

Lösungsmiteleinflüsse auf die Stereospezifität der Bromaddition an cis- und trans-Stilben

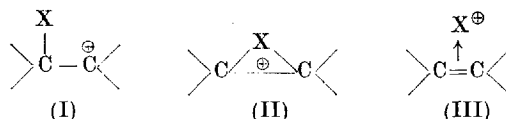
VON GÜNTHER HEUBLEIN

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

In unpolaren und stark polaren aprotischen Lösungsmitteln wird die Bromaddition an cis- und trans-Stilben quantitativ verfolgt. Die Ergebnisse erlauben Hinweise auf die unterschiedliche Stabilisierung des Zwischenzustandes der elektrophilen Addition, die im unpolaren Lösungsmittel mehr über Halonium-Ionen und im polaren Lösungsmittel über solvatstabilisierte klassische Carbonium-Ionen verläuft.

Die Addition von Brom an Olefine verläuft — als Dunkelreaktion ausgeführt — über mehrere Zwischenstufen, deren ionischer Charakter mehrfach bewiesen wurde¹⁻⁴). Dabei werden als Zwischenstufen klassische Carbonium-Ionen (I), Halonium-Ionen (II)⁵) sowie π -Komplexe (III)⁶), die man auch als „nicht klassische“ Carbonium-Ionen bezeichnet, formuliert.



Eine getrennte Betrachtung des Zwischenzustandes als Halonium-Ion oder π -Komplex kann experimentell kaum entschieden werden, da sich beide nur durch die Hybridisierung der beiden C-Atome unterscheiden⁷). Für die

¹) A. W. FRANCIS, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2340 (1925).

²) P. D. BARTLETT u. D. D. TARBELL, J. Amer. chem. Soc. **58**, 466 (1936).

³) J. READ, J. chem. Soc. [London] **1928**, 745.

⁴) W. BOCKEMÜLLER u. F. W. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. **519**, 165 (1935).

⁵) J. ROBERTS u. G. E. KIMBALL, J. Amer. chem. Soc. **59**, 947 (1937).

⁶) M. J. S. DEWAR, The Electronic Theory of Organic Chemistry, Clarendon Press, Oxford 1949.

⁷) M. J. S. DEWAR u. R. C. FAHEY, Angew. Chem. **76**, 321 (1964).

stereochemische Konsequenz des zweiten Additionsschrittes ist eine derartige Unterscheidung nicht von Bedeutung, da beide keine Rotationsfreiheit um die C—C-Achse besitzen und damit im Gegensatz zum klassischen Carbonium-Ion stehen. Bei der Bromaddition an Olefine wird besonders im unpolaren Lösungsmittel eine hohe Stereospezifität festgestellt, zu deren Erklärung eine Haloniumverbrückung des Zwischenzustandes angenommen wird. So erhält man bei der Reaktion von Brom mit *cis*- und *trans*-Stilben in CS₂ und CCl₄ überwiegend *d,l*- bzw. *meso*-Dibromstilben⁸⁻¹²). In polaren Lösungsmitteln wie Alkohol²), Wasser³) oder Essigsäure⁴) ist die Stereospezifität der Addition an *trans*-Stilben geringer, wobei die Ergebnisse jedoch — infolge ablaufender Nebenreaktionen — keine genauen Aussagen zulassen. R. OTTO und F. STOFFEL¹³) erhalten als Reaktionsprodukt der Addition von Brom an *cis*-Stilben in Äther vorwiegend *meso*-Dibromstilben, ein Ergebnis, das durch das konventionelle Bild der elektrophilen Addition nicht erklärt werden kann. Eine systematische Untersuchung dieser Problematik erschien daher gerechtfertigt.

Beschreibung der Versuche

Zur quantitativen Gestaltung der Versuche wurden äquimolare Mengen Stilben und Brom in aprotischen Lösungsmitteln umgesetzt und das Produktverhältnis an *d,l*- und *meso*-Dibromstilben IR-spektroskopisch identifiziert. Bei der Wahl der Lösungsmittel scheidet Alkohole und Säuren wegen Nebenreaktionen²⁾³⁾⁴) aus. Die üblichen Lösungs-

Tabelle 1
Addition von Brom an *cis*-Stilben

Lösungsmittel	In 5 Minuten zugegeben % <i>d,l</i> -Dibromstilben	In 15 Minuten zugegeben % <i>d,l</i> -Dibromstilben
CS ₂	62,5	81,4
CCl ₄	80,5	77,0
Dioxan		67,4
Äthanol	—	52,0
Trichloracetonitril	38,0	34,0
Trichloressigsäuremethyl- ester	41,0	51,0
Nitrobenzol	22,5	29,5

⁸) J. WISLIENUS u. F. SEELER, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2693 (1895).

