

Das quadratische Antiprisma erweist sich immer mehr als das Bauprinzip für Komplexe mit der Koordinationszahl 8, wie die abgebildete Struktur des Dianions der tiefrotbraunen Verbindung  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2 \text{Re}(\text{CH}_3)_8]^-$  zeigt. Mehr über diese Verbindung sowie über  $[\text{W}(\text{CH}_3)_7]^-$ -Salze berichten K. Seppelt et al. auf S. 1410 ff.

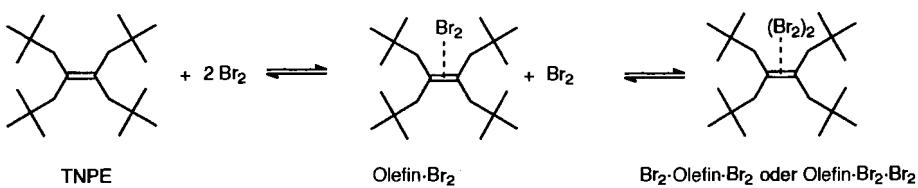
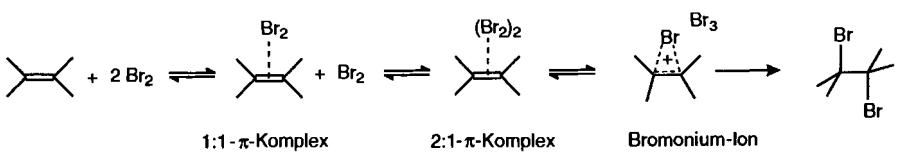
Spektroskopischer Nachweis und theoretische Untersuchungen eines 2:1-Brom-Olefin- $\pi$ -Komplexes\*\*

Roberto Bianchini,\* Cinzia Chiappe, Dieter Lenoir,\* Peter Lemmen, Rainer Herges\* und Jörg Grunenberg

*In memoriam Giuseppe Bellucci*

Brom-Olefin-1:1- $\pi$ -Komplexe sind die ersten (gewöhnlich kurzlebigen) Intermediate der elektrophilen Bromierung.<sup>[1]</sup> Die thermodynamischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Komplexe wurden in zahlreichen Fällen untersucht, bei denen die schnellen Folgereaktionen, die Bildung eines Bromonium-Ions und der Rückseitenangriff von  $\text{Br}^-$ , gehemmt sind wie in sterisch gehinderten<sup>[2]</sup> oder käfigförmigen<sup>[3]</sup> und gespannten<sup>[4]</sup> Olefinen. Bei den Reaktionen von Brom mit Cyclohexen<sup>[5]</sup> und mit (*E*)-2,2,3,4,5,5-Hexamethylhex-3-en<sup>[6]</sup> in 1,2-Dichlorethan (DCE) wurde allerdings anhand thermodynamischer Daten ein zweiter Brom-Olefin- $\pi$ -Komplex mit der Stöchiometrie 2:1 als Intermediat vermutet. Vieles deutet darauf hin, daß der 2:1-Komplex als weitere Zwischenstufe zwischen 1:1-Addukt und Bromonium-Ion in der elektrophilen Bromierung auftritt<sup>[7]</sup> (Schema 1). Vor kurzem haben G. Maier und S. Senger Hinweise darauf gefunden, daß ein solcher 2:1-Komplex auch während der Cokondensation von Ethen mit Brom im Überschuß in einer Argon-Matrix bei 10–20 K gebildet wird.<sup>[8]</sup>

Wir berichten hier über den erstmaligen, direkten UV-spektroskopischen Nachweis eines 2:1-Brom-Olefin-Komplexes. Durch theoretische Untersuchungen wurde die Struktur der bis dahin schwer faßbaren Verbindung aufgeklärt. Insbesondere stark gehinderte Olefine wie Tetraenoptylenen (TNPE) sind für diese Studien geeignet, da sie eine Annäherung von Brom und somit die Bildung des Bromonium-Ions verhindern. TNPE wurde erstmals von Olah et al. synthetisiert, und es wurde berichtet, daß es in der Tat nicht mit Brom reagiert.<sup>[9]</sup> Zu Beginn unserer Studien nahmen wir die UV-Spektren einer Reihe von Lösungen mit geringer Brom-Konzentration ( $2\text{--}5 \times 10^{-3}$  M) und TNPE in variablen Überschüssen (0.4–0.05 M) zwischen



Schema 1.

