

# Darstellung von kernjodierten Styrolen

VON DIETRICH BRAUN, RUDOLF JUNG<sup>1)</sup> und WERNER KERN

## Inhaltsübersicht

Die Darstellung von 4-Jodstyrol sowie von 2.4-Di- und 2.4.5-Trijodstyrol wird beschrieben. Das Jod wird dabei direkt durch Reaktion mit Jod und Jodsäure in geeignete Ausgangsverbindungen eingeführt. Aus den entsprechenden kernjodierten  $\alpha$ -Bromäthylbenzolen entstehen die Styrole durch Umsetzung mit Chinolin über die (isolierbaren) Chinoliniumsalze. Die erhaltenen monomeren Jodstyrole lassen sich polymerisieren.

Durch Polymerisation von p-Jodstyrol und anschließendem Austausch des Jods gegen Lithium im Polymeren erhält man eine makromolekulare metallorganische Verbindung, die sehr reaktionsfähig ist und auf einfachem Wege die Gewinnung zahlreicher p-substituierter Polystyrole erlaubt<sup>2)</sup>. Aus diesem und anderen Gründen sind neben p-Jodstyrol auch die bisher in der Literatur nicht beschriebenen kernsubstituierten Di- und Trijodstyrole von Interesse.

Bis jetzt sind nur die im Benzolring monosubstituierten Jodstyrole bekannt. 1942 stellte MATSUI<sup>3)</sup> durch Reduktion von p-Jodacetophenon mit Isopropanol und Aluminium-isopropylat erstmals p-Jodphenylmethylcarbinol dar, aus dem er durch Wasserabspaltung p-Jodstyrol erhielt. STRASSBURG<sup>4)</sup> sowie KOTON<sup>5)</sup> gingen vom p-Aminoacetophenon aus den gleichen Weg, wobei sie das nur in schlechter Ausbeute darstellbare p-Aminoacetophenon nach SANDMEYER in die Jodverbindung überführten. Schließlich wurden auch m- und o-Jodstyrol aus den entsprechenden Jodbenzaldehyden durch Umsetzung mit Methylmagnesium-

<sup>1)</sup> Teil der beabsichtigten Dissertation, Mainz 1961.

<sup>2)</sup> D. BRAUN, *Makromolekulare Chem.* **30**, 85 (1959); **33**, 181 (1959); *Chimia (Zürich)* **14**, 24 (1960); *J. Polymer Sci.* **40**, 578 (1959).

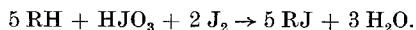
<sup>3)</sup> E. MATSUI, *J. Soc. chem. Ind, Japan* **45**, 412 (1942); *C. A.* **54**, 9186 i (1950).

<sup>4)</sup> R. W. STRASSBURG, R. A. GREGG u. C. WALLING, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2141 (1947).

<sup>5)</sup> M. M. KOTON, JE. P. MOSSKWINA u. F. SS. FLORINSKI, *J. allg. Chem. (russ.)* **21**, (83) 1843 (1951); *Chem. Zbl.* **1952**, 7646.

halogenid und anschließende Dehydratisierung erhalten<sup>6)7)</sup>. Kernsubstituierte Di- und Trijodstyrole wurden bisher nicht dargestellt.

Kürzlich wurde die direkte Einführung von Jod in aromatische Verbindungen beschrieben<sup>8)</sup>. Die Reaktion verläuft in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure nach

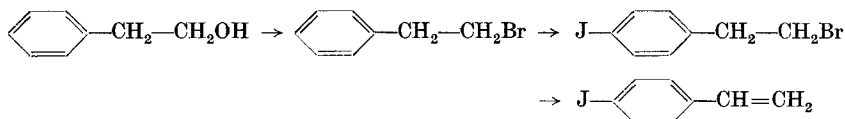


Damit war es nun möglich, in Stufenzahl und Ausbeute günstige Darstellungswege für p-Jodstyrol sowie für 2.4-Di- und 2.4.5-Trijodstyrol auszuarbeiten.

