

Hermann Stetter und Erhard Tresper

Über Reaktionsprodukte der Bromierung von Kohlenwasserstoffen in flüssigem Brom

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 20. August 1970)

Bei der Bromierung in flüssigem Brom in Gegenwart katalytischer Mengen Bromwasserstoffsäure bilden aliphatische Kohlenwasserstoffe mit benachbarten tertiären Kohlenstoffatomen und tetraalkylierte Äthylene definierte Bromierungsprodukte. Im einzelnen werden 1.4-Dibrom-2.3-bis-brommethyl-buten-(2) (1), 1.4.5-Tribrom-2.3-bis-brommethyl-penten-(2) (2), 1.4.5-Tribrom-2.3-bis-brommethyl-hexen-(2) (3), 1.4.5-Tribrom-2-brommethyl-3- $[\alpha,\beta]$ -dibromäthyl]-penten-(2) (4) und 1.4.5.8-Tetrabrom- $\Delta^{4a(8a)}$ -octalin (5) aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erhalten.

Studies on the Bromination of Hydrocarbons in Liquid Bromine

The bromination of aliphatic hydrocarbons in liquid bromine in the presence of catalytic amounts of hydrobromic acid is described. Hydrocarbons with neighbouring tertiary carbon atoms and tetraalkylated ethylenes give definite bromination products. From the corresponding hydrocarbons were obtained 1.4-Dibromo-2.3-bis(bromomethyl)but-2-ene (1), 1.4.5-Tribromo-2.3-bis(bromomethyl)pent-2-ene (2), 1.4.5-Tribromo-2.3-bis(bromomethyl)hex-2-ene (3), 1.4.5-Tribromo-2-bromomethyl-3- $[\alpha,\beta]$ -dibromoethyl)pent-2-ene (4), and 1.4.5.8-Tetrabromo- $\Delta^{4a(8a)}$ -octalin (5).

Bromierungen von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit flüssigem, unverdünntem Brom sind in der Literatur nur in Einzelfällen beschrieben. Adamantan läßt sich in flüssigem Brom in 85proz. Ausbeute zum 1-Brom-adamantan umsetzen. Eine selektive Weiterbromierung zum 1.3-Dibrom-, 1.3.5-Tribrom- bzw. 1.3.5.7-Tetrabromadamantan ist in Gegenwart von Lewis-Säuren als Katalysatoren möglich. Es konnte gezeigt werden, daß die Bromierungsreaktion beim Adamantan einem ionischen Mechanismus folgt¹⁾.

Wir haben das Verhalten offenkettiger Kohlenwasserstoffe gegenüber flüssigem Brom in Brom als Lösungsmittel untersucht.

Wie andere Veröffentlichungen²⁾ bereits vermuten ließen, war hier als Nebenreaktion zur substituierenden Bromierung die Dehydrobromierung zu erwarten, an die sich in flüssigem Brom weitere Folgereaktionen anschließen mußten.

¹⁾ H. Stetter, M. Schwarz und A. Hirschhorn, *Angew. Chem.* **71**, 429 (1959); *Chem. Ber.* **92**, 1629 (1959); H. Stetter und C. Wulff, *Angew. Chem.* **72**, 351 (1960); *Chem. Ber.* **93**, 1366 (1960); R. C. Fort und P. v. R. Schleyer, *Chem. Reviews* **64**, 277 (1964).

²⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. V/4, S. 153 f., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960; G. A. Russell und H. C. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4025 (1955).

Offensichtlich können die hohen Ausbeuten an definierten Produkten bei der Bromierung des Adamantans nur aus der Symmetrie dieses Moleküls erklärt werden. Im Adamantan gilt für jedes Kohlenstoffatom die Bredtsche Regel, so daß Folgereaktionen nicht möglich sind, die die Ausbildung einer olefinischen Doppelbindung verlangen.

