

## Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II

### 14. N-Bromsuccinimid, Eigenschaften und Reaktionsweisen<sup>\*)</sup>

#### Studien zum Ablauf der Substitution XV<sup>1,2)</sup>

Von Prof. Dr. L. HORNER und Dr. E. H. WINKELMANN

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

N-Brom-succinimid hat trotz vielfältiger Versuche mit anderen N-Bromamiden seine Sonderstellung als Bromierungsmittel behaupten können. Es wird an Leichtzugänglichkeit, Beständigkeit und Selektivität von keinem anderen Bromierungsreagens übertroffen. — Hier werden die Möglichkeiten, die das N-Brom-succinimid bietet, zunächst allgemein an zahlreichen Verbindungsklassen gezeigt und anschließend präparative Arbeitsbeispiele mitgeteilt.

#### Einleitung

Die hervorragende Bromierungsfähigkeit des N-Bromsuccinimids beruht auf vier Grundeigenschaften:

1. Nahezu unpolare N—Br-Bindung, wodurch die Ablösung als Brom-Atom möglich wird.
2. Gute Übereinstimmung des Bindungsabstandes NBr—CO im N-Bromsuccinimid mit dem C=C-Abstand in Olefinen bzw. Aromaten.
3. Ähnlicher Valenzwinkel von  $\text{CO}-\text{N}^{\text{Br}}$  und  $\text{C}=\text{C}^{\text{CH}_3}$ .
4. Planarer Bau des N-Bromsuccinimid-Moleküls als Voraussetzung einer Austauschreaktion an der Oberfläche des N-Bromsuccinimid-Kristallgitters.

Bei der Allylbromierung wirkt N-Bromsuccinimid bei heterogener Reaktionsführung in einer radikalischen Oberflächenreaktion. Der Ablauf der N-Bromsuccinimid-Reaktion kann durch physikalische und chemische Mittel wesentlich beeinflusst werden:

1. Die N-Bromsuccinimid-Reaktion kann thermisch, durch UV-Licht oder Anwendung radikalischer Initiatoren (Dibenzoylperoxyd, Azo-isobutyronitril und Redox-Systeme) ausgelöst oder durch Radikalfänger (Chinon, Sauerstoff, Nitroso-Verbindungen, Jod usw.) verzögert oder gehemmt werden. Aktivatoren verkürzen die Reaktionszeiten erheblich und die Bildung von Nebenprodukten wird zurückgedrängt.
2. Durch Vergrößerung der N-Bromsuccinimid-Oberfläche (N-Bromsuccinimid auf neutralem  $\text{SiO}_2$ ) wird die Allylbromierung aktiviert.
3. Die Allylbromierung ist an die Oberfläche der N-Bromsuccinimid-Kristalle gebunden. Gelöstes N-Bromsuccinimid bromiert nicht mehr in Allyl-Stellung, sondern überträgt Brom auf die olefinische Doppelbindung.
4. Bei Einhaltung der Standardbedingungen sind die „N-Bromsuccinimid-Nebenreaktionen“ Folgereaktionen der

thermolabilen Primärprodukte, die sich nach möglicher Allyl-Umlagerung unter Abspaltung von HBr stabilisieren können.

Die Anwendungsfähigkeit des N-Bromsuccinimids als Bromierungsmittel konnte bei verschiedenen Stoffklassen erweitert und auf neue ausgedehnt werden. Aus den vorliegenden Ergebnissen können folgende Regeln abgeleitet werden:

1. Gerad- oder verzweigt-kettige Olefine mit end- oder mittelständiger Doppelbindung können an einer Allyl-Stellung nur einmal bromiert werden.
2. Eine olefinische Doppelbindung vermag bis zu 4 Allyl-Stellungen für eine N-Bromsuccinimid-Bromierung zu aktivieren.
3. Bei mono- und bicyclischen Olefinen wird das zweite Brom in die andere, noch freie Allyl-Stellung im gleichen Ringsystem eingeführt.
4. Bei methylierten Aromaten können an einer Methyl-Gruppe mit N-Bromsuccinimid nur maximal zwei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden, bei sterischer Behinderung weniger.
5. Die Bromierung wird erschwert, wenn N-Bromsuccinimid durch das zu bromierende Substrat gelöst wird, die Allyl-Stellung durch raumerfüllende Substituenten abgeschirmt ist, der Winkel zwischen Doppelbindung und Allyl-Stellung stark von  $120^\circ$  abweicht oder die Allyl-Stellung durch  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2$  oder  $\text{C}\equiv\text{C}$  polarisiert ist.
6. Tert. aliphatische Amine und Äther werden in Nachbarschaft zum Heteroatom bromiert. Die sehr reaktionsfähigen Primärprodukte werden hydrolytisch in Aldehyde und sek. Amine bzw. Alkohole gespalten.
7. Gemischt aliphatisch-aromatische Amine und Äther werden mit guten Ausbeuten selektiv in p-Stellung bromiert. Bei tert. aromatischen Aminen tritt das Brom in die p-Stellung ein; aromatische Äther und Thioäther werden von N-Bromsuccinimid nicht angegriffen.
8. Bei Heterocyclen kann durch An- oder Abwesenheit radikalischer Aktivatoren das Verhältnis der Kern-Seitenketten-Bromierung gesteuert werden.

<sup>\*)</sup> 13. Mitteilung dieser Reihe: U. Schöllkopf, diese Ztschr. 71, 260 [1959].

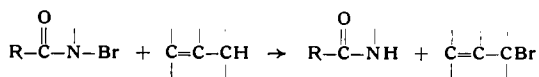
<sup>1)</sup> XIV. Mitteilung L. Horner, E. Winkelmann, K. H. Knapp u. W. Ludwig, Chem. Ber. 92, 288 [1959].

<sup>2)</sup> Auszug aus der Dissertation E. H. Winkelmann, Univ. Mainz 1957.

9. Der aktivierende Einfluß verschiedener Substituenten auf die Allylbromierung durch N-Bromsuccinimid wird diskutiert.

### Allgemeiner Teil

A. Wohl<sup>3)</sup> hat als erster am N-Bromacetamid die Austauschbarkeit von Brom gegen allyl-ständigen Wasserstoff beobachtet.



Im Laufe der letzten 15 Jahre ist jedoch das von K. Ziegler<sup>4)</sup> und Mitarbb. eingeführte N-Bromsuccinimid (I) zum unentbehrlichen Hilfsmittel des präparativen organischen Chemikers geworden<sup>5)</sup>. C. Djerassi<sup>5)</sup> hat 1948 und T. D. Waugh<sup>6)</sup> 1951 eine zusammenfassende Darstellung über N-Bromsuccinimid und seine Reaktionen gegeben. Seither wurde jedoch eine Fülle neuer Beobachtungen gemacht, welche zusammen mit älteren hier zusammengetragen sind. Es ging uns dabei weniger darum, einen vollständigen Literaturüberblick zu geben, als die wichtigsten Reaktionsmerkmale herauszuarbeiten.

### Darstellung und Bromierungseigenschaften anderer N-Bromimide

Schon K. Ziegler hat in seiner grundlegenden Arbeit über neue Halogenierungsmethoden eine große Anzahl von N-Halogenverbindungen dargestellt und auf ihre Eignung zur Substitution in Allyl-Stellung überprüft<sup>4)</sup>.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht hierüber unter Einbeziehung jüngerer, vergeblicher Bemühungen, noch geeignetere Bromierungsreagentien als das N-Bromsuccinimid zu finden<sup>8)</sup>.

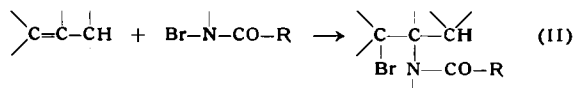
Bis jetzt konnte noch keine für eine Allyl-Substitution brauchbare N-Chlor-, bzw. N-Jod-, bzw. N-Nitro-<sup>8)</sup> bzw. N-CN-Verbindung gefunden werden.

### Die Sonderstellung des N-Bromsuccinimids und deren Ursachen

Die Fähigkeit der Bromamide zur Substitution in Allyl-Stellung hängt entscheidend von der Natur der dem Bromamid zugrunde liegenden Mono- oder Dicarbonsäure ab. In Bromamiden starker Säuren steigt die Neigung zur Abgabe positiven Broms und verschwindet gleichzeitig die Fähigkeit zur Allyl-Substitution.

Dieser Zusammenhang geht aus dem Vergleich von Tabelle 1 mit Tabelle 2 hervor.

Mit zunehmender Polarität der N-Br-Bindung verstärkt sich die Tendenz zur Anlagerung des Bromamids an olefinische Doppelbindungen. Derartige 1:1-Addukte (II) konnten in einigen Fällen isoliert werden<sup>4, 9)</sup>, sie bilden sich besonders leicht mit den polaren N-Bromsulfamiden bzw. -imiden<sup>4, 10)</sup>.



Im Gegensatz zu Verbindungen dieser Art besitzt die N-Br-Bindung im N-Bromsuccinimid nach H. Lumbroso<sup>11)</sup> nur ein kleines Dipolmoment, ist also annähernd unpolar.

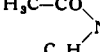
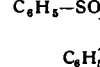
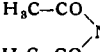
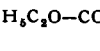
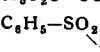
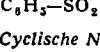
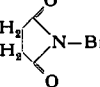
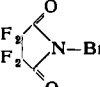
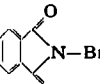
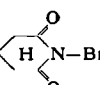
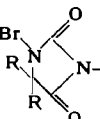
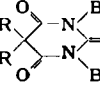
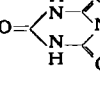
N-Halogen-Verb.	% Br	Reaktionsart			Bemerkungen, Literatur (vgl. auch Tab. 16)
		Allyl-Subst.	Addit. an C=C	1:1 Addukt	
<i>N-Br-Amide und offene Imide</i>					
H <sub>3</sub> C-CO-NH-Br	58,0	++	++	—	3, 9, 95)
ClCH <sub>2</sub> -CO-NH-Br	46,5	+	+	—	9)
F <sub>3</sub> C-CO-NH-Br	46,5	—	++	+	9)
H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O-CO-NH-Br	47,6	—	—	—	Darst. gelang nicht <sup>9)</sup>
	37,4	+	+++	?	4)
	32,0	(+)	(+++)	(+)	analog zur N-Cl-Verb. <sup>4, 95)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-NH-Br	40,0	(+)	(+++)	?	keine genauen Angab. <sup>4)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> -NH-Br	33,9	(+)	(+++)	(+)	keine genauen Angab. <sup>4, 95)</sup>
	44,5	—	+++	—	Isolier. gelang nicht <sup>2, 95)</sup>
	33,3	—	+++	—	Isolier. gelang nicht <sup>2)</sup>
	21,3	(+)	(+++)	(+)	4)
					
<i>Cyclische N-Br-Imide</i>					
	44,9	+++	(+)	—	2, 4, 5, 8, 12, 13, 21, 22, 23, 25, 47, 63, 68, 118)
	32,0	—	+++	—	107)
	35,4	++	++	—	4)
	41,6	(—)	?	?	keine genauen Angab. <sup>4)</sup>
	56,0	(—)	(+)	?	keine genauen Angab. <sup>118)</sup>
	46,8	(+)	(++)	?	4)
	38,5	—	+++	?	Darst. des Tri-N-Br-Deriv. gelang nicht <sup>2, 4, 95)</sup>
<i>Trisubstit. Br-Methane<sup>7)</sup></i>					
[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> CBr	58,3	—	—	—	} C-Br zu stabil <sup>2)</sup>
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>3</sub> CBr	24,4	—	—	—	
[H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> OCO] <sub>3</sub> CBr	25,7	+	(+)	—	} 2)
[NC] <sub>3</sub> CBr	47,0	?	?	?	
[Cl <sub>2</sub> C] <sub>3</sub> CBr	17,9	—	(—)	+	} C-Br zu labil <sup>124)</sup>
[NO <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> CBr	34,8	—	(—)	+	
Bromübertragungsfähigkeit		— keine + wenig ++ mäßig +++ gut bis sehr gut			0 % 10–20 % um 50 % 50–100 %

Tabelle 1. N-Brom-Verbindungen und deren Eignung zur Übertragung von Brom auf Cyclohexen<sup>7)</sup> (Literaturangaben z. T. nach Tabelle 16)

hexabromid ließ sich nicht darstellen). Für diese Brom-Übertragung spielen wahrscheinlich sterische Faktoren eine maßgebliche Rolle.

<sup>8)</sup> H. Kauffman u. A. Burger, J. org. Chemistry 19, 1662 [1954].

<sup>9)</sup> J. D. Park, H. J. Gerjovich, W. R. Lycan u. J. R. Lacher, J. Amer. chem. Soc. 74, 2189 [1952].

<sup>10)</sup> Z. Földi, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2257 [1930].

<sup>11)</sup> H. Lumbroso, L. Gasco u. Ch. Malen, Bull. Soc. chim. France 1951, 823.

<sup>3)</sup> A. Wohl u. K. Jaschinowski, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 51 [1919]; 54, 476 [1921]; 74, 1243 [1941].

<sup>4)</sup> K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann u. E. Winkelmann, Liebigs Ann. Chem. 551, 80 [1942].

<sup>5)</sup> Chem. Reviews 43, 271 [1948].

<sup>6)</sup> Arapahoe Chem. Inc. Boulder Colorado 1951.

<sup>7)</sup> Es wurde erstmalig von Th. Seliwanow, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 423 [1893], dargestellt.