### I. p-Jodstyrol

Für die Darstellung von o- und p-Jodstyrol kommen als leicht zugängliche Ausgangsprodukte Äthylbenzol oder dessen in der Äthylgruppe substituierte Derivate in Frage. Von den letzteren sind die in  $\alpha$ -Stellung durch Halogen-, Hydroxyl- oder Methoxylgruppen substituierten Produkte für die Jodierung ungeeignet; die Reaktion verläuft nicht einheitlich und führt zu zahlreichen Nebenprodukten. Dagegen kann  $\beta$ -Phenyläthylbromid in etwa 72proz. Ausbeute jodiert werden, wobei ein Gemisch der o- und p-Jodverbindung entsteht, aus dem sich bei tiefer Temperatur die p-Verbindung ausfrieren läßt. Die Abspaltung von Bromwasserstoff gelingt mit Triäthanolamin in der Hitze<sup>4)</sup>. Dabei ist die Ausbeute an Jodstyrol jedoch schlecht, da die Trennung vom Triäthanolamin durch Wasserdampfdestillation wegen der geringen Flüchtigkeit des Styrolderivates relativ langsam geht und deswegen ein beträchtlicher Teil desselben polymerisiert.

Als bestes Dehydrohalogenierungsmittel bewährte sich eine äthanolische Lösung von Kaliumhydroxyd<sup>9)</sup>. Die Reaktion geht bei mäßiger Temperatur (50 °C) mit 85–90proz. Umsatz vor sich. Aus dem Isomeregemisch kann durch Ausfrieren 40% p-Jodstyrol gewonnen werden. Damit steht ein Verfahren zur Verfügung, das die Darstellung von p-Jodstyrol aus  $\beta$ -Phenyläthylalkohol in drei Arbeitsgängen ermöglicht:



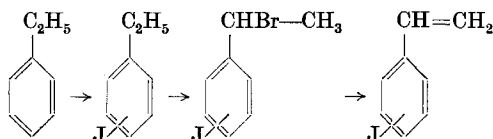
<sup>6)</sup> M. M. KOTON u. JE. M. MOSSKWINA, J. angew. Chem. (russ.) **26**, 660 (1953); Chem. Zbl. **1954**, 568.

<sup>7)</sup> Ss. N. USCHAKOW u. JE. N. FREIDBERG, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1950**, 268; Chem. Zbl. **1951**, 3499.

<sup>8)</sup> H. O. WIRTH, O. KÖNIGSTEIN u. W. KERN, Liebigs Ann. Chem. **634**, 84 (1960).

<sup>9)</sup> G. E. INSKEEP u. R. DEANIN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2237 (1947).

Für die Darstellung der Jodstyrole aus Äthylbenzol ist folgender Weg geeignet:



Die Reihenfolge der Halogenierung wird durch die schon genannten Befunde festgelegt, da die Kernjodierung von  $\alpha$ -Bromäthylbenzol für präparative Zwecke keine brauchbaren Ergebnisse brachte.

Die Jodierung des Äthylbenzols ergibt eine Ausbeute von annähernd 90% der Theorie<sup>8)</sup>. Bei der Aufarbeitung wurde aus dem sehr geringen Destillationsrückstand eine flüssige Substanz isoliert, die als Dijodäthylbenzol identifiziert werden konnte.

Die nachfolgende Einführung des Broms in die Seitenkette ist entweder durch direkte Bromierung mit elementarem Brom oder mit N-Bromsuccinimid möglich. Bei der direkten Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff entstehen 51% Monojod- $\alpha$ -bromäthylbenzol. Die Bromierung ohne Lösungsmittel führt dagegen bei etwa 100 °C zu 42% p-Jod- $\alpha,\beta$ -dibromäthylbenzol und nur 11% Monojod- $\alpha$ -bromäthylbenzol.

Für die Jodstyroidarstellung kommt damit praktisch nur die Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff in Frage. Da dabei jedoch die Ausbeute nicht besonders gut ist, wurde auf die Bromierung mit N-Bromsuccinimid zurückgegriffen. Auf diese Weise umgesetztes Monojodäthylbenzol ergibt in über 80proz. Ausbeute ein Gemisch von o- und p-Jod- $\alpha$ -bromäthylbenzol, aus dem die p-Verbindung durch Ausfrieren abgetrennt werden kann. Die p-Verbindung konnte auch auf anderem Wege, und zwar durch Umsetzung von p-Jodphenylmethylcarbinol mit Phosphortribromid in Tetrachlorkohlenstoff dargestellt und damit ihre Konstitution bewiesen werden.

