

Polare Bromwasserstoff-Addition an Olefine, II<sup>1)</sup>**Addition von Bromwasserstoff an 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin: Mechanistische Untersuchungen**

Paul Naab und Heinz A. Staab\*

Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,  
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 8. Februar 1978

Die Reaktion von [2-D<sub>1</sub>]-1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin (**2**) mit Bromwasserstoff in Essigsäure/Chloroform (1 : 1) wurde unter standardisierten Versuchsbedingungen in Abhängigkeit von der Bromwasserstoff-Konzentration und der Gegenwart von Lithiumbromid, Lithiumperchlorat, Perchlorsäure und Trifluoressigsäure untersucht. Das Verhältnis der *syn*- und *anti*-Additionsprodukte wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt, das Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsprodukten durch Gaschromatographie. Beispielsweise führt die Änderung des Mediums von Essigsäure/Chloroform (1 : 1) zu Essigsäure/Trifluoressigsäure/Chloroform (1 : 1 : 2) zu einer Umkehrung des Additions/Umlagerungs-Verhältnisses (von 1.92 zu 0.46) und zu einer Verschiebung von vorherrschender *anti*-Addition (84.4%) zu vorherrschender *syn*-Addition (65.5%). In weitem Bereich begünstigen Faktoren, die das *syn/anti*-Verhältnis erhöhen, die Umlagerungsreaktion gegenüber der Addition.

Die Ergebnisse werden durch die Annahme konkurrierender *syn*- und *anti*-„AdE3“-Reaktionen erklärt, von denen die *syn*-Addition über ein Carbeniumion verläuft, während die *anti*-Addition einem konzertierten Mechanismus folgt. Die Möglichkeit der Bedeutung intermediärer **2**/HBr- $\pi$ -Komplexe bei beiden Reaktionen wird diskutiert.

**Polar Addition of Hydrogen Bromide to Olefines, II<sup>1)</sup>****Hydrogen Bromide Addition to 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalene: Mechanistic Studies**

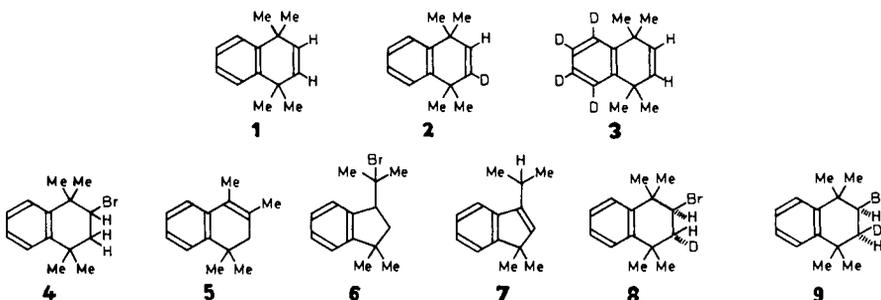
The reaction of [2-D<sub>1</sub>]-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-dihydronaphthalene (**2**) with hydrogen bromide in acetic acid/chloroform (1 : 1) was studied under standardized reaction conditions as a function of the hydrogen bromide concentration and the presence of lithium bromide, lithium perchlorate, perchloric acid, and trifluoroacetic acid. The ratio of *syn* and *anti* addition products was determined by <sup>1</sup>H-NMR, the ratio of rearrangement and addition products by gas chromatography. For instance, the change in the reaction medium from acetic acid/chloroform (1 : 1) to acetic acid/trifluoroacetic acid/chloroform (1 : 1 : 2) results in a reversal of the addition/rearrangement ratio (from 1.92 to 0.46) and in a shift from predominant *anti* addition (84.4%) to predominant *syn* addition (65.5%). In a wide range, factors increasing the *syn/anti* ratio favor rearrangement versus addition.

The results are interpreted in terms of competing *syn* and *anti* "AdE3" reactions, the *syn* addition proceeding *via* a carbenium ion and the *anti* addition following a concerted mechanism. The possibility of the relevance of **2**/HBr  $\pi$ -complexes as intermediates in both reactions is discussed.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. A. Staab, Ch. M. Wittig und P. Naab, Chem. Ber. 111, 2965 (1978), vorstehend.

Zur Untersuchung von Mechanismus und sterischem Verlauf der polaren Bromwasserstoff-Addition an olefinische Doppelbindungen war 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin (**1**) aus den folgenden, in der voranstehenden Arbeit<sup>1)</sup> näher ausgeführten Gründen interessant: 1) **1** enthält eine nicht-konjugierte und nicht durch mesomere oder induktive Effekte polarisierte Doppelbindung; 2) **1** ist wegen seiner cyclischen Struktur für die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Bestimmung des sterischen Additionsverlaufs (*syn/anti*-Verhältnis) geeignet; 3) ein intermediäres Auftreten von Carbeniumionen führt wegen der benachbarten quartären Kohlenstoffatome zu Kohlenstoffskelett-Umlagerungen und ist daher an den Reaktionsprodukten zu erkennen; 4) die sonst schwierig zu unterdrückende radikalische Bromwasserstoff-Addition tritt bei **1** als Konkurrenzreaktion zur polaren Addition ganz zurück.

In der vorausgehenden Arbeit<sup>1)</sup> haben wir die Synthese von **1** sowie der deuterierten Analoga **2** und **3** beschrieben und über die Identifizierung der Reaktionsprodukte und die Produktbilanz der Umsetzung von **1** mit Bromwasserstoff berichtet. Neben dem normalen Additionsprodukt 2-Brom-1,1,4,4-tetramethyltetralin (**4**, 59% Ausb.) entstanden bei der Reaktion von **1** mit Bromwasserstoff in Essigsäure/Chloroform (Verhältnis 1 : 1, 6 d, 20°C) die umgelagerten Verbindungen 1,1,3,4-Tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin (**5**, 23%), 2-Brom-2-(3,3-dimethyl-1-indanyl)propan (**6**, 5%) und 3-Isopropyl-1,1-dimethylinden (**7**, 3%). Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde bei der Addition von Bromwasserstoff an [2-D<sub>1</sub>]-1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin (**2**) eine überwiegende, jedoch nicht ausschließliche *anti*-Addition beobachtet, wie aus dem <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis der beiden Additionsprodukte **8** und **9** hervorgeht.



In Erweiterung dieser Befunde<sup>1)</sup> interessierten vergleichende Bestimmungen des Verhältnisses von Additions- zu Umlagerungsprodukten und des *syn/anti*-Verhältnisses in Abhängigkeit von systematisch variierten Reaktionsbedingungen, da sie Hinweise auf den Reaktionsmechanismus erwarten ließen. Hierfür kam die Reaktion von Deuteriumbromid mit **3** (nicht mit **1** selbst wegen des unter den Reaktionsbedingungen stattfindenden H/D-Austauschs der aromatischen Wasserstoffatome<sup>1)</sup>) in Frage, vor allem aber die Umsetzung von **2** mit Bromwasserstoff. Wir berichten hier über die Ergebnisse solcher Untersuchungen und den Versuch ihrer mechanistischen Deutung.

## Experimentelle Durchführung und Auswertung der Versuche

a) *Standardisierung der Reaktionsbedingungen*: Um eine möglichst weitgehende Vergleichbarkeit der Ergebnisse für das Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsprodukten und für das *syn/anti*-Verhältnis der Addition zu erreichen, wurden alle Versuchsserien nach dem folgenden einheitlichen Verfahren durchgeführt:

In einem Dreihalskolben aus frisch destilliertem Phosphortribromid durch Zutropfen von Wasser erzeugter Bromwasserstoff wurde im Argon-Strom über Kühlfallen ( $-55^{\circ}\text{C}$ ) in einen auf  $-72^{\circ}\text{C}$  gekühlten Kolben geleitet und dort kondensiert. Zu dem verflüssigten Bromwasserstoff tropfte man unter weiterem Einleiten von Bromwasserstoff frisch destillierte Essigsäure („Eis-

essig“) ein. Eine bei 20°C gesättigte Lösung von Bromwasserstoff in Essigsäure erhielt man, indem man nach Entfernen der Kühlung den überschüssigen Bromwasserstoff durch ein Quecksilber-Ventil entweichen ließ. Die Bromwasserstoff-Lösung, deren Konzentration titrimetrisch bestimmt wurde (Vollhardt-Methode), hatte man unter Argon in eine Bürette übergeführt, aus der auch die Dosierung bei den einzelnen Ansätzen erfolgte. Für alle Ansätze innerhalb einer Reaktionsreihe wurde jeweils dieselbe Bromwasserstoff-Essigsäure-Lösung verwandt, die unmittelbar vor der Reaktion hergestellt und titriert worden war.