<sup>8)</sup> Sym. o-Xylo-tetrabromid überträgt in der Hitze Brom auf Methylaromaten<sup>8)</sup>, Hexabrom-p-xylo! jedoch nicht. (o-Xylo-

Mono- u. Dicarbonsäuren	Dissoziationskonst. $K_a$ Dissoziationsstufe		Acidität v. Amid u. Imid	N-Br- Bindgs- art
	I	II		
Trichloressigsäure .....	$1,3 \cdot 10^{-2}$	—	stark	stark polaris.
1.2-Tetrafluor-bernsteinsäure	?	?		
1.2-Dibrom-bernsteinsäure	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$		
Phthalsäure .....	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	mittel- stark	merklich polaris.
Glutarsäure .....	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$		
Essigsäure .....	$1,8 \cdot 10^{-5}$	—		
Benzoessäure .....	$6,8 \cdot 10^{-5}$	—	mäßig stark	kaum polaris.
Bernsteinsäure .....	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$		
Hexahydro-phthalsäure ..	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$		
Diäthyl-barbitursäure ....	$3,7 \cdot 10^{-8}$	—		

Tabelle 2

Abhängigkeit der Polarität der N-Br-Bindung von der Acidität der Mono- und Dicarbonsäuren<sup>2, 11)</sup>

Diese Eigenschaft ist Ausdruck der geringen Acidität der Bernsteinsäure und eine wichtige Ursache für die vornehmlich unpolare, d. h. radikalische Natur der Brom-Übertragung<sup>5, 12-14)</sup>.

Wie Tabelle 3 zeigt, ist das Dipolmoment der N-Halogen-Bindung im N-Chlorsuccinimid und N-Jodsuccinimid deutlich größer:

	Dipolmoment des Halogen- imids	Dipolmoment d. N-X- Bindg. berech. für trigonale bzw. pyramidale Anordng.	
		trigonal	pyramidal
N-Chlor-succinimid .	2,86	1,04	(1,4)
N-Brom-succinimid .	2,10	0,30	(0,4)
N-Jod-succinimid ..	0,97	0,80	(1,5)

Tabelle 3

Dipolmomente von N-Halogen-succinimiden<sup>11)</sup>

Die besondere Eignung des N-Bromsuccinimids zur Brom-Übertragung in die Allyl-Stellung ist sehr wahrscheinlich durch dessen räumlichen Bau bedingt: Es ist planar gebaut<sup>15)</sup>, der N-C-Abstand in der Säureamid-Gruppe beträgt wie der C-C-Abstand olefinischer Doppelbindungen 1,3 Å und der Winkel  $\text{CO}-\overset{\text{Br}}{\text{N}}$  stimmt annähernd mit dem Winkel  $\text{C}=\overset{\text{CH}}{\text{C}}$  überein. Die Gemeinsamkeit dieser Strukturmerkmale ist die Ursache dafür, daß nach vorausgehender Adsorption der olefinischen Doppelbindung an den Säureamid-Bereich das Brom in ideale Nachbarschaft zum Allyl-wasserstoff zu stehen kommt und dadurch den Austausch erleichtert. Diese Überlegungen lassen sich durch folgende Beobachtungen stützen:

1. N-Bromsulfamide bzw. -imide sind schlechte Halogen-Überträger in die Allyl-Stellung. Abgesehen von der höheren Polarität der N-Br-Bindung unterscheidet sich der N-SO<sub>2</sub>-Abstand (1,75 Å) um mehr als 0,4 Å von demjenigen der C-C-Doppelbindung.

2. Die angenäherte Übereinstimmung der Winkelbeziehung ist nicht mehr bei Cyclobutan-, Cyclopropan- und Acetylen-Derivaten erfüllt. Demgemäß wird Cyclobuten durch N-Bromsuccinimid nur schwierig<sup>16)</sup>, Cyclopropan-Derivate nur unter Ringöffnung<sup>17)</sup> und Hexin-1<sup>2)</sup> sowie Tetrolsäure-äthylester<sup>18)</sup> nicht mehr angegriffen. Cyclopentan-Derivate werden erwartungsgemäß sehr leicht bromiert.

<sup>12)</sup> G. F. Bloomfield, J. chem. Soc. [London] 1944, 114.

<sup>13)</sup> E. A. Braude u. E. S. Wright, ebenda 1952, 1116 u. Nature [London] 164, 241 [1949].

<sup>14)</sup> M. C. Ford u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1952, 2240.

<sup>15)</sup> N-Brom-glutarimid und N-Brom-perhydrophthalimid sind durch ihren räumlich gewinkelten Bau als Brom-Überträger unwirksam. Bei Bestrahlung mit UV-Licht wird Cyclohexen durch N-Brom-glutarimid zu 66 % in Allyl-Stellung bromiert (R. E. Buckles u. W. J. Probst, J. org. Chemistry 22, 1728 [1957]).

<sup>16)</sup> E. R. Buchmann u. D. R. Howton, J. Amer. chem. Soc. 70, 2517, 3510 [1948].

<sup>17)</sup> H. G. Kuivila, S. C. Caywood, W. F. Boyce u. F. L. Langevin jr., J. Amer. chem. Soc. 77, 5175 [1955].

<sup>18)</sup> J. English u. J. D. Gregory, J. Amer. chem. Soc. 69, 2123 [1947]; 71, 1115 [1949].

Auch der räumliche Bau des zu bromierenden Substrats hat auf das Reaktionsergebnis einen maßgeblichen Einfluß: So wird Isopropylbenzol durch N-Bromsuccinimid auch unter Verwendung radikalischer Aktivatoren fast ausschließlich kernbromiert<sup>19)</sup>; 1.2-Dimethyl-naphthalin läßt sich nur in 1- $\omega$ -Brommethyl-2- $\omega$ -dibrommethyl-naphthalin<sup>2, 20)</sup> und Durol nur in eine Heptabrom-Verbindung überführen<sup>20)</sup>; 9.10-Di-( $\omega$ -brommethyl)-phenanthren und  $\omega, \omega, \omega', \omega'$ -Tetrabrom-p-xylol sind gegen N-Bromsuccinimid beständig, können aber durch Brom weiter substituiert werden<sup>21)</sup>.

## Aktivatoren des N-Bromsuccinimids

Obwohl schon K. Ziegler<sup>4)</sup> in seiner grundlegenden Arbeit über das N-Bromsuccinimid einige Vorstellungen über dessen Wirkungsweise entwickelt hat, wurden erst in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren<sup>2, 12-14, 21-24)</sup> Beobachtungen mitgeteilt, die für die Allylbromierung einen radikalischen Mechanismus nahelegen. Es läßt sich jedoch zeigen, daß das N-Bromsuccinimid unter besonderen Bedingungen auch polar in Reaktion treten kann und Brom direkt an Doppelbindungen von Olefinen überträgt oder bei Aromaten direkt in den Kern einführt<sup>2, 13, 22, 24-27)</sup>.

Hier sollen einige Systeme besprochen werden, welche die Allyl-Substitution fördern.

P. Karrer<sup>21)</sup> und H. Schmid<sup>27)</sup> haben wohl als erste eine Beschleunigung der Allylbromierung durch homolytisch zerfallendes Dibenzoylperoxyd beobachtet. Auch andere Radikalerzeuger wie Azo-isobutyronitril<sup>14)</sup> fördern die Allyl-Substitution. Als besonders wirksam haben sich die beiden Redoxsysteme: tert. Butylhydroperoxyd + Co<sup>3+</sup>-bzw. Cu<sup>2+</sup>-Laurinat erwiesen, welche schon bei niedrigen Temperaturen Radikale bereitstellen<sup>2)</sup>. Beim Dibenzoylperoxyd wirkt sich jedoch die relativ hohe Zersetzungstemperatur (30 °C über dem Siedepunkt von CCl<sub>4</sub>) nachteilig aus; die Umsetzungen mit N-Bromsuccinimid springen dann oft spontan an und können nur schwer gesteuert werden. Seine Anwendung empfiehlt sich jedoch bei unempfindlichen Alkylaromaten oder schwer bromierbaren Stoffen<sup>20)</sup>. Azo-isobutyronitril ist wegen seiner relativ niedrigen Zersetzungstemperatur bei der Bromierung empfindlicher Olefine geeignet. Noch wirksamer sind die oben genannten Redox-Systeme, bei deren Anwendung die Umsetzungen sehr gleichmäßig und rasch ablaufen. Klassische Radikalbildner wie Hexaphenyl-äthan und Tetraphenylhydrazin sind ungeeignet<sup>2)</sup>. Die radikalische Natur der N-Bromsuccinimid-Reaktion wird durch die hemmende Wirkung solcher Substanzen bestätigt, welche auch bei anderen Radikalreaktionen als Radikalfänger wirken, wie Jod, Chinone, Sauerstoff<sup>28)</sup>, Nitrosobenzol, Pikrinsäure usw.<sup>14)</sup>. Viele Umsetzungen mit N-Bromsuccinimid laufen jedoch rein thermisch ab<sup>4)</sup>, wobei allerdings fraglich ist, ob nicht doch Spuren von Peroxyden wirksam sind. Auch UV-Licht aktiviert die Umsetzung von N-Bromsuccinimid mit Olefinen<sup>25, 29)</sup> und bewirkt bereits bei 25 °C eine Umsetzung<sup>2)</sup>. Die Photoaktivierung allein ist jedoch wegen der langen Reaktionsdauer und der Bildung von Nebenprodukten präparativ ungünstig. Es überrascht in diesem Zusammenhang nicht, daß bei dieser Umsetzung mit

<sup>19)</sup> W. Qvist, Acta Acad. Aboensis Math. et Phys. 18, 14 [1952].

<sup>20)</sup> W. Ried u. H. Bodem, Chem. Ber. 89, 708, 2328 [1956].

<sup>21)</sup> H. Schmid u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 29, 573 [1946].

<sup>22)</sup> W. J. Bailey u. J. Bello, J. org. Chemistry 20, 525 [1955].

<sup>23)</sup> M. C. Ford, J. chem. Soc. [London] 1955, 2529.

<sup>24)</sup> W. J. Bailey u. J. Bello, J. org. Chemistry 20, 689 [1955].

<sup>25)</sup> H. Schmid, Helv. chim. Acta 29, 1144 [1946].

<sup>26)</sup> P. Couvreur u. A. Bruylants, J. org. Chemistry 18, 501 [1953].

<sup>27)</sup> H. Schmid u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 29, 573, 1965 [1946].

<sup>28)</sup> M. S. Kharasch, R. Malec u. N. C. Yang, J. org. Chemistry 22, 1443 [1957].

<sup>29)</sup> J. C. Martin u. P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 79, 2533 [1957].

N-Bromsuccinimid in  $\text{CCl}_4$  auch Telomere gebildet werden<sup>2)</sup>. Einen qualitativen Überblick über die Wirkung einiger Aktivatoren vermittelt Tabelle 4.

Bei Verwendung radikalischer Aktivatoren wird Cyclohexan bromiert<sup>14)</sup> und Benzol als Phenyl-Rest am Stickstoff des Succinimids eingebaut<sup>16)</sup>.

Monobromierung				Dibromierung <sup>2)</sup>			
Aktivierungsmittel	Reaktions-			Aktivierungsmittel	Reaktions-		
	Zeit	Temp. °C	Ausb. %		Zeit	Temp. °C	Ausb. %
UV <sup>2)</sup> .....	4 h	25	>25	UV	5 h	25	30
ohne <sup>4)</sup>	1 h	80	~50	UV + Azoisobutyronitril	3 h	25	30
$\text{SiO}_2$ <sup>2)</sup>	45 min	80	~50	ohne	2 h	80	~50
Dibenzoylperoxyd <sup>23, 45)</sup>	30 min	80	>50	$\text{SiO}_2$	1,5 h	80	~50
Azo-isobutyronitril <sup>14)</sup>	10 min	80	75	Di-benzoylperoxyd	30 min	80	>50
				tert. Butylhydroperoxyd	30 min	80	>50
				Azoisobutyronitril	15 min	80	>50
				tert. Butylhydroperoxyd + $\text{Co}^{2+}$	10 min	80	~70
				tert. Butylhydroperoxyd + $\text{Cu}^{2+}$	7 min	80	~70

UV = Belichtung im Quarzgefäß mit Quarzlampe Hanau S 81.  
 $\text{SiO}_2$  = N-Bromsuccinimid auf  $\text{SiO}_2$ -Träger im Mol.-Verh. 1:2-4.

Di-benzoylperoxyd  
 Azoisobutyronitril  
 tert. Butylhydroperoxyd } Anwendung  $\frac{1}{100}$  Mol bezogen auf N-Bromsuccinimid

$\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  = Schwermetallsalze (Laurinate) als Partner der Redoxkatalyse

Reaktionszeit: gemessen von Beginn der Reaktion (ausschließlich Anlaufzeit) bis quant. Umsetzung des N-Bromsuccinimids. Reaktionstemperatur: bei Raumtemp. oder siedendem  $\text{CCl}_4$ . Ausbeute-Angaben beziehen sich auf einen Durchschnitt an reproduzierbarer Ausbeute. Bes. beim 3,6-Dibromcyclohexen liegen sie viel höher, doch die Isolierung bereitet infolge leichter Löslichkeit oft Schwierigkeiten. Entgegen einer anders lautenden Literaturangabe<sup>4)</sup> läßt sich Cyclohexen direkt 2-mal bromieren. Das Dibromid entsteht auch aus dem Monobromid bei 80 °C innerhalb von 10 min mit mehr als 30 % Ausbeute.

