

SOLVOLYSE VON *trans*-13,13-DIBROM-BICYCLO[10.1.0]TRIDECADIEN-(4t,8t) UND *trans*-13,13-DIBROM-BICYCLO[10.1.0]TRIDECAN

J. GRAEFE und M. MÜHLSTÄDT

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Received in Germany 11 September 1969; Received in the UK for publication 29 September 1969)

Zusammenfassung—Die *gem*-Dibrom-cyclopropane *trans*-13,13-Dibrom-bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4t,8t) (1) und *trans*-13,13-Dibrom-bicyclo[10.1.0]tridecan (2) erleiden bei der Solvolyse in Gegenwart von Silberionen leicht eine Ringerweiterung. Reaktion von 1 und 2 mit Silbernitrat in Methanol ergab in hohen Ausbeuten 1-Methoxy-2-brom-cyclotridecatrien-(2t,6t,10t) (3) bzw. 1-Methoxy-2-brom-cyclotridecan-(2t) (5), während die Umsetzung mit Silbernitrat in Wasser glatt 2-Brom-cyclotridecatrien-(2t,6t,10t)-ol (4) bzw. 2-Brom-cyclotridecan-(2t)-ol (6) lieferte. In keinem Fall wurden Produkte mit *cis*-Doppelbindungen gefunden. Die Stereochemie von 3 und 6 wurde mittels NMR-Spektroskopie und durch Reduktion bestimmt.

Abstract—The *gem*-dibromocyclopropanes *trans*-13,13-dibromobicyclo[10.1.0]tridecadiene-(4t,8t) (1) and *trans*-13,13-dibromobicyclo[10.1.0]tridecane (2) undergo facile ring expansion during silver ion assisted solvolysis. Reaction of 1 and 2 with methanolic silver nitrate gave high yields of 1-methoxy-2-bromocyclotridecatriene-(2t,6t,10t) (3), and 1-methoxy-2-bromocyclotridecene-(2t) (5) respectively, while reaction with aqueous silver nitrate yielded 2-bromo-cyclotridecatriene-(2t,6t,10t)-ol (4), and 2-bromo-cyclotridecene-(2t)-ol (6) respectively. In no case were products found with *cis* double bonds. The stereochemistry of 3–6 was determined by NMR spectroscopy and by reduction.

NACH dem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie^{1–3} verläuft die elektrocyclische Umwandlung eines Cyclopropylkations in ein Allylkation disrotatorisch (vgl. dazu auch⁴). Die beiden denkbaren disrotatorischen Ringöffnungen sollten dabei aus Symmetriegründen gleichwertig sein. Der nichtstereospezifische Verlauf der Ringöffnung bei der Zersetzung der stereoisomeren N-Nitroso-N-[2-phenylcyclopropyl]-harnstoffe bestätigt dies.^{5,6} Bei Solvolysen von Cyclopropyltosylaten und -halogeniden wird jedoch die energiereiche Zwischenstufe eines Cyclopropylkations nicht durchlaufen. Ionisation und Ringöffnung erfolgen hier synchron und liefern direkt das Allylkation.^{7–12} Bei der disrotatorischen Ringöffnung ist dann jene Drehrichtung bevorzugt, bei der sich die zur nucleofugen Abgangsgruppe *trans*-ständigen Substituenten nach aussen, die ursprünglich *cis*-ständigen Gruppen nach innen bewegen. EHT-Rechnungen von Woodward und Hoffmann¹ sowie von Kutzelnigg⁴ haben zu Ergebnissen geführt, die mit diesen experimentellen Befunden übereinstimmen.

