

Heterolytische Anlagerungen an Acetylen- Verbindungen, 2. Mitt.:

Einwirkung von N-Bromsuccinimid auf 4-Phenyl-3-butin-
1-ol oder 3-Phenyl-2-propin-1-ol in Essigsäure*

Von

A. Jovtscheff und S. L. Spassov

Aus dem Institut für Organische Chemie der Bulgarischen Akademie
der Wissenschaften, Sofia 13

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Juni 1967)

Im Gegensatz zu anderen Acetylen-Verbindungen reagiert 4-Phenyl-3-butin-1-ol mit N-Bromsuccinimid in Eisessig bei Raumtemp. zu einem Gleichgewichts-Gemisch von 3,3-Dibrom-3-benzoylpropanol und dessen cyclischem Tautomeren (2-Phenyl-2-hydroxy-3,3-dibrom-tetrahydrofuran), das auch durch Anlagerung von unterbromiger Säure an denselben Acetylen-Alkohol herzustellen ist. Es wird vermutet, daß das entsprechende Dibrom-diacetoxy-derivat als Zwischenprodukt entsteht. 3-Phenyl-2-propin-1-ol reagiert mit N-Bromsuccinimid in Essigsäure nur in Gegenwart von Wasser zu 2,2-Dibrom-2-benzoyl-äthanol. Die Umsetzung von Acetylen-Verbindungen mit N-Bromsuccinimid in Essigsäure ist eine bequeme Methode zur Herstellung von α,α -Dibromketonen, wobei vorhandene OH-Gruppen nicht angegriffen werden.

Unlike many other acetylenic compounds, 4-phenyl-3-butin-1-ol reacts at room temperature with N-bromosuccinimide in anhydrous acetic acid, yielding an equilibrium mixture of 3,3-dibromo-3-benzoyl-propanol and its cyclic tautomere, 2-phenyl-2-hydroxy-3,3-dibromo-tetrahydrofuran. The same product is obtained also by addition of HOBr to the acetylenic alcohol mentioned above. An assumption is made that the corresponding dibromodiacetoxy derivative is involved as an intermediate in

* Siehe Internationales Symposium über Konstitution und Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen, Sofia, 21. bis 24. Juni 1966.

the reaction with N-bromosuccinimide. 3-Phenyl-2-propin-1-ol interacts with N-bromosuccinimide and acetic acid in presence of water only, giving 2,2-dibromo-2-benzoyl-ethanol. The reaction with N-bromosuccinimide is a convenient method for synthesis of α,α -dibromo-ketones from acetylenic compounds, preserving unchanged the hydroxyl groups.

In unserer ersten Arbeit aus dieser Untersuchungsreihe¹ haben wir über Kinetik und Stereochemie der Anlagerung im System Diphenylacetylen—N-Bromsuccinimid (*NBS*)—Essigsäure—Wasser berichtet, die zur Herstellung von Bromacetoxystilben (70%) und Dibromdesoxybenzoin (15—20%) führt. Es wurde ausgeführt, daß das *NBS* nicht mit Diphenylacetylen in Abwesenheit von Wasser (d. h. in Eisessig) reagiert.

Unabhängig davon stellten wir fest, daß das *NBS* in Eisessig bei 20 bis 50° kaum oder fast nicht mit anderen Acetylen-Verbindungen (1-Octin, Phenylacetylen, Propiol-, Tetrol-, Phenylpropiol- und Stearolsäure) reagiert. Bei einer Reihe von Acetylen-Verbindungen, wie Propargylalkohol, 3-Hexin-1-ol, 3-Butin-1-ol, 4-Phenyl-3-butin-1-ol und 3-Phenyl-2-propin-1-ol, verläuft unter denselben Bedingungen irgendeine Umsetzung (s. weiter unten), die durch Verbrauch von *NBS* jodometrisch nachweisbar ist.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Einwirkung von *NBS* auf 4-Phenyl-3-butin-1-ol oder 3-Phenyl-2-propin-1-ol in Essigsäure.

Die Umsetzung von 1 Mol 4-Phenyl-3-butin-1-ol (**1**) mit 4—5 Mol *NBS* in absolut. Essigsäure verläuft quantitativ bei 30° im Laufe von ca. 24 Std. bzw. bei 50° in 3—4 Std., wobei 2 Mol *NBS* pro Mol **1** verbraucht werden.

Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (bei Gegenwart von Wasser) isolierten wir mit einer Ausbeute von über 90% d. Th. ein kristallinisches Produkt (**2**). Bruttoformel $C_{10}H_{10}Br_2O_2$.

Oxydation von **2** mit Chromsäure in Essigsäure oder mit $KMnO_4$ in Aceton ergab quantitativ Benzoesäure, was darauf hinweist, daß das *NBS* unter unseren Versuchsbedingungen nicht den Kern der Verbindung **1** bromiert, auch die Hydroxylgruppe wird nicht angegriffen, wie das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes **2** zeigt. Durch Kochen von **2** mit Thionylchlorid oder 48proz. HBr wird die Hydroxylgruppe gegen Chlor bzw. Brom ausgetauscht. Die Behandlung von **2** mit Essigsäureanhydrid-Acetylchlorid bei Raumtemperatur gab das entsprechende Acetat (**3**, $C_{12}H_{12}Br_2O_3$). Sein IR-Spektrum zeigt zwei Banden im Carbonyl-Gebiet, eine für eine Acetoxygruppe (bei 1730 cm^{-1}), eine andere für eine konjugierte Carbonylgruppe (bei 1670 cm^{-1}). Im NMR-Spektrum von **3** sind außer den Signalen für aromatische und Acetat-Protonen noch zwei Triplets bei 3,09 und 4,50 p. p. m. zu sehen, die dem Baustein $-CH_2CH_2-$

¹ A. Jovtscheff und S. L. Spassov, *Mh. Chem.* **98**, 2272 (1967).

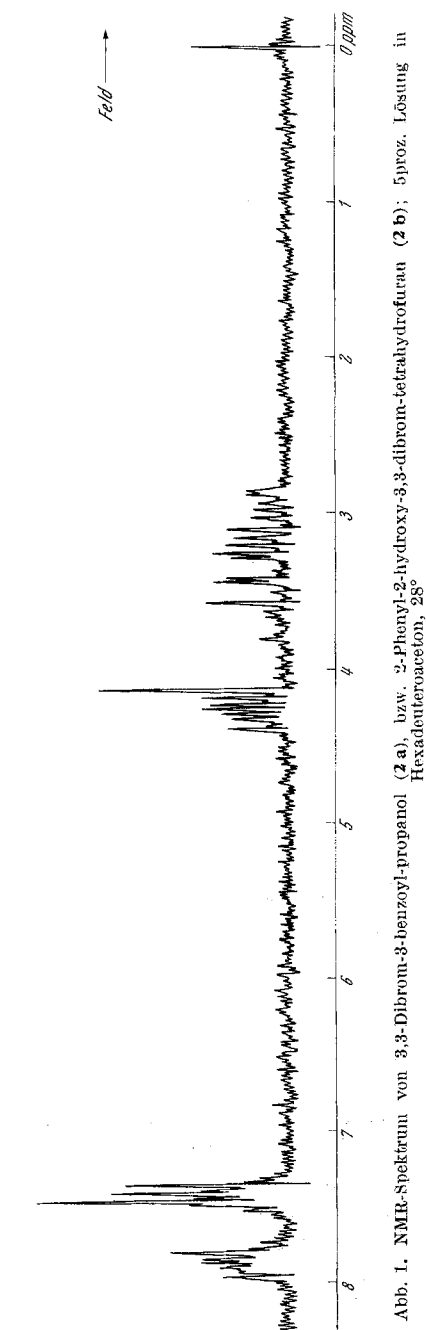
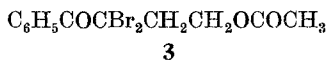


Abb. 1. NMR-Spektrum von 3,3-Dibrom-3-benzoyl-propanol (2 a), bzw. 2-Phenyl-2-hydroxy-3,3-dibrom-tetrahydrofuran (2 b); 5proz. Lösung in Hexadeuterioacetone, 28°

zugeordnet sind. Auf Grund der Spektren und der Analyse können wir dem acetylierten Produkt 3 folgende Struktur zuschreiben:



Die Spektren beweisen, daß ähnliche Strukturen dem entsprechenden Chlorid (4) und Bromid (5) zukommen (s. oben und den Experimentellen Teil):



(4, X = Cl)

(5, X = Br)

