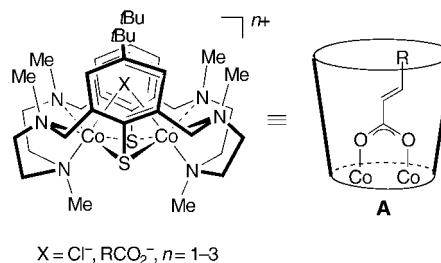


cis-Bromierung von Alkenen

cis-Bromierung von eingekapselten Alkenen**

Gunther Steinfeld, Vasile Lozan und Berthold Kersting*

Das Interesse an metallierten Container-Molekülen ist derzeit groß, da sich ihre Eigenschaften häufig von denen der Einzelkomponenten unterscheiden.^[1-3] Einige Arbeitsgruppen haben bereits berichtet, dass solche Komplexe eine höhere chemische Reaktivität zeigen als die nichtmodifizierten Verbindungen,^[4-6] aber bis jetzt ist unklar, ob sie auch in der stereoselektiven Synthese eingesetzt werden können.^[7,8] Diese Befunde veranlassten uns, die Bromierung von eingekapselten Alkenliganden in Komplexen des Typs **A** zu untersuchen (Schema 1), wobei wir einen Einfluss der Bin-



Schema 1. Strukturen der Dicobaltkomplexe $[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}_2(\mu-\text{X})]^n+$ (X = Substratbindungsstelle). Die „Behälter“-Darstellung für den Liganden $(\text{L}^{\text{Me}})^{2-}$ in **A** sollte nicht mit der für Calixarene üblichen Darstellungsform verwechselt werden.

dungstasche auf den stereochemischen Verlauf der Reaktion erwarteten. Wir berichten hier über die Synthesen und Strukturen einer Reihe von Dicobaltkomplexen des Typs $[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}_2(\mu-\text{O}_2\text{CR})]^n+$ mit α,β -ungesättigten Carboxylatliganden (Tabelle 1) und die bemerkenswerte *cis*-Bromierung der eingekapselten Substrate.

Für orientierende Untersuchungen wurde der Acrylato-verbrückte Dicobalt(III)-Komplex **3** gewählt, der durch Reaktion der μ -Cl-Spezies **1** mit Natriumacrylat in Methanol und nachfolgende Zwei-Elektronen-Oxidation der intermediären $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}$ -Verbindung **2** in hohen Ausbeuten erhalten werden kann (Schema 2). Es zeigte sich, dass bei der Bromierung des kinetisch inerten Komplexes **3** keine störenden Nebenreaktionen auftreten. So verlief die Umsetzung von **3** mit Brom in

[*] Priv.-Doz. Dr. B. Kersting, Dipl.-Chem. G. Steinfeld, Dr. V. Lozan
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
Fax: (+49) 761-203-5987
E-mail: berthold.kersting@ac.uni-freiburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (Projekt-Nr. KE 585/3-1). B. K. dankt Professor Vahrenkamp für seine Unterstützung bei dieser Arbeit.

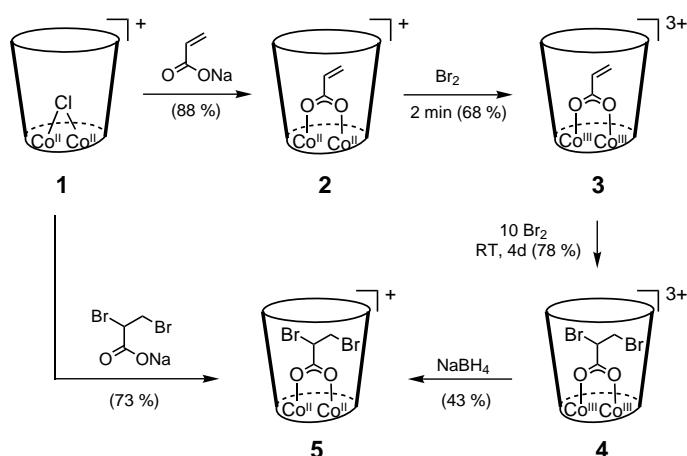


Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Tabelle 1: Hergestellte Komplexe und ausgewählte Analysendaten.^[a]

