

Stammsystem, der Reaktion von Brom mit Ethylen, ist der Mechanismus vermutlich falsch. Hochreines Brom reagiert mit Ethylen in wasserfreiem Dichlormethan bei Raumtemperatur extrem langsam. Entsprechende Lösungen sind bis zu mehrere Tage vollkommen stabil. Erst Lichteinwirkung oder Spuren von Säuren initiieren die Reaktion zum 1,2-Dibromethan, die dann autokatalytisch sehr schnell ($t_{1/2} < 2$ min) abläuft.^[1–3]

Die stereoselektive *anti*-Addition von Brom an Alkene und Alkine verläuft nach dem allgemein anerkannten Mechanismus über ein cyclisches Bromonium-Ion (**A**) bzw. ein Bromirenium-Ion (**A'**; Schema 1). Abweichungen von der

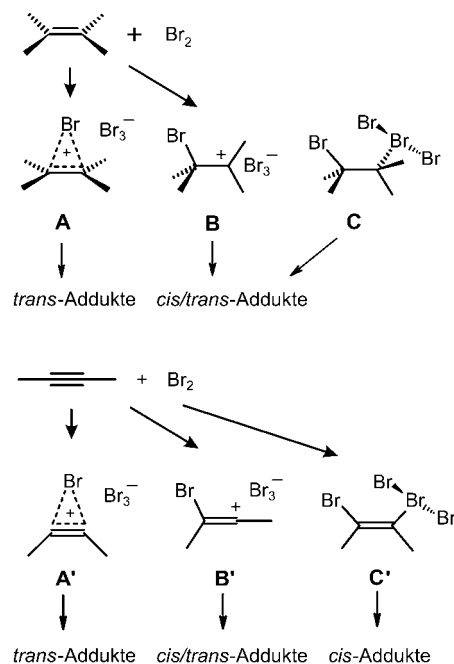
Reaktionsmechanismen

cis-Bromierung von Alkenen ohne kationische Zwischenstufen**

Rainer Herges,* Andrea Papafilippopoulos,
Kirsten Hess, Cinzia Chiappe, Dieter Lenoir* und
Heiner Detert*

Professor Herbert Meier zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Lehrbuchmechanismus der *trans*-Bromierung von Alkenen und Alkinen über ein mehr oder weniger symmetrisches cyclisches Bromonium-Ion trifft nicht immer zu – schon beim



Schema 1. Die bislang postulierten Zwischenstufen bei der Addition von Brom an Alkene und Alkine **A** (Bromonium-Ion), **A'** (Bromirenium-Ion), **B** (β -Bromcarbenium-Ion), **B'** (β -Bromvinyl-Kation) und die in dieser Arbeit mithilfe theoretischer Methoden gefundenen Tribromidaddukte **C** und **C'**.

trans-Selektivität werden mit dem Auftreten offenkettiger kationischer Zwischenstufen (**B**, **B'**) erklärt.^[4,5] Polare Lösungsmittel und Kationen-stabilisierende Substituenten begünstigen die stereounspezifische Reaktion durch Stabilisierung des β -Bromcarbenium-Ions **B** bzw. des β -Bromvinyl-Kations **B'**. Im Extremfall führt dies bis zu einem *cis/trans*-Verhältnis von 1:1. Das *syn*-Addukt entsteht nach einer Rotation der Bromalkylgruppe oder durch einen Vorderseitenangriff an das trigonal planare Kation. Bei Alkinen ist lediglich eine kleine Umorientierung der Gegenionen Br^- oder Br_3^- notwendig, um eine *syn*-Addition zum *cis*-Dibrom-Addukt einzuleiten. Es gibt allerdings eine Reihe von Halogenadditionen, die überwiegend oder sogar selektiv zum *cis*-Produkt verlaufen, und das ausgerechnet in unpolaren Lösungsmitteln – in diesen Fällen muss ein vollkommen anderer Mechanismus vorliegen. Das Auftreten offenkettiger kationischer Zwischenstufen ist ohne die Stabilisierung durch