Komplizierter ist die spektroskopische Aussage beim Produkt 2. Das NMR-Spektrum (Abb. 1) ist sehr charakteristisch, ein „finger-print“, läßt sich aber nicht leicht auswerten. Die IR-Spektren in Lösung (CHCl_3 oder CCl_4) zeigen Absorptionsbanden für eine Carbonylgruppe, die mit dem Kern konjugiert ist (1680 cm^{-1}), während die Spektren in festem Zustand (KBr-Technik oder Suspension in Nujol) keine solche Bande zeigen (Abb. 2). Demzufolge läßt sich annehmen, daß 2 eine Mischung von zwei in Gleichgewicht stehenden Tautomeren — dem offenkettigen 3,3-Dibrom-3-benzoyl-propanol (2 a) und einer cyclischen Form (2-Phenyl-2-hydroxy-3,3-dibrom-tetrahydrofuran 2 b) ist.

Außerdem ist auf Grund der Spektren anzunehmen, daß das Gleichgewicht im festen Zustand zur cyclischen Form 2 b ver-

schoben ist. Derartige intramolekulare Cyclisierungen sind in ähnlichen Fällen bekannt² und wegen der starken Abnahme der Elektronendichte am Carbonyl-Kohlenstoffatom von **2 a** leicht erklärbar.

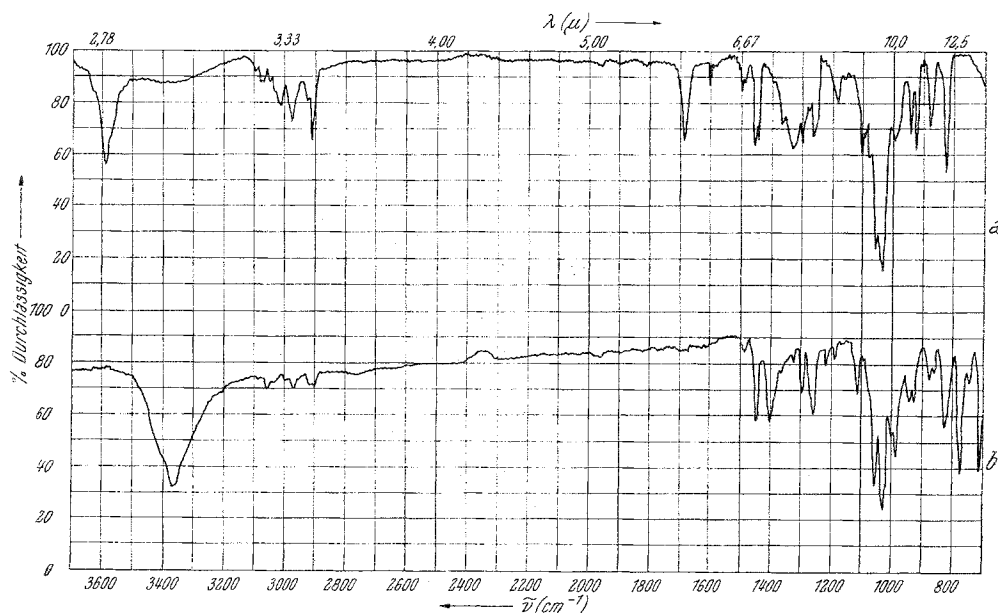
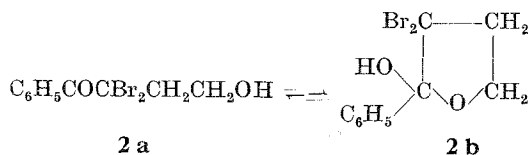


Abb. 2. IR-Spektrum von 3,3-Dibrom-3-benzoyl-propanol (**2 a**), bzw. 2-Phenyl-2-hydroxy-3,3-dibrom-tetrahydrofuran (**2 b**);

a) 2proz. Lösung in CHCl_3

b) KBr-Technik, 3,8 mg/g

Das Massenspektrum von **2** stimmt besser mit der Struktur **2 a** überein, da es u. a. die Bausteine $-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCBrCH}_2-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCBrCH}_2\text{CH}_2-$ zeigt.

