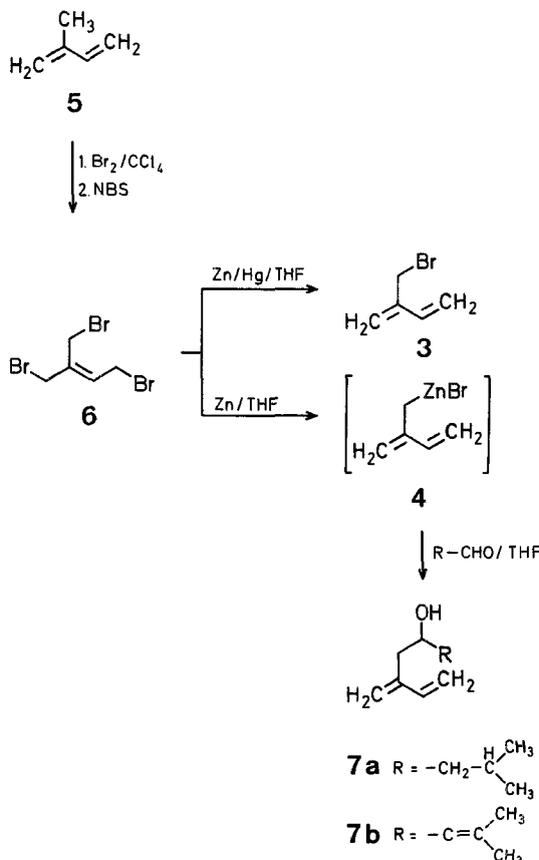


ben diese Synthese bei der Herstellung von Ipsenol (**7a**) und Ipsdienol (**7b**) angewandt, den Hauptbestandteilen des Pheromons vieler Schädlinge *Ips* sp.⁶.

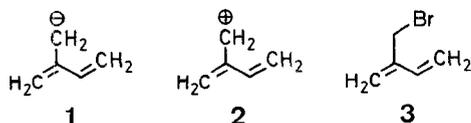


Einfache Herstellung von 2-Bromomethyl-1,3-butadien, Ipsenol und Ipsdienol

A. GARCÍA MARTÍNEZ*, J. L. MARCO CONTELLES

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid-3, Spanien

Die Isoprenierungsreaktion, d. h., die Verknüpfung der Synthone **1** oder **2** mit geeigneten Substraten ist eine wichtige Stufe bei der Synthese vieler Naturstoffe¹. Heutzutage verfügt man über mehrere synthetische Äquivalente von **1** und **2**^{2,3,4}. Am interessantesten scheint 2-Bromomethyl-1,3-butadien (**3**) zu sein, wegen seiner Einfachheit und Anwendungsmöglichkeit als Äquivalent von **2**⁵ und **1** durch Umwandlung in sein Zink-Derivat **4**². Die veröffentlichten Synthesen von **3** sind jedoch umständlich und wenig ergiebig³.



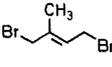
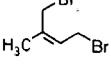
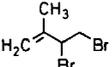
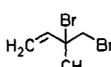
Wir schlagen eine neue, einfache Herstellung von **3** und **4** vor, die mit annehmbarer Gesamtausbeute verläuft. Wir ha-

Die Umwandlung von Isopren (**5**) in 2-Bromomethyl-1,4-dibromo-2-buten (**6**) wurde durch Bromierung mit Brom in Tetrachloromethan und anschließende Bromierung des so gebildeten 1,4-Dibromo-2-methyl-2-butens (**8**) mit *N*-Bromosuccinimid erreicht, wobei zur Unterdrückung von Nebenreaktionen weniger als die theoretisch erforderliche Menge *N*-Bromosuccinimid verwendet wurde (NBS/**8** = 0.6). Die Isolierung von **6** und die Zurückgewinnung des nicht umgesetzten Dibromids **8** (+**9**+**10**+**11**) wurde mittels fraktionierender Destillation durchgeführt.

Wir untersuchten die Bromierung von Isopren (**5**) in Tetrachloromethan mit der äquimolaren Menge Brom sowie mit *N*-Bromosuccinimid in den Mol-Verhältnissen NBS/**5** = 1.0 und 2.0 und fanden, daß für unsere Zwecke (möglichst selektive Bildung von **8**) Brom das geeignete Reagenz ist. Die Zusammensetzung des mit Brom erhaltenen Gemisches der Dibromo-Verbindungen **8**-**11** ist anscheinend kinetisch kontrolliert⁷. Bei der Bromierung mit *N*-Bromosuccinimid entsteht dagegen ein Gleichgewichtsgemisch⁷ infolge der höheren, zum Starten der Reaktion erforderlichen Temperatur. Den gleichen Grund könnte auch die beträchtliche Polymerisation haben, welche bei der Bromierung mit *N*-Bromosuccinimid die Gesamtausbeute vermindert.

