

131. Durch Bromierung ausgelöste Umlagerung tertiärer Allylkohole: Der Einfluss eines Fluor-Substituenten auf Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsverlauf

von Isao Nagakura, Dang Ngoc-Huê Savary und Manfred Schlosser

Institut de Chimie Organique de l'Université, Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

(21.IV.80)

Rearrangement of Tertiary Allyl Alcohols Induced by Bromination: The Effect of a Fluorine Substituent on the Rate and the Outcome of the Reaction

Summary

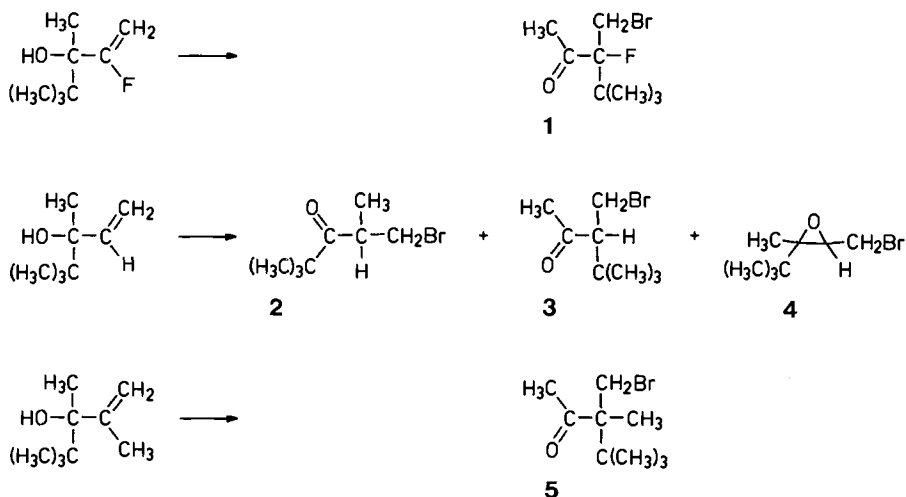
The allyl alcohol bearing a methyl and a *t*-butyl group at the hydroxylated position was found to undergo a rearrangement when treated with bromine (or *N*-bromosuccinimide) in an aqueous medium and to afford a product mixture containing two regioisomeric ketones and one oxirane. Introduction of an additional methyl group or a fluorine atom at the non-terminal olefinic center led to a more selective discrimination between potential migratory groups. As the result of an exclusive *t*-butyl shift only one product, a ketone, was formed in both cases. Whereas the reaction rate was only slightly affected by the additional methyl group, it was substantially decreased by the fluorine atom.

Wir haben 2-Fluor-3,4,4-trimethyl-1-penten-3-ol [2] mit *N*-Bromsuccinimid (oder Brom²) in wässrigem Medium behandelt, wobei sich 3-Brommethyl-3-fluor-4,4-dimethyl-2-pentanon (**1**, 85%) als einziges identifizierbares Produkt bildete. Das 2,3,4,4-Tetramethyl-1-penten-3-ol setzte sich gleichartig um, wobei in ebenfalls nahezu vollständiger Ausbeute 3-Brommethyl-3,4,4-trimethyl-2-pentanon (**5**, 88%) entstand. Im Gegensatz dazu verlief die gleiche Reaktion mit 3,4,4-Trimethyl-1-penten-3-ol uneinheitlich. Es traten nebeneinander drei Produkte auf, nämlich das 1-Brom-2,4,4-trimethyl-3-pentanon (**2**, 12%), das 3-Brommethyl-4,4-dimethyl-2-pentanon (**3**, 58%) sowie das 3-Brommethyl-2-*t*-butyl-2-methyl-oxiran (**4**, 16%).