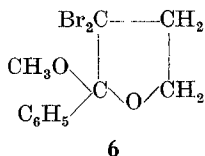


Es ist zu erwarten, daß die Hydroxylgruppe der Verbindung **2 b** ähnliche Eigenschaften wie die Glykosidgruppe einer Furanose³ besitzt. Tat-

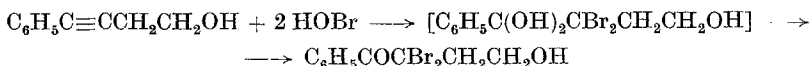
² T. R. Marshall und W. H. Perkin, jr., J. Chem. Soc [London] **59**, 887 (zit. nach Beilstein, Bd. VIII, S. 116, und XVII, 61).

³ P. Karrer, Lehrbuch organ. Chem., 13. Auflage (russ., Leningrad 1960), S. 420—421.

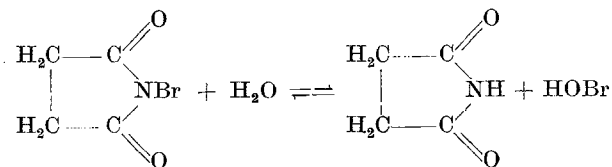
sächlich läßt sich die Hydroxylgruppe der Verbindung **2** leicht bei Raumtemperatur mit Methanol-Chlorwasserstoff zu dem entsprechenden Äther umsetzen. Seine Struktur (**6**) wird durch das IR- und NMR-Spektrum bestätigt:



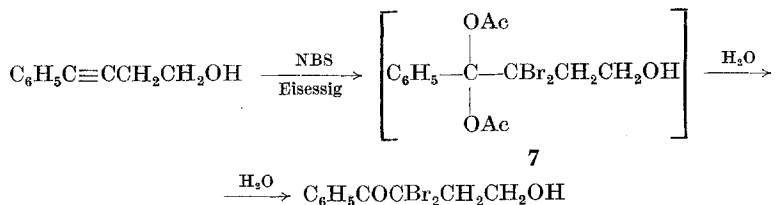
Die endgültige Bestätigung der Struktur des Reaktionsproduktes **2** wurde durch seine unabhängige Synthese aus 4-Phenyl-3-butin-1-ol (**1**) mit unterbromiger Säure durchgeführt nach dem allgemeinen Schema⁴:



Wir konnten auch feststellen, daß dasselbe Produkt **2** durch die Umsetzung von **1** mit *NBS* in Aceton—Wasser (1:1) oder Dioxan—Wasser (1:1) entsteht. Dabei nimmt aber das Wasser an der Reaktion teil, so daß ein Gleichgewicht zu erwarten ist:



Die gebildete unterbromige Säure reagiert weiter, wie oben gezeigt. Aber die Umsetzung von *NBS* mit 4-Phenyl-3-butin-1-ol (**1**) in sorgfältig absolutgemachtem Eisessig (s. exper. Teil) ist auf diese Weise nicht erklärbar. Ein möglicher Mechanismus ist die Zwischenbildung des entsprechenden Dibrom-diacetoxy-derivates **7** (Acylal des Ketons), das bei der Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasser zur Verbindung **2** hydrolysiert wird:



⁴ *Houben-Weyl*, Meth. organ. Chem., 4. Auflage, Stuttgart, Bd. V/3 (1962), S. 772; Bd. V/4 (1960), S. 136.

Untersuchungen sind im Gange, die einen Beweis für den Mechanismus und ggf. die Isolierung des Zwischenacylals **7** zum Ziel haben.

Bei der Reduktion der Verbindung **2** mit Zink in Äthanol bildet sich ein bromfreies Produkt, das durch sein IR-Spektrum als 3-Benzoylpropanol, wahrscheinlich im Gleichgewicht mit seinem cyclischen Tautomeren³, identifiziert wurde. Läßt man auf dieses Produkt elementares Brom in ätherischer Lösung bei 0° einwirken, so tritt Substitution an dem durch die Carbonylgruppe aktivierten α -Kohlenstoffatom ein, wobei wieder **2** entsteht. Ähnliches Verhalten ist bei anderen arylaliphatischen Ketonen⁵ bekannt.