Die Hydrodebromierung (reduktive Debromierung) von **6** wurde nach verschiedenen bekannten Verfahren durchgeführt, ohne daß befriedigende Ergebnisse erzielt werden konnten. So wurde die Isolierung von **3** bei Verwendung von Zinn-Kupfer-Paar⁸ durch die umständliche Abtrennung der Zinnsalze erschwert. Die Anwendung von Zinn-Kupfer-Paar⁹ sowie Zinn in Ethanol¹⁰ führte zum Kopplungsprodukt, 3,6-Dimethylen-2,7-octadien, anstelle von **4**. Angesichts dieser Ergebnisse haben wir nach anderen Reduktionsmitteln ge-

Tabelle. Bromierung von Isopren (5) in Tetrachloromethan

Reagenz	Temperatur [°C]	Produkt-Verhältnis ^a				Gesamtausbeute [%]
						
		8	9	10	11	
Brom	0°	82	6	4	8	81
NBS (NBS/5 = 1.0)	78°	67	27	6	0	40
NBS (NBS/5 = 2.0)	78°	60	28	8	0	38

^a Analyse nach Lit.⁷.

sucht, und es zeigte sich, daß die für die Reduktion von **6** zu **3** bzw. **4** günstigsten Reagenzien Zink-Amalgam bzw. in Tetrahydrofuran aufgerührter Zinkstaub sind. Das so erhaltene Isoprenylzink-bromid **4** reagiert mit 3-Methylbutanal bzw. 3-Methyl-2-butenal (Senecioaldehyd) zu Ipsenol (**7a**; Gesamtausbeute 24%) bzw. Ipsdienol (**7b**; 19%).

2-Bromomethyl-1,4-dibromo-2-buten (6):

Zu einer Lösung von Isopren (**5**; 68.0 g, 1.0 mol) in Tetrachloromethan (250 ml) läßt man bei 0°C unter Rühren ein Gemisch von Brom (160 g, 1.0 mol) und Tetrachloromethan (70 ml) langsam zutropfen. Danach gibt man Dibenzoyl-peroxid (0.75 g), *N*-Bromosuccinimid (106.8 g, 0.6 mol) und Tetrachloromethan (200 ml) zu und erwärmt vorsichtig, bis die Reaktion anspringt. Man erhitzt noch 2 h zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit 5%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destilliert man das Tetrachloromethan ab und destilliert den Rückstand über eine 22-cm-Vigreux-Kolonnen; Ausbeute: 72 g (38%); Kp: 60–65°C/0.15 torr. Laut ¹H-N.M.R.-Spektrum enthält das so hergestellte Produkt 5–9% einer Verunreinigung, wahrscheinlich 2-Bromomethyl-3,4-dibromo-1-buten.

C₅H₇Br₃ ber. C 19.55 H 2.29 Br 78.14
(306.8) gef. 19.30 2.31 77.87

M.S.: *m/e* = 225 (46%, M – Br), 227 (92), 229 (46), 145 (92), 147 (92), 67 (100), 65 (92), 41 (69), 39 (63).

I.R. (CCl₄): ν = 3040 (w), 2970 (w), 1435 (m), 1210 (s) cm⁻¹.

¹H-N.M.R. (CCl₄/TMS): δ = 5.9 (t, 1 H, *J* = 8 Hz); 4.1 (s, 2 H); 4.0 (s, 2 H); 3.9 ppm (d, 2 H, *J* = 8 Hz).