Vorbilder für die Umlagerung, die zum in β -Stellung bromierten und in α -Stellung doppelt verzweigten Keton **5** führt, finden sich in der Literatur [4] [5]. Darüber hinaus ist die Umwandlung des 2-Phenyl-3-buten-2-ols, also eines tertiären Allylkohols mit unsubstituierter Vinylgruppe, zum 4-Brom-3-phenyl-2-butanon

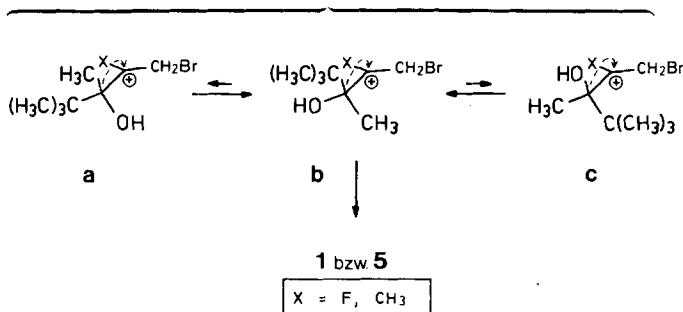
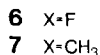
1) Teil XII aus der Reihe «Fluororganische Synthesen»; XI. Mitt. s. [1].

2) *N*-Bromsuccinimid bietet den Vorzug, (unter der Einwirkung von Bromwasserstoff) Brom ganz allmählich freizusetzen (vgl. [3]).



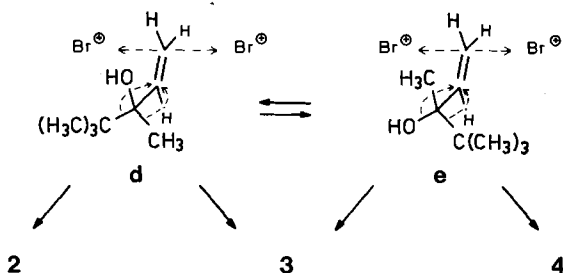
beschrieben [6]. Die ausgezeichnete Wanderungsfreudigkeit des aromatischen Restes sorgt hier offensichtlich für einsinnigen Reaktionsverlauf. Untersuchungen über halogenierte tertiäre Allylalkohole sind noch nicht bekannt geworden. So stellt sich jetzt die Frage, weshalb die Bromierung eines tertiären Alkohols, sofern dieser rein aliphatisch und mit einer unsubstituierten Vinylgruppe ausgestattet ist, dreierlei Produkte (2-4) hervorbringt, während sich die entsprechenden Derivate mit einer 1-Fluorvinyl- oder einer 2-Propenyl-Gruppe selektiv, nämlich nur zu den Ketonen 1 bzw. 5, umwandeln.

Ausschlaggebend dürfte sein, ob sich Bromierung und Umlagerung einstufig (also gleichzeitig, d.h. «konzertiert») oder mehrstufig vollziehen. Vermutlich werden auf dem Weg zu den Ketonen 1 und 5 definierte kationische Zwischenstufen, nämlich 6 und 7, durchlaufen. Diese Annahme liegt nahe, weil tertiäre Carbokationen verhältnismässig energiearm sind und sekundäre 1-Fluor-carbokationen ihnen wegen des mesomer-elektronenspendenden Halogen-Effekts [7] kaum nachstehen dürften. Damit entscheiden nur noch zwei Faktoren darüber, welche der drei möglichen Gruppen (*t*-Butyl, Methyl oder Hydroxyl) zum positiv



geladenen C-Atom wandert. Als erstes spielt die Population der drei bevorzugten Konformeren a-c eine Rolle. Aufgrund der günstigen sterischen Anordnung sowie guter C-hyperkonjugativer Wechselwirkungen [8] dürften **6b** und **7b** vorherrschen. Sodann gilt es, die Wanderungsneigungen der verschiedenen Gruppen zu berücksichtigen. Erneut sollte die *t*-Butylgruppe im Vorteil sein, weil im Verlauf dieser Umlagerung die sterische Spannung am hydroxyl-tragenden C-Atom beträchtlich nachlässt, ohne sich am künftigen Bindungsort der *t*-Butylgruppe schon zum gleichen Zeitpunkt wieder neu aufzubauen.

