

Notiz/Note

Zur Stereochemie der Reaktion von Vinylhalogeniden mit Perchlorcyclopentadien: Cycloaddition über Vinylkationen

Joachim Buddrus^{*a} und Hans Preut^bInstitut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie^a,
Postfach 10 13 52, W-4600 Dortmund 1Institut für Anorganische Chemie der Universität^b,
Postfach 50 05 00, W-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 2. Mai 1991

Key Words: Cycloaddition / Perchlorcyclopentadiene / Vinyl halides / Haloethenes / Vinyl cations**The Stereochemistry of the Reaction between Vinyl Halides and Perchlorcyclopentadiene: Cycloaddition via Vinyl Cations**

In the presence of aluminium chloride vinyl halides react with perchlorcyclopentadiene to yield stereoselectively bicyclic compounds (e.g. **2a**), the structure of which is determined in

two cases (**2a**, **b**) by X-ray analysis. Vinyl cations are proposed as intermediates.

Seit langem ist bekannt, daß bestimmte Halogenalkene in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Perchlorcyclopentadien (**1**) reagieren, wobei außer monocyclischen auch bicyclische Verbindungen entstehen. Von letzteren sind die Konstitutionen¹⁾, nicht aber die Konfigurationen bekannt. Wir haben diese Lücke durch Röntgenstruktur- und NMR-Analyse geschlossen und sind dabei auf bemerkenswerte stereochemische Befunde gestoßen, die das intermediäre Auftreten von Vinylkationen belegen. 1,2-Dichlorethen reagiert mit **1** zu monocyclischen Verbindungen (chlorierte Ethylcyclopentadiene) und zum Cycloadditionsprodukt **2a**²⁾. Die Röntgen-

strukturanalyse zeigt, daß die Chloratome in 6- und 7-Stellung die *exo*- bzw. *endo*-Position einnehmen (Abb. 1 und Tab. 1). **2a** bildet sich sowohl aus (*E*)- als auch aus (*Z*)-1,2-Dichlorethen. Ganz analog liefert (*E,Z*)-1,2-Dibromethen Verbindung **2b**³⁾, deren Konfiguration ebenfalls aus der Röntgenstrukturanalyse folgt. Alle stereochemischen Befunde lassen sich zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß die Reaktionen über Vinyl- und Cyclobutylkationen verlaufen.

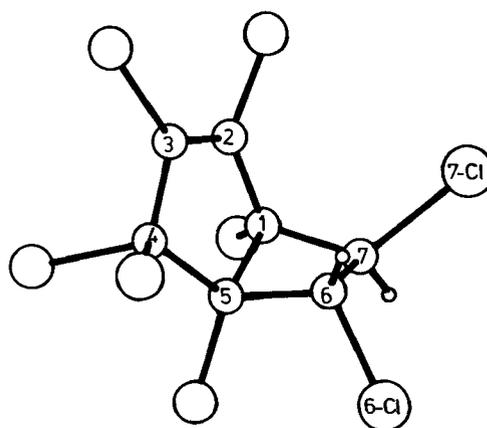
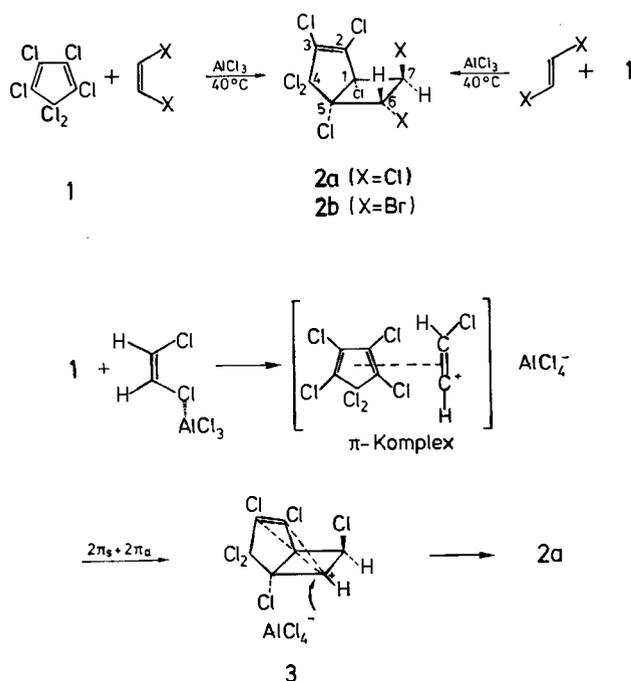
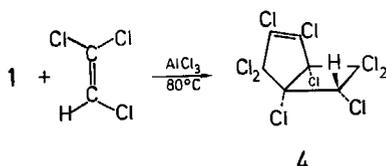