Als Reaktionsgefäße dienten 25-ml-Schliffkolben, in die von einer 2-Lösung in Chloroform jeweils 5 ml, die 500 mg (2.68 mmol) **2** enthielten, gegeben wurden. Die Bromwasserstoff-Konzentration wurde dadurch variiert, daß man zu den 2-Lösungen in Chloroform abgestufte Mengen Essigsäure gab und mit der eingestellten Bromwasserstoff-Lösung in Essigsäure auf jeweils 10 ml Gesamtvolumen auffüllte (s. Tabelle, Serie I). Entsprechend wurde der Einfluß von Veränderungen des Reaktionsmediums untersucht, indem an Stelle von Essigsäure abgestufte Mengen von Trifluoressigsäure, von Perchlorsäure-, Lithiumbromid- oder Lithiumperchlorat-Lösungen in Essigsäure oder Trifluoressigsäure zu den 2-Lösungen in Chloroform gegeben und diese dann mit der Bromwasserstoff-Essigsäure-Lösung auf 10 ml Gesamtvolumen aufgefüllt wurden (Tabelle, Serien II–IX). Alle Operationen erfolgten unter Argon.

Die Reaktionsansätze hielt man verschlossen unter Argon 6 d bei 20°C. Zur Aufarbeitung versetzte man mit jeweils 500 ml Wasser und extrahierte viermal mit je 50 ml n-Pentan. Die organische Phase wurde mit 50 ml Wasser und 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Die erhaltenen Substanzproben bewahrte man in Analysengläschen unter Argon bei –30°C bis zu den nachstehend beschriebenen Untersuchungen auf.

Die für die Umsetzung mit **3** benötigte Deuteriumbromid-Lösung in [1-D<sub>1</sub>]Essigsäure wurde ganz entsprechend aus Phosphortribromid und Deuteriumoxid hergestellt; **3** wurde in Deuteriochloroform gelöst. Im übrigen waren Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen denen der vorstehend beschriebenen Versuche gleich.

b) *Bestimmung des Verhältnisses von Additions- zu Umlagerungsprodukten:* Als angenähertes Maß für das Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsprodukten wurde zunächst bei der Bromwasserstoff-Addition an **1** das Verhältnis der Konzentrationen von **4** und **5** <sup>1</sup>H-spektrometrisch (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz) bestimmt, wobei für **4** das Signal einer Methyl-Gruppe bei  $\delta = 1.5$ , für **5** das Signal zweier Methylgruppen bei  $\delta = 1.21$  benutzt wurde. Wegen der Überlappung mit anderen Absorptionen, die die instrumentelle Integration erschwerten, extrapolierte man bei gespreizten Spektren (1 cm pro 1 Hz) für die genannten Signale den Kurvenverlauf manuell und verglich die Flächen unter den beiden Peaks durch Ausschneiden und Wiegen (geschätzter Fehler etwa 20%).

Besser reproduzierbare Werte für das Verhältnis **4/5** wurden gaschromatographisch erhalten, nachdem die anfänglichen Schwierigkeiten der Zersetzung von **4** bei der Gaschromatographie durch geeignete Bedingungen (Säule: Fluorsilicon QF-1, 10% auf Chromosorb A; Perkin-Elmer F 21; Einspritzmenge 15  $\mu$ l) überwunden wurden. Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte nach der Methode „Höhe mal Breite in halber Höhe“. Reihenversuche ergaben für das Verhältnis **4/5** Abweichungen vom Mittelwert von maximal 5% (z. B. erhielt man bei Versuchsbedingungen entsprechend Serie I, Versuch Nr. 1 der Tabelle für das **4/5**-Verhältnis die Werte 1.93, 1.87, 1.98, 1.86, 1.97). Der Vergleich mit den nach der <sup>1</sup>H-NMR-Methode (s. oben) bestimmten Werten zeigt jedoch, daß die absoluten Werte für das Verhältnis **4/5** bei der gaschromatographischen Bestimmung um etwa 50% niedriger erhalten wurden. Diese Diskrepanz konnte nicht völlig aufgeklärt werden; sie beeinflußt aber die Schlußfolgerungen aus den hier mitgeteilten Versuchen nur unwesentlich, da es für die aufgefundenen Trends in analog ausgeführten Versuchsreihen weniger auf die Absolutgenauigkeit als auf die Reproduzierbarkeit der Daten an-

kommt. Die im folgenden angegebenen Werte für das Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsprodukten bei den Reaktionen von **2** mit Bromwasserstoff sowie von **3** mit Deuteriumbromid sind daher nach der gaschromatographischen Methode bestimmt worden.

c) *Bestimmung des syn/anti-Verhältnisses der Addition*: Die Protonen an C-2 und C-3 von **4** bilden ein ABX-System mit  $\delta_A = 2.43$ ,  $\delta_B = 2.17$ ,  $\delta_X = 4.51$ ,  $J_{AB} = -13.4$ ,  $J_{AX} = 13.4$  und  $J_{BX} = 3.3$  Hz<sup>1)</sup>. In der für **4** anzunehmenden „Halbsessel“-Konformation mit dem Brom-Substituenten in pseudo-äquatorialer Position gehört die große Kopplungskonstante ( $J_{AX} = 13.4$  Hz) zu der Kopplung des Protons an C-2 mit dem in *trans*-Stellung dazu stehenden Proton an C-3, die kleine Kopplungskonstante ( $J_{BX} = 3.3$  Hz) zur Kopplung mit dem *cis*-ständigen Proton an C-3<sup>1,2)</sup>. Bei der Bromwasserstoff-Addition an **2** muß also dem durch *syn*-Addition entstehenden **8** die große Kopplung, dem durch *anti*-Addition entstehenden **9** die kleine Kopplung zwischen den Protonen an C-2 und C-3 zugeordnet werden<sup>3)</sup>. Das **8/9**-Verhältnis entspricht daher den relativen Intensitäten der H<sub>X</sub>-Dubletts ( $\delta = 4.51$ ) mit  $J = 13.4$  Hz und  $J = 3.3$  Hz. Entsprechend kann das *syn/anti*-Verhältnis der Addition von Deuteriumbromid an **3** bestimmt werden, wobei allerdings hier die *syn*-Addition zur *cis*-Stellung der vicinalen Protonen an C-2 und C-3 führt und daher dem H<sub>X</sub>-Dublett mit  $J = 3.3$  Hz zuzuordnen ist<sup>4)</sup>. Die quantitative Bestimmung des *syn/anti*-Verhältnisses der Addition setzt in beiden Fällen die Deuterium-Entkopplung der H<sub>X</sub>-Absorptionen voraus, wie sie die Abb. für die Beispiele einer Bromwasserstoff-Addition an **2** (etwa 22% *syn*-Addition) und einer Deuteriumbromid-Addition an **3** (etwa 28% *syn*-Addition)

