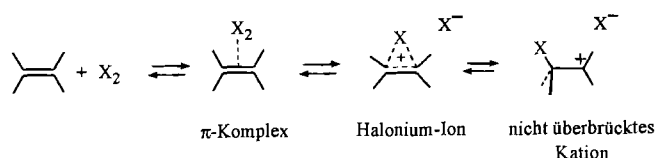


## Neues über die elektrophile Addition von Halogenen an Olefine

Rainer Herges\*

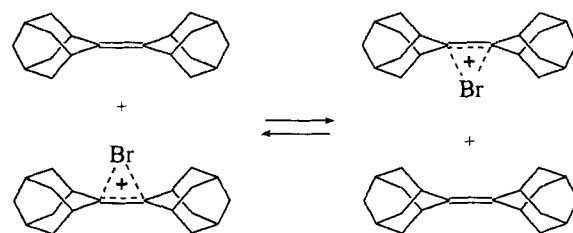
Glaubt man den Lehrbüchern, so ist die elektrophile Addition von Halogenen an Olefine eine mechanistisch abgesicherte und theoretisch gut verstandene Reaktion<sup>[1]</sup>. Um so mehr verwundert es, daß auch auf diesem Gebiet noch Pionierarbeit zu leisten ist, wie einige kürzlich erschienene synthetische, spektroskopische und theoretische Arbeiten zeigen.

Bereits 1937 wurde von Roberts und Kimball<sup>[2]</sup> vorgeschlagen, die *anti*-Selektivität bei der Bromierung von Olefinen durch ein überbrücktes Bromonium-Ion als Intermediat zu erklären. 30 Jahre später konnten solche Zwischenstufen unter „stable ion conditions“ NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>[3]</sup>. Die Halonium-Ionen von Chlor<sup>[4]</sup>, Brom<sup>[5]</sup> und Iod<sup>[6]</sup> an Adamantylidenadamantan sind sogar als stabile Salze isolierbar, da der nachfolgende nucleophile Angriff des Gegenions durch die sterische Abschirmung des Substrats verhindert wird. Allgemein akzeptiert ist die Vorstellung, daß der Bildung solcher Halonium-Ionen  $\pi$ -Komplexe vorgelagert sind<sup>[7–9]</sup> und beispielsweise Phenylsubstituenten am Olefin stark verzerrte oder nicht überbrückte Kationen stabilisieren können (Schema 1).



Schema 1.

Bei Adamantylidenadamantan und einigen anderen sterisch abgeschirmten Olefinen liegen das freie Olefin und Brom, der  $\pi$ -Komplex und das Bromonium-Ion nebeneinander im Gleichgewicht vor<sup>[6, 10, 11]</sup>. Die Größe der Gleichgewichtskonstante für die Bildung des  $\pi$ -Komplexes aus dem jeweiligen Olefin und Brom ist sehr stark substituentenabhängig. Darüber hinaus konnte NMR-spektroskopisch gezeigt werden, daß im Adamantylidenadamantan-System eine sehr schnelle degenerierte Übertragung von  $\text{Br}^+$  aus dem organischen Bromonium-Ion auf das freie Olefin stattfindet<sup>[6, 12]</sup> (Schema 2). Nach ab-initio-Rechnungen verläuft die Reaktion über einen Spiro-Übergangszustand.



Schema 2.

Während von Bromonium- und Iodonium-Salzen die Strukturen im Kristall bestimmt wurden<sup>[13, 6]</sup>, gab es bezüglich der  $\pi$ -Komplexe wenig experimentelle Daten. Nach Rechnungen von Cossi et al.<sup>[14]</sup> und früheren theoretischen Arbeiten<sup>[15]</sup> ist der  $\pi$ -Komplex von Ethen mit Brom etwa  $3\text{--}4\text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als die Edukte. Die Kernverbindungsachse des Halogenmoleküls steht senkrecht auf der Molekülebene von Ethen in der Mitte der Doppelbindung. Bei der Reaktion der beiden Edukte zum Komplex werden keine Ladungen übertragen<sup>[16]</sup>, d. h. die häufig verwendete Bezeichnung Chargetransfer-Komplex ist nicht ganz korrekt; es handelt sich eher um einen van-der-Waals-Komplex. Energetisch wesentlich höher als der  $\pi$ -Komplex liegt das Bromonium-Ion. Im Vakuum (mit Bromid als Gegenion) beträgt der Unterschied der freien Energie  $40\text{ kcal mol}^{-1}$ . Unter diesen Bedingungen ist das Bromonium-Ion thermisch kaum erreichbar. Polare Solventien wie Methanol verringern die freie Reaktionsenergie auf etwa  $+10\text{ kcal mol}^{-1}$ , da das sehr polare Bromonium-Ion wesentlich besser solvatisiert wird als der unpolare Komplex.

