

HEINZ GÜNTER VIEHE und EDGARD FRANCHIMONT

Geometrische Isomerenpaare mit bevorzugter *cis*-Struktur, II¹⁾

Die *cis-trans*-Isomerie beim 2-Brom-1-jod-äthylen

European Research Associates Brüssel

(Eingegangen am 30. April 1963)

Entgegen Literaturangaben kommt dem einzigen bisher bekannten 2-Brom-1-jod-äthylen *trans*-Struktur zu. Dessen thermische Isomerisierung führt nicht nur zum Gleichgewicht mit dem *cis*-Isomeren, das gaschromatographisch abtrennbar ist und dessen Eigenschaften beschrieben werden, sondern auch durch intermolekularen Halogenaustausch zu einem von allen Seiten erreichbaren Gleichgewicht der Isomerenpaare des 1,2-Dibrom-, 1,2-Dijod- und des 2-Brom-1-jod-äthylens. Gleichgewichtsmessungen für das 2-Brom-1-jod-äthylen bei 175 und 225° lassen bei Raumtemperatur knapp 50% *cis*-Gehalt abschätzen. Somit ist beim 2-Brom-1-jod-äthylen die Grenze erreicht für die *cis*-Bevorzugung in der Reihe der zehn 1,2-Dihalogen-äthylene, von denen nur das Dijod-äthylen bei Normaltemperatur ausgeprägt auf der *trans*-Seite liegt. Sein *cis*-Isomeres wurde erstmals rein dargestellt.

Mit der Darstellung der geometrischen Isomerenpaare der 2-Fluor-1-halogen-äthylene fanden wir kürzlich eine Reihe geometrisch isomerer Olefine mit bevorzugter „*cis*-Struktur“^{1,2)}. In dem dadurch fast vollständigen Bild der *cis-trans*-Verhältnisse bei 1,2-Dihalogen-äthylenen fehlte noch das Isomerenpaar des 2-Brom-1-jod-äthylens. Da dieses gerade als Grenzfall vor dem als „*trans*-bevorzugt“ bekannten 1,2-Dijod-äthylen besonderes Interesse beansprucht, bemühten wir uns um seine Darstellung und nähere Untersuchung.

Die Literatur schreibt dem 2-Brom-1-jod-äthylen willkürlich die *cis*-Struktur zu³⁾; die Verbindung wurde durch Anlagerung von Brom-jod an Acetylen erhalten und ließ sich weder mit elementarem Brom oder Jod noch mit HBr oder HJ, nicht einmal im UV-Licht isomerisieren.

Den Erwartungen entsprechend, liefert die Addition von Brom-jod an Acetylen⁴⁾ in Wirklichkeit die *trans*-Form, wie zunächst das kaum von Null verschiedene Dipolmoment zeigt. Gaschromatogramm und Elementaranalyse beweisen die Einheitlichkeit dieses Produktes.

Um nun auch zu dem für einen Vergleich interessanten *cis*-2-Brom-1-jod-äthylen zu gelangen, versuchten wir, das *trans*-Isomere thermisch umzulagern. Nach dem Erwärmen auf 150° zeigte die gaschromatographische Analyse nicht nur das erwartete

1) H. G. VIEHE, Chem. Ber. 93, 1697 [1960].

2) Vgl.: A. DEMIEL, J. org. Chemistry 27, 3500 [1962]; N. C. CRAIG und E. A. ENTEMANN, J. chem. Physics 36, 243 [1961]; R. A. BEAUDET und E. B. WILSON, ebenda 37, 1133 [1962].

3) BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie (4. Aufl.), Erg.-W. III 1, 674; H. VAN DE WALLE und V. DE LANDSBERG, Bull. Soc. chim. Belgique 39, 309 [1930]; J. PLIMPTON, J. chem. Soc. [London] 41, 394 [1882].

