

phin (71) führt [63], ist, wie sicher mit Recht angenommen wird [64], eine Radikalreaktion.

[63] B. Franck, G. Blaschke u. G. Schlingloff, *Tetrahedron Letters* 1962, 439.

[64] B. Franck u. G. Schlingloff, *Liebigs Ann. Chem.* 659, 123 (1962).

Die Dehydrierung des am Stickstoff nicht quaternierten Laudanosolins (72) führt dagegen glatt zum Dibenzotetrahydropyrrocolin-Derivat (73) (dessen Trimethyläther als Cryptaustolin in der Natur vorkommt [65]), ein Vorgang, der – gewiß mit Recht – zu den Chinon-Additionen gerechnet wird [66, 67].

Allen, die uns mit Rat und Tat, Anregung und Kritik geholfen haben, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Schering AG., sei herzlich gedankt.

Eingegangen am 2. Dezember 1963 [A 360]

[65] J. Ewing, G. K. Hughes, E. Ritchie u. W. C. Taylor, *Nature* (London) 169, 618 (1952); *Austral. J. Chem.* 6, 78 (1953).

[66] R. Robinson u. S. Sugawara, *J. chem. Soc. (London)* 1932, 789.

[67] C. Schöpf u. K. Thierfelder, *Liebigs Ann. Chem.* 497, 22 (1932).

Die polare Addition von Halogenwasserstoffen an Olefine [1]

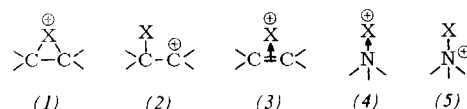
VON PROF. DR. M. J. S. DEWAR UND DR. R. C. FAHEY [2]

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF TEXAS, AUSTIN, TEXAS (USA)

Als Zwischenstufen elektrophiler Additionsreaktionen an Olefinen sind Halonium-Ionen, klassische Carbonium-Ionen, π -Komplexe (oder „nicht-klassische“ Carbonium-Ionen) sowie π -Komplexe mit Rückkoordination vorgeschlagen worden. Es wird gezeigt, daß keine dieser Strukturen allein alle elektrophilen Additionen zu erklären vermag, sondern daß es vom Elektrophil abhängt, welcher Zwischenzustand auftritt. Die polare Addition von Halogenwasserstoffen an Olefine verläuft offenbar über ein klassisches Carbonium-Ion, das jedoch nicht frei vorliegt, sondern in einer Ionenpaarsstruktur gebunden bleibt. Andere Möglichkeiten konnten durch Untersuchungen über die Stereochemie dieser Anlagerung ausgeschlossen werden, über die berichtet wird.

Es ist schon lange bekannt [3], daß elektrophile Additionen über Zwischenzustände verlaufen, welche die Zusammensetzung von Carbonium-Ionen besitzen. Man weiß aber auch, daß diese Zwischenstufen mindestens in einigen Fällen keine einfachen Carbonium-Ionen sind, da die Reaktionen stereospezifisch verlaufen und die Produkte durch ausschließliche trans-Addition an das Olefin entstehen. Roberts und Kimball [4] haben vor einiger Zeit zur Erklärung dieser Beobachtung für die Halogen-Addition das Halonium-Ion (1) statt des Carbonium-Ions (2) als Zwischenstufe vorgeschlagen; das Endprodukt bildet sich durch nucleophilen Angriff auf die Zwischenstufe unter Öffnung des dreigliedrigen

Rings. Bei diesem Schritt, der eine S_N2 -Reaktion ist, greift das Nucleophil in trans-Stellung zur austretenden Gruppe X^+ an.



Diese Formulierung der Zwischenstufe kann insofern kritisiert werden [5], als sie die Orientierung bei der Addition an unsymmetrisch substituierte Olefine, d. h. die Markownikoff-Regel, nicht zu erklären vermag. Einer von uns hat daher vor einigen Jahren die Vermutung geäußert [5], daß die Zwischenstufe ein π -Komplex (3) sein könnte, in dem das besetzte π -Orbital des Olefins durch Wechselwirkung mit dem leeren Valenzorbital in X^+ eine Donator-Acceptor-Bindung bildet. Diese Struktur ist formal mit einem Ammoniumsalz vergleich-

[1] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium von der National Science Foundation unterstützt.

[2] National Science Foundation Predoctoral Fellow; gegenwärtige Anschrift: Department of Chemistry, University of California at San Diego, La Jolla, California (USA).

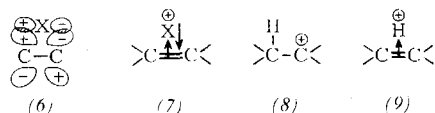
[3] Siehe E. S. Gould: *Struktur und Mechanismus in der organischen Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

[4] I. Roberts u. G. E. Kimball, *J. Amer. chem. Soc.* 59, 947 (1937).