Tabelle 4. Wirkung von Aktivatoren

### Die Allylbromierung des N-Bromsuccinimids – eine radikalische Oberflächenreaktion

Wie lange bekannt, ist  $\text{CCl}_4$  als Reaktionsmedium für Allylbromierungen besonders geeignet<sup>4)</sup>. Dies überrascht insofern, als N-Bromsuccinimid in  $\text{CCl}_4$  nur sehr wenig löslich ist. Ja, es gilt sogar als ein verlässliches Kriterium für die Beendigung der Umsetzung, wenn das spezifisch schwerere N-Bromsuccinimid am Boden des Reaktionskolbens verschwunden ist und das leichtere Succinimid oben auf schwimmt<sup>4)</sup>. Dieser Sachverhalt und allgemeine Überlegungen über die Wahrscheinlichkeit „freier“ Radikale in Lösung haben uns zu dem Versuch angeregt, den Einfluß der N-Bromsuccinimid-Oberfläche auf die Umsetzungsgeschwindigkeit von Cyclohexen zu studieren. Bringt man z. B. N-Bromsuccinimid auf einem „inerten“ Träger wie neutralem Kieselgur (Merck) ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  usw. waren ungeeignet) zur Abscheidung (Verhältnis N-Bromsuccinimid:  $\text{SiO}_2$  = 1:2-4), so beobachtet man sowohl bei der Mono- wie Dibromierung des Cyclohexens eine mäßige Beschleunigung (Beisp. 3 und 9 der Tabelle 4). Diese Arbeitsweise ist jedoch wegen der großen Menge an  $\text{SiO}_2$  und der erheblichen Lösungsmittelvolumina – verbunden mit einer Verdünnung des Reaktionspartners – präparativ ungünstig. Verkleinerung der Oberfläche – etwa durch Züchtung größerer Kristallaggregate durch Umkristallisieren aus Wasser – äußert sich in einer Aktivitätsminderung<sup>2)</sup>. Dieser Aktivitätsverlust kann auch nicht durch feinstes Pulvern wettgemacht werden. Die von K. Ziegler vorgeschlagene Präparationsmethode<sup>4)</sup> hat den Vorzug der hohen Oberflächenentwicklung und damit einer gesteigerten Reaktionsfreudigkeit. Verringert man die Oberfläche des N-Bromsuccinimids auf den Wert Null durch Auflösen in einem geeigneten polaren Solvens wie Tetrachloräthan oder Nitromethan, so geht die Fähigkeit zur Allylbromierung verloren<sup>2)</sup>. Die Addition von Brom an die Doppelbindung wird dann zur Hauptreaktion<sup>2)</sup>.

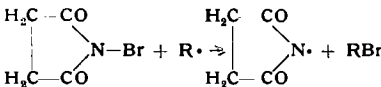
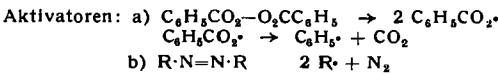
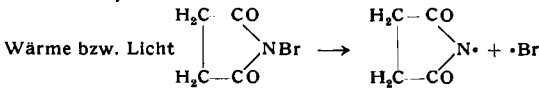
Über den Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf die Fähigkeit zur Allylbromierung orientiert die Tabelle 5. Es wurden hierbei nur solche Solventien aufgeführt, mit denen N-Bromsuccinimid auch in der Hitze nicht reagiert.

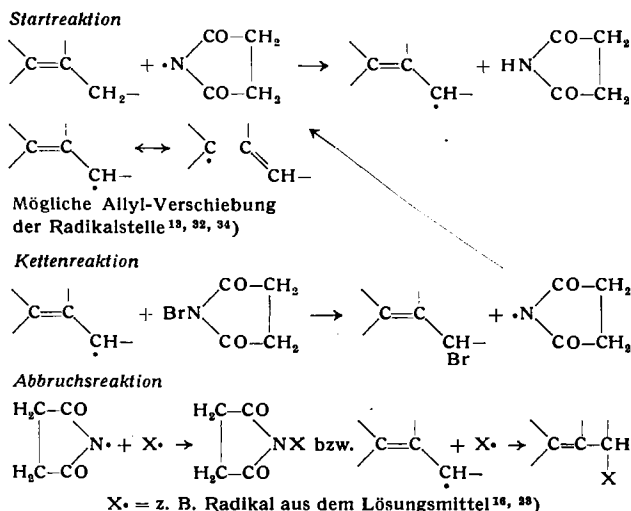
Lösungsmittel	Dipolmoment $\mu$ [dyn $^{1/2}$ cm $^2$ ]	Löslichkeit	Bemerkungen
$\text{CCl}_4$	0,00	fast unlösl.	ideales Reaktionsmedium <sup>2, 4)</sup>
$\langle \text{H} \rangle$	0,00	wenig lösl. am Kp	geeignet, wenn reaktive Partner vorhanden
$\langle \text{=}\rangle$	0,00	etwas lösl. am Kp	
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	0,94	tellw. Lsg., je nach Kp verschieden	nur mit großen Vorbehalten anwendbar <sup>2, 12, 42, 61)</sup>
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1,03		
$\text{CHCl}_3$	1,10		
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,57		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,69	völlig lösl., z. T. bei Raumtemp.	Z. Allylbromier. völl. ungeeignet <sup>2)</sup> . N-Bromsuccinimid reagiert wie $\text{Br}_2$
$\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$	1,90		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	2,23		
$\text{CH}_3\text{CN}$	3,40		
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	3,54		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	3,95		

Tabelle 5  
 Einfluß der Löslichkeit des N-Bromsuccinimids auf den Bromierungsverlauf.

Die Ergebnisse der drei vorausgehenden Abschnitte finden in dem folgenden Reaktionsschema ihren Ausdruck. Es sei jedoch ausdrücklich festgestellt, daß sich im Gegensatz zu den bisherigen Formulierungen<sup>5, 12-14)</sup> die Allylbromierung in unpolaren Solventien an der Kristalloberfläche des N-Bromsuccinimids abspielt und daß „freie“ Radikale nicht zur Wirkung kommen. Es handelt sich also um eine am Kristallgitter verlaufende Radikalkettenreaktion, bei welcher der Stoffumsatz durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Substrate zu und von der Oberfläche kontrolliert werden dürfte.

#### Initialreaktion<sup>23)</sup>



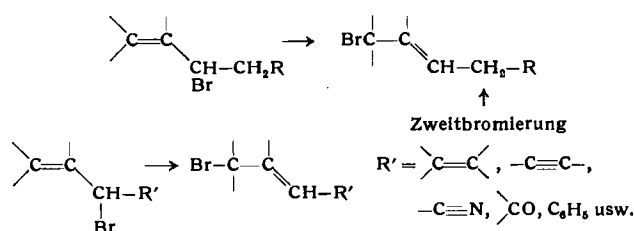


Der Versuch zur Formulierung einer räumlich möglichen Radikalkettenreaktion in der Kristalloberfläche wurde in der Dissertation von E. H. Winkelmann gewagt<sup>3</sup>). Genauere Aussagen sind jedoch erst nach Kenntnis des Kristallaufbaus von N-Bromsuccinimid möglich. Es darf jedoch angenommen werden, daß durch die Verlagerung der Umsetzung an die Oberfläche des Kristallgitters und wegen des dadurch bedingten Fortfalls der Solvation die Aktivierungsenergie beträchtlich erniedrigt wird. Die Allylbromierung mit N-Bromsuccinimid verdient auch als Modell für viele Enzymreaktionen besondere Beachtung.

#### N-Bromsuccinimid-Nebenreaktionen

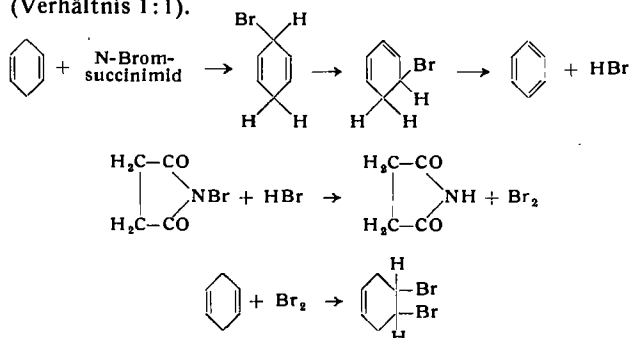
Bei heterogen geführten N-Bromsuccinimid-Umsetzungen treten durch Umformung der gebildeten „Allylbromide“ zwei Typen von Folgereaktionen ein:

Die erste Folgereaktion besteht in einer Allyl-Umlagerung<sup>30, 31</sup>), welche durch das Konjugationsbestreben mit evtl. vorhandenen nachbarständigen Mehrfachbindungen gefördert wird. Sie tritt besonders bei Olefinen mit endständiger Doppelbindung oder Diolefinen mit isolierten Doppelbindungen ein<sup>2, 13, 22, 32, 34, 35</sup>). Speziell bei einem Überschuß von N-Bromsuccinimid kann nach Allyl-Umlagerung ein zweites Brom eingebaut werden.



Die zweite Folgereaktion besteht in der Abspaltung von Bromwasserstoff aus den umgelagerten thermolabilen „Allylbromiden“. Sie tritt besonders dann ein, wenn damit eine weitere Konjugation von Doppelbindungen oder eine Aromatisierung verbunden ist<sup>2, 13, 22, 30, 33-37</sup>). Das entstehende HBr macht aus N-Bromsuccinimid Brom frei<sup>38</sup>), welches sich sofort an das gebildete oder noch vorhandene Ausgangsolefin addiert. Liegt die Temperatur der HBr-

Eliminierung nicht wesentlich über der Bildungstemperatur des Allylbromids, so verläuft diese Reaktion quantitativ und führt stets zu zwei Endprodukten, dem höheren Olefin oder Aromaten und der Brom-Additionsverbindung (Verhältnis 1:1).

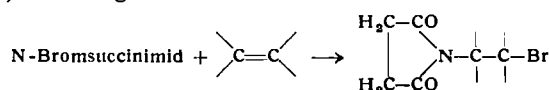


Die beiden Folgereaktionen sind sehr verbreitet und lassen sich nur durch niedrige Reaktionstemperaturen und gute Aktivierung in engen Grenzen halten, jedoch nie ganz vermeiden<sup>2, 39, 40</sup>).

#### Weitere Reaktionen des N-Bromsuccinimids

In Abhängigkeit vom Reaktionsmedium und der Natur des Substrats wurde eine Reihe von Umsetzungen aufgefunden, die sich in vier Gruppen gliedern lassen:

##### a) Bildung von Addukten 1:1

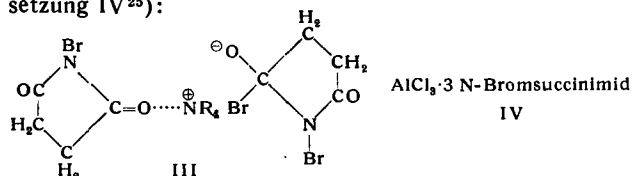


Nach Kenntnis der Befunde von H. Lumbroso<sup>11</sup>) ist es verständlich, daß diese Addition besonders in polaren Reaktionsmedien zum Zuge kommt, in welchen die N-Br-Bindung in polarisiertem Zustande reagiert.

b) Die Addition von Brom an die olefinische Doppelbindung (teilweise bis zum quantitativen N-Bromsuccinimid-Umsatz) kann durch eine Reihe von Reaktionsbedingungen und Reaktionspartnern verursacht werden.

Reaktionen in der N-Bromsuccinimid-Schmelze<sup>4</sup>) verlaufen unter teilweiser Selbstbromierung.

Lösungen von N-Bromsuccinimid in polaren Solventien reagieren „anomal“ im Sinne einer Anlagerung von Brom an die olefinische Doppelbindung. Über den Chemismus dieser Umsetzung lassen sich bis jetzt noch keine verbindlichen Aussagen machen. Brom wird ebenfalls an olefinische Doppelbindungen in Gegenwart von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivkohle<sup>2</sup>) und Schwefel-Pulver<sup>26</sup>) addiert. Die Brom-Addition kann durch geringe Mengen Alkalihalogenide<sup>22</sup>) oder quartäre Ammoniumsalze<sup>13</sup>) in Gang kommen. Es konnte ein definiertes N-Bromsuccinimid-Salz-Addukt III isoliert werden. Auch Ansolvosäuren katalysieren die Brom-Addition über Zwischenprodukte der möglichen Zusammensetzung IV<sup>25</sup>):



Aus N-Bromsuccinimid wird durch Wasser (in nicht absol. wasserfreien Lösungsmitteln<sup>41</sup>)), durch aliphatische

<sup>30</sup>) M. S. Kharasch, Yu Cheng Li u. W. Nudenberg, J. org. Chemistry 20, 685 [1955].

<sup>31</sup>) M. S. Kharasch, F. L. Lambert u. W. H. Urry, J. org. Chemistry 10, 298 [1945].

<sup>32</sup>) P. Karrer u. W. Ringli, Helv. chim. Acta 30, 863, 1771 [1947].

<sup>33</sup>) R. A. Barnes, J. Amer. chem. Soc. 70, 145 [1948].

<sup>34</sup>) L. Balem, J. I. Cuneen, J. M. Fabian u. H. P. Koch, J. chem. Soc. [London] 1950, 936.

<sup>35</sup>) A. Bruylants, Bull. Soc. chim. Belges 59, 107 [1950].

<sup>36</sup>) S. W. Fenton u. A. C. Cope, 118th Meeting Amer. chem. Soc. Chicago, Abstracts of Papers 6 N.

<sup>37</sup>) Ch. Ukita, Pharm. Bull. Japan 3, 199 [1955].