4) Für diese Versuche danken wir Herrn W. LIPPENS, der sie unter Anleitung von Herrn Prof. P. DE CEUSTER in Gent ausführte.

cis-trans-Gleichgewicht, sondern — ebenfalls im thermischen *cis-trans*-Gleichgewicht — die geometrischen Isomerenpaare des 1.2-Dibrom-äthylens und 1.2-Dijod-äthylens. Es war also Halogenaustausch eingetreten, der — wie sich ergab — bei allen Meßtemperaturen zu einem Gleichgewicht von etwa 50 Mol% *cis*- und *trans*-2-Brom-1-jod-äthylen mit je 25% *cis*- und *trans*-1.2-Dibrom-äthylen und -1.2-Dijod-äthylen führte. Auch ausgehend von molaren Mengen 1.2-Dibrom- und 1.2-Dijod-äthylen wird dieselbe thermische Halogenaustausch-Gleichgewichtseinstellung von 2-Brom-1-jod-äthylen mit 1.2-Dibrom- und 1.2-Dijod-äthylen erreicht. Dabei stehen also alle drei Isomerenpaare außerdem im *cis-trans*-Gleichgewicht (Tab. 1). Da dieses von 1.2-Dibrom- und 1.2-Dijod-äthylen bekannt ist⁵⁾, bietet sich für unsere Messungen eine Vergleichs- und Kontrollmöglichkeit. Die Übereinstimmung ist für 1.2-Dibrom-äthylen befriedigend, während der *trans*-Gehalt von 1.2-Dijod-äthylen etwas höher liegt als der Literaturwert⁶⁾. Dieser ist aber früher möglicherweise dadurch beeinträchtigt worden, daß bisher die reine *cis*-Form von 1.2-Dijod-äthylen unbekannt war. Deren unten beschriebene Reindarstellung schließt auch dort eine Lücke. Die gaschromatographischen Analysen zeigten, daß sich die Kurvenflächen der drei Isomerenpaare zueinander verhalten wie ihre Molekulargewichte⁷⁾.

Tab. 1. Isomerisierungsgleichgewichte von 2-Brom-1-jod-äthylen, 1.2-Dibrom- und 1.2-Dijod-äthylen; Mittelwerte von 4 bzw. 5 Messungen in Mol %

Temp.	BrHC=CHBr		BrHC=CHJ		JHC=CHJ	
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
175°	47.3	52.7	55.2	44.8	68.1	31.9
225°	50	50	56.6	43.4	67.5	32.5

Tab. 2. Halogenaustauschgleichgewichte; Mittelwerte von 4 bzw. 5 Messungen in Mol %

Temp.	BrHC=CHBr	BrHC=CHJ	JHC=CHJ
175°	25.2	50	24.8
225°	26.7	48.8	24.5

Die Tab. 1 gibt als interessantestes Ergebnis den hohen *cis*-Gehalt der Gleichgewichte von 2-Brom-1-jod-äthylen, Tab. 2 den intermolekularen Halogenaustausch wieder. Das Problem der „*cis*-Bevorzugung“ im allgemeinen, sowie auch bei 1.2-Dihalogen-äthylenen, ist früher ausführlich aufgezeigt worden^{1,2)}. Wahrscheinlich spielen mehrere Effekte zusammen, die bis zu ihrer vollständigen physikalischen Erfassung folgendermaßen symbolisiert werden könnten:



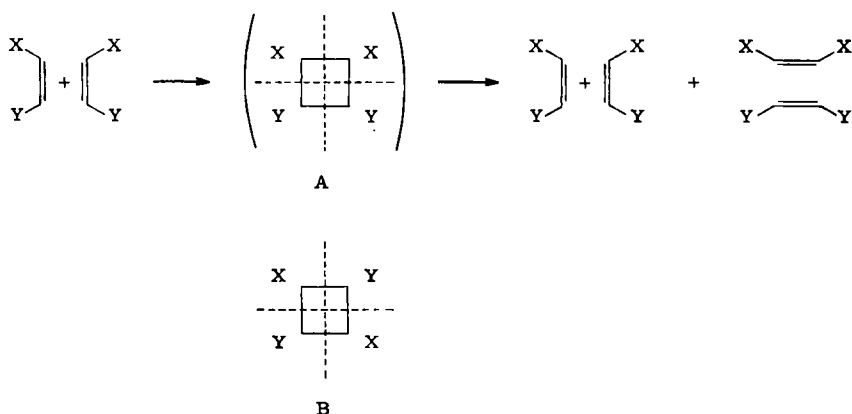
⁵⁾ A. R. OLSON und W. MARONEY, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1320 [1934]; R. M. NOYES und R. G. DICKINSON, ebenda **65**, 1427 [1943]; J. M. DOWLING, P. G. PURANIK, A. G. MEISTER und S. I. MILLER, J. chem. Physics **26**, 233 [1957].