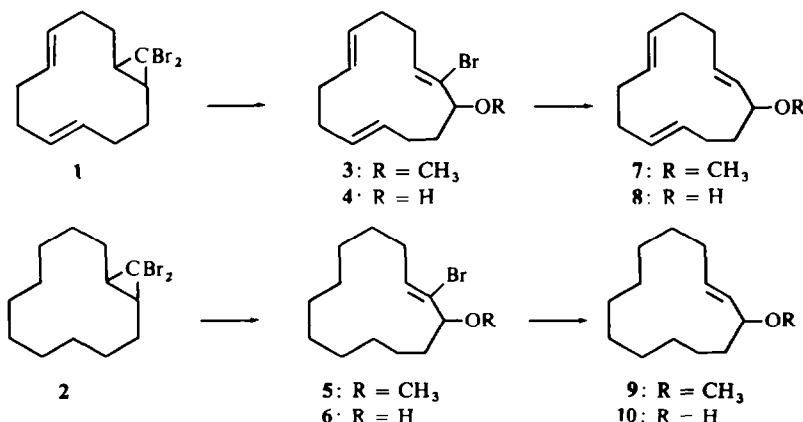
Im Einklang damit beobachtet man auch bei der Solvolyse von *gem*-Dihalogen-cyclopropanen, die sich von *cis*-Olefinen ableiten, stereoselektive Ringöffnung, die entweder unter Ablösung des zu den Wasserstoffatomen *cis*-ständigen Halogenatoms zu Produkten mit *trans*-Doppelbindungen,^{13–16} oder, wenn diese elektronisch günstige Disrotation wie in *gem*-Dihalogen-bicyclo[n.1.0]alkanen mit *n* = 3 oder 4

aus Spannungsgründen sehr erschwert und die Ausbildung von *trans*-Doppelbindungen im Produkt aus sterischen Gründen unmöglich ist, unter Ablösung des zu den Wasserstoffatomen *trans*-ständigen Halogenatoms zu *cis*-Olefinen führt (vgl.z.B.⁸).

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, den sterischen Verlauf der Solvolyse von *trans*-2,3-disubstituierten 1,1-Dihalogen-cyclopropanen zu untersuchen. Die dabei durch Disrotation entstehende Zwischenstufe eines mesomeren Allylkations ist unsymmetrisch gebaut (vgl. Abb. 1) und sollte zu *cis*- und *trans*-Olefinen führen können. Bei dem Versuch, unter gleichen Bedingungen wie das *cis*-Isomere auch *trans*-13,13-Dichlorbicyclo[10.1.0]tridecan der Solvolyse zu unterwerfen, erhielten Parham und Sperling diese Verbindung unumgesetzt zurück.¹⁴ Die Beobachtung, dass sich im Gegensatz dazu *trans*-13,13-Dibrom-bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4t,8t) (1), *trans*-13,13-Dibrombicyclo[10.1.0]tridecadien-(4c, 8t) und *trans*-13,13-Dibrombicyclo[10.1.0]tridecan (2) leicht unter Ringerweiterung umwandeln lassen,^{*16} regte uns zu einer Untersuchung des sterischen Verlaufs dieser Solvolysen an.

ERGEBNISSE

Behandelt man das aus Cyclododecatrien-(1t, 5t, 9t) und Dibromcarben einfach zugängliche *trans*-13,13-Dibrom-bicyclo[10.1.0]tridecadien(4t, 8t) (1)^{16, 17} nach Skell und Sandler¹⁸ mit einer Lösung von Silbernitrat in Methanol, wandelt es sich unter Abspaltung eines Äquivalents Silberbromid in 1-Methoxy-2-brom-cyclotridecatrien-(2t, 6t, 10t) (3) um. Verwendet man eine Lösung von Silbernitrat in einem Gemisch von Wasser und Dioxan oder Aceton, so bildet sich aus 1 in sehr guter Ausbeute 2-Brom-cyclotridecatrien-(2t, 6t, 10t)-ol (4). Entsprechend lässt sich das aus 1 durch Hydrierung oder aus *trans*-Cyclododecen und Dibromcarben erhältliche *trans*-13,13-Dibrombicyclo[10.1.0]tridecan (2)^{16, 17, 19} in 1-Methoxy-2-bromcyclotridecen-(2t) (5) bzw. 2-Brom-cyclotridecen-(2t)-ol (6) überführen.



* Die hier ursprünglich geäußerte Vermutung, dass bei der solvolytischen Ringerweiterung von *cis*-13,13-Dibrom-bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4t,8t) und *cis*-13,13-Dibrom-bicyclo[10.1.0]tridecan *cis*-Doppelbindungen ausgebildet werden, basierte auf nicht eindeutiger Reaktionsführung bei der Strukturaufklärung der Produkte; neuere Versuche weisen aus, dass die Solvolyse dieser gem. Dihalogen-cyclopropane nur zu *trans*-Olefinen führt. *Cis*-13,13-Dibrom-bicyclo[10.1.0]tridecan wird so durch methanolische bzw. wässrige AgNO₃-Lösung in **5** bzw. **6** umgewandelt.¹⁶

Für das Auftreten der jeweiligen 2c-Verbindungen konnten keinerlei Anhaltspunkte gewonnen werden; die H-NMR-Spektren und die chemische Abwandlung der Reaktionsprodukte weisen darauf hin, dass die Bromäther **3** und **5** sowie die Bromalkohole **4** und **6** ausschliesslich gebildet werden.