Bei elektrophiler Addition an die freie Vinylgruppe des 3,4,4-Trimethyl-1-penten-3-ols könnte sich nur ein sekundäres Carbokation ausbilden, also ein im Vergleich zu den Zwischenstufen **6** und **7** bedeutend energiereicheres Teilchen [9]. Vermeiden lässt sich diese ungünstige Entwicklung nur, wenn gleichzeitig mit dem Angriff des (positiv geladenen) Bromonium-Ions die Wanderung einer der allyl-ständigen Gruppen beginnt. Erneut werden die individuellen Wanderungsneigungen und das Ausmass, in welchem die bevorzugten Konformeren **d** und **e** am Torsionsgleichgewicht beteiligt sind, das Reaktionsgeschehen beeinflussen. Dazu taucht jetzt ein neuer, wichtiger Gesichtspunkt auf, weil sich Anlagerung und Umlagerung unzweifelhaft antiperiplanar vollziehen (vgl. [4]). Die Leichtigkeit, mit welcher das Bromonium-Ion auf der einen oder anderen Seite an die olefinische Doppelbindung herantreten kann, bestimmt nun ebenfalls darüber mit, welche Gruppe übertragen werden soll. Dieses Mal kommen nebeneinander alle drei Gruppen zum Zuge, obschon sich erneut die *t*-Butylgruppe dank ihrer guten Wanderungsfähigkeit als überlegen erweist.



Wer nun erwartet, der Übergang vom mehrstufigen zum konzertierten Mechanismus verrate sich auch durch eine einschneidende Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten, sieht sich enttäuscht. Die im Konkurrenzversuch ermittelten Reaktivitätswerte (s. *Tabelle*) bieten ein eher verwirrendes Bild. Alle drei untersuchten Substrate setzten sich erheblich langsamer um als entsprechende einfache Modellverbindungen (2-Fluor-1-nonen, 1-Nonen und 2-Methyl-1-hepten) mit gerader aliphatischer Kette anstelle des tertiären und hydroxylierten Restes. Ausserdem fallen in beiden Reihen die Fluoralkene durch besondere Reaktionsträgheit auf. Die globalen Umsatzgeschwindigkeiten scheinen – dies die sich aufdrängende Folgerung – im wesentlichen die sterische Zugänglichkeit und den Elektronenreichtum der Doppelbindung widerzuspiegeln. Dies wäre im Einklang mit der reaktionseinleitenden Bildung eines Brom/Alken- π -Komplexes (vgl. [10]).

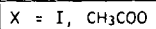
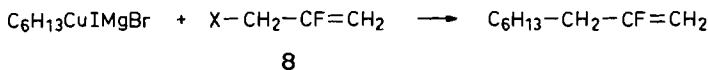
Tabelle. *Relative Bromierungsgeschwindigkeit verschiedener ungesättigter Substrate (R-CX=CH₂) beim Behandeln mit N-Bromsuccinimid in wässrigem Medium oder mit Brom in Dichlormethan*

R-CX=CH ₂	X = F	X = H	X = CH ₃
R = C ₇ H ₁₅	≤ 0,01	≡ 1	17 ^{a)}
R = (CH ₃) ₃ CC(OH)CH ₃	0,002	0,07	0,04

^{a)} R = C₅H₁₁ statt R = C₇H₁₅.

Dessen Umgestaltung unter Schaffung einer neuen (BrC)-σ-Bindung wirkt sich wenig oder gar nicht auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion aus, wohl aber entscheiden die in diesem Augenblick auftretenden Ladungen (oder Partialladungen) über den typo-, regio- und stereoselektiven Ausgang der Umsetzung.

Die Herstellung der Modellverbindung 2-Fluor-1-nonen gab übrigens Anlass für einige aufschlussreiche Beobachtungen. Sie entstand mit 22proz. Ausbeute bei der Kondensation von 2-Fluorallyljodid (**8**, X = I) mit dem aus äquivalenten Mengen Hexylmagnesiumbromid und Kupfer(I)jodid hergestellten Cuprat. Das



