

## Hydroxybromierung und Methoxybromierung von (Z)-Cycloocten

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 18. November 1976)

### *Hydroxybromination and Methoxybromination of (Z)-Cyclooctene*

In addition to *trans*-2-bromocyclooctanol and *trans*-1,2-dibromocyclooctane, *cis*-4-bromocyclooctanol, *cis*-1,4-dibromocyclooctane, *trans*-1,4-dibromocyclooctane, and (*Z*)-5-bromocyclooctene are obtained, when (*Z*)-cyclooctene is treated with *N*-bromosuccinimide in the presence of water. Similarly the methoxybromination of (*Z*)-cyclooctene gives transannular products.

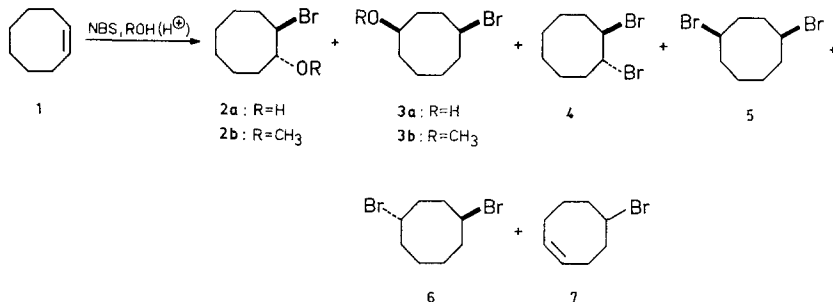
Die Reaktion von Cycloalkenen mit *N*-Bromsuccinimid (*NBS*) in Gegenwart von Wasser (Hydroxybromierung) bzw. Methanol (Methoxybromierung) erfolgt im Bereich der normalen<sup>1-5</sup> und großen<sup>1, 6</sup> Ringe wie in der aliphatischen Reihe stereospezifisch als *trans*-1,2-Addition. Im Gegensatz dazu sollten derartige Dreikomponentenadditionen bei Cycloalkenen mittlerer Ringgrößen zumindest teilweise einen transannularen Verlauf nehmen. Wir wollen hier zunächst über die Hydroxybromierung und Methoxybromierung von (*Z*)-Cycloocten (**1**) mit *NBS* berichten.

*Mousseron*<sup>7</sup> hat bereits in den dreißiger Jahren die Hydroxychlorierung von **1** untersucht und dem dabei erhaltenen Produkt — allerdings in Unkenntnis des Phänomens transannularer Reaktionen — die Struktur des *trans*-2-Chlorcyclooctanols zugeordnet. Einer Veröffentlichung von *Heninger*, *Dukker* und *Havinga*<sup>8</sup> aus dem Jahre 1966 ist zu entnehmen, daß die

Umsetzung von **1** mit N-Chlorharnstoff in Gegenwart von Wasser neben Dichlorcyclooctanen und Chlorcyclooctenen hauptsächlich zu *cis*-4-Chlorcyclooctanol führt. In dieser Arbeit finden sich — ohne Angabe experimenteller Daten — auch Hinweise zum Ablauf der Hydroxybromierung von **1** mit N-Bromacetamid; Hauptprodukt ist 4-Bromcyclooctanol, daneben entstehen isomere Dibromcyclooctane (vorwiegend *cis*-1,4-Dibromcyclooctan) sowie geringe Mengen von *trans*-2-Bromcyclooctanol (**2 a**).

### Ergebnisse

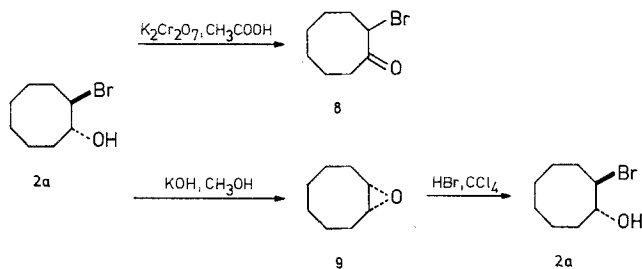
(*Z*)-Cycloocten (**1**) wurde mit NBS in einem Gemisch aus Wasser und Dioxan in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure bei 10 bis 20° umgesetzt. Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß das so erhältliche Reaktionsprodukt aus acht Verbindungen besteht. Wie die anschließende Strukturaufklärung ergab, handelt es sich dabei um *trans*-2-Bromcyclooctanol (**2 a**; 19%), *cis*-4-Bromcyclooctanol (**3 a**; 55%), *trans*-1,2-Dibromcyclooctan (**4**; 6%), *cis*-1,4-Dibromcyclooctan (**5**; 7%), *trans*-1,4-Dibromcyclooctan (**6**; 5%) und (*Z*)-5-Bromcycloocten (**7**; 7,5%) sowie zwei weitere Bromcyclooctene (0,5%).