⁶⁾ R. M. NOYES, R. G. DICKINSON und V. SCHOMAKER, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1319 [1945]; S. I. MILLER und R. M. NOYES, ebenda **73**, 2376 [1951]; S. I. MILLER, A. WEBER und F. F. CLEVELAND, J. chem. Physics **23**, 44 [1955].

⁷⁾ Vgl.: R. MECKE und G. ZIRKER, J. Chromatogr. [Amsterdam] **7**, 1 [1962]; E. G. HOFFMANN, Analytic. Chem. **34**, 1216 [1962].

Dabei sollen A und B Resonanzstrukturen von Substituentenelektronen mit der Doppelbindung darstellen, während C vor allem für die LONDON-Kräfte zwischen den Substituenten symbolisch wäre. In Analogie zum „Fahrradmodell“ C könnte man D als ein Symbol für die Stabilisierungs- und Attraktionskräfte ansehen, die wahrscheinlich zwischen Substituenten am gleichen Kohlenstoffatom wirksam sind. Das durch seine außergewöhnliche Stabilität völlig aus der Reihe der chlorierten Methane herausfallende Dichlormethan, das uns in anderem Zusammenhang bereits beschäftigte⁸⁾, könnte ein Beispiel für D sein. Die gegenseitige Substituentenbeeinflussung über Resonanzformen ohne den „Naheffekt“ der Attraktionskräfte sollte interessant sein und läßt sich vielleicht am einfachsten chemisch bei den *trans*-Dihalogen-äthylenen und bei den noch unbekanntem unsymmetrisch substituierten Dihalogen-acetylenen untersuchen. Über besondere Erscheinungen bei Eliminierungsreaktionen der 2-Fluor-1-halogen-äthylene ist schon kurz berichtet worden⁹⁾, eine Mitteilung über Reaktionen an Dihalogen-acetylenverbindungen soll später folgen.

Außer dem Effekt der „*cis*-Bevorzugung“ erscheint die Frage nach dem Isomerisierungs- und Halogenaustauschmechanismus interessant. Wenn auch wahrscheinlich ein Radikalmechanismus mit Homolyse der C-Halogenbindung vorliegt¹⁰⁾, der — wie die Tab. 2 zeigt — zu einer statistischen 1,2-Verteilung der Halogenatome am Äthylen führt, so gibt es zumindest formal noch eine andere interessante Diskussionsmöglichkeit, die ein intermediär gebildetes Cyclobutan-Derivat nach folgendem Formelschema vorsieht:



Ein Cyclobutan-Derivat A könnte durch statistischen Zerfall zu den gefundenen Produkten führen. Das Kopf-Schwanz-Isomere B erscheint nach den Ergebnissen der Dimerisierung von Fluorolefinen wenig wahrscheinlich. Gerade deren Verhalten¹¹⁾ könnte den vorstehenden Mechanismus stützen. Fluorolefine bilden nämlich bei höheren Temperaturen stabile Cyclobutan-Derivate nur vom Typ A¹²⁾, während mit höheren Halogenen substituierte Olefine bisher niemals zur Isolierung von Cyclobutanen führten. Der hier beschriebene Halogenaustausch könnte für das Reaktionsverhalten der Dihalogenäthylene bei der dimerisierenden

8) H. G. VIEHE und M. REINSTEIN, Chem. Ber. **95**, 2557 [1962].

9) H. G. VIEHE und E. FRANCHIMONT, Chem. Ber. **95**, 319 [1962].

10) Vgl. auch die nachstehenden Mitteil. dieser Reihe.