2-Fluor-1-nonen war von Dodecan (13%) als einzigem erkennbaren Nebenprodukt begleitet. Dieses wurde zum stark vorherrschenden Hauptprodukt, wenn Hexylmagnesiumbromid in Gegenwart katalytischer [11] oder stöchiometrischer Mengen von Kupfersalzen sowie Lithiumdihexylcuprat auf Essigsäure-[2-fluorallyl]ester (**8**, X = CH₃COO) einwirkt. Zugleich bildeten sich jetzt neben 2-Fluor-1-nonen erhebliche Anteile an 1-Nonen. Die Zusammenhänge werden verständlich, wenn man die Kondensation zwischen Allylhalogeniden oder -essigsäureestern und Cupraten als S_N2-artigen Prozess auffasst. Wegen seines induktiv-elektronenziehenden Effektes wird ein F-Atom am Reaktionszentrum derartige Umsetzungen um ein bis zwei Grössenordnungen verlangsamten (vgl. [12]). Radikalische Störreaktionen, die bei gewöhnlichen Allylhalogeniden und -essigsäureestern nur eine vernachlässigbare Rolle spielen, vermögen sich jetzt durchzusetzen. Die S_N2-Reaktion gerät dabei besonders stark ins Hintertreffen, wenn die Allyl-Verbindung mit einer schwer zu verdrängenden Abgangsgruppe (etwa einem Acetoxy-Rest) ausgestattet ist.

Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Bern, hat diese Arbeit in dankenswerter Weise finanziell unterstützt (Gesuch Nr. 2.693.076).

Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise. S. [13].

1. Herstellung der Ausgangsstoffe. - a) 2,3,4-Tetramethyl-1-penten-3-ol. Eine Lösung von 2-Propenyl-magnesiumbromid (aus 15 g (0,12 mmol) 2-Brompropen [14]) in 100 ml Tetrahydrofuran wurde mit 15 g (0,15 mol) 3,3-Dimethyl-2-butanon (Pinakolon) versetzt und, nach 16 Std. Stehen, mit 50 ml

ges. wässriger Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Nach Ausschütteln der wässrigen Schicht mit 3mal 50 ml Äther wurden die vereinigten organischen Phasen gewaschen (2mal 20 ml Wasser), getrocknet und eingedampft. Die Destillation lieferte 4,3 g (24%) 2,3,4,4-Tetramethyl-1-pentan-3-ol, Sdp. 52-55°/9 Torr. - ¹H-NMR.: 4,94 (s-ähnliches m, 2 H); 1,85 (s, 3 H); 1,31 (s, 4 H); 0,98 (s, 9 H).

C₉H₁₈O (142,4) Ber. C 76,00 H 12,76% Gef. C 76,11 H 12,85%

b) 2-Fluor-2-propen-1-ol (**8**, X=OH). Eine Mischung aus 35 g (0,25 mol) 2-Äthoxy-1-chlor-1-fluorecyclopropan [15], 50 ml Wasser und je 0,1 g Hydrochinon sowie Natrium-dodecylsulfat wurde in einem Rundkolben im Ölbad zum Sieden erhitzt. Durch eine lange Kapillare wurde ein gelinder N₂-Strom zugeführt, welcher die flüchtigen Produkte über eine Destillationsbrücke (Kopftemp. 65-70°) in eine eisgekühlte Vorlage leitete, wo sie in einer wässrigen Lösung (10 ml) von 3,0 g (0,079 mol; 0,32 Äquiv.) Natriumborhydrid aufgefangen wurden. Das nach 16 Std. gesammelte Kondensat wurde in 100 ml 0,5N HCl gegossen, die Lösung mit NaCl gesättigt, und mit 3mal 30 ml Pentan sowie 3mal 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden getrocknet und unter Verwendung einer 20-cm-Widmer-Kolonnen eingengt. Bei der anschliessenden Destillation gingen bei 85-105° 8,2 g farblose Flüssigkeit über, bestehend aus Äthanol und **8** (X=OH; 38%) im Verhältnis 12:88. Präp. GC. (3 m, 10% C-20M*, 120°) lieferte **8** (X=OH). - ¹H-NMR.: 4,66 (d×d, J=17 und 3, 1 H); 4,54 (d×d, J=49 und 3, 1 H); 4,09 (d, J=12, 2 H); 3,35 (s, 1 H). - ¹⁹F-NMR.: -32 (m). - MS.: 76 (93, M⁺), 75 (100).

