

Notizen

3-Bromosulfolen als Speicher für 2-Brom-1,3-butadien

Hubert Bader, Henning Hopf* und Kerstin Sieper

Institut für Organische Chemie, Universität Braunschweig,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 4. Oktober 1988

Keywords: 1,3-Butadiene, 2-bromo- / Diels-Alder addition / Bromoprene equivalent

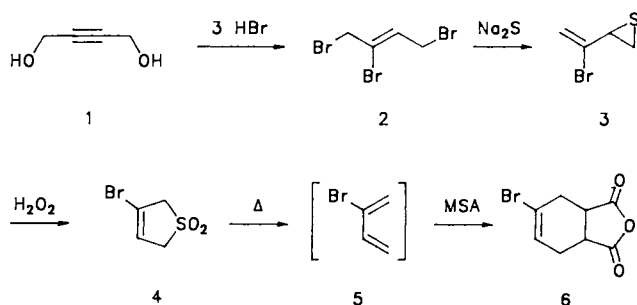
3-Bromosulfolene, a Novel Precursor for 2-Bromo-1,3-butadiene

The preparation of 3-bromosulfolene (**4**) from 2-butyne-1,4-diol (**1**) in three steps is described. Heating of **4** in the presence of maleic anhydride provides **6**, the Diels-Alder adduct of 2-bromo-1,3-butadiene (**5**).

2-Bromo-1,3-butadien (**5**, Bromopren) ist zwar in der Diels-Alder-Addition mehrfach verwendet worden¹⁾, dennoch spielt dieses Dien in der Praxis nur eine geringe Rolle. Dabei handelt es sich bei seinen [2+4]-Addukten um 1-Bromcyclohexen-Derivate, die sich u. a. mit zahlreichen metallorganischen Reagenzien auf vielfältige Weise funktionalisieren lassen sollten. Die Ursache für dieses Zurückbleiben hinter der Erwartung ist vor allem in der Instabilität von **5** zu suchen²⁾. Es überrascht deshalb nicht, daß **5** im Feinchemikalienhandel zur Zeit nicht angeboten wird.

Um das präparative Potential von Bromopren besser ausschöpfen zu können, wäre eine Speicherform wünschenswert, aus der **5** bei Bedarf freigesetzt werden kann. Da Sulfolene (2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxide) gerne als Butadien-Äquivalente benutzt werden³⁾, bietet sich an, 3-Bromosulfolen (**4**) herzustellen und daraus **5** in situ zu erzeugen. Die vorliegende Notiz beschreibt eine dreistufige Synthese von **4** und seinen Einsatz als Bromopren-Quelle.

Als Ausgangsmaterial wählten wir 2-Butin-1,4-diol (**1**), das ja häufig bei der Darstellung von Butadienen verwendet wird. Seine Reaktion mit drei Äquivalenten Bromwasserstoff in Substanz nach einer Literaturvorschrift⁴⁾ lieferte das Tribromid **2**, dessen Konfiguration jedoch seinerzeit nicht bestimmt wurde. Im Protonen-gekoppelten ¹³C-Kernresonanzspektrum erscheint C-1 als Dublett von Triplets, wobei die Dublettaufspaltung durch Fernkopplung mit dem olefinischen Proton hervorgerufen wird. Bei einer Kopplungskonstanten von 5.5 Hz kann man davon ausgehen, daß sich die beiden koppelnden Kerne in *cis*-Stellung zueinander befinden. Bei einer *trans*-Anordnung wäre mit einer Kopplungskonstanten von > 10 Hz zu rechnen gewesen⁵⁾. Das Tribromid **2**, dessen voll-



ständige spektroskopische Daten sich im Experimentaltel befinden, ist damit *Z*-konfiguriert.

Bei der Reaktion mit Natriumsulfid-Pentahydrat in CH₂Cl₂/Wasser geht **2** in das Vinylthiiran **3** über (32%). Die analoge Reaktion mit *trans*-1,4-Dibrom-2-buten und ihr Mechanismus sind von Brandsma und Mitarbeitern studiert worden⁶⁾. Die Oxidation von **3** mit 35proz. Wasserstoffperoxid in Aceton liefert das gewünschte, kristalline Sulfon **4** (52%)⁷⁾. Diese Substanz ist lagerfähig und konnte in mehreren Reaktionen gefahrlos gehandhabt werden.