Komplex	$\tilde{\nu}(\text{RCO}_2^-) [\text{cm}^{-1}]^{\text{[b]}}$	$E^1, E^2 [\text{V}]^{\text{[c]}}$
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})]^+ \mathbf{1}$		
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)]^+ \mathbf{2}$	1578, 1430 (1639)	0.22, 0.59
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)]^{3+} \mathbf{3}$	1519, 1428 (1635)	0.22, 0.60
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2\text{CCHBrCH}_2\text{Br})]^{3+} \mathbf{4}$	1559, 1386	0.31, 0.70
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{CCHBrCH}_2\text{Br})]^+ \mathbf{5}$	1627, 1394	0.30, 0.69
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})]^{3+} \mathbf{6}$	1505, 1388 (1631)	0.20, 0.60
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}_2^{\text{III}}(\mu\text{-}threo\text{-O}_2\text{CCHBrCHBrPh})]^{3+} \mathbf{7}$	1560, 1384	0.32, 0.69
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu\text{-}threo\text{-O}_2\text{CCHBrCHBrPh})]^+ \mathbf{8}$	1627, 1390	0.32, 0.70
PhCHBr—CHBr—CO ₂ H (<i>threo-dl</i> -Paar) 9		
PhCHBr—CHBr—CO ₂ H (<i>erythro-dl</i> -Paar) 10		
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu\text{-}erythro\text{-O}_2\text{CCHBrCHBrPh})]^+ \mathbf{11}$	1623, 1393	0.30, 0.68
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}_2^{\text{III}}(\mu\text{-}erythro\text{-O}_2\text{CCHBrCHBrPh})]^{3+} \mathbf{12}$	1550, 1390	0.30, 0.68

[a] Die Komplexe wurden als ClO₄⁻- oder BPh₄⁻-Salze isoliert. [b] In Klammern sind die IR-Bandenlagen der C=C-Streckschwingung angegeben. [c] Die Redoxpotentiale [$E^1(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}})$, $E^2(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}})$] wurden an Lösungen der Perchloratsalze in Acetonitril bestimmt und sind auf die gesättigte Kalomelelektrode (SCE) bezogen.

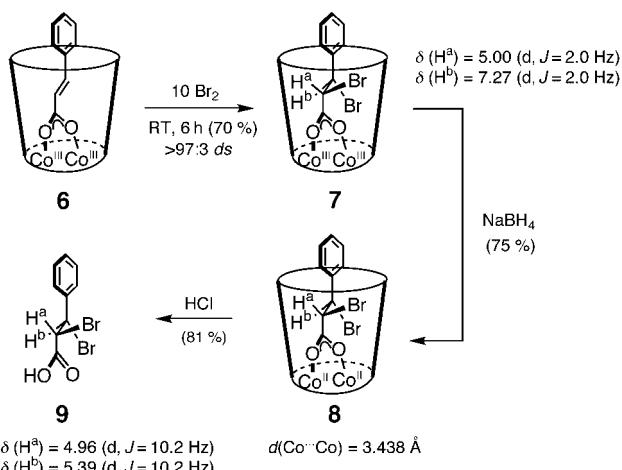


Schema 2. Synthese der Dicobaltkomplexe **2–5**. Die Zahlen in Klammern sind die Ausbeuten an isolierten Produkten.

zehnfachem Überschuss glatt und lieferte den Komplex **4**, der durch IR- und NMR-Spektroskopie identifiziert wurde, als einziges Produkt.^[9] Die Tatsache, dass die Reduktion von **4** mit NaBH₄ und die Umsetzung von **1** mit Natrium-2,3-dibrompropionat zum selben Komplex **5** führen (Schema 2), ist ebenfalls in Einklang mit der Formulierung von **4**.