Unter unpolaren Bedingungen und bei sehr tiefen Temperaturen sollte man den  $\pi$ -Komplex als langlebige Spezies beobachten können. In einer Stickstoffmatrix bei 20 K ist der IR-spektroskopische Nachweis des  $\pi$ -Komplexes von Chlor und Ethen bereits in den siebziger Jahren gelungen<sup>[17, 18]</sup>. Eine ganz andere, neue Methode zur Strukturuntersuchung solcher labilen Molekülkomplexe in der Gasphase stellen Legon et al. in kürzlich erschienen Serie von Veröffentlichungen vor: Die beiden Komponenten (Halogen und Lewis-Base) werden getrennt über eine schnellmischende Düse in den evakuierten Fabry-Pérot-Resonator eines Fourier-Transformations-Mikrowellenspektrometers expandiert<sup>[19]</sup>. Dabei mischen sich die Gase, und die gebildeten Molekülkomplexe kühlen durch die kollisionsfreie überschallschnelle Expansion sehr schnell auf sehr niedrige innere Energien ab. Eine Weiterreaktion zu den unter normalen Bedingungen beobachteten Produkten wird dadurch verhin-

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Herges

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-9132

dert. Sogar Komplexe wie  $\text{H}_3\text{P} \cdots \text{Cl}_2$  können so untersucht werden, ohne daß es zu den üblicherweise explosionsartigen Reaktionen kommt.

Die Rotationsspektren der Komplexe geben nicht nur Aufschluß über ihre Struktur. Aus der zentrifugalen Deformationskonstante (centrifugal distortion constant) läßt sich die Bindungsstärke (quadratic force constant) berechnen und aus Kern-Quadrupol-Konstanten der Halogene kann man auf die Ladungsverteilung schließen. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der bisher untersuchten Halogen/Lewis-Base-Komplexe<sup>[20]</sup>.

Tabelle 1. Bindungslängen  $r(\text{B} \cdots \text{X})$  und Kraftkonstanten  $k_a$  der  $\text{B} \cdots \text{X}$ -Bindung von Halogen/Lewis-Base-Komplexen  $\text{B} \cdots \text{XY}$ , die anhand ihrer Rotationsspektren charakterisiert wurden.

$\text{B} \cdots \text{XY}$	Punktgruppe	$r(\text{B} \cdots \text{X})$ [Å]	$k_a$ [ $\text{N m}^{-1}$ ]	Lit.
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \cdots \text{Cl}_2$	$\text{C}_{2v}$	3.128	7.1	[21]
$\begin{array}{c} \text{HC} \\   \\ \text{HC} \end{array} \cdots \text{Cl}_2$	$\text{C}_{2v}$	3.165	6.8	[22]
$\text{OC} \cdots \text{Cl}_2$	$\text{C}_{\infty h}$	3.134	3.7	[23]
$\text{H}_3\text{N} \cdots \text{Cl}_2$	$\text{C}_{3v}$	2.724	12.7	[24]
$\text{H}_3\text{P} \cdots \text{Cl}_2$	$\text{C}_{3v}$	3.240	5.5	[25]
$\text{HCN} \cdots \text{Cl}_2$	$\text{C}_{\infty h}$	2.915	6.6	[26]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \cdots \text{BrCl}$	$\text{C}_{2v}$	2.979	10.5	[27]
$\begin{array}{c} \text{HC} \\   \\ \text{HC} \end{array} \cdots \text{BrCl}$	$\text{C}_{2v}$	3.059	9.4	[28]
$\text{OC} \cdots \text{BrCl}$	$\text{C}_{\infty h}$	4.272– 4.332 [a]	6.18– 6.34 [a]	[29]

[a] Abhängig von Isotopenzusammensetzung

Aus mechanistischer Sicht am interessantesten sind die Komplexe von Ethen und Ethin. Die Kernverbindungsachse des Halogenmoleküls steht jeweils senkrecht in der Mitte der C-C-Mehrfachbindung (Abb. 1). Sowohl die Strukturparameter des Halogen- als auch die des Ethen- bzw. Acetylenmoleküls werden durch die Komplexbildung kaum verändert. Auch die Kraftkonstanten  $k_a$  (Tabelle 1) sprechen für eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen der  $\pi$ -Bindung der ungesättigten Verbindung und dem Halogenmolekül<sup>[30]</sup>. Die Kern-Quadrupol-