Mit *NBS* in Eisessig reagiert 3-Phenyl-2-propin-1-ol (**8**) viel langsamer als der Acetylen-Alkohol **1**, so daß 0,3 Mol *NBS* pro Mol **8** bei 25° im Laufe von 2 Tagen verbraucht werden. Ein einheitliches Reaktionsprodukt (Ausb. über 80% d. Th.) konnte nur in Gegenwart von Wasser (Solvens: 90proz. Essigsäure) isoliert werden. Auf Grund der Analyse und der Spektren sowie der unabhängigen Synthese aus dem Acetylen-Alkohol **8** mit unterbromiger Säure (ähnlich wie beim Acetylen-Alkohol **1**) wurde festgestellt, daß das Reaktionsprodukt wieder das entsprechende α,α -Dibromketon (2,2-Dibrom-2-benzoyl-äthanol, **9**) darstellt.

Somit konnten wir zeigen, daß die Einwirkung von *NBS* auf die Acetylen-Alkohole, wie 4-Phenyl-3-butin-1-ol (**1**) und 3-Phenyl-2-propin-1-ol (**8**), in Essigsäure zu den entsprechenden α,α -Dibromketonen mit guten Ausbeuten führt und die Umsetzung viel schneller und fast quantitativ in Gegenwart von Wasser verläuft. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Beispielen, wo das *NBS* (unter Verwendung anderer Lösungsmittel) die primären Alkohole zu Aldehyden, Acetalen und Estern oxydiert⁶, wird die Hydroxylgruppe der Acetylen-Verbindungen in unserem Falle nicht angegriffen. Die von uns ausgearbeitete Methode zur Herstellung von α,α -Dibromketonen könnte auch auf andere Acetylen-Verbindungen angewandt werden, da sie vor den Bromierungsmethoden ungesättigter Ketone mit elementarem Brom⁷ oder vor der Anlagerung der unterbromigen Säure an Acetylen-Verbindungen (s. exper. Teil, auch⁴) einige Vorteile hat.

Es ist darauf hinzuweisen, daß die Einwirkung von *NBS* auf die Acetylen-Alkohole in Essigsäure anders verläuft als beim Diphenylacetylen, wo das Hauptprodukt (unter denselben Versuchsbedingungen) das Bromacetoxy-derivat ist, und das α,α -Dibromketon nur als Nebenprodukt mit kleiner Ausbeute¹ entsteht.

⁵ I. c.⁴, Bd. V/4, (1960), S. 764, 180.

⁶ L. Horner und E. Winkelmann, Angew. Chem. **71**, 349 (1959) und dort angegebene Zitate.

⁷ I. c.⁴, Bd. V/4 (1960), S. 171 ff.

Die höhere Reaktionsfähigkeit des 4-Phenyl-3-butin-1-ols (**1**) gegen *NBS* in Eisessig ist bemerkenswert. Vorläufige Untersuchungen zeigen, daß ein ähnlicher Effekt auch bei anderen Acetylen-Alkoholen mit einer Hydroxylgruppe in β -Stellung, wie 3-Hexin-1-ol, 3-Butin-1-ol und Ricin-stearolsäure oder deren Ester, zu beobachten ist. Vermutlich steht diese Tatsache mit dem Vorhandensein der Dreifachbindung in diesen Verbindungen, einer intramolekularen Wasserstoffbindung zwischen dem Proton der Hydroxylgruppe und den π -Elektronen, die wir in einer früheren Arbeit⁸ festgestellt haben, in Zusammenhang.

Für die Hilfe bei einigen spektroskopischen Untersuchungen und die wertvolle Diskussion sprechen die Autoren Herrn Prof. Dr. E. Hardegger (ETH Zürich) ihren herzlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil

Die Schmp. wurden auf dem *Kofler*-Heiz-Mikroskop bestimmt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit den Spektrometer UR-10 des VEB Carl Zeiss-Jena und Beckman IR-5. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60-Spektrometer und JEOL, Modell JNM-C-60 S, bei 60 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in p. p. m. (δ -Werte) gegen Tetramethylsilan als innerer Standard gegeben.

Die Ausgangssubstanzen N-Bromsuccinimid und Eisessig wurden wie früher¹ gereinigt. In einigen Fällen wurde der Eisessig zusätzlich sorgfältig durch Behandlung mit Triacetylborat⁹ absolutisiert.

1-Phenyl-3-butin-1-ol wurde nach *Faucounau*¹⁰ aus Phenäthynylmagnesiumbromid und Äthylenoxid hergestellt; Sdp. 133—135°/10 mm, n_D^{20} 1,5773 (nach¹⁰: Sdp.₁₆ 147°, n_D^{20} 1,573).