⁹) L. J. SMYTH u. H. H. HOEHN, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1180 (1941).

¹⁰) R. E. BUCKLES, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1157 (1949).

¹¹) R. E. BUCKLES, R. C. JOHNSON u. W. J. PROBST, J. org. Chem. **22**, 55 (1957).

¹²) HOUBEN-WEYL, Methoden der organ. Chemie V/4, 76, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

¹³) R. OTTO u. F. STOFFEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1799 (1897).

mittel, wie Acetonitril, Aceton, Äther und dergl. reagieren mit Brom und bleiben deshalb außer Betracht. In Abwandlung des unpolaren Tetrachlorkohlenstoffs wurden Trichloracetonitril und Trichloressigsäuremethylester verwendet. Als stark polares, aromatisches Lösungsmittel, das unter den angewandten Bedingungen nicht mit Brom reagiert, diente Nitrobenzol. Die Reaktionen wurden bei 0° unter Lichtausschluß durchgeführt.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse für die Addition an cis-Stilben zusammengestellt. Die Ausbeute bezieht sich auf d,1-Dibromstilben. Die Differenz zu 100% ist meso-Dibromstilben.

Aus Tab. 1 ergibt sich eine Abhängigkeit von der Zutropfgeschwindigkeit, also offenbar von der momentanen Bromkonzentration. Am deutlichsten sind die Verhältnisse in CS₂, die in Tab. 2 wiedergegeben werden.

Tabelle 2
Zeitliche Abhängigkeit der Bromaddition an cis-Stilben in CS₂

Zeit	Sofortige Zugabe	5 Minuten	10 Minuten	15 Minuten	20 Minuten
% Ausbeute an d,1-Dibromstilben	60,5	62,5	75,0	81,4	80

Das zeitliche Maximum für die Bromzugabe liegt bei etwa 15 Minuten, so daß diese Zeit als Standardbedingung für die langsam verlaufende Additionsreaktion gelten soll. Bei der Addition an trans-Stilben ist die Zeitabhängigkeit weit geringer und im polaren Lösungsmittel praktisch bedeutungslos. Tab. 3 enthält die Werte für trans-Stilben unter den für cis-Stilben analogen Bedingungen.

Tabelle 3
Addition von Brom an trans-Stilben

Lösungsmittel	In 5 Minuten zugegeben % d,1-Dibromstilben	In 15 Minuten zugegeben % d,1-Dibromstilben
CS ₂	4,5	5,5
CCl ₄	13	11
Trichloracetonitril	—	18,5
Trichloressigsäuremethylester	—	21
Nitrobenzol	—	16,5

In CS₂ und CCl₄ als Lösungsmittel konnte auch die Reaktionsbeeinflussung bei Temperatursenkung bis -10° mitbetrachtet werden. Für trans-Stilben sind die Werte allerdings wenig genau, da bei dieser Temperatur die Löslichkeit an der Sättigungsgrenze liegt und praktisch erst während des Reaktionsablaufs, infolge Verdünnung durch die zutropfende Bromlösung im betreffenden Lösungsmittel, erreicht werden kann. Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit im unpolaren Lösungsmittel durch Temperaturerhöhung wurde nicht untersucht, da unter diesen Bedingungen die Stereospezifität stark zurückgeht und bereits mit teilweisem Übergang zur Radikalreaktion gerechnet werden muß. Dagegen konnte der

Einfluß katalytisch wirksamer Wassermengen¹⁴⁾ auf die Reaktionsbeschleunigung und das stereochemische Resultat der Addition in CS₂ und CCl₄ untersucht werden. Die Ergebnisse der Addition bei -10° sowie in wassergesättigtem CCl₄ bzw. CS₂ enthalten die Tab. 4 und 5.