Die 100 MHz-H-NMR-Spektren von **3** und **4** zeigen im Bereich von $\delta = 5.65$ bzw. 5.69 ppm, die von **5** und **6** im Bereich von $\delta = 5.89$ bzw. 5.92 ppm jeweils ein Quartuplett mit einer relativen Intensität von 1:0, das einem Vinylproton zuzuordnen ist, dessen Signal durch Kopplung mit zwei chemisch nicht äquivalenten Protonen einer benachbarten Methylengruppe aufgespalten wird (X-Teil eines ABX-Spektrums). Die Lage dieser Signale spricht dafür, dass dieses Vinylproton jeweils *trans*-ständig zu dem Bromatom angeordnet ist; *cis*-ständigen Protonen sollten grössere Werte von δ zukommen.

Wedegaertner und Millam²⁰ beobachteten, dass sich die chemischen Verschiebungen δ der Vinylprotonen von *trans*- und *cis*-2,3-Dibrom-cyclononen deutlich unterscheiden und ersteres bei höherem Feld absorbiert ($\delta_{trans} = 5.89$ ppm, $\delta_{cis} = 6.11$ ppm). Diese Zuordnung stimmt mit der Beobachtung überein, dass an Doppelbindungen befindliche Substituenten mit grosser Anisotropie *cis*-ständige Vinylprotonen stärker als *trans*-ständige beeinflussen²¹ und ist durch systematische NMR-Untersuchungen an Modellsubstanzen belegt. So konnten Bhacca, Johnson und Shoolery²² zeigen, dass sich die chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen von 2,3-Dibrom-propen um 0.40 ppm unterscheiden, wobei das zum Brom *trans*-ständige Proton bei höherem Feld erscheint ($\delta_{trans} = 5.62$ ppm); entsprechendes gilt auch für 2,3-Dichlor-propen. Mortimer²³ hat, basierend auf den relativen chemischen Verschiebungen und den Kopplungskonstanten für die isomeren 1,2,3-Trichlorpropene, Zuordnungen für die 2,3-Dichlor-propene getroffen, die denen von Bhacca *et al.* entsprechen. Weiterhin haben De Wolf und Baldeschwieler²⁴ durch Analyse der NMR-Spektren isomerer 1-Halogen-propene zeigen können, dass bei diesen Verbindungen ebenfalls die Verschiebung des zum Halogenatom *trans*-ständigen Vinylprotons stets bei höherem Feld als die des *cis*-ständigen liegt. Untersuchungen von Richards und Beach²⁵ an den isomeren 2-Brombutenen-(2) sowie von Neumann und Holmes²⁶ an den isomeren 3-Jod-hexenen-(3) und 4-Jod-heptenen-(3) sind weitere Beweise dafür, dass diese Regel zur Bestimmung der Struktur halogensubstituierter Doppelbindungen herangezogen werden kann. Übereinstimmend mit der von Wedegaertner und Millam²⁰ getroffenen Zuordnung, sind in Verbindungen wie 2,3-Dibrom-cyclohexen ($\delta_{cis} = 6.16$ ppm),²⁰ 2-Brom-cyclohexen-(2)-ol ($\delta_{cis} = 6.07$ ppm)²⁰ und 2-Brom-cyclohepten-(2)-yl-(1)-acetat ($\delta_{cis} = 6.37$ ppm),²⁷ in denen, bedingt durch die Ringgrösse, die Doppelbindungen *cis*-Konfiguration haben, die chemischen Verschiebungen des Vinylprotons jeweils grösser als 6 ppm, während sie bei *trans*-Verbindungen wie 1-Äthoxy-2-chlor-cyclotridecen-(2t) ($\delta_{trans} = 5.71$ ppm)¹⁴ und 2-Chlor-cyclotridecen-(2t)-ol ($\delta_{trans} = 5.74$ ppm)¹⁴ stets kleiner als 6 ppm sind. Die durch Bindungsanisotropie verursachten Feldeffekte in den letztgenannten Verbindungen und in *trans*-2,3-Dibrom-cyclononen sollten mit denen in **3–6** vergleichbar sein, so dass den bei der Solvolyse von **1** und **2** gebildeten Doppelbindungen ebenfalls *trans*-Konfiguration zukommen sollte.