Danach konzentrierten wir uns auf den Cinnamato-verbrückten Dicobalt(III)-Komplex **6**, dessen Synthese und Struktur schon früher beschrieben wurden.^[10] In diesem Fall war die Reaktion nach sechs Stunden beendet und ergab

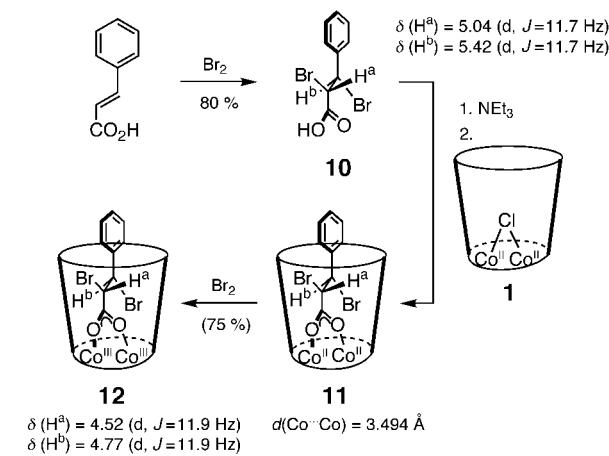
nahezu quantitativ **7** als einziges Additionsprodukt (Schema 3). NMR-spektroskopische Untersuchungen an **7** und eine Bestimmung der Kristallstruktur des reduzierten Co^{II}Co^{II}-Komplexes **8** ergaben das Vorliegen eines verbrückenden 2,3-Dibrom-3-phenylpropionato-Liganden (*threo-dl*-Paar).^[9] Erwartet wurde der Komplex **12** der *erythro*-Form von 2,3-Dibrom-3-phenylpropionat, der für Vergleichszwecke gemäß Schema 4 hergestellt wurde. Dieser



Schema 3. Synthese der Verbindungen **7–9** mit Angabe essentieller NMR-Daten.

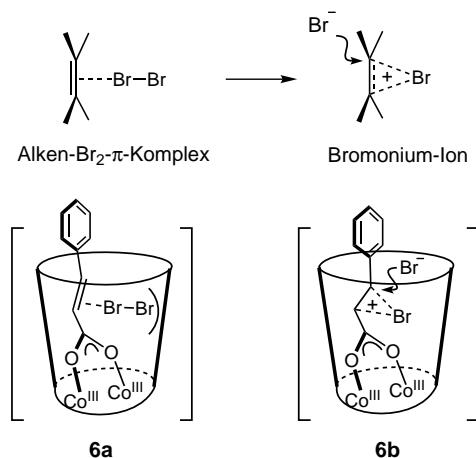
Komplex konnte bei der Reaktion von **6** mit Br₂ (Schema 3) nur in geringen Mengen (< 3 %) nachgewiesen werden. Demzufolge verläuft die Bromierung des eingekapselten Alkens in **6** als hoch diastereoselektive *syn*-Addition.

Dies ist recht ungewöhnlich und steht in krassem Gegensatz zum Ergebnis der Bromierung von freier Zimtsäure, die als *anti*-Addition verläuft.^[9] Bemerkenswert ist auch, dass das eingekapselte Alken zwei bis drei Größenordnungen langsamer reagiert. Dies kann auf sterische Hinderung zurückgeführt werden. So ist bekannt, dass bei der Bromierung von freien Alkenen zunächst Alken-Br₂- π -Komplexe mit T-för-



Schema 4. Synthese der Verbindungen **10–12** mit Angabe essentieller NMR-Daten.

migen Strukturen entstehen.^[11] In unserem Fall können sich derartige π -Komplexe (**6a**) wegen sterischer Wechselwirkungen mit der Ligandenmatrix nicht bilden.