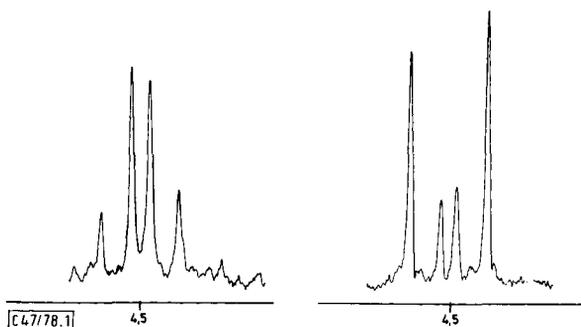


Abb.: Bestimmung des *syn/anti*-Verhältnisses durch <sup>1</sup>H{D}-NMR (CCl<sub>4</sub>, 90 MHz,  $\delta$ -Skala). [Beispiele: Bromwasserstoff-Addition an **2** mit etwa 22% *syn*-Addition (links) und Addition von Deuteriumbromid an **3** mit etwa 28% *syn*-Addition (rechts)]

zeit<sup>5)</sup>. Zur Auswertung wurden für die <sup>1</sup>H{D}-Spektren (CCl<sub>4</sub>, 90 MHz) die vier Absorptionen der beiden Dubletts um  $\delta = 4.51$  integriert; ferner photokopierte man die auf 2 cm pro 1 Hz gespreizten Spektren auf Pergamentpapier, schnitt die vier Absorptionen aus und bestimmte die Flächen durch Wägung. Die in der Tabelle angegebenen Daten sind Mittelwerte der beiden

<sup>2)</sup> Vgl. dazu K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1226 (1961); N. M. Viktorova, S. P. Knyazev, N. S. Zefirov, Y. G. Gavrilov, G. M. Nikolaev und V. F. Bystrov, Org. Magn. Reson. **6**, 236 (1974); dort weitere Literaturangaben.

<sup>3)</sup> Zur Verwendung von *cis*, *trans*, *syn* und *anti* in dieser Arbeit s. Lit.<sup>1)</sup> (Fußnote<sup>3)</sup>).

<sup>4)</sup> Bei der Bromwasserstoff-Addition an **2** entsteht selbstverständlich neben der hier behandelten 2-Brom-[3-D<sub>1</sub>]-Verbindung auch die isomere 2-Brom-[2-D<sub>1</sub>]-Verbindung; sie stört jedoch die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Bestimmung des *syn/anti*-Verhältnisses der Addition nicht, da sie kein <sup>1</sup>H-NMR-Signal um  $\delta = 4.51$  hat.

<sup>5)</sup> Wir danken Herrn Dr. G. Schilling, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, für die Aufnahme der D-entkoppelten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

Methoden, die in der Regel ausgezeichnete Übereinstimmung ergaben. Bei den Versuchen der Serien VII bis IX konnten diese Bestimmungsmethoden wegen Signalüberlappungen nur auf die beiden Dublettlinien bei tieferer Feldstärke angewandt werden. Der Fehler der Intensitätsbestimmung wird auf Grund vergleichender Reihen auf 5–8% geschätzt.

### Ergebnisse der Umsetzung von **2** mit Bromwasserstoff unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Für die Umsetzung von **2** mit Bromwasserstoff wurden nach den vorstehend beschriebenen Verfahren das Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsprodukten sowie das *syn/anti*-Verhältnis der Addition in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen ermittelt (Tabelle). Serie I zeigt, daß die Verminderung der Bromwasserstoff-Konzentration von 3.6 M auf 1.8 M in Essigsäure das Additions/Umlagerungs-Verhältnis nicht signifikant verändert, während das *syn/anti*-Verhältnis geringfügig zugunsten der *anti*-Addition verschoben wird. Der geringe Effekt, den die Veränderung der Bromwasserstoff-Konzentration sowohl auf das Verhältnis von Addition zu Umlagerung als auch auf das *syn/anti*-Verhältnis hat, rechtfertigt das Vorgehen bei den folgenden Versuchsreihen: hier wird bei in allen Fällen gleichen Gesamtvolumina der Reaktionsansätze und konstanter **2**-Konzentration das Reaktionsmedium durch die in Spalte 3 angegebenen Zusätze verändert, indem gleichzeitig der Einsatz an Bromwasserstoff-Lösung (Spalte 2) reduziert wird, so daß in den einzelnen Versuchsserien die Konzentration an Bromwasserstoff (Spalte 4) in der gleichen Abstufung wie bei den Versuchen der Serie I herabgesetzt wird.

Serie II zeigt den Einfluß zunehmender Konzentrationen an Lithiumbromid, das grundsätzlich als Bromid-Donor durch Abfangen eines intermediären Carbeniumions oder in einem konzertierten Mechanismus in den Reaktionsablauf eingreifen könnte. Der tatsächlich beobachtete Effekt auf das Additions/Umlagerungs-Verhältnis zugunsten der Addition ist jedoch klein; die gleichzeitige Verschiebung des *syn/anti*-Verhältnisses in Richtung auf eine stärkere Bevorzugung der *anti*-Addition entspricht etwa der in Serie I gefundenen Veränderung, so daß ein spezifischer Einfluß des Lithiumbromids auf das *syn/anti*-Verhältnis nicht nachzuweisen ist. Zunehmende Konzentrationen an Perchlorsäure, deren Einfluß als starke, nicht zu Additionen befähigte Säure interessierte, führen zu beträchtlichen Verschiebungen des Additions/Umlagerungs-Verhältnisses zugunsten des Umlagerungsproduktes (Serien III und IV); gleichzeitig wird das *syn/anti*-Verhältnis deutlich erhöht (von 15.6% *syn*-Addition bei Versuch I, 5 auf 33.4% *syn*-Addition bei dem entsprechenden Versuch IV, 4).

Der Vergleich der Serien III und IV mit den Serien V und VI zeigt, daß Lithiumperchlorat sehr ähnlich wirkt und daß auch hier die enge Korrelation von zunehmender Umlagerung mit zunehmender *syn*-Addition beobachtet wird. Einen unerwartet großen Effekt hat im Vergleich zu den Versuchen der Serie I der zunehmende Ersatz der Essigsäure durch Trifluoressigsäure (Serie VII): er verschiebt nicht nur das Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsprodukten von 1.43 auf 0.46 bei einer Änderung des Lösungsmittel-Verhältnisses Chloroform/Essigsäure/Trifluoressigsäure von 10:9:1 auf 10:5:5, sondern kehrt vor allem das *syn/anti*-Verhältnis von überwiegender *anti*-Addition (78%) zu überwiegender *syn*-Addition (65.5%) um. Dieses Ergebnis wird nicht wesentlich geändert, wenn an Stelle von Trifluoressigsäure entsprechende Mengen von 1.5 M und 2.5 M Lithiumbromid-Lösungen in Trifluoressigsäure den Reaktionsansätzen zugesetzt

werden (Serien VIII und IX). Nur bei den Versuchen dieser Serien mit jeweils höchster Lithiumbromid-Konzentration und gleichzeitig höchstem Trifluoressigsäure-Anteil (VIII, 4 und IX, 4) ist im Vergleich zu Versuch VII, 4 bei praktisch unverändertem Verhältnis von Addition zu Umlagerung die Verschiebung zur *syn*-Addition geringer.