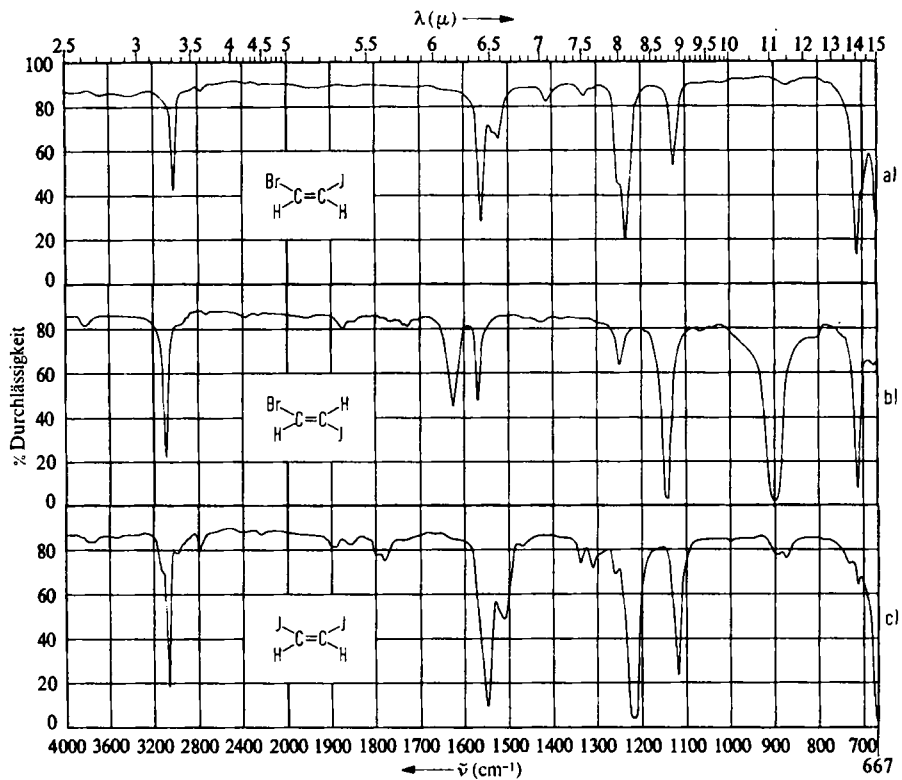
11) A. L. HENNE und R. P. RUH, J. Amer. chem. Soc. **69**, 279 [1947].

12) M. HUDLICKY, Chemie der organischen Fluorverbindungen, S. 223, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1960.

Cyclisierung eine Erklärung geben: Da die C—F-Bindung sehr viel fester ist als die C—Cl-, C—Br- und C—J-Bindung, können wahrscheinlich die Fluorolefine über die angeregten Doppelbindungen dimerisieren, während möglicherweise die Olefine mit höheren Halogenatomen diese radikalisch abspalten (und dann austauschen können), ehe es zu einer Dimerisierung kommt.

Als praktische Folgerung bietet der Halogenaustausch, der auch schon im Tageslicht bei niedrigen Temperaturen auftritt, die Möglichkeit zum Ersatz von olefinischen Halogenatomen durch höhere. Die im Versuchsteil beschriebene präparative Darstellung von 2-Brom-1-jod-äthylen aus 1.2-Dibrom-äthylen und 1.2-Dijod-äthylen sowie von 2-Brom-1-chlor-äthylen aus 1.2-Dichlor-äthylen und 1.2-Dibrom-äthylen sind Beispiele dieser Art. Da die Jodaddition an Acetylen recht langsam verläuft, erscheint demgegenüber auch die Synthese von 1.2-Dijod-äthylen durch einfaches Erhitzen von 1.2-Dibrom-äthylen mit Natriumjodid vorteilhaft.

Die physikalischen Daten der gaschromatographisch reinen *cis*- und *trans*-2-Brom-1-jod-äthylene sowie des *cis*-1.2-Dijod-äthylens sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die entsprechenden IR-Spektren zeigt die Abbildung.



IR-Spektren. a) *cis*-2-Brom-1-jod-äthylen, b) *trans*-2-Brom-1-jod-äthylen, c) *cis*-1.2-Dijod-äthylen

Tab. 3. Physikalische Konstanten für *cis*- und *trans*-2-Brom-1-jod-äthylen sowie *cis*-1.2-Dijod-äthylen

	BrCH=CHJ <i>trans</i>	BrCH=CHJ <i>cis</i>	JCH=CHJ (vgl. I. c. 6) <i>cis</i>
Schmp.	18.1 bis 18.3°	-54.4 bis -54.3°	-4.8 bis -4.1°
n_D^{25}	1.6322 ⁷⁾	1.6198 ¹⁾	1.6870 ⁷⁾
d_4^{25}	2.617	2.644	2.955
Dipolmoment in Benzol μ_D	0.39 \pm 0.11	1.30 \pm 0.30	1.14 \pm 0.07

Dem Direktor unseres Institutes, Herrn Dr. R. H. GILLETTE, sind wir für die großzügige Förderung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet. Für anregende Diskussionen danken wir besonders den Herren Prof. F. BOHLMANN und Prof. R. B. WOODWARD.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