260–400 nm und bei Temperaturen von 10–35 °C auf. Es trat eine neue Bande bei 270 nm (Bandenmitte) auf, deren Intensität nahezu linear mit der Olefin-Konzentration korreliert. Aus den spektrophotometrischen Daten wurden die thermodynamischen und spektroskopischen Parameter des 1:1-Komplexes (Tabelle 1) berechnet. In einer zweiten Messung wurden die Spektren einer Lösung von  $1.5 \times 10^{-2}$  M TNPE und 2.35–0.4 M  $\text{Br}_2$  in DCE gemessen. Bei derartig hohen Brom-Konzentrationen treten zwischen 340–260 nm Abweichungen vom Beer-Gesetz auf, die zumindest teilweise auf die Dimerisierung des Halogens zurückgeführt werden können.<sup>[10]</sup> Um Einflüsse dieses Prozesses auszuschließen, nahmen wir das Differenzspektrum aus der Absorption der TNPE- $\text{Br}_2$ -Mischung und der der reinen  $\text{Br}_2$ -Lösung bei jeweils der gleichen  $\text{Br}_2$ -Konzentration auf.<sup>[11]</sup> Die Auswertung der zweiten spektrophotometrischen Datenreihe ergab, daß zusätzlich zum 1:1- ein 2:1-Komplex gebildet wurde. Die neu auftretende Absorptionsbande ( $\epsilon_{\text{max}} = 2535 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 310 nm; Abb. 1) überlappt nicht mit der des bekannten, ionischen 2:1-Komplexes, des Bromonium-Tribromid-Ionenpaares ( $\epsilon_{\text{max}} = 48000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 272 nm);<sup>[3a, 12]</sup> dies ist der erste, direkte Beweis für die Existenz eines 2:1- $\pi$ -Komplexes.

Die thermodynamischen Daten in Tabelle 1 verdeutlichen die Schwierigkeiten beim Nachweis des schwach gebundenen 2:1-Komplexes. Während die Charge-Transfer(CT)-Bande des 1:1-Komplexes selbst bei verdünnten Brom- und TNPE-Lösungen nachweisbar ist, sind für die Bildung des 2:1-Komplexes in meßbaren Größenordnungen molare Brom-Konzentrationen

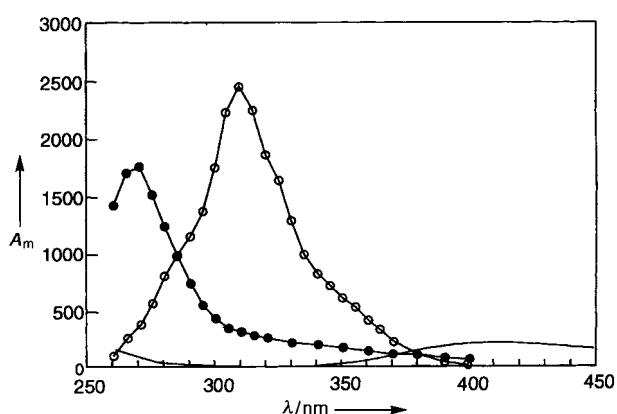


Abb. 1. UV-Spektrum des 1:1-(●) und 2:1-Komplexes (○) von Brom mit Tetraenoptylenen (TNPE) in 1,2-Dichlorethan und das von freiem Brom (—);  $A_m$  = molare Absorption.

[\*] Prof. Dr. R. Bianchini

Università di Catania

Dipartimento Scienze Chimiche

V. Ie A. Doria 6, Catania 95125 (Italien)

E-mail: rbianchini@dipchi.unict.it

Prof. Dr. D. Lenoir

Institut für Ökologische Chemie

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit

Neuherberg, D-85758 Oberschleißheim

E-mail: lenoir@gsf.de

Prof. Dr. R. Herges, J. Grunenberg

Institut für Organische Chemie der Universität

Hagenring 30, D-38106 Braunschweig

E-mail: r.herges@tu-bs.de

Dr. C. Chiappe

Università di Pisa

Dipartimento Chimica Bioorganica

via Bonanno 33, Pisa 56126 (Italien)

Priv.-Doz. Dr. P. Lemmen

Institut für Organische Chemie und Biochemie der

Technischen Universität München

Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

E-mail: plemmen@nucleus.org.chemie.tu-muenchen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Thermodynamische Parameter für den 1:1- und 2:1-Brom-TNPE- $\pi$ -Komplex.