Bromierungsversuche in siedendem Brom mit geradkettigen Alkanen zeigten nur einen äußerst trägen Reaktionsablauf. Unter den verschiedensten Gesichtspunkten ausgesuchte Katalysatoren fördern Folgereaktionen stärker als die eigentliche Bromierung und führen zur Bildung teeriger Produkte³⁾.

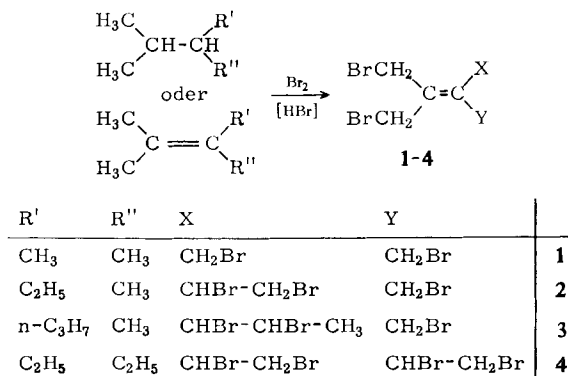
Setzt man jedoch verzweigte Kohlenwasserstoffe ein, so erhält man unter Beteiligung der Sekundärreaktionen definierte Bromierungsprodukte in zum Teil hohen Ausbeuten. Verbindungen, die zwei benachbarte, tertiäre Kohlenstoffatome enthalten, können dabei überraschenderweise eine in flüssigem Brom beständige olefinische Doppelbindung aufbauen.

Rührt man z. B. 2.3-Dimethyl-butan in Gegenwart einer katalytischen Menge 63proz. Bromwasserstoffsäure etwa 8 Stdn. bei 40–50° in flüssigem Brom, so erhält man in 35proz. Ausbeute Tetrakis-brommethyl-äthylen (1), das früher⁴⁾ aus *N*-Brom-succinimid mit 1.4-Dibrom-2.3-dimethyl-buten-(2) erhalten wurde. Es entstehen nur wenige, uneinheitliche Nebenprodukte.

In Ausbeuten bis zu 66% erhält man 1, wenn man in ähnlicher Weise 2.3-Dimethyl-buten-(2), 2.3-Dimethyl-buten-(1), 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3), 1.2.3.4-Tetrabrom-2.3-dimethyl-butan oder 2.3-Dimethyl-butanol-(2) mit Brom umsetzt.

Wir glauben deshalb, daß die Reaktion über eine Folge von Eliminierungs- bzw. Additionsschritten abläuft. Ungeklärt bleibt, ob dabei Olefine als intermediäre Reaktionsstufen entstehen oder lediglich die von *Russell* und *Brown*²⁾ vorgeschlagenen π -Komplex-Formen der Carbonium-Ionen auftreten.

Die Reaktion läßt sich auf länger-kettige Kohlenwasserstoffe übertragen:

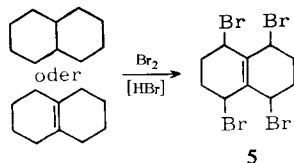


Kohlenwasserstoffe, die neben den tertiären Kohlenstoffatomen einen Sechsring enthalten, bilden in zumeist nicht definierter Weise hochbromierte Aromaten. Lediglich Decalin bzw. $\Delta^{4a(8a)}$ -Octalin reagieren mit 23% bzw. 65% Ausbeute zum ana-

³⁾ E. Tresper, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1970.

⁴⁾ A. C. Cope und F. Kagan, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5501 (1958).

logen Tetrabromolefin (**5**), das bisher⁵⁾ durch vierfache Allylbromierung von $\Delta^{4a(8a)}$ -Octalin mit *N*-Brom-succinimid hergestellt wurde. Eine bevorzugte Reaktion der *cis*-Form des Decalins wird beobachtet.



Beschreibung der Versuche

Schmp.: unkorrigiert, Mettler Fp 1; ¹H-NMR: Varian A 60, TMS als innerer Standard; Mol.-Gew.: osmometr. in Benzol, Mechrolab 301 A.