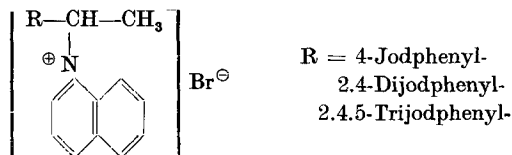
Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus den  $\alpha$ -Bromverbindungen kann nicht in wäßrig-alkoholischem Reaktionsmedium erfolgen, da wegen der möglichen Verseifung die Reaktionen nicht einheitlich verlaufen.

KLAGES<sup>10)</sup> verwandte bei der Darstellung von kernsubstituierten Alkylstyrolen aus den entsprechenden  $\alpha$ -halogenierten Äthylbenzolen als Dehydrohalogenierungsmittel Pyridin und konnte die Bildung von Pyridiniumsalzen nachweisen.

Für unsere Zwecke erwies sich Chinolin als geeignet. Die Reaktion verläuft in der Hitze entsprechend über das intermediär gebildete Chino-

<sup>10)</sup> A. KLAGES, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2245 (1902).

liniumsalsz, das isoliert werden kann. Ähnliches Verhalten zeigen 2.4-Dijod- und 2.4.5-Trijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol.

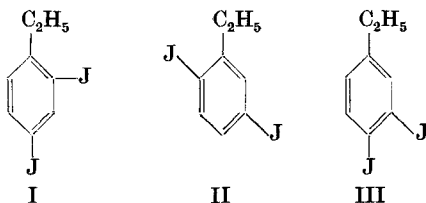


Das nach dieser Methode dargestellte Monojodstyrol fiel in einer Ausbeute von 78% an; davon waren 61% p-Jodstyrol und 17% unreines o-Jodstyrol, die wieder durch Ausfrieren getrennt wurden.

Die für die Zersetzung der Chinoliniumsalsze benötigte Temperatur ist abhängig von deren thermischer Beständigkeit. Gewöhnlich tritt Zersetzung bei 140–160 °C ein, was sich rein äußerlich durch Dunkel-färbung des Reaktionsgemisches anzeigt. Die Beständigkeit des Chino-liniumsalszes aus 2.4.5-Trijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol reicht jedoch fast bis zum Siedepunkt des Chinolins (vgl. unten).

## II. 2.4-Dijodstyrol

Das bisher unbekannte 2.4-Dijodäthylbenzol entsteht in geringer Menge als Nebenprodukt bei der oben beschriebenen Jodierung von Äthylbenzol. Präparativ darstellen läßt es sich entsprechend aus Mono-jodäthylbenzol unter etwas verschärften Reaktionsbedingungen. Die Stellung der Substituenten ergibt sich aus dem UR-Spektrum mit Banden bei 1887  $\text{cm}^{-1}$  (stark), 1820  $\text{cm}^{-1}$  (schwach) und 1740  $\text{cm}^{-1}$  (stark)<sup>11)</sup>, wonach folgende 1.2.4-Stellungen möglich sind:



Da das Ausgangsprodukt ein Gemisch von 2- und 4-Jodäthylbenzol war, ist auch die Bildung von II und III nicht ausgeschlossen. Wir synthetisierten 2.4-Dijodäthylbenzol auch aus 2.4-Dinitroäthylbenzol. Der Vergleich der UR-Spektren beider Präparate zeigt, daß das aus der Jodierung gewonnene 2.4-Dijodäthylbenzol vermutlich durch geringe Anteile der 2.5- und 3.4-Isomeren verunreinigt ist.

<sup>11)</sup> G. W. YOUNG, R. B. DUVAL u. N. WRIGHT, *Analytic. Chem.* **23**, 709 (1951).