Br <sub>2</sub> -TNPE-Komplex	$\Delta_R H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta_R S$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$K_f$ (25 °C)	$K_f$ (10 °C)	% im Gleichgewicht (10 °C)
1:1	-3.5 (1.1)	-11.1 (3)	1.6 (0.4)	2.2 (0.5)	46
2:1[a]	-5.1 (2.1)	-17.2 (12)	1.0 (0.5)	1.6 (0.7)	0.5

[a] Diese Werte beziehen sich auf das Gleichgewicht TNPE + 2 Br<sub>2</sub>  $\rightarrow$  TNPE·(Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Für TNPE·Br<sub>2</sub> + Br<sub>2</sub>  $\rightarrow$  TNPE·(Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub> sind die Werte wie folgt:  $\Delta_R H = -1.6$  kcal mol<sup>-1</sup> und  $\Delta_R S = -6.1$  cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

nötig. Die thermodynamischen Werte des 1:1-Komplexes sind in Einklang mit den Ergebnissen für ähnliche Verbindungen.<sup>[4-6]</sup> Die Bildungsenthalpie  $\Delta_R H$  des 2:1-Komplexes von -1.6 kcal mol<sup>-1</sup> (Tabelle 1, Fußnote [a]) stimmt nahezu mit der überein, die aus dem kinetischen Ansatz für die schnelle Reaktion von (E)-2,2,3,4,5,5-Hexamethylhex-3-en<sup>[6]</sup> mit Br<sub>2</sub> in DCE abgeleitet wurde ( $\Delta_R H = -1.5$  kcal mol<sup>-1</sup>). Der kleine Beitrag der Entropie  $\Delta_R S$  von -6.1 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> kann auf die hohe konformative Flexibilität des zweiten Brommoleküls zurückgeführt werden (Abb. 2, unten).

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, die bei ähnlichen Brom-Konzentrationen wie in den UV-Experimenten aufgenommen wurden, ergaben keinen meßbaren Unterschied bezüglich der chemischen Verschiebungen – weder für die vinylischen Kohlen-

stoffatome noch für die allylischen Protonen. Die Raman-Spektren von reinem TNPE und von TNPE/Br<sub>2</sub>-Lösungen (in CCl<sub>4</sub>) sind identisch.<sup>[13]</sup> Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion von TNPE mit Brom tatsächlich auf der Stufe des 2:1-Komplexes stehenbleibt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Olah et al. wird kein Bromonium-Ion oder gar ein Olefin-Dibromid gebildet. Der zweite Komplex ist deshalb vom Outer-Mulliken-Typ.<sup>[4]</sup>

Bekanntlich bilden 1:1-Olefin-Brom-Komplexe „T-förmige“ Strukturen.<sup>[14]</sup> Für einen Komplex aus zwei Brom- und einem Olefinmolekül sind dagegen eine Reihe räumlicher Anordnungen möglich. Da die experimentellen Daten keine direkte Strukturinformation für den 2:1-Komplex lieferten, haben wir die Energiehyperfläche des Stammsystems Ethen + 2 Br<sub>2</sub> eingehend untersucht, um die energetisch günstigste Anordnung zu ermitteln. Es wurden zwei theoretische Methoden genutzt, um die Verlässlichkeit der berechneten Ergebnisse sicherzustellen. Sowohl die Dichtefunktional-Theorie (DFT)<sup>[15]</sup> auf dem B3LYP/6-31 + G\*-Niveau<sup>[16, 17]</sup> als auch ab-initio-MP2/6-31 + G\*-Rechnungen<sup>[18]</sup> wurden verwendet, um drei Strukturen des 1:1-, zehn des 2:1-Komplexes und fünf des Bromdimers zu optimieren. Es traten zwei Minima für jedes System auf.<sup>[19]</sup> Die Energien und Geometrien der sechs Strukturen sind in Tabelle 2 und Abbildung 2 aufgeführt.

Der stabilste 1:1-Komplex **1** hat die bekannte T-Struktur.<sup>[13]</sup> Überraschenderweise wurde ein zweites Minimum lokalisiert. Der Komplex **2** ist allerdings sehr schwach ( $\Delta_R H$  ca. 1–2 kcal mol<sup>-1</sup>). Unter den möglichen 2:1-Komplexen bilden **3** und **4** die einzigen Minima auf der Energiehyperfläche. In **4** treten jeweils beide Seiten des  $\pi$ -Systems von Ethen mit Brom in Wechselwirkung (Br<sub>2</sub>·Olefin·Br<sub>2</sub>-Komplex). In **3** ist das zweite Brommolekül an das erste gebunden (Olefin·Br<sub>2</sub>·Br<sub>2</sub>-Komplex). Die Mitte der C=C-Bindung, die beiden Bromatome des ersten Brommoleküls und ein Bromatom des zweiten Brommoleküls liegen fast auf einer Linie, zu der das verbleibende Bromatom näherungsweise einen 90°-Winkel bildet. Die Frequenzanalyse von **3** ergab, daß das zweite Brommolekül beinahe frei um diese Achse rotiert und daß eine sehr kleine Kraftkonstante für die Deformation des 90°-Winkels vorliegt (Abb. 2, Struktur **3**).