1.4-Dibrom-2.3-bis-brommethyl-buten-(2) (**1**)

a) 8.6 g (0.1 Mol) 2.3-Dimethyl-butan werden mit 40 ccm Brom und 1 ccm wäßriger 63proz. Bromwasserstoffsäure 8 Stdn. bei 40–50° gerührt und bei Raumtemp. über Nacht stehengelassen. Danach wird noch 2 Stdn. bei 50° gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit wenig Benzin (40–80°) aufgenommen, auf Eis gegossen und das überschüssige Brom durch Zugabe von festem NaHSO₃ unter Eiskühlung entfärbt. Das ausfallende Produkt wird abgesaugt, mit wäßr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Danach wird mit wenig kaltem CH₂Cl₂ digeriert und abgesaugt. Aus Essigester erhält man 13.8 g (35%) leicht gelbe Kristalle vom Schmp. 158.5° (Lit.⁴⁾: 158–159°, übereinstimmende IR-Spektren).

¹H-NMR (flüssiges Brom): τ 5.75.

b) Werden Olefine, 1.2.3.4-Tetrabrom-2.3-dimethyl-butan oder 2.3-Dimethyl-butanol-(2) eingesetzt, so werden diese in die mit Eis gekühlte Lösung von Bromwasserstoffsäure in Brom langsam eingetropt, die Temp. vorsichtig bis zum Rückfluß gesteigert und nach 4 Stdn. bei nachlassender Bromwasserstoff-Entwicklung wie oben aufgearbeitet*):

eingesetzte Verbindung	g	Ausb. an 1	
		g	%
2.3-Dimethyl-buten-(2)	7	21.8	66
2.3-Dimethyl-buten-(1)	5.9	15.6	56
2.3-Dimethyl-butadien-(1.3)	180	582	66
1.2.3.4-Tetrabrom-2.3-dimethyl-butan	10	6.2	60
2.3-Dimethyl-butanol-(2)	8	16.7	52

1.4.5-Tribrom-2.3-bis-brommethyl-penten-(2) (**2**)

a) 10.0 g (0.1 Mol) 2.3-Dimethyl-pentan, 40 ccm Brom und 1 ccm 63proz. Bromwasserstoffsäure werden wie oben behandelt. Aus n-Hexan nach längerem Stehen im Eisschrank 23.5 g (48%) gelbe Kristalle vom Schmp. 61.3°.

C₇H₉Br₅ (492.7) Ber. C 17.06 H 1.84 Br 81.10

Gef. C 17.27 H 1.84 Br 81.08 Mol.-Gew. 503

¹H-NMR (CDCl₃): d τ 6.03, *J* = 8 Hz; s 5.77; s 5.71; t 4.71, *J* = 8; Flächenverhältnis 2:4:2:1.

*) Bei längeren Reaktionszeiten bildet sich in steigenden Mengen 1.1.4.4-Tetrabrom-2.3-bis-brommethyl-buten-(2). Siehe P. Gerhards, Diplomarbeit, T. H. Aachen 1970.

⁵⁾ R. A. Barnes, J. Amer. chem. Soc. **70**, 145 (1948); L. Horner und E. H. Winkelmann, Angew. Chem. **71**, 349 (1959).

Ein durch vierfache Allylbromierung von 5-Brom-2,3-dimethyl-penten-(2)⁶⁾ mit *N*-Bromsuccinimid in CCl₄ hergestelltes **2** vom Schmp. 57,4° hat identische IR- bzw. NMR-Spektren.

b) 4,9 g (0,05 Mol) 2,3-Dimethyl-penten-Gemisch⁷⁾ (ca. 60% 2,3-Dimethyl-penten-(2)-Gehalt) ergeben wie vorstehend 12,2 g (50%) **2**; 9,0 g (0,05 Mol) 5-Brom-2,3-dimethyl-penten-(2)⁶⁾ ergeben 12,5 g (51%) **2**.