[*] Prof. R. Herges, Dr. A. Papafilippopoulos, K. Hess
Institut für Organische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Otto-Hahn-Platz 4, 24118 Kiel (Deutschland)
Fax: (+49) 431-880-2440
E-mail: rherges@oc.uni-kiel.de

Prof. D. Lenoir
Institut für Ökologische Chemie
GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit
Postfach 1129, 85778 Neuherberg (Deutschland)
Fax: (+49) 89-3187-3371
E-mail: lenoir@gsf.de

Dr. H. Detert
Institut für Organische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-392-5396
E-mail: detert@mail.uni-mainz.de

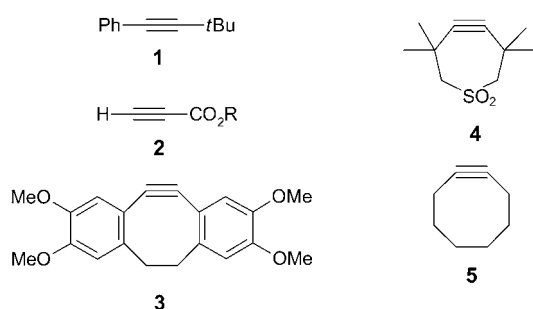
Prof. C. Chiappe
Dipartimento di Chimica Bioorganica e Biofarmacia
Università di Pisa
Via Bonanno 33, 56126 Pisa, (Italien)

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Solvatation eher unwahrscheinlich. Eine Reihe von Autoren interpretierte die überwiegend *syn*-verlaufende Addition als Kollaps eines Kontaktionenpaares aus dem Tribromid-Ion und dem entsprechenden Carbokation **B** bzw. **B'**, der schneller verläuft als die Umorientierung von Br_3^- und ein anschließender Rückseitenangriff.^[6–9]

Wir zeigen nun, dass die Addition von Brom an gespannte Alkine (Cyclooctin und Tetramethylthiacycloheptin-1,1-dioxid) nahezu selektiv über eine *syn*-Addition verläuft und dass als Zwischenstufe nicht das bisher postulierte Kontaktionenpaar von Br_3^- und **B'** durchlaufen wird, sondern dass Br_3^- in wenig polaren Lösungsmitteln eine kovalente Bindung mit dem „kationischen“ Zentrum eingeht (Schema 1, **C'**). Dieses Tribromid-Addukt wird aus einem π -Komplex gebildet und lagert sich direkt zum Produkt (Dibromid) um, ohne dabei eine kationische Zwischenstufe zu durchlaufen.

Nach Rechnungen von Bianchini, Lenoir, Goldberg et al.^[10] hängt es von den Substituenten am Alkin ab, ob das Bromirenium-Ion **A'** oder das β -Bromvinyl-Kation **B'** stabiler ist. Im Phenylacetylen ist **B'** begünstigt, da hier die positive Ladung in benzyli-scher Position stabilisiert ist, und die Reaktion verläuft dementsprechend stereounspezifisch. Im *p*-Nitrophenylacetylen wird dagegen die positive Ladung an dieser Position destabilisiert, wodurch das Bromirenium-Ion **A'** stabiler wird und die Reaktion *anti*-selektiv verläuft. Neben den selektiv *anti*-verlaufenden und den stereounspezifischen Additionen gibt es eine Reihe von *syn*-Additionen von Brom an Alkine. Uemura et al. beobachteten, dass bei der Reaktion von *tert*-Butylphenylacetylen (**1**; Schema 2) mit



Schema 2. Alkine, die Brom unter Bildung eines *cis*-Dibromalkens selektiv *syn*-addieren.

