

Über Brom-*m*-oxybenzylalkohole

MAUD BRINK und ERIK LARSSON

Organisch-chemisches Institut der Universität,
Lund, Schweden

Auwers und Richter¹ erhielten aus 3 Mol 6-Brom- und 1 Mol *m*-Oxybenzylalkohol (Molverhältnis MV = 3) in Eisessig als Lösungsmittel 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylbromid, das über dem Acetat in 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkohol umgewandelt werden konnte. Brink² stellte diesen Alkohol direkt aus Brom und *m*-Oxybenzylalkohol bei MV = 3 in 50 %-iger Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat dar. Dunning, Dunning und Reid³ erhielten 6-Brom-3-oxybenzylalkohol durch Bromierung von *m*-Oxybenzylalkohol. Lösungsmittel und andere Reaktionsbedingungen wurden nicht angegeben. Es ist jedoch anzunehmen, dass sie Wasser oder ein stark wasserhaltiges Lösungsmittel verwendet haben. Sonst hätten sie einen Brom-*m*-oxybenzylbromid erhalten.⁷ Der von ihnen angegebene Schmelzpunkt (124°) des Alkohols ist wesentlich niedriger als derjenige (142°), den Lock⁴ für einen aus 6-Brom-3-oxybenzaldehyd durch Cannizzaros Reaktion hergestellten 6-Brom-3-oxybenzylalkohol angibt. Eigene Versuche haben den von Lock⁴ angegebenen Schmelzpunkt des 6-Brom-3-oxybenzylalkohols bestätigt. Dagegen ist es nicht gelungen bei der Bromierung von *m*-Oxybenzylalkohol in Wasserlösung die von Dunning, Dunning und Reid³ beschriebene Verbindung von dem Schmp. 124° und dem Bromgehalt eines Monobromoxybenzylalkohols zu erhalten.

Wasserlösungen von *m*-Oxybenzylalkohol ergeben, in guten Ausbeuten, unabhängig von der Alkoholkonzentration, beim Zusatz von flüssigem Brom oder Bromwasser im Molverhältnis MV = 3 ausschliesslich den in Wasser schwerlöslichen 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkohol. Aus der Mutterlauge kann kein anderer Bromalkohol isoliert werden. Bei MV < 3 erhält man als Reaktionsprodukte teils einen in Wasser schwerlöslichen Niederschlag teils einen kristallinischen Ätherauszug. Die Menge und Zusammensetzung der Niederschläge und der Ätherauszüge hängen von den Reaktionsbedingungen (Konzentration der Wasserlösung an *m*-Oxybenzylalkohol, Verwendung von flüssi-

gem Brom oder Bromwasser) in nicht kontrollierbarer Weise ab. Aus denselben kann man, oft mit grosser Mühe, 6-Brom-, 4,6-Dibrom- und 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkohol isolieren. Nach 4-Brom-3-oxybenzylalkohol wurde vergebens gesucht. Man hätte ihre Bildung erwarten können, weil 4-Brom- und 6-Brom-3-oxybenzaldehyd neben einander bei der Bromierung des *m*-Oxybenzaldehyds entstehen können.^{5,6}

Die Bromierung des *m*-Oxybenzylalkohols zu 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkohol verläuft in drei Stufen. Die Bromierungsgeschwindigkeiten der einzelnen Stufen sind so gross, dass es schwierig sein kann, die Bromierung auf der Mono- oder Dibromstufe zu beendigen. Bei der Verwendung von stark verdünnten Lösungen kann man aus *m*-Oxybenzylalkohol und Brom bei MV = 1 eine gute Ausbeute an 6-Brom-3-oxybenzylalkohol erhalten. Bei MV = 2 erhält man immer ausser 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkohol schwer trennbare Gemische von den Mono- und Dibromverbindungen. Zur Darstellung von 6-Brom- und besonders von 4,6-Dibrom-3-oxybenzylalkohol ist es zweckmässiger, die entsprechenden Bromaldehyde mit Natriumborhydrid in alkalischer Wasserlösung zu reduzieren.