1,4,5-Tribrom-2,3-bis-brommethyl-hexen-(2) (**3**): 9,0 g (0,08 Mol) 2,3-Dimethyl-hexen-Gemisch⁷⁾ (ca. 50% 2,3-Dimethyl-hexen-(2)-Gehalt) werden wie oben bromiert. Bei der Aufarbeitung wird zur leichteren Reduktion das dickflüssige Öl mit etwas CH₂Cl₂ verdünnt. Nach Neutralisieren, Trocknen und Abziehen des CH₂Cl₂ im Rotationsverdampfer erhält man 38 g leicht gelbes Öl. 3 g davon werden in trockenem CH₂Cl₂ durch eine mit Al₂O₃ (Merck, stand.) gefüllte Säule geschickt, Laufmittel CH₂Cl₂. Die erhaltene Lösung wird i. Vak. bei Raumtemp. vom CH₂Cl₂ befreit. Das honiggelbe Öl (1,6 g, 50%) kristallisiert nicht, erstarrt bei -78° zu einer glasartigen Masse und zersetzt sich beim Destillierversuch i. Hochvak. Kristallisationsversuche bleiben erfolglos.

C₈H₁₁Br₅ (506,8) Ber. C 18,96 H 2,19 Br 78,85

Gef. C 18,13 H 2,03 Br 79,40 Mol.-Gew. 507

¹H-NMR (CDCl₃): d τ 7,97, *J* = 6 Hz; m mit Hauptbanden bei 5,77, 5,67, 5,58; d 4,75, *J* = 6; Flächenverhältnis 3 : 7 : 1.

1,4,5-Tribrom-2-brommethyl-3-[α,β-dibrom-äthyl]-penten-(2) (**4**): 11,2 g (0,1 Mol) 2-Methyl-3-äthyl-penten-(2) werden wie vorstehend bromiert und 3 g des Rohproduktes chromatographiert. Man erhält 1,8 g (46%) eines honiggelben Öls mit den Eigenschaften von **3**.

C₈H₁₀Br₆ (585,7) Ber. C 16,41 H 1,72 Gef. C 16,59 H 1,84

¹H-NMR (CDCl₃): dd τ 6,11, 6,06, *J* = 7 Hz; ss 5,68, 5,60; t 4,93, *J* = 7; Flächenverhältnis 2 : 2 : 1.

1,4,5,8-Tetrabrom-Δ^{4a(8a)}-octalin (**5**)

a) 28,0 g (0,2 Mol) eines Decalin-Isomerengemisches mit etwa 40% *cis*-Form-Gehalt werden zusammen mit 40 ccm Brom und 1 ccm 63proz. Bromwasserstoffsäure 10 Stdn. bei 40° gerührt und aufgearbeitet. Man erhält aus Essigester 11,7 g (13%; bez. auf den Umsatz: 23%) **5** vom Schmp. 188,6° (Lit.⁶⁾: 188–189°, identische IR-Spektren).

¹H-NMR (flüssiges Brom): s τ 7,55; s 4,72; Flächenverhältnis: 2 : 1.

Aus der Benzinzphase isoliert man 12,3 g (44%) unumgesetztes Decalin mit 30% *cis*-Form-Gehalt. Bromiert man reines *cis*-Decalin, so erhöht sich die Ausbeute auf 32% **5** (bez. auf den Umsatz). *trans*-Decalin liefert dagegen nur 4,3% **5** (bez. auf den Umsatz).

b) 7,0 g (0,05 Mol) Δ^{4a(8a)}-Octalin⁸⁾ ergeben wie vorstehend behandelt 14,8 g (65%) **5**.

⁶⁾ M. Julia, S. Julia und Y. Noel, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1708.

⁷⁾ F. C. Whitmore und W. L. Evers, J. Amer. chem. Soc. **55**, 813 (1933).

⁸⁾ R. A. Benkeser, R. E. Robinson, D. M. Sauve und O. H. Thomas, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3230 (1955).