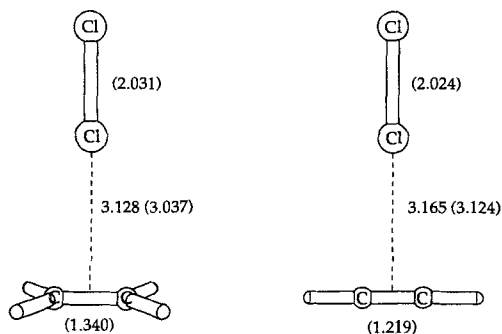
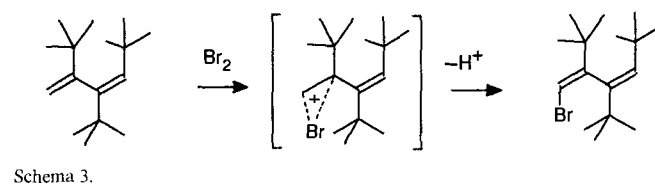


Abb. 1. Strukturen der  $\pi$ -Komplexe von Chlor mit Ethen [21] (links) und von Chlor mit Ethin [22] (rechts). Bindungslängen in Å (ab-initio-Werte [31] in Klammern).

Konstanten der beiden Chloratome unterscheiden sich kaum voneinander und entsprechen fast denen des freien Chlormoleküls. Folglich entspricht auch die Ladungsverteilung ungefähr der in den getrennten Komponenten, und es findet keine nennenswerte Polarisierung innerhalb des gebundenen Halogenmoleküls statt. Damit wurden nun alle bereits durch theoretische Berechnungen und Matrixisolation vorhergesagten Eigenschaften auch experimentell bestätigt.

Ein interessantes, sterisch gehindertes System, das die Weiterreaktion des  $\pi$ -Komplexes bzw. Bromonium-Ions zu den üblichen Produkten bei Raumtemperatur in Lösung verhindert, wurde kürzlich von Hopf et al. vorgestellt<sup>[32]</sup>. Im 1,2,3-tri-tert-butylsubstituierten Butadien stabilisiert sich die kationische Zwischenstufe durch Abspaltung eines  $\alpha$ -ständigen Protons. Der Verlauf der Reaktion entspricht damit der ebenfalls über  $\pi$ -Komplexe und Kationen verlaufenden elektrophilen Arensubstitution (Schema 3).



Schema 3.

Bei der Bromierung von 2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen stabilisiert sich das intermediäre Bromonium-Ion durch Abspaltung eines  $\beta$ -ständigen Protons. Die nachfolgende HBr-Abspaltung führt zum 2,3-Di-tert-butyl-1,3-butadien<sup>[33]</sup>.

Diese Beispiele zeigen, daß die genauere Untersuchung auch altbekannter Reaktionen sich lohnt. Moderne theoretische, analytische und synthetische Methoden erschließen nicht nur neue Anwendungsbereiche, sondern können auch zum Verständnis der Grundlagen der mechanistischen Chemie beitragen.

**Stichworte:** Alken-Halogen-Komplexe · Alkin-Halogen-Komplexe · Elektrophile Addition · Reaktionsmechanismen

- [1] Für eine sehr detaillierte Übersicht über den Mechanismus der Bromierung von Olefinen siehe: M.-F. Ruasse, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1993**, 28, 207.
- [2] I. Roberts, G. E. Kimball, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 947.
- [3] a) G. A. Olah, J. M. Bollinger, J. Brinich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2587; b) G. A. Olah, P. Schilling, P. W. Westermann, H. C. Lin, *ibid.* **1974**, 96, 3581.
- [4] J. H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4579.
- [5] J. Strating, J. H. Wieringa, H. Wynberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* **1969**, 907.
- [6] R. S. Brown, R. W. Nagorski, A. J. Bennet, R. E. D. McClung, G. H. M. Aarts, M. Klobukowski, R. McDonald, B. D. Santasiero, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2448.
- [7] Für den ersten eindeutigen spektroskopischen Nachweis solcher  $\pi$ -Komplexe als Zwischenstufen bei der elektrophilen Addition von Chlor und Brom an Olefine siehe: a) J. E. Dubois, F. Garnier, *Spectrochim. Acta Part A* **1967**, 23, 2288; b) R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk, A. J. Bennet, G. Bellucci, R. Bianchini, R. Ambrosetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6310; c) G. Bellucci, R. Bianchini, R. J. Ambrosetti, *ibid.* **1985**, 107, 2464; d) S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4116.
- [8] Aus der sehr starken Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lösungsmittelpolarität folgern Dubois und Garnier, daß der nucleophile Angriff des Gegenions oder des Solvens auf der Stufe des Bromonium-Ions und nicht bereits aus dem  $\pi$ -Komplex erfolgt. Auch der ungewöhnlich hohe sekundäre Lösungsmittel-Isotopeneffekt bei der Bromierung von Olefinen spricht dafür, daß der Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts sehr