3-Phenyl-2-propin-1-ol wurde ähnlich der Methode von *Tchao Yin Lai*¹¹ aus Phenäthynylmagnesiumbromid und Formaldehyd synthetisiert; Sdp.₇ 123—125°, n_D^{20} 1,5855 (nach¹²: Sdp.₁₀ 129—130°, n_D^{20} 1,5873).

Herstellung des 3,3-Dibrom-3-benzoyl-propanols (2 a) bzw. 2-Phenyl-2-hydroxy-3,3-dibrom-tetrahydrofurans (2 b) aus 4-Phenyl-3-butin-1-ol (1)

a) Mit *NBS* und Eisessig: 4,4 g (0,03 Mol) 4-Phenyl-3-butin-1-ol (**1**) werden in 400 ml Eisessig gelöst, 21,6 g (0,12 Mol) *NBS* zugegeben und das Gemisch bis zum völligem Lösen des *NBS* (2—3 Stdn.) geschüttelt. Danach wird die Lösung bei Raumtemp. 24 Stdn. stehengelassen und der Fortgang der Umsetzung durch die jodometrische Bestimmung des noch nicht verbrauchten *NBS* verfolgt¹³. Dann wird mit 1 l Wasser verdünnt und der leicht filtrierbare weiße

⁸ B. Jordanov, A. Jovtscheff, S. Spassov, B. Blagoev und M. Agova, Tetrahedron [London] **20**, 903 (1964).

⁹ L. F. Fieser, Experiments in organic chemistry, Boston 1955 (russ., Moskau 1960), S. 331.

¹⁰ L. Fauconau, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **199**, 605 (1934).

¹¹ Tchao Yin Lai, Bull. Soc. chim. France **53**, 682 (1933).

¹² J. J. Dudkowski und E. I. Becker, J. Org. Chem. **17**, 201 (1952).

¹³ A. Jovtscheff, Nahrung **3**, 153 (1959); Chem. Abstr. **54**, 4000 e (1960).

voluminöse Niederschlag abgesaugt. Eine bessere Ausbeute erhält man, wenn man mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat (Entfernung des Überschusses von *NBS*) behandelt, mit Äther extrahiert, die äther. Lösung mit Wasser wäscht und mit Na_2SO_4 trocknet. Ätherrückstand 8,8 g (91% d. Th.) eines schwach gelbgefärbten, kristallinen Produkts, das nach zweifacher Umkristallisation aus Benzol (8 ml/g) oder 95proz. Äthanol (4 ml/g) Schmp. 137—138° (Zers.) hat.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$ (322,0). Ber. C 37,29, H 3,13, Br 49,63, O 9,94.
Gef. C 37,25, H 3,08, Br 49,62, O 9,82.
Mol.-Gewicht (Gef.) 325,6

IR-Absorption ($c = 2$, CHCl_3): 1030—1050 (primäres OH), 1680 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$), 3250—3450 (breit, gebundenes OH), 3580 (freies OH) cm^{-1} (Abb. 2 a). Im mit der KBr-Technik aufgenommenen IR-Spektrum ist die Carbonyl-Bande nicht zu sehen (s. Abb. 2 b).

NMR-Spektrum (5proz. Lösung in Hexadeuteroacetone): 2,8—4,4 (Multipl.)¹³, 7,3—8,0 (Multipl.) p. p. m. (s. Abb. 1).

Massenspektrum: $m/e = 31$ (CH_2OH), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$), 117 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}$), 210 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCBrCH}_2$), 224 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCBrCH}_2\text{CH}_2$) u. a.

b) Mit *NBS* in Aceton—Wasser (1 : 1): Ein Gemisch von 3,0 g (0,02 Mol) **1**, 15,0 g (0,08 Mol) *NBS*, 75 ml Aceton und 75 ml Wasser wird bei Raumtemp. 24 Stdn. gerührt. Danach wird ungelöstes *NBS* filtriert und das Filtrat mit 500 ml H_2O verdünnt. Der Niederschlag wird wie sub a) aufgearbeitet. Ausb. 6,0 g (91% d. Th.), Schmp. (nach Umkristallisieren) 136—137° (Zers.). Nach den Spektren und dem Schmp. ist das Produkt dem nach der Variante a) hergestellten identisch.