Tabelle 4
Bromaddition an cis- und trans-Stilben bei -10°

	In 5 Minuten zugegeben % d,l-Dibromstilben	In 15 Minuten zugegeben % d,l-Dibromstilben	Lösungsmittel
cis-Stilben	76	90	CS ₂
	91	90	CCl ₄
trans-Stilben	4	4	CS ₂
	6	7,5	CCl ₄

Tabelle 5
Bromaddition an cis-Stilben in wassergesättigtem Lösungsmittel

	In 5 Minuten zugegeben % d,l-Dibromstilben	In 15 Minuten zugegeben % d,l-Dibromstilben	Lösungsmittel
cis-Stilben	82,0	90,5	CS ₂
	78,0	79,5	CCl ₄

Diskussion der Versuchsergebnisse

Es darf allgemein angenommen werden, daß die Geschwindigkeit zur Ausbildung und die Möglichkeit zur Stabilisierung des α -Halogencarbonium-Ions die elektrophile Addition bestimmen. Für das stereochemische Resultat der Addition ist besonders die Stabilisierungsmöglichkeit des Carbonium-Ions von Bedeutung. Unter diesem Gesichtspunkt muß auch die hier festgestellte starke Lösungsmittelabhängigkeit gesehen werden.

Im unpolaren Lösungsmittel ist eine Stabilisierung des Carboniumions durch das Solvent nicht gegeben. Die Ausbildung eines Halonium-Ions ist dagegen eine Möglichkeit zum teilweisen Ladungsausgleich und damit zur energetischen Stabilisierung des Zwischenzustandes der Addition. Polare Lösungsmittel begünstigen Ladungstrennungen durch den mit der Ionsolvatation verbundenen Energiegewinn und stabilisieren somit das „klassische Carbonium-Ion“ als solvatisiertes Ionenpaar⁷⁾. Die Praxis der Additionsreaktionen zeigt dabei, daß eine Alternative zwischen beiden Formen sicher nicht diskutiert werden kann, sondern offenbar ein thermodynamisches Gleichgewicht besteht, das im polaren Lösungsmittel dem klassischen Carbonium-Ion zugunsten des energiereichen „Dreiringsystems“ den Vor-

¹⁴⁾ E. S. GOULD, Mechanismus und Struktur in der organ. Chemie, 622, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

zug gibt, während im unpolaren Lösungsmittel das Halonium-Ion bevorzugt sein dürfte, dessen Bildung als „intramolekulare“ Stabilisierung vom Entropieglied her begünstigt ist. Zu ergänzen bliebe noch, daß die Fähigkeit zur Haloniumverbrückung von der Stärke der C—X-Bindung sowie der Elektronegativität von X abhängt und demnach in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ ansteigt¹⁵⁾. Tatsächlich zeigt sich die geringere Neigung des Cl zur Haloniumverbrückung in der allgemein geringeren Stereospezifität der Chloraddition, die im Falle des Stilbens zu einem Gemisch von annähernd gleichen Teilen d,l- und meso-Dichlorstilben führt¹⁶⁾.

Mit diesen Vorstellungen können die Ergebnisse der Bromaddition in Tab. 1 und 3 zumindest qualitativ erklärt werden. In CS_2 und CCl_4 finden wir eine bevorzugt stereospezifisch verlaufende trans-Addition. In polaren Lösungsmitteln erfolgt durch den Übergang zum solvatstabilisierten Carboonium-Ion und dessen Rotationsfreiheit um die C—C-Achse ein starker Rückgang der Stereospezifität.

Diese Folgerungen werden unterstrichen durch die Abhängigkeit der Stereospezifität von der in der Lösung des Stilbens vorhandenen Bromkonzentration (Tab. 2). Je mehr Brom sich in der Lösung befindet, desto größer wird die Polarität des Systems durch die im ersten Additionsschritt erfolgende Ionenbildung. Dies führt aber zu einer Zurückdrängung der Haloniumstruktur und somit zur Verringerung der Stereospezifität.

Auch die Temperaturabhängigkeit der Reaktion bestätigt die vorliegende Darlegung. Während in den polaren Lösungsmitteln, soweit diese tiefer abkühlbar waren, kein nennenswerter Einfluß festgestellt werden konnte, zeigt ein Vergleich der Tab. 1 und 3 mit Tab. 4 für CS_2 und CCl_4 als Lösungsmittel eine deutliche Erhöhung der Stereospezifität, die schließlich bei der Addition an cis-Stilben 90% und an trans-Stilben sogar 96% d,l- bzw. meso-Dibromstilben ergibt. Die Temperatursenkung fördert die Haloniumstabilisierung, die im unpolaren Lösungsmittel ohnehin bevorzugt ist und steigert damit die Stereospezifität der Addition.

Schließlich kann auch der katalytische Effekt durch geringe Wassermengen¹⁴⁾ (<1%) in unpolaren Lösungsmitteln in dem bisherigen Zusammenhang diskutiert werden (Tab. 5). Im unpolaren Lösungsmittel ist die intramolekulare Rotation um die C—C-Achse infolge Bevorzugung des Halonium-Ions stark eingeschränkt. Die katalytisch erreichte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt natürlich ebenso den zweiten Reaktionsschritt der Addition, da ja im gleichen Maße mit der Halonium-Ionenbildung mehr Anionen gebildet werden, auf deren Verschwinden das unpo-

¹⁵⁾ Siehe Zit. 7, S. 325.