Brom in Chloroform bei -50°C ausschließlich das *cis*-Dibromaddukt gebildet wird.^[11] Erst bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen entsteht das thermodynamisch stabilere und sterisch weniger gehinderte *trans*-Dibromalken. Eine selektive *syn*-Addition von Brom erfolgt auch an Acetylen-carbonsäureester (**2**), die gegenüber alkyl- und arylsubstituierten Alkinen deaktiviert sind,^[12,13] so entstehen in Chloroform bei 70°C und 1–3 h Reaktionszeit die *cis*-Dibromaddukte. Die Bildung von *trans*-Propenoaten kann dagegen durch die Verwendung von Pyridiniumtribromid und Brom erreicht werden.

Eine *syn*-Selektivität gilt offensichtlich auch für gespannte Cycloalkine: In der Arbeitsgruppe von Krebs wurde sowohl bei der Addition von Brom an ein Dibenzocyclooctin (**3**),^[14] als auch an Tetramethylthiacycloheptin-1,1-dioxid (**4**)^[15] in

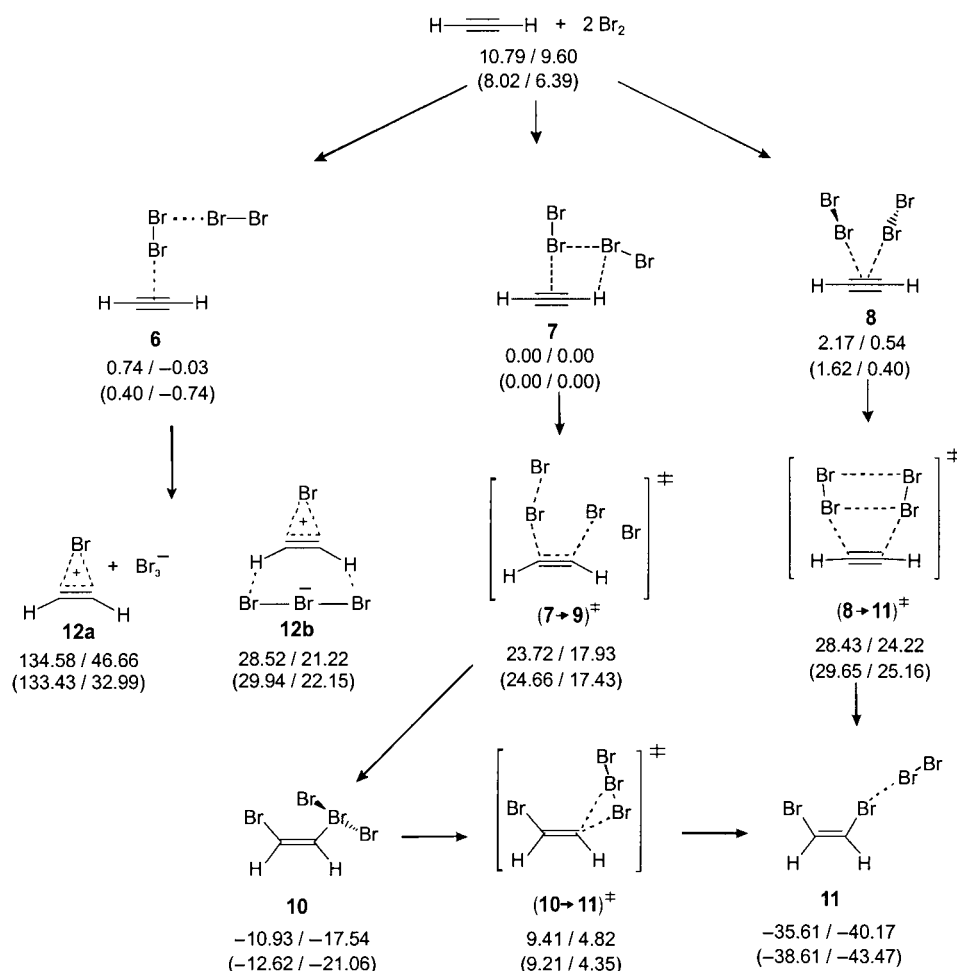
Chloroform oder Dichlormethan ausschließlich die Bildung der *cis*-Dibromaddukte beobachtet. Nach unseren Untersuchungen reagiert auch Cyclooctin (**5**) bei -40°C in CDCl_3 zu 25 % zum *cis*-Dibromid (nachgewiesen durch unabhängige Synthese und Röntgenstrukturanalyse, siehe Hintergrundinformationen) und nur zu 3 % zum *trans*-Dibromid. Außerdem entsteht durch Addition von HBr Bromcycloocten (Experimentelle Details siehe Hintergrundinformationen). Es ist sehr unwahrscheinlich, dass das *cis*-Produkt über einen SET-Mechanismus gebildet wird: Kinetische Messungen ergaben, dass die Reaktion erster Ordnung bezüglich Cyclooctin und zweiter Ordnung bezüglich Brom verläuft; darüber hinaus wird weder die Reaktionsgeschwindigkeit noch die Reaktionsordnung durch den Zusatz von Radikalfängern beeinflusst.^[16] Das *trans*-Dibromid entsteht bei der Addition von Tetraammoniumtribromid in polaren Lösungsmitteln (siehe Hintergrundinformationen). Wittig beobachtete die Bildung des *cis*-Produktes bei der Bromierung mit Brom und Eisenpulver.^[17]

