

SYNTHESSE VON CIS- UND TRANS- $\alpha,\beta$ -DIBROMSTYROL\*)

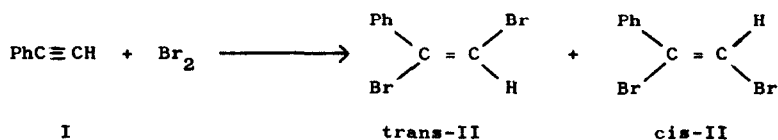
J. König und V. Wolf

Unilever Forschungslaboratorium Hamburg

(Received in Germany 3 March 1970; received in UK for publication 23 March 1970)

Die Bromierung von Phenylacetylen (I) führt zu  $\alpha,\beta$ -Dibromstyrol (II), das bisher lediglich als Isomerengemisch beschrieben ist<sup>1-5</sup>). Ziel dieser Arbeit war die Darstellung und Charakterisierung der reinen Isomeren.

Phenylacetylen (I) wurde bei 10°C in Chloroform oder Eisessig mit einem Äquivalent Brom umgesetzt. Die gaschromatographische Untersuchung (10 % Siliconöl UCC-W-982 auf Chromosorb W-AW-DMCS, 6 ft x 1/8 in, 150°C, 55 cm<sup>3</sup> He/min) zeigte zwei Reaktionsprodukte (Ret.-Zeit 4,3 min und 5,9 min), denen aufgrund ihrer Reaktionsfähigkeit und ihrer Spektren die Struktur von trans- und cis- $\alpha,\beta$ -Dibromstyrol zugeordnet werden konnte:



Ein Zusatz von LiBr<sup>6,7)</sup> erhöht die Stereoselektivität der Reaktion in Eisessig wesentlich: Erhalten wurde trans-II mit 3-5 % cis-II.

TABELLE 1: Reaktionsbedingungen und Produkt der Bromierung von I

I (Mol)	Br <sub>2</sub> (Mol)	LiBr (Mol)	Lösungsmittel	Produkt (%) <sup>a</sup>	
				trans-II	cis-II
0,02	0,02	-	Chloroform	82	18
0,02	0,02	-	Eisessig	70	30
0,02	0,02	0,02	Eisessig	95	5
0,02	0,02	0,1	Eisessig	97	3

<sup>a</sup>GLC-Flächen-%, bestimmt mit FID

Das Isomerengemisch II wurde im Vakuum an einer 50-cm-Drehbandkolonne destilliert,

\*Herrn Professor Dr. R. Tschesche zum 65. Geburtstag gewidmet.

wobei das niedriger siedende trans-II ( $K_{p_{O_2}}$ :  $49^\circ\text{C}$ ) gaschromatographisch rein erhalten wurde. Es gelang jedoch nicht, das höher siedende cis-II rein zu gewinnen, da bei der notwendigen hohen Destillationstemperatur Isomerisierungen auftraten.

Das Isomere cis-II wurde wie folgt isoliert: Rührt man ein Gemisch aus 10,0 g  $\alpha,\beta$ -Dibromstyrol (46 % trans-II, 54 % cis-II), 10,0 g Zinkstaub, 0,2 g  $\text{ZnCl}_2$  in 100 ml absolutem Äthanol 30 min bei  $25^\circ\text{C}$ , so findet eine Debromierung bevorzugt bei trans-II statt. Nach dem Aufarbeiten wird ein Gemisch gewonnen, das neben Phenylacetylen (I) nur noch aus cis-II besteht. Nach Abziehen von I im Vakuum bei Zimmertemperatur wurden 3,4 g (63 %) cis-II isoliert, die max. 0,2 % trans-II enthielten. Setzt man  $\alpha,\beta$ -Dibromstyrol bei höherer Temperatur mit Zink in Äthanol um, so wird nur Phenylacetylen (I) erhalten<sup>1,4)</sup>.

Aufgrund der Spektren wurde die Struktur beider Isomeren zugeordnet:

Das Massenspektrum des Isomerengemisches II zeigte die erwarteten Molekülpeaks 260, 262, 264 im Verhältnis 1:2:1<sup>8)</sup>. Daneben traten Peaks der Massenzahl 183, 181 bzw. 102 auf, die durch Abspaltung eines bzw. beider Bromatome zu erklären sind.