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Große Kreise symbolisieren Cl, mittlere Kreise C, kleine Kreise H. 6-Chlor besetzt die *exo*- und 7-Chlor die *endo*-Position. Der aus den Kristallstrukturdaten rechnerisch ermittelte Torsionswinkel 6-H-C-6-C-7-7-H beträgt 134°. Weitere Einzelheiten s. Experimenteller Teil

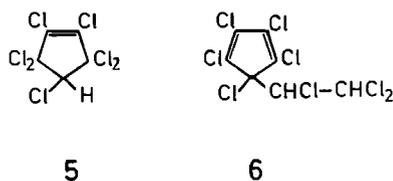
Da (*E*)- oder (*Z*)-1,2-Dichlorethen durch AlCl_3 nicht isomerisiert werden, kann sich das Vinylkation jedoch nicht allein aus dem Vinylhalogenid und AlCl_3 , sondern erst unter der Mitwirkung von **1** bilden. Dabei wird das β -Halovinylkation durch irreversible Bil-

ung eines π -Komplexes stabilisiert, ähnlich wie es bei bestimmten elektrophilen aromatischen Substitutionen geschieht. Der π -Komplex wandelt sich in das Carbenium-Salz **3** um. Die Tatsache, daß das Halogenatom an C-7 die sterisch gehinderte *endo*-Position einnimmt, spricht für Bildung und synchrone ($2\pi_s + 2\pi_a$)-Cycloaddition eines Vinylkations. Die Cycloaddition verläuft *sterisch* analog der Cycloaddition von Chlorketen an Cyclopentadien, bei der das Chloratom ebenfalls die sterisch gehinderte *endo*-Position einnimmt^{4,5}. *exo*-Angriff von AlX_4^- auf das Gegenkation, dessen *endo*-Seite sterisch abgeschirmt und elektronisch stabilisiert ist, liefert schließlich **2a** oder **2b**.

Trichlorethen und **1** liefern neben monocyclischen Verbindungen (perchlorierte Vinylcyclopentadiene^{2b}) das Cycloadditionsprodukt **4**⁶, dessen H-Atom laut heteronuklearem NOE die *endo*-Position⁷ und damit das Chloratom an C-6 wie bei **2a** und **2b** ebenfalls die *exo*-Position einnimmt. Tribrommethen schließlich reagiert unspezifisch zu einem komplexen Gemisch⁸, das nicht aufgetrennt werden konnte.



Zur Prüfung der Stereospezifität wurden alle Nebenprodukte untersucht, deren Verhältnis zum jeweiligen Cycloadditionsprodukt $\geq 1:100$ beträgt. Dabei wurden, wie nachfolgend beschrieben, nur monocyclische Verbindungen identifiziert. Das Rohprodukt, welches **4** enthält (isolierte Ausbeute 52%), weist laut ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchung zusätzlich zu den bekannten perchlorierten Vinylcyclopentadienen^{2b} nur das ebenfalls bekannte 1,2,3,3,4,5,5-Heptachlor-1-cyclopenten (**5**)¹ auf, Verhältnis **4:5** = 99:1. Das Rohprodukt, welches **2a** enthält (isolierte Ausbeute 27.5%), besteht zusätzlich nur aus den bekannten monocyclischen Verbindungen 1,2,3,4,5-Pentachlor-5-(1,2,2-trichlorethyl)-1,3-cyclopentadien (**6**)⁹, Pentachlor-2- und -3-(1,2,2-trichlorethyl)-1,3-cyclopentadien^{2b}, Verhältnis **2a:6** = 95:5. Somit verlaufen die Cycloadditionen mit einer bemerkenswert hohen Stereospezifität.



Cycloadditionen von Vinylhalogeniden an Monoolefine sind bereits von Hanack et al. beschrieben worden¹⁰, vgl. auch Lit.¹¹). Die Addition des dort durch Silbersalze erzeugten Vinylkations verläuft ebenfalls stereospezifisch sowohl bezüglich Alken als auch Vinylkation. Allerdings entstehen nicht 1:1-Addukte, sondern Folgeprodukte durch Dehydrohalogenierung. Die von uns untersuchten Reaktionen sind somit die ersten Beispiele für 1:1-Cycloadditionen von Vinylhalogeniden an Alkene, die über Vinylkationen verlaufen.

Wir danken Herrn H. Herzog für seinen Beitrag zur Chromatographie und Kernresonanzspektroskopie.

