

Über α -Halogenäther. XX¹⁾**Darstellung von Dibrommethyl-alkyläthern**

VON HANS GROSS und URSULA KARSCH

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung von Ameisensäureestern mit Brenzkatechylphosphortribromid (III) konnten die entsprechenden α, α -Dibromäther in guten Ausbeuten dargestellt werden. Für die Darstellung von (III) wurde ein einfaches Verfahren beschrieben.

Wie früher gezeigt wurde, ist der Dichlormethylmethyläther (I) eine sehr reaktionsfähige Verbindung, die sich präparativ in verschiedener Weise



anwenden läßt²⁾. Unter anderem ist mittels (I) Chlor unter milden Bedingungen auf andere O-funktionelle Verbindungen übertragbar³⁾. Von der entsprechenden Bromverbindung (IV a), die bisher in der Literatur nicht bekannt ist, waren ähnliche Eigenschaften zu erwarten. Es wurden daher Versuche zur Darstellung dieser Verbindung unternommen.

Die Umsetzung von Monobromdimethyläther mit Brom verlief nicht im gewünschten Sinne. Ebenso konnten durch Reaktion von Methylformiat mit Phosphorpentabromid bzw. Phosphortrichlorid + Brom trotz vielfacher Variation der Reaktionsbedingungen keine einheitlichen Produkte gewonnen werden: Im Verlauf der Umsetzung wurde stets Brom in Freiheit gesetzt, das mit Alkylformiat unter oxydativer Bromierung weiterreagieren kann.

Es war nun zu erwarten, daß das bisher unbekannte Brenzkatechylphosphortribromid (III) ähnlich wie das kürzlich beschriebene Trichlorderivat⁴⁾ keine bzw. nur sehr geringe Oxydationswirkung aufweist und da-

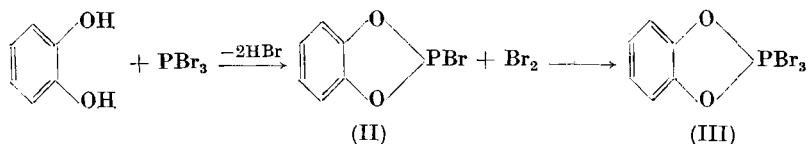
1) XIX. Mitt.: A. RIECHE, H. GROSS u. E. HÖFT, J. prakt. Chem. **28**, 178 (1965).

2) A. RIECHE u. H. GROSS, Angew. Chem. **69**, 726 (1957).

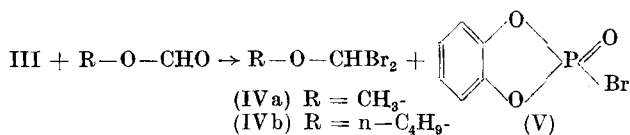
3) A. RIECHE u. H. GROSS, Chem. Ber. **92**, 83 (1959); H. GROSS u. I. FARKAS, Chem. Ber. **93**, 95 (1960); K. PODUŠKA u. H. GROSS, Chem. Ber. **94**, 527 (1961).

4) H. GROSS u. J. GLOFDE, Chem. Ber. **96**, 1387 (1963).

mit zur Übertragung von Brom auf Ameisensäureester geeignet ist. Die hierauf angestellten Versuche bestätigten diese Annahme: Es wurde zunächst analog einer von ANSCHÜTZ⁵⁾ beschriebenen Methode das Brenzkatechylphosphormonobromid (II) durch Erwärmen von Brenzkatechin mit PBr_3 in Gegenwart einer katalytischen Menge Wasser dargestellt (87,8% Ausbeute). (II) wurde mit 1 Mol Brom in Chloroform zu (III) umgesetzt, das nach Abdampfen des Lösungsmittels in prakt. quantitativer Ausbeute in Form gelber Kristalle zurückblieb.

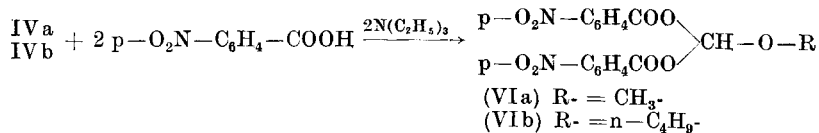


(III) wurde ohne weitere Reinigung sofort mit einem geringen Überschuß an Methylformiat erwärmt; hierbei entstand in 66proz. Ausbeute der Dibrommethyl-methyläther (IV a), bei Umsetzung mit n-Butylformiat Dibrommethyl-butyläther (IV b).



Als Nebenprodukt entstand bei diesen Umsetzungen Brenzkatechylphosphoroxymethylbromid (V).