**2 a**, **3 a** und **7** konnten durch präparative Dünnschichtchromatographie in reiner Form von den übrigen Verbindungen abgetrennt werden.

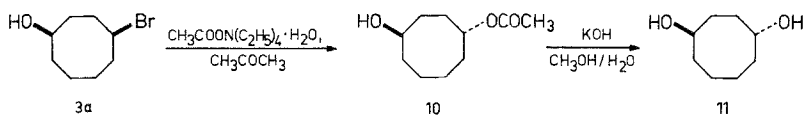
Nach dem Massenspektrum und der Mikroanalyse kommt **2 a** die Summenformel  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}$  zu. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weisen Septetts bei  $\delta = 4,16$  ppm ( $>\text{CHBr}$ ) und  $\delta = 3,84$  ppm ( $>\text{CHOH}$ ) sowie ein breites Singulett bei  $\delta = 3,21$  ppm (OH) darauf hin, daß es sich bei dieser Verbindung um ein 2-Bromcyclooctanol handelt. Diese Annahme wird durch den IR-spektroskopischen Nachweis einer intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung zwischen der Hydroxylgruppe und dem Bromatom (Absorptionsbande bei  $3570\text{ cm}^{-1}$ ) gestützt. Entsprechend führt die Oxidation von **2 a** mit Kaliumdichromat in Essigsäure zu 2-Bromcyclooctanon (**8**), dessen Struktur durch Ver-

gleich mit einer authentischen Probe<sup>9</sup> gesichert ist. Die Konfiguration von **2 a** folgt aus dem Verlauf der Umsetzung mit Kaliumhydroxid, bei der einheitlich *cis*-9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan (**9**) entsteht, dessen physikalische und spektroskopische Daten denen einer auf unabhängigem Wege durch Epoxidation von **1** mit Perbenzoesäure dargestellten Probe<sup>10</sup> entsprechen; in Übereinstimmung mit Vorstellungen zum Mechanismus der Bildung von Oxiranen aus Halogenhydrinen (vgl. <sup>11</sup> und dort zitierte Arbeiten) werden aus *trans*-2-Halogencycloalkanolen *cis*-Oxabicyclo[*n*.1.0]alkane, aus *cis*-2-Halogencycloalkanolen dagegen Cycloalkanone oder *trans*-Oxabicyclo[*n*.1.0]alkane gebildet<sup>6, 12</sup>.



Andererseits gelingt nach *Cope* und *Johnson*<sup>9</sup> ausgehend von **9** die Darstellung von **2 a**; bei der Umsetzung mit Bromwasserstoff in Tetrachlormethan wird bei Raumtemperatur ausschließlich **2 a** erhalten.

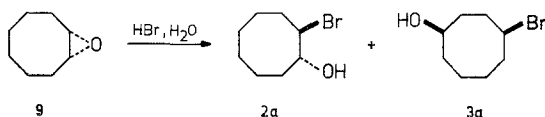
Für **3 a** wurde die Summenformel gleichfalls zu  $C_8H_{15}BrO$  ermittelt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheinen u. a. Quintette bei  $\delta = 4,22$  ppm ( $>CHBr$ ) und  $\delta = 3,71$  ppm ( $>CHOH$ ), die jeweils durch Kopplung mit vier benachbarten Protonen zustande kommen. Demnach befinden sich die Substituenten nicht in *vic.* Position. Das wird auch durch das IR-Spektrum belegt, in dem keine einer intramolekular assoziierten Hydroxylgruppe entsprechende Absorption zu beobachten ist; es erscheint lediglich die O—H-Valenzschwingung einer freien Hydroxylgruppe bei  $3619\text{ cm}^{-1}$ . Ein Strukturbeweis für **3 a** konnte mittels der nachstehenden Reaktionsfolge erbracht werden.