Unabhängig von der aus den NMR-Daten folgenden Strukturzuordnung konnte die Stereochemie von **3–6** auch durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak und IR-spektroskopische Untersuchung der entstehenden Reaktionsprodukte be-

stätigt werden. Aus 3 und 4 wurden dabei 1-Methoxy-cyclotridecatrien-(2t, 6t, 10t) (7) bzw. Cyclotridecatrien-(2t, 6t, 10t)-ol (8), aus 5 und 6 entsprechend 1-Methoxy-cyclotridecen-(2t) (9) bzw. Cyclotridecen(2t)-ol (10) erhalten. 9 und 10 sind mit Präparaten identisch, die nach Bach^{28, 29} aus Cyclotridecadien-(1,2) durch Addition von Methanol bzw. Wasser hergestellt worden sind. Die IR-Spektren von 7–10 zeigen lediglich die für *trans*-Olefine typischen out-of-plane-Schwingungen im Bereich von 975 cm^{-1} , aber keine für *cis*-Olefine charakteristische Absorption bei ca. 700 cm^{-1} .³⁰ Da nach Hoff, Greenlee und Boord³¹ die Reduktion von Vinylhalogeniden mit Natrium in flüssigem Ammoniak stereospezifisch unter Erhalt der Konfiguration erfolgt, kann rückwirkend von der Struktur der Verbindungen 7–10 auf die von 3–6 geschlossen werden.

Aus den NMR-Spektren können noch zusätzliche Informationen über die Stereochemie von 3–6 abgeleitet werden. Bekanntlich ist die Kopplungskonstante J für die 1,3-Allylkopplung abhängig vom Winkel zwischen der Ebene der Doppelbindung und der Richtung der Allyl-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung.^{32–34} Die Tatsache, dass die Signale der zu den Bromatomen *trans*-ständigen Vinylprotonen von 3–6 lediglich zu Quadrupletts aufgespalten sind, also keine 1,3-Allylkopplung beobachtet wird, weist darauf hin, dass die dominierenden Konformationen dieser Verbindungen eine Geometrie besitzen, in der Θ nahe 0° oder 180° liegt, wodurch die 1,3-Allylkopplung vermittelnde σ - π -Überlappung minimal ist.

DISKUSSION

Eingangs wurde erwähnt, dass die bei der Solvolyse von *trans*-2,3-disubstituierten 1,1-Dihalogen-cyclopropanen infolge Disrotation durchlaufenen mesomeren Intermediate unsymmetrisch gebaut sind und deshalb prinzipiell *cis*- und *trans*-Olefine gebildet werden könnten. Wie diese Untersuchungen zeigen, entstehen bei der Solvolyse von 1 und 2 in Gegenwart von Silberionen ausschliesslich 2 und 4 bzw. 5 und 6, nicht aber die entsprechenden 2c-Verbindungen. Diese Befunde entsprechen denen, die inzwischen auch bei der Solvolyse anderer *trans*-2,3-disubstituierter 1,1-Dihalogen-cyclopropane aufgefunden worden sind. So liefert *trans*-1,1-Dichlor-2-äthoxy-3-methyl-cyclopropan bei Behandlung mit Basen in Äthanol 1,1-Diäthoxy-2-chlor-buten-(2t),¹³ während *trans*-1,1-Dichlor-2,3-dipropyl-cyclopropan unter Einwirkung einer äthanolischen Silbernitrat-Lösung in 5-Chlor-6-äthoxynonen-(4t) umgewandelt wird.¹⁵ Auch aus *trans*-1,1-Dibrom-2,3-dimethyl-cyclopropan werden unter Ringöffnung lediglich Produkte mit *trans*-Doppelbindungen erhalten.²⁷ Die Tatsache, dass in allen diesen Fällen keine *cis*-Isomeren beobachtet werden, kann entweder Folge einer Isomerisation des ursprünglich gebildeten *cis*-Produkts unter den Reaktionsbedingungen sein oder durch bevorzugten Angriff von Intermediaten durch das Solvens bedingt sein. Obwohl die erste Möglichkeit ohne weitere Untersuchungen nicht völlig ausgeschlossen werden kann—bekanntlich entsteht bei der Isomerisation einiger α,γ -Dimethylallyl-Verbindungen vorwiegend das *trans*-Produkt³⁵—neigen wir doch mehr dazu, der zweiten Möglichkeit den Vorzug zu geben. Gleich, ob bei der Reaktion als Intermediat ein isomeres Allylkation auftritt (vgl. Abb. 1), oder in Übereinstimmung mit Vorstellungen von Parham und Yong¹⁵ Ringöffnung, Ionisation und Angriff des Solvens synchron erfolgen—der Übergangszustand sollte dann mehr dem Endprodukt denn einem Allylkation ähneln—, sollte aus sterischen Gründen ein zum *trans*-Olefin führender Prozess

