

ÜBER DIE GELENKTE BROMIERUNG VON NITRO-HYDROXY-ACETOPHENONEN

Von GY. SÍPOS und RÓZSA SZABÓ

Institut für Angewandte Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 15 September, 1961)

Die Bromierung von Nitro-hydroxy-acetophenonen in Eisessig oder Chloroform bei Anwesenheit von Natriumacetat ergab in Ring bromierte Produkte. Wurden die Ketone ohne Zugabe von Natriumacetat bromiert, so konnten die entsprechenden Phenacylbromide erhalten werden.

Beim Studium der Chalkonbildung (1) und der Darzens-Kondensation (2), sowie zur Darstellung einiger Nitroderivate des Pyrazins und Aroylkumarons (3) benötigten wir in Ring und Seitenkette bromierte Derivate von Nitro-hydroxy-acetophenonen, demzufolge mußten die Ketone selektiv bromiert werden.

Dieses auch an sich interessante Problem wurde im Falle von Phenolketonen von W. ROSENMUND gelöst (4), der voraussetzte, daß Säure, bzw. Proton durch Oxoniumsalzbildung die Bromierung der Seitenkette katalysiert, während in Anwesenheit von Protonbinder nur der Ring bromiert wird.

Die Voraussetzung angenommen haben wir die 3-Nitro-4-hydroxy und 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenone in Gegenwart von Natriumacetat bromiert und den Erwartungen entsprechend in Ring bromierte Ketone erhalten (Tab. I), aber aus dem 4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon ist das Dibromderivat entstanden.

Tabelle I

Nr.	-acetophenon	Ausb. %	Schmp.	Summen- formel	Mol- gew.	Halogen	
						Ber.	Gef.
1.	3-Nitro-4-hydroxy-5-brom-	83	136°	C ₈ H ₆ O ₄ NBr	260,0	30,7	30,7
2.	5-Nitro-2-hydroxy-3-brom-	83	132°	C ₈ H ₆ O ₄ NBr	260,0	30,7	30,8
3.	4-Nitro-2-hydroxy-3,5 dibrom- ¹	68	157°	C ₈ H ₅ O ₄ NBr ₂	338,9	47,1	47,7

Aus den obigen Ketonen haben wir ohne Natriumacetat die entsprechenden Phenacylbromide dargestellt (Tab. II).

¹ Neben Eiskühlung dargestellt.

Tabelle II

Nr	-phenacylbromid	Ausb. %	Schmp.	Summen- formel	Mol- gew.	Halogen	
						Ber.	Gef.
1.	3-Nitro-4-hydroxy-	71,5	93°	C ₈ H ₆ O ₄ NBr	260,0	30,7	31,0
2.	4-Nitro-2-hydroxy-	63,8	112°	C ₈ H ₆ O ₄ NBr	260,0	30,7	30,84
3.	5-Nitro-2-hydroxy-	60,0	127°	C ₈ H ₆ O ₄ NBr	260,0	30,7	31,4

Bei Darstellung der Phenacylbromide — im Falle der Bromierung in Eisessig — erfolgte die Entfärbung

3-Nitro-4-hydroxy-acetophenon bei 58°

5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon bei 82°

4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon bei 95°

doch haben wir keine gerechneten bromhaltigen Produkte bekommen. Gerechnete bromhaltige Verbindungen sind unter folgenden Umständen mit bester Ausbeute entstanden. Aus 3-Nitro-4-hydroxy-acetophenon in Chloroform bei 37—40° in 15 Min.; aus 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon in Eisessig nach Kochen von 5 Min.; und aus 4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon in Eisessig nach Kochen von 10 Min.; d. h. die Bromierung konnte am leichtesten im Falle von 3-Nitro-4-hydroxy-acetophenon durchgeführt werden, obwohl die Reaktion im Falle von 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon hätte leichter und schneller ablaufen sollen. Wahrscheinlich hemmt die zwischen der Oxi- und Karbonilgruppe anwesende Wasserstoffbrücke im Falle der zwei Orthohydroxy-Ketone die Protonkatalyse, bzw. die Bildung des Oxoniumsalzes, folglich haben sich diese Verbindungen deshalb nur unter groberen Umständen bromiert.