C₃H₅FO (76,1) Ber. C 47,37 H 6,63% Gef. C 47,29 H 6,72%

c) 2-Fluor-1-jod-2-propen (**8**, X=I). Eine Mischung aus 37 g (0,22 mol) **8** (X=OH) und 20 g (0,14 mol) Methyljodid wurde 36 Std. bei 45° gehalten [16], bei 0° mit 7,3 g äthanol-haltigem (s. Kap. 1b) **8** (X=OH) (0,085 mol) versetzt und 2 Std. gerührt. Durch Destillation liessen sich bei 30-50°/70 Torr 14 g rot verfärbtes Öl abtrennen. Eine zweite Destillation gab 8,5 g (54%) laut GC. (3 m, 10% UCC-W*, 100°; 2 m, 20% SE-30*, 70°) praktisch reines **8** (X=I). - ¹H-NMR.: 4,68 (d×d, J=15 und 3, 1 H); 4,67 (d×d, J=46 und 3); 3,85 (d, J=20, 2 H). - ¹⁹F-NMR.: -21 (m). - MS. (160°): 186 (100, M⁺), 59 (73).

C₃H₄FI (186,0) Ber. C 19,38 H 2,17% Gef. C 19,45 H 2,18%

d) 2-Fluor-1-nonen. Eine Lösung von Hexylmagnesiumbromid (hergestellt aus 7,1 g (42 mmol) 1-Hexylbromid) in Diäthyläther (143 ml) wurde bei -80° mit 8,0 g (42 mmol) Kupfer(I)jodid versetzt, 30 Min. bei -30° gerührt, erneut auf -80° gekühlt und mit einer vorgekühlten Lösung von 6,5 g (35 mmol) **8** (X=I) vereinigt. Nach Istgd. Aufwärmenlassen auf 0° wurde 2 Std. im Eisbad gerührt. Hydrolyse mit 50 ml ges. Ammoniumchlorid-Lösung, Ausschütteln mit 3mal 30 ml Äther, Waschen (20 ml Wasser), Trocknen und Eindampfen führten zu einem Rückstand, der bei der Destillation bei 80-90°/115 Torr 4,6 g einer Fraktion lieferte, die 1-Jodhexan, 1-Nonen und 2-Fluor-1-nonen (67%) im Verhältnis 1:1:5 enthielt (GC.: 3 m, 10% UCC-W*, 120°). Bei neuerlicher Destillation mit einer 20-cm-Vigreux-Kolonnen gingen bei 71-72°/50 Torr 3,1 g farbloses Öl über, das aus 1-Nonen und 2-Fluor-1-nonen (52%) im Verhältnis 1:6 bestand. Mit präp. GC. (6 m, 10% UCC-W*, 70°) gelang es, daraus 2-Fluor-1-nonen analysenrein abzutrennen. - ¹H-NMR.: 4,46 (d×d, J=18 und 2,5, 1 H); 4,16 (d×d×t, J=50, 2,5 und 1,5); 2,16 (d×t, J=16 und 7). - ¹⁹F-NMR.: -19 (m). - MS.: 144 (1, M⁺), 56 (100).

C₉H₁₇F (144,2) Ber. C 74,94 H 11,88% Gef. C 75,12 H 11,90%

Bei Verwendung unter-stöchiometrischer Mengen Kupfer(I)jodid war es möglich, die lästige Bildung des Nonens völlig zu unterdrücken, jedoch um den Preis einer Ausbeuteverminderung (10% 2-Fluor-1-nonen bei einem Mg/Cu-Verhältnis von 2:1) und der Bildung von Dodecan als neuem Nebenprodukt (20%).