Tab.: Reaktionen von **2** mit Bromwasserstoff (Umsetzung von je 500 mg **2** in 5 ml Chloroform mit den in Spalten 2 und 3 angegebenen Zusätzen, die die in den Spalten 4 und 5 angegebenen Konzentrationen an HBr, HClO<sub>4</sub> und LiClO<sub>4</sub> ergeben; **2**-Konzentration in Gesamtlösung 0.268 M; 20°C, 6 d; Einzelheiten s. Text)

	HBr-Lösg. (ml)	Zusatz (ml)	Konzentrationen in Gesamtlösung		Add./ Umlag. <sup>a)</sup>	<i>syn/anti</i> <sup>b)</sup>	Umsatz <sup>c)</sup>
I	7.2 M HBr in HOAc	HOAc (M)	HBr (M)				
1	5.0	—	3.60	—	1.90	0.26	0.97
2	4.5	0.5	3.24	—	1.83	0.24	0.94
3	4.0	1.0	2.88	—	(2.31)	0.22	0.85
4	3.0	2.0	2.16	—	2.02	0.21	0.54
5	2.5	2.5	1.80	—	1.92	0.18	0.38
II	7.2 M HBr in HOAc	1.5 M LiBr in HOAc	HBr (M)	LiBr (M)			
1	4.5	0.5	3.24	0.075	1.79	0.25	0.94
2	4.0	1.0	2.88	0.15	1.85	0.23	0.92
3	3.0	2.0	2.16	0.30	1.96	0.22	0.68
4	2.5	2.5	1.80	0.375	2.08	0.19	0.54
III	7.2 M HBr in HOAc	1.6 M HClO <sub>4</sub> in HOAc	HBr (M)	HClO <sub>4</sub> (M)			
1	4.5	0.5	3.24	0.08	1.61	0.26	0.96
2	4.0	1.0	2.88	0.16	1.33	0.30	0.94
3	3.0	2.0	2.16	0.32	1.26	0.32	0.82
4	2.5	2.5	1.80	0.40	1.03	0.34	0.75
IV	7.2 M HBr in HOAc	3.2 M HClO <sub>4</sub> in HOAc	HBr (M)	HClO <sub>4</sub> (M)			
1	4.5	0.5	3.24	0.16	1.49	0.29	0.97
2	4.0	1.0	2.88	0.32	1.19	0.31	0.96
3	3.0	2.0	2.16	0.64	0.83	0.43	0.94
4	2.5	2.5	1.80	0.80	0.62	0.50	0.92
V	6.8 M HBr in HOAc	1.5 M LiClO <sub>4</sub> in HOAc	HBr (M)	LiClO <sub>4</sub> (M)			
1	4.5	0.5	3.06	0.075	1.69	0.27	0.96
2	4.0	1.0	2.72	0.15	1.56	0.28	0.94
3	3.0	2.0	2.04	0.30	1.46	0.41	0.79
4	2.5	2.5	1.70	0.375	1.09	0.45	0.35

Tab. (Fortsetzung)

	HBr-Lösg. (ml)	Zusatz (ml)	Konzentrationen in Gesamtlösung		Add./ Umlag. <sup>a)</sup>	<i>syn/anti</i> <sup>b)</sup>	Umsatz <sup>c)</sup>
VI	6.8 M HBr in HOAc	3.5 M LiClO <sub>4</sub> in HOAc	HBr (M)	LiClO <sub>4</sub> (M)			
1	4.5	0.5	3.06	0.175	1.67	0.32	0.97
2	4.0	1.0	2.72	0.35	1.26	0.36	0.96
3	3.0	2.0	2.04	0.70	0.87	0.54	0.91
4	2.5	2.5	1.70	0.875	0.69	0.60	0.89
VII	7.1 M HBr in HOAc	TFE <sup>d)</sup>	HBr (M)				
1	4.5	0.5	3.195	—	1.43	0.29	0.96
2	4.0	1.0	2.84	—	1.09	0.37	0.96
3	3.0	2.0	2.13	—	0.61	0.78	0.96
4	2.5	2.5	1.78	—	0.46	1.90	0.96
VIII	7.1 M HBr in HOAc	1.5 M LiBr in TFE	HBr (M)	LiBr (M)			
1	4.5	0.5	3.195	0.075	1.37	0.28	0.97
2	4.0	1.0	2.84	0.15	1.01	0.37	0.96
3	3.0	2.0	2.13	0.30	0.63	0.68	0.96
4	2.5	2.5	1.78	0.375	0.53	1.14	0.96
IX	7.1 M HBr in HOAc	2.5 M LiBr in TFE	HBr (M)	LiBr (M)			
1	4.5	0.5	3.195	0.125	1.30	0.29	0.94
2	4.0	1.0	2.84	0.25	0.99	0.41	0.94
3	3.0	2.0	2.13	0.5	0.61	0.69	0.96
4	2.5	2.5	1.78	0.63	0.53	0.87	0.96

<sup>a)</sup> Verhältnis Addition zu Umlagerung näherungsweise angegeben durch Mengenverhältnis [D<sub>1</sub>]-4/5.

<sup>b)</sup> *syn/anti*-Verhältnis angegeben durch Mengenverhältnis 8/9.

<sup>c)</sup> Als relative Umsatzmaßzahl ist der Quotient  $([D_1]-4 + 5)/([D_1]-4 + 5 + 2)$  auf Grund der nach Reaktionsende gaschromatographisch bestimmten Mengen angegeben.

<sup>d)</sup> TFE = Trifluoressigsäure.

Als relatives Maß für den Umsatz, der am Ende der stets unter gleichen Bedingungen (6d, 20°C) durchgeführten Reaktionen erreicht wurde, sind in der letzten Spalte der Tabelle die Quotienten aus der Summe von Additions- und Umlagerungsprodukten und der Summe von Ausgangsverbindung **2** und diesen beiden Reaktionsprodukten auf Grund gaschromatographischer Bestimmungen angegeben. Diese Daten, die für kinetische Aussagen unzureichend sind, werden hier als Kriterien für die Vergleichbarkeit der Einzelergebnisse angegeben. Wie die einheitlichen und auf einen weitgehenden Umsatz hinweisenden Werte zeigen, ist diese Vergleichbarkeit gegeben bei den Versuchsreihen IV, VI, VII, VIII und IX sowie für die übrigen Serien bei den Versuchen mit hohen HBr-Konzentrationen; bei den zuletzt genannten Serien erreichen dagegen die Versuche

mit den jeweils kleinsten HBr-Konzentrationen bis zum Reaktionsabbruch deutlich kleinere Umsätze.

Das auffallendste Ergebnis der in der Tabelle beschriebenen Versuche ist die sehr weitgehende Veränderung sowohl des Verhältnisses von Additions- zu Umlagerungsprodukten als auch des *syn/anti*-Verhältnisses der Addition, die bei Änderungen des Reaktionsmediums wie dem partiellen Ersatz des Lösungsmittels Essigsäure durch Trifluoressigsäure bis zu einer Umkehrung dieser Verhältnisse führt. Bemerkenswert ist ferner die enge Korrelation, die zwischen zunehmender *syn*-Addition und der Zunahme der Umlagerungsreaktion bei der Mehrzahl der Versuchsserien gefunden wird.

Im Zusammenhang mit diesen Ergebnissen war zu prüfen, ob das HBr-Additionsprodukt **4** und das Umlagerungsprodukt **5** unter den Reaktionsbedingungen stabil sind. Die Verbindungen **4** und **5** wurden daher den Reaktionsbedingungen der einzelnen Serien ausgesetzt, und zwar jeweils denen mit höchster und mit niedrigster Bromwasserstoff-Konzentration (z. B. I, 1 und 5; II, 1 und 4 usw. der Tabelle). Während das HBr-Additionsprodukt **4** unter allen Reaktionsbedingungen stabil war, gab **5**, wie schon früher gezeigt wurde<sup>1)</sup>, Sekundärreaktionen. Deren Ausmaß ist jedoch in den Serien I bis VI jeweils innerhalb der Fehlergrenzen der gaschromatographischen Bestimmung gleich (max. 30%), so daß die Vergleichbarkeit dieser Versuche nicht beeinträchtigt wird. Nur innerhalb der Trifluoressigsäure-Serien (VII–IX) nimmt der Abbau von **5** durch Folgereaktionen jeweils von Versuch 1 zu Versuch 4 um 18% zu. Auch dies ändert jedoch die qualitativen Schlußfolgerungen nicht, da die in diesen Serien beobachtete Verschiebung zugunsten des Umlagerungsproduktes bei einer Korrektur für Folgereaktionen, die während der Reaktion eingetreten sind, sogar noch größer erhalten würde.