Experimenteller Teil

NMR: 400 MHz-Spektrometer (JEOL GX 400), Lösungsmittel $CDCl_3$. — **2a** wurde nach Lit.² dargestellt, Ausb. 27.5%. ¹H-NMR:

δ = 4.2 (1H, d, J = 8.8 Hz), 4.5 (1H, d, J = 8.8 Hz). — *exo*-6-*endo*-7-6,7-Dibrom-1,2,3,4,4,5-hexachlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en (**2b**) wurde analog **2a** hergestellt, Ausb. 4%, Schmp. 74°C (Methanol); ¹³C-NMR s. Lit.¹; ¹H-NMR: δ = 4.4 (1H, d, J = 9.5 Hz), 4.5 (1H, d, J = 9.5 Hz). — Die Darstellung von **4** erfolgte nach Lit.⁶, Ausb. 52%. ¹H-NMR: δ = 5.1 (s). — 1,2,3,3,4,5,5-Heptachlor-1-cyclopenten (**5**) konnte nur im Gemisch mit **4** isoliert werden. ¹³C-NMR s. Lit.¹, ¹H-NMR: δ = 5.15 (s).

1,2,3,4,5-Pentachlor-5-(1,2,2-trichlorethyl)-1,3-cyclopentadien (**6**) (gelöst in $CDCl_3$): Das bei der Darstellung von **2a** anfallende Reaktionsgemisch wird destilliert und die Fraktion vom Siedebereich 105–130°C/0.01 Torr durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Isooctan) in 8 Fraktionen geteilt. Die fast zum Schluß eluierte Fraktion 7 wird durch Dünnschichtchromatographie (0.5 mm Kieselgel, Isooctan) in 3 Flecke getrennt. Der mittlere Fleck ergibt nach Eluie-

Tab. 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^4$, pm^2) von **2a**. $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
1-Cl	0.7487(2)	-0.0385(5)	0.6131(2)	579
2-Cl	0.6917(2)	0.4222(6)	0.5452(2)	584
3-Cl	0.8851(3)	0.5885(6)	0.5167(1)	605
4-Cl(exo)	0.9829(2)	0.1280(6)	0.5714(2)	615
4-Cl(endo)	1.0086(2)	0.5380(6)	0.6245(2)	596
5-Cl	0.9274(2)	0.0479(5)	0.6850(1)	551
6-Cl	0.8853(2)	0.4827(7)	0.7472(1)	637
7-Cl	0.6635(2)	0.4850(6)	0.6758(2)	621
1-C	0.7875(7)	0.228(2)	0.6280(5)	382
2-C	0.7857(7)	0.366(2)	0.5798(5)	368
3-C	0.8623(7)	0.433(2)	0.5679(5)	376
4-C	0.9300(7)	0.342(2)	0.6037(5)	390
5-C	0.8801(7)	0.263(2)	0.6485(5)	388
6-C	0.8437(8)	0.440(2)	0.6837(5)	470
7-C	0.7568(8)	0.324(2)	0.6776(5)	429

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalent isotrope oder isotrope thermische Parameter ($\times 10^4$, pm^2) von **2b**. $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}/U
7-Br	0.6393(2)	-0.0439(3)	0.2686(2)	720
6-Br	0.4917(2)	-0.2006(3)	0.0209(2)	768
5-Cl	0.3285(5)	-0.0061(8)	-0.0185(5)	735
4-Cl(exo)	0.2065(4)	-0.0491(7)	0.0860(5)	626
4-Cl(endo)	0.2948(6)	-0.2719(6)	0.0800(6)	775
3-Cl	0.3060(5)	-0.1933(6)	0.2904(4)	540
2-Cl	0.5050(6)	-0.0167(8)	0.3830(5)	1300
1-Cl	0.4185(5)	0.1641(5)	0.1699(5)	492
7-C	0.520(2)	-0.023(2)	0.165(2)	429
6-C	0.464(1)	-0.132(2)	0.114(1)	198
5-C	0.377(2)	-0.070(2)	0.095(2)	471
4-C	0.314(2)	-0.117(2)	0.126(2)	481
3-C	0.362(2)	-0.119(2)	0.231(1)	376
2-C	0.422(2)	-0.035(2)	0.259(2)	410
1-C	0.436(2)	0.012(2)	0.184(2)	397
7a-Br	0.9869(2)	-0.0711(3)	0.8854(2)	529
6a-Br	0.7468(2)	-0.2110(3)	0.7015(2)	714
5a-Cl	0.7455(5)	-0.0203(6)	0.5438(5)	556
4a-Cl(exo)	0.8704(5)	-0.0825(7)	0.4444(4)	661
4a-Cl(endo)	0.8534(6)	-0.2934(6)	0.5338(5)	654
3a-Cl	1.0714(5)	-0.2181(7)	0.5972(5)	640
2a-Cl	1.1202(5)	-0.0191(7)	0.7604(5)	648
1a-Cl	0.9257(5)	0.1447(5)	0.6623(5)	533
7a-C	0.899(2)	-0.045(2)	0.754(2)	344
6a-C	0.856(2)	-0.151(2)	0.702(1)	343
5a-C	0.850(2)	-0.086(2)	0.612(1)	281
4a-C	0.896(1)	-0.150(2)	0.561(1)	279
3a-C	0.994(1)	-0.140(2)	0.620(1)	207
2a-C	1.010(1)	-0.061(2)	0.681(1)	234
1a-C	0.928(1)	-0.007(2)	0.680(1)	240