[5] M. J. S. Dewar: *The Electronic Theory of Organic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford 1949.

bar, das durch Addition von X^+ an Ammoniak oder ein Amin entsteht und gleichwertig als Donator-Acceptor-Komplex (4) oder als Ammonium-Ion (5) beschrieben werden kann.

Falls der Acceptor X^+ einsame p-, d- oder π -Elektronen besitzt, können diese eine dative Rückbindung zum Olefin herstellen, indem sie mit dem leeren antibindenden π -Molekülorbital [6] in Wechselwirkung treten (6).



In diesem Fall wird die Gruppe X^+ durch eine Doppelbindung an das Olefin gebunden, die aus zwei gegenseitig gerichteten Donator-Bindungen unter Verwendung von π -Molekülorbitalen besteht (7). Diese Struktur unterscheidet sich von (1) nur durch den Hybridisierungszustand der olefinischen Kohlenstoffatome, da die Bindung zwischen diesen beiden Atomen nur noch teilweise Doppelbindungscharakter hat. Die experimentelle Unterscheidung zwischen beiden Strukturen wird damit zu einer schwierigen Aufgabe.

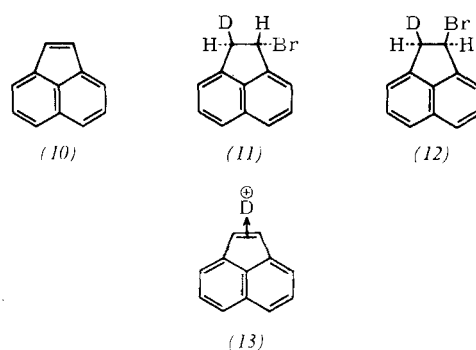
Kürzlich ergab ein physikalischer Befund [7], daß vergleichbare Metallkomplexe, z.B. Zeisesche Salze $[PtCl_3C_2H_4]^-$, π -Komplexe vom Typ (7) mit einer Doppelbindung sind, in denen die H-Atome des olefinischen Molekülteils in einer Ebene liegen und die Kohlenstoffatome durch Mehrfachbindungen verknüpft sind.

Die Frage, ob die Zwischenstufe Struktur (3) oder (7) hat, wäre gegenstandslos, wenn die Gruppe X^+ keine zur Bildung einer dativen Rückbindung fähigen Elektronen besäße. Eine stereospezifisch verlaufende trans-Addition würde dann zeigen, daß die Zwischenstufe ein π -Komplex oder „nichtklassisches Carbonium-Ion“ (3) ist. Die Untersuchung solcher Reaktionen ist daher von erheblichem theoretischem Interesse, nicht zuletzt im Hinblick auf die Auseinandersetzung über die Rolle solcher „nichtklassischen Carbonium-Ionen“ als Zwischenstufen. Man darf erwarten, daß die Anlagerung von X^+ an ein Olefin unmittelbar zur stabileren Zwischenstufe führt; solche Reaktionen sollten daher zeigen, ob „nichtklassische Carbonium-Ionen“ (3) stabiler sind als die mit ihnen isomeren klassischen Carbonium-Ionen (2). Als besonders geeignete Gruppen X^+ bieten sich Carbonium-Ionen oder Protonen an; aus experimentellen Gründen sind Protonen vorzuziehen, und wir haben nun zu prüfen, ob die elektrophile Anlagerung einer Säure, z.B. HBr, an ein Olefin stereospezifisch das trans-Produkt liefert. Ist das der Fall, so darf der Schluß gezogen werden, daß klassische Carbonium-Ionen wie (8) weniger stabil sind als die isomeren π -Komplexe vom Typ (9).

Man hat gemeinhin angenommen [3], daß die Addition von Halogenwasserstoffen an Olefine stereospezifisch zum trans-Produkt führt, doch waren die experimentellen Beweise etwas mager. Jodwasserstoff addiert sich in

trans-Stellung an einige α,β -ungesättigte Säuren [8]; Hammond und Mitarbeiter haben gezeigt [9], daß sich auch Bromwasserstoff fast ausschließlich in trans-Stellung an 1,2-Dimethylcyclohexen addiert, ebenso wie Chlorwasserstoff von 1,2-Dimethylcyclopenten überwiegend (92 %) in trans-Stellung aufgenommen wird. Diese Befunde lassen aber keinen strengen Schluß zu. Denn zum einen besteht Zweifel, ob die Addition von Säuren eine elektrophile Reaktion ist, und zum andern kann die Anlagerung an cyclische Verbindungen konformativen Effekten unterliegen. Wir haben daher die polare Addition von Halogenwasserstoffen an Olefine untersucht, und zwar unter Bedingungen, die diese Komplikationen vermeiden.

Wir begannen mit der Anlagerung von Bromwasserstoff an Acenaphthylen (10) [10]. Um etwas über die Stereochemie dieser Reaktion zu erfahren, mußten wir die Atome isotop markieren, d.h. wir arbeiteten mit Deuteriumbromid.