<sup>38</sup>) P. Wieland u. K. Miescher, Helv. chim. Acta 30, 1876 [1947].

<sup>39</sup>) M. Mousseron, Bull. Soc. chim. France 1947, 759; M. Mousseron u. R. Jacquier, ebenda 1957, 106.

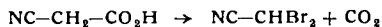
<sup>40</sup>) J. P. Wibaut u. F. A. Haak, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 69, 1387 [1950].

<sup>41</sup>) H. J. Backer, W. Stevens u. N. Dost, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 67, 451 [1948].

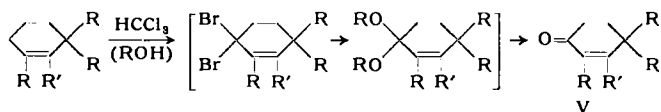
Alkohole (als Stabilisatoren in Chloroform)<sup>42)</sup>, durch o- und p-Dioxyphenole (als Stabilisatoren und Polymerisationsinhibitoren)<sup>22)</sup> und durch starke Säuren<sup>25, 38, 43, 44)</sup> Brom freigesetzt, welches sich an Doppelbindungen anlagert.

Läßt man N-Bromsuccinimid mit Olefinen in Anwesenheit einer ausreichenden Menge von Wasser reagieren, so bilden sich Bromhydrine<sup>41, 45)</sup>.

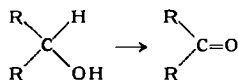
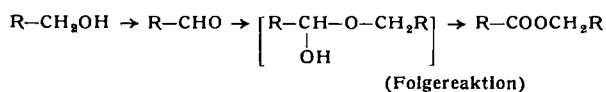
Cyanessigsäure wird unter Decarboxylierung zweifach bromiert<sup>46)</sup>.



c) Oxydationsreaktionen mit N-Bromsuccinimid. In der Carotinoid-Reihe erhält man durch Einwirkung von N-Bromsuccinimid auf alkoholhaltige Chloroform-Lösungen Ketone z. B. V<sup>42)</sup>.



Prim. und sek. (nicht tert.) Alkohole werden zu den Aldehyden (Acetalen und Estern) und Ketonen oxydiert<sup>47-55)</sup>.

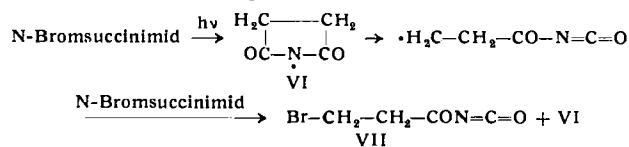


Die Bildung bromierter Ketone (durch elementares Brom aus N-Bromsuccinimid + HBr) wird dann vermieden, wenn man in Anwesenheit von CaCO<sub>3</sub> oder Pyridin arbeitet<sup>56)</sup>.

Im gleichen Sinne werden oxydiert: α-Oxycarbonsäuren<sup>50, 54)</sup>, α-Oxycarbonsäureester<sup>52)</sup>, α-Aminocarbonsäuren<sup>48, 55)</sup>, Mercaptane und Thiophenole<sup>57)</sup>, tert. Amine zu sek. Aminen + Aldehyd<sup>2, 58)</sup> (oxydative Entalkylierung), Ketoxime<sup>59)</sup>, Hydrazine und Hydrazone<sup>54)</sup>, Formazane zu Tetrazoliumsalzen<sup>60)</sup>. Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure usw. werden in Aldehyde und Ketone überführt, mehrwertige Alkohole (Glykol, Glycerin und Hexite) quantitativ zu Kohlendioxyd und Wasser abgebaut<sup>57)</sup>.

d) Photolyse des N-Bromsuccinimids. Recht unerwartet ist die Umwandlung von N-Bromsuccinimid in das Isocyanat-derivat VII, die in Chloroform in Gegenwart von Allylhalogeniden und bei Belichtung eintritt<sup>61, 62)</sup>.

J. C. Martin und P. D. Bartlett geben hierfür folgende plausible Formulierung:



Die Rolle des Allylhalogenids bei der Reaktion ist noch ungeklärt.

### Spezieller Teil

Obwohl seit Einführung des N-Bromsuccinimids in die präparative organische Chemie ein imponierendes Erfahrungsmaterial zusammengetragen wurde, sind seine präparativen Möglichkeiten bei weitem noch nicht erschöpft. Hier soll der Versuch unternommen werden, ein Gesamtbild über die Anwendung dieses Reagens zu entwerfen und noch vorhandene Lücken aufzuzeigen.

#### Aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe

Über N-Bromsuccinimid-Reaktionen mit gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen war bis jetzt nichts bekannt. Aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan und Decalin werden bei Anwesenheit von radikalischen Initiatoren bromiert. Hierbei wird Cyclohexan in das Monobromid, Decalin wohl über die Stufen des 9-Bromdecalins und Octalins-9.10 in 1.4.5.8-Tetrabrom-octalin-9.10 überführt<sup>2, 33)</sup>.

	Mol N-Bromsuccinimid	Reakt.	stab. Endprod.	% Ausb.
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Br <sup>3, 63)</sup>	1	Dibenzoylperoxyd	Br-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Br	20
(H) <sup>14, 63)</sup>	1	Azobisisobutyronitril	Br-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br	48
(H) <sup>63)</sup>	1	Dibenzoylperoxyd	Br-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br	30
(H)(H) <sup>33, 63)</sup>	4	Dibenzoylperoxyd	Br-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br, Br-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br, Br-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br, Br-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br	14/9

A = Allylbromierung, — C = HBr-Abspaltung und Folgereaktionen.

Tabelle 6. N-Bromsuccinimid-Reaktionen mit aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffen

#### Mono- und Diolefine

Diese Stoffklasse ist von K. Ziegler sehr eingehend untersucht worden, so daß von unserer Seite nur noch orientierende und ergänzende Versuche unternommen wurden. K. Ziegler hat auch die ersten Gesetzmäßigkeiten aufgedeckt und Regeln der Bromierbarkeit aufgestellt. Demnach werden in Allyl-Stellung Methylengruppen leichter als Methylgruppen und diese wieder leichter als Methin-Gruppen durch N-Bromsuccinimid bromiert. Der Unterschied der beiden letzten Gruppen ist meist nicht sehr groß. Diese Reihe verliert jedoch bei Anwendung von Aktivatorn weitgehend ihre Gültigkeit. Lineare und verzweigte Olefine können ungeachtet der Lage der Doppelbindungen (end- oder mittelständig) an einer Allyl-Stellung nur einmal mit N-Bromsuccinimid bromiert werden. So läßt sich z. B. Allylbromid nicht weiter bromieren<sup>63)</sup>. Andererseits öffnet eine Doppelbindung bis zu maximal 4 Allyl-Stellungen dem Angriff von N-Bromsuccinimid, wie am Tetramethyl-

<sup>63)</sup> Ng. Ph. Buu-Hoi u. P. Demerseman, J. org. Chemistry 18, 649 [1953].

- <sup>42)</sup> L. Zechmeister u. L. Wallcave, J. Amer. chem. Soc. 75, 4493 [1953]; F. J. Petracek u. L. Zechmeister, ebenda 78, 1421 [1956].  
<sup>43)</sup> E. J. Corey, J. Amer. chem. Soc. 75, 2251 [1953].  
<sup>44)</sup> C. Derbyshire u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1950, 373.  
<sup>45)</sup> C. O. Guss u. R. Rosenthal, J. Amer. chem. Soc. 77, 2549 [1955].  
<sup>46)</sup> J. W. Wilt, J. org. Chemistry 21, 920 [1956].  
<sup>47)</sup> M. F. Hebbelynick u. R. H. Martin, Bull. Soc. chim. Belges 60, 54 [1951].  
<sup>48)</sup> A. Schönberg, R. Moubasher u. M. Z. Barakat, J. chem. Soc. [London] 1951, 2504.  
<sup>49)</sup> M. Z. Barakat u. G. M. Mousa, J. Pharm. Pharmacol. 4, 115, 582 [1952].  
<sup>50)</sup> M. Z. Barakat u. M. F. A. El-Wahab, J. Amer. chem. Soc. 75, 5731 [1953].  
<sup>51)</sup> P. F. Kruse jr., K. L. Grist u. Th. A. McCoy, Analytic. Chem. 26, 1319 [1954].  
<sup>52)</sup> P. F. Kruse jr., N. Geurkink u. K. L. Grist, J. Amer. chem. Soc. 76, 5796 [1954].  
<sup>53)</sup> T. Saigusa, Bull. Inst. chem. Res. Kyoto Univ. 33, 49 [1955].  
<sup>54)</sup> M. Z. Barakat, M. F. A. El-Wahab u. M. M. El-Sadr, J. Amer. chem. Soc. 77, 1670 [1955].  
<sup>55)</sup> K. Heyns u. K. Stange, Z. Naturforsch. 10b, 129 [1955].  
<sup>56)</sup> C. G. Stückwisch, G. G. Hammer u. N. F. Blau, J. org. Chemistry 22, 1678 [1957].  
<sup>57)</sup> M. F. Abdel-Wahab u. M. Z. Barakat, Mh. Chem. 88, 692 [1957].  
<sup>58)</sup> S. Dunstan u. H. B. Henbest, J. chem. Soc. [London] 1957, 4905.  
<sup>59)</sup> D. C. Iffland u. G. X. Criner, J. Amer. chem. Soc. 75, 4047 [1953].  
<sup>60)</sup> R. Kuhn u. W. Münzing, Chem. Ber. 86, 858 [1953].  
<sup>61)</sup> L. Mester u. A. Messmer, J. chem. Soc. [London] 1957, 3802.  
<sup>62)</sup> H. W. Johnson jr. u. D. E. Bublitz, J. Amer. chem. Soc. 79, 753 [1957].  
<sup>63)</sup> J. C. Martin u. P. D. Bartlett, ebenda 79, 2533 [1957].

Ausgangsverb. (Ph = Phenyl)	Mol N-Brom- succinimid	Reakt.- Typ Reakt. Zeit	isol., stabile Endprodukte	Ausb. %	Lit.
$H_2C=CH-CH_2-C_6H_7$	1 Azobutyronitril	A/B 30 min	$\begin{array}{c} Br \\   \\ H_2C-CH=CH-CH_2-C_6H_5 \end{array}$	30	2, 13)
	2 Azobutyronitril	B 15 min	$\begin{array}{c} Br \\   \\ H_2C=CH-CH-CH_2-C_6H_5 \\   \\ Br \end{array}$	50	
$H_2C=CH-CH_2-C_6H_{11}$	1	A/B ?	$\begin{array}{c} Br \\   \\ H_2C-CH=CH-CH_2-C_6H_9 \end{array}$	44	4, 82)
	2	B ?	$\begin{array}{c} Br \\   \\ H_2C=CH-CH-CH_2-C_6H_9 \\   \\ Br \end{array}$	17	
			$\begin{array}{c} Br \\   \\ H_2C=CH-CH-CH_2-C_6H_9 \\   \\ Br \end{array}$	?	
$CH_3-CH=CH-CH_2-C_6H_7$	1/Benzoyl- peroxyd	A 2 h	$\begin{array}{c} Br \\   \\ CH_3-CH=CH-CH_2-C_6H_5 \end{array}$	76	102)
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ H_2C=C-CH_2-C-CH_3 \\   \\ CH_3 \end{array}$	1	A 5 h	$\begin{array}{c} CH_3 Br \\   \quad   \\ H_2C=C-CH-CH_3 \\   \\ CH_3 \end{array}$	68	4)
$\begin{array}{c} H_3C \\   \\ H_2C=C-CH-CH_3 \\   \\ H_3C \end{array}$	1	A 16 h	$\begin{array}{c} H_3C \\   \\ H_2C=C-CH-CH_2-Br \\   \\ H_3C \end{array}$	40	4)
$\begin{array}{c} H_3C \\   \\ H_2C=C-CH-CH_2-C_6H_5 \\   \\ H_3C \end{array}$	1	A 10 min	$\begin{array}{c} Br \\   \\ H_3C-C-CH-CH_2-C_6H_5 \\   \\ H_3C \end{array}$	40	4)
$Ph-CH=CH-CH_3$	1	A 16 h	$Ph-CH=CH-CH_2-Br$	75	4)
$Ph-CH_2-CH=CH_2$	1/Benzoyl- peroxyd	A/B 2 h	$Ph-CH=CH-CH_2-Br$	50	13, 84)
	1	A ?	$\begin{array}{c} Br \\   \\ Ph-CH-CH=CH_2 \end{array}$	10	
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ Ph-C=CH_2 \end{array}$			$\begin{array}{c} CH_2Br \\   \\ Ph-C=CH_2 \end{array}$	75/25	120)
$\begin{array}{c} Ph \\   \\ Ph-C=CH-CH_3 \\   \\ Ph \end{array}$	1	A 18 h	$\begin{array}{c} Br \\   \\ Ph-C=CH-CH_2-Br \\   \\ Ph \end{array}$	86	4)
$H_2C=CH-CH_2-Br$	1	—	keine Reakt.	—	61)
$Ph-CH=CH_2$	1	—	keine Reakt.	—	4, 88, 89, 109)
$H_2C=CH-CH_2$	1 Benzoyl- peroxyd UV	A 8 h	$\begin{array}{c} Br \\   \\ H_2C-CH=CH \\   \\ H_2C=CH-CH_2 \end{array}$	-/45 70/10	83) 34, 83)
$H_2C=CH-CH_2$	2 Benzoyl- peroxyd UV	B 6 h	$\begin{array}{c} Br \\   \\ H_2C-CH=CH \\   \\ H_2C-CH=CH \\   \\ Br \end{array}$	52	82)
$\begin{array}{c} H_2C \\   \\ C \\   \\ H_2C \end{array}$	1	A 3 h	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2-Br \\   \\ C \\   \\ H_2C \end{array}$	20	2, 4, 64)
$\begin{array}{c} H_2C \\   \\ C \\   \\ H_2C \end{array}$	2	B 2 h	$\begin{array}{c} Br-CH_2-C-CH_3 \\   \\ C \\   \\ Br-CH_2-C-CH_3 \end{array}$	40	64)

A = Allyl-Substitution, B = Allylbromierung und Allyl-Umlagerung (Literaturangaben z. T. nach Tabelle 16)

Tabelle 7. N-Bromsuccinimid-Reaktionen mit Olefinen.