Im IR-Spektrum ist die  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung charakteristisch, die nur bei cis-II als mittelstarke Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  auftritt und damit Hinweise auf die cis-Anordnung der beiden Brom-Atome gibt<sup>9-10)</sup>.

Im NMR-Spektrum sollte das olefinische Proton mit cis-Stellung relativ zum Benzolring (cis-II) durch den Ringstromeffekt bei niedrigerem Feld erscheinen als bei relativer trans-Stellung<sup>11)</sup>. Damit übereinstimmend wurde das Singulett des Vinylprotons in cis-II bei 6,98 ppm, in trans-II bei 6,75 ppm gefunden. Ein Vergleich der experimentell gemessenen mit der

TABELLE 2: Chemische Verschiebung\* des Vinylprotons bei Dibromstyrolen

	gef.	ber. <sup>12)</sup>
cis- $\alpha,\beta$ -Dibromstyrol	6,98	7,23
trans- $\alpha,\beta$ -Dibromstyrol	6,75	6,70
$\beta,\beta$ -Dibromstyrol <sup>13)</sup>	7,40	7,63

\*Chemische Verschiebung  $\delta$  (ppm) relativ zu TMS als innerem Standard ( $\delta=0$ )

nach Lit.12)  
berechneten  
chemischen  
Verschiebung  
des Vinylpro-  
tons (Tab.2)

bestätigt die Strukturzuordnung von cis-II und trans-II.

In Übereinstimmung mit anderen 1,2-Dibromalkenen<sup>14-18)</sup> ist cis-II thermodynamisch stabiler als trans-II. Stehenlassen bei Zimmertemperatur führt zu Mischungen, in denen das cis-Isomere überwiegt. Zweistündiges Erhitzen der Isomeren mit 1 % Jod ergibt ein Gleichgewichtsgemisch mit 23 % trans-II bei  $150^\circ\text{C}$  und 26 % trans-II bei  $200^\circ\text{C}$ .

Wir danken Fräulein S. Crämer und Herrn K. Goldbeck für ihre zuverlässige Mitarbeit.  
Der Analytischen Sektion des URL Hamburg danken wir für die Aufnahme der Spektren, dem  
Destillationslabor für die Destillation von  $\alpha,\beta$ -Dibromstyrol.

### L i t e r a t u r

- 1) J.V. Nef, Ann. Chem. 308, 264 (1899).
- 2) E. Bergmann und A. Bondi, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 286 (1933).
- 3) W. Taylor, J. Chem. Soc. 1937, 304.
- 4) C.F.H. Allen und C.V. Wilson, J. Org. Chem. 5, 146 (1940).
- 5) R.E. Buckles, R.C. Johnson und W.J. Probst, J. Org. Chem. 22, 55 (1957).
- 6) E.A. Shilov und I.V. Smirnov-Zamkov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk  
1951, 32; C.A. 45, 7952 (1951).
- 7) J.A. Pincock und K. Yates, J. Am. Chem. Soc. 90, 5643 (1968).
- 8) J.H. Beynon, R.A. Saunders und A.E. Williams, The Mass Spectra of Organic Molecules,  
S. 374, Elsevier Publ. Co., Amsterdam-London-New York 1968.
- 9) H.J. Bernstein und J. Powling, J. Am. Chem. Soc. 73, 1843 (1951).
- 10) L.J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 30, Steinkopff-Verlag,  
Darmstadt 1966.
- 11) J.A. Pople, W.G. Schneider und H.J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic  
Resonance, S. 180, 238, McGraw-Hill Book Co., New York 1959.
- 12) U.E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon und S. Sternhell,  
Tetrahedron 25, 691 (1969).
- 13) F. Ramirez, N.B. Desai und N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 84, 1745 (1962).
- 14) R.M. Noyes und R.G. Dickinson, J. Am. Chem. Soc. 65, 1427 (1943).
- 15) J.M. Dowling, P.G. Puranik, A.G. Meister und S.I. Miller, J. chem. Phys. 26,  
233 (1957).
- 16) H.G. Viehe, Chem. Ber. 93, 1697 (1960).
- 17) H.G. Viehe und E. Franchimont, Chem. Ber. 96, 3153 (1963).
- 18) A. Demiel, J. Org. Chem. 27, 3500 (1962).