In bezug auf das Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsprodukten wurden die gleichen Trends, wie sie aus den Daten der Tabelle für die Reaktion von **2** mit Bromwasserstoff innerhalb der einzelnen Versuchsserien hervorgehen, auch für die Umsetzung von **1** mit Bromwasserstoff unter den jeweils gleichen Reaktionsbedingungen erhalten.

Bei der Reaktion von **3** mit Deuteriumbromid in  $[1-D_1]$ Essigsäure/Deuteriochloroform (1 : 1) wurde sowohl der Anteil an Umlagerungsprodukt als auch der Anteil an *syn*-Addition größer gefunden als bei den Umsetzungen von **2** mit Bromwasserstoff unter jeweils entsprechenden Bedingungen; z. B. betragen bei der Reaktion von 500 mg **3** in 5 ml Deuteriochloroform und 5 ml 7.1 M Deuteriumbromid-Lösung in  $[1-D_1]$ -Essigsäure das Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsprodukten 1.23 und das *syn/anti*-Verhältnis 0.39 (vgl. dazu Versuch I, 1 der Tabelle).

Bei den Umsetzungen von **1** mit Bromwasserstoff in Essigsäure/Chloroform war überraschend, daß 2-Acetoxy-1,1,4,4-tetramethyltetralin, dessen Bildung durch Abfangen eines primär entstandenen Carbeniumions durch Acetat möglich erschien, nicht in nachweisbaren Mengen (> 3%) entstand. Dies ist in Übereinstimmung mit den früher unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Solvolyse-Reaktionen der entsprechenden Sulfonsäureester<sup>1)</sup>. Um auch hier sicherzustellen, daß 2-Acetoxy-1,1,4,4-tetramethyltetralin nicht unter den angewandten Reaktionsbedingungen sekundäre Umsetzungen eingeht, wurde diese Verbindung, deren Synthese wir früher beschrieben haben<sup>1)</sup>, wie bei den Stabilitätsprüfungen von **4** und **5** den Bedingungen der in der Tabelle aufgeführten Reaktionen ausgesetzt: in allen Versuchen konnte die Acetoxy-Verbindung zu 90–95% wieder isoliert und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

## Diskussion der Ergebnisse

Für die Addition von Bromwasserstoff an Alkene ist der einfachste der zu diskutierenden Mechanismen der zweistufige elektrophile Additionsmechanismus („AdeE2“), der in Umkehrung der E1-Eliminierung die primäre Protonierung des Alkens zum Carbeniumion und dessen Reaktion mit Bromidion zum Bromalkan annimmt. Unter der Voraussetzung, daß das intermediäre Carbeniumion bei Einleitung des zweiten Reaktionsschrittes bereits frei in seiner planaren Gleichgewichtsgeometrie vorliegt, sollte dieser Mechanismus *syn*- und *anti*-Additionen im Verhältnis 1:1 ergeben. Am ehesten war dieser Fall einer AdeE2-Reaktion bei Alkenen mit konjugierten Doppelbindungen zu erwarten, die mesomerie-stabilisierte Carbeniumionen bilden können. Gerade für Alkene dieses Typs, nämlich für Acenaphthylen, Inden sowie *cis*- und *trans*-1-Phenylpropen, haben aber Dewar und Fahey<sup>6)</sup> weit überwiegende *syn*-Addition nachgewiesen. Sie wurde durch die Annahme erklärt, daß kein freies Carbeniumion auftritt, sondern ein in enger Bindungsbeziehung verbleibendes Ionenpaar, dessen Carbeniumion mit dem Bromidion schneller auf der Seite des ursprünglichen HBr-Angriffs zum *syn*-Addukt reagiert, als das Bromidion auf die Gegenseite wandern kann, wie es die *anti*-Addition erfordern würde. Längere Lebensdauer des Carbeniumions infolge mesomerer Effekte oder auch durch Solvation sollte nach diesem Modell das *syn/anti*-Verhältnis zugunsten der *anti*-Addition verschieben. Daß aber gerade im Gegensatz zu den konjugierten Alkenen bei allen bisherigen Untersuchungen der Bromwasserstoff-Addition an *nicht*-konjugierte Doppelbindungen nahezu vollständige oder doch ganz überwiegende *anti*-Addition des Bromwasserstoffs beobachtet wurde, war mit einem solchen Carbeniumionen-Mechanismus nicht in Übereinstimmung. Konnte man bei der von Hammond und Nevitt<sup>7)</sup> untersuchten Reaktion von 1,2-Dimethylcyclohexan mit Bromwasserstoff in Essigsäure die nahezu ausschließliche *anti*-Addition noch auf Grund konformativer Effekte als Ausnahme von der Regel zu deuten versuchen<sup>6)</sup>, so versagte dieser Erklärungsversuch bei der Interpretation neuerer Ergebnisse: Nach Fahey und Mitarbeitern<sup>8)</sup> verläuft die Addition von Bromwasserstoff auch an [1,3,3-D<sub>3</sub>]Cyclohexan in Essigsäure zu mindestens 96% als *anti*-Addition; Pasto und Mitarbeiter<sup>9)</sup> erhielten ganz ähnliche stereochemische Ergebnisse bei der Addition von Bromwasserstoff in Essigsäure an Cyclopenten, *cis*- und *trans*-1-Buten sowie *cis*- und *trans*-3-Hexen. Von beiden Arbeitsgruppen wurde für diese *anti*-Additionen von Bromwasserstoff an Alkene in Essigsäure auf Grund kinetischer Ergebnisse eine „AdeE3-Reaktion“ wahrscheinlich gemacht, die in Übereinstimmung mit früheren kinetischen Untersuchungen<sup>10)</sup> in bezug auf Bromwasserstoff etwa einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung folgt.

Zusammen mit diesen Arbeiten geben unsere unabhängig davon begonnenen Untersuchungen<sup>11)</sup> zur DBr- bzw. HBr-Addition an **1** und seine deuterierten Analoga **2** und **3** jetzt zusätzliche Möglichkeiten, die bisherigen Vorstellungen vom Mechanismus der Addition von Bromwasserstoff an olefinische Doppelbindungen zu überprüfen. Während bei allen bisher untersuchten Systemen jeweils entweder ganz überwiegende *syn*- oder ganz überwiegende *anti*-Addition gefunden wurde, zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, daß bei der HBr-Addition an **2** das *syn/anti*-Verhältnis durch Änderung der Reaktionsbedingungen in weitem Bereich von vorherrschender *anti*- zu überwiegender

<sup>6)</sup> M. J. S. Dewar und R. C. Fahey, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2012 (1962); **85**, 2245, 2248, 3645 (1963); Angew. Chem. **76**, 320 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 245 (1964).

<sup>7)</sup> G. S. Hammond und T. D. Nevitt, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4121 (1954).

<sup>8)</sup> R. C. Fahey, C. A. McPherson und R. A. Smith, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4534 (1974); vgl. a. R. C. Fahey und R. A. Smith, ebenda **86**, 5035 (1964).

<sup>9)</sup> D. J. Pasto, G. R. Meyer und B. Lepeska, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1858 (1974).

<sup>10)</sup> F. R. Mayo und M. G. Savoy, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1348 (1947).

<sup>11)</sup> Siehe Lit.<sup>1)</sup> sowie Ch. M. Wittig, Dissertation, Univ. Heidelberg 1969.