¹⁶⁾ S. I. CRISTOL u. R. S. BLY, J. Amer. chem. Soc. **82**, 142 (1960).

lare Lösungsmittel hinzielt. Allerdings muß hierbei beachtet werden, daß mit der beschleunigten Ionenbildung eine Erhöhung der Polarität vor sich geht, deren Wirkung bei geringerer Zutropfzeit aus Tab. 5 deutlich ersichtlich ist. Die insgesamt festgestellte Erhöhung der Stereospezifität berechtigt jedoch zu der Annahme, daß der zweite Additionsschritt unter katalytischen Bedingungen schneller erfolgt als die intramolekulare Rotation um die C—C-Achse¹⁷⁾.

Die vollständige Betrachtung der Versuchsergebnisse verlangt schließlich noch eine Erklärung dafür, weshalb bei der Bevorzugung des klassischen Carbonium-Ions in polaren Lösungsmitteln nicht die d,l- und die meso-Form zu gleichen Teilen entstehen. Besonders im Falle des trans-Stilbens ist zwar ein erheblicher Rückgang der Stereospezifität festzustellen (Tab. 3), jedoch nur bis maximal 21% d,l-Form. Andererseits liefert die Addition an cis-Stilben (Tab. 1) in stark polaren Lösungsmitteln überwiegend meso-Dibromstilben, was formal einer Umkehr der Stereospezifität entspricht.

Das α -Halogencarbonium-Ion stellt ein rotationsfähiges System dar, das auf Grund seiner Solvatstabilisierung durch das polare Lösungsmittel mehr Zeit zur intramolekularen Rotation hat bevor der 2. Additionsschritt erfolgt. Entsprechend der Theorie des Übergangszustandes ist oft der Übergangszustand eines Reaktionsschrittes dem Reaktionsprodukt sehr ähnlich und Einflüsse, die das Reaktionsprodukt stabilisieren, wirken sich entsprechend auf den Übergangszustand aus¹⁸⁾. Nun ist meso-Dibromstilben die sterisch günstigere Form mit geringeren Behinderungsgraden als d,l-Dibromstilben¹⁹⁾ und das bevorzugte Entstehen einer Form hängt somit von der Konformation des Übergangszustandes des Carbonium-Ions ab. Abb. 1 zeigt, daß ohne Zweifel die Konformation (B) mit der geringeren sterischen Gruppenhäufung gegenüber (A) begünstigt ist.

Damit wird nunmehr auch die Bevorzugung der meso-Form verständlich, da die zu dieser Form führende Konformation (B) den großen Rest R am Carbonium-Ion mit den beiden kleinen Resten am Tetraeder-C-Atom flankiert. Das Brom-Anion tritt dann von der am wenigsten gehinderten, dem Brom gegenüberliegenden Seite her ein. Zusammenfassend kann folgendes festgestellt werden:

¹⁷⁾ B. M. BENJAMIN, H. I. SCHAEFFER u. C. J. COLLINS, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 6160 (1957).

¹⁸⁾ W. PRITZKOW, *Theoretische Gesichtspunkte in der organ. Chemie*, 162, Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1963.

¹⁹⁾ G. DREFAHL u. G. HEUBLEIN, *J. prakt. Chem.* **21**, 18 (1963).

1. Die Stereospezifität der Bromaddition an cis- und trans-Stilben ist im Gegensatz etwa zur HX-Addition²⁰⁾ stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig.

2. Es besteht ein Gleichgewicht zwischen einem intramolekular stabilisierten Halonium-Ion, das bevorzugt im unpolaren Lösungsmittel vorliegt und einem solvatstabilisierten α -Halogencarbonium-Ion im polaren Lösungsmittel.

3. Die bei der Addition an das klassische Carbonium-Ion nachweisbare Stereospezifität ist von den sterischen Voraussetzungen zur Einstellung der günstigsten Konformation des Übergangszustandes auf der Zwischenstufe abhängig.