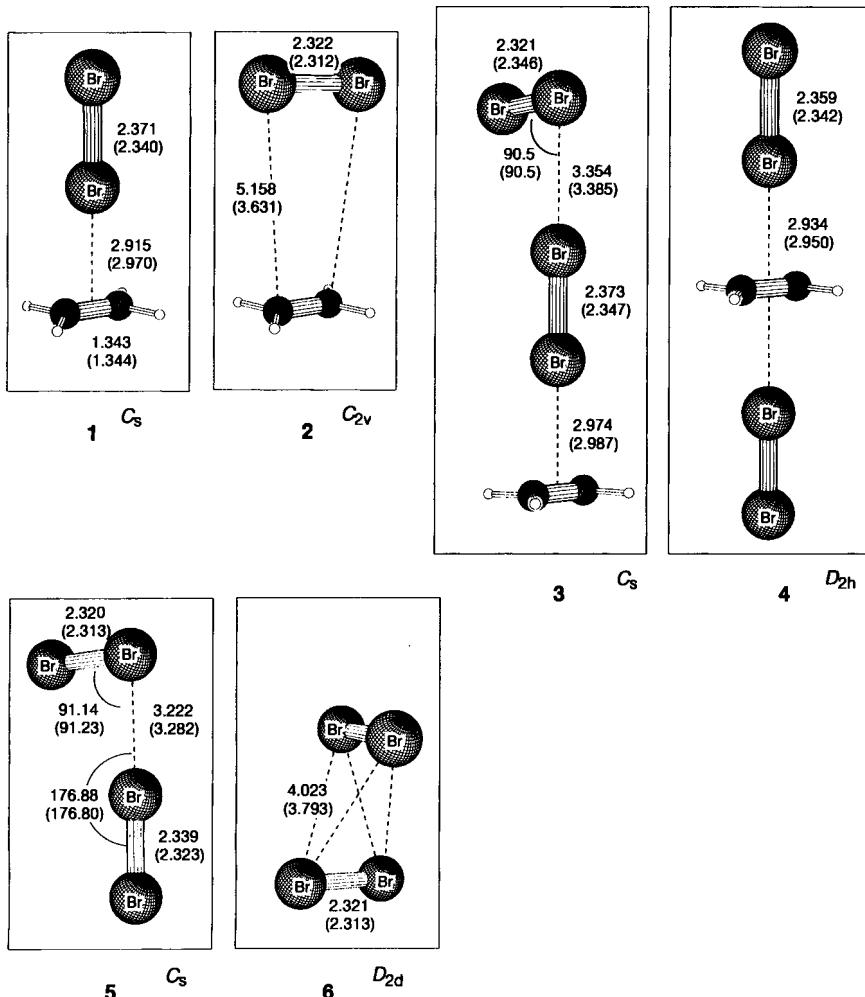


Abb. 2. Strukturen der 1:1- und 2:1-Komplexe **1** und **2** bzw. **3** und **4** von Ethen mit Brom und der Bromdimere **5** und **6**, die durch Dichtefunktional- und ab-initio-Rechnungen (B3LYP/6-31 + G\* bzw. MP2/6-31 + G\*) optimiert wurden; angegeben sind Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

Tabelle 2. Durch Dichtefunktional- und ab-initio-Rechnungen ermittelte relative Energien  $E_{\text{rel}}$  sowie Bildungsenthalpien  $\Delta_{\text{R}}H$  der Komplexe 1–6 [kcal mol<sup>-1</sup>].  $E_{\text{rel}}$  bezieht sich auf die stabilere Struktur des jeweiligen Isomerenpaares.  $\Delta_{\text{R}}H$ -Werte beziehen sich auf die Reaktanten Brom und Ethylen. Die Zahl der imaginären Frequenzen (nimag) wurde durch harmonische Frequenzrechnungen auf DFT-Niveau ermittelt.

Struktur	1:1-Komplexe		2:1-Komplexe		Bromdimere	
	1 $C_{2v}$	2 $C_{2v}$	3 $C_s$	4 $D_{2h}$	5 $C_s$	6 $D_{2d}$
$E_{\text{rel}}$ (B3LYP)[a]	0.0	3.72	0.0	0.36	0.0	1.03
$E_{\text{rel}}$ (MP2)[b]	0.0	3.25	0.0	0.16	0.69	0.0
nimag[a]	0	0	0	0	0	0
$\Delta_{\text{R}}H$ (B3LYP)[c]	-4.85	-1.13	-9.79	-9.42	-4.90	-3.87
$\Delta_{\text{R}}H$ (MP2)[d]	-5.07	-1.82	-11.36	-11.19	-5.29	-5.98

[a] B3LYP/6-31+G\*. [b] MP2/6-31+G\*. [c] B3LYP/6-31+G\*+ZPE. [d] MP2/6-31+G\*+ZPE.