Die Anlagerung über einen π -Komplex (13) sollte ausschließlich das trans-Addukt (11) liefern. Nach dem „klassischen“ Mechanismus würde die Addition über das Carbonium-Ion (14) verlaufen, das eine Symmetrieebene besitzt [vgl. die Newman-Projektion (15)]. Wäre dieses Ion in der Lösung frei existenzfähig, so müßte es sich mehr oder weniger zufällig mit Bromid-Ionen vereinigen und eine etwa äquimolare Mischung aus (11) und (12) liefern. Unterschiedliche Anteile an (11) und (12) könnten lediglich durch einen sekundären Isotopieeffekt zustande kommen, und dieser dürfte das Verhältnis 1:1 um nicht mehr als 10 bis 20 % verschieben.



Das Produkt wurde kernresonanzspektroskopisch und durch sein Verhalten bei der Eliminierung analysiert. Bei der NMR-Analyse bestimmten wir die Aufspaltung des CHBr-Signals durch Wechselwirkung mit der benachbarten CHD-Gruppe. Diese Spin-Spin-Aufspaltung sollte vom Winkel zwischen den benachbarten C-H-

[6] M. J. S. Dewar, Bull. Soc. chim. France 18, C 71 (1951).

[7] Siehe S. Maricic, C. R. Redpath u. J. A. S. Smith, J. chem. Soc. (London) 1963, 4905.

[8] Siehe W. R. Vaughan, R. L. Craven, R. Q. Little u. A. C. Schoenthaler, J. Amer. chem. Soc. 77, 1994 (1955).

[9] G. S. Hammond u. T. D. Nevitt, J. Amer. chem. Soc. 76, 4121 (1954); G. S. Hammond u. C. H. Collins, ibid. 82, 4323 (1960).

[10] M. J. S. Dewar u. R. C. Fahey, J. Amer. chem. Soc. 85, 2245 (1963).

Bindungen abhängen. Nun beträgt dieser etwa 120° in (11) und 0° in (12). Dem entsprechen nach Karplus [11] Aufspaltungen von etwa 2 bzw. 8 Hz, d.h. der Unterschied ist ziemlich groß. Zur E_N2-Eliminierung von HBr oder DBr behandelten wir das Produkt mit Base (Kalium-tert.-butanolat), so daß sich Acenaphthylen zurückbildete. Da bereits bekannt ist [12], daß Halogenwasserstoff aus Halogen-acenaphthenen nahezu ausschließlich in trans-Stellung eliminiert wird, sollte (11) ein praktisch deuterium-freies Acenaphthylen liefern, (12) dagegen Deutero-acenaphthylen.

Das NMR-Spektrum des Addukts zeigte sofort, daß die Reaktion nicht stereospezifisch verlaufen war: Das Signal des CHBr-Protons bestand aus vier Linien entsprechend der Anwesenheit von cis- und trans-Isomer. Diese Zuordnung wurde bestätigt durch die zeitliche Veränderung des Spektrums: Das schwächere Linienpaar nahm an Intensität auf Kosten des stärkeren zu, d.h. ein Isomer lagerte sich allmählich in das andere um. Die Veränderung des Spektrums war nicht auf eine chemische Reaktion zurückzuführen, denn das Bromid konnte stets unverändert zurückgewonnen werden [(11) und (12) sind physikalisch äquivalent]. Die Aufspaltung der Linienpaare entsprach mit 2,7 und 6,8 Hz recht gut den von Karplus berechneten Werten. So konnte es kaum einen Zweifel über ihre Zuordnung geben. Aber zu unserer großen Überraschung war das dem cis-Isomer (12) entsprechende Linienpaar mit der 6,8-Hz-Aufspaltung das stärkere. Entgegen allen Erwartungen hatte die Anlagerung also vorwiegend das cis-Addukt geliefert. Diese Folgerung wurde durch das Ergebnis der Eliminierung bestätigt: das gebildete Acenaphthylen enthielt nahezu ein Deuterium-Atom pro Molekül.

Das Mengenverhältnis der in verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Isomeren wurde sowohl durch NMR-Analyse als auch nach der Eliminierungsmethode bestimmt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse zusammen mit den Daten für die Addition von Deuteriumchlorid. Die nach beiden Analysenmethoden erhaltenen Resultate stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Komplikationen ergaben sich bei der NMR-Analyse durch die Fernwirkungskopplung mit den Ringprotonen [13], doch konnte diese durch Anwendung von Spin-Entkopplungstechniken beseitigt werden.

Tabelle 1. Addition von DBr und DCl an Acenaphthylen

Reagens	Lösungsm.	Temp. [°C]	cis-Addukt [%]
DBr	Pentan	-78	87
	Pentan	0	89
	CH ₂ Cl ₂	-78	84
	CH ₂ Cl ₂	0	85
	DOAc	25	74
DCl	CH ₂ Cl ₂	0	85
	DOAc	25	85

[*] Im Reaktionsprodukt vor Beginn der Isomerisierung.