2. Umlagerungen. - a) Bildung von 3-Brommethyl-3-fluor-4,4-dimethyl-2-pentanon (**1**). Eine Suspension von 1,50 g (10,5 mmol) 2-Fluor-3,4,4-trimethyl-1-penten-3-ol [2] und 2,0 g (11 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 5 ml Wasser wurde 2 Std. kräftig gerührt. Nach Zugabe von Wasser (15 ml), Ausschütteln mit 3mal 30 ml Äther, Waschen (10 ml Wasser), Trocknen und Eindampfen (Widmer-Kolonnen) verblieben 2,1 g (89%) Rückstand, in dem ausser **1** nur Spuren (insgesamt <2%) Verunreinigungen auftraten. Nach Kristallisation aus Äther bei -80° und Destillation bei 98-100°/10 Torr

schmolz das Produkt bei 48–49°. - $^1\text{H-NMR.}$: 3,92 ($d \times d$, $J=41$ und 11, 1 H); 3,59 ($d \times d$, $J=14$ und 11, 1 H); 2,31 (d , $J=6$, 2 H); 1,05 (s , 9 H). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 208 (d , $J=31$, 1 C); 103 (d , $J=196$, 1 C); 39 (d , $J=22$, 1 C); 32 (d , $J=23$, 1 C); 30 (s , 1 C); 25 (d , $J=5$, 3 C). - $^{19}\text{F-NMR.}$: -71 (m).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BrFO}$ (225,1) Ber. C 42,69 H 6,27% Gef. C 42,81 H 6,36%

b) *Bildung von 1-Brom-2,4,4-trimethyl-3-pentanon (2), 3-Brommethyl-4,4-dimethyl-2-pentanon (3) und 3-Brommethyl-2-*t*-butyl-2-methyloxiran (4).* Ausgehend von 2,50 g (19,5 mmol) 3,4,4-Trimethyl-1-penten-3-ol [17] wurden bei gleichartigem Vorgehen (s. Kap. 2a) 3,6 g (86%) farbloses Öl mit Sdp. 85–96°/1 Torr erhalten, bestehend aus 2, 3 und 4 im Verhältnis 2:10:3 (GC.: 2 m, 10% C-20M, 110°). Die Komponenten wurden durch präp. GC. (3 m, 10% DEGS*, 95°) abgetrennt.

Daten von 2. - IR.: 1710s, 1480 und 1460m, 990m. - $^1\text{H-NMR.}$: 3,4 (m , 3 H); 1,2 (m , 12 H). - $^1\text{H-NMR.}$ (C_6D_6): 3,0 (m , 3 H); 0,94 (s , 9 H); 0,80 (d , $J=6,5$, 3 H). - MS. (150°): 208/206 (0,5, M^+), 151/149 (5,5), 85 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}$ (207,1) Ber. C 46,39 H 7,30% Gef. C 46,43 H 7,38%

Daten von 3. - IR.: 1720s, 1370 und 1360m, 1245m, 1160m. - $^1\text{H-NMR.}$: 3,50 ($d \times d$, $J=11$ und 9, 1 H); 3,32 ($d \times d$, $J=9$ und 3, 1 H); 2,94 ($d \times d$, $J=11$ und 3, 1 H); 2,25 (s , 3 H); 0,98 (s , 9 H). - $^{13}\text{C-NMR.}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$; ohne H-Entkopplung): 209 (s , 1 C); 63 (d , $J=132$, 1 C); 35 (s , 1 C); 34 (qa , $J=125$, 1 C); 31 (t , $J=110$, 1 C); 28 (qa , $J=142$, 3 C). - MS. (150°): 208/206 (1,6, M^+), 152/150 (12), 84 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}$ (207,1) Ber. C 46,39 H 7,30% Gef. C 46,27 H 7,37%

Daten von 4. - IR.: 1380 und 1370. - $^1\text{H-NMR.}$: 3,1 (m , 3 H); 1,01 (s , 3 H); 0,81 (s , 9 H). - $^{13}\text{C-NMR.}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$; mit und ohne H-Entkopplung): 67 (s , 1 C); 58 (d , $J=177$, 1 C); 34 (s , 1 C); 30 ($t \times d$, $J=150$ und 5, 1 C); 26 (qa , $J=121$, 1 C); 13 (qa , $J=126$, 3 C). - MS. (150°): 208/206 (0,8, M^+), 151/149 (0,8), 127 (67), 83 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}$ (207,1) Ber. C 46,39 H 7,30% Gef. C 46,27 H 7,37%

Die Bromketone 2 und 3 gaben bei 16stdg. Behandlung mit 1 Äquiv. 1,5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-5-en in siedendem Äther in 85- bzw. 89proz. Ausbeute 2,4,4-Trimethyl-1-penten-3-on und 4,4-Dimethyl-3-methyliden-2-pentanon. Nach Grobdestillation bei 35–45°/10 Torr wurden die Produkte mit präp. GC. (3 m, 10% C-20M*, 80°) nachgereinigt.

