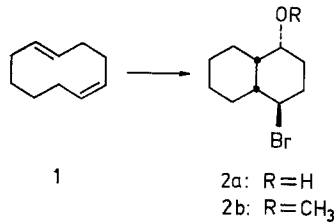
(Eingegangen am 28. Juni 1976)

*Preparation of 4<sup>t</sup>-Bromo-1<sup>c</sup>,9<sup>c</sup>,10<sup>c</sup>-decalol and 4<sup>t</sup>-Bromo-1<sup>c</sup>-methoxy-9<sup>c</sup>,10<sup>c</sup>-decalin. Transannular Reactions of Cycloalkadienes and Cycloalkatrienes, III*

The reaction of (*Z,E*)-1,5-cyclodecadiene with N-bromo-succinimide in the presence of water or methanol leads to transannular cyclizations producing 4<sup>t</sup>-bromo-1<sup>c</sup>,9<sup>c</sup>,10<sup>c</sup>-decalol, and 4<sup>t</sup>-bromo-1<sup>c</sup>-methoxy-9<sup>c</sup>,10<sup>c</sup>-decalin, resp., in high yields. The stereochemistry of the products has been established by chemical methods, and NMR-techniques.

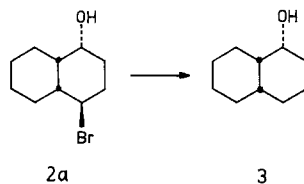
Während (*Z,E*)-1,5-Cyclodecadien (**1**) bei konzertierten elektrophilen Additionen unter 1,2-Addition reagiert<sup>3-7</sup>, nehmen mehrstufige elektrophile Additionen einen transannularen Verlauf; unter transannularer Beteiligung der zweiten C=C-Doppelbindung entstehen substituierte *cis*-Decaline<sup>4, 5, 7, 8</sup> (vgl. auch <sup>9, 10</sup>). Im Zusammenhang mit systematischen Untersuchungen zur Umsetzung von Cycloalkadienen mit N-Bromsuccinimid (*NBS*) und Wasser bzw. Methanol<sup>1, 2, 11, 12</sup> war von Interesse, ob **1** unter den Bedingungen der Hydroxybromierung bzw. Methoxybromierung gleichfalls diese Reaktionsweise bevorzugt oder aber eine transannulare Beteiligung von Hydroxyl- bzw. Methoxy-

gruppen erfolgt, wie sie bei entsprechenden Reaktionen von 1,4-Cycloheptadien, (*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadien, (*E,E*)-1,5-Cyclododecadien, (*Z,E*)-1,5-Cyclododecadien und — allerdings nur in untergeordnetem Maß — (*Z,Z*)-1,5-Cyclononadien zu beobachten ist.



### Ergebnisse

Die Umsetzung von **1** mit äquimolaren Mengen *NBS* in einem Gemisch von Wasser und Dioxan in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure führt in einer Ausbeute von 85% zu einer kristallinen Verbindung der Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>BrO, der wir die Struktur des 4<sup>t</sup>-Brom-1<sup>c</sup>,9<sup>c</sup>,10<sup>c</sup>-decalols (**2 a**)\* zuordnen.



Bei der Reduktion von **2 a** mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhält man einheitlich 1<sup>c</sup>,9<sup>c</sup>,10<sup>c</sup>-Decalol (**3**)<sup>13, 14</sup>, das als 4-Nitrobenzoat<sup>14</sup>, 3,5-Dinitrobenzoat<sup>15</sup> und Tosylat<sup>14, 16</sup> sowie durch sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>17, 18</sup> charakterisiert wurde.

Die so ermittelte Konfiguration der C-Atome 1, 9 und 10 in **2 a** wird durch <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen bestätigt, die zudem auch Schlußfolgerungen bezüglich der Konfiguration von C-4 ermöglichen (vgl. Abb. 1).

Das Signal von H-1 bei  $\delta = 3,71$  ppm ist durch Kopplung mit drei benachbarten Protonen zu einem Quintett ( $J_1 = 10,4$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5,3$  Hz) aufgespalten. Aus den Kopplungskonstanten ist zu entnehmen, daß sich

\* **2 a** ist zuvor von *J. G. Traynham et al.*<sup>5</sup> durch Umsetzung von **1** mit Brom in Eisessig und nachfolgende Reduktion des dabei erhältlichen 1<sup>c</sup>-Acetoxy-4<sup>t</sup>-brom-9<sup>c</sup>,10<sup>c</sup>-decalins mit LiAlH<sub>4</sub> erhalten worden.