Um den Mechanismus der *syn*-Addition aufzuklären, haben wir auf der Energiehyperfläche von Acetylen + 2Br_2 und Cyclooctin + 2Br_2 umfangreiche DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-31G* + ZPE- und B3LYP/6-31G(2df) + ZPE-Niveau durchgeführt.^[18] Die stationären Punkte wurden durch harmonische Frequenzanalysen charakterisiert und die Topologie der Hyperfläche mithilfe von IRC-Rechnungen überprüft. Zur Lokalisierung der stationären Punkte wurden unter anderem GRID-Rechnungen durchgeführt.

In Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen von Bianchini et al.^[10] werden zunächst π -Komplexe durchlaufen. Ähnlich wie im Fall der Alkene haben die reaktiven Komplexe die Stöchiometrie Acetylen- 2Br_2 .^[19] Laut Rechnung liegen drei unterschiedliche 1:2-Komplexe im Gleichgewicht vor, die um $8.62\text{--}10.79\text{ kcal mol}^{-1}$ auf B3LYP/6-31G*-Niveau bzw. $6.40\text{--}8.02\text{ kcal mol}^{-1}$ auf B3LYP/6-31G(2df)-Niveau stabiler sind als die getrennten Reaktanten (Schema 3). Der L-förmige Komplex **6**, bei dem das erste Br_2 -Molekül senkrecht an eine der beiden π -Bindungen koordiniert und ein weiteres Br_2 -Molekül an das erste im Winkel von 90° gebunden ist (Schema 3, Abbildung 1), ist nach unseren Berechnungen der Ausgangspunkt für die Bildung des Bromirenium-Ions und der polaren Mechanismen.

Ausgehend vom stabilsten π -Komplex **7** wird mit einer Aktivierungsbarriere ($(7 \rightarrow 9)^{\ddagger}$) von $23.7\text{ (B3LYP/6-31G*)}$ bzw. $24.7\text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP/6-31G(2df)) das Tribromidaddukt **10** gebildet. Zwischen dem Übergangszustand $(7 \rightarrow 9)^{\ddagger}$ und **10** liegt das sehr flache Minimum **9**, das mit einer Aktivierungsbarriere von nur $0.3\text{ (B3LYP/6-31G*)}$ bzw. 0.1 kcal mol^{-1} (B3LYP/6-31G(2df)) in **10** übergeht und daher keine chemisch interpretierbare Bedeutung hat.