Die neuen Dibromäther (IV a) und (IV b) sind sehr hydrolyseempfindlich und sehr reaktionsfähig, können aber gut verschlossen im Kühlschrank ohne Verfärbung einige Zeit aufbewahrt werden. Zum Beweis der Struktur wurde (IV a) bzw. (IV b) durch Umsetzung mit p-Nitrobenzoesäure in die bereits beschriebenen Diacyloxydimethyläther (VI a) bzw. (VI b)⁶⁾ übergeführt:



Der Dibrommethylmethyläther (IV a) ist, wie erwartet, gut für die Übertragung von Brom auf andere O-funktionelle Verbindungen geeignet. Dabei treten keinerlei Oxydationswirkungen auf. Über diese Versuche soll später berichtet werden.

⁵⁾ L. ANSCHÜTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 439 (1944).

⁶⁾ H. GROSS u. A. RIECHE, Chem. Ber. 94, 538 (1961).

Experimenteller Teil

Brenzkatechylphosphormonobromid

110 g (1 Mol) Brenzkatechin wurden mit 315 g (1,2 Mol) Phosphortribromid vermischt und dieser Mischung 0,9 ml Wasser zugesetzt. Hierbei trat lebhafte HBr-Entwicklung auf, die durch 5stündiges Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad vervollständigt wurde. Durch Destillation im Vakuum über eine kleine Kolonne wurden 192 g (87,8% d. Th.) Brenzkatechylphosphormonobromid erhalten.

Sdp.₁₃ = 105–106°, n_D²⁰ = 1,6150. Lit.⁷⁾: Sdp._{10,5} = 102°, n_D²⁰ = 1,6148.

Brenzkatechylphosphortribromid (III)

Brenzkatechylphosphormonobromid wurde in der doppelten Volumenmenge abs. Chloroform gelöst und tropfenweise unter Eiskühlung mit der äquimolaren Menge Brom versetzt. Hierbei entstand eine orange-rote Lösung, von der das Lösungsmittel im Vakuum bei höchstens 45–50° abgedampft wurde. Als Rückstand blieb in praktisch quantitativer Ausbeute Brenzkatechylphosphortribromid in Form gelber Kristalle, die bei 67–70° schmelzen.

Dibrommethylmethyläther (IV a)

Durch Umsetzung von 21,9 g (0,1 Mol) Brenzkatechylphosphormonobromid mit 16 g (0,1 Mol) Brom wurde wie oben beschrieben III bereitet. Dann wurden unter Eiskühlung 6,3 g (1,05 Mol) Methylformiat zugetropft. Unter Rühren wurde dann 1 Stunde auf 60° am Rückfluß erwärmt, wobei sich III allmählich auflöste. Durch zweimalige Destillation im Vakuum über eine Kolonne konnten 13,5 g Dibrommethylmethyläther (66% d. Th.) erhalten werden.

Sdp.₁₃ = 32–33°, n_D²¹ = 1,5290.

C₂H₄Br₂O Br ber. 78,4; Br gef. 78,68.
(203,88).

Dibrommethylbutyläther (IV b)

Nach der oben gegebenen Vorschrift wurden 0,1 Mol III bereitet, das ohne Abdampfen des Lösungsmittels mit 10,7 g (1,05 Mol) Butylformiat wie vorstehend umgesetzt wurde. Durch Destillation im Vakuum über eine Kolonne wurden 16,5 g Dibrommethylbutyläther (67% d. Th.) erhalten.

Sdp.₁₅ = 76–78°, n_D²⁰ = 1,4998.

C₅H₁₀Br₂O Br ber. 64,98; Br gef. 65,82.
(245,96).

Brenzkatechylphosphoroxybromid (V)

Der Rückstand der Darstellung von IV a bzw. IV b wurde im Vakuum fraktioniert. Hierbei wurde in beiden Fällen in 67proz. Ausbeute Brenzkatechylphosphoroxybromid erhalten.

Sdp.₁₅ = 132–135°; Schmp. 35–39°.

C₆H₄BrO₃P Br ber. 34,01; Br gef. 35,28.
(234,99).

⁷⁾ V. S. ABRAMOV u. S. N. KOFANOV, Trudy Kazan. Chim.-Technol. Institut. S. M. Korova 1950, Nr. 15, 65–70; C. A. 51, 5689 b (1957).

Bis-(p-nitrobenzoyloxy)-methyl-alkyläther (VIa bzw. VIb)

Nach der früher beschriebenen Methode⁶⁾ wurden IVa bzw. IVb mit p-Nitrobenzoesäure/Triäthylamin in Dioxan umgesetzt. Hierbei entstand aus IVa der Bis-(p-nitrobenzoyloxy)-dimethyläther (VIa), Schmp. = 154–155° (Lit.⁶⁾: 155–156°, und aus IVb der Bis-(p-nitrobenzoyloxy)-methyl-butyläther (VIb), Schmp. 113–114° (Lit.⁶⁾: 114–116°.

Herrn Prof. Dr. A. RIECHE danken wir sehr für die Förderung dieser Untersuchung.

Berlin-Adlershof, Institut für organische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juli 1964.