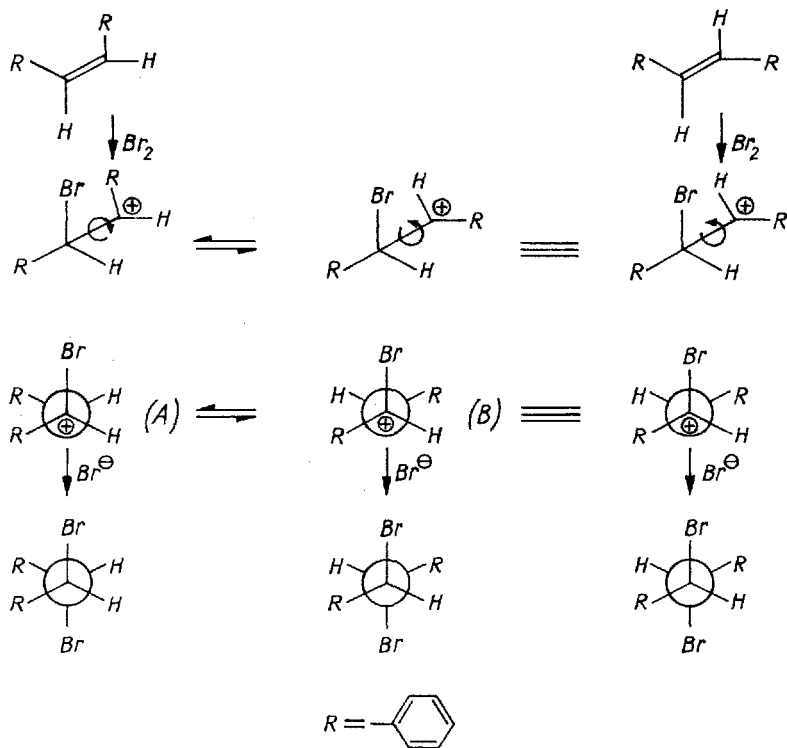


Abb. 1. Verlauf der Bromaddition bei bevorzugtem klassischen Carbonium-Ion

Durchführung der Versuche

Zu einer Lösung von 100 mg sorgfältig gereinigtem cis-²¹⁾ bzw. trans-Stilben²²⁾ in 5 ml des jeweiligen Lösungsmittels wurde aus einer Bürette die äquimolare Menge Brom ebenfalls

²⁰⁾ Siehe Zit. 7, S. 323.

²¹⁾ H. LÖFFLER, Diplomarbeit, Jena 1959.

²²⁾ H. ADKINS u. W. ZARTMANN, Org. Synth. **17**, 89 (1937).

in 5 ml Lösungsmittel zugetropft. Die Zutropfzeit variiert zwischen der sofortigen Zugabe bis zu einer Stunde, meistens jedoch zwischen 5 und 15 Minuten. Die Reaktion wurde bei 0° unter Lichtausschluß durchgeführt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand über P₂O₅ getrocknet und homogenisiert. Die Bestimmung der prozentualen Ausbeute an d,l- bzw. meso-Dibromstilben erfolgte durch die IR-Spektroskopie. Dazu wurden 16 mg des Rückstandes in 10 ml CS₂ gelöst und bei 4 mm Schichtdicke der Bereich zwischen 500–800 cm⁻¹ aufgenommen. Die Bestimmung der Extinktion der bei 570 cm⁻¹ liegenden C—Br-Schwingung, die nur beim d,l-Dibromstilben auftritt¹⁹⁾, führte an Hand einer Vergleichskurve zum Prozentanteil an d,l-Dibromstilben. Mit Hilfe einer analogen Vergleichskurve für eine bei 553 cm⁻¹ liegende, nur beim meso-Dibromstilben auftretende, Bande¹⁹⁾ konnte festgestellt werden, daß der jeweilige Restbetrag des Gemisches tatsächlich meso-Dibromstilben ist und keine weiteren Nebenprodukte enthält.

Die Darstellung von Trichloressigsäuremethylester²³⁾ und Trichloracetonitril²³⁾ sowie die Reinigung von Nitrobenzol²⁴⁾ und den anderen verwendeten Lösungsmitteln²⁵⁾ wurde nach bekannten Verfahren zur Herstellung spektroskopisch reiner Substanzen vorgenommen.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente das Spektral-Photometer UR 10 des VEB Carl Zeiss, Jena.

Für experimentelle Unterstützung danke ich Fräulein G. KIRPAL und Herrn E. THAN.

²³⁾ W. BAUER, Liebigs Ann. Chem. **229**, 165 (1885).

²⁴⁾ B. KEIL, Laboratoriumstechnik der organ. Chemie, 678, Berlin 1961.

²⁵⁾ M. PESTEMER, Angew. Chem. **63**, 235 (1951).

Jena, Institut für organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1964.