Das Tribromidaddukt **10** weicht von den üblichen Valenzschemata ab, die Brom in organischen Verbindungen eingeht: Das mittlere Bromatom in der Br_3 -Einheit ist mit einer Bindungslänge von nur 1.921 \AA an das benachbarte C-Atom gebunden (Abbildung 1); die Bindung ist deutlich kürzer als die entsprechende Bindung im π -Komplex (3.081 \AA) und nicht wesentlich länger als eine „normale“ C-Br-Bindung ($\sim 1.89\text{ \AA}$). Auch die Ladungen (NBO-Analy-



Schema 3. Nichtionische Mechanismen der Bromierung von Acetylen im Vergleich zur Bromirenium-Zwischenstufe. Die Energien der stationären Punkte im Vakuum (links) und als SP-Solvensenergie in Dichlormethan (rechts), berechnet auf B3LYP/6-31G*+ZPE-Niveau in kcal mol⁻¹, sind relativ zum stabilsten π -Komplex 7. In Klammern sind die Energien im Vakuum und in Dichlormethan auf B3LYP/6-31G(2df)-Niveau angegeben, ebenfalls relativ zum π -Komplex 7.

se)^[20] sprechen für eine kovalente C-Br-Bindung und gegen ein Kontaktionenpaar. Die beiden C-Atome sind mit einer Ladung von -0.04 fast ungeladen, und das mittlere, C-gebundene Br-Atom trägt eine Ladung von +0.57, die von den beiden äußeren Br-Atomen (-0.32 und -0.31) fast kompensiert wird. Die Br-Br-Bindungen sind mit 2.575 und 2.583 Å ähnlich lang wie im Tribromid-Ion (2.606 Å), und die Länge der C-C-Bindung von 1.327 Å entspricht der im Produkt **11** (1.330 Å). Mithilfe des einfachen VB-Modells interpretiert, ist das Tribromid-Ion eine lineare 22-Elektronen-Spezies mit einem trigonal-planaren sp³d-hybridisierten zentralen Br-Atom, dessen drei freie Elektronenpaare die äquatorialen Positionen besetzen; die Wechselwirkung eines der freien Elektronenpaare mit einem Kation führt daher zu einem T-förmigen Molekül. Trotz seiner ungewöhnlichen Struktur^[21] ist das Tribromidaddukt **10** mehr als 10 kcal mol⁻¹ stabiler als die Ausgangsverbindungen und liegt auf einem eindeutigen Energieminimum (auch bei Berechnung auf MP2/6-31G*-Niveau).

Aus dem Tribromidaddukt **10** wird durch eine „Verschiebung“ der Br₃-Einheit und die Abspaltung von Br₂ das Dibromidaddukt **11** gebildet. Die Aktivierungsbarriere be-

trägt hierfür 20.3 (B3LYP/6-31G*) bzw. 21.8 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-31G(2df)). Der Produktkomplex **11** ist um 6 kcal mol⁻¹ stabiler als die isolierten Moleküle Dibromethylen und Brom. Daneben existiert ein Übergangszustand (**8→11**)[‡] eines konzertierten pericyclischen Sechszentren-Prozesses, der direkt zu **11** führt. Mit einer Aktivierungsbarriere von $\Delta H^\ddagger = 26.3$ (B3LYP/6-31G*) bzw. 28.0 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-31G(2df)) ist dieser Reaktionsweg allerdings deutlich ungünstiger. Das als Zwischenstufe bei der elektrophilen Bromaddition an Alkine postulierte Bromirenium-Ion **12** ist durch theoretische Methoden schwieriger zu beschreiben als die weniger polaren Spezies, weshalb die in Schema 3 und Tabelle 1 angegebenen relativen Energien für **12** mit einer größeren Unsicherheit behaftet sind. Als Obergrenze für die relative Energie kann man die als separiertes Ionenpaar berechnete Spezies **12a** mit 134.6 (B3LYP/6-31G*) bzw. 133.4 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-31G(2df)) ansehen und als Untergrenze das zweifach H-brückengebundene Kontaktionenpaar **12b**^[22] mit 21.2 bzw. 22.2 kcal mol⁻¹.