äthylen und Octalin-9.10 gezeigt werden konnte. Aus den meisten allyl-bromierten Olefinen läßt sich thermisch oder mit Basen (N-Dimethylanilin, Chinolin, Alkaliacetat usw.) HBr abspalten. Diese Darstellungsmethode konjugierter Diene hat K. Ziegler erkannt und ausgebaut<sup>4)</sup>. Bei cycli-

schen Olefinen verläuft die HBr-Abspaltung noch leichter. Triene lassen sich jedoch auf diesem Wege nur schwer gewinnen<sup>4)</sup>.

Verschiedene Diolefine zeigen bei Reaktion mit N-Bromsuccinimid ein besonderes Verhalten. So läßt sich im Diallyl<sup>32, 34)</sup> und im 2.3-Dimethylbutadien<sup>2, 64)</sup> mit N-Bromsuccinimid nur je eine Allyl-Stellung (unter partieller Allyl-Umlagerung) bromieren. Bei der Umsetzung mit 2 Mol N-Bromsuccinimid erhält man aus dem Diallyl unter doppelter Allyl-Umlagerung 1.6-Dibromhexadien-2.4<sup>32, 34)</sup> und aus 2.3-Dimethylbutadien in anomaler Reaktion 1.4-Dibrom-2.3-dimethyl-buten-2<sup>2, 64)</sup>.

#### Alicyclische Olefine

Auch diese Stoffklasse ist sehr gründlich untersucht worden. Das leicht zugängliche Cyclohexen leistete schon K. Ziegler<sup>4)</sup> und später auch anderen<sup>10, 14, 33, 65-68)</sup> als Testsubstanz gute Dienste, z. B. für den Vergleich der Reaktivität verschiedener Bromamide<sup>2, 4)</sup> oder das Studium der Aktivatorwirkung<sup>2, 14, 33)</sup>. Bei den Cycloolefinen gelten die gleichen Regeln wie bei den Olefinen:  $CH_2$ -Gruppen im Ring reagieren leichter als  $CH_3$ -Gruppen. Die Zieglersche Vorstellung<sup>4)</sup> von der verschiedenen Festigkeit intermediärer Addukte (N-Bromsuccinimid + Cyclohexen und N-Bromsuccinimid + 3-Bromcyclohexen-1) und der dadurch verschiedenen Geschwindigkeit der Zweitbromierung trifft nicht zu<sup>2)</sup>. Mono-, Di- und Tetrabromierungen mit N-Bromsuccinimid ohne Aktivatoren laufen mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit ab. Die Zweitbromierung findet immer im gleichen Ring statt, und zwar an der zweiten, noch freien Allyl-Stellung. Erst wenn diese besetzt ist, werden andere Allyl-Stellungen in anderen Ringen bromiert<sup>2)</sup> (vgl. Octalin-9.10).

Eine zweifache Bromierung einer Allyl-Stellung mit N-Bromsuccinimid ist bei cyclischen Olefinen möglich. Diese Produkte sind jedoch thermolabil und nicht faßbar und wandeln sich unter Allyl-Umlagerung und Abspaltung von HBr in stabile Endprodukte um (Cyclohexen z. B. in

<sup>64)</sup> E. Winkelmann, Diplomarbeit, Org.-chem. Inst. Univers. Mainz.

<sup>65)</sup> D. R. Howton, J. Amer. chem. Soc. 69, 2060 [1947].

<sup>66)</sup> E. H. Farmer u. F. W. Shipley, J. chem. Soc. [London] 1947, 1519.

<sup>67)</sup> J. D. Park, H. J. Gerjovitch, U. R. Lycan u. J. R. Lacher, J. Amer. chem. Soc. 74, 2189 [1952].

<sup>68)</sup> R. E. Buckles, R. C. Johnson u. W. J. Probst, J. org. Chemistry 22, 55 [1957].





o-Xylol mit N-Bromsuccinimid gut monobromieren<sup>70, 71)</sup>. Vom Indan zum Tetralin und 9.10-Dihydro-anthracen nimmt die Bromierbarkeit, aber auch die Thermolabilität der gebildeten Bromide stark zu. Beim Tetralin läßt sich zwar noch ein einigermaßen stabiles Dibromid isolieren, das Tetrabromid zerfällt aber schon merklich bei Zimmertemperatur in 1.4-Dibrom-naphthalin. Beim 9.10-Dihydro-anthracen läßt sich kein Zwischenprodukt fassen; je nach der Menge an N-Bromsuccinimid (2 oder 3 Mol) erhält man 9-Brom- oder 9.10-Dibrom-anthracen.

Das Verfahren der HBr-Abspaltung aus thermolabilen Bromiden unter Aromatisierung ist von R. Barnes<sup>72, 73)</sup>

<sup>70)</sup> L. Horner, W. Kirmse u. K. Muth, Chem. Ber. 91, 430 [1958].

<sup>71)</sup> M. P. Cava u. D. R. Napier, J. Amer. chem. Soc. 80, 2255 [1958].

<sup>72)</sup> R. A. Barnes u. G. R. Buckwalter, J. Amer. chem. Soc. 73, 3858 [1951].

u. a. zur präparativen Methode ausgebaut worden<sup>2)</sup>. So spalten die durch N-Bromsuccinimid erhaltenen Monobromide des Dibenzyls und Acenaphthens HBr ab unter Bildung von Stilben und Acenaphthylen. Bei Bromierung mit zwei oder mehr Mol N-Bromsuccinimid gewinnen auch hier die durch HBr-Abspaltung ausgelösten Folgereaktionen mit zwei Endprodukten die Oberhand.

Eine Ausnahmestellung nehmen Inden und Propenylbenzol ein, die sich nur sehr schwer mit N-Bromsuccinimid bromieren lassen. 1.2- und 1.4-Dihydro-naphthalin reagieren mit 2 Mol N-Bromsuccinimid glatt. Die thermolabilen Monobromide liefern jedoch nach HBr-Ablösung gleiche Teile Naphthalin und 3.4- bzw. 2.3-Dibromtetralin<sup>39)</sup>.

<sup>73)</sup> Ng. Ph. Buu-Hoi, Liebigs Ann. Chem. 556, 1 [1944].


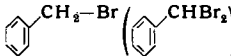

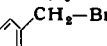
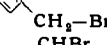
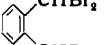
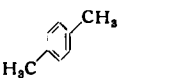
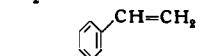

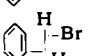

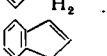

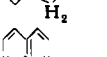
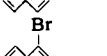

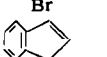

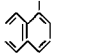

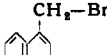
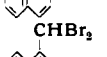
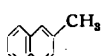
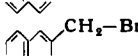
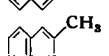
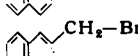
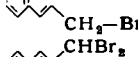
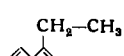
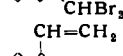

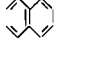
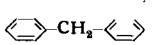
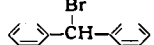
Ausgangs- verb.	Mol N-Brom- succinimid	Reakt.- Typ Reakt.- Zeit	isolierte stab. Endprodukte	Ausb. %	Lit.
	1 Azoliso- butyronitril	A 30 min		66	21, 25)
	2 Dibenzoyl- peroxyd	A 10 min		> 50	113, 128, 19, 2)
	4 Dibenzoyl- peroxyd	A		50	
	4 Dibenzoyl- peroxyd	A		?	
	1 Dibenzoyl- peroxyd	A/C		?	18, 72)
	1 Dibenzoyl- peroxyd	A 15 min		50	2, 70, 71)
	1 Azoliso- butyronitril	A/C 10 min		50	2)
	2 Dibenzoyl- peroxyd	A/C 5 min		75	2, 88, 89)
	4 Dibenzoyl- peroxyd	A/C 15 min		50	2)
	1 Dibenzoyl- peroxyd	A 24 h		< 40	2, 78)
	1	A 6 h		77	73)
	1 Dibenzoyl- peroxyd	A 30 min		90	68)
	2 Dibenzoyl- peroxyd	A 45 min		80	2)
	1	A 6 h		80	88, 94)
	2 Dibenzoyl- peroxyd	A 5 min		64	2, 20, 105, 128)
	4 Dibenzoyl- peroxyd	A 1 h		72	2, 20)
	1	A/C 30 min		73	89)
	1 Dibenzoyl- peroxyd	A/C 5 min		20	83, 78, 101)
	1	A 1 h		81	79)

Tabelle 9. N-Bromsuccinimid-Reaktionen mit mono- und polycyclischen Aromaten  
Erläuterungen s. Text zu Tab. 6 u. 7. (Literaturangaben z.T. nach Tab. 16)

(Fortsetzung von Tab. 9 s. S. 358)

(Fortsetzung von Tabelle 9)

Ausgangsverb.	Mol N-Bromsuccinimid	Reakt.-Typ Reakt.-Zeit	isolierte stab. Endprodukte	Ausb. %	Lit.
	1	A 5 min		62	78)
	1 Dibenzoylperoxyd	C 5 min		56/10	38, 39, 78, 101)
	1	A 3 h		61	81, 89)
	4 Dibenzoylperoxyd	A/C I/III		69	38)
	1	A		58	78)
	2 Dibenzoylperoxyd	A/C I/III		79	38)
	1	A 5 h		46	78)
	2 Dibenzoylperoxyd	A 5 min		68	3)
	? Dibenzoylperoxyd	A		?	186)

## Alkohole, Phenole und Mercaptane

Im vorangestellten Abschnitt: „Weitere Reaktionen des N-Bromsuccinimids“ wurde bereits die Oxydation prim. und sek. Alkohole besprochen. Nach primärer Dehydrierung zu Aldehyden entstehen über die Stufe

der Halbacetale durch nochmalige Dehydrierung schließlich Ester. Aus sek. Alkoholen entstehen Ketone. Phenole werden bevorzugt in p-Stellung substituiert, Hydrochinon zum Chinon dehydriert und Mercaptane in Disulfide umgewandelt.

Ausgangsverb.	Mol N-Bromsuccinimid	Reakt.-Typ Reakt.-Zeit	isolierte stab. Endprodukte	Ausb. %	Lit.
CH <sub>3</sub> OH	1	Oxyd.	HCOOCH <sub>3</sub>	45	48, 58, 59)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			CH <sub>3</sub> CHO/CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15/25	
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6/39	
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH			CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	97	
	1	Oxyd.		61	56)
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -OH		?	CH <sub>2</sub> =CH-CH=O	?	3)
		Oxyd.		70-80	3, 47, 49)
Ph <sub>2</sub> CH-OH			Ph <sub>2</sub> C=O	77	
	2	A 12 h		89	47, 51, 54)
				22	
				?	
				65	
	3	A 1 h		92	33, 57)
				50	
				76	
				?	
	2	A 30 min		50	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	33, 50, 54, 57)
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	
	2	A 1,5 h		76	

## Äther und Thioäther

Bei aliphatischen Äthern und Thioäthern wird mit hoher Wahrscheinlichkeit  $\alpha$ -ständiger Wasserstoff gegen Brom ausgetauscht. Phenylalkyläther sowie Phenolester, schwieriger Thiophenol-alkyläther werden kernbromiert. Diphenyläther, Diphenylsulfid und Diphenylenoxyd sind ge-

gen N-Bromsuccinimid beständig. Eine verallgemeinerungsfähige Formulierung der Umsetzung von Äthern und Thioäthern mit N-Bromsuccinimid ist jedoch erst nach Vermehrung der Beispiele und nach genauer Kenntnis der Struktur der primären Reaktionsprodukte möglich. Diese Forderungen gelten auch für Sulfoxyde und Sulfone.