Daten von 2,4,4-Trimethyl-1-penten-3-on [18]. - IR.: 2980s, 1690 und 1670s, 1060s. - $^1\text{H-NMR.}$: 5,4 (m , *s*-artig, 2 H); 1,91 (d , $J=1$, 3 H); 1,24 (s , 9 H). - MS. (150°): 126 (0,7, M^+), 125 (3), 84 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (126,0) Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,30 H 11,12%

Daten von 4,4-Dimethyl-3-methyliden-2-pentanon [19]. - IR.: 2970s, 1690s, 1360s, 1310s, 1105s. - $^1\text{H-NMR.}$: 5,80 (s , 1 H); 5,73 (s , 1 H); 2,30 (s , 3 H); 1,16 (s , 9 H). - MS. (150°): 126 (30, M^+), 43 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (126,0) Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,14 H 11,28%

c) *Bildung von 3-Brommethyl-3,4,4-trimethyl-2-pentanon (5).* Aus 1,4 g (10 mmol) 2,3,4,4-Tetramethyl-1-penten-3-ol [17] entstanden bei gleicher Arbeitsweise 2,0 g (92%) 5, das bei 125–128°/3 Torr destillierte. Durch Kristallisation bei -80° aus Pentan gelang es, die laut GC. (2 m, 10% C-20M, 110°) noch vorhandenen Verunreinigungen zu beseitigen. - IR.: 3110s, 1708s. - $^1\text{H-NMR.}$: 4,10 (d , $J=10$, 1H, diastereotop!); 3,28 (d , $J=10$, 1H, diastereotop); 2,18 (s , 3 H); 1,43 (s , 3 H); 0,97 (s , 9 H). - MS. (150°): 222/220 (0,4, M^+), 82 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BrO}$ (221,1) Ber. C 48,88 H 7,75% Gef. C 48,76 H 7,86%

3. Reaktivitätsvergleiche. - Die folgenden Bestimmungen von Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnissen sind, da jeweils nur auf einem einzigen Versuch und einer einzigen Auswertung beruhend, sehr ungenau. Ausserdem erwies es sich im Verlauf der Reihe als zweckmässig, das Bromierungsmittel *N*-Bromsuccinimid durch elementares Brom, in Dichlormethan gelöst, zu ersetzen. Die in der *Tabelle* genannten Zahlenwerte dürfen also nur als innerhalb einer Grössenordnung genau angesehen werden.

a) Zu einer kräftig gerührten Mischung aus je 1,0 mmol 3,4,4-Trimethyl-1-penten-3-ol und 2,3,4,4-Tetramethyl-1-penten-3-ol sowie einer bekannten Menge (0,2 g) Tetradecan (als «inneren Standard» für die GC.) in 3 ml Äther/Wasser 1:2 wurden 1,1 mmol *N*-Bromsuccinimid gefügt. Nach 2 Std.

wurde die Reaktion abgebrochen. Die vor der Reaktion im GC. (2 m, 10% SE-30, 4 Min. 110° → 220°) ermittelten Flächen der beiden ungesättigten Alkohole im Verhältnis zum Tetradecan betragen 0,67 bzw. 0,27, danach 0,70 bzw. 0,41. Daraus folgt das Geschwindigkeitsverhältnis $k/k' = (\ln 0,67 - \ln 0,27) / (\ln 0,70 - \ln 0,41) = 1,7$. In einem analogen Konkurrenzexperiment reagierte 2,3,4,4-Tetramethyl-1-penten-3-ol 20mal schneller als 2-Fluor-3,4,4-trimethyl-1-penten-3-ol.