2-Brom-1-jod-äthylen

Methode A (ähnlich der Literaturvorschrift^{3,4)}): Während 11 Stdn. leitete man einen langsamen *Acetylen*-Strom durch eine Lösung von 100 g *Jod* und 100 g *Brom* in 750 g Chloroform, bis die intensive Bromjodfärbung fast ausgeblichen war. Nach Abziehen des Solvens wurde der Rückstand (183 g) mit Wasserdampf destilliert, bis sich im Kühler Kristalle von *trans*-1.2-Dijod-äthylen abschieden. Die flüssige organische Phase wurde destilliert und die Fraktion zwischen 140 und 150° abgetrennt. Nach dem Waschen mit Hydrogensulfit und Trocknen mit Natriumsulfat wurde zur Kristallisation abgekühlt. Insgesamt erhielt man so 41 g Kristalle vom Schmp. 14.5° (Lit.³⁾: 16.5°). Das Gaschromatogramm zeigte starke Verunreinigung mit 1.2-Dijod- und 1.2-Dibrom-äthylen an, die beide präparativ, wie unter B angegeben, abgetrennt werden konnten.

Allgemeine Methode B (durch thermische Isomerisierung von 1.2-Dijod- und 1.2-Dibrom-äthylen): Ein (äquimolares) Gemisch aus 3.7 g *1.2-Dibrom-* und 5.6 g *1.2-Dijod-äthylen* wurde im Einschmelzrohr unter Vakuum für 6 Stdn. auf 200° erwärmt. Nach dem Abschrecken mit flüssigem Stickstoff wurde das jodhaltige Reaktionsprodukt mit Hydrogensulfit gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und gaschromatographisch zerlegt**). Neben den Ausgangshalogeniden (zusammen etwa 50% des Gewichts) wurden 4.0 g *2-Brom-1-jod-äthylen* (*cis* und *trans*) erhalten, Ausb. 87% d. Th. (Meßdaten siehe Tab. 3).

Isomerisierungen: Die Durchführung erfolgte in Einschlußrohren unter Vakuum. Der Heizofen zeigte eine Temperaturkonstanz von $\pm 2^\circ$. Die gaschromatographische Analyse wurde bei 130° im Heliumstrom mit dem Gerät Beckman GC 2 durchgeführt. Als Säule diente ein Kupferrohr von 4.0 mm Innendurchmesser und 2.5 m Länge, gefüllt mit 20 g Dinonylphthalat auf 100 ccm Kieselgur (60–100 mesh „Embacel van May und Baker“). Die Kurven wurden planimetrisch ausgewertet. Kalibrierung zeigte, daß die Kurvenflächen mit $\pm 0.5\%$ Fehler den Molverhältnissen entsprachen. Präparative *cis-trans*-Auftrennung erfolgte im gleichen Apparat mit einer größeren Säule gleicher Füllung (0.5 cm Innendurchmesser, 3 m Länge).

*) Für die Ausführung der Analysen danken wir Fräulein GRAF, Herrn GOES und Herrn HOUQUET, für die Messung der Dipolmomente Herrn GERONDAL.

Als Gaschromatographen wurden die Apparate Beckman GC 2 und Megachrom verwendet. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät, Modell 21, gemessen.

***) Dazu diente der Apparat „Megachrom“-Beckman mit 1.80 Kolonnenlänge (bestehend aus 8 Parallelsäulen von 0.5 cm Innendurchmesser) bei 130° im Heliumstrom, gefüllt mit Apiezon L auf „Firebrick C 22“ (J. Mansville).

2-Chlor-1-brom-äthylen: wurde durch Erwärmen auf 250° während 4 Stdn. aus *1.2-Dibrom-* und *1.2-Dichlor-äthylen* erhalten. Die gaschromatographische Analyse zeigte ein Verhältnis von etwa 50% *2-Chlor-1-brom-äthylen* und je 25% der Ausgangsprodukte. — Bei der Wiederholung dieses Versuches wurden die Ergebnisse mehrfach reproduziert, obwohl jedoch in einigen Fällen ohne erkenntlichen Grund Carbonisierung eintrat oder die Isomerisierung ausblieb.

1.2-Dijod-äthylen (vgl. I. c.⁶): Aus 3.0 g *1.2-Dibrom-äthylen* und 6 g *Natriumjodid* wurde durch 18stdg. Erwärmen der Komponenten auf 200° nach dem Aufarbeiten ein *cis-trans-*Gemisch im Verhältnis von etwa 1 : 2 erhalten: Ausb. 3.9 g ~ 82% d. Th. Als Verunreinigung wurden etwa 5% *2-Brom-1-jod-äthylen* gaschromatographisch gemessen.