Durch Umsetzung mit Tetraäthylammoniumacetat-monohydrat<sup>13</sup> in Aceton und anschließende Verseifung ist aus **3 a** über *trans*-4-Acetylcyclooctanol (**10**) *trans*-Cyclooctan-1,4-diol (**11**)<sup>14, 15</sup> zugänglich, das

u. a. als Bis(4-nitrobenzoat) charakterisiert werden konnte. Als Nebenprodukte entstehen in geringem Ausmaß (*Z*)-3-Cycloocten-1-ol<sup>9, 15</sup> und (*Z*)-4-Cycloocten-1-ol<sup>15</sup>. Da die Reaktion von Halogenalkanen und -cycloalkanen mit Tetraäthylammoniumacetat nach einem S<sub>N</sub>2-Mechanismus abläuft<sup>9, 13, 16, 17</sup>, kommt **3 a** somit die Struktur des *cis*-4-Bromcyclooctanols zu.

Einen Zugang zu **3 a** ermöglicht auch die Reaktion von **9** mit 48proz. Bromwasserstoffsäure; man erhält dabei ein Gemisch von **2 a** und **3 a** im Verhältnis 4 : 1.

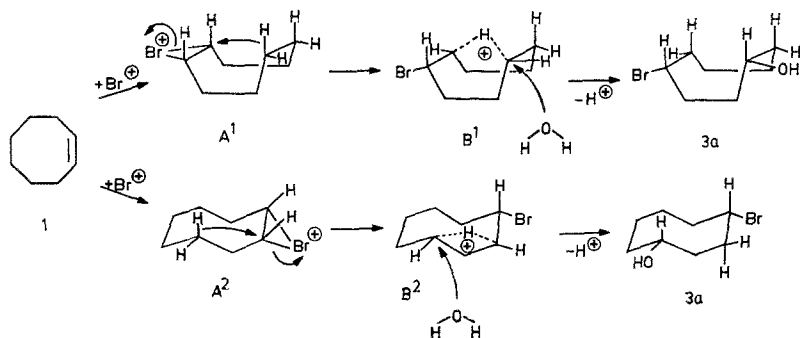


Die Strukturaufklärung von (*Z*)-5-Bromcycloocten (**7**) erfolgte durch Vergleich seiner <sup>1</sup>H-NMR-, IR-, MS- und GC-Daten mit denen einer authentischen Probe, die nach *Pritzkow* et al.<sup>18</sup> durch Addition von Bromwasserstoff an (*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadien zugänglich ist. Auf die Isolierung der bei der Reaktion von **1** mit *NBS* und Wasser als Nebenprodukte entstandenen isomeren Dibromcyclooctane **4–6** wurde verzichtet; die Strukturzuordnung gründet sich auf den Vergleich der durch GC/MS-Kopplung erhaltenen Daten mit denen authentischer Proben<sup>8, 19</sup>. Mittels GC/MS-Kopplung konnten auch zwei weitere in Spuren gebildete Bromcyclooctene nachgewiesen werden.

Im Unterschied zu den (*Z*)-Cycloalkanen der Ringgrößen C<sub>5</sub> bis C<sub>7</sub> und C<sub>12</sub>, die einheitlich zu entsprechenden *trans*-2-Bromcycloalkanolen reagieren<sup>1–3, 6</sup>, ist also bei der Hydroxybromierung von **1** mit *NBS* und Wasser die *trans*-1,2-Addition von untergeordneter Bedeutung. Der Reaktionsablauf wird vielmehr durch [1,5]- und [1,3]-Wasserstoffverschiebungen in den durch elektrophilen Angriff einer positiven Bromspecies an die C=C-Doppelbindung gebildeten cyclischen Bromoniumionen **A**<sup>1</sup> und **A**<sup>2</sup> bestimmt<sup>20</sup>. Über die H-überbrückten Bromcyclooctylkationen **B**<sup>1</sup> und **B**<sup>2</sup> entsteht durch nucleophilen Angriff von Wasser und Deprotonierung jeweils stereospezifisch **3 a**.

