

Zur Darstellung einiger einfachen bromsubstituierten Oxybenzyl- alkohole

MAUD BRINK

*Organisch-chemisches Institut der Universität,
Lund, Schweden*

5-Brom-salicylalkohol und 3,5-Dibrom-salicylalkohol kann man durch direkte Bromierung des Salicylalkohols in wässriger Lösung erhalten. Wegen der Schwerlöslichkeit des Salicylalkohols in Wasser und wegen der Bildung von Nebenprodukten ist diese Methode für die Darstellung der zweiten der erwähnten beiden Alkohole wenig geeignet. Man hat daher vorgezogen, ihn z.B. durch Hydrolyse des 3,5-Dibrom-2-oxybenzylbromids darzustellen,¹ das aus Salicylalkohol und Brom in nichtwässrigen Lösungsmitteln erhalten werden kann. In ähnlicher Weise hat man z.B. 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkohol² und 3,5-Dibrom-4-oxybenzylalkohol³ aus den entsprechenden Oxybenzylbromiden oder aus den daraus hergestellten Oxybenzylacetaten erhalten.

In dieser Arbeit wurde versucht, einige Brom-oxyalkohole in anderer Weise als über den entsprechenden Bromiden oder Acetaten darzustellen. In einigen Fällen konnten sie direkt aus Alkohol und Brom in einem Gemisch von Wasser und Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat erhalten werden. Eine bessere Methode war jedoch die Reduktion von bromsubstituierten Oxyaldehyden mit Natriumborhydrid in alkalischer Wasserlösung. Im folgenden werden ein paar Beispiele für die Anwendung dieser beiden Methoden gegeben.

Allgemeines. Der Oxybenzylalkohol wurde zusammen mit Natriumacetat in Essigsäure und Wasser gelöst. Die Lösung wurde unter Kühlen mit Brom in Eisessig versetzt. Nach einigen Stunden wurde der Brom-oxybenzylalkohol mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und umkristallisiert. Der Brom-oxybenzaldehyd wurde mit Natronlauge behandelt. In einigen Fällen wurde eine klare Lösung erhalten, in anderen wurde der Aldehyd in ein schwerlösliches Natriumsalz umgewandelt. Das Reaktionsgemisch wurde jedenfalls mit Natriumborhydrid versetzt und kräftig gerührt. Die Reduktionszeit (RZ) war in homogenem System etwa 1 Stunde, während sie in heterogenem System mehrere Tagen betrug. Bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde der

Brom-oxyalkohol freigemacht, abgesaugt und umkristallisiert.

Die bei den Synthesen verwendeten Präparate von *o*-, *m*- und *p*-Oxybenzylalkohol waren von der Firma Fluka eingekauft. Das 5,6-Dibrom-bourbonal (Schmp. 183–183,5°) wurde durch Bromierung von Bourbonal in Chloroform erhalten. Die übrigen schon in der Literatur beschriebenen bromsubstituierten Aldehyde wurden nach den dort verwendeten Methoden hergestellt.

Die IR-Spektren wurden in Kaliumbromidplatten mit dem Spektrometer „Infracord 137“ der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die stärksten und in der Regel auch schärfsten IR-Banden in dem Gebiete etwa 3–15 μ sind unten angegeben (s = stark, m = mittel, sch = schwach, br = breit, Sch = Schulter).

5-Brom-salicylalkohol. 4,0 g 5-Brom-salicylaldehyd, 25 ml 1 N Natronlauge und 1,0 g Natriumborhydrid ergaben (RZ = 1 Stunde) 3,5 g 5-Brom-salicylalkohol, Schmp. 109° (aus Benzol). Lit. 107–109°;¹ 113°;⁴ 109°.⁵

IR-Spektrum (in KBr): 2,90 s-3,16 s-6,21 m-6,69 s (Sch)-6,72 s-6,98 s-7,12 s-7,38 s-7,69 s-7,89 s-8,05 s-8,20 s-8,45 s-8,87 s-9,23 s-9,86 s-9,97 s-10,60 m-11,10 s-11,37 s-12,15 s-12,88 s-13,44 s-14,22 s (br).