[11] M. Karplus, J. chem. Physics 30, 11 (1959); siehe auch F. A. L. Anet, Canad. J. Chem. 39, 789 (1961).

[12] S. J. Cristol, F. R. Stermitz u. P. S. Ramsey, J. Amer. chem. Soc. 78, 4939 (1956).

[13] M. J. S. Dewar u. R. C. Fahey, J. Amer. chem. Soc. 85, 2704 (1963).

Zum Beweis, daß die Reaktion unter unseren Bedingungen polar und nicht radikalisch verläuft, führten wir sie in Gegenwart von Styrol aus; eine HBr-Addition über freie Radikale erzeugt intermediär Bromatome, und diese hätten aus dem Styrol β-Bromäthylbenzol, PhCH₂CH₂Br, bilden müssen. Aber diese Verbindung war auch nicht in Spuren nachzuweisen, wogegen große Mengen des durch polare HBr-Addition gebildeten α-Bromäthylbenzols, PhCHBrCH₃, entstanden.

Wir zeigten auch, daß das trans-Isomer das primäre Reaktionsprodukt ist und nicht etwa aus einer sekundären Isomerisierung hervorgeht. Dazu ließen wir die Reaktionsmischung vor der Aufarbeitung verschieden lange stehen. Bei der DBr-Addition verlief die trans → cis-Isomerisierung außerordentlich langsam, bei der Anlagerung von DCl war sie schneller, aber wir konnten auf den Zeitpunkt Null extrapolieren und erhielten damit das Verhältnis cis-Isomer:trans-Isomer, wie es ursprünglich aus der Reaktion hervorging. Die Zahlen in der letzten Spalte der Tabelle 1 wurden so erhalten.

Schließlich wiesen wir nach, daß das trans-Isomer nicht etwa aus einem nebenherlaufenden Prozeß über freie Radikale hervorgegangen war: Das Verhältnis cis-Addukt:trans-Addukt blieb unverändert, wenn die Reaktion bei starker Belichtung ausgeführt wurde. Unter diesen Bedingungen sollte ein Radikalprozeß selektiv beschleunigt werden.

Damit ergibt sich eindeutig, daß die Anlagerung von Halogenwasserstoffen an Acenaphthylen nicht über einen intermediären π-Komplex vom Typ (9) verläuft. Nun ist aber Acenaphthylen kaum als typisches Olefin anzusprechen, weshalb wir unsere Untersuchungen auf Inden [14] sowie cis- und trans-1-Phenylpropen [15] ausdehnten. Die Stereochemie der Anlagerung von DBr an Inden wurde lediglich NMR-spektroskopisch bestimmt, da wir 1-Bromindan nicht quantitativ in Inden zurückverwandeln konnten. Die Stereochemie der Addukte

Tabelle 2. Anlagerung von DBr an Inden sowie an cis- und trans-1-Phenylpropen.

Olefin	Lösungsm.	Temp. [°C]	cis-Addukt [%]
Inden	Pentan CH ₂ Cl ₂	-78	80
		-78	81
cis-1-Phenylpropen	CH ₂ Cl ₂	0	88
trans-1-Phenylpropen	CH ₂ Cl ₂	0	88

aus Deuteriumbromid und den beiden Phenylpropenen ließ sich nicht NMR-spektroskopisch untersuchen, weil diese Systeme nicht starr sind. Indessen ergab die Eliminierung mit Kalium-tert.-butanolat quantitativ Olefin-Gemische, aus denen das in größerer Menge vorhandene trans-1-Phenylpropen gaschromatographisch abgetrennt werden konnte. Dessen Deuterium-Gehalt wurde bestimmt, und daraus ließ sich das Isomeren-Verhältnis im Addukt ableiten. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

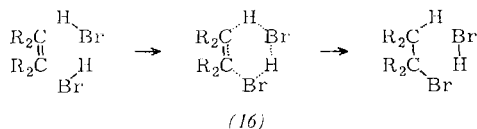
[14] M. J. S. Dewar u. R. C. Fahey, J. Amer. chem. Soc. 85, 2248 (1963).

[15] M. J. S. Dewar u. R. C. Fahey, J. Amer. chem. Soc. 85, 3645 (1963).

In diesen Fällen war es leicht, etwas über die Natur der Anlagerungsreaktion auszusagen, da sich die Produkte einer radikalischen Anlagerung (Peroxyeffekt) von denen einer polaren Addition unterscheiden. Inden gab unter unseren Bedingungen ausschließlich 1-Bromindan, was für eine polare Reaktion spricht. Die 1-Phenylpropene gaben etwas anti-Markownikoff-Produkt (1-Phenyl-2-brompropan), wenn sie mit Bromwasserstoff in Methylchlorid umgesetzt wurden, doch ließ sich diese Nebenreaktion durch Zugabe von Hydrochinon vollkommen unterdrücken.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Anlagerung von Halogenwasserstoffen an Acenaphthylen, Inden sowie an cis- und trans-1-Phenylpropen weder über π -Komplexe noch über freie Carbonium-Ionen verlaufen. Denn andernfalls müßten ausschließlich trans-Produkte bzw. cis- und trans-Isomere etwa im Verhältnis 1:1 entstehen.

