

Die Photoaddition von Bromtrichlormethan an Allyl-Systeme

Photoaddition of Bromotrichloromethane to Allylic Systems

Peter Seidel und Ivar Ugi*.

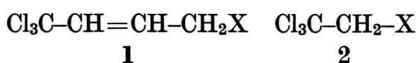
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **37 b**, 376–379 (1982); eingegangen am 23. Oktober 1981

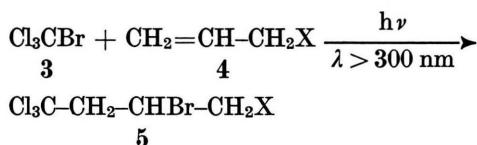
Photoaddition of Bromotrichloromethane, 1-Substituted 4,4,4-Trichloro-2-bromobutanes

The preparation of various 1-substituted 4,4,4-Trichloro-2-bromo-butanes by photo-addition of bromotrichloromethane to allylic systems is described. Generally a more uniform product and a higher yield are obtained by this photoaddition than by the corresponding chemically initiated radical chain reaction.

Die Chemie der 1-substituierten 4,4,4-Trichlor- Δ^2 -butane (**1**), die „Vinyloge“ der 2,2,2-Trichlor-ethylverbindungen (**2**) darstellen, ist die Grundlage einer neuen Schutzgruppentechnik für Peptid- und Oligonukleotid-Synthesen [1].



Um Ausgangsstoffe für Schutzgruppen und Hilfsstoffe der skizzierten Art für Peptid- und Oligonukleotid-Synthesen entwickeln zu können, wurden die in Tab. I angegebenen 1-substituierten 2-Brom-4,4,4-trichlor-butan-Derivate (**5**) durch Photoaddition von Bromtrichlormethan (**3**) an die entsprechenden Allyl-Verbindungen (**4**) dargestellt.



In der Literatur [2, 3] sind bereits zahlreiche Anlagerungen von Polyhalogenalkanen an Alkene beschrieben worden. Diese nach einem radikalischen Mechanismus verlaufenden Umsetzungen wurden meist durch thermische Zersetzung von Peroxiden oder ABN¹ gestartet (s. u. a. Lit. [3]).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Ivar Ugi.

¹ Diese Abkürzungen werden hier und in der anschließenden Mitteilung benutzt:

ABN = Azobisisobutyronitril;
Bs = *p*-Brombenzolsulfonyl;
Co(I)Pc[⊖] = Cobalt(I)phthalocyanin-Anion;
Co(II)Pc = Cobalt(II)phthalocyanin;
DBN = 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]nonen-(5);
Et = Ethyl;

Wir fanden, daß die photochemische Addition von **3** an **4** mit langwelligem Licht ($\lambda > 300$ nm) bezüglich der Reinheit und Ausbeute des Produktes günstiger ist als die chemisch initiierte, die häufig schwer trennbare Stoffgemische und niedrigere Ausbeute liefert, während die Photoaddition von CBrCl₃ zu **5** als dominierendes Hauptprodukt führt² [4–6]. Allerdings verläuft die chemisch initiierte radikalische Addition von CBrCl₃ auch in einigen Fällen befriedigend, so z.B. die Addition von **3** an Allylchlorid (vgl. Tab. I).

Tab. I. Die Addition von CBrCl₃ an Allyl-Derivate (**4**) unter Bildung von **5**.

Ausgangsstoff 4 X =	Sdp. (Torr) bzw. Schmp. von 5	Ausbeute [%] Methode ²
a) -Cl	108–109 °C (11)	73 A [6, 7], 96 B
b) -OH	59– 61 °C (0,05)	41 A, 87 C
c) -OCOCl	73– 75 °C (0,05)	75 A, 84 C
d) -O-Ac	66– 67 °C (0,1)	87 A, 89 B
e) -N=Phth	141–142 °C	74 A

Es ist anzumerken, daß keiner der beteiligten Ausgangsstoffe, **3** und **4**, Licht einer Wellenlänge über 300 nm absorbiert. Mit UV-Licht kürzerer

Me = Methyl;
Phth = Phthaloyl;
TCB = Trichlor-*tert*-butyl;
TCBOC = Trichlor-*tert*-butoxycarbonyl;
TFA = Trifluoracetyl;
TFE = Trifluoressigsäure;
Ts = *p*-Toluolsulfonyl.