Ipsenol (7a) und Ipsdienol (7b):

In einem Dreihalskolben mit Magnetprüher, Calciumchlorid-Rohr, Tropftrichter mit Druckausgleich und Stickstoff-Einleitungsrohr wird Zinkstaub (14.24 g, 0.21 mol) in absolutem Tetrahydrofuran (35 ml) übergossen. Man kühlt auf –10°C und leitet trockenen Stickstoff ein. Dann läßt man unter Rühren eine Lösung von 2-Bromomethyl-1,4-dibromo-2-buten (**6**; 21.49 g, 56 mmol) in absolutem Tetrahydrofuran (90 ml) langsam zutropfen und die Mischung anschließend auf Raumtemperatur kommen. Dann läßt man sehr langsam unter starkem Rühren eine Lösung des frisch destillierten Aldehyds (50 mmol) in absolutem Tetrahydrofuran (35 ml) zutropfen, rührt das Gemisch noch 1 h bei Raumtemperatur, kühlt es und gibt zur Hydrolyse gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung (50 ml) zu. Das Gemisch wird mit Ether (3 × 50 ml) extrahiert. Der organische Extrakt wird mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (75 ml) und Wasser (75 ml) gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Ether wird abdestilliert und der Rückstand in Vakuum fraktionierend destilliert.

5-Hydroxy-7-methyl-3-methylen-1-octen (Ipsenol, 7a); Ausbeute: 64%; Kp: 68–70°C/5 torr (Lit.⁵, Kp: 110°C/10 torr); Reinheit: 95% (G.L.C.-Analyse; 10% Carbowax, Chromosorb AW-DMCS, 60–80 mesh, 2 m, 120°C).

5-Hydroxy-7-methyl-3-methylen-1,6-octadien (Ipsdienol, 7b); Ausbeute: 50%; Kp: 30°C/0.5 torr (Lit.⁵, Kp: 110°C/5 torr); Reinheit: 98% (G.L.C.-Analyse wie bei **7a**).

Die spektrometrischen Daten von **7a** und **7b** entsprechen den in der Literatur^{3,5,11} angegebenen.

2-Bromomethyl-1,3-butadien (3):

In einem Dreihalskolben mit Magnetprüher, Rückflußkühler und Calciumchlorid-Rohr werden Zink-Amalgam¹² (8.03 g, 0.12 mol) und absolutes Tetrahydrofuran (20 ml) vorgelegt. Man kühlt auf –10°C und läßt unter starkem Rühren und Durchleiten von trockenem Stickstoff eine Lösung von 2-Bromomethyl-1,4-dibromo-2-buten (**6**, 91–95% rein; 25.3 g, 66 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (85 ml) zutropfen. Man rührt das Gemisch noch 30 min bei Raumtemperatur, hydrolysiert mit 3%iger Salzsäure (50 ml) und extrahiert mit Ether (3 × 50 ml). Der organische Extrakt wird mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (100 ml) und Wasser (100 ml) gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, und eingedampft. Der Rückstand wird über eine 22-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert; Ausbeute: 3.36 g (31%); Kp: 35–37°C/27 torr (Lit.¹³, Kp: 80–90°C/100 torr); Reinheit: 92% (G.L.C.-Analyse; 10% Carbowax, Chromosorb AW-DMCS, 60–80 mesh, 1 m, 60°C). Die Spektren von **3** entsprechen den in der Literatur² beschriebenen.

Eingang: 25. Juni 1981
(geänderte Fassung: 28. September 1981)

*** Korrespondenz-Adresse.**

¹ S. R. Wilson, L. R. Phillips, K. J. Natalie, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3340 (1979).

² R. G. Riley, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.* **39**, 1957 (1974).

³ A. Hosomi, M. Saito, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 429.

⁴ F. Borg-Visse, F. Dawans, E. Maréchal, *Synthesis* **1979**, 818.

K. Takabe, A. Agata, T. Katagiri, J. Tanaka, *Synthesis* **1977**, 307. S. Halazy, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **21**, 1997 (1980).

T. Mandai et al., *Tetrahedron Lett.* **22**, 763 (1981).

⁵ C. A. Reece et al., *Tetrahedron* **24**, 4249 (1968).

⁶ J. P. Vité, W. Francke, *Naturwissenschaften* **63**, 550 (1976).

⁷ V. L. Heasley, C. L. Frye, R. T. Gore, P. S. Wilday, *J. Org. Chem.* **33**, 2342 (1968).

⁸ P. Dowd, L. K. Marwaha, *J. Org. Chem.* **41**, 4035 (1976).

⁹ Y. Gaoni, S. Sadeh, *J. Org. Chem.* **45**, 870 (1980).

¹⁰ W. Schubert, B. Rabinovitch, N. Carson, V. Sims, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4590 (1972).

¹¹ G. Ohloff, W. Giersch, *Helv. Chem. Acta* **60**, 1496 (1977).

¹² L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*. Vol. I, John Wiley & Sons, New York, 1980, p. 1288.

¹³ R. C. Krug, T. F. Yen, *J. Org. Chem.* **21**, 1083 (1956).