H-1 in axialer Lage befindet und mit dem axialen Proton an C-2 sowie den beiden äquatorialen Protonen an C-2 und C-9 koppelt. Das Signal von H-4 erscheint dagegen als Sextett ( $J_1 = J_2 = 11,2$  Hz,  $J_3 = 4,5$  Hz). Dieses Proton befindet sich danach ebenfalls in axialer Position und koppelt mit zwei axialen Protonen an C-3 und C-10 sowie dem äquatorialen Proton an C-3. Daraus folgt, daß die Hydroxylgruppe an C-1 und das Bromatom an C-4 jeweils äquatorial angeordnet sind, sich zueinander also in *trans*-Stellung befinden.

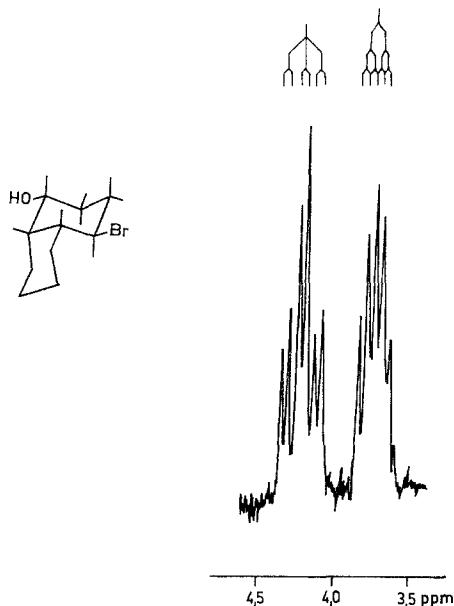
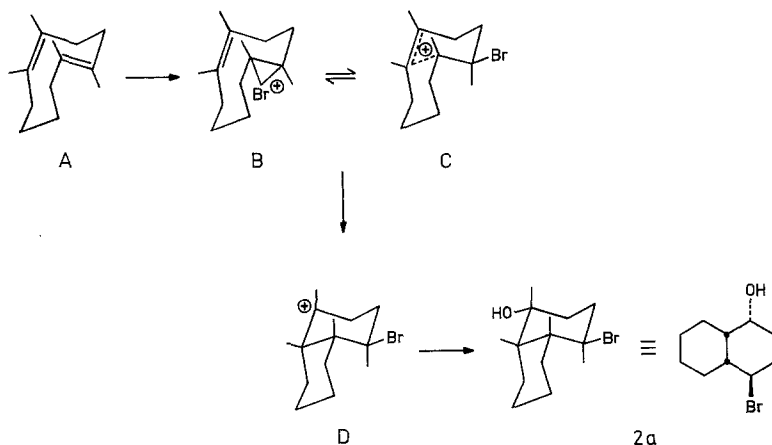


Abb. 1. Ausschnitt aus dem 100 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4<sup>t</sup>-Brom-1<sup>c</sup>,9<sup>c</sup>,10<sup>c</sup>-decalol (**2 a**). (Referenzsubstanz: *HMDS*; Lösungsmittel: *CDCl*<sub>3</sub>)

Die Stereochemie von **2 a** steht in Übereinstimmung mit Vorstellungen zur Bildung dieser Verbindung aus **1**. Modellbetrachtungen<sup>3-5</sup> sowie eine von *Rogers* und *Smart*<sup>19</sup> angefertigte Röntgenkristallstrukturanalyse des *AgNO*<sub>3</sub>-Komplexes zeigen, daß die Konformation von **1** für einen transanularen Ringschluß zu *cis*-Decalin sehr günstig ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird hier für **1** eine idealisierte Konformation **A** gewählt. Bei der Reaktion von **1** mit *NBS* und Wasser erfolgt der Angriff der Bromspecies in Analogie zu anderen elektrophilen Additionen<sup>3-7</sup> vorzugsweise an der *trans*-Doppelbindung, die infolge Deformation durch *sp*<sup>2</sup>—*sp*<sup>2</sup>-Torsion und out-of-plane bending<sup>20-23</sup> eine größere Reaktivität als die *cis*-Doppelbindung aufweist. Aus dem zunächst gebildeten cyclischen Bromoniumion **B** entsteht unter Ringöffnung und transanularer Beteiligung der *cis*-Doppelbindung — möglicherweise über

**C** — das Carbeniumion **D**. Durch Angriff von Wasser aus äquatorialer Richtung und anschließende Deprotonierung entsteht dann **2 a**.

Angesichts der Stereospezifität der Reaktion könnte allerdings auch ein konzertierter Ablauf von transanularem Ringschluß und Angriff des Wassers diskutiert werden.



Einen analogen Verlauf nimmt die Umsetzung von **1** mit *NBS* und Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure. In hoher Ausbeute wird dabei 4<sup>t</sup>-Brom-1<sup>c</sup>-methoxy-9<sup>c</sup>,10<sup>c</sup>-decalin (**2 b**) gebildet, dessen Struktur durch IR-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und MS-Untersuchungen (vgl. Exper. Teil) gesichert ist.