² Methode A: Mittels ABN initiierte Reaktion.
Methode B: Durch Bestrahlung mit Quecksilber-tauchlampe TQ 150 (Hanau) bewirkte Photoaddition.

Methode C: Dto. mit UV-Lampe (Philips, Type KL 2701, 300 W). Das UV-Licht passt Duranglas ($\lambda > 300$ nm).

Wellenlänge ($\lambda < 300$ nm) und Temperaturen über 10 °C verläuft die Photoaddition weniger einheitlich. Nebenprodukte wie C_2Cl_6 und Telomere treten auf.

Die radikalische Umsetzung von **3** mit Allylbromid verläuft nicht gemäß **3 + 4 → 5**, es entsteht ein Gemisch aus 1.2.3-Trichlorpropan und 3-Brom-1.1.1.5.5-hexachlorpentan [7].

Neben den in der Tab. I angegebenen Verbindungen wurden aus **5b** einige Derivate dargestellt, die für weitere Umsetzungen nützlich sind, so z. B.

5f–h (**5f**: X = O-TFA; **5g**: X = OSiMe₃; **5g**: X = O-Ts; **5h**: X = O-Bs).

Beschreibung der Versuche

3-Brom-1.1.1.4-tetrachlorbutan (5a)

Methode A: 7,7 g (0,1 mol) Allylchlorid **4a** und 23,8 g (0,12 mol) CBrCl₃ werden mit einer Spatelspitze ABN versetzt und zum Sieden erhitzt. Die Siedetemperatur steigt im Verlauf von 2 h von 65 auf 115 °C. Man läßt noch ca. 1 h weiterreagieren, bis kein Anstieg der Siedetemperatur mehr zu beobachten ist, und es wird i. Vak. destilliert.

Ausbeute: 20,0 g (72,8% d.Th.).

Methode B: 76,5 g (1,0 mol) Allylchlorid **4a** und 208,2 g (1,05 mol) CBrCl₃ werden in 250 ml Pentan gelöst und mit einer Quecksilberautoclampe TQ (Hanau), deren Quarzglas-Kühler durch einen Duranglas-Kühler ersetzt wurde, bestrahlt. Es ist darauf zu achten, daß die Temperatur der Reaktionslösung 20 °C nicht übersteigt. Nach 7 h ist die Reaktion laut GC beendet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand destilliert.

Ausbeute: 264,4 g (96,2% d.Th.).

C₄H₅BrCl₄ (**5a**): Sdp._{0,01}: 48–49 °C.

Gef. C 17,63 H 1,83,
Ber. C 17,48 H 1,89.

$\delta(^1H, CDCl_3) = 4,7\text{--}3,1$ ppm (m, 2 + 1 + 2 H, $-CH_2-CHBr-CH_2-$).

$\delta(^{13}C, CDCl_3) = 96,3$ ppm (s, $-CCl_3$); 58,8 ppm (t, $-CH_2-CCl_3$); 48,2 ppm (t, $-CH_2-Cl$); 44,7 ppm (d, $-CHBr-$).

2-Brom-4.4.4-trichlorbutanol (5b)

Methode A: 11,6 g (0,2 mol) frisch destillierter Allyalkohol **4b** und 43,6 g (0,22 mol) CBrCl₃ werden mit einer Spatelspitze ABN versetzt und auf 100 °C erhitzt. Nach 3 h läßt man abkühlen und destilliert i. Vak.

Ausbeute 20,9 g (40,8% d.Th.).