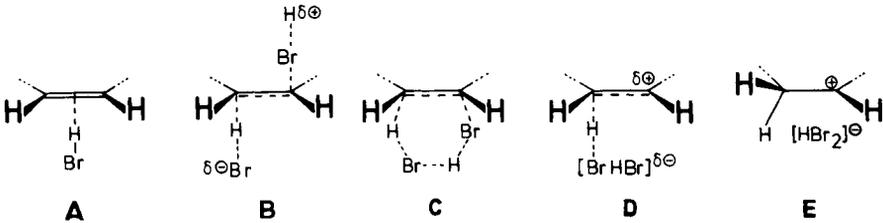
*syn*-Addition verschoben werden kann. Dies spricht dafür, daß bei diesem System zwei konkurrierende Additionsmechanismen, von denen der eine zur *syn*-, der andere zur *anti*-Addition führt, angenähert gleiche Chancen haben, während die anderen bisher untersuchten Reaktionen eher die beiden Grenzfälle repräsentieren, in denen entweder der eine oder der andere Mechanismus weit überwiegt. Es soll versucht werden, das *syn/anti*-Verhältnis der Bromwasserstoff-Addition an Alkene in diesem breiten Spektrum in einem einheitlichen Modell als Funktion der Molekülstruktur und der Reaktionsbedingungen zu interpretieren. Dabei stützen wir uns auf den als zweites wesentliches Ergebnis der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Befund, daß sich das *syn/anti*-Verhältnis bei der Addition von HBr an **2** in Beziehung setzen läßt zu dem jeweiligen Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsreaktionen, von denen letztere nach allgemein akzeptierter Auffassung intermediäre Carbeniumionen voraussetzen.

Den für die *anti*-Addition von Bromwasserstoff an Alkene wie Cyclohexen oder Cyclopenten abgeleiteten AdE3-Mechanismus<sup>8,9)</sup>, der formal eine Umkehrung der mit der gleichen Stereochemie verlaufenden E2-Eliminierungsreaktion ist, kann man auch für die unter ähnlichen Reaktionsbedingungen verlaufende *anti*-Addition von HBr an **2** annehmen. Dieser Mechanismus erfordert jedoch nicht notwendigerweise einen termolekularen Prozeß mit konzertiertem Angriff zweier HBr-Moleküle von den entgegengesetzten Seiten der Doppelbindungsebene. Eine Kinetik zweiter Ordnung in bezug auf HBr und die gefundene *anti*-Addition würde sich auch ergeben, wenn man in einer vorgelagerten, nicht geschwindigkeitsbestimmenden Gleichgewichtsreaktion aus Alken und Bromwasserstoff die Bildung eines  $\pi$ -Komplexes annähme, der dann auf der freien Seite der Doppelbindungsebene von dem zweiten HBr-Molekül angegriffen würde<sup>12)</sup>. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (s. Tabelle) und besonders auch auf Grund der sterischen Abschirmung der Doppelbindung in **2** halten wir die vorgelagerte Bildung eines  $\pi$ -Komplexes für wahrscheinlicher als eine termolekulare Reaktion, obwohl letztere nicht auf Grund experimenteller Befunde ausgeschlossen werden kann. Für den  $\pi$ -Komplex ist eine Struktur plausibel, bei der die H-Br-Achse auf die Mitte der C=C-Bindung gerichtet und zur Doppelbindungsebene – wenn man von sterischen Effekten absieht – senkrecht angeordnet sein wird (**A**). Der eigentliche Additionsschritt unter Beteiligung des zweiten HBr-Moleküls auf der entgegengesetzten Seite läßt sich nun folgendermaßen vorstellen: Bei zunehmender Bindungsbeziehung zwischen dem Wasserstoff des im  $\pi$ -Komplex gebundenen HBr und einem der Doppelbindungs-C-Atome ( $C_\alpha$ ) und damit verbundener Polarisierung der Doppelbindung findet gleichzeitig am benachbarten  $C_\beta$ -Atom der Angriff des zweiten HBr-Moleküls als Nucleophil, d. h. mit der Brom-Seite des Moleküls, statt. Man erreicht den schematisch als **B** formulierten Übergangszustand, der ununterscheidbar ist von demjenigen, der bei der termolekularen *anti*-AdE3-Reaktion des Alkens mit zwei Bromwasserstoff-Molekülen direkt entstehen

<sup>12)</sup> Wir gehen hier wegen der geringen Dissoziation von Bromwasserstoff im Reaktionsmedium ( $K_{\text{Dis}} \approx 10^{-5} - 10^{-6}$  in Essigsäure<sup>13)</sup>) davon aus, daß undissoziierte Bromwasserstoff-Moleküle an der Reaktion teilnehmen. Daß unter den sehr unterschiedlichen Versuchsbedingungen der Umsetzungen von **2** mit Bromwasserstoff (s. Tabelle) auch andere Proton- und Bromid-Donoren an der Bildung der  $C_\alpha$ -H-Bindung bzw. der  $C_\beta$ -Br-Bindung beteiligt sein könnten, wird noch zu diskutieren sein.

<sup>13)</sup> I. M. Kolthoff und S. Bruckenstein, J. Am. Chem. Soc. **78**, 1 (1956); S. Bruckenstein und I. M. Kolthoff, ebenda **78**, 2974 (1956); s. a. R. C. Fahey, C. A. McPherson und R. A. Smith, Lit.<sup>8)</sup>

würde. Von hier aus ist die Bildung des *anti*-Additionsproduktes unmittelbar vorgezeichnet. Im Zusammenhang mit der aufgefundenen Beziehung zwischen *syn/anti*-Verhältnis und dem Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsprodukten ist es wichtig festzustellen, daß bei dem beschriebenen *anti*-AdE3-Mechanismus kein Carbeniumion – weder frei noch in einem Ionenpaar gebunden – auftritt, so daß von diesem Weg keine Abzweigung zu einer mit der Addition konkurrierenden Umlagerungsreaktion führt.



Die Annahme eines AdE3-Mechanismus für die *anti*-Addition von Bromwasserstoff an **2** führt auch für die *syn*-Addition zu einem Mechanismus mit gleicher Reaktionsordnung in bezug auf HBr; denn würde die *syn*-Addition einem Geschwindigkeitsgesetz folgen, das z. B. nur erster Ordnung in bezug auf Bromwasserstoff ist, so müßte sich nach

$$\frac{d[\text{R}-\text{Br}]}{dt} = k_{\text{anti}} [\mathbf{2}] [\text{HBr}]^2 + k_{\text{syn}} [\mathbf{2}] [\text{HBr}]$$

eine Konzentrationsabhängigkeit des *syn/anti*-Verhältnisses in dem Sinne ergeben, daß zunehmende HBr-Konzentrationen dieses Verhältnis zugunsten der Bildung des *anti*-Additionsproduktes verschieben. Die Versuche I, 1–5 (Tabelle) zeigen jedoch, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß zunehmende HBr-Konzentrationen sogar eine geringe, aber doch signifikante Verschiebung zugunsten der *syn*-Addition bewirken. Daraus folgt, daß die *syn*-Addition nach einem Geschwindigkeitsgesetz verläuft, das (mindestens) von gleicher Reaktionsordnung in bezug auf HBr ist wie das der *anti*-Addition.

Für eine solche *syn*-AdE3-Reaktion kann man zunächst an einen konzertierten Mechanismus denken, bei dem zwei HBr-Moleküle auf der gleichen Seite der Doppelbindung je eines der beiden Doppelbindungs-C-Atome angreifen und z. B. über einen cyclischen Übergangszustand **C** zur *syn*-Addition von HBr führen. Ein solcher Mechanismus ist unseres Erachtens aus einfachen geometrischen Gründen nicht wahrscheinlich: Ein einzelnes HBr-Molekül ist mit einer Länge von etwa 4 Å und einem Wirkungsradius des Broms von 1.75 Å im Vergleich zum C..C-Abstand der Doppelbindung (1.34 Å) ein räumlich so großer Reaktand, daß **C** oder ähnliche Anordnungen mit zwei gleichzeitig und von der gleichen Seite unmittelbar an der Doppelbindung angreifenden HBr-Molekülen wegen der sterischen Beanspruchung unmöglich erscheinen<sup>1,2)</sup>. Diese Feststellung halten wir für allgemein gültig; zweifellos erhält sie aber für **2** wegen der beiden Paare geminaler Methyl-Gruppen, die hier die Doppelbindung flankieren, besondere Sicherheit.