Sicherheitshinweis: Allerdings trat bei einem größeren Ansatz (ca. 6 g **4**), in dem das Rohprodukt durch Sublimation gereinigt wurde, beim Abschaben des Sublimats vom Kühlfinger mit einem Metallspatel eine heftige Explosion ein, die die Sublimationsapparatur zerstörte und zu Verletzungen einer Mitarbeiterin führte. Ob es sich hierbei um eine durch statische Elektrizität ausgelöste Staubexplosion handelte, entzieht sich unserer Kenntnis, jedoch wird empfohlen, das Sublimationsgut durch Abspülen mit einem geeigneten Lösungsmittel zu isolieren.

Wird **4** in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid (MSA) in Toluol auf 120°C erhitzt, so kann das erwartete Bromopren-Addukt **6** in 52proz. Ausbeute isoliert werden. 3-Bromosulfolen ist somit ein geeignetes Äquivalent für Bromopren.

Diese Arbeit wurde durch ein Graduiertenstipendium des Landes Niedersachsen (für H. B. und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. L. Ernst danken wir für die Kernresonanz-, Herrn Dr. H. M. Schiebel für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Schmp., unkorrigiert: Kofler-Heizmikroskop (Firma Reichert, Wien). — IR: Perkin-Elmer Modell 1420. — UV: Beckman UV 5230. — MS: MAT 8430 und CH-7 der Fa. Atlas MAT. — ¹H-NMR: Varian EM 360, Bruker AM 300 (300 MHz), WM 400 (400 MHz), CDCl₃, int. TMS. — ¹³C-NMR: Varian CFT 20 (20 MHz), Bruker AC 200 (50 MHz), WM 400 (100 MHz), CDCl₃ int. TMS.

(*Z*)-1,2,4-Tribrom-2-buten (**2**) wurde aus 2-Butin-1,4-diol (**1**) nach Lit.⁴⁾ hergestellt: Ausb. 72%, stark tränenreizendes Öl. — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹ (m), 2960 (m), 1660 (m), 1640 (m), 1425 (m), 1300 (m), 1215 (s), 1205 (s), 1090 (m), 1040 (m), 885 (m). — ¹H-NMR (300 MHz): δ = 6.41 (dt, *J*_{3,4} = 7.8, *J*_{1,3} = 2.2 Hz, 1H, 3-H), 4.24 (d, *J*_{1,3} = 2.2 Hz, 2H, 1-H), 4.03 (dd, *J*_{3,4} = 7.8, *J*_{1,4} = 3.5 Hz, 2H, 4-H). — ¹³C-NMR (50 MHz, ¹H-gekoppelt): δ = 130.7 (C-2), 127.2 (C-3), 37.3 (dt, ¹*J* = 155.7, ³*J* = 5.5 Hz, C-1), 29.0 (dt, ¹*J* = 155.3, ²*J* = 1.7 Hz, C-4).

2-(1-Bromethenyl)thiiran (**3**): Eine Lösung von 29.3 g (0.10 mol) **2** in 50 ml Dichlormethan wird zu einer Lösung von 16.8 g (0.10 mol) Na₂S·5H₂O in 50 ml H₂O gegeben. Nach Zugabe von 0.5 g Adogen 464 wird 12 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Die Phasen

werden getrennt, die wäßrige Phase wird mit 50 ml Dichlormethan extrahiert und der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 17.1 g gelbes Öl, aus dem durch Destillation bei 50°C/12 Torr 5.3 g (32%) **3** als farbloses, leichtbewegliches Öl gewonnen werden. — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3130 cm⁻¹ (w), 3000 (m), 2930 (w), 1635 (s), 1615 (vs), 1435 (s), 1200 (s), 1140 (s), 1105 (s), 1086 (s), 1050 (s), 905 (vs), 890 (vs). — UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 207 nm (3.80). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 6.03 (dd, J_1 = 1.9, J_2 = 0.8 Hz, 1H, 2'-H), 5.63 (d, J = 1.9 Hz, 1H, 2'-H), 3.59 (br. t, J = 5.6 Hz, 1H, 2-H), 2.58 (dd, J_1 = 6.4, J_2 = 1.3 Hz, 1H, 3-H), 2.50 (dd, J_1 = 5.3, J_2 = 1.3 Hz, 1H, 3-H). — ¹³C-NMR (25 MHz): δ = 132.0 (C-1'), 120.0 (C-2'), 39.0 (C-2), 25.2 (C-3). — MS (70 eV): m/z (%) = 166 (31) [M⁺], 164 (51) [M⁺], 134 (7), 132 (9), 85 (100).