Single-Point-Energy(SP)-Lösungsmittelrechnungen mit Tomasis Polarized Continuum Model (PCM)^[23–25] zeigen, dass die Aktivierungsbarriere (**7→9**)[‡] für die Bildung des

Tribromidaddukts **10** bereits durch mäßig polare Medien deutlich gesenkt wird (Tabelle 1). Das gleiche gilt für das Bromirenium-Ion **12**. Der sehr große Energieunterschied zwischen **12a** und **12b** im Vakuum ($103.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) reduziert sich in polaren Lösungsmitteln erwartungsgemäß stark ($10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, B3LYP/6-31G(2df)). Selbst in Wasser liegt aber die Energie von **12b** immer noch $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ über der des Übergangszustands $(7 \rightarrow 9)^{\ddagger}$, der zur Bildung des Tribromidaddukts **10** führt. **10** selbst ist um mehr als 40 kcal mol^{-1} stabiler als das Bromireniumion **12**.

Die relativ hohe Barriere, über die das Tribromidaddukt **10** sowohl von den Ausgangsverbindungen als auch den Produkten getrennt ist, sollte unter geeigneten Bedingungen eine Isolierung möglich machen, und es gibt in der Tat Hinweise, dass eine zu **10** analoge Tribromidzwischenstufe bei der Reaktion von Brom mit **4** auftritt. Bei der Umsetzung von **4** mit zwei Äquivalenten Brom bei -70°C entsteht zunächst ein orangefarbener Niederschlag. Beim anschließenden Erwärmen wird ab 0°C die Entstehung des *cis*-Dibromaddukts

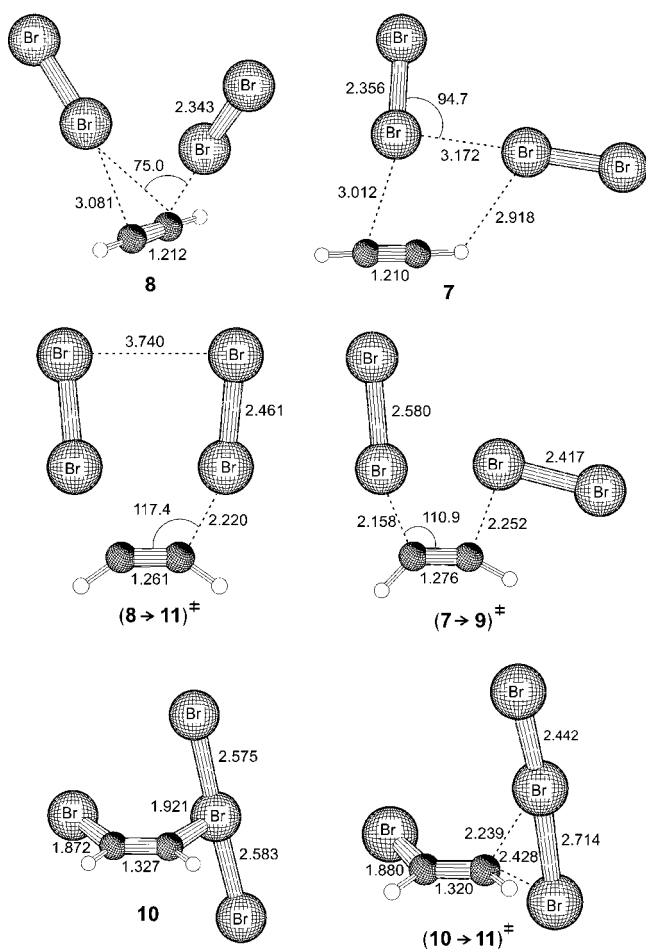


Abbildung 1. Geometrien (B3LYP/6-31G*) der stationären Punkte auf der Energiehyperfläche der Bromaddition an Acetylen.