Im Prinzip kommen beide Strukturen 3 und 4 als Kandidaten für einen 2:1-Komplex im Stammsystem in Betracht. Der Energieunterschied zwischen beiden liefert zwar eine Bestätigung für die Struktur 3, ist aber zu klein für eine eindeutige Zuordnung innerhalb der Fehlergrenzen unserer Rechnungen. ( $\Delta_{\text{R}}H = 0.37 \text{ kcal mol}^{-1}$  für B3LYP/6-31+G\*+ZPE oder  $0.17 \text{ kcal mol}^{-1}$  für MP2/6-31+G\*+ZPE, siehe Tabelle 2). Für die Tetra-neopentyl-substituierte Verbindung sind die Ergebnisse eindeutiger. Obwohl TNPE wegen seiner Größe nicht durch ab-initio- oder DFT-Rechnungen untersucht werden kann, lässt sich die Wirkung der sperrigen Substituenten verlässlich ermitteln. Durch die sterische Hinderung wird die Komplexbildungsenthalpie des ersten Brommoleküls mit dem  $\pi$ -System

des Olefins um ungefähr 1 kcal mol<sup>-1</sup> verringert (bezogen auf das nicht-gehinderte Cyclohexen). Solche Wechselwirkungen treten in Komplexen mit der Struktur 1 (Olefin·Br<sub>2</sub>-Komplex) und 4 (Br<sub>2</sub>·Olefin·Br<sub>2</sub>-Komplex) auf. Dagegen beeinflussen die Neopentylsubstituenten die Brom-Brom-Wechselwirkung im Olefin·Br<sub>2</sub>·Br<sub>2</sub>-Komplex (Struktur 3) nur wenig, da das zweite Brommolekül und die Kohlenstoffatome des Olefins mehr als 8 Å voneinander entfernt sind (siehe die PM3<sup>[20]</sup>-berechnete Struktur, Abb. 3).

Gemäß der ab-initio- und DFT-Rechnungen für das

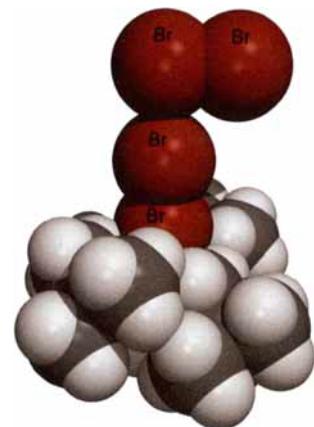


Abb. 3. PM3-berechnete Struktur des Olefin·Br<sub>2</sub>·Br<sub>2</sub>-Komplexes von Tetra-neopentylethen (TNPE) mit zwei Molekülen Brom.

Stammsystem sowie unter der Annahme eines sterischen Effektes der Neopentylsubstituenten von 1 kcal sollte der Olefin·Br<sub>2</sub>·Br<sub>2</sub>-Komplex um ungefähr 1.4 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler sein als der Br<sub>2</sub>·Olefin·Br<sub>2</sub>-Komplex (dieser ist um 0.4 kcal mol<sup>-1</sup> instabiler und zusätzlich durch die doppelte sterische Hinderung benachteiligt). Der theoretisch berechnete Wert für die Bildungsenthalpie von Olefin·Br<sub>2</sub>·Br<sub>2</sub> einschließlich des sterischen Effektes ist mit 9–11 kcal mol<sup>-1</sup> allerdings um ungefähr 5 kcal mol<sup>-1</sup> größer als der experimentell ermittelte