Allgemeines. Der bei den Synthesen verwendete *m*-Oxybenzylalkohol war von der Firma Fluka eingekauft. Die IR-Spektren wurden in Kaliumbromidplatten mit dem Spektrometer "Infracord 137" der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die stärksten und in der Regel schärfsten IR-Banden in dem Gebiete etwa 3–15 μ sind angegeben (s = stark, m = mittel, sch = schwach, br = breit, Sch = Schulter).

4-Brom-3-oxybenzylalkohol (nach Versuchen von Ulf Rosén). 1,0 g 4-Brom-3-oxybenzaldehyd in 10 ml 1-N Natronlauge wurde unter Kühlen und Umrühren mit 0,1 g Natriumborhydrid versetzt. Nach 15 Minuten wurde mit 5-N Schwefelsäure sauer gemacht. Das ausgefällte Produkt wurde aus Chloroform umkristallisiert: 0,8 g 4-Brom-3-oxybenzylalkohol vom Schmp. 101–102° und 39,8 % Br (ber. 39,4). IR-Spektrum (in KBr): 2,85 s - 3,13 s - 6,22 s - 6,62 m - 6,83 m - 7,00 s - 7,30 s - 7,71 s - 7,90 m - 8,18 s - 8,55 m - 8,71 m (Sch) - 8,81 s - 9,69 s - 9,80 s - 10,11 s - 10,70 s - 11,60 s - 12,40 s - 13,30 s.

6-Brom-3-oxybenzylalkohol (nach Versuchen von Ulf Rosén). 1,0 g 6-Brom-3-oxybenzaldehyd ergab wie in dem vorangehenden Versuch 0,8 g 6-Brom-3-oxybenzylalkohol vom

Schmp. 140° (aus Benzol). IR-Spektrum (in KBr): 2,90 s - 3,10 s - 3,36 m - 6,22 s - 6,30 s - 6,80 s - 6,91 s - 7,30 m - 7,54 s - 7,80 s - 8,05 s - 8,13 s - 8,60 s - 8,86 m (Sch) - 8,95 s - 9,52 s - 10,15 s - 10,43 s - 10,80 m - 11,40 m - 11,70 s - 12,47 s - 13,40 s - 13,90 m - 14,50 s (br).

4,6-Dibrom-3-oxybenzylalkohol (nach Versuchen von Ulf Rosén). 1,0 g 4,6-Dibrom-3-oxybenzaldehyd ergab wie in den vorangehenden Versuchen 1,0 g 4,6-Dibrom-3-oxybenzylalkohol vom Schmp. 161–162° (aus Toluol). IR-Spektrum (in KBr): 2,88 s - 3,17 s - 6,23 s - 6,71 s - 6,90 s - 7,02 s - 7,19 s - 7,28 s (Sch) - 7,98 s - 8,20 s - 8,58 s - 8,90 sch - 9,40 m - 9,63 s - 10,10 m - 10,22 m - 11,39 s - 11,51 s - 13,15 m (br) - 13,55 s - 14,72 s.

2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkohol. Dieser Alkohol wurde aus 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzaldehyd durch Reduktion nach Brink² hergestellt. Schmp. 130° (aus Benzol). Das IR-Spektrum (in KBr) findet man bei Brink.²

Bromierungen von m-Oxybenzylalkohol in Wasserlösung. (a) Eine Lösung von 6,2 g (0,05 Mol) m-Oxybenzylalkohol in 1000 ml Wasser wurde unter Kühlen und Umrühren mit 3,0 ml (0,05 Mol + 10 %) Brom in 1000 ml Wasser tropfenweise versetzt. Am nächsten Tage wurde eine feste Substanz (0,2 g) abfiltriert. Das Filtrat wurde mehrmals mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt wurden 8,8 g Substanz erhalten. Diese wurde einige Male mit Wasser behandelt, um eine geringe Menge m-Oxybenzylalkohol auszulösen. Das Ungelöste wurde abgetrennt und sorgfältig getrocknet. Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester + Petroläther ergab 7,6 g 6-Brom-3-oxybenzylalkohol vom Schmp. 139–140°. In den Mutterlaugen konnten keine anderen bromsubstituierten m-Oxybenzylalkohole nachgewiesen werden.