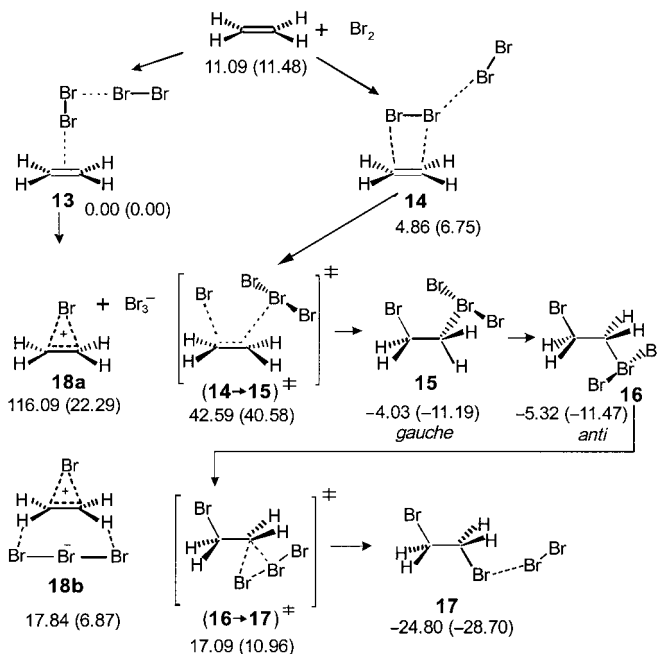
Tabelle 1: Relative Energien der Übergangszustände und des Ionenpaars **12a,b** in mehreren Lösungsmitteln.^[a]

	$(7 \rightarrow 9)^{\ddagger}$	$(10 \rightarrow 11)^{\ddagger}$	$(8 \rightarrow 11)^{\ddagger}$	12a	12b
Cyclohexan	19.48 (20.19)	4.96 (5.15)	25.43 (27.07)	83.31 (75.45)	24.08 (25.86)
CH_2Cl_2	17.93 (17.43)	4.82 (4.35)	24.22 (25.16)	46.66 (32.99)	21.22 (22.16)
MeOH	16.02 (16.71)	3.35 (4.34)	22.50 (24.81)	26.93 (23.98)	18.89 (21.23)
DMSO	16.90 (16.04)	1.64 (3.60)	20.87 (24.16)	37.77 (22.70)	17.31 (20.58)
H_2O	15.05 (15.74)	2.72 (3.57)	21.89 (24.09)	24.41 (22.03)	18.01 (20.17)
Vakuum	23.72 (24.66)	9.41 (9.21)	28.43 (29.65)	134.58 (133.43)	28.52 (29.94)

[a] Relativ zum π -Komplex **7**; PCM-SP B3LYP/6-31G* in kcal mol^{-1} . (In Klammern sind die Energien auf B3LYP/6-31G(2df)-Niveau angegeben.)

beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum bei -40°C erscheinen im Bereich sp^2 -hybridisierter C-Atome nur zwei Signale bei 129.79 und 135.19 ppm, was eher auf olefinische als auf kationische Zentren schließen lässt. Im Unterschied zur Ausgangsverbindung und zum Produkt der Bromierungsreaktion ist die beobachtete Zwischenstufe laut NMR, im Einklang mit einer zu **10** analogen Tribromid-Zwischenstufe, nicht symmetrisch. Die spektroskopischen Daten reichen allerdings nicht aus, um eine eindeutige Strukturzuordnung zu treffen; Versuche zur röntgenographischen Charakterisierung blieben erfolglos.^[26]

Wegen der ungewöhnlich hohen Stabilität des Tribromidaddukts ist es möglich, dass diese Spezies auch in Bromierungsreaktionen von Alkenen durchlaufen wird. Selbst in sehr polaren Lösungsmitteln sind die beiden konformeren Tribromidaddukte **15** und **16** deutlich stabiler als das cyclische Bromonium-Ion, sowohl als separiertes Ionenpaar **18a** als auch als Kontaktionenpaar **18b** (Schema 4). Allerdings ist die



Schema 4. Nichtionische Mechanismen der Bromierung von Ethylen. Die Energien der stationären Punkte (B3LYP/6-31G* + ZPE in kcal mol^{-1}) sind relativ zum stabilsten π -Komplex **13**. In Klammern sind die SP-Solvensenergien in Dichlormethan (B3LYP/6-31G* in kcal mol^{-1}) angegeben, ebenfalls relativ zum π -Komplex **13**.