Nach der [1,5]- bzw. [1,3]-Wasserstoffverschiebung kann sich auch die Abspaltung eines Protons unter Bildung von **7** anschließen. Daneben wäre zu erwägen, daß dieses Bromcycloocten durch Dehydratisierung von **3 a** entstehen könnte. Wir neigen jedoch dazu, diese Möglichkeit weitgehend auszuschließen, da auch die Methoxybromierung von **1** (siehe unten) **7** in vergleichbarer Ausbeute liefert.

In prinzipiell gleicher Weise wie bei der Hydroxybromierung wird bei der Methoxybromierung von **1** mit *NBS* in Methanol in Gegenwart von katalytischen Mengen Schwefelsäure ein Gemisch aus 43% *trans*-2-Brom-1-methoxycyclooctan (**2 b**), 45% *cis*-4-Brom-1-methoxy-



cyclooctan (**3 b**), 9% (*Z*)-5-Bromcycloocten (**7**) sowie 3% der isomeren Dibromcyclooctane **4**, **5** und **6** gebildet. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes wurde wiederum mit Hilfe der Gaschromatographie ermittelt; das Verhältnis von **2 b** und **3 b** wurde zudem durch quantitative  $^1H$ -NMR-Messungen (Intensität der Signale der Methoxygruppen) bestätigt. **2 b** und **3 b** konnten durch präparative Dünnschichtchromatographie in reiner Form abgetrennt werden. Die Konstitution dieser Verbindungen folgt aus IR-,  $^1H$ -NMR- und MS-Untersuchungen (vgl. Exper. Teil), die Konfiguration wurde in Analogie zu **2 a** und **3 a** zugeordnet.

Diese Ergebnisse machen deutlich, daß auch der Verlauf der Methoxybromierung von **1** maßgeblich durch transanuläre Wasserstoffverschiebungen bestimmt wird.

Den Mitarbeitern der AG 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, strukturanalytischer 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 gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten an Geräten der Typen GCHF 18/3 des VEB Chromatron Berlin (3 m 5% PEG 20000 auf Chromosorb W, 150°, FID) und Moduline 1868 der

Fa. Varian (3 m 10% DC 710 auf Varaport, 150°, FID). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät HA 100 der Fa. Varian aufgenommen, die  $^{13}\text{C}$ -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. Zur Aufnahme der Massenspektren (70 eV) diente ein Gerät CH 6 der Fa. Varian-MAT. Bei der GC/MS-Kopplung fand ein modifiziertes Gerät GCHF 18/3 Verwendung.

#### Hydroxybromierung von (*Z*)-Cycloocten (**1**)

Zu einer Mischung von 11,0 g (0,1 Mol) **1**, 100 ml Wasser, 200 ml Dioxan und katalyt. Mengen Schwefelsäure werden unter Rühren bei 10 bis 20° innerhalb von 30 Min. 17,8 g (0,1 Mol) *NBS* gegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Stde. bei dieser Temp. gerührt und anschließend in 1 l Wasser gegossen. Danach extrahiert man mehrmals mit *n*-Hexan, wäscht die vereinigten Extrakte mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 15,1 g eines Gemisches, dessen Zusammensetzung (s. S. 804) gaschromatographisch bestimmt wird. Durch präpar. Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Benzol/Essigester 15 : 1) lassen sich *trans*-2-Bromcyclooctanol (**2 a**), *cis*-4-Bromcyclooctanol (**3 a**) und (*Z*)-5-Bromcycloocten (**7**) abtrennen.

#### *trans*-2-Bromcyclooctanol (**2 a**)

a) Die Darstellung erfolgt wie vorstehend beschrieben durch Hydroxybromierung von **1**. Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>1,5</sub> 87—88°,  $n_{\text{D}}^{20}$  1,5236 (Lit. <sup>9</sup>: Sdp.<sub>0,1</sub> 74—75°,  $n_{\text{D}}^{25}$  1,5246).  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}$  (207,1).

