

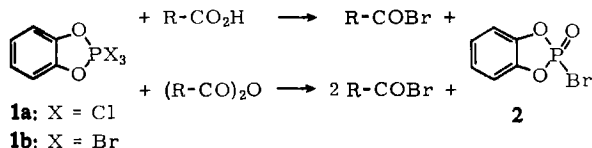
Jörg Gloede¹⁾ und Hans Groß

Notiz zur Darstellung von Säurebromiden mittels *o*-Phenylendioxyphosphortribromid („Brenzcatechylphosphortribromid“)²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

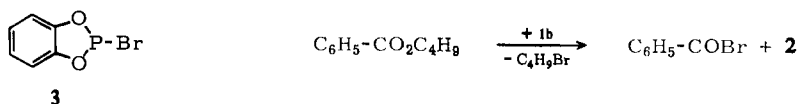
(Eingegangen am 29. November 1966)

o-Phenylendioxyphosphortrichlorid („Brenzcatechylphosphortrichlorid“, **1a**) bewährte sich für die Chlorübertragung auf eine Vielzahl organischer Verbindungen^{3,4)}. Auch die analoge Bromverbindung (**1b**)⁵⁾ ließ sich bisher vorteilhaft zur Überführung von Alkylformiaten in Dibrommethyl-alkyläther⁵⁾ bzw. von acetylierten Hexosen in Acetobromhexosen⁶⁾ anwenden, wobei keinerlei Oxydationswirkungen beobachtet wurden. Es lag deshalb nahe, **1b** auch zur Darstellung von Carbonsäurebromiden heranzuziehen⁷⁾: Carbonsäuren oder -anhydride reagieren bei kurzem Erwärmen mit **1b** (Methode A) in z. T. sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Bromiden, die sich durch Destillation einfach von dem als Nebenprodukt entstehenden Phosphorsäure-*o*-phenylenesterbromid **2** (Sdp.₁₂ 133–134°) trennen lassen.

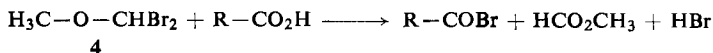


In ebenfalls guten Ausbeuten bei einfacherer Arbeitsweise konnten die Säurebromide durch Zusatz von Brom zu einem Gemisch von Carbonsäure und *o*-Phenylendioxyphosphorbromid (Brenzcatechylphosphormonobromid (**3**))⁵⁾ und anschließendes kurzes Erwärmen erhalten werden (Methode B).

Auch Benzoesäure-butylester ließ sich mit **1b** beim Erwärmen, allerdings in weniger guten Ausbeuten, in Benzoylbromid und Butylbromid spalten:



Der aus **1b** und Methylformiat zugängliche Methylidibrommethyläther (**4**)⁵⁾ war ebenfalls zur Gewinnung von Säurebromiden aus Carbonsäuren geeignet (Methode C):



¹⁾ Auszug aus der Dissertat. J. Gloede, Humboldt-Univ. Berlin 1965.

²⁾ V. Mittel. über Derivate des Phosphorsäure-*o*-phenylenesters; IV. Mittel.: E. Fluck, H. Groß, H. Binder und J. Gloede, Z. Naturforsch. **21 b**, 1125 (1966).

³⁾ H. Groß und J. Gloede, Chem. Ber. **96**, 1387 (1963).

⁴⁾ H. G. Henning, Z. Chem. **5**, 103 (1965).

⁵⁾ H. Groß und U. Karsch, J. prakt. Chem. [4] **29**, 315 (1965).

⁶⁾ I. Farkas, M. Menyhart, R. Bognár und H. Groß, Chem. Ber. **98**, 1419 (1965).

⁷⁾ Eine einfache Synthese von Carbonsäurebromiden beschrieben kürzlich H. Bestmann und L. Mott, Liebigs Ann. Chem. **693**, 132 (1966), durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Triphenylphosphindibromid.

4 hatten wir schon früher für die Darstellung von acylierten Aldonsäurebromiden eingesetzt⁶⁾.

In der folgenden Tabelle sind die durchgeführten Versuche und die Ergebnisse zusammengestellt.

Dargestellte Carbonsäurebromide

| Säurebromid | Ausgangsprodukt | Reakt.-Zeit Stdn. | Meth. | Ausb. % | Physikalische Daten | |
|--|--|-------------------|-------|---------|--|---|
| | | | | | Sdp. °C/Torr (n _D /°C) | Lit.: Sdp. °C/Torr (n _D /°C) |
| ClCH ₂ -COBr | ClCH ₂ -CO ₂ H | 0.5 | A | 80 | 38—40°/12 | 127° ⁸⁾ |
| | | | B | 80 | 40°/20 | |
| | | | C | 81 | (1.5058/21°) 125—127° (1.5025/22°) | |
| C ₂ H ₅ -COBr | C ₂ H ₅ -CO ₂ H | 1 | A | 78 | 101—104° (1.4558/22°) | 103° ⁹⁾ (1.4578/16°) ⁹⁾ |
| | | | B | 86 | 100—104° (1.4540/21°) | |
| | | | C | 79 | 100—103° (1.4561/25°) | |
| C ₆ H ₅ -COBr | C ₆ H ₅ -CO ₂ H | 1 | A | 87 | 93—95°/13 (1.5869/22°) | Anilid: Schmp. 162° Lit.-Schmp. 163° ¹⁰⁾ |
| | | | B | 84 | 99—103°/15 (1.5880/21°) | |
| | | | C | 83 | 93—97°/12 (1.5898/22°) | |
| CH ₃ -COBr | (CH ₃ CO) ₂ O | 1 | A | 94 | 74—76° (1.4520/21°) | 76.7° ¹¹⁾ (1.4537/16°) ¹¹⁾ |
| | | | C | 82 | 75—77° (1.4487/21°) | |
| C ₆ H ₅ -COBr *) | C ₆ H ₅ -CO ₂ C ₄ H ₉ | 3.5 | A | 47 | 98—103°/13 | |
| | | | C | | keine Reaktion | |

*) daneben C₄H₉Br (Sdp. 97—99°; n_D²⁰ 1.4535) in 47-proz. Ausb.

Fräulein R. Hahn danken wir für die geschickte experimentelle Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

(Bei allen Versuchen wurde unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet.)

Methode A bzw. C: 0.03 Mol der umzusetzenden Verbindung wurden bei 0° mit 0.03 Mol **1 b** bzw. **4** versetzt. Die Mischung wurde entsprechend den Angaben der Tabelle auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und destilliert.

Methode B: Zu einer Lösung von 0.03 Mol der umzusetzenden Verbindung und 0.03 Mol **3** in 15 ccm absol. CH₂Cl₂ wurden bei 0° 0.03 Mol *Brom* getropft; entsprechend den Angaben der Tabelle wurde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und durch Destillation aufgearbeitet.

⁸⁾ I. Heilborn und H. M. Bunsbury, Dictionary of Organic Compounds, Vol. 1, S. 455, Eyre & Spottiswoode, London 1953.

⁹⁾ I. c.⁸⁾, Vol. 4, S. 239.

¹⁰⁾ H. V. v. Vogel, Chemikerkalender, S. 188, Springer-Verlag, Berlin 1956.

¹¹⁾ I. c.¹⁰⁾, S. 164.