3,5-Dibrom-salicylalkohol. 6,2 g Salicylalkohol, 8,2 g wasserfr. Natriumacetat, 25 ml Eisessig, 25 ml Wasser und 5,4 ml Brom in 25 ml Eisessig ergaben 14,9 g Rohprodukt, Schmp. 85–87°; 10,9 g 3,5-Dibrom-salicylalkohol, Schmp. 89° (aus Benzol). Lit. 88–89°;¹ 87–88°.⁵

2,8 g 3,5-Dibrom-salicylaldehyd, 15 ml 1 N Natronlauge, 10 ml Wasser und 0,5 g Natriumborhydrid ergaben (RZ = 5 Stunden) 2,7 g Rohprodukt, Schmp. 87–88°; 2,5 g 3,5-Dibrom-salicylalkohol, Schmp. 89° (aus Benzol).

IR-Spektrum (in KBr): 2,92 s-6,89 s-8,15 s-8,72 s-9,88 s-11,63 s-13,60 s-14,70 s (br).

2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkohol. 6,2 g *m*-Oxybenzaldehyd, 12,3 g wasserfr. Natriumacetat, 25 ml Eisessig, 25 ml Wasser und 8,1 ml Brom in 10 ml Eisessig ergaben 15,9 g Rohprodukt, Schmp. 125–127°; 11,8 g 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkohol, Schmp. 129–130° (aus Benzol + Petroläther). Lit. 130°.³

3,8 g 2,4-Tribrom-3-oxybenzaldehyd, 15 ml 1 N Natronlauge, 10 ml Wasser und 0,5 g Natriumborhydrid ergaben (RZ = 2 Stunden) 3,4 g 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkohol, Schmp. 130° (aus Benzol).

IR-Spektrum (in KBr): 2,82 s-6,48 m-6,92 s-7,29 s-7,75 s-7,79 s (Sch)-8,35 s (Sch)-8,55 s-9,76 s-10,09 s-10,35 s (Sch)-11,30 s-12,78 s-13,55 m-14,60 s (br).

3,5-Dibrom-4-oxybenzylalkohol. 6,2 g 4-Oxybenzylalkohol, 16,4 g wasserfr. Natriumacetat, 25 ml Eisessig, 25 ml Wasser und 5,4 ml Brom in 10 ml Eisessig ergaben 9,6 g Rohprodukt, Schmp. 112–116°; 8,8 g 3,5-Dibrom-4-oxybenzylalkohol, Schmp. 117° (aus 50 %-igem Alkohol). Lit. 116–117°.⁵

2,8 g 3,5-Dibrom-4-oxybenzaldehyd, 25 ml 1 N Natronlauge, 0,5 g Natriumborhydrid ergaben (RZ = 2 Stunden) 2,4 g Dibrom-4-oxybenzylalkohol, Schmp. 117° (aus Benzol).

IR-Spektrum (in KBr): 2,96 s-3,40 m-3,78 m-6,41 m-6,78 m-7,00 s-7,88 s-8,22 m-8,40 m-8,65 s-9,94 s-10,18 m-11,36 m-11,48 m-12,68 m-13,49 s-14,2 s (br).

2-Brom-isovanillylalkohol. 1,16 g (0,005 Mol) 2-Brom-isovanillin, 100 ml 1 N Natronlauge und 0,5 g Natriumborhydrid ergaben 1,1 g Rohprodukt; 1,0 g 2-Brom-isovanillylalkohol, Schmp. 154–156° (aus 50 %-igem Alkohol). Lit. 151–152°.⁶

IR-Spektrum (in KBr) des 2-Brom-isovanillylalkohols: 2,95 s-3,4 s (br)-6,22 m-6,72 s-6,83 s (Sch)-6,98 s-7,35 m (Sch)-7,62 s-7,88 s-8,35 s-8,58 s-8,82 m-9,35 s-9,69 s-10,13 m (br)-10,52 s-12,14 s-12,60 s-14,05 m (br).

5-Brom-vanillylalkohol. 1,16 g (0,005 Mol) 5-Brom-vanillin, 50 ml 1 N Natronlauge und 1,0 g Natriumborhydrid ergaben (RZ = 1 Tage) 1,0 g Rohprodukt; 0,85 g 5-Brom-vanillylalkohol, Schmp. 132–133° (aus 50 %-igem Alkohol). Lit. 132°.⁷

IR-Spektrum (in KBr) des 5-Brom-vanillylalkohols: 2,85 m-3,25 m (br)-6,18 m-6,25 m-6,63 s-6,79 s-6,89 s-7,02 s-7,15 s-7,30 s-7,80 s-8,10 m-8,45 s-8,73 s-9,52 s-9,88 s-10,52 s-11,69 m-11,92 s-12,12 s-12,82 s (br)-14,05 m (br).