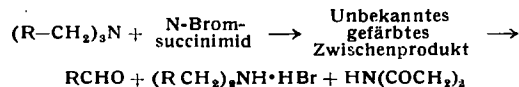
Ausgangsverb.	Mol N-Bromsuccinimid	Reakt.-Typ Reakt.-zeit	Isolierte stab. Endprodukte	Ausb. %	Lit.
	1	? 1 h		50	2)
	1		?	?	4)
Ph-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -Ph	1 Dibenzoylperoxyd/UV	A ?	PhCH=O		117)
	1	A ?			85)
	1	A 16 h	Br--O-CH <sub>3</sub>	32	73)
	1	A 15 min		79	
	1			94	
Ph-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub> Ph-CH <sub>2</sub> -O-Ph	1 Dibenzoylperoxyd/UV	A ?	PhCH=O		117)
	1	A ?	PhCH=O + PhOH		
	1	A ?	Br--OAc	37	73)
	1	A 6 h		62	
	1	A 6 h		82	73)
	1	A 12 h		73	
	1	A ?			82)
H <sub>2</sub> C=CH-H <sub>2</sub> C-S	1	A 10 h	H <sub>2</sub> C=CH-HC(S)-		41)
	1	A ?	Br--S-CH <sub>3</sub>		73)
	2 Azoisobutyronitril	A 5 min	Br-H <sub>2</sub> C-	25	
H <sub>2</sub> N--SO <sub>3</sub> H	3 (H <sub>2</sub> O)	B/Oxyd 15 min	Br--Br + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95	57)

Tabelle 11. N-Bromsuccinimid-Reaktionen mit Äthern und Thioäthern (Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Erläuterungen s. Text zu Tab. 6 u. 7. (Literaturangaben z.T. nach Tabelle 16)

## Aliphatische und aromatische Amine

Über die Reaktionen des N-Bromsuccinimids mit tert. aliphatischen Aminen in wasserfreiem Medium war bis jetzt noch nichts bekannt. Nach Abschluß unserer eigenen Untersuchungen über diesen Gegenstand<sup>2)</sup> erschien eine Untersuchung von S. Dunstan und H. B. Henbest<sup>58)</sup>, welche

in wäßrigem Dioxan über die Stufe des Enamins eine oxydative Entalkylierung zu Aldehyd und sek. Amin beobachteten. Die Autoren geben hierfür folgende Bruttogleichung an:



Verzichtet man auf die Zugabe von Wasser, so reagieren die hochreaktiven  $\alpha$ -Bromamine mit vorhandenem tert. Amin unter Verharzung<sup>2)</sup>. Nur bei Tribenzylamin wird bei nachfolgender Hydrolyse ein Benzyl-Rest quantitativ als Benzaldehyd abgespalten<sup>2, 58)</sup>.

Von den gemischt substituierten aliphatisch-aromatischen Aminen waren nur N-Dimethylanilin und Acetanilid untersucht worden<sup>78)</sup>. Es konnte gezeigt werden, daß eine Reihe tert. aromatischer Amine in z.T. ausgezeichneten Ausbeuten und mit hoher Selektivität in der p-Stellung bromiert wird<sup>2)</sup>. Auch im Dibenzylanilin mit seinen akti-

ven Methylen-Gruppen tritt der Substituent quantitativ in die p-Stellung ein. Eine oxydative Entalkylierung konnte bei diesem Verbindungstyp beim Verhältnis Amin:N-Bromsuccinimid = 1:1 bis jetzt nie beobachtet werden<sup>2)</sup>. Auch Triphenylamin reagiert glatt mit N-Bromsuccinimid<sup>2)</sup>, nicht dagegen quartäre Salze wie Dimethyl-äthyl- bzw. benzyl-aniliumbromid<sup>2)</sup>. Somit dürfte das N-Bromsuccinimid primär am Elektronenpaar des Stickstoffs angreifen. Auch Triphenylphosphin vereinigt sich mit N-Bromsuccinimid zu labilen, salzartigen Addukten, welche bis jetzt noch nicht rein isoliert werden konnten<sup>2)</sup>.

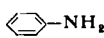
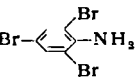

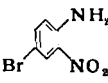
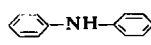
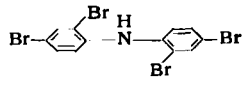
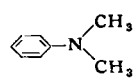
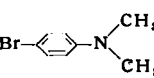


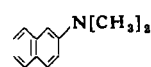
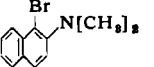
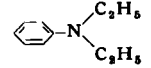
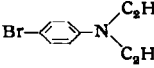
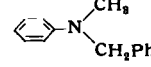
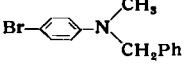
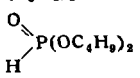
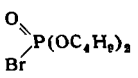
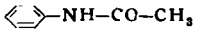
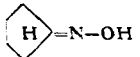

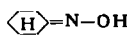
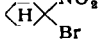
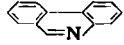
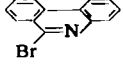
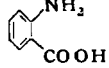
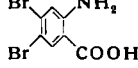
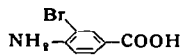
Ausgangsverb.	Mol N-Bromsuccinimid	Reakt.-Typ Reakt.-Zeit	isolierte stab. Endprodukte	Ausb. %	Lit.
$[\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{N}$	1	A 1 h	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O} + [\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{NH}$	?	2)
	3 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	A 15 min		93	57, 81)
	1	A 2,5 h		90	57)
	4	A 2 h		60	57)
$\text{Ph}_3\text{N}$	1	A 3 h	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NPh}_2$	50	2, 57)
$\text{PhCH}_2\text{NH}_2$		?	$\text{PhCN} + \text{PhCHO}$	34/31	47)
$[\text{PhCH}_2]_3\text{N}$	1	A 30 min	$\text{PhCHO} + [\text{PhCH}_2]_2\text{NH}$	90/90	2)
	1	A 15 min		70	78)
$\text{N}[\text{CH}_3]_2$			$\text{N}[\text{CH}_3]_2$	?	2)
	1	?		?	
	1	?		?	
	1	?		?	
	1	A 5 min		85	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	1		Addukt		100)
	1				
	1	A 1 h	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{Ac}$	99	57, 78)
$\text{Ph}-\text{NH}-\text{NH}_2$	1	?	$\text{Ph}-\text{NH}-\text{NH}-\text{Ph}$	87	54)
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$	1	?	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2$	90	54)
	1 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	Oxyd. 15 min		72	59)
	1 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	Oxyd. 15 min		80	59)
	1	A 40 h		?	100)
	2	A 1 h		90	50, 54)
$\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	2	A 2 h		80	

Tabelle 12. N-Bromsuccinimid-Reaktionen mit N-Verbindungen.

(Ph =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). A = Allylbromierung  
(Literaturangaben z.T. nach Tabelle 16)

## Heterocyklen

Es sind nur Umsetzungen an einfach gebauten Verbindungen bekannt. Wir beschränkten uns auf orientierende Versuche. Pyridin, die drei isomeren Picoline, Chinolin, Isochinolin sowie Chinaldin und Lepidin werden von N-Bromsuccinimid (in  $\text{CCl}_4$ , ohne Aktivatoren) auch bei längerem Kochen nicht angegriffen. N-Bromsuccinimid geht wohl partiell in Lösung, scheidet sich aber beim Abkühlen wieder unverändert aus.

Nach M. Hasegawa<sup>74)</sup> ist die Bromierung der Methyl-Gruppen bei Anwendung von Dibenzoylperoxyd als Aktivator möglich. Die sehr reaktiven Brommethyl-Verbindungen können nur als Pikrate isoliert werden. Die N-Oxyde obiger Heterocyklen werden ebenfalls nur unter Mitwirkung radikalischer Aktivatoren von N-Bromsuccinimid an den Methyl-Gruppen bromiert<sup>2, 74)</sup>.

Die dirigierende Wirkung radikalischer Aktivatoren wird besonders bei der N-Bromsuccinimid-Reaktion mit 2- und 3-Methyl-furan und -thiophen deutlich<sup>75, 76)</sup>. Je nach den

Bedingungen tritt Brom in die Seitenkette oder in den Kern ein, wobei im letzten Falle immer die Nachbarposition zum Heteroatom besetzt wird. Bei Indol, 2,3-Benzofuran und -thiophen wird nur die  $\beta$ -Stellung durch N-Bromsuccinimid bromiert. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über Durchgangsradike<sup>77)</sup>, die an die Kristalloberfläche des N-Bromsuccinimids gefesselt sind. Das Reaktionsschema, welches wir für richtig halten, entspricht bei sinngemäßer Abwandlung der Substrate völlig demjenigen, welches wir für die Einwirkung von Chlor und Pseudohalogenen auf Verbindungen mit Heteroatomen vorgeschlagen haben<sup>77)</sup>. Auch über Pyrimidine<sup>78)</sup>, Uracile<sup>79)</sup>, Thiazole, Imidazole<sup>80)</sup> und Cumarine<sup>75)</sup> liegen Beobachtungen vor. Carbazol verhält sich hier wie ein aromatisches Amin und wird in p-Stellung zum N bromiert. Acridin reagiert mit N-Bromsuccinimid in meso-Stellung. Neben 9-Brom-acridin bildet sich noch ein N-Bromsuccinimid-Acridin-Addukt<sup>21, 27)</sup>.

<sup>77)</sup> L. Horner, diese Ztschr. 62, 359 [1950]; L. Horner u. E. Schwenk, Liebigs Ann. Chem. 566, 69 [1949]; L. Horner u. G. Podschus, diese Ztschr. 63, 531 [1951]; L. Horner u. F. Hübenett, Chem. Ber. 85, 804 [1952]; Liebigs Ann. Chem. 579, 193 [1952]; L. Horner u. H. Junkermann, Liebigs Ann. Chem. 591, 53 [1955]; L. Horner u. H. Nickel, ebenda 597, 20 [1955]; L. Horner u. W. Kirmse, ebenda 597, 66 [1955].  
<sup>78)</sup> M. Hasegawa, Pharm. Bull. Japan 1, 387 [1953].  
<sup>79)</sup> R. A. West u. H. W. Barrett, J. Amer. chem. Soc. 76, 3146 [1954].  
<sup>80)</sup> R. Duschinsky u. L. A. Dolan, ebenda 70, 657 [1948].



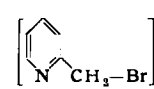
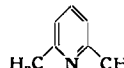
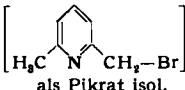
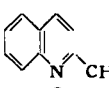
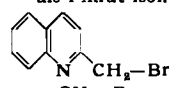
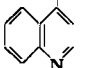

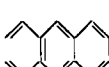
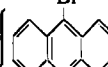
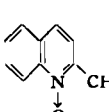
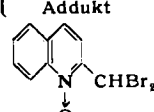
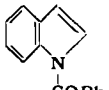

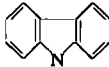
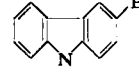
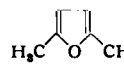
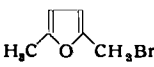
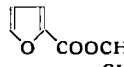
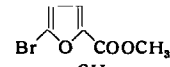
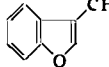
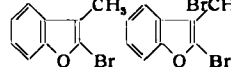
Ausgangs- verb.	Mol N-Brom- succinimid	Reakt.- Typ Reakt.- Zeit	Isolierte stab. Endprodukte	Ausb. %	Lit.
	1	?	2,4-Kernbromiery.		73)
	1 Dibenzoyl- peroxyd/UV	A 3 h	 als Pikrat isol.		2, 74)
	1 Dibenzoyl- peroxyd/UV	A ?	 als Pikrat isol.		74)
	1 Dibenzoyl- peroxyd	A ?			108)
	1 Dibenzoyl- peroxyd	A ?			74)
	1 Dibenzoyl- peroxyd	A 5 h	 + N-Bromsuccinimid- Addukt		21, 27)
	2 Dibenzoyl- peroxyd	A 5 min		22	104)
	1	?			73)
	1 Dibenzoyl- peroxyd	A 7 min		55	27)
	1	A ?			76)
	1 Dibenzoyl- peroxyd	?		15	130)
	1 Dibenzoyl- peroxyd	A 2 h			97)

Tabelle 13. N-Bromsuccinimid-Reaktionen mit Heterocyklen (Literatur z.T. nach Tab. 16) A = Allylbromierung

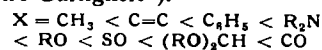
(Fortsetzung von Tab. 13 s. S. 362)

(Fortsetzung von Tabelle 13)

Ausgangs- verb.	Mol N-Brom- succinimid	Reakt.- Typ Reakt.- Zeit	isolierte stab. Endprodukte	Ausb. %	Lit.
	1	A 30 min			75, 87, 111)
	1	?			114)
	1	24 h		77	75)
	1	5 h		66/24	
	1	5 h		16/84	
	1	5 h		90	76, 98)
	1	5 h		90	
	1	5 h			
	1	5 h			
	1	5 h			75)
	1	5 h			
	1	5 h			37
	1	5 h			
	1	5 min			75)
	1	5 min			
	1	36 h			

## Einfluß der Substituenten auf die Bromierbarkeit

Hierbei interessiert besonders die Angreifbarkeit von  $\text{CH}_2$ -Gruppen in der allgemeinen Gruppierung  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{R}$  ( $\text{R} = \text{H}$  oder Alkyl-Rest) durch N-Bromsuccinimid\*). Das bis jetzt vorliegende experimentelle Material erlaubt nur die Aufstellung einer qualitativ gültigen Aktivitätsreihe für N-Bromsuccinimid ohne Aktivatorzusatz. Die Aktivitätsunterschiede innerhalb der Reihe sind jedoch oft nur unbedeutend und stark von der Gesamtkonstitution abhängig. Diese Reihe verliert bei Anwendung radikalische Initiatoren ihre Gültigkeit\*).



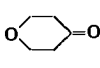
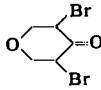
Hierbei steht CO für Aldehyde, Ketone, Säureester und Lactone. Ihre aktivierende Wirkung ist allen jenen Substituenten überlegen, denen die für eine Adsorption an das N-Bromsuccinimid-Kristallgitter günstigen Voraussetzungen fehlen, wie:  $-\text{NR}_3$ ,  $=\text{SO}_2$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ , CN und  $\text{NO}_2$ . Da diese Substituenten durch den induktiven und mesomeren Effekt CH-Bindungen stark acidifizieren, sind Verbindungen dieser Art gegen N-Bromsuccinimid resistent, durch elementares Brom jedoch leicht angreifbar. Die Kenntnis dieser Sachverhalte kann für selektive Bromierungen mit N-Bromsuccinimid wichtig sein.