begünstigter sein als ein zum *cis*-Olefin führender, bei dem zwei voluminöse Gruppen miteinander in Wechselwirkung treten. Eine eventuell in Erwägung zu ziehende Isomerisation eines intermediären Allylkations kann wohl ausgeschlossen werden, da ein solches nach Untersuchungen von Goering^{36,37} seine Konfiguration im allgemeinen erhält.

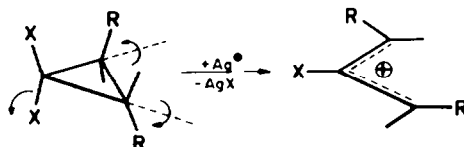


ABB. 1 Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung eines *trans*-2,3-disubstituierten 1,1-Dihalogen-cyclopropane in Gegenwart von Silber(I)-ionen (synchron).

EXPERIMENTELLES

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer HA-100 (Varian Associates, Palo Alto); als innerer Standard diente HMDS, als Lösungsmittel wurde CCl_4 verwendet. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt in der δ -Skala (TMS = 0). Die Form der Signale wird gekennzeichnet mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quadruplett) und m (Multipllett). Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Gerät vom Typ UR 20 (VEB Carl Zeiss, Jena). Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroheiztisch Boetius bestimmt. Die Siedepunkte sind unkorrigiert.

1-Methoxy-2-brom-cyclotridecatrien-(2t,6t,10t) (3). Zu einer Lösung von 5.01 g (15 mMol) *trans*-1 in 150 ccm abs. Methanol wurden 3.34 g (20 mMol) Silbernitrat gegeben. Dabei begann bereits die Abscheidung von Silberbromid, zu deren Vervollständigung das Gemisch unter Rühren 10 Std. auf 60° erhitzt wurde. Danach wurde vom Silberbromid (2.8 g) abfiltriert und das Filtrat mit Wasser verdünnt. Die Lösung wurde mehrmals mit Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat sowie mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdampfen des Äthers verbleibende Produkt wurde zwecks Reinigung an Aluminiumoxid (Aktivität I, neutral) chromatographiert; als Elutionsmittel wurde n-Pentan verwendet. Nach geringen Mengen 1 wurden dabei 3.72 g (87%) 3 erhalten. Sdp._{0.15} 103–105°; n_D^{20} 1.5291. (Gef: C, 58.85; H, 7.27; O, 5.69. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BrO}$ erfordert: C, 58.96; H, 7.42; O, 5.61%).

2-Brom-cyclotridecatrien-(2t,6t,10t)-ol (4). 5.01 g (15 mMol) 1 wurden mit 3.34 g (20 mMol) Silbernitrat und einer Mischung von 125 ccm Aceton (bzw. Dioxan) und 25 ccm Wasser 10 Std. unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde vom ausgeschiedenen Silberbromid (2.7 g) abfiltriert. Bei der sich anschließenden Aufarbeitung (vgl. vorstehend) wurde nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein festes Produkt erhalten, das durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivität I, neutral) gereinigt wurde. Durch Elution mit n-Pentan wurden unumgesetztes 1 und Nebenprodukte abgetrennt; durch Elution mit n-Pentan/Äther (4:1) wurden dann 3.38 g (83%) 4 erhalten. Schmp. 64–64.5° (n-Hexan). (Gef: C, 57.61; H, 7.20; O, 5.83. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BrO}$ erfordert: C, 57.58; H, 7.06; O, 5.90%).

1-Methoxy-2-brom-cyclotridecatrien-(2t) (5). Die Darstellung erfolgte analog der von 3 aus 5.07 g (15 mMol) *trans*-2. Dabei wurden 3.70 g (85%) 5 erhalten. Schmp. 36.5° (n-Hexan); Sdp._{0.15} 104–105°. (Gef: C, 58.30; H, 8.49; O, 5.63. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BrO}$ erfordert: C, 58.12; H, 8.71; O, 5.54%).