( $5.1 \pm 2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Tabelle 1), während  $\Delta_{\text{R}}H$  von Olefin·Br<sub>2</sub> (nach sterischer Korrektur) fast mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Eine Abweichung von 5 kcal mol<sup>-1</sup> ist jenseits der Fehlergrenzen der theoretischen Rechnungen. Die Diskrepanz zwischen theoretisch und experimentell ermittelten Ergebnissen ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß Brom bei derartig hohen Br<sub>2</sub>-Konzentrationen im Experiment (0.4–2.35 M) zu einem beträchtlichen Teil dimerisiert.<sup>[10]</sup> Gemäß unserer Rechnungen sind 5 und 6 Minima, die als Strukturen für Bromdimere in Frage kommen (Tabelle 2, Abb. 2). Die Ergebnisse von DFT- und ab-initio-Rechnungen stimmen nicht darin überein, welche von beiden Strukturen stabiler ist. 5 wird durch Orbitalwechselwirkungen bevorzugt, 6 durch die Dispersionsenergie. Da das Bromdimer polar ist, kann 6 jedoch ausgeschlossen werden. Die Enthalpie der Dimerisierung gemäß der Gleichung:  $2 \text{ Br}_2 \rightarrow \text{Br}_2 \cdot \text{Br}_2$  beträgt nach unseren Rechnungen 4.9 kcal mol<sup>-1</sup> (B3LYP/6-31+G\*+ZPE) und 5.3 kcal mol<sup>-1</sup> (MP2/6-31+G\*+ZPE). Für die Reaktion Olefin + Br<sub>2</sub>·Br<sub>2</sub> → Olefin·Br<sub>2</sub>·Br<sub>2</sub>, sind die theoretisch ( $\Delta_{\text{R}}H = 3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  B3LYP/6-31+G\*+ZPE und 5.3 kcal mol<sup>-1</sup> MP2/6-31+G\*+ZPE) und experimentell erhaltenen Ergebnisse ( $\Delta_{\text{R}}H = 5.1 \pm 2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) in exzellenter Übereinstimmung.

Ein weiterer Hinweis auf die Bevorzugung von Olefin·Br<sub>2</sub>·Br<sub>2</sub> gegenüber Br<sub>2</sub>·Olefin·Br<sub>2</sub> ist die kleine Bildungsentropie des 2:1-Komplexes. Dies kann auf die hohe konformative Freiheit des zweiten Brommoleküls in Olefin·Br<sub>2</sub>·Br<sub>2</sub> zurückgeführt werden, während in Br<sub>2</sub>·Olefin·Br<sub>2</sub> und Olefin·Br<sub>2</sub>, das Brommolekül direkt und relativ starr an die  $\pi$ -Bindung des Olefins gebunden ist.

Brom bildet mit TNPE in DCE nicht nur einen 1:1-, sondern auch einen 2:1-Komplex, deren thermodynamische Daten durch UV-Spektroskopie ermittelt wurden. Nach theoretischen Rechnungen hat der 2:1-Komplex eine Olefin·Br<sub>2</sub>·Br<sub>2</sub>-Struktur (siehe Abb. 3). Das Auftreten eines solchen 2:1-Komplexes als Zwischenstufe erklärt die in Bezug auf die Br<sub>2</sub>-Konzentration festgestellte Kinetik zweiter Ordnung in elektrophilen Bromierungen.<sup>[15]</sup> Darüber hinaus wird die Ladungstrennung und damit die Bildung des Bromonium-Tribromid-Ionenpaares gemäß Olefin·Br<sub>2</sub>·Br<sub>2</sub> → Olefin·Br<sup>+</sup>·Br<sub>3</sub><sup>-</sup> durch das zweite Brommolekül begünstigt. Bei TNPE wird dieser Prozeß durch die sterische Abschirmung der Neopentylsubstituenten verhindert und so der Nachweis der 2:1-Verbindung im Gleichgewicht ermöglicht. Derartige 2:1-Komplexe sind wahrscheinlich in elektrophilen Bromierungen als Zwischenstufen von allgemeiner Bedeutung.

## Experimentelles

TNPE wurde wie beschrieben<sup>[9]</sup> hergestellt und durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Hexan als Laufmittel gereinigt (Ausbeute 53%). Die Umkristallisation aus Ethanol bei  $-20^\circ\text{C}$  lieferte farblose Kristalle (Schmp. 64–65.5 °C; gemäß Lit. [9] 59 °C).

Spektroskopische Messungen: Alle Messungen wurden mit einem Cary-2200-UV-Vis-Spektrophotometer und einem Haake-D8-Thermostat durchgeführt. Die frisch hergestellten, vortemperierte TNPE- und Br<sub>2</sub>-Lösungen in den jeweiligen Konzentrationen wurden rasch vermischt und ihre Spektren nach weiteren 5 min bei konstanter Temperatur aufgenommen. Im ersten Teil der Versuchsreihe (170 Daten) waren die Konzentrationen nach dem Vermischen für Br<sub>2</sub>  $5 \times 10^{-3}$  M, für TNPE 0.4, 0.31, 0.29, 0.18, 0.1 und 0.05 M. Im zweiten Teil (170 Daten) wurden die Spektren von  $1.5 \times 10^{-2}$  M TNPE und jeweils 2.35, 2.13, 1.64, 1.25, 1.0, 0.74, 0.5 und 0.4 M Br<sub>2</sub> in einer 0.01 cm dicken, temperierte Zelle aufgenommen. Die Messungen wurden alle 5 nm zwischen 260 und 400 nm durchgeführt. Kürzere Wellenlängen als 260 nm konnten wegen der beträchtlichen Absorption von TNPE und Br<sub>2</sub>, das im Über-

schuß eingesetzt wurde, nicht verwendet werden. Im Unterschied zu anderen tetrasubstituierten Ethenen (Lit.[2–4,6]) traten keine Nebenreaktionen auf. Bei den Lösungen traten im ungünstigsten Fall erst nach 30 min Veränderungen auf.