Bisher gibt es bei den Reaktionen von **1** mit *NBS* und Wasser oder Methanol keinerlei Anhaltspunkte, daß neben der transanularen Beteiligung der C=C-Doppelbindung auch eine transanulare Beteiligung von Hydroxyl- bzw. Methoxygruppen erfolgt; unter den in geringer Menge anfallenden Nebenprodukten finden sich keine Dibromoxabicycloundecane. Die Bildung des *cis*-Decalin-Systems aus **B** erfolgt offenbar sehr viel schneller als eine normale *trans*-1,2-Addition unter Bildung von (*Z*)-*cis*-5-Bromcyclodecen-6-ol und (*Z*)-*cis*-6-Bromcyclodecen-5-ol (bzw. entsprechenden Methyläthern), da im ersteren Fall die Ringspannung beträchtlich abnimmt, im zweiten Fall jedoch mit einer Zunahme der Ringspannung zu rechnen ist<sup>5</sup>.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Strukturanalytik der Sektion Chemie der Karl Marx-Universität Leipzig, insbesondere Herrn Dr. E. Kleinpeter, gilt unser Dank für die Durchführung mikroanalytischer und spektroskopischer 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 Infrarot-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 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.

#### 4<sup>t</sup>-Brom-1<sup>c</sup>,9<sup>c</sup>,10<sup>c</sup>-decalol (2 a)

Zu einer Mischung von 6,8 g (0,05 Mol) **1**, 100 ml Wasser, 200 ml Dioxan und katalyt. Mengen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden unter Rühren bei 10 bis 20° innerhalb von 15 Min. 8,9 g (0,05 Mol) *NBS* gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend noch 1 Stde. bei dieser Temp. gerührt und dann in 1 l Wasser gegossen. Nach Extraktion mit *n*-Hexan, Waschen mit wäßr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 10,8 g eines gelben Öls, aus dem **2 a** auskristallisiert. Nach Filtration und Umkristallisation aus Methanol werden 9,9 g (85%) **2 a** erhalten; weiße Kristalle, Schmp. 124,5—125° (Lit.<sup>5</sup>; Schmp. 122—124°). C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>BrO (233,2).

MS: *m/e* 214 (0,3%), 153 (1,5%), 152 (3,8%), 135 (100%), 134 (13,8%).

IR (CCl<sub>4</sub>): 3628 cm<sup>-1</sup> (OH-Valenzschwingung); 1070 cm<sup>-1</sup> (CO-Valenzschwingung).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4,20 (m, 1 H, CHBr,  $J_1 = J_2 = 11,2$  Hz,  $J_3 = 4,5$  Hz); 3,71 (m, 1 H, CHOH,  $J_1 = 10,4$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5,3$  Hz); 1,53 (s, 1 H, —OH); 2,5—1,1 (m, 14 H, CH<sub>2</sub> und CH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 70,2 (C-1); 50,8 (C-4); 41,8 (C-9); 34,5 (C-10); 29,1 (C-2); 28,3 (C-3 und ein weiteres C-Atom); 24,0, 19,1, 18,0 (übrige C-Atome).

#### 4<sup>t</sup>-Brom-1<sup>c</sup>-methoxy-9<sup>c</sup>,10<sup>c</sup>-decalin (2 b)

Zu einer Lösung von 6,8 g (0,05 Mol) **1** in 200 ml Methanol werden unter Rühren bei Raumtemp. zunächst katalyt. Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und dann innerhalb von 15 Min. 8,9 g (0,05 Mol) *NBS* gegeben. Anschließend wird noch 1 Stde. gerührt. Das bei der Aufarbeitung (siehe oben) erhältliche Rohprodukt (11,9 g) ergibt bei der Destillation 10,4 g (84%) **2 b**; farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>1,2</sub> 108—110°,  $n_D^{20}$  1,5185.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>BrO (247,2). Ber. C 53,45, H 7,75, Br 32,33.

Gef. C 53,71, H 7,83, Br 32,40.

MS: *m/e* 246 (1,0%;  $M^+$ ), 214 (1,6%), 167 (17,7%), 166 (4,2%), 135 (68,0%), 134 (5,0%).