Das dargestellte 2,4-Dijodäthylbenzol wird wieder mit N-Bromsuccinimid in  $\alpha$ -Stellung bromiert und dann in das Chinoliniumsalz überführt, da das zähflüssige 2,4-Dijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol weder durch Destillation noch durch Kristallisation gereinigt werden kann. Das Salz ist aus Äthanol umkristallisierbar; es wird durch Erhitzen in Chinolin auf 140–150 °C zerlegt, wobei 2,4-Dijodstyrol entsteht.

Die Verbindung läßt sich mit Azodiisobutyronitril in Substanz bei 60 °C polymerisieren; das Polymere kann durch Umfällen aus Tetrahydrofuran in Methanol gereinigt werden. Es ist außerdem löslich in Jodbenzol, teilweise auch in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich dagegen in Benzol, Toluol, o-Dichlorbenzol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Dioxan, Äther und Alkoholen.

### III. 2.4.5-Trijodstyrol

Bei der Darstellung von Dijodäthylbenzol fällt das ebenfalls bisher unbekannte 2.4.5-Trijodäthylbenzol als Nebenprodukt an. Es kann in etwa 40proz. Ausbeute aus Dijodäthylbenzol mit Jod und Jodsäure in Eisessig unter Zusatz von halbkonzentrierter Schwefelsäure bei 120 °C gewonnen werden. Mit N-Bromsuccinimid erhält man daraus fast quantitativ 2.4.5-Trijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol.

Bei dem Versuch, daraus durch Erhitzen in Chinolin Bromwasserstoff abzuspalten, fiel aus der anfangs klaren Lösung beim Erwärmen auf etwa 110–120 °C das Chinoliniumsalz aus; bisher konnte kein Lösungsmittel zum Umkristallisieren dieses Salzes gefunden werden. Sein Verhalten steht damit im Gegensatz zu dem der Chinoliniumsalze aus 4-Jod- $\alpha$ -bromäthylbenzol und aus 2,4-Dijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol, die sich aus Wasser und aus Alkohol umkristallisieren lassen.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem 2.4.5-Trijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol wurde durch Erhitzen des Salzes in Chinolin bis zum Sieden erzwungen, wobei Lösung eintrat. Trotz des Zusatzes von etwas Hydrochinon und nur kurzer Reaktionszeit (etwa 1 Minute) war die Ausbeute an monomeren 2.4.5-Trijodstyrol schlecht; der größte Teil polymerisierte. Die Trennung des Monomeren von dem Polymeren gelingt durch Extraktion mit Äther.

Die UR-Spektren des Monomeren und des Polymeren zeichnen sich durch auffallende Bandenarmut aus. Das Spektrum des Polymeren unterscheidet sich von dem des Monomeren durch das Fehlen der charakteristischen Vinylschwingungsbanden bei 905–915  $\text{cm}^{-1}$ , 985–995  $\text{cm}^{-1}$  und 1410–1420  $\text{cm}^{-1}$  <sup>12)</sup>.

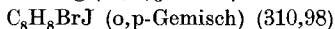
<sup>12)</sup> L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Verlag Dr. D. Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 29.

## Beschreibung der Versuche

## 4-Jodstyrol

a) Jodierung von  $\beta$ -Bromäthylbenzol

10,0 g (0,054 Mol)  $\beta$ -Bromäthylbenzol<sup>13)</sup> werden in wenig Eisessig gelöst und in einem Dreihalskolben (250 ml) mit Rückflußkühler und Rührer auf 90 °C erwärmt. Dazu gibt man 9 ml Wasser und etwa 40 ml Eisessig, so daß eine gesättigte klare Lösung entsteht. Man kühlt auf Raumtemperatur ab und fügt 2,5 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5,5 g Jod, 2,1 g Jodsäure (10proz. Überschuß), 5 ml CCl<sub>4</sub> (verhindert Sublimation des Jods) hinzu und erwärmt dann unter kräftigem Rühren auf 90 °C. Nach etwa 1½ Stunden ist die Umsetzung beendet. Das Reaktionsgemisch wird zur Entfernung des unverbrauchten Jods mit schwefliger Säure, dann mit dem doppelten Vol. Wasser versetzt, die sich absetzende gelbe Schicht abgetrennt und die wäßrige Lösung mit CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Die mit der abgetrennten Schicht vereinigte CHCl<sub>3</sub>-Lösung wird mit verd. Sodalösung sowie mit Wasser gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des CHCl<sub>3</sub> wird der Rückstand in der doppelten Menge Petroläther (Sdp. 40–70 °C) aufgenommen und über basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Von der nun farblosen Lösung wird das Lösungsmittel abgezogen und anschließend im Vak. destilliert (Sdp. <sub>1,5</sub> 117–120 °C; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,6372; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,976). Ausbeute 12,0 g (71,5% d. Th.).