Auswertung: Bei der Anpassung der spektrophotometrischen Daten wurde ein nichtlineares Verfahren der Kleinsten-Fehlerquadrate-Methode[21] verwendet. Mit dem ersten Datensatz (hoher Überschuß an TNPE) wurden Werte für den 1:1-Komplex errechnet. Die Ergebnisse dieser Anpassung (Bildungsenthalpie und -entropie, molare Absorption für alle untersuchten Wellenlängen) wurden für den zweiten Anpassungsprozeß als vorgegebene Werte festgehalten (hoher Überschuß an Brom). In beiden Verfahren betrug die Zahl der Anpassungsparameter ungefähr 30; diese umfaßten die molaren Absorptionen der Komplexe bei jeder untersuchten Wellenlänge und die Bildungsenthalpie sowie -entropien. Die Standardabweichung der Anpassung betrug 0.05 in absoluten Einheiten. Der höchste Korrelationskoeffizient zwischen  $\Delta H$  und  $\Delta S$  ist mit 0.981 akzeptabel, wenn man das kleine Temperaturintervall von 10–35 °C berücksichtigt.

NMR-Experimente: TNPE (0.1 M):  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 15 °C):  $\delta = 0.94$  (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 1.80 und 2.53 (d,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 15 °C):  $\delta = 31.13$  ( $3\text{CH}_3$ ), 34.23 (quart. C), 46.32 ( $\text{CH}_2$ ), 135.40 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Sowohl das  $^1\text{H}$ - als auch das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum blieben nach Zugabe von  $\text{Br}_2$  im Überschuß (bis zu 2.5 M) unverändert.

Eingegangen am 14. November 1996 [Z9767]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Alkene · Brom · Dichtefunktionalrechnungen · Reaktionsmechanismen

- [1] a) G. H. Schmid, *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1989, Supplement A, S. 699; b) M. F. Ruasse, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1993**, 28, 207; c) H. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1512.
- [2] R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk, A. J. Bennett, G. Bellucci, R. Bianchini, R. Ambrosetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6310.
- [3] a) G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, F. Marioni, R. Ambrosetti, R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2640; b) G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, V. R. Gadgil, A. P. Marchand, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3575.
- [4] G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, D. Lenoir, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12001.
- [5] G. Bellucci, R. Bianchini, R. Ambrosetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2464.
- [6] G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, D. Lenoir, A. Attar, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6243.
- [7] Für beide Reaktionen stellte man negative Aktivierungsenergien  $E_{app}$  fest, die auf die exotherme Bildung des 1:1- $\text{Br}_2$ -Olefin-Komplexes als erste reaktive Zwischenstufe zurückzuführen sind. Deren negative Bildungsenthalpie deckte die negative  $E_{app}$ , allerdings nicht ganz ab. Es wurde deshalb das Auftreten eines zweiten 2:1-Komplexes mit einer Bildungsenthalpie und -entropie von ungefähr  $-3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  bzw.  $1.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  vorgeschlagen.
- [8] G. Maier, S. Senger, *Liebigs Ann./Reueil* **1997**, 317.
- [9] G. A. Olah, G. K. S. Prakash *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 580.
- [10] Brom bildet, wie bekannt, ein polares Dimer: a) K. V. Chance, K. H. Bowen, J. S. Winn, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 791; dieses weist eine starke CT-Absorption bei ca. 210 nm in der Gasphase auf; b) G. A. Kokovin, *Zh. Neorgan. Khim.* **1965**, 10, 287; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1965**, 10, 150; oder bei 227 nm in einer Argon-Matrix bei 17 K; c) L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2152; und bei 295 nm in  $\text{CHCl}_3$ ; d) R. G. Aickin, N. S. Bayliss, A. L. G. Rees, *Proc. Roy. Soc. London* **1938**, A169, 234; in Lösung weist der Komplex einen starken solvatochromen Shift auf; e) N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 292; f) *Nature* **1949**, 163, 76.
- [11] C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry*, Freeman, New York, 1980, Teil II, Kap. 7.
- [12] G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, R. Ambrosetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 199.
- [13] B. Brehm, Institut für Physikalische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, unveröffentlicht.
- [14] Für eine Übersicht siehe: R. Herges, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 51.
- [15] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12974.
- [16] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [17] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [18] Gaussian 92, Revision B, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh PA, 1992.
- [19] Es wurden zehn  $C_{2v}$ -, zwei  $C_s$ - und eine  $D_{2h}$ -symmetrische Struktur für die Ethen-Brom-Komplexe und jeweils eine  $D_{2h}^+$ ,  $D_{2d}^+$ ,  $C_s^+$ ,  $C_{2v}^+$  und  $D_{\infty h}$ -symmetrische Struktur für das Bromdimer in Betracht gezogen. Die Strukturen wurden in der jeweiligen Punktgruppe optimiert und durch Frequenzrechnungen