b) Zu einer Lösung von je 1,0 mmol 1-Nonen und 2-Methyl-1-hepten sowie Decan (als GC.-Standard) in 6 ml Dichlormethan wurden 10 ml 1M Brom in Dichlormethan gefügt. Vor der Zugabe und 15 Min. danach wurde eine Probe entnommen und das Flächenverhältnis der beiden Olefine mittels GC. (3 m, 10% UCC-W*, 100°) bestimmt. An gleichartigen Konkurrenzversuchen waren die folgenden Substratpaare beteiligt: 1-Nonen und 2-Fluor-1-nonen (bei kaum nachweisbar geringem Verbrauch des Fluorolefins!) sowie 1-Nonen und 3,4,4-Trimethyl-1-penten-3-ol.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Spahić & M. Schlosser, *Helv.* 63, 1242 (1980).
- [2] M. Schlosser & Y. Bessière, *Helv.* 60, 590 (1977).
- [3] P.A. Gosselain, J. Adam & P. Goldfinger, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 65, 533 (1956); P.S. Skell, D.L. Tuleen & P.D. Readio, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2850 (1963); K.J. Shea, D.C. Lewis & P.S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7770 (1973).
- [4] K. Bückner, K. Irmischer, F. v. Werder, K.H. Bork & H. Metz, *Chem. Ber.* 94, 2897 (1961).
- [5] S. Julia, M. Julia, H. Limarès & J.C. Blondel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 1952; C.R. Johnson, C.J. Cheer & D.J. Goldsmith, *J. Org. Chem.* 29, 3320 (1964); C.R. Johnson & R.W. Herr, *ibid.* 38, 3153 (1973).
- [6] V.R. Kartashov, E.N. Krom & J.V. Bodrikov, *Zh. Org. Khim.* 6, 1208 (1970); *Chem. Abstr.* 73, 65670v (1970).
- [7] W.A. Sheppard & C.M. Sharts, 'Organic Fluorine Chemistry', W.A. Benjamin Inc., New York 1969, S.323-329; R.D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York 1973, S.73-84.
- [8] P. v. R. Schleyer, in 'Conformational Analysis - Scope and Present Limitations', Hsg. G. Chiurdoglu, Academic Press, New York and London 1971, S.241-249.
- [9] M. Saunders, P. Vogel, E.L. Hagen & J. Rosenfeld, *Acc. Chem. Res.* 6, 53 (1969).
- [10] M.J.S. Dewar & R.C. Fahey, *Angew. Chem.* 76, 320 (1964); *ibid. Int. Ed.* 3, 245 (1964).
- [11] G. Fouquet & M. Schlosser, *Angew. Chem.* 86, 50 (1974); *ibid. Int. Ed.* 13, 82 (1974).
- [12] F.G. Bordwell & W.T. Brannen, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 4645 (1964).
- [13] M. Schlosser & B. Spahić, *Helv.* 63, 1223 (1980).
- [14] H. Normant & J. Ficini, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1956, 1441.
- [15] M. Schlosser, G. Heinz & Le Van Chau, *Chem. Ber.* 104, 1921 (1971); vgl. auch M. Schlosser & Le Van Chau, *Helv.* 58, 2595 (1975).
- [16] S.R. Landauer & H.N. Rydon, *J. Chem. Soc.* 1953, 2224.
- [17] A.A. Korotkov & L.F. Roguleva, *Zh. Org. Khim.* 1, 1180 (1965); *Chem. Abstr.* 63, 13056b (1965).
- [18] J.K. Crandall & Luan-Ho Chang, *J. Org. Chem.* 32, 435, spez. 438 (1967); vgl. auch N. Prileschajew, *Chem. Zbl.* 1904/II, 1025; J.D. Michaelsen, US-Pat. 3091532 (Inhaber IBM Corp., 28.5.1963, Offenlegung 15.3.1961).
- [19] I.A. Faworskaja, *Zh. Obshch. Khim.* 19, 2051, spez. 2053 (1949); *Chem. Abstr.* 44, 3875d (1950).