c) Mit *NBS* in Dioxan—Wasser (1 : 1): In einem Gemisch von 100 ml Dioxan und 100 ml Wasser werden 3,0 g (0,02 Mol) **1** und 15,0 g (0,08 Mol) *NBS* gelöst. Nach 24stdg. Stehen bei Raumtemp. wird das Gemisch mit Wasser verdünnt und wie oben aufgearbeitet. Ausb. 5,4 g (82% d. Th.) eines Produkts mit dem Schmp. 60—63°, der nach mehrmaligem Umkristallisieren auf 136—137° steigt. Identisch mit dem nach Variante a) und b) hergestellten Produkt.

d) Mit unterbromiger Säure: Durch alternative Zugabe (portionsweise) von 20,0 g Brom und 60,0 g HgO wird eine Lösung von unterbromiger Säure in 200 ml Wasser unter ständigem Rühren bereit¹⁴. Nach Filtrieren werden 3,5 g **1** (0,024 Mol) zugegeben und bei Raumtemp. 1 Stde. gerührt. Der Niederschlag wird filtriert und getrocknet. Ausb. 7,2 g (94% d. Th.), Schmp. 75 bis 85°, nach Umkristallisieren Schmp. 136—137°. Identisch mit den nach den Varianten a), b) und c) hergestellten Produkten.

Abbau von **2** zu Benzoesäure:

Variante a): Ein Gemisch von 1,00 g (0,003 Mol) **2**, 5 g KMnO_4 , 80 ml Aceton und 40 ml Wasser wird unter Rückfluß 4 Stdn. gekocht, wobei portionsweise weitere 20,0 g KMnO_4 (insgesamt 0,16 Mol) zugegeben werden. Nach Zusatz von NaHSO_3 und Schwefelsäure wird in Äther aufgenommen. Ausb. 0,37 g (98% d. Th.) Benzoesäure, Schmp. nach Umkristallisieren aus Wasser 122°; Mischprobe.

Variante b): Zu einer Lösung von 5,0 g (0,05 Mol) CrO_3 in 25 ml Essigsäure und 25 ml Wasser werden 0,60 g (0,002 Mol) **2** zugegeben und 8 Stdn. bei 40°

¹³ l. c.⁴, Bd. V/4, (1960), S. 21—22.

aufbewahrt. Durch Ausäthern wird ein zähes Produkt isoliert, das nochmals unter denselben Bedingungen oxydiert wird; 0,22 g (96% d. Th.) Benzoesäure. Schmp. 120—121°. Mischprobe.

Herstellung des 1-Acetoxy-3,3-dibrom-3-benzoyl-propans (3)

In 2 ml Ac_2O werden 65 mg (0,2 mMol) **2** gelöst und ein Tropfen Acetylchlorid zugegeben. Das Gemisch läßt man bei Raumtemp. 15 Stdn. stehen, beseitigt den Überschuß von Ac_2O und $AcCl$ im Rotations-Verdampfer und destilliert bei 170°/0,01 mm; öartiges Produkt.

$C_{12}H_{12}Br_2O_3$. Ber. C 39,59, H 3,32. Gef. C 39,62, H 3,20.

IR-Absorption ($CHCl_3$): 1035 und 1235 ($C-O-C$), 1670 (C_6H_5CO), 1730 (CH_3COO) cm^{-1} .

NMR-Spektrum (5proz. Lösung in $CDCl_3$): 2,06 (Singlett, CH_3COO), 3,09 (Triplett, CH_2CBr_2), 4,50 (Triplett, CH_2O), etwa 7,5 (Multiplett, *m*- und *p*-Protonen aus C_6H_5), etwa 8,4 (Multiplett, *o*-Protonen aus C_6H_5).

1-Chlor-3,3-dibrom-3-benzoyl-propan (4)

In 10 ml $SOCl_2$ werden 0,60 g (0,002 Mol) **2** gelöst und 2 Stdn. gekocht (Rückflußkühler). Überschüss. $SOCl_2$ wird im Vak. entfernt. 0,60 g (95% d. Th.) **4**, Schmp. 54—55° (nach Umkristallisieren aus Pentan).

$C_{10}H_9Br_2ClO$. Ber. Cl 10,41. Gef. Cl 10,09.

IR-Absorption ($c = 10$, CCl_4): 1690 (C_6H_5CO) cm^{-1} .