auf DFT-Niveau vollständig charakterisiert. Die stationären Punkte höherer Ordnung wurden durch Verfolgung der jeweiligen Trajektorien mit imaginärer Frequenz über die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) weiter untersucht: a) D. G. Truhlar, A. Kuppermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1840; b) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363; c) *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1825. Struktur 3 wurde mit dieser Methode gefunden. Alle anderen Strukturen ergaben schon bekannte stationäre Punkte niedrigerer Ordnung.

[20] J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209.

[21] R. Ambrosetti, R. Bianchini, S. Fisichella, M. Fichera, M. Zandomeneghi, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 149.

## Palladium-katalysierte sechsfache Alkenylierung von Hexabrombenzol – ein interessanter Fall von Selbstorganisation\*\*

Peter Prinz, Annegret Lansky, Thomas Haumann, Roland Boese, Matthias Noltemeyer, Burkhard Knieriem und Armin de Meijere\*

Professor Fabian Gerson gewidmet

Hexasubstituierte Benzole mit sechs funktionalisierten Seitenketten haben in den letzten zwei Jahrzehnten aus unterschiedlichen Gründen großes Interesse hervorgerufen.<sup>[1, 2]</sup> Ein eleganter Zugang zu solchen Verbindungen ist die von Astruc<sup>[3]</sup> entwickelte und seitdem vielfach angewandte sechs-fache Alkylierung von Hexamethylbenzol, das als  $\text{Fe}^+\text{Cp}$ -Komplex unter basischen Bedingungen aktiviert wird. Hexakis(trimethylsilyl-ethinyl)- und Hexakis(trimethylsilylbutadiinyl)benzol wurden problemlos durch sechs-fache Alkylierung von Hexabrombenzol unter Palladium-Kupfer-Cokatalyse hergestellt.<sup>[4]</sup> Eine Palladium-katalysierte sechs-fache Alkenylierung von Hexabrombenzol mit Styrol oder substituierten Styrolen tritt ebenfalls ein, sie wird allerdings beeinträchtigt durch konkurrierende 5-exo-trig-Cyclisierungen bei der Palladium-katalysierten Alkenylierung der intermediären *o*-Bromstyrol-Untereinheiten am zentralen Benzolring;<sup>[5]</sup> dies führt zu einer Vielzahl an isomeren Benzylidenindan- und Benzylinden-Nebenprodukten, die vom Hexastyrylbenzol kaum zu trennen sind.<sup>[6]</sup> Da sowohl die Mehrfachkupplung von vicinalen Oligohalogenbenzolen<sup>[7]</sup> als auch die sich anschließende Cyclisierung zum fünfgliedrigen Ring<sup>[5]</sup> nur unter den modifizierten Jeffery-Bedingungen<sup>[8]</sup> der Heck-Reaktion<sup>[9]</sup> ablaufen, prüften wir, ob andere Varianten der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung wie die Suzuki-<sup>[10]</sup> oder die Stille-Kupplung<sup>[11]</sup> für die Herstellung von Hexaalkenylbenzolen<sup>[12, 13]</sup> herangezogen werden können. So lieferte die sechs-fache Suzuki-Alkenylierung von Hexabrombenzol **1** mit **2a**

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. P. Prinz, Dr. A. Lansky, Dr. B. Knieriem Institut für Organische Chemie der Universität Tammanstraße 2, D-37077 Göttingen

Telefax: +551/399475

E-mail: ameijer1@uni-goettingen.de

Dr. T. Haumann, Prof. Dr. R. Boese Institut für Anorganische Chemie der Universität Universitätsstraße 3–5, D-45117 Essen

E-mail: boese@structchem.uni-essen.de

Dr. M. Noltemeyer Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammanstraße 4, D-37077 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung unterstützt. Wir danken den Firmen BASF, Bayer, Degussa, Hoechst und Hüls AG für Chemikalienspenden. P. P. dankt dem Graduiertenkolleg „Kinetik und Selektivität chemischer Prozesse in verdichteter flüssiger Phase“ an der Universität Göttingen für ein Stipendium.