C₄H₅BrS (165.05) Ber. C 29.11 H 3.05 S 19.43
Gef. C 28.79 H 3.06 S 19.18

3-Brom-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (4, 3-Bromsulfolen): Eine Lösung von 3.0 g (18.2 mmol) **3** in 10 ml Aceton wird mit 8.0 ml 35proz. (ca. 80 mmol) H₂O₂ versetzt. Nach 48 h bei Raumtemp. wird dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Trocknen mit Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels liefert 1.94 g gelbliche Kristalle, die durch Sublimation (60°C/10⁻² Torr) gereinigt werden: 1.88 g (52%) farblose Prismen, Schmp. 123–124°C. Zur Gefährlichkeit der Verbindung siehe **Sicherheitshinweis** im Hauptteil. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3085 cm⁻¹ (m), 2980 (s), 2935 (s), 1630 (m), 1410 (s), 1300 (vs), 1250 (s), 1235 (s), 1135 (vs), 1030 (s). — UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 201 nm (3.70). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 6.32–6.28 (m, 1H, 4-H), 3.98–3.96 (m, 2H, 2-H), 3.86–3.84 (m, 2H, 5-H). — ¹³C-NMR (100 MHz): δ = 124.8 (C-4), 113.0 (C-3), 60.5, 58.5 (C-2, C-5). — MS (70 eV): m/z (%) = 198 (10) [M⁺], 196 (10) [M⁺], 134 (68), 132 (69), 53 (100), 27 (56).

C₄H₅BrO₂S (197.05) Ber. C 24.38 H 2.56 S 16.27
Gef. C 24.31 H 2.57 S 16.21

4-Brom-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (6): In 5 ml Toluol werden 0.99 g (5.0 mmol) **4** und 0.44 g (5.0 mmol) Maleinsäureanhydrid (MSA) gelöst. Dann wird 6 h auf 120°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend abdestilliert, das Rohprodukt (1.52 g) in Chloroform aufgenommen und die Lösung durch eine kurze, mit Kieselgel gefüllte Säule filtriert. Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether liefert 0.61 g (52%) **6** als farblose Nadeln vom Schmp. 81–82°C (Lit.⁸⁾ 80–82°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹ (m), 2980 (s), 1870 (s), 1840 (s), 1775 (vs), 1625 (s). — ¹H-NMR (300 MHz): δ = 6.27–6.23 (m, 1H, 5-H), 3.58–3.38 (m, 2H, 1-, 2-H), 2.99–2.37 (m, 4H, 3-, 6-H).

CAS-Registry-Nummern

1: 110-65-6 / 2: 117674-00-2 / 3: 117679-01-3 / 4: 104664-70-2 / 5: 1822-86-2 / 6: 101084-40-6 / MSA: 108-31-6

- ¹⁾ H. Wollweber in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), Bd. V/1c, S. 1007 ff, Thieme Verlag, Stuttgart 1970; vgl. A. Rödiger, *ibid.* Bd. V/4, S. 478 ff, Thieme Verlag, Stuttgart 1960.
- ²⁾ *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, 4. Aufl., E III 1, S. 955, Springer-Verlag, Berlin 1958; vgl. W. H. Carothers, J. E. Kirby, A. M. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 790.
- ³⁾ W. Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3. Aufl., S. 198 ff, Cambridge University Press, Cambridge 1986.
- ⁴⁾ F. Wille, K. Dirr, H. Kerber, *Liebigs Ann. Chem.* **591** (1955) 177.
- ⁵⁾ H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 475 ff, Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- ⁶⁾ R. H. Everhardus, R. Gräffing, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **95** (1976) 153.
- ⁷⁾ Zur gleichzeitigen Oxidation von 2-Vinylthiiran und seiner Ring-erweiterung zu 2,5-Dihydrothiophen-1-oxid siehe F. Lautenschlager, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 3998.
- ⁸⁾ V. R. Skvarchenko, R. Ya. Levina, E. M. Belyavskaya, *J. Gen. Chem. USSR* **30** (1960) 3502 [*Chem. Abstr.* **55** (1961) 19855 g]; vgl. W. H. Carothers, A. M. Collins, J. E. Kirby, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 786.

[272/88]