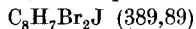
ber.: C 30,90; H 2,59; gef.: C 30,96; H 2,71.

b) p-Jodstyrol aus Monojod- $\beta$ -bromäthylbenzol

Eine Lösung von 3,4 g (0,06 Mol) KOH in 40 ml 95proz. Äthanol wird auf 50 °C erwärmt. Dazu wurde eine ebenfalls auf 50 °C erwärmte Lösung von 12,5 g (0,04 Mol) Monojod- $\beta$ -bromäthylbenzol (o,p-Gemisch) in 30 ml 95proz. Äthanol unter Rühren schnell zugegeben. Es scheidet sich sogleich Kaliumbromid ab; nach 15 Minuten wird das Salz abfiltriert und die klare Lösung mit verd. HCl gegen Lackmus neutralisiert und dann mit etwa 400 ml Wasser verdünnt. Die Hauptmenge der sich absetzenden gelben Flüssigkeit wird abgetrennt, die wäßrige Schicht dreimal mit je 20 ml CHCl<sub>3</sub> extrahiert (Emulsionsbildung läßt sich durch Kochsalzzusatz vermeiden). Die CHCl<sub>3</sub>-Auszüge werden mit der gelben Flüssigkeit vereinigt und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird ohne Erwärmen im Vakuum abgezogen und der flüssige Rückstand anschließend destilliert (Sdp. <sub>10</sub> 110–115 °C); Ausbeute etwa 7,0 g. Das Gemisch von o- und p-Jodstyrol wird in Methanol in der Wärme gelöst und die p-Verbindung durch Tiefkühlung zur Ausscheidung gebracht. Rohausbeute 3,7 g (40% d. Th.). Durch erneutes Umkristallisieren erhält man die Verbindung isomerenfrei; Schmp. 45–46 °C. Der Ansatz kann unbedenklich verzehnfacht werden, ohne daß sich die Ausbeute verschlechtert.

c) p-Jod- $\alpha,\beta$ -dibromäthylbenzol

2,3 g (0,01 Mol) p-Jodstyrol werden in 20 ml Petroläther (40–70 °C) gelöst und unter Eiskühlung mit der entsprechenden Menge Brom (in Petroläther gelöst) versetzt, bis eine deutliche Färbung bestehen bleibt. Das ausgeschiedene p-Jod- $\alpha,\beta$ -dibromäthylbenzol wird abgesaugt und aus Petroläther (40–70 °C) umkristallisiert. Ausbeute 3,4 g (87% d. Th.); Schmp. 87–88 °C.



ber.: C 24,64; H 1,81; gef.: C 24,80; H 1,92.

<sup>13)</sup> K. H. SLOTTA u. W. ALTNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1515 (1931).

## d) Jodierung von Äthylbenzol

26,6 g (0,15 Mol) Äthylbenzol werden, wie bei der Jodierung von  $\beta$ -Bromäthylbenzol beschrieben, in wenig Eisessig auf 90 °C erwärmt. Dann wird mit 12 ml Wasser und etwa 110 ml Eisessig versetzt, so daß eine klare Lösung entsteht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur gibt man 25,4 g Jod, 10,0 g Jodsäure, 5 ml konz.  $H_2SO_4$  und 5 ml  $CCl_4$  zu. Das Gemisch wird unter starkem Rühren etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunde auf 90 °C erwärmt; die Beendigung der Reaktion zeigt sich am Farbumschlag von violett nach rot. Es wird, wie oben beschrieben, aufgearbeitet und nach Abziehen des  $CHCl_3$  destilliert. Sp<sub>D</sub><sup>10</sup> 101–103 °C;  $n_D^{20} = 1,5930$ . Ausbeute 51,5 g (88,5% d.Th.).