mit CDCl_3 eine verdünnte Lösung, die durch MS und NMR charakterisiert wird. — MS (70 eV): $m/z = 366$ [$\text{C}_7\text{H}_2^{35}\text{Cl}_8$]; das Chlorisotopenmuster stimmt bezüglich Intensität mit dem berechneten für Cl_8 überein. — ^{13}C -NMR: $\delta = 68.7$ (d), 70.1 (d); 71.8, 129.0, 130.4, 131.4, 132.2 (alle s). — ^1H -NMR s. Lit.¹⁰⁾

Kristallstrukturanalysen

2a: monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (No. 15), $a = 15.642(9)$, $b = 6.158(4)$, $c = 25.786(9)$ Å, $\beta = 93.12(5)^\circ$, $V = 2480(2)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.980$ g cm⁻³, Mo- K_α -Strahlung, $R = 0.065$ für 1130 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ und 138 Parameter. Die Cl- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert, während die H-Atome in berechneten Positionen mit einem isotropen Temperaturfaktor berücksichtigt wurden. Atomkoordinaten enthält Tab. 1.

2b: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (No. 14), $a = 16.180(9)$, $b = 11.565(9)$, $c = 15.787(9)$ Å, $\beta = 115.83(5)^\circ$, $V = 2659(3)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 2.291$ g cm⁻³, Mo- K_α -Strahlung, $R = 0.103$ für 1997 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ und 202 Parameter. Der hohe R -Wert ist auf die schlechte Qualität des Kristalls zurückzuführen. Die Br- und Cl-Atome wurden anisotrop verfeinert, während die C- und H-Atome (H in berechneten Positionen) sich nur isotrop verfeinern ließen. Atomkoordinaten s. Tab. 2.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-55125 und 55126, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 77-47-4 / **2a**: 135559-66-9 / **2b**: 135559-67-0 / **6**: 85832-97-9 / (*E*)-1,2-Dichlorethen: 156-60-5 / (*Z*)-1,2-Dichlorethen: 156-59-2 / (*E*)-1,2-Dibromoethen: 590-12-5 / (*Z*)-1,2-Dibromoethen: 590-11-4

- ¹⁾ Konstitutionen und ^{13}C -NMR-Spektren von **2a**, **2b**, **4** und **5**: G. E. Hawkes, R. A. Smith, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1276.
- ²⁾ Darstellung von **2a**: ^{2a)} H. Feichtinger, H.-W. Linden, US Pat. 2921097 (12. Januar 1960) [Chem. Abstracts **54** (1960) 9196 d]. — ^{2b)} H. Bauer, J. Buddrus, W. Auf der Heyde, W. Kimpfenhaus, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1890.
- ³⁾ Darstellung von **2b** analog zu **2a**.
- ⁴⁾ W. T. Brady, E. F. Hoff, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3733; P. R. Brook, A. J. Duke, J. R. C. Duke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun. D* **1970**, 574.
- ⁵⁾ Zum Mechanismus der Reaktion von Ketenen mit Alkenen s. X. Wang, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1754.
- ⁶⁾ Darstellung von **4**: J. S. Newcomer, E. T. McBee, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 952; vgl. auch Lit.^{2b)}
- ⁷⁾ Die *endo*-Stellung des H-Atoms folgt auch aus den $^3J_{\text{C,C}}$ - und $^3J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten: J. Buddrus, H. Bauer, *Angew. Chem.* **99** (1987) 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 625.
- ⁸⁾ A. Roedig, L. Hörnig, *Liebigs Ann. Chem.* **598** (1956) 208.
- ⁹⁾ N. S. Zefirov, M. A. Kirpichenok, *J. Org. Chem. USSR* **19** (1983) 795.
- ¹⁰⁾ G. Hammen, M. Hanack, *Angew. Chem.* **91** (1979) 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 614; K. R. Bofinger, M. Hanack, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2993; vgl. auch E. Bäuml, H. Mayr, *ibid.* **118** (1985) 683.
- ¹¹⁾ P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Vinyl Cations*, Academic Press, New York 1979.

[179/91]