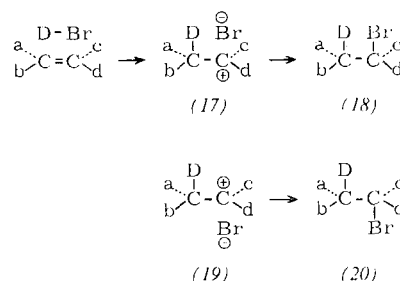
Nun könnte eine cis-Addition ähnlich einer Diels-Alder-Reaktion über einen cyclischen Übergangszustand (16) verlaufen. Dann wäre aber zu erwarten, daß die Reaktion 2. Ordnung in bezug auf die Halogenwasserstoff-Konzentration ist, während man gewöhnlich Reaktionen 3. Ordnung beobachtet [16]. Außerdem ließe sich nicht erklären, wie das trans-Addukt als primäres Reaktionsprodukt und in einer Menge entsteht, die von der Konzentration der Halogenwasserstoffe unabhängig zu sein scheint (die Reaktionsordnung in bezug auf die Halogenwasserstoff-Konzentration wäre für die cis- und trans-Anlagerung sicher verschieden, d.h. sie müßte für die



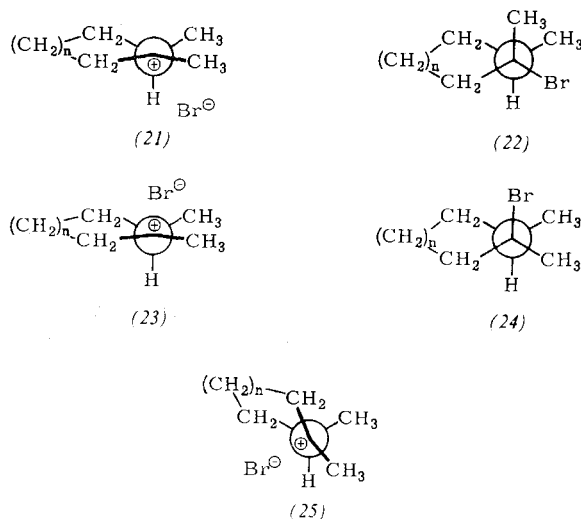
trans-Anlagerung viel größer sein). Als Ausweg bietet sich die Annahme verschiedener Mechanismen für die cis- und trans-Addition an. Dann müßte die trans-Anlagerung über ionische Zwischenstufen gehen (z. B. über π -Komplexe) und eine Lösungsmittel-Abhängigkeit zeigen, die von der für die nicht-ionische cis-Anlagerung verschieden wäre. In Wirklichkeit aber ändert sich der Anteil an cis-Produkt mit der Polarität des Lösungsmittels bemerkenswert wenig (Tabelle 1), so daß auch dieser Mechanismus nicht in Frage kommt.

Als letzte Möglichkeit bleibt ein Mechanismus, bei dem intermediär ein klassisches Carbonium-Ion gebildet wird, das aber nicht frei auftritt. Das ist in der Tat äußerst einleuchtend. Denn in den von uns verwendeten Lösungsmitteln existieren Salze vorwiegend als Ionenpaare und die Halogenwasserstoffe sind undissoziiert. Die Reaktion von nicht dissoziiertem Deuteriumbromid mit einem Olefin sollte dann zunächst ein Ionenpaar liefern, in dem das Bromid-Ion auf derselben Seite des Olefins festgehalten wird wie das Deuterium. Bei der Auflösung dieser Ionenpaarstruktur (17) wird dann ausschließlich cis-Produkt (18) entstehen. Das trans-Produkt (20) wird nur gebildet werden, wenn das Ionenpaar lange genug lebt, um dem Bromid-Ion das Herüberwan-

dern zur gegenüberliegenden Seite des ebenen Carbonium-Ions (19) zu ermöglichen. Zerfällt (17) schnell, so überwiegt die cis-Addition. Da die Lebensdauer des Ionenpaares mit steigender Polarität des Lösungsmittels wächst, muß auch die Wahrscheinlichkeit einer Umlagerung größer werden. In der Tat ergab die Anlagerung von Deuteriumbromid an Acenaphthylen in weniger polaren Lösungsmitteln höhere Ausbeuten an cis-Addukt (Tabelle 1). Für die anderen Reaktionen waren die Daten nicht genau genug, um eine solche Tendenz zu bestätigen. Endlich kann die hohe Reaktionsordnung in bezug auf die Halogenwasserstoff-Konzentration einer Solvation zugeschrieben werden: die Bildung von Ionen aus neutralen Molekeln in einem relativ unpolaren Lösungsmittel ist ein energetisch sehr ungünstiger Prozeß, so daß wahrscheinlich die Solvation des entstehenden Halogenid-Ions durch weitere Molekeln Halogenwasserstoff als treibende Kraft benötigt wird.