\*) Vgl. die Befunde von C. G. Stuckwisch, G. G. Hammer u. N. F. Blau, J. org. Chemistry 22, 1678 [1957], wonach Aceton und Brenztraubensäure-äthylester gegen N-Bromsuccinimid in  $\text{CCl}_4$  beständig sind.

Ausgangsverb.	Mol N-Brom- succinimid	Reakt.- Typ Reakt.- Zeit	isolierte stab. Endprodukte	Ausb. %	Lit.
	1	A		57	112)
	1	2,5 h		44	121)
	1	A			113)
	1	A			2, 56)
	1	A			3)
	1	A 5 min			2)
	1	A 5 min			21, 122, 127)
	1	A 8 min		90	2)
	1				90)
	1				90)
	1	18 h		46	23, 110, 125)
	1	48 h		57	
	1				

Tabelle 14. N-Bromsuccinimid-Reaktionen mit Aldehyden und Ketonen. (Ph =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). A = Allylbromierung. (Literatur nach Tab. 16)

(Fortsetzung von Tabelle 14)

Ausgangsverb.	Mol N-Brom-succinimid	Reakt.-Typ Reakt.-Zeit	isolierte stab. Endprodukte	Ausb. %	Lit.
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}\begin{smallmatrix}\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\end{smallmatrix}$	1		$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}\begin{smallmatrix}\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\end{smallmatrix}$		90)
$\text{PhCH}_2\text{COCH}_2\text{Ph}$	1	A	$\text{PhCHCOCH}_2\text{Ph}$	}	2)
$\text{PhCOCH}_3$	1		$\text{PhCOCH}_2\text{Br}$		
$\text{PhCH}_2\text{COCH}_3$	1		$\text{PhCHCOCH}_3$		
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	1	A	$\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$	}	3)
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	1		$\text{CH}_3\text{COCHCH}_2\text{COCH}_3$		
$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	1		$\text{CH}_3\text{COCOCH}_2\text{Br}$		
$\text{PhCOCHPh}$ OH	1	Oxyd.	$\text{PhCOCOPh}$	95	54)
	2	A 25 min		50	123)

Ausgangsverb.	Mol N-Brom-succinimid	Reakt.-Typ Reakt.-Zeit	isolierte stab. Endprodukte	Ausb. %	Lit.
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	1 Dibenzoyl-peroxyd	8 h	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2-\text{COOH}$	68	43)
$\text{PhCH}_2\text{COOH}$	1 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	A/Oxyd 30 min	$\text{PhCHO}$	72	50, 54)
$\text{CH}_2\text{COOH}$ OH	1 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	Oxyd.	$\text{CH}_2\text{O}$	}	50, 54)
$\text{CH}_3\text{CHCOOH}$ OH			$\text{CH}_3\text{CHO}$		
$\text{PhCHCOOH}$ OH			$\text{PhCHO}$		
$\text{Ph}_2\text{CCOOH}$			$\text{PhCOPh}$	90	
$\text{CH}_3\text{CHCOOH}$ NH <sub>2</sub>			$\text{CH}_3\text{COOH}$	50	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCOOH}$ NH <sub>2</sub>	1 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	Oxyd.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	40	48, 50)
$\text{PhCHCOOH}$ NH <sub>2</sub>	2 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	A 15 min	$\text{NCCHBr}_2 + \text{CO}_2$	75	46)
$\text{NCCH}_2\text{COOH}$			$\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$		3)
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	1	A	$\text{CH}_3\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	42	63)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	1	A	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CHCOOCH}_3$	40	63)
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	1	?	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Br})\text{COOC}_2\text{H}_5$	25	22)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$	1 Dibenzoyl-peroxyd	A 5 min	$\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$	86	22)
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	1	A 6 h	$\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	82	4, 19)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H}_3)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	1	A 8 min	$\text{BrH}_2\text{C}-\text{C}(\text{H}_3)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	80	4)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{H}_3)-\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	1 Dibenzoyl-peroxyd	A	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	67	27)
$\text{CH}_3[\text{CH}=\text{CH}]_2\text{COOCH}_3$	1 Dibenzoyl-peroxyd	A 15 min	$\text{BrCH}_2[\text{CH}=\text{CH}]_2\text{COOCH}_3$	65	106)

Tabelle 15. N-Bromsuccinimid-Reaktionen mit Säuren, Estern, Lactonen und deren Derivaten. (Ph =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Erläuterungen s. Text zu Tab. 6. (Literatur nach Tab. 16)

(Fortsetzung von Tabelle 15)

Ausgangsverb.	Mol N-Brom-succinimid	Reakt.-Typ Reakt.-zeit	isolierte stab. Endprodukte	Ausb. %	Lit.
Ölsäureester Erucasäureester	1 Dibenzoyl-peroxyd	A/C	Diene (?)	40	118)
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$	↑	↑	$\text{CH}_3\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	64	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$	1	Oxyd/A 5–8 h	$\text{CH}_3\text{CHCOCOOC}_2\text{H}_5$	66	52, 56)
$\text{PhCH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$	↓	↓	$\text{PhCOCOOC}_2\text{H}_5$	79	
$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$	↓	↓	$\text{PhCHCOCOOC}_2\text{H}_5$	71	
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	1	A	$\text{CH}_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5$		2)
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	1	A	$\text{CH}_3\text{COCHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$		2)
$\text{NCCCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	1	A	keine Reakt.	—	2)
$\text{CH}_2[\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$	Dibenzoyl-peroxyd	A	$\text{BrCH}[\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$		63)
$(\text{CH}_3)_2(\text{COOCH}_2)_2$	Dibenzoyl-peroxyd	A 12 h	1-Brom-Derivat	30	49, 53)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$	1 Dibenzoyl-peroxyd	A 1 h	$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$	68	53)
	1				55)
	1	A		43	56)

Ausgangsverb.	Mol N-Brom-succinimid	Reakt.-Typ Reakt.-zeit	stab. Endprodukte	Ausb. %	Lit.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	1 Dibenzoyl-peroxyd	24 h	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CN}$	40	26)
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$	1 Dibenzoyl-peroxyd	A 1,5 h	$\text{CH}_3\text{C}(\text{Br})(\text{CN})\text{CH}_3$	80	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	1 Dibenzoyl-peroxyd	A 3 h	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Br})\text{CN}$	76	
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CN}$	1	A 1,5 h	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	24	26)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	1 Dibenzoyl-peroxyd	A 30 min	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CN}$	63	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CN}$	1 Dibenzoyl-peroxyd	B/C 2 h	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	37	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$	1 Dibenzoyl-peroxyd	A 15 min	1- u. 4-Brom-Der.	30/70	
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{NO}_2$	1	A 12 h	$\text{Br}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCN}$	13	
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCOOC}_2\text{H}_5$	1 Dibenzoyl-peroxyd/UV	1 h	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$	21–37	22, 25)
			+ N-Bromsuccinimid-Addukt	2	
			$\text{Br}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCN}$	40–80	
			$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	50	73)
			$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Br})\text{COOC}_2\text{H}_5$	12	18)

Tabelle 16. N-Bromsuccinimid-Reaktionen mit Nitrilen, Nitro-Verbindungen und Acetylen-Derivaten. Erläuterungen s. Text zu Tab. 7.

Unsere bisherigen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie, den Farbwerken Hoechst A.G. und der Degussa unterstützt. Chemikalien erhielten wir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik und den Farbwerken Bayer AG. Ihnen allen gebührt unser Dank.

### Arbeitsvorschriften

#### Darstellung von N-Bromsuccinimid

50 g Succinimid werden in der Kälte in einer Lösung von 20 g Ätznatron „Merck“ in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst (a), mit 100 g feingemahlenem Eis versetzt (b) und unter möglichst kräftigem Rühren 27 cm<sup>3</sup> Brom auf einmal eingegossen (c). N-Bromsuccinimid fällt sofort als dicker Kristallbrei aus. Man rührt noch 10 min weiter und saugt dann scharf ab. Zur Abtrennung noch freien Broms wird es 1- bis 3-mal mit wenig Wasser in einer Reibschale angeteigt und wiederum scharf abgesaugt. Danach muß N-Bromsuccinimid rein weiß und das Waschwasser völlig bromfrei sein (d). Das Präparat wird zunächst über technischem Ätznatron, dann über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Exsiccator getrocknet (e).

Ausbeute: um 70 g = 75–80 %, Fp 174–175 °C unter Zersetzung; meist 98-proz., bei einem Gehalt von 44,9 % aktivem Brom (f).

Bemerkungen: N-Bromsuccinimid wird vorteilhaft in einer geräumigen Steilbrustweithalsflasche mit mechanischem Rührer dargestellt.

a) Das käufliche Succinimid, Fp 125–126 °C, kann ohne weitere Reinigung verwandt werden. Aus N-Bromsuccinimid-Umsetzungen zurückgewonnenes Succinimid muß vorher aus der doppelten Menge Äthanol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert werden.

b) Zusätzliche Außenkühlung mit Eis ist bei noch größeren Ansätzen unerlässlich.

c) Die erforderliche Brom-Menge wird direkt aus dem Meßzylinder auf einmal zugegeben. Hierbei muß kräftig gerührt werden.

d) Freies Brom läßt sich auf der Nutsche nur langsam und meist nur unvollständig auswaschen.

e) N-Bromsuccinimid trocknet schneller im Vakuumtrockenschrank oder in der Trockenpistole bei max. 50 °C.

f) Reinstes N-Bromsuccinimid, frei von NaBr, Fp 176–177 °C, läßt sich durch Umkristallisieren aus der 10-fachen Menge Wasser bei max. 75 bis 80 °C erhalten. Hierzu wird rohes N-Bromsuccinimid in 75–80 °C warmem Wasser teilweise gelöst, sofort von geringen unlöslichen Anteilen abfiltriert und in Eis gekühlt. Eine geringe Zersetzung läßt sich hierbei nie ganz vermeiden<sup>2, 4, 25)</sup>. N-Bromsuccinimid kann jedoch aus Nitromethan ohne Zersetzung umkristallisiert werden<sup>2)</sup>. Umkristallisiertes N-Bromsuccinimid besitzt, auch wenn es feinst gepulvert ist, eine geringere Aktivität als das nach obiger Vorschrift bereitete Präparat.

<sup>81)</sup> M. Z. Barakat, N. Wahba u. M. M. El-Sadr, Analyst 79, 715 [1954].

<sup>82)</sup> L. Bateman u. J. I. Cunneen, J. chem. Soc. [London] 1950, 941.

<sup>83)</sup> L. Bateman, J. I. Cunneen u. H. P. Koch, ebenda 1950, 3045.

<sup>84)</sup> S. H. Israelashvili u. F. Bergmann, ebenda 1953, 1070.

<sup>85)</sup> J. J. Boown u. G. T. Newbold, ebenda 1952, 4397.

<sup>86)</sup> A. T. Blomquist u. F. H. Baldwin, J. Amer. chem. Soc. 70, 29 [1948].

<sup>87)</sup> R. Bognár u. M. Rákosi, Chem. and Ind. 1955, 773.

<sup>88)</sup> R. E. Buckles, J. Amer. chem. Soc. 71, 1157 [1949].

<sup>89)</sup> Ng. Ph. Buu-Hoi u. J. Lecocq, J. chem. Soc. [London] 1946, 830.

<sup>90)</sup> Ng. Ph. Buu-Hoi, Experientia 2, 310 [1946].

<sup>91)</sup> Ng. Ph. Buu-Hoi u. J. Lecocq, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 87 [1948].

<sup>92)</sup> Ng. Ph. Buu-Hoi, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 73, 197 [1954].

<sup>93)</sup> N. N. R. Campbell u. J. H. Hunt, J. chem. Soc. [London] 1947, 1176.

<sup>94)</sup> N. B. Chapman u. J. F. A. Williams, ebenda 1952, 5044.

<sup>95)</sup> F. D. Chattaway u. J. M. Wadmore, ebenda 1902, 200.