(b) 6,2 g (0,05 Mol) m-Oxybenzylalkohol in 1000 ml Wasser und 6,0 ml (0,1 Mol + 10 %) Brom in 1000 ml Wasser ergaben wie in dem vorangehenden Versuch 4,5 g Fällung und 8,2 g Ätherextrakt. Die Fällung vom Schmp. 117–121° ergab bei Kristallisieren aus Essigsäureäthylester + Benzol 3,8 g Substanz vom Schmp. 117–123°. Der Bromgehalt (62,9 %) und das IR-Spektrum deuten auf ein Gemisch von wenigstens zwei Brom-3-oxybenzylalkoholen. Aus der Mutterlauge wurden 2,1 g 4,6-Dibrom-3-oxybenzylalkohol vom Schmp. 159–160° (aus Essigsäureäthylester + Benzol) isoliert. Der sorgfältig getrocknete Ätherextrakt (Schmp. 130–135°) hatte ein IR-Spektrum, das mit dem des 6-Brom-3-oxybenzylalkohols übereinstimmte. Kristallisieren aus

Benzol ergab 2,2 g 6-Brom-3-oxybenzylalkohol vom Schmp. 140°.

(c) 6,2 g (0,05 Mol) m-Oxybenzylalkohol in 1000 ml Wasser und 9,0 ml (0,15 Mol + 10 %) Brom ergaben wie in dem vorangehenden Versuch b) 17,5 g Fällung und 0,2 g Ätherextrakt. Die Fällung (Schmp. 138–139°) bestand aus fast reinem 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkohol. Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester + Ligroin ergab den Schmp. 130°.

(d) Eine Lösung von 6,2 g (0,05 Mol) m-Oxybenzylalkohol in 5000 ml Wasser wurde unter Kühlen und kräftigem Rühren mit einer Lösung von 5,4 ml (0,1 Mol) Brom in 1000 ml Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann bei etwa 0° aufbewahrt. Am nächsten Tage wurden 4,5 g 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkohol vom Schmp. 129–130° abgesaugt. Die Mutterlauge wurde sorgfältig mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung wurde bei Verdunsten des Äthers eine schmierige Kristallmasse erhalten. Diese wurde mit kaltem Wasser mehrmals behandelt, um eine geringe Menge m-Oxybenzylalkohol auszulösen. Es wurde dadurch ein Kristallpulver (12,5 g) erhalten. Gas- und dünnschichtchromatographische Versuche zeigten, dass dieses aus einem Gemisch von 6-Brom-, 4,6-Dibrom- und 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkoholen bestand. Daraus wurden mit Hilfe von Benzol, Essigsäureäthylester und Essigsäureäthylester + Ligroin (oder Petroläther) unter grossen Verlusten 1,5 g 6-Brom-3-oxybenzylalkohol, Schmp. 141°, 2,2 g 4,6-Dibrom-3-oxybenzylalkohol, Schmp. 161°, 0,5 g 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzylalkohol, Schmp. 130°, isoliert und durch ihre Schmelzpunkte und IR-Spektren identifiziert.

1. Auwers, K. und Richter, W. *Ber.* **32** (1899) 3381.
2. Brink, M. *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 255.
3. Dunning, Jr., B., Dunning, F. und Reid, E. E. *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1565.
4. Lock, G. *Ber.* **62** (1929) 1177.
5. Hodgson, H. H. und Beard, H. G. *J. Chem. Soc.* **127** (1925) 875.
6. Brink, M. *Acta Univ. Lundensis, Sec. II* (1965) Nr. 6.
7. Brink, M. Die Arbeit wird in *Acta Univ. Lundensis, Sec. II* veröffentlicht werden.

Eingegangen am 20. April 1965.