IR (Film): 2823 cm<sup>-1</sup> (CH-Valenzschwingung der Methoxygruppe); 1109 cm<sup>-1</sup> (CO-Valenzschwingung).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4,23 (m, 1 H, CHBr,  $J_1 = J_2 = 11,4$  Hz,  $J_3 = 4,4$  Hz); 3,22 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3,22 (m, 1 H,  $W_{1/2} = 24$  Hz, CHOCH<sub>3</sub>); 2,4—1,6 (m, 14 H, CH<sub>2</sub> und CH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 78,3 (C-1); 53,9 (OCH<sub>3</sub>); 51,0 (C-4); 41,9 (C-9); 39,1 (C-10); 34,4 (C-2); 28,3 (C-3); 25,6, 24,2, 18,9, 17,9 (übrige C-Atome).

*1c,9c,10c-Decalol (3)*

Eine Lösung von 2,33 g (0,01 Mol) **2 a** in 50 ml Diäthyläther wird bei — 70° unter Rühren zu einer Lösung von 2,3 g (0,1 Mol) Natrium in 100 ml flüssigem NH<sub>3</sub> getropft und 2 Stdn. bei dieser Temp. geführt. Aus dem nach üblicher Aufarbeitung erhältlichen Rohprodukt werden durch Vakuumsublimation 1,21 g (87%) **3** erhalten; weiße Nadeln, Schmp. 92° (Lit.<sup>13, 14</sup>: Schmp. 93°).

*4-Nitrobenzoat.* Schmp. 83° (Methanol) (Lit.<sup>15</sup>: Schmp. 83°).

*3,5-Dinitrobenzoat.* Schmp. 122,5—123° (Methanol) (Lit.<sup>15</sup>: Schmp. 123,8°).

*Tosylat.* Schmp. 92° (Diäthyläther) (Lit.: Schmp. 96—98°<sup>14</sup>; Schmp. 89—89,5°<sup>5</sup>).

## Literatur

- <sup>1</sup> 2. Mitt.: *J. Graefe, G. Haufe* und *M. Mühlstädt*, *Z. Chem.* **16**, 180 (1976).
- <sup>2</sup> Aus der Dissertation zur Promotion *A. G. Haufe*, Universität Leipzig, 1975.
- <sup>3</sup> *W. Dittmann* und *F. Stürzenhofecker*, *Ann. Chem.* **688**, 57 (1965).
- <sup>4</sup> *R. Uebe*, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1966.
- <sup>5</sup> *J. G. Traynham, G. R. Franzen, G. A. Knesel* und *D. J. Northington*, *J. Org. Chem.* **32**, 3285 (1967).
- <sup>6</sup> *J. Graefe* und *M. Mühlstädt*, *Tetrahedron Letters* **1969**, 3431.
- <sup>7</sup> *J. G. Traynham* und *H. H. Hsieh*, *J. Org. Chem.* **38**, 868 (1973).
- <sup>8</sup> *S. N. Moorthy, D. Devaprabhakara* und *G. Das*, *Tetrahedron Letters* **1975**, 257.
- <sup>9</sup> *J. K. Sutherland*, *Tetrahedron* **30**, 1651 (1974).
- <sup>10</sup> *F. Freeman*, *Chem. Reviews* **75**, 439 (1975).
- <sup>11</sup> *G. Haufe, M. Mühlstädt* und *J. Graefe*, *Z. Chem.* **16**, 100 (1976).
- <sup>12</sup> *G. Haufe, M. Mühlstädt* und *J. Graefe*, *Mh. Chem.*, in Vorbereitung.
- <sup>13</sup> *W. Hückel*, *Ann. Chem.* **441**, 1 (1925).
- <sup>14</sup> *W. Hückel, R. Danneel, A. Groß* und *H. Naab*, *Ann. Chem.* **502**, 99 (1933).
- <sup>15</sup> *W. Hückel, D. Mancher, O. Fechtig, J. Kurz, M. Heinzel* und *A. Huebele*, *Ann. Chem.* **645**, 115 (1961).
- <sup>16</sup> *W. Hückel, O. Neunhoffer, A. Gercke* und *E. Frank*, *Ann. Chem.* **477**, 99 (1930).
- <sup>17</sup> *C. A. Grob* und *S. W. Tam*, *Helv. chim. Acta* **48**, 1317 (1965).
- <sup>18</sup> *H. Felkamp, N. C. Franklin, W. Kraus* und *W. Brügel*, *Ann. Chem.* **683**, 75 (1965).
- <sup>19</sup> *D. Rogers* und *M. L. Smart*, *Acta Cryst.* [Kopenhagen] **25 A**, S 149 (1969).
- <sup>20</sup> *N. L. Allinger, J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1953 (1958).
- <sup>21</sup> *W. L. Mock*, *Tetrahedron Letters* **1972**, 475.
- <sup>22</sup> *L. Radom, J. A. Pople* und *W. L. Mock*, *Tetrahedron Letters* **1972**, 479.
- <sup>23</sup> *N. L. Allinger* und *J. T. Sprague*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5374 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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