# N-Bromsuccinimid in heterogener Phase (Allyl-bromierung)

In einem geräumigen Schliffgrundkolben mit aufgesetztem, wirksamem Rückflußkühler (a) werden die Reaktionspartner (b), z. B. das Olefin oder der Alkylaromat in  $\text{CCl}_4$  gelöst (c), die entsprechende Menge N-Bromsuccinimid (d) zugegeben, ein Aktivator (e) zugesetzt und das Ganze auf einem Wärmebad langsam zum Kp des  $\text{CCl}_4$  (etwa 80 °C) hochgeheizt (f). Vielfach beginnt beim Erreichen des Kp die Bromübertragung. Sie verläuft meist exotherm (g), so daß nicht mehr weiter geheizt werden muß. Sehr oft ist sogar eine kurzfristige Kühlung mit Eiswasser nötig (h). Kommt die Reaktion nur zögernd in Gang, so wird die Temperatur einige Minuten auf 80 °C gehalten (i). Meist ist die Reaktion in wenigen Minuten, unabhängig von der Ansatzdimension, beendet (j). Das Reaktionsende und somit der quantitative N-Bromsuccinimid-Umsatz zeigt sich dadurch an, daß sich das gebildete, spezifisch leichtere Succinimid völlig an der Flüssigkeitsoberfläche befindet (k). Es kann noch einige Minuten nacherhitzt werden, sofern es sich nicht um sehr thermolabile Stoffe handelt. Der erkaltete Ansatz (l) wird vom Succinimid abgesaugt, dieses mit etwas  $\text{CCl}_4$  ausgewaschen und das Filtrat im Vakuum vom Reaktionsmedium befreit (m). Der Rückstand wird sodann, je nach vorliegender Substanz im Vakuum fraktioniert, umkristallisiert oder bei thermolabilen Stoffen direkt weiter umgesetzt.

a) Leichtflüchtige Olefine können umgesetzt werden: 1. unter Verwendung von zwei übereinander geschalteten wirksamen Kühlern, 2. im zugeschmolzenen Glasrohr oder 3. bei möglichst niedriger Temperatur unter UV-Bestrahlung.

b) Die Reaktionspartner werden unter gelegentlichem Umschütteln (nicht Rühren) bis zum Sieden erhitzt. Es empfiehlt sich, besonders reaktionsfähige Verbindungen bei Zimmertemperatur unter Rühren zu einer Suspension von N-Bromsuccinimid in  $\text{CCl}_4$  zuzutropfen. Hitzeempfindliche oder leicht polymerisierende Stoffe werden in die Suspension von N-Bromsuccinimid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff, welches die Initiatoren gelöst enthält, getropft. Auf diese Weise werden lange Verweilzeiten im Ansatz vermieden. Die jeweils günstigsten Reaktionsbedingungen werden vorläufig zunächst im Reagensglasversuch ermittelt. Die Reaktionspartner müssen absolut wasserfrei sein, sollen Nebenreaktionen und schlechte Ausbeuten vermeiden werden. Olefine können meistens ohne Nachteil über metallischem Natrium destilliert werden; N-Bromsuccinimid ist zweckmäßig über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Exsiccator zu trocknen. N-Bromsuccinimid-Reaktionen mit Alkylaromaten sind weit aus unempfindlicher. Diese Empfehlungen gelten sowohl für Ansätze mit wenigen mg als auch für solche mit einigen 100 g.

c) Als Reaktionsmedium für Allylbromierungen ist  $\text{CCl}_4$  am geeignetsten; Benzol löst in der Hitze geringe Mengen N-Bromsuccinimid und verursacht dadurch Nebenreaktionen. Bei allen Bromierungsreaktionen von Olefinen und Alkylaromaten wurde  $\text{CCl}_4$ , bei Aminen und Äthern Benzol angewandt<sup>9)</sup>. Technisches  $\text{CCl}_4$  wurde 1 Tag über  $\text{P}_2\text{O}_5$  unter Rückfluß gekocht und dann über eine Kolonne abdestilliert. Bezogen auf das zu bromierende Substrat war das Verhältnis zum  $\text{CCl}_4$  vorteilhaft 1:10 bis 1:20 bei einem Verhältnis N-Bromsuccinimid: $\text{CCl}_4$  = 1:4. Reaktionsfreudige Olefine werden in höherer, reaktionsträgere Substrate bei geringerer Verdünnung umgesetzt. Flüssige Reaktionspartner können auch ohne Lösungsmittel bromiert werden.

d) N-Bromsuccinimid wurde fast immer in der Form angewandt, wie es bei der Darstellung nach Ziegler anfällt. Die Anwendung von umkristallisiertem N-Bromsuccinimid empfiehlt sich nur in Sonderfällen, wobei ein Aktivitätsrückgang in Kauf genommen werden muß. Dieser kann durch Verwendung von Aktivatoren ausgeglichen werden.

e) Besonders reaktionsfreudige Substrate können mit N-Bromsuccinimid allein, viele Verbindungen jedoch mit Vorteil unter Mitwirkung von Aktivatoren umgesetzt werden. Man erreicht hierdurch, daß die Umsetzungen gut anspringen und innerhalb vernünftiger Zeiten unter Vermeidung von Nebenreaktionen beendet sind. Als radikalische Aktivatoren haben sich Azo-isobuttersäure-nitril und Dibenzoylperoxyd bewährt, ersteres besonders für die Bromierung von Olefinen, letzteres für Alkylaromaten. Einstrahlung von UV-Licht wirkt meist günstig. Die Aktivatoren werden im Verhältnis N-Bromsuccinimid:Azo-isobutyronitril = 100:1 bis 1000:1 und N-Bromsuccinimid:Dibenzoylperoxyd = 100:1 zugegeben; entweder in wenig Chloroform gelöst oder auch direkt in fester Form. Im letzteren Fall wird der Aktivator mit dem N-Bromsuccinimid

gut durchgemischt und nicht zerrieben. Noch wirksamer sind Redoxkatalysatoren, da diese bereits bei Zimmertemperatur Radikale bereitstellen, wie z. B. tertiäres Butylhydroperoxyd und Kupferlaurinat. Die Redoxkatalysatoren werden in kleinsten Mengen verwendet. Beispiel: 3–4 Tropfen einer etwa 60-proz. Lösung von tert. Butylhydroperoxyd in Phthalsäure-methylester werden dem Ansatz in der Kälte zugesetzt; das Schwermetall-laurinat (1–2 Tropfen einer konz. Chloroform-Lösung) wird erst bei ca. 70 °C zugefügt. Die Umsetzungen springen dann sofort an und verlaufen gleichmäßig.

Die gleichzeitige Anwendung von verschiedenen Katalysatoren kann, aber muß nicht erfolgreich sein. Zusätze von Polymerisationsinhibitoren sind zu vermeiden, da diese meistens den Reaktionsablauf ändern oder hemmen. Ein rascher Reaktionsverlauf ist meistens günstig, da hierdurch Nebenreaktionen unterdrückt werden.

f) Wenn nicht besonders reaktionsbereite Stoffe bromiert werden sollen, bringt man den Reaktionskolben in e n auf 80 °C vorgeheiztes Wasser- oder Ölbad ein und vermeidet dadurch lange Anlaufzeiten.

g) Viele N-Bromsuccinimid-Reaktionen verlaufen stark exotherm. Es empfiehlt sich daher bei größeren Ansätzen, Vorversuche zu machen und Eiswasser bereitzuhalten.

h) Es ist nachteilig, den Reaktionsansatz nach Einsetzen der Reaktion zu stark zu kühlen, da sonst die Umsetzung völlig zum Stillstand kommt. Am zweckmäßigsten ist ein gleichmäßiger und zügiger Reaktionsablauf, wie man ihn auch bei Grignard-Reaktionen anstrebt.

i) Wenn die N-Bromsuccinimid-Reaktion nur zögernd anspringt, empfiehlt sich nochmalige Zugabe des Aktivators.

j) Wenn N-Bromsuccinimid-Reaktionen bei 80 °C mehr als 1 h beanspruchen, muß man besonders bei Olefinen mit Nebenreaktionen rechnen. N-Bromsuccinimid-Reaktionen, die 12 und mehr h dauern, sind wenig sinnvoll.

k) Zur Feststellung, ob N-Bromsuccinimid quantitativ in Succinimid umgewandelt worden ist, unterbricht man für einen Augenblick das Erhitzen, um dem Succinimid Gelegenheit zu geben, an die Flüssigkeitsoberfläche aufzusteigen. Bei Ansätzen hoher Substratkonzentration muß man mit etwas  $\text{CCl}_4$  verdünnen, um das Hochsteigen des Succinimids beobachten zu können. Das Succinimid muß völlig bromfrei sein und darf kein Jod freisetzen. Es kann nach Umkristallisation aus Äthanol wieder zur Darstellung von N-Bromsuccinimid verwendet werden.

Die Aufarbeitung: Bei der Darstellung hochbromierter Verbindungen (bes. bei Alkylaromaten) muß noch heiß vom Succinimid abgesaugt werden, da die Polybromide sonst auskristallisieren und vom Succinimid nur schwer zu trennen sind.

l) Wenn leicht flüchtige Halogenide entstehen, muß das Lösungsmittel über eine wirksame Kolonne abdestilliert werden. Lösungen empfindlicher Stoffe werden im Vakuum unter Stickstoff eingedampft. Thermolabile Verbindungen müssen bei möglichst niedriger Temperatur unter gutem Vakuum vom Lösungsmittel befreit werden.

Bromierung von gemischt-aliphatisch-aromatischen Aminen und Äthern<sup>2, 73)</sup>

Die zu bromierende Verbindung wird in der 4- bis 6-fachen Menge absol. Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter gutem Rühren bei 20 bis 30 °C (Eis-Wasser-Kühlung) eine äquimolare Menge N-Bromsuccinimid (dargestellt nach K. Ziegler<sup>4)</sup>) in kleinen Anteilen eingetragen. Die Reaktion verläuft meist exotherm, wobei manchmal gelbe bis rote Farberscheinungen auftreten. Die Umsetzung springt sofort an und geht quantitativ zu Ende. Man rührt noch etwas nach, saugt zurückgebliebenes Succinimid ab oder schüttelt es mit Wasser aus und dampft die klare farblose Lösung ein. Der Rückstand wird durch Destillation oder Kristallisation gereinigt.

Oxydationsreaktionen mit N-Bromsuccinimid<sup>50, 56)</sup>

Äquimolare Mengen der zu oxydierenden Verbindung, trockenes N-Bromsuccinimid (dargestellt nach<sup>4)</sup>) und trockenes Pyridin (zum Abfangen des entstehenden HBr) werden in der 5- bis 10-fachen Menge absol. Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff im Dampfbad bis zum völligen N-Bromsuccinimid-Umsatz unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionszeiten liegen zwischen Minuten und einigen Stunden. Die Ansätze werden, wie unter „Allylbromierung“ beschrieben, aufgearbeitet.

Eingegangen am 2. Oktober 1958 [A 942]

<sup>96)</sup> K. Dittmer, R. P. Martin, W. Herz u. St. J. Cristol, J. Amer. chem. Soc. 71, 1201 [1949].

<sup>97)</sup> H. Erlenmeyer u. W. Grubenmann, Helv. chim. Acta 30, 297 [1947]; 31, 78 [1948].

<sup>98)</sup> Z. Földi, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2257 [1930].

<sup>99)</sup> R. C. Fuson u. H. D. Porter, J. Amer. chem. Soc. 70, 895 [1948].

<sup>100)</sup> H. Gilman u. J. Eisch, ebenda 77, 6379 [1955].

<sup>101)</sup> F. D. Greene, W. A. Remers u. J. W. Wilson, ebenda 79, 1416 [1957].

<sup>102)</sup> F. L. Greenwood u. M. D. Kellert, ebenda 75, 4842 [1953].

<sup>103)</sup> M. Hasegawa, J. Pharm. Soc. Japan 71, 259 [1951].

<sup>104)</sup> M. Hasegawa, ebenda 73, 1326 [1953].

<sup>105)</sup> M. Hebbelynck, Ind. chem. Belges 16, 483 [1951].

<sup>106)</sup> J. M. Heilbron, E. R. H. Jones u. D. G. O'Sullivan, J. chem. Soc. [London] 1946, 866; Nature [London] 157, 485 [1946].

<sup>107)</sup> A. L. Henne u. W. F. Zimmer, J. Amer. chem. Soc. 73, 1103 [1951].

<sup>108)</sup> H. Kainer, Liebigs Ann. Chem. 578, 232 [1952].

<sup>109)</sup> M. S. Kharasch u. H. M. Priestley, J. Amer. chem. Soc. 61, 3425 [1939].

<sup>110)</sup> C. T. Blood u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] 1952, 2255.

<sup>111)</sup> N. B. Lorette, Th. B. Gage u. S. H. Wender, J. org. Chemistry 16, 930 [1951].

<sup>112)</sup> E. N. Marvell u. M. J. Joncich, J. Amer. chem. Soc. 73, 973 [1951].

<sup>113)</sup> G. Misra u. J. S. Shukla, J. Indian chem. Soc. 28, 277 [1951].

<sup>114)</sup> D. Molho u. C. Mentzer, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 223, 1141 [1946].

<sup>115)</sup> M. Mousseron, F. Winternitz u. R. Jacquier, ebenda 224, 1062 [1947]; 227, 533 [1948].

<sup>116)</sup> D. D. Nanavati, B. Nath u. J. S. Aggarwal, Chem. and Ind. 1956, 82.

<sup>117)</sup> M. Okawara, J. chem. Soc. Japan 58, 924 [1955].

<sup>118)</sup> O. Orazi, Anal. asoc. quim. Argentina 45, 55 [1955].

<sup>119)</sup> Ping Yuan Yeh, J. Chinese chem. Soc. 7, 106 [1954].

<sup>120)</sup> H. Pinnes, H. Alul u. M. Kolobitski, J. org. Chemistry 22, 1113 [1957].

<sup>121)</sup> D. G. Kundiger u. E. E. Richardson, J. Amer. chem. Soc. 77, 2897 [1955].

<sup>122)</sup> W. W. Rinne, H. R. Deutsch, H. J. Bowman u. J. B. Joffe, ebenda 72, 5759 [1950].

<sup>123)</sup> J. Roberts, unveröffentl.

<sup>124)</sup> E. Schmidt, W. v. Knilling u. A. Ascherl, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1279 [1926]; 59, 1876 [1926].

<sup>125)</sup> Ph. L. Southwick, L. A. Pursglove u. P. Numerof, J. Amer. chem. Soc. 72, 1600 [1950].

<sup>126)</sup> V. J. Traynelis u. R. F. Love, Chem. a. Ind. 1958, 439.

<sup>127)</sup> H. E. Ungnade u. P. W. Tucker, J. Amer. chem. Soc. 71, 1381 [1949].

<sup>128)</sup> W. Wenner, J. org. Chemistry 17, 523 [1952].

<sup>129)</sup> B. C. Goldwhite u. C. A. Saunders, J. chem. Soc. [London] 1957, 2409.

<sup>130)</sup> H. Akashi, J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 56, 536 [1953].