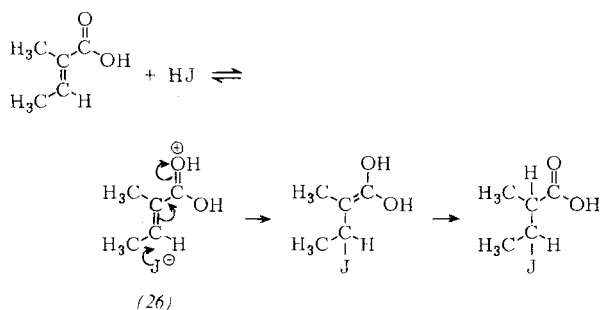


In den von uns untersuchten Beispielen überwog die cis-Addition. Unser Mechanismus vermag aber auch die von *Hammond* und Mitarbeitern [9] beschriebene trans-Anlagerung von Halogenwasserstoffen an 1.2-Dimethylcyclohexen und 1.2-Dimethylcyclopenten befriedigend zu erklären. In diesem Fall entsteht das intermediäre Carbonium-Ion zunächst in einer durch die Newman-Projektion (21) dargestellten Konformation. Der Abbau zum cis-Addukt (22) müßte über eine Zwischenkonformation gehen, in der die Methylgruppen ekliptisch stehen. Dieser konformative Effekt wird der cis-Addition im Wege stehen und die Umlagerung des primären Ionenpaares zum isomeren Ionenpaar (23) ermöglichen, das dann ungehindert zum trans-Addukt (24) gruppiert werden kann. Um eine leichte cis-Addition zu erzielen,



[16] F. R. Mayo u. J. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 69, 1339 (1947).

müßte das ursprüngliche Ion (21) zu (25) isomerisieren, was jedoch durch die konformativen Erfordernisse der übrigen Ringkohlenstoffe behindert wird. Natürlich sind diese Erfordernisse in einem fünfgliedrigen Ring geringer als in einem sechsgliedrigen. So wird verständlich, warum die Anlagerung von Bromwasserstoff an 1.2-Dimethylcyclohexen auch nicht Spuren des cis-Adduktes liefert, während bei der Reaktion zwischen Chlorwasserstoff und 1.2-Dimethylcyclopenten immerhin 8 % cis-Addukt entstehen. Außerdem ist zu erwarten, daß die cis-Addition bei unsubstituierten Cycloolefinen leichter stattfindet, da hier der Abbau des ursprünglichen Ionenpaares zur ekliptischen Stellung von Protonen statt von Methylgruppen führt. *Smirnov-Zamkov* und *Piskovitina* [17] haben mitgeteilt, daß die Anlagerung von Deuteriumbromid an Cyclohexen tatsächlich das cis-Addukt in großer Menge liefert.

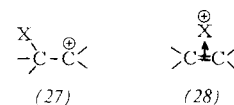


Auch der noch verbleibende Fall einer trans-Addition von Halogenwasserstoffen an Olefine in der Literatur läßt sich leicht erklären. Es handelt sich um die Reaktion von Jodwasserstoffsäure mit α,β -Dimethylacrylsäure. Jodwasserstoff ist eine sehr starke Säure, und die Carboxylgruppe hat merklich basische Eigenschaften. Es erscheint daher als wahrscheinlich, daß die Anlagerung von Jodwasserstoff an α,β -ungesättigte Säuren eine säurekatalysierte (nucleophile) Michael-Addition (26) und nicht eine elektrophile Addition ist. Trifft dies zu, so hat die Reaktion mit dem Mechanismus der elektrophilen Addition überhaupt nichts zu tun, und die Stereochemie des Produktes wird ausschließlich durch die abschließende prototrope Verschiebung bestimmt. Man sieht [14], daß hier sterische Effekte die Bildung des trans-Adduktes begünstigen.

Diese Überlegungen sprechen also dafür, daß die Anlagerung von Halogenwasserstoffen an Olefine normalerweise ein polarer elektrophiler Prozeß ist, bei dem klassische Carbonium-Ionen als Zwischenstufen durchlaufen werden und der überwiegend, wenn auch nicht ausschließlich, zum cis-Addukt führt. Eine unmittelbare Folgerung wäre, daß klassische Carbonium-Ionen wie (8) gewöhnlich stabiler sind als die isomeren Komplexe (9) mit ihren in der Mitte über der π -Bindung angeordneten Protonen. Wir haben damit die Aufgabe, zu erklären, warum einige elektrophile Additionen an Olefine über π -Komplexe führen, während bei anderen Carbonium-Ionen als Zwischenstufen auftreten.