Beschreibung der Versuche²

A) Bromierung des Ringes

0,181 g (1 mMol) Keton und 0,36 g Natriumacetat wurde unter Erwärmen in 2 ml Eisessig gelöst, dann 0,05 ml Brom zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Min. unter Rückfluß gekocht; dann in eiskaltes Wasser gegossen und das Rohprodukt aus Tetrakohlenstoff (Benzin/1:1) umkristallisiert.

3-Nitro-4-hydroxy-5-bromacetophenon. Rohausbeute 0,22 g, 84,6% d. Th., Schmp. 134°. Nach Umkristallisieren gelbe Kristalle.

5-Nitro-2-hydroxy-3-brom-acetophenon. Rohausbeute 0,22 g, 84,6% d. Th., Schmp. 129°. Nach Umkristallisieren weiße Kristalle.

4-Nitro-2-hydroxy-3,5-dibrom-acetophenon. Rückfluß von 15 Min. Neben Eiskühlung dargestellt die Rohausbeute 0,27 g, 79,4% d. Th., Schmp. 142°. Umkristallisieren aus Tetrakohlenstoff. Gelbe Kristalle.

B) Bromierung der Seitenkette.

0,181 g (1 mMol) Keton wurde in 1 ml Eisessig warm gelöst, 0,05 ml (1 mMol) Brom zugegeben, mit Flamme bis Entfärbung gewärmt, dann das Reaktionsgemisch

² Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

auf Rückfluß gehalten. Nach Abkühlung wurde die Lösung in eiskaltes Wasser gegossen, filtriert und mit Wasser säurefrei gewaschen.

3-Nitro-4-hydroxy-phenacylbromid. 0,181 g (1 mMol) 3-Nitro-4-hydroxy-acetophenon wurde in 2 ml Chloroform gelöst, 0,05 ml (1 mMol) Brom zugegeben bis Entfärbung (39°) am Wasserbad gewärmt. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Entfärbungstemperatur 15 Min. gewärmt, indessen das Chloroform und das entstandene Hydrogenbromid größtenteils verdampft. Der Rest wird säurefrei gewaschen, nachher aus Benzin (Tetrakohlenstoff/10:1) umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Rohausbeute 0,20 g, 76,9% d. Th.

4-Nitro-2-hydroxy-phenacylbromid. Rückfluß von 10 Min. Rohausbeute 0,21 g, 80,7% d. Th., Schmp. 109—111°. Nach Umkristallisieren aus Tetrakohlenstoff gelbe Plättchen.

5-Nitro-2-hydroxy-phenacylbromid. Rückfluß von 5 Min. Rohausbeute 0,22 g, 84,6% d. Th., Schmp. 126—128°. Nach Umkristallisieren aus Benzin Tetrakohlenstoff (10:1) weiße Plättchen.

* * *

Wir danken Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Szeged, namentlich Frau DR. LAKOS K. LÁNG und Frau BARTÓK G. BOZÓKI für die Ausführung der Mikroanalysen, sowie Herrn E. GYÜRKI für seine technische Hilfe.

Literatur

- [1] Gy. Sipos: Unveröffentlichte Arbeit
- [2] Gy. Sipos: Unveröffentlichte Arbeit
- [3] Gy. Sipos: Unveröffentlichte Arbeit
- [4] Karl W. Rosenmund, K. Pfroepffer: Chem. Ber. 90, 1922 (1957).

НАПРАВЛЯЕМОЕ БРОМИРОВАНИЕ НИТРО-ГИДРОКСИ-АЦЕТОФЕНЕНЕВ

Г. Шунюш, Р. Сабо

При бромировании нитро-гидроксиацетофенона в среде уксусной кислоты, или уксусной кислоты-хлороформа в присутствии уксуснокислого натрия, мы получили в кольце замещённые бромированные продукты. Из кетонов без уксуснокислого натрия получились соответствующие феноцил бровиды.