e) Monojod- $\alpha$ -bromäthylbenzol

23,2 g (0,1 Mol) Monojodäthylbenzol (o,p-Gemisch) werden in 250 ml  $CCl_4$  gelöst und mit 18,7 g N-Bromsuccinimid sowie 2 Spatelspitzen Dibenzoylperoxyd versetzt. Das Gemisch wird langsam im Wasserbad bis zum Sieden erhitzt und 1–2 Stunden im Sieden gehalten. Gegen Ende der Reaktion schwimmt das Succinimid auf dem Lösungsmittel. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, über basischem  $Al_2O_3$  chromatographiert und auf dem Wasserbad das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert. Der Rest wird bei etwa 70 °C Wasserbadtemperatur im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird entweder im Hochvakuum destilliert oder die feste p-Verbindung von der flüssigen o-Verbindung durch Ausfrieren getrennt.

Gemisch von o- und p-Jod- $\alpha$ -bromäthylbenzol, Sdp<sub>0,01</sub> = 92–94 °C;  $n_D^{20} = 1,643$ . Ausbeute 25 g (80,5% d. Th.). p-Jod- $\alpha$ -bromäthylbenzol, Schmp. 51,5–52,5 °C, Ausbeute 15,3 g (etwa 50% bezogen auf den gesamten Ansatz).



ber.: C 30,90; H 2,59; gef.: C 31,23; H 2,70.

f) p-Jod- $\alpha$ -bromäthylbenzol

12,4 g (0,05 Mol) p-Jodphenylmethylcarbinol werden in 10 ml  $CCl_4$  gelöst, auf 60 °C erwärmt und mit 5,0 g (0,0185 Mol)  $PBr_3$  auf einmal versetzt, wobei gute Kühlung und starkes Rühren unerlässlich sind. Anschließend wird 20 Minuten am Rückfluß erhitzt; man läßt erkalten und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird aus absol. Methanol umkristallisiert. Schmp. 52–53 °C. Ausbeute 11,2 g (72% d. Th.).

g) Chinoliniumsalz aus p-Jod- $\alpha$ -bromäthylbenzol

1,0 g p-Jod- $\alpha$ -bromäthylbenzol werden mit 5 ml wasserfreiem Chinolin versetzt und etwa 1 Stunde auf 100 °C erwärmt. Die rot gefärbte Lösung wird mit Äther versetzt und der Niederschlag nach Abgießen der ätherischen Lösung aus absol. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 194–195 °C.



ber.: C 46,39; H 3,44; gef.: C 46,73; H 3,67.

h) p-Jodstyrol aus Monojod- $\alpha$ -bromäthylbenzol

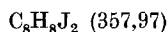
15,6 g (0,05 Mol) Monojod- $\alpha$ -bromäthylbenzol (o,p-Gemisch) werden in der doppelten Gewichtsmenge wasserfreien Chinolins gelöst und bei 140–150 °C etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Die tiefbraune Lösung wird dann in etwa 300 ml Eiswasser gegeben, mit 2 n HCl neutralisiert und schließlich portionsweise mit  $CHCl_3$  extra-

hiert. Die  $\text{CHCl}_3$ -Lösung wird mehrmals mit 2 n HCl, dann mit Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Die braune Lösung wird über saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert,  $\text{CHCl}_3$  im Vakuum abgezogen und der flüssige Rückstand im Hochvakuum destilliert. Ausbeute 9,0 g (78% d. Th.). Durch Ausfrieren erhält man 7,0 g (61% d. Th.) p-Jodstyrol, das aus Methanol umkristallisiert wird.