MS: *m/e* 206 (0,1%,  $M^+$ ), 188 (2,4%), 127 (0,9%), 126 (0,6%), 109 (58,4%), 108 (6,3%).

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3570  $\text{cm}^{-1}$  (OH-Valenzschwingung einer intramolekular assoziierten Hydroxylgruppe).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 4,16 (m, 1 H,  $>\text{CHBr}$ ,  $J_1 = 9,4$  Hz,  $J_2 = 6,6$  Hz,  $J_3 = 3,0$  Hz); 3,84 (m, 1 H,  $>\text{CHOH}$ ,  $J_1 = 9,2$  Hz,  $J_2 = 6,4$  Hz,  $J_3 = 2,4$  Hz); 3,21 (s, 1 H, OH); 2,6—1,2 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 70,0 (C-1); 64,4 (C-2); 31,1 (C-8); 30,6 (C-3); 23,9 und 23,4 (übrige C-Atome).

3,5-Dinitrobenzoat: Schmp. 94—95° (Methanol) (Lit. <sup>9</sup>: Schmp. 95,0 bis 95,6°).

b) Nach einer von *Cope* und *Johnson*<sup>9</sup> gegebenen Vorschrift wird in eine Lösung von 1,3 g (10 mMol) **9** in 25 ml über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknetem  $\text{CCl}_4$  unter Rühren bei Raumtemp. HBr bis zur Sättigung eingeleitet und weitere 15 Min. gerührt. Man arbeitet danach wie üblich auf und destilliert. Sdp.<sub>1</sub> 83—84°,  $n_{\text{D}}^{20}$  1,5238.

#### *cis*-4-Bromcyclooctanol (**3 a**)

Die Darstellung erfolgt durch Hydroxybromierung von **1** (siehe oben). Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>1,5</sub> 89—91°,  $n_{\text{D}}^{20}$  1,5275.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}$  (207,1). Ber. C 46,40, H 7,29, Br 38,58.  
Gef. C 46,05, H 7,15, Br 38,25.

MS: *m/e* 206 (0,1%,  $M^+$ ), 188 (0,3%), 127 (2,8%), 126 (15,4%), 109 (11,4%), 108 (10,4%).

IR (CCl<sub>4</sub>): 3619 cm<sup>-1</sup> (OH-Valenzschwingung einer freien Hydroxylgruppe).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 4,22 (m, 1 H, >CHBr,  $J_1 = J_2 = 12,8$  Hz,  $J_3 = J_4 = 6,4$  Hz); 3,71 (m, 1 H, >CHOH,  $J_1 = J_2 = 10,8$  Hz,  $J_3 = J_4 = 5,4$  Hz); 2,97 (s, 1 H, OH); 2,3—1,4 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>).

#### (*Z*)-5-Bromcycloocten (7)

a) Diese Verbindung wird aus dem bei der Hydroxybromierung von **1** anfallenden Gemisch abgetrennt (siehe oben). Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>12</sub> 90—91°,  $n_D^{20}$  1,5188 (Lit.<sup>21</sup>: Sdp.<sub>18</sub> 96—98°,  $n_D^{20}$  1,5198).

MS: *m/e* 188 (3,2%;  $M^+$ ), 160 (2,3%), 132 (1,8%), 109 (57,8%), 67 (100%).

IR (Film): 3022 cm<sup>-1</sup> (CH-Valenzschwingung der Vinylprotonen), 1654 cm<sup>-1</sup> (C=C-Valenzschwingung), 733 cm<sup>-1</sup> (CH-Rockingschwingung der *cis*-Doppelbindung).

b) Eine Lösung von 2,2 g (20 mMol) (*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadien in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, der etwas Hydrochinon zugesetzt wurde, wird auf — 40° abgekühlt und unter Rühren mit HBr gesättigt. Es wird drei weitere Stdn. bei dieser Temp. gerührt und dann auf Raumtemp. erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Sdp.<sub>12</sub> 91—92°,  $n_D^{20}$  1,5195.

#### 2-Bromcyclooctanon (8)

0,2 g (1 mMol) **2 a** werden mit 0,6 g (2 mMol) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in einer Mischung von 20 ml Eisessig und 1 ml Wasser 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Danach wird in 200 ml Wasser gegossen und mehrmals mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Waschen mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen im Vak. verbleiben 180 mg eines braunen Öls, bei dem es sich nach Vergleich von DC- und IR-Daten mit einer authent. Probe<sup>9</sup> um **8** handelt.