[17] J. V. Smirnov-Zamkov u. G. A. Piskovitina, Ukrain. chem. J. 28, Nr. 4 (1962), und persönliche Mitteilung von Professor Smirnov-Zamkov.

Betrachten wir dazu die mit der Umwandlung des klassischen Carbonium-Ions (27) in den π -Komplex (28) verbundene Isomerisationswärme (ΔH). In (27) ist die

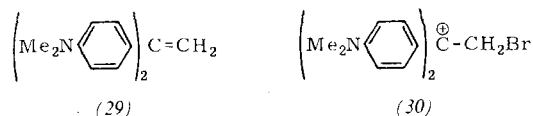


ganze positive Ladung am Kohlenstoff konzentriert; in (28) ist ein Teil davon (δq) nach X verschoben. Wenn E_{C-C} , $E_{C=C}$ und E_{C-X} die Bindungsenergien der C-C-, C=C- bzw. C-X-Bindung sind, E_π diejenige der Donator-Bindung in (28), und ferner I_C und I_X die Ionisierungspotentiale von Kohlenstoff und X, so gilt:

$$\begin{aligned} \Delta H &= E_{C=C} + E_\pi - E_{C-C} - E_{C-X} + \delta q(I_C - I_X) \\ &= C + E_\pi - E_{C-C} - E_{C-X} - \delta p \cdot I_X \end{aligned}$$

Darin ist C eine Konstante, wenn es sich um den Angriff verschiedener Reagentien X auf das gleiche Olefin handelt. Die Gleichung zeigt, daß die π -Komplexstruktur um so begünstigter sein wird, je schwächer die C-X-Bindung und je weniger elektronegativer X ist, denn die Donator-Bindung dürfte verhältnismäßig schwach sein und Variationen ihrer (relativ geringen) Bindungsenergie fallen vergleichsweise wenig ins Gewicht. Außerdem sind zwei weitere Überlegungen anzustellen: Der π -Komplex wird durch Rückkoordination stabilisiert [vgl. (6) und (7)], wenn X π -Elektronen oder einsame p- oder d-Elektronen enthält. Das Carbonium-Ion wird stabilisiert [18] durch Substituenten mit einem (-E)- oder (\pm E)-Effekt [18a]. Auf den π -Komplex werden solche Substituenten einen weit geringeren Einfluß haben, was auf Grund der weitergehenden Ladungsverteilung zu erwarten ist und sich durch MO-Berechnungen zeigen läßt.

Betrachten wir nun die experimentellen Fakten. Additionen, die mit einem Angriff durch J^+ , Br^+ oder RS^+ beginnen, liefern in allen bisher untersuchten Fällen trans-Addukte. Die Zwischenstufen sind hier eindeutig π -Komplexe – oder beim Angriff durch RS^+ eine entsprechende cyclische Struktur (1). Das stimmt mit Hinweisen [19] überein, die sich aus Nachbargruppeneffekten in solvolytischen Reaktionen ergeben, und nach denen klassische Ionen (2) in diesen Fällen weniger stabil sind als (1) oder (3). Die einzige Ausnahme machen Carbonium-Ionen, die durch Substituenten mit starkem (-E)-



[18] Vgl. M. J. S. Dewar, J. Amer. chem. Soc. 74, 3357 (1952).

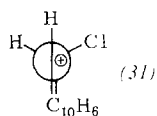
[18a] Anmerkung des Übersetzers: Nach M. J. S. Dewar, J. Amer. chem. Soc. 74, 3350 (1952), sind Substituenten mit (-E)-Effekt solche mit einsamen Elektronenpaaren, z. B. R_2N^- , während Kohlenwasserstoffreste wie Phenyl als Substituenten mit (\pm E)-Effekt bezeichnet werden. Die Vorzeichengebung ist also entgegengesetzt wie in der von Ingold eingeführten und heute allgemein gebräuchlichen Bezeichnungsweise des mesomeren Effektes; vgl. C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Bell and Sons, London 1953, S. 75.

[19] Siehe A. Streitwieser: Solvolytic Displacement Reactions. McGraw-Hill, New York 1962.

Effekt stabilisiert sind; so reagiert z. B. das Olefin (29) mit Bromid-Ionen unter Bildung des Ions (30) [20].

In allen genannten Fällen bringt die Gruppe X in (1) oder (3) einsame p-Elektronen mit und die C–X-Bindung ist schwach (C–Br, C–J) oder X ist nur schwach elektronegativer (RS–). Es überrascht daher nicht, daß hier die π -Komplex-Zwischenstufen bevorzugt sind.