- stark polarisiert ist und wahrscheinlich der Bildung des Bromonium-Ions aus dem  $\pi$ -Komplex entspricht: a) J. E. Dubois, F. Garnier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 241; b) F. Garnier, R. H. Donnay, J. E. Dubois, *ibid.* **1971**, 829.
- [9] Es gibt allerdings auch einige (in der Regel arensubstituierte) Olefine, bei denen die Chlorierung vermutlich nicht über ein Kation verläuft, da die *cis*-Produkte stereospezifisch entstehen. Über den Mechanismus dieser „direkten“ Addition, der vermutlich durch „*cis*-Kollaps“ aus dem  $\pi$ -Komplex entsteht, ist wenig bekannt: a) S. J. Cristol, F. R. Stermitz, P. S. Ramay, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 78, 4939; b) P. B. D. de la Mare, N. V. Klassen, R. Koenigsberger, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5285; c) P. B. D. de la Mare, R. Koenigsberger, *ibid.* **1964**, 5327; d) R. C. Fahey, C. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5172; e) M. D. Johnson, E. N. Trachtenberg, *J. Chem. Soc.* **1968**, 1018.
- [10] G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, V. R. Gadgil, A. P. Marchand, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3575.
- [11] G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, F. Marioni, R. Abrosetti, R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2640.
- [12] Durch Solvolyse erzeugte Bromonium-Ionen von Cyclohexen und Cyclopenten können ebenfalls  $\text{Br}^+$  auf Olefine übertragen: R. S. Brown, R. Geyde, H. Slebocka-Tilk, J. M. Buschek, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4515.
- [13] H. Slebocka-Tilk, R. G. Ball, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4504.
- [14] M. Cossi, M. Persico, J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5373.
- [15] a) E. Kochanski, *Quantum Theory Chem. React. 1980–1982* **1981**, 2, 177–91; b) J. Prissette, G. Seger, E. Kochanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6942; c) R. A. Poirier, P. G. Mezey, K. Yates, I. G. Csizmadia, *J. Mol. Struct.* **1981**, 85, 153; d) A. C. Hopkinson, M. H. Lien, K. Yates, I. G. Csizmadia, *Theor. Chim. Acta* **1977**, 44, 385; e) S. Yamabe, T. Minato, S. Inagaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 532.
- [16] Nach Rechnungen von E. Kochanski werden weniger als 0.04 Elektronen übertragen. Der größte Teil der Stabilisierung gegenüber den Produkten von etwa  $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  ist auf die Dispersionsenergie zurückzuführen; siehe Lit. [15a].
- [17] L. Ferdin, B. Nelander, *J. Mol. Struct.* **1973**, 16, 205.
- [18] Der UV-spektroskopische Nachweis als kurzlebige Zwischenstufe in Lösung gelang auch bei Raumtemperatur: Lit. [7]; siehe auch a) R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk, A. J. Bennet, G. Bellucci, R. Bianchini, R. Ambrosetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6310; b) S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4116.
- [19] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 1915.
- [20] Einige Halogenwasserstoff-Lewis-Base-Komplexe wurden mit der gleichen Methode untersucht: a) A. C. Legon, D. G. Lister, H. E. Warner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8177; b) A. C. Legon, C. A. Rego, A. L. Wallwork, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 3050.
- [21] H. I. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1321.
- [22] H. I. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, J. C. Thorn, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 223, 162.
- [23] a) W. Jäger, Y. Xu, M. C. L. Gerry, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3685; b) S. Blanco, A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, im Druck.
- [24] A. C. Legon, D. G. Lister, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 757.
- [25] A. C. Legon, H. E. Warner, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 3827.
- [26] A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 4157.
- [27] H. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, J. C. Thorn, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1512.
- [28] H. I. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1229.
- [29] S. Blanco, A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 1365.
- [30] Zum Vergleich: Die Kraftkonstante  $k_s$  einer C-C-Bindung beträgt etwa  $450 \text{ N m}^{-1}$ .
- [31] R. Herges, unveröffentlicht, MP2/6-31G\*-Niveau.
- [32] H. Hopf, R. Hänel, P. G. Jones, P. Bubenitschek, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1369.
- [33] G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, D. Lenoir, *12th Conference on Physical Organic Chemistry (IUPAC)* Aug. 29, Padova, Italien, **1994**.