#### *cis*-9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan (9)

Eine Mischung von 414 mg (2 mMol) **2 a**, 224 mg (4 mMol) KOH und 50 ml Methanol wird 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend gießt man in 250 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit *n*-Hexan. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation verbleiben 205 mg (81%) **9**. Schmp. 43—44° (Lit.<sup>10</sup>: 45°).

#### *trans*-Cyclooctan-1,4-diol (11)

Eine Lösung von 207 mg (1 mMol) **3 a** und 1,04 g (5 mMol) Et<sub>4</sub>N-acetatmonohydrat<sup>13</sup> in 50 ml Aceton wird 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird im Vak. abgedampft und der Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit Wasser und destilliert nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Lösungsmittel ab. Das Produkt, das zum überwiegenden Teil aus *trans*-4-Acetoxy-cyclooctanol (**10**) besteht, wird in 20 ml Methanol aufgenommen, mit 5 ml 40proz. KOH versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; dann wird in 100 ml Wasser gegossen und mehrmals mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

und Eindampfen verbleibt ein Rückstand, der an Aluminiumoxid (Aktivität III, neutral) chromatographiert wird. Nach vorangegangener Elution mit einem Gemisch von Äther/Benzol (1 : 1) sowie Äther erhält man bei der Elution mit einem Gemisch von Äther/Methanol (50 : 1) 101 mg (70%) **11**. Weiße Kristalle, Schmp. 91° (aus Essigester) (Lit. <sup>15</sup>: Schmp. 90,7—92°).

*Bis(4-nitrobenzoat)*: Schmp. 156,5° (Äthanol) (Lit. <sup>15</sup>: Schmp. 156,2 bis 156,7°).

#### *Methoxybromierung von cis-Cycloocten (1)*

Zu einer Lösung von 11,0 g (0,1 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 30 Min. 17,8 g (0,1 Mol) NBS gegeben. Anschließend wird noch 1 Stde. gerührt. Aus dem bei der analog zur Hydroxybromierung durchgeführten Aufarbeitung erhaltenen Rohprodukt (Zusammensetzung siehe S. 807) können durch präparative Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Benzol/Essigester 20 : 1) *trans*-2-Brom-1-methoxycyclooctan (**2 b**), *cis*-4-Brom-1-methoxycyclooctan (**3 b**) und (*Z*)-5-Bromcycloocten (**7**) abgetrennt werden.

#### *trans*-2-Brom-1-methoxycyclooctan (**2 b**)

Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>3</sub> 96—98°,  $n_D^{20}$  1,5009.

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>BrO (221,1). Ber. C 48,88, H 7,75, Br 36,17.

Gef. C 49,05, H 7,93, Br 36,00.

MS: *m/e* 220 (0,1%, M<sup>+</sup>), 188 (3,4%), 141 (0,2%), 140 (0,1%), 109 (100%).

IR (Film): 2828 cm<sup>-1</sup> (CH-Valenzschwingung der Methoxygruppe), 1121 cm<sup>-1</sup> und 1103 cm<sup>-1</sup> (CO-Valenzschwingungen).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 4,04 (m, 1 H, >CHBr,  $J_1 = 9,0$  Hz,  $J_2 = 6,0$  Hz,  $J_3 = 2,8$  Hz); 3,34 (m, 1 H, >CHOCH<sub>3</sub>); 3,26 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>); 2,3—1,2 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>).

#### *cis*-4-Brom-1-methoxycyclooctan (**3 b**)

Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>2</sub> 92—93°,  $n_D^{20}$  1,5053.

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>BrO (221,1). Ber. C 48,88, H 7,75, Br 36,17.

Gef. C 48,92, H 7,98, Br 36,25.

MS: *m/e* 220 (0,1%, M<sup>+</sup>), 188 (0,6%), 141 (4,7%), 140 (6,1%), 109 (13,6%), 108 (15,9%).