Um weitere Hinweise auf den Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurde die Reaktion von **6** mit Br_2 bei vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt.^[9] Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ließ sich die Aktivierungsentropie bestimmen. Der berechnete ΔS^\ddagger -Wert ist mit $-220 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ sehr viel negativer als bei freien Alkenen ($\Delta S^\ddagger \lesssim -80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),^[12] was auf einen gut geordneten Übergangszustand hindeutet. Auch dieses Ergebnis ist in Einklang mit der beobachteten *syn*-Addition. Die Bromierung von **6** verläuft möglicherweise über ein kompaktes Bromonium-Ion/Br⁻-Kontaktionenpaar **6b**, weil eine Seite des Alkens durch einen Benzolring des Liganden (L^{Me}_2)²⁻ sterisch abgeschirmt wird. Ein Mechanismus, bei dem das Bromonium-Ion mit einem Benzolring des „Zuschauer“liganden wechselwirkt (Bromonium-Ion-Aren- π -Komplex), kann aber zum jetzigen Zeitpunkt nicht ausgeschlossen werden.^[13] Es sei daran erinnert, dass Ag^+ - und Cs^+ -Ionen koordinative Bindungen mit den π -Elektronen von Calixarenen eingehen können.^[14]

Die elektrophile Bromierung von Alkenen ergibt fast immer *trans*-1,2-Dibromide und zum gegenwärtigen Zeitpunkt kennt man keine Reagentien, mit denen man Alkene *cis* bromieren kann.^[15] Es ist deshalb erwähnenswert, dass die bromierten Produkte aus der Bindungstasche der Dicobalt(ii)-Komplexe auch freigesetzt werden können. Zum Beispiel zerstetzt sich der Komplex **8** im Sauren zu dem Hydrochloridsalz des Liganden ($\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}} \cdot 6\text{HCl}$), einem wasserlöslichen Cobalt(ii)-Komplex und der Säure **9**, die sich mit einem organischen Lösungsmittel in analysenreiner Form aus der Reaktionsmischung extrahieren lässt (Schema 3). Die neue Methode funktioniert zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur bei Alkenen mit Ankergruppen (RCO_2^-), doch ihr Ausbau zu

einem allgemein anwendbaren Verfahren für die *cis*-Bromierung von Alkenen scheint möglich.

Wir haben hier den stereochemischen Verlauf der Bromierung von α,β -ungesättigten Carboxylatliganden beschrieben. Die Reaktion wird durch die Größe und Form der Bindungstasche des Komplexes beeinflusst und führt zu einer hoch diastereoselektiven *syn*-Addition des Br_2 -Moleküls an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Wir untersuchen zurzeit die Möglichkeit, diese und ähnliche Transformationen enantioselektiv durchzuführen.

Eingegangen am 7. Februar 2003 [Z51131]

Stichwörter: Alkene · Bromierungen · Container-Moleküle · Diastereoselektivität · Reaktionsmechanismen

- [1] S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 76–94; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 74–91.
- [2] Y. Rondelez, G. Bertho, O. Reinaud, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1086–1088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1044–1046.
- [3] E. Engeldinger, D. Armspach, D. Matt, P. G. Jones, E. Welter, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2705–2708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2593–2596.
- [4] M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 870–873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 865–867.
- [5] V. F. Slagt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kramer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4401–4404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4271–4274.
- [6] B. Kersting, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4109–4112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3987–3990.
- [7] M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1403–1405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1403–1405.
- [8] T. Ooi, Y. Kondo, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3213–3215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3039–3041.
- [9] Einzelheiten zu den experimentellen Methoden, Analysendaten, Ergebnissen kinetischer Messungen, Kontrollexperimenten und Kristallstrukturbestimmungen (CCDC-202751 (8), -202752 (11)) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk). sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt.
- [10] B. Kersting, G. Steinfeld, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1140–1150.
- [11] a) R. Herges, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 57–59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 51–53; b) 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.
- [12] G. Bellucci, C. Chiappe, G. L. Moro, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3176–3182.
- [13] Prof. G. Erker (Universität Münster), persönliche Mitteilung.
- [14] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**, S. 169.
- [15] R. M. Carman, R. P. C. Derbyshire, K. A. Hansford, R. Kadivelraj, W. T. Robinson, *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 117–126.