Methode C: 58,1 g (1,0 mol) frisch destillierter Allyalkohol **4b** und 218,1 g (1,1 mol) CBrCl₃ werden auf 0 °C gekühlt und mit einer UV-Lampe (Philips Type KL 2701, 300 W) in einem Duran-

reaktor bestrahlt. Während der 15-stdg. Reaktionszeit darf die Temperatur im Reaktor 8 °C nicht übersteigen. Nach dieser Zeit beträgt der Umsatz 90,5% d.Th. (bezogen auf **4b**). Die Ausgangsverbindungen werden i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert.

Ausbeute: 223,6 g (87,2% d.Th.).

C₄H₆BrCl₃O (**5b**): Sdp._{0,05}: 59–61 °C.

Gef. C 18,73 H 2,41,
Ber. C 18,74 H 2,36.

$\delta(^1H, CDCl_3) = 4,4$ ppm (m, 3,0 Hz, 1 H, $-CHBr-$); 4,0 ppm (d, 3,0 Hz, 2 H, $-CH_2-CCl_3$); 3,7 ppm (s, 1 H, $-OH$); 3,4 ppm (d, 3,0 Hz, 2 H, $-CH_2-OH$).

$\delta(^{13}C, CDCl_3) = 96,7$ ppm (s, $-CCl_3$); 66,3 ppm (t, $-CH_2-OH$); 58,2 ppm (t, $-CH_2-CCl_3$); 49,4 ppm (d, $-CHBr-$).

Chlorcarbonyloxy-2-brom-4.4.4-trichlorbutan (5c)

Methode A: 24,1 g (0,2 mol) Allylchlorcarbonat **4c** und 39,7 g (0,2 mol) CBrCl₃ werden mit einer Spatelspitze ABN versetzt und 3 h auf 100 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt destilliert. Ausbeute: 46,5 g (72,9% d.Th.).

Methode C: 24,1 g (0,2 mol) Allylchlorcarbonat **4c** und 39,7 g (0,2 mol) CBrCl₃ werden 8 h bei –20 °C bestrahlt. Nach dieser Zeit werden die Ausgangsverbindungen bei 11 Torr abgezogen und das Produkt bei 0,05 Torr destilliert.

Ausbeute: 54,4 g (85,3% d.Th.).

C₅H₅BrCl₄O₂ (**5c**): Sdp._{0,05}: 73–75 °C.

Gef. C 19,47 H 1,70,
Ber. C 18,84 H 1,58.

$\delta(^1H, CDCl_3) = 4,7$ ppm (m, 3 H, $-CHBr-CH_2-CCl_3$); 3,4 ppm (d, 2 H, $-CH_2-O-$).

$\delta(^{13}C, CDCl_3) = 150,1$ ppm ($-CO-Cl$); 96,0 ppm ($-CCl_3$); 72,5 ppm ($-CH_2-O-$); 58,4 ppm ($-CH_2-CCl_3$); 41,0 ppm ($-CHBr-$).

1-Acetoxy-2-brom-4.4.4-trichlorbutan (5d)

Methode A: 10,0 g (0,1 mol) Allylacetat **4d** und 49,6 g (0,25 mol) CBrCl₃ werden unter Rückfluß gekocht und dabei portionsweise mit insgesamt 0,1 g ABN versetzt. Nach 5 h wird das überschüssige CBrCl₃ i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert.

Ausbeute: 26,1 g (87,5% d.Th.).

Methode B: 100,0 g (1,0 mol) Allylacetat (frisch destilliert) **4d** und 218,0 g (1,1 mol) CBrCl₃ werden 8 h bestrahlt. Nach dieser Zeit wird das überschüssige CBrCl₃ abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert.

Ausbeute: 265,0 g (89,0% d.Th.).

C₆H₆BrCl₃O₂ (**5d**): Sdp._{0,05}: 67–68 °C.