IR (Film): 2824 cm<sup>-1</sup> (CH-Valenzschwingung der Methoxygruppe), 1098 cm<sup>-1</sup> (CO-Valenzschwingung).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 4,21 (m, 1 H, >CHBr,  $J_1 = J_2 = 8,8$  Hz,  $J_3 = 5,6$  Hz,  $J_4 = 5,4$  Hz); 3,17 (m, 4 H, >CHOCH<sub>3</sub> und OCH<sub>3</sub>); 2,1—1,7 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>).

#### *Reaktion von cis-9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan (9) mit Bromwasserstoffsäure*

Zu einer Lösung von 6,3 g (0,05 Mol) **9** in 150 ml CHCl<sub>3</sub> werden bei Raumtemp. unter starkem Rühren innerhalb von 15 Min. 50 ml 48proz. HBr zugetropft und weitere 20 Min. gerührt. Danach trennt man die org.



Phase ab, wäscht mit Wasser, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und wieder mit Wasser. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und dem Abdampfen verbleiben 8,8 g (82%) einer farblosen Flüssigkeit, die aus 80% **2 a** und 20% **3 a** zusammengesetzt ist.

### Literatur

- <sup>1</sup> Aus der Dissertation zur Promotion A von *G. Haufe*, Karl Marx-Universität Leipzig, 1975.
- <sup>2</sup> *C. O. Guss* und *R. Rosenthal*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2549 (1955).
- <sup>3</sup> *H. S. Golinkin*, *D. M. Parbhoo* und *R. E. Robertson*, Canad. J. Chem. **48**, 1296 (1970).
- <sup>4</sup> *A. Jovtscheff*, Izvest. Inst. org. Chim. bulgarska Akad. Naukite **2**, 67 (1965); Chem. Abstr. **64**, 11075 h (1966).
- <sup>5</sup> *A. Bresson*, *G. Dauphin*, *J. M. Geneste*, *A. Kergomard* und *A. Lacourt*, Bull. Soc. chim. France **1970**, 2432.
- <sup>6</sup> *G. Haufe*, *M. Mühlstädt* und *J. Graefe*, Mh. Chem. **107**, 653 (1976).
- <sup>7</sup> a) *M. Mousseron*, Bull. Soc. chim. France **51**, 782 (1932); b) *M. Godchot*, *M. Mousseron* und *R. Granger*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **200**, 748 (1935); c) *M. Mousseron*, *G. Combes* und *F. Winternitz*, Bull. Soc. chim. France **1946**, 616.
- <sup>8</sup> *P. W. Henniger*, *L. J. Dukker* und *E. Havinga*, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **85**, 1177 (1966).
- <sup>9</sup> *A. C. Cope* und *H. E. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3889 (1957).
- <sup>10</sup> *M. Godchot* und *G. Canquil*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **192**, 962 (1931).
- <sup>11</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>12</sup> *P. D. Bartlett*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 224 (1935).
- <sup>13</sup> *J. Steigman* und *L. P. Hammett*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2536 (1937).
- <sup>14</sup> *A. C. Cope* und *B. C. Anderson*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3892 (1957).
- <sup>15</sup> *A. C. Cope*, *A. H. Keough*, *P. E. Peterson*, *H. E. Simmons* und *G. W. Wood*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3900 (1957).
- <sup>16</sup> *I. D. Roberts*, *W. G. Young* und *S. Winstein*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2157 (1942).
- <sup>17</sup> *L. N. Owen* und *P. N. Smith*, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 4035.
- <sup>18</sup> *H. J. Franz*, *W. Höbold*, *R. Höhn*, *G. Müller-Hagen*, *R. Müller*, *W. Pritzko* und *H. Schmidt*, J. prakt. Chem. **312**, 622 (1970).
- <sup>19</sup> *M. S. Baird*, *C. B. Reese* und *M. R. D. Stebles*, Chem. Commun. **1971**, 1340.
- <sup>20</sup> *A. C. Cope*, *M. M. Martin* und *M. A. McKervey*, Quart. Reviews Chem. Soc. **20**, 119 (1969) und dort zitierte Arbeiten.
- <sup>21</sup> *K. Ziegler* und *H. Wilms*, Ann. Chem. **567**, 1 (1950).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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