## 2,4-Dijodstyrol

### a) 2,4-Dijodäthylbenzol

23,2 g (0,1 Mol) Monojodäthylbenzol (o,p-Gemisch) werden mit 95 ml Eisessig und 12 ml halbkonz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Man überzeugt sich davon, daß beim Erhitzen auf 100 °C eine klare Lösung entsteht; sonst wird etwas mehr Eisessig zugegeben. Nach dem Abkühlen versetzt man das Gemisch mit 7,7 g Jod und 7,7 g Jodsäure und erwärmt unter starkem Rühren 5–6 Stunden auf 110 °C. Die rotbraune Lösung wird nach dem Abkühlen in Wasser gegossen, mit etwas Bisulfitlösung entfärbt und mit  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt. Die  $\text{CHCl}_3$ -Lösung wird mit Sodalösung und anschließend mit Wasser gut gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Der größte Teil des  $\text{CHCl}_3$  wird abgezogen, die restliche Lösung über basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert (Sdp.<sub>0,2</sub> 99–100 °C;  $n_D^{20} = 1,6766$ ); Ausbeute 21,6 g (60% d. Th.).



ber.: C 26,84; H 2,25; gef.: C 26,96; H 2,30.

Aus dem Destillationsrückstand lassen sich nach Umkristallisieren aus 95proz. Äthanol 2,7 g 2.4.5-Trijodäthylbenzol isolieren.

### b) 2.4-Dijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol

17,9 g (0,05 Mol) 2.4-Dijodäthylbenzol werden in 100 ml wasserfreiem  $\text{CCl}_4$  gelöst, mit 9,5 g N-Bromsuccinimid und 2 Spatelspitzen Dibenzoylperoxyd versetzt und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach 1½ Stunden ist die Reaktion beendet; das auf der Oberfläche der rot gefärbten Lösung schwimmende Succinimid wird abgesaugt und mit etwas  $\text{CCl}_4$  gründlich gewaschen. Nach Einengen des Filtrates wird über basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum vorsichtig entfernt (Badtemperatur nicht über 95 °C). Die im Kolben verbleibende gelbe, hochviskose Flüssigkeit kann nicht ohne Zersetzung destilliert werden.

Ausbeute 20,0 g (91,5% d. Th.).

### c) Chinoliniumsalz aus 2.4-Dijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol

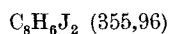
17,5 g (0,04 Mol) 2.4-Dijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol werden mit 6,0 g Chinolin 24 Stunden auf 50 °C erwärmt. Das glasig erstarrte Reaktionsprodukt wird fein pulverisiert und sofort durch Waschen mit absol. Benzol und Äther von überschüssigem Chinolin befreit. Die Ausbeute ist quantitativ; die schwach gelbliche Substanz läßt sich aus absol. Äthanol umkristallisieren. Schmp. 165–172 °C.

### d) 2.4-Dijodstyrol

28,3 g (0,05 Mol) Chinoliniumsalz werden mit 35 g frisch destilliertem Chinolin und einer Spatelspitze Hydrochinon unter starkem Rühren und unter Feuchtigkeitsausfluß 30 Minuten auf 145–155 °C erhitzt. Anschließend wird die rotbraune Lösung auf



Eis gegossen und mit HCl angesäuert. Dann wird mit  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt, die Lösung mit 2 n HCl und Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Zur Entfärbung wird über saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert und danach das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die gelbe, viskose Flüssigkeit wird im Hochvakuum destilliert.  $\text{Sdp.}_{0,2}$  108 bis  $110^\circ\text{C}$ ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,719$ ; Ausbeute 30% d. Th.

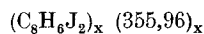


ber. C 26,99; H 1,70; gef.: C 27,18; H 1,89.

#### e) Poly-2,4-dijodstyrol

3,56 g (0,01 Mol) 2,4-Dijodstyrol werden in Substanz unter Zusatz von etwa 15 mg Azodiisobutyronitril bei  $60^\circ\text{C}$  18 Stunden polymerisiert. Das Polymerisat wird durch Umfällen aus Tetrahydrofuran in Methanol gereinigt.

Ausbeute 2,55 g (72% d. Th.).

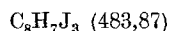


ber.: C 26,99; H 1,70; J 71,31; gef.: C 27,33; H 1,79; J 70,60.