Den sterischen Verhältnissen trägt der folgende Vorschlag Rechnung: Als ersten Schritt nehmen wir wie bei der *anti*-Addition die Bildung des  $\pi$ -Komplexes **A** an. Das zweite

Bromwasserstoff-Molekül greift nun nicht an der Doppelbindung selbst an, sondern an dem am  $\pi$ -Komplex beteiligten HBr, was sterisch unproblematischer ist. Über einen Übergangszustand etwa von der Art **D** kommt es zur Entwicklung eines Ionenpaares **E** aus Carbeniumion und  $[\text{HBr}_2]^\ominus$ . Die Wirkung des zweiten HBr-Moleküls würde demnach darauf beruhen, die H–Br-Dissoziation im  $\pi$ -Komplex durch Polarisierung zu erleichtern (Bindungsenergie des Hydrogendibromid-Anions etwa 12 kcal/mol<sup>14</sup>). Für die Bildung von **E** wäre zwar als Alternative auch an die direkte Protonierung der Doppelbindung durch  $\text{H}^\oplus[\text{HBr}_2]^\ominus$  zu denken, dessen Existenz auf Grund des Gleichgewichts  $2 \text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}^\oplus[\text{HBr}_2]^\ominus$  unter unseren Reaktionsbedingungen wohl vorausgesetzt werden kann. Ohne diese Frage entscheiden zu können, geben wir aber der schrittweisen Bildung von **E** durch Reaktion des Alkens mit nicht-dissoziierten (und daher auch weniger solvatisierten) HBr-Molekülen aus sterischen Gründen den Vorzug. Das Ionenpaar **E** bildet das Additionsprodukt, indem der Bromid-Donor, entweder  $[\text{HBr}_2]^\ominus$  oder daraus gebildetes Bromidion, mit dem benachbarten Carbenium-Kohlenstoff eine kovalente Bindung eingeht; bei der geringen Lebensdauer des durch elektronische Effekte nicht besonders stabilisierten Carbeniumions kann dies bei **2** nur zum *syn*-Addukt führen. Für die Zwischenstufe **E** ist nun aber auch die Möglichkeit einer konkurrierenden Carbeniumionen-Umlagerung gegeben, die bei **2** durch die unmittelbare Nachbarschaft quartärer Kohlenstoffatome besonders günstige Voraussetzungen hat. Bei dem konzertierten *syn*-termolekularen Mechanismus, gegen den schon die erwähnten sterischen Argumente sprachen, würde eine solche Möglichkeit nicht bestehen.

Die Reaktion von **2** mit Bromwasserstoff in Essigsäure/Chloroform beschreiben wir also mit der Annahme, daß – ausgehend wahrscheinlich von dem  $\pi$ -Komplex **A** als gemeinsamer Vorstufe – parallel zueinander *anti*- und *syn*-AdE3-Reaktionen stattfinden, von denen letztere im Gegensatz zur *anti*-Addition über ein Carbeniumion verläuft und daher neben dem regulären Additionsprodukt auch zu Umlagerungsprodukten führen kann. Tatsächlich erhalten wir unter den Bedingungen der Bromwasserstoff-Addition aus **1** bzw. **2** die ganze Reihe der Umlagerungsprodukte (**5**, **6** und **7**), die sich von dem in **E** vorliegenden Carbeniumion ableiten, wie der Vergleich mit den in der voranstehenden Arbeit<sup>1)</sup> beschriebenen Solvolyse-Versuchen zeigt. Das Konzept der Konkurrenz einer konzertierten *anti*-Addition und einer über ein Carbeniumion verlaufenden *syn*-Addition erklärt aber darüber hinaus den über die ganze Variationsbreite unserer Versuchsbedingungen geltenden Befund, daß alle Faktoren, die das *syn/anti*-Verhältnis zugunsten der *syn*-Addition beeinflussen, das Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsprodukten in Richtung zunehmender Umlagerung verschieben.

Im einzelnen ist zu den Ergebnissen der Tabelle noch folgendes zu sagen: Daß der Zusatz von Lithiumbromid (Versuche II, 1–4) neben einer geringen Umsatzbeschleunigung das Additions/Umlagerungs-Verhältnis nur geringfügig zugunsten der Addition verschiebt, auf das *syn/anti*-Verhältnis jedoch keinen über die Versuche I, 1–5 hinausgehenden Einfluß hat, spricht dafür, daß Lithiumbromid nicht wirksam als Bromid-Donor in einen der beiden Mechanismen spezifisch einzugreifen vermag. Während ein Abfangen von **E** zum *anti*-Addukt wegen der kurzen Lebensdauer des Carbeniumions ohnedies nicht wahrscheinlich war, hätte man vielleicht eine wirksamere Förderung

<sup>14)</sup> Vgl. D. H. McDaniel und R. E. Vallee, Inorg. Chem. **2**, 966 (1963); L. W. Schröder und J. A. Ibers, ebenda **7**, 594 (1968); J. N. Marx, Tetrahedron Lett. **1970**, 3517.

der konzertierten *anti*-Addition durch Lithiumbromid als Bromid-Donor erwarten können; aber diese Annahme berücksichtigt nicht, daß Lithiumbromid in dem Reaktionsmedium nicht stärker dissoziiert ist als Bromwasserstoff selbst<sup>15)</sup>.

Die beträchtliche Verschiebung des Additions/Umlagerungs-Verhältnisses von 1.61 zu 0.62 bei gleichzeitiger Erhöhung des Anteils an *syn*-Addition von 20.7 auf 33.4% bei zunehmender Konzentration an Perchlorsäure (Versuchsserien III und IV) wird darauf zurückgeführt, daß Perchlorsäure in den Carbeniumionen-Mechanismus der *syn*-Addition direkt fördernd eingreift, während die konzertierte *anti*-Addition nicht unmittelbar, sondern nur über die Änderung des Reaktionsmediums beeinflußt werden kann. Mit der Annahme einer direkten Protonierung von **2** durch Perchlorsäure zum Carbeniumion ließe sich zwar die Zunahme der Umlagerungsreaktion erklären, nicht aber die gleichzeitig beobachtete Begünstigung der *syn*-Addition; denn in einem Ionenpaar aus Carbeniumion und Perchlorat-Anion müßte letzteres den *syn*-Angriff eines Bromid-Donors eher erschweren. Wir nehmen daher an, daß Perchlorsäure in ähnlicher Weise wie Bromwasserstoff den  $\pi$ -Komplex **A** dissoziativ angreift und über einen **D**-analogen Übergangszustand das Carbeniumion bildet. Daß dabei als Gegenion intermediär ein  $[\text{BrHClO}_4]^\ominus$ -Ion auftritt, das auch als Bromid-Donor für die *syn*-Addition wirken könnte, ist angesichts der Existenz verwandter Anionen<sup>16)</sup> denkbar, aber nicht bewiesen; auf jeden Fall würde aber bei einer durch Perchlorsäure bewirkten Dissoziation der H-Br-Bindung des  $\pi$ -Komplexes gleichzeitig mit der Bildung des Carbeniumions ein Bromid-Donor auf der Protonierungsseite der Doppelbindung und damit in einer für die *syn*-Addition geeigneten Position entstehen. Ein Vergleich der Additions/Umlagerungs- und der *syn/anti*-Verhältnisse der Versuche IV, 1–4 mit denen der Trifluoressigsäure-Versuche VII, 1–4 zeigt allerdings, daß dort eine ähnliche Verschiebung des Additions/Umlagerungs-Verhältnisses mit einer viel dramatischeren Erhöhung des Anteils der *syn*-Addition einhergeht (s. unten). Zu dieser Differenz könnte beitragen, daß Perchlorsäure neben dem beschriebenen Angriff auf den  $\pi$ -Komplex auch durch direkte Protonierung von **2** über das Carbeniumion das Umlagerungsprodukt bildet, ohne daß eine solche direkte Protonierung aus den oben erwähnten Gründen zur *syn*-Addition führen kann.