5,6-Dibrom-vanillylalkohol. 0,5 g (0,0016 Mol) 5,6-Dibrom-vanillin, 150 ml 1 N Natronlauge und 0,5 g Natriumborhydrid ergaben (RZ = 1 Tage) 0,35 g 5,6-Dibrom-vanillylalkohol, Schmp. 143–144° (aus 50 %-igem Alkohol). (Gef. C 30,8; H 2,50; Br 50,9. Ber. C 30,8; H 2,57; Br 51,25).

IR-Spektrum (in KBr) des 5,6-Dibrom-vanillylalkohols: 2,88 s-3,09 s-6,22 m-6,38 m-6,72 s-6,84 s-6,93 s-7,16 s-7,38 s-7,58 m-7,86 s-8,52 s-9,41 s-9,83 s-10,38 s-11,65 s (Sch)-11,82 s-12,60 m (br)-13,9 (br).

5-Brom-bourbonylalkohol. 1,23 g (0,005 Mol) 5-Brom-bourbonal, 50 ml 1 N Natronlauge und 1,0 g Natriumborhydrid ergaben (RZ = 1 Tage) 1,3 g Rohprodukt; 1,21 g 5-Brom-bourbonylalkohol, Schmp. 129° (aus 50 %-igem Alkohol). (Gef. 43,8; H 4,5; Br 32,5; O 19,5. Ber. C 43,7; H 4,5; Br 32,4; O 19,4).

IR-Spektrum (in KBr) des 5-Brom-bourbonylalkohols: 2,88 s-3,05 s-3,38 m-6,19 s-6,63 s-6,73 m (Sch)-6,85 m (Sch)-6,98 s-7,13 s-7,23 s-7,80 s-8,08 s-8,33 s-8,51 s-8,78 s-8,98 s-9,50 s-9,80 s-10,24 s-11,05 s-11,55 m-11,88 s-12,08 s-12,92 s-13,92 s.

5,6-Dibrom-bourbonylalkohol. 1,62 g (0,005 Mol) 5,6-Dibrom-bourbonal, 50 ml 1 N Natronlauge und 1,0 g Natriumborhydrid ergaben (RZ = 2 Tage) 1,60 g Rohprodukt; 1,52 g 5,6-Dibrom-bourbonylalkohol, Schmp. 141–142° (aus 50 %-igem Alkohol). (Gef. C 32,9; H 3,1; Br 48,9; O 14,7. Ber. C 33,1; H 3,1; Br 49,1; O 14,7).

IR-Spektrum (in KBr) des 5,6-Dibrom-bourbonylalkohols: 2,92 s-3,15 m-3,41 m-6,23 m-6,35 m-6,71 s-6,81 s (Sch)-6,95 s-7,12 s (Sch)-7,19 s-7,30 m (Sch)-7,36 m-7,58 m-7,82 s-8,47 s-8,98 s-9,31 s-9,50 s (Sch)-9,92 m-10,18 m-10,98 s-11,58 s-11,77 s-12,12 m-12,52 m-13,6 m (br)-14,3 m (br).

Herrn Professor Dr. E. Larsson danke ich für die Anregung und wertvolle Leitung dieser Arbeit.

1. Auwers, K. und Büttner, G. *Ann.* **302** (1898) 131.
2. Auwers, K. und Richter, W. *Ber.* **32** (1899) 3381.
3. Auwers, K. und Daecke, S. *Ber.* **32** (1899) 3373.
4. Visser, H. L. *Arch. Pharm.* **235** (1897) 544.
5. Mettler, C. *Ber.* **39** (1906) 2933.
6. Lock, G. *Sitz.-Ber., Akad. Wiss. (Wien)* II b **143** (1934) 255.
7. McIvor, R. A. und Pepper, J. M. *Can. J. Chem.* **31** (1953) 298.

Eingegangen am 24. Dezember 1964.