### 2.4.5-Trijodstyrol

#### a) 2.4.5-Trijodäthylbenzol

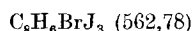
17,9 g (0,05 Mol) Dijodäthylbenzol werden in 75–85 ml Eisessig in der Siedehitze gelöst. Nach dem Abkühlen gibt man zu der entmischten Lösung 3,7 g Jod, 3,7 g Jodsäure und 6 ml halbkonz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und erhitzt dann 5 Stunden auf  $120^\circ\text{C}$ . Danach wird die rotbraune Mischung in Wasser gegossen und das Reaktionsprodukt mit  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit Wasser, 2n NaOH und wieder Wasser wird über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Dann destilliert man den größten Teil des Lösungsmittels ab und chromatographiert über basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  und nicht umgesetztes Dijodäthylbenzol (4,3 g) werden anschließend durch Destillation im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand (14,0 g) wird aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 9,8 g (40% d. Th.); Schmp.  $76\text{--}77^\circ\text{C}$  (Nadeln).



ber.: C 19,86; H 1,46; J 78,68; gef.: C 20,09; H 1,49; J 79,06.

#### b) 2.4.5-Trijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol

4,84 g (0,01 Mol) 2.4.5-Trijodäthylbenzol werden in 30 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und mit 2,0 g N-Bromsuccinimid und 2 Spatelspitzen Benzoylperoxyd am Rückfluß 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren des Succinimids wäscht man den Rückstand mehrmals mit kleinen Portionen  $\text{CCl}_4$  und filtriert die Lösung erneut. Der größte Teil des Lösungsmittels wird abdestilliert, der Rest an der Luft verdunstet. Rohausbeute 5,5–5,6 g (praktisch quantitativ). Nach Umkristallisieren aus Propanol erhält man 4,9 g 2.4.5-Trijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol (87% d. Th.) in Form weißer Nadeln. Schmp.  $106,5\text{--}108,5^\circ\text{C}$ . Nach mehrmaligem Umkristallisieren und scharfem Trocknen erhöht sich der Schmp. auf  $108\text{--}110^\circ\text{C}$ .



ber.: C 17,07; H 1,07; gef.: C 17,38; H 1,05.

c) Chinoliniumsalz aus 2.4.5-Trijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol

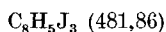
1,13 g ( $2 \cdot 10^{-3}$  Mol) 2.4.5-Trijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol werden mit etwas Chinolin so hoch erhitzt, bis vollständige Lösung eintritt. Dann wird bei 100 °C 3 Stunden stehen gelassen. Die erstarrte Schmelze wird unter trockenem Benzol im Mörser zerkleinert und der schwachgelbe Rückstand nach dem Absaugen mehrmals mit trockenem Benzol gewaschen, schließlich  $\frac{1}{4}$  Stunde mit absol. Äthanol gekocht und anschließend getrocknet. Schmp. 214–215 °C. Ausbeute 1,3 g (94% d. Th.).



ber.: N 2,02; gef.: N 2,37.

## d) 2.4.5-Trijodstyrol

3,46 g ( $5 \cdot 10^{-3}$  Mol) Chinoliniumsalz aus 2.4.5-Trijod- $\alpha$ -bromäthylbenzol werden mit 10 ml Chinolin und einer Spatelspitze Hydrochinon so hoch erhitzt (etwa 220 °C), bis Lösung des Salzes unter Braunfärbung eintritt. Man läßt ungefähr 1 Minute reagieren, kühlt dann ab und gießt in Benzol. Durch Schütteln mit 2 n  $\text{HNO}_3$  wird das Chinolin entfernt, die Benzolschicht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und anschließend über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach dem Chromatographieren über saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. Dabei bleibt Poly-2.4.5-trijodstyrol zurück. Die aus dem Ätherauszug erhaltene Substanz wird aus Butanol umkristallisiert und mit Methanol gewaschen. Schmp. 122–124 °C.



ber.: C 19,94; H 1,05; gef.: C 20,59; H 1,31.

Für Hinweise bei der Durchführung der Jodierungsreaktionen danken wir Herrn Dr. H. O. WIRTH.

*Mainz, Institut für organische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1961.