Nicht eindeutig geklärt ist der Effekt von Lithiumperchlorat-Zusätzen auf die Umsetzung von **2** mit Bromwasserstoff (Versuche V und VI): Die Veränderungen des Additions/Umlagerungs- und des *syn/anti*-Verhältnisses sind hier auffallend ähnlich wie bei den Perchlorsäure-Versuchen vergleichbarer Konzentrationen. Es liegt daher nahe, zunächst an die im Gleichgewicht  $\text{LiClO}_4 + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{HClO}_4 + \text{LiBr}$  vorhandene Perchlorsäure als wirksames Agens zu denken. Unter Verwendung der bekannten Dissoziationskonstanten der Komponenten<sup>13, 15, 17)</sup> läßt sich aber für dieses Gleichgewicht in Essigsäure abschätzen, daß in ihm die Komponenten der linken Seite, also gerade nicht  $\text{HClO}_4$  und  $\text{LiBr}$ , überwiegen ( $K \approx 2$ ); wie weit dies auch für die Chloroform/Essigsäure-Mischung gilt, muß offen bleiben. Da Lithiumperchlorat unmittelbar einen von Solvolysereaktionen in Essigsäure bekannten Salzeffekt<sup>17)</sup> auf die Additions- und

<sup>15)</sup> Vgl. hierzu M. M. Jones und E. Griswold, J. Am. Chem. Soc. **76**, 3247 (1954).

<sup>16)</sup> Vgl. hierzu u. a. D. A. Symon und T. C. Waddington, J. Chem. Soc. A **1971**, 953.

<sup>17)</sup> Über Dissoziation und Salzeffekte von Lithiumperchlorat in Essigsäure s. S. Winstein, P. E. Klinedinst jr. und G. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc. **83**, 885 (1961).

Umlagerungsreaktionen von **2** ausüben könnte, erscheint uns eine differenzierende Diskussion seiner Wirkung in dem vorliegenden komplexen System nicht möglich.

Bei der Versuchsserie VII (Tabelle) wurde im Reaktionsmedium Essigsäure/Chloroform (1:1) stufenweise bis zur Hälfte des Essigsäure-Anteils durch Trifluoressigsäure ersetzt, für die eine ungewöhnliche Kombination von hoher Ionisationskraft und niedriger Nucleophilie aus Solvolyse-Versuchen bekannt ist<sup>18)</sup>. Die beträchtliche Verschiebung des Additions/Umlagerungs-Verhältnisses zugunsten der Umlagerung und die völlige Umkehrung des *syn/anti*-Verhältnisses von weit überwiegender *anti*- zu vorherrschender *syn*-Addition erklären wir im Rahmen des bisher zugrundegelegten mechanistischen Modells folgendermaßen: Während die konzertierte *anti*-Addition von Bromwasserstoff an **2** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht spezifisch beeinflußt wird, greift Trifluoressigsäure in die *syn*-Addition unmittelbar ein, indem die Dissoziation des im  $\pi$ -Komplex gebundenen H-Br-Moleküls gefördert und die Stabilität des Carbeniumions erhöht wird. Daß bei höherem Anteil an Trifluoressigsäure (vgl. Versuche VII, 3 und 4) in Abweichung von der sonst beobachteten Korrelation die *syn*-Addition weit schneller zunimmt als der Anteil an Umlagerungsprodukt, könnte auf die veränderte Reaktionsselektivität des Carbeniumions als Folge seiner zunehmenden Stabilisierung zurückgeführt werden<sup>19)</sup>. Der Vergleich der Versuche VII, 4, VIII, 4 und IX, 4 zeigt, daß bei gleichem Trifluoressigsäure-Anteil zunehmende Lithiumbromid-Konzentrationen das *syn/anti*-Verhältnis herabsetzen. Da dabei das Additions/Umlagerungs-Verhältnis unverändert bleibt und dieser Effekt nur bei den Versuchen mit höchstem Trifluoressigsäure-Anteil auftritt, liegt die Annahme nahe, daß hier das Carbeniumion konkurrierend zur *syn*-Addition auch auf der Gegenseite durch den Bromid-Donor zum *anti*-Addukt abgefangen wird. Dieser sonst nicht beobachtete Lithiumbromid-Effekt (vgl. Versuchsserie II) läßt sich damit begründen, daß Trifluoressigsäure einerseits die Lebensdauer des Carbeniumions erhöht und andererseits die Dissoziation des Lithiumbromids fördert<sup>20)</sup>.

Obleich manche der vorstehenden Annahmen weiterer experimenteller Überprüfung, zum Beispiel durch kinetische Untersuchungen, bedürfen, halten wir die folgenden Ergebnisse schon jetzt für gesichert: 1) bei der Bromwasserstoff-Addition an **2** verlaufen *anti*-Addition (*anti*-AdE3) und *syn*-Addition (*syn*-AdE3) nebeneinander mit Reaktionsgeschwindigkeiten in gleicher Größenordnung; 2) aus der Korrelation zwischen *syn*-Addition und Umlagerungsreaktion folgt, daß die *syn*-Addition über ein Carbeniumion verläuft; 3) durch relativ geringfügige Änderungen der Reaktionsbedingungen lassen sich das Additions/Umlagerungs-Verhältnis in weitem Bereich verschieben und das *syn/anti*-Verhältnis von vorwiegender *anti*- zu vorwiegender *syn*-Addition umkehren. Damit ist die Bromwasserstoff-Addition an **2** ein Bindeglied zwischen den bisher bekannten HBr-Additionen an nicht-konjugierte Doppelbindungen mit ganz überwiegender *anti*-Addition und den HBr-Additionen an konjugierte Doppelbindungen, die weit

<sup>18)</sup> Literaturhinweise hierzu bei J. E. Nordlander, R. R. Gruetzmacher, W. J. Kelly und S. P. Jindal, J. Am. Chem. Soc. **96**, 181 (1974).

<sup>19)</sup> Zu solvens-abhängigen Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen bei Carbeniumionen vgl. auch A. Pross, The Reactivity-Selectivity Principle, in Adv. Physical Organic Chemistry (Herausg. V. Gold und D. Bethell), Vol. 14, S. 69, Academic Press, London-NewYork 1977.

<sup>20)</sup> Zur Erhöhung der Dissoziation von Salzen durch Trifluoressigsäure vgl. J. Bessiere, Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 3353.

vorherrschend als *syn*-Additionen verlaufen. Der Versuch liegt daher nahe, jetzt über diesen ganzen Bereich hinweg die Bromwasserstoff-Addition an Doppelbindungen unter einem einheitlichen Aspekt zu betrachten: Bei den nicht-konjugierten Doppelbindungen ist normalerweise die konzertierte *anti*-Addition schneller als die *syn*-Addition, die wegen fehlender Stabilisierung des Carbeniumions nur geringe Chancen hat. Daß bei dem ebenfalls zu den nicht-konjugierten Alkenen gehörenden **2** beide Reaktionen bei insgesamt reduzierter Reaktionsgeschwindigkeit<sup>1)</sup> ausgewogener miteinander konkurrieren können, wird darauf zurückgeführt, daß die konzertierte *anti*-Addition sensibler auf die sterische Behinderung in der Nachbarschaft der Doppelbindung reagiert als die *syn*-Addition, was bei der Annahme des  $\pi$ -Komplex-Weges für letztere plausibel ist. Medium-Effekte, die das Carbeniumion stabilisieren, vermögen hier die *syn*-Addition zur vorherrschenden Reaktion zu machen. Dies ist sonst nur bei den konjugierten Alkenen der Fall, bei denen die *syn*-Addition durch die Mesomerie-Stabilisierung des Carbeniumions so bevorzugt ist, daß die konzertierte *anti*-Addition ganz zurücktritt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, für die Förderung dieser Arbeit.

[47/78]