1,3,3-Tribrom-3-benzoyl-propan (5)

In 10 ml 48proz. HBr werden 0,29 g (0,9 mMol) **2** suspendiert und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit 150 ml Wasser wird $CHCl_3$ aufgenommen. Ausb. 0,32 g (93% d. Th.), Schmp. 70° (nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol).

$C_{10}H_9Br_3O$ (384,9). Ber. C 31,19, H 2,36. Gef. C 31,23, H 2,78.
Mol.-Gewicht (Gef.) 387,3

IR-Spektrum ($CHCl_3$): 1680 (C_6H_5CO) cm^{-1} .

NMR-Spektrum (5proz. Lösung in $CDCl_3$): zwei symmetrische Multipletts im Gebiete 3,0—4,0 p. p. m., typisch für ein $AA'BB'$ -System (CH_2CH_2); etwa 7,5 (Multiplett, *m*- und *p*-Protonen aus C_6H_5) etwa 8,4 (Multiplett, *o*-Protonen aus C_6H_5) p. p. m.

2-Phenyl-2-methoxy-3,3-dibrom-tetrahydrofuran (6)

In 25 ml absol. mit HCl gesätt. Methanol werden 1,60 g (0,005 Mol) **2** gelöst und bei Raumtemp. etwa 15 Stdn. stehengelassen. Danach wird das Methanol im Vak. entfernt. Ausb. 1,63 g (98% d. Th.), Schmp. nach Umkristallisieren aus Pentan: 69—70°.

$C_{11}H_{12}Br_2O_2$. Ber. Br 47,56. Gef. Br 47,32.

IR-Absorption ($c = 10$, CCl_4): 1050—1130 ($C-O-C$), 2830 (CH_3O) cm^{-1} .

NMR-Spektrum (10proz. Lösung in $CDCl_3$): 3,15 (Singlett, CH_3O), 2,8 bis 3,7 (Multiplett, CH_2CBr_2), 3,7—4,6 (Multiplett, CH_2O) 7,3—8,0 (Multiplett, C_6H_5) p. p. m.

Reduktion von 2 mit Zink in Äthanol

1,60 g (0,005 Mol) **2** werden in 25 ml 95proz. aldehydfreiem Äthanol mit 1,0 g Zink (Pulver) etwa 13 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser und Ausäthern werden 0,57 g (70% d. Th.) eines halbflüssigen halogenfr. Produkts gewonnen.

IR-Absorption ($c = 10$, CCl_4): 1060 ($\text{C}=\text{O}-\text{C}$), 1690 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$), 3400 bis 3600 (breit gebundenes OH) cm^{-1} .

Das Produkt wird in Äther gelöst und zur Lösung Brom bei 0° bis zur schwachgelben Färbung zugegeben. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird ein Produkt gewonnen [Schmp. 135—136° (umkristallisiert)], das mit **2** identisch ist.

2,2-Dibrom-2-benzoyl-äthanol (9) aus 3-Phenyl-2-propin-1-ol (8)

a) Mit *NBS* in Essigsäure: In 400 ml 90proz. Essigsäure werden 4,0 g (0,03 Mol) **8** gelöst, 21,6 g (0,12 Mol) *NBS* zugegeben und das Reaktionsgemisch 2—3 Stdn. bis zum völligem Lösen des *NBS* geschüttelt. Nach Stehenlassen bei Raumtemp. (12 Stdn.) wird mit 1 l H_2O verdünnt, das überschüssige *NBS* entfernt (mit KJ- und Natriumthiosulfat-Lösung), das Reaktionsgemisch ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Ausb. 7,7 g (83% d. Th.) eines zähen Produkts, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$. Ber. Br 51,88. Gef. Br 51,68.

IR-Absorption ($c = 1$, CCl_4): 1060 (primäre OH), 1680 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$), 3590 (OH) cm^{-1} .

b) Mit unterbromiger Säure: 4,0 (0,03 Mol) **8** werden wie oben mit 200 ml unterbromiger Säure 3 Stdn. geschüttelt. Dann wird ausgeäthert, der Äther mit Natriumthiosulfat und Aktivkohle entfärbt und abdestilliert. Ausb. 7,2 g (78% d. Th.) eines zähen Produkts.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$. Ber. C 35,10, H 2,61, Br 51,88.
Gef. C 35,50, H 2,76, Br 52,18.

IR-Absorption ($c = 1$, CCl_4): identisch mit dem nach a) hergestellten Produkt.