2-Brom-cyclotridecatrien-(2t)-ol (6). Diese Verbindung wurde analog 4 aus 5.07 g (15 mMol) 2 dargestellt. Die Ausbeute betrug 3.55 g (86%). Schmp. 62–62.5° (n-Hexan). (Gef: C, 56.80; H, 8.40; O, 5.85. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{BrO}$ erfordert: C, 56.73; H, 8.42; O, 5.82%).

1-Methoxy-cyclotridecatrien-(2t, 6t, 10t) (7). Zu einer Lösung von 2.3 g (0.1 g-Atom) Natrium in 150 ccm flüssigem Ammoniak wurde unter Rühren bei –70° innerhalb 1 Std. eine Lösung von 4.28 g (15 mMol) 3 in 75 ccm Pentan zugetropft. Anschliessend wurde noch 2 Std. bei –70° gerührt. Nach Zugabe von Ammoniumchlorid, Abdampfen des Ammoniaks und üblicher Aufarbeitung wurden 2.53 g (85%) 7 erhalten. Sdp._{1.5} 99–100°; n_D^{20} 1.5020. (Gef: C, 81.54; H, 10.60; O, 7.70. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ erfordert: C, 81.49; H, 10.75; O, 7.76%).

TABELLE 1. NMR-DATEN VON 3-6

3	4	5	6	Zuordnung
q 5.65 (1H)	q 5.69 (1H)	q 5.89 (1H)	q 5.92 (1H)	
m 5.15 (4H)	m 5.11 (4H)	—	—	
q 3.43 (1H)	t 3.93 (1H) $^3J = 7 \text{ Hz}$	q 3.47 (1H)	t 3.98 (1H) $^3J = 6.5 \text{ Hz}$	>CHOR
s 3.05 (3H)	—	s 3.11 (3H)	—	—OCH_3

Cyclotridecatrien-(2t, 6t, 10t)-ol (8). Zu einer Lösung von 0.97 g (0.042 g-Atom) Natrium in 125 ccm flüssigem Ammoniak wurden unter Rühren bei -70° in 30 Min. 1.63 g (6 mMol) 4 in 75 ccm Äther zugetropft. Die Mischung wurde anschliessend noch 1.5 Std. bei -70° gerührt und nach Zugabe von 2.25 g (42 mMol) Ammoniumchlorid sowie Verdampfen des Ammoniaks wie üblich aufgearbeitet und dann über Aluminiumoxid (Aktivität II, neutral) chromatographiert; durch Elution mit n-Pentan/Äther (3:1) wurden 1.02 g (88%) 8 erhalten. Sdp._{1.5} 105°; n_D^{20} 1.5221. (Gef: C, 81.25; H, 10.40; O, 8.29. C₁₃H₂₀O erfordert: C, 81.20; H, 10.48; O, 8.32%).

1-Methoxy-cyclotridecen-(2t) (9). Die Darstellung erfolgte analog zu 7 aus 4.34 g (15 mMol) 5 durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak. Ausbeute: 2.84 g (90%). Sdp.₁₀ 135° (Lit.: Sdp._{0.55} 92°²⁹); n_D^{20} 1.4810. (Gef: C, 79.80; H, 12.44; O, 7.57. C₁₄H₂₆O erfordert: C, 79.93; H, 12.46; O, 7.61%).

TABELLE 2. NMR- UND IR-DATEN VON 7-10

7	8	9	10	Zuordnung
m 5.29 (6H)	m 5.35 (6H)	m 5.25 (2H)	m 5.33 (2H)	
m 3.30 (1H)	m 3.82 (1H)	m 3.33 (1H)	m 3.86 (1H)	>CHOR
s 3.05 (3H)	—	s 3.11 (3H)	—	—OCH_3
975 cm ⁻¹	976 cm ⁻¹	975 cm ⁻¹	978 cm ⁻¹	
1100 cm ⁻¹	—	1097 cm ⁻¹	—	—OCH_3
2819 cm ⁻¹	—	2820 cm ⁻¹	—	
1665 cm ⁻¹	1660 cm ⁻¹	1661 cm ⁻¹	1660 cm ⁻¹	
—	3350 cm ⁻¹ *	—	3380 cm ⁻¹ †	—O—H

* Film

† KBr

Cyclotridecen-(2t)-ol (10). Darstellung analog zu 8 aus 1.93 g (7 mMol) 6. Ausbeute: 1.27 g (92%). Schmp. 39.5° (n-Pentan) (Lit.: 38–39°¹⁴). (Gef: C, 79.60; H, 12.33; O, 8.12. C₁₃H₂₄O erfordert: C, 79.53; H, 12.32; O, 8.15%).