Die Situation ist anders, wenn X Chlor ist. So scheinen einfache Olefine wie 2-Buten [21] Chlor stereospezifisch in trans-Stellung aufzunehmen, während Stilben (PhCH=CHPh) eine Mischung von cis- und trans-Dichloriden [22] und Acenaphthylen (10) hauptsächlich das cis-Addukt liefern [23]. Diese scheinbaren Unregelmäßigkeiten werden verständlich, wenn die zu Gunsten des Carbonium-Ions und des π -Komplexes widerstehenden Kräfte sich etwa die Waage halten, so daß eine einzige (\pm E)-Gruppe (Phenyl oder α -Naphthyl) genügt, um den Ausgleich zu Gunsten des Carbonium-Ions zu verschieben. Diese Folgerung wird durch solvolytische Untersuchungen bekräftigt [19], nach denen Chlor eine sehr schwach wirksame Nachbargruppe ist und sich darin von Brom oder Jod unterscheidet. Die C–Cl-Bindung ist viel stärker als die C–J- oder C–Br-Bindung, und Chlor ist stärker elektronegativer als Jod oder Brom. Bemerkenswert ist, daß Acenaphthylen (10) mit Jodbenzol-dichlorid hauptsächlich zum trans-Dichlor-acenaphthen reagiert [23]. Das kann mit der Annahme eines intermediären Ionenpaares erklärt werden, welches das Kation (31) und das Anion [PhJCl][–] enthält. Sterische Effekte auf Grund der großen Raumerfüllung des letzteren könnten den Abbau des Ionenpaares zum cis-Dichlorid verhindern und somit die Isomerisierung zum trans-Dichlorid fördern.



Diese Betrachtung legt nahe, daß (1) die stabilere Form des Ions ist, wenn X Fluor ist. Es gibt zwar keine Daten über die Stereochemie der Anlagerung von Fluor an Ole-

fine, aber man hat auch niemals bemerkt, daß Fluor einen Nachbargruppeneffekt ausübt.

Die Lage beim Wasserstoff ist jetzt leicht zu verstehen. Die C–H-Bindung ist extrem fest, und Wasserstoff besitzt keine einsamen p- oder d-Elektronen. Außerdem ist Wasserstoff ziemlich stark elektronegativer. Man ist daher nicht überrascht, daß ein π -Komplex mit einem Proton in der Spitze im allgemeinen weniger stabil ist als das klassische Carbonium-Ion.

Es folgt somit, daß das konventionelle Bild der elektrophilen Addition zu stark vereinfacht ist. Viele derartige Reaktionen verlaufen über π -Komplexe, viele andere hingegen nach einem „klassischen“ Mechanismus über Carbonium-Ionen. Es ist offensichtlich notwendig, zahlreiche Umsetzungen erneut zu untersuchen, um die Grenzen abzustecken, innerhalb deren der eine oder andere Mechanismus vorherrscht.

Ein besonders interessanter Fall, der bisher überhaupt nicht geprüft worden ist, ergibt sich, wenn X in (1) oder (3) eine Alkylgruppe ist. Man weiß aus Solvolysenstudien [19], daß π -Komplexe mit einer Arylgruppe, die π -Elektronen enthält, recht stabil sind. Man weiß auch, daß π -Komplexe in polycyclischen Systemen den Vorrang haben, wenn das Carbonium-Ion durch Ringspannung destabilisiert wird. Es ist aber nichts über die relativen Stabilitäten von π -Komplexen und Carbonium-Ionen in einfachen aliphatischen Systemen bekannt. Daß man keinen Nachbargruppeneffekt findet, besagt nichts, denn es könnte sehr wohl sein, daß klassische Carbonium-Ionen und „nichtklassische“ π -Komplexe durch Energiebarrieren getrennt sind. In diesem Fall könnten ihre relativen Stabilitäten nur durch eine Untersuchung von Additionsreaktionen bestimmt werden, bei denen das Ion durch Anlagerung eines Carbonium-Ions an ein Olefin entsteht. Die Stereochemie solcher Reaktionen ist bisher nicht studiert worden, wenn man von einigen Cyclisierungen absieht, in denen aber konformative Effekte den Ausschlag gegeben haben könnten (vgl. die oben diskutierten Fälle des Dimethylcyclohexens und Dimethylcyclopentens). Die Additionen von Protonen an Olefine lassen keine Extrapolation zu, denn Alkylgruppen sind weniger elektronegativer als Wasserstoff, und die C–C-Bindung ist sehr viel schwächer als die C–H-Bindung. Es besteht also ein dringender Bedarf nach Daten für die Stereochemie der Addition von Carbonium-Ionen an Olefine.

Eingegangen am 2. Dezember 1963 [A 361]

Übersetzt von Dr. H. F. Ebel, Heidelberg

[20] P. Pfeiffer u. R. Wizinger, Liebigs Ann. Chem. 461, 132 (1928).

[21] H. J. Lucas u. C. W. Gould, J. Amer. chem. Soc. 63, 2541 (1941).

[22] S. J. Cristol u. R. S. Bly, J. Amer. chem. Soc. 82, 142 (1960).

[23] S. J. Cristol, F. R. Stermitz u. P. S. Ramsey, J. Amer. chem. Soc. 78, 4939 (1956).