Aktivierungsenergie zur Bildung von **15** aus dem π -Komplex **14** zumindest im Stammsystem Ethylen zu hoch, um mit dem klassischen Mechanismus über das Bromonium-Ion zu konkurrieren. In substituierten Systemen wie Acenaphthylen, das unter geeigneten Reaktionsbedingungen Brom vorzugsweise *cis*-addiert,^[7,8] ist das Auftreten einer Zwischenstufe analog zu **15** dagegen wahrscheinlich.

Eingegangen am 13. August 2004,
veränderte Fassung am 3. November 2004
Online veröffentlicht am 21. Januar 2005

Stichwörter: Alkine · Bromierung · Dichtefunktionalrechnungen · Elektrophile Additionen · Reaktionsmechanismen

- [1] H. S. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 2769–2780.
- [2] D. M. Williams, *J. Chem. Soc. Abstr.* **1932**, 2911–2915.
- [3] S. Kammermeier, R. Herges, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] Übersichtsartikel zu Alkenen: M.-F. Ruasse, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1993**, *28*, 207.
- [5] Übersichtsartikel zu Alkinen: G. Melloni, G. Modena, U. Tonellato, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 227–233.
- [6] M.-F. Ruasse, G. L. Moro, B. Galland, R. Bianchini, C. Chiappe, G. Bellucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12492–12502.
- [7] V. F. Anikin, V. V. Veduta, A. Merz, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 681–690.
- [8] G. Bellucci, C. Chiappe, R. Bianchini, P. Lemmen, D. Lenoir, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 785–790.
- [9] K. Zates, H. W. Leung, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1401–1406.
- [10] R. Bianchini, C. Chiappe, G. L. Moro, D. Lenoir, P. Lemmen, N. Goldberg, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1570–1580.
- [11] S. Uemura, H. Okazaki, M. Okano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1978**, 1278–1282.
- [12] F. Bellina, A. Carpita, M. de Santis, R. Rossi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6913–6916.
- [13] R. Rossi, F. Bellina, A. Carpita, R. Gori, *Gazz. Chim. Ital.* **1995**, *125*, 381–392.
- [14] J. Odenthal, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **1975**.
- [15] U. Höpfner, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **1979**.
- [16] C. Ciappe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] G. Wittig, H.-L. Dorsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *711*, 46–54.
- [18] Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [19] R. Bianchini, C. Chiappe, D. Lenoir, P. Lemmen, R. Herges, J. Grunenberg, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1340–1343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1284–1287.
- [20] A. E. Reed, L. A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [21] M. L. Munzarova, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4787–4795.
- [22] Für ein Kontaktionenpaar aus Bromirenium-Kation und Tribromid-Anion existiert auf den von uns verwendeten theoretischen Niveaus keine Minimumstruktur. Der stationäre Punkt niedrigster Ordnung, der für eine solche Spezies gefunden wurde, ist die C_{2v} -symmetrische Struktur **12b** (Sattelpunkt). **12b** ist als Modell zur Abschätzung der Untergrenze der relativen Energie geeignet, da sich in dieser Struktur die beiden Ladungen optimal annähern und das Dipolmoment minimieren.
- [23] S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239–245.
- [24] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129.
- [25] M. Cossi, M. Persico, J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5373–5378.
- [26] Wir danken Prof. Dr. R. Boese, Universität Essen, für die Versuche zur röntgenographischen Charakterisierung.