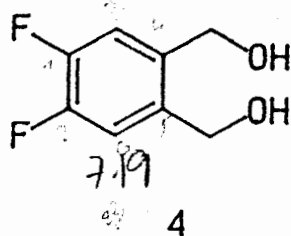


1,2-Difluor-4,5-bis-(hydroxymethyl)-benzol (4)



10.43 g (56.65 mmol) **A8** wurden in 140 ml abs. Toluol gelöst und unter Stickstoff und Eiskühlung 32.8 g (113.57 mmol) 70%-ige REDAL-Lösung (Aldrich, ca. 3.5 M in abs. Toluol), mit 280 ml abs. Toluol verdünnt, langsam zugetropft und die gelbliche Lösung 2.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 400 ml Ether und 300 ml gesättigter Na_2SO_4 -Lösung versetzt und 15 Minuten stark gerührt, wobei sich ein farbloser gelartiger Niederschlag bildete. Die etherische Phase wurde dekantiert, die wässrige Phase zweimal mit je 150 ml Ether gewaschen und die vereinigten organischen Extrakte eingedampft. Das erhaltene gelbbraune Öl, welches in der Kälte kristallisierte, wurde in 60 ml CH_2Cl_2 digeriert, filtriert und die farblosen Kristalle, 8.19 g (83% d.Th.) vom Schmp. 100-101°C getrocknet.

DC: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 3:1

$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_2\text{O}_2$ (174.15)

	C	H
ber.	55.18	4.63
gef.	54.97	4.67

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 90 MHz)

δ 2.82 (b, 2H, 2x OH)

4.67 (s, 4H, 2x CH_2)

7.19 (dd, $J_{3,4}=J_{3,5}=J_{6,5}=J_{6,4}=9.5$ Hz, 2H, 3-H und 6-H)

7

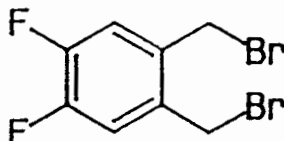
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, TMS, 90 MHz)

δ 4.44 (s, 4H, 2x CH_2) bzw. (d, $J=4.3$ Hz, 4H, 2x CH_2)

5.22 (b, 2H, 2x OH) bzw. (t, $J=4.3$ Hz, 2H, 2x OH)

7.28 (dd, $J_{3,4}=J_{3,5}=J_{6,5}=J_{6,4}=10.1$ Hz, 2H, 3-H und 6-H)

1,2-Difluor-4,5-bis-(brommethyl)-benzol (5)



5

V O R S I C H T !

34 g (195.23 mmol) **24** wurden mit 480 ml (4.242 mol) 48%-ige Lösung von Bromwasserstoff in Wasser zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen, bei dem sich ein dunkelbraunes Öl absetzte, wurde das Reaktionsgemisch mit wenig Wasser verdünnt und zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde die Lösung mit Aktivkohle entfärbt, eingedampft und ein farbloses, stark tränenreizendes Öl, welches in der Kälte kristallisierte, erhalten: 54.5 g (93.1% d.Th.), Schmp. 38–39°C.

DC: Petrolether/ CH_2Cl_2 1:1

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 90 MHz)

δ 4.54 (s, 4H, 2x CH_2)

7.19 (dd, $J_{3,4}=J_{3,5}=J_{6,5}=J_{6,4}=9$ Hz, 2H, 3-H und 6-H)