Danksagung—Für die Aufnahme der NMR-Spektren möchten wir Herrn Dipl.-Chem. H. J. Köhler, für

die Aufnahme der IR-Spektren Herrn Dr. R. Borsdorf, und für die Anfertigung der Mikroanalysen den Herren Dipl.-Chem. R. Martin und Dipl.-Chem. P. Dörfler herzlich danken.

LITERATUR

- ¹ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 395 (1965).
- ² H. C. Longuet-Higgins und W. H. Abrahamson, *Ibid.* **87**, 2045 (1965).
- ³ K. Fukui, *Tetrahedron Letters* 2009 (1965).
- ⁴ W. Kutzelnigg, *Ibid.* 4965 (1967).
- ⁵ W. Kirmse und H. Schütte, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1284 (1967).
- ⁶ W. Kirmse und H. Schütte, *Chem. Ber.* **101**, 1674 (1968).
- ⁷ C. H. De Puy, L. G. Schnack, J. W. Hausser und W. Wiedemann, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4006 (1965).
- ⁸ C. H. De Puy, L. G. Schnack, J. W. Hausser und W. Wiedemann, *Ibid.* **88**, 3343 (1966).
- ⁹ S. J. Cristol, R. M. Sequeira und C. H. De Puy, *Ibid.* **87**, 4007 (1965).
- ¹⁰ P. v. R. Schleyer, G. W. van Dine, U. Schöllkopf und J. Paust, *Ibid.* **88**, 2868 (1966).
- ¹¹ U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. v. R. Schleyer, T. Su und G. W. van Dine, *Tetrahedron Letters* 3639 (1967).
- ¹² U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **80**, 603 (1968).
- ¹³ L. Skattebøl, *J. Org. Chem.* **31**, 1554 (1966).
- ¹⁴ W. E. Parham und R. J. Sperley, *Ibid.* **32**, 924 (1967).
- ¹⁵ W. E. Parham und K. S. Yong, *Ibid.* **33**, 3947 (1968).
- ¹⁶ J. Graefe, Dissertation, Leipzig 1967.
- ¹⁷ M. Mühlstädt und J. Graefe, *Z. Chem.* im Druck.
- ¹⁸ P. S. Skell und S. R. Sandler, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2024 (1958).
- ¹⁹ M. Mühlstädt und J. Graefe, *Z. Chem.* **8**, (1968).
- ²⁰ D. K. Wedegaertner und M. J. Millam, *J. Org. Chem.* **33**, 3943 (1968).
- ²¹ L. M. Jackmann, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris (1959).
- ²² N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra Catalog*. Varian Associates, Palo Alto (1962).
- ²³ F. S. Mortimer, *J. Mol. Spectros.* **3**, 340 (1959).
- ²⁴ M. Y. De Wolf und J. D. Baldeschwieler, *Ibid.* **13**, 344 (1964).
- ²⁵ J. H. Richards und W. F. Beach, *J. Org. Chem.* **26**, 623 (1961).
- ²⁶ R. C. Neumann und G. D. Holmes, *Ibid.* **33**, 4317 (1968).
- ²⁷ S. R. Sandler, *Ibid.* **32**, 3876 (1967).
- ²⁸ R. D. Bach, *Tetrahedron Letters* 5841 (1968).
- ²⁹ R. D. Bach, Privatmitteilung.
- ³⁰ K. Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy*. Holden Day, San Francisco (1962).
- ³¹ M. C. Hoff, K. W. Greenlee und C. E. Boord, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3329 (1951).
- ³² E. B. Whipple, *J. Chem. Phys.* **35**, 1039 (1961).
- ³³ A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin und H. Günther, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2478 (1962).
- ³⁴ D. J. Collins, J. J. Hobbs und S. Sternhell, *Tetrahedron Letters* 197 (1963).
- ³⁵ H. L. Goering, T. D. Nevitt und E. F. Silversmith, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5026 (1955).
- ³⁶ H. L. Goering und R. W. Greiner, *Ibid.* **79**, 3464 (1957).
- ³⁷ H. L. Goering, *Record. Chem. Progr.* **21**, 109 (1960).