## Einkernige Tris(aren)metall-Komplexe

Ulrich Zenneck\*

Fast vierzig Jahre ist es her, daß Fischer und Hafner mit Bis( $\eta^6$ -benzol)chrom den ersten  $\pi$ -Arenkomplex gezielt herstellen und als solchen charakterisieren konnten<sup>[1]</sup>. Kann es da heute noch etwas bemerkenswert Neues in diesem Bereich der Chemie geben? Seit dieser wegweisenden Arbeit hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Bindungsweise und die Zahl der Arenliganden pro Metallatom zu variieren. Ersteres gelang nach einiger Zeit, doch erst vor kurzem konnte ein einkerniger Komplex mit drei Arenliganden synthetisiert werden<sup>[2]</sup>. Das ist bei der großen Forschungsintensität in der Organometallchemie sehr erstaunlich, so daß es sich lohnt, die Dinge etwas näher zu betrachten. Ist der Elektronenbedarf des Zentralmetalls gering, so können koordinierte Arene die cyclische Delokalisation ihrer  $\pi$ -Elektronen aufgeben und nur einen Teil dieser Elektronen in die Wechselwirkung mit dem Metall einbringen. Unter Verlust der Planarität koordinieren Arene beispielsweise als  $\eta^4$ -Liganden, wenn dadurch ein Überschreiten der 18-Valenzelektronen-Konfiguration für einen Übergangsmetallkomplex vermieden wird. Das geht bei kondensierten Arenen relativ leicht, doch sind auch stabile Komplexe mit monocyclischen Arenliganden

bekannt und strukturell charakterisiert, bei denen eine analoge  $\eta^4$ -Koordination vorliegt<sup>[3]</sup>. Die Ursache für die bevorzugte  $\eta^4$ -Koordination polycyclischer Liganden liegt in den unterschiedlichen Resonanzenergien der  $\pi$ -Elektronen für die  $\eta^4$ -koordinierten Arene, die für Benzol und seine Derivate besonders ungünstig sind<sup>[4]</sup>. Bei Naphthalinderivaten wird im Falle der  $\eta^4$ -Koordination die gebundene  $4\pi$ -Untereinheit elektronisch fast vollständig von der freien  $6\pi$ -Untereinheit getrennt, was sich in den spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften widerspiegelt. Man kann solche Verbindungen daher als benzo-anellierte 1,3-Cyclohexadien-Komplexe auffassen, die NMR- und UV-Spektren von 1,3-Cyclohexadien-Komplexen und die der entsprechenden Untereinheiten sind denen der  $\eta^4$ -Naphthalin-Komplexe sehr ähnlich. Auch die Diederwinkel zwischen den gebundenen und den nicht gebundenen Ligandenteilen liegen für beide Substanzklassen im gleichen Bereich<sup>[5]</sup>.

Innerhalb einer Übergangsmetalltriade nimmt die Stabilität von  $\eta^4$ -Arenkomplexen im allgemeinen mit der Ordnungszahl des Zentralmetalls zu. Das kann man beispielsweise an den Zersetzungspunkten der ( $\eta^4$ -Benzol)( $\eta^6$ -benzol)metall(0)-Komplexe (Metall = Fe, Ru, Os) ablesen. Der Eisenkomplex zerfällt bei ca.  $-50^\circ\text{C}$ , der Rutheniumkomplex bei  $0^\circ\text{C}$ , das dynamische Verhalten des Osmiumkomplexes kann bis etwa  $100^\circ\text{C}$  NMR-spektroskopisch untersucht werden<sup>[6]</sup>. Außerdem weichen 3d-Me-

[\*] Prof. Dr. U. Zenneck  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/857-367