Gef. C 24,13 H 2,79,
Ber. C 24,15 H 2,70.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 4,4 \text{ ppm} (\text{m}, 3\text{H}, -\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3); 3,4 \text{ ppm} (\text{m}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-\text{O}-); 2,1 \text{ ppm} (\text{s}, 3\text{H}, -\text{CO}-\text{CH}_3).$
 $\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 169,5 \text{ ppm} (-\text{CO}-\text{CH}_3); 96,5 \text{ ppm} (-\text{CCl}_3); 66,5 \text{ ppm} (-\text{CH}_2-\text{O}-); 58,7 \text{ ppm} (-\text{CH}_2-\text{CCl}_3); 42,7 \text{ ppm} (-\text{CHBr}-); 20,5 \text{ ppm} (-\text{CH}_3).$

2-Brom-4,4,4-trichlor-1-butyl-phthalimid (5e)

9,4 g (0,05 mol) N-Allylphthalimid 4e und 11,9 g (0,06 mol) CBrCl₃ werden nach Methode A unter Rückfluß 6 h umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt aus Wasser/Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 14,3 g (74,2% d.Th.).

C₁₂H₉BrCl₃NO₂ (5e): Schmp.: 141–142 °C.

Gef. C 37,59 H 2,35 N 3,64,
Ber. C 37,39 H 2,43 N 3,63.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 7,8 \text{ ppm} (\text{d}, J_{\text{m}} = 3 \text{ Hz}, 4\text{H}, -\text{C}_6\text{H}_4-); 4,7 \text{ ppm} (\text{m}, 1\text{H}, -\text{CHBr}-); 4,2 \text{ ppm} (\text{d}, J_{\text{a-b}} = 8 \text{ Hz}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-\text{CCl}_3); 3,4 \text{ ppm} (\text{dd}, J_{\text{a-c}} = 6 \text{ Hz}, =\text{N}-\text{CH}_2-).$

$\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 167,7 \text{ ppm} (-\text{CO}-); 134,3 \text{ ppm} (\text{C}^{1,6}); 131,5 \text{ ppm} (\text{C}^{3,4}); 123,6 \text{ ppm} (\text{C}^{2,5}); 96,6 \text{ ppm} (-\text{CCl}_3); 60,3 \text{ ppm} (-\text{CH}_2-\text{CCl}_3); 44,3 \text{ ppm} (==\text{N}-\text{CH}_2-); 43,0 \text{ ppm} (-\text{CHBr}-).$

1-Trimethylsilyloxy-2-brom-4,4,4-trichlorbutan (5f)

205,1 g (0,8 mol) 2-Brom-4,4,4-trichlorbutan-1-ol (5b) werden mit 500 ml Petrolether (80/120) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu tropft man erst 45,2 g (0,28 mol) Hexamethyldisilazan und anschließend 32,7 g (0,3 mol) Chlortrimethylsilan, beides in jeweils 200 ml Petrolether gelöst, so langsam zu, daß die Temperatur nicht über 5 °C steigt. Nachdem die Komponenten vereinigt sind, läßt man langsam auf 20 °C kommen und röhrt 24 h nach. Die Reaktionslösung wird unter Schutzgas vom ausgefallenen NH₄Cl abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert.

Ausbeute: 235,3 g (89,5% d.Th. bez. auf 5b).

C₇H₁₄BrCl₃OSi (5f): Sdp._{0,05}: 54–56 °C.

Gef. C 25,65 H 4,28,
Ber. C 25,59 H 4,30.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 4,5-3,1 \text{ ppm} (\text{m}, 5\text{H}, -\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CH}_2-); 0,3 \text{ ppm} (\text{s}, 9\text{H}, -\text{Si}(\text{CH}_3)_3).$

$\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 97,4 \text{ ppm} (-\text{CCl}_3); 66,4 \text{ ppm} (-\text{CH}_2-\text{O}-); 58,6 \text{ ppm} (-\text{CH}_2-\text{CCl}_3); 47,2 \text{ ppm} (-\text{CHBr}-); 0,3 \text{ ppm} (-\text{Si}(\text{CH}_3)_3).$

2-Brom-4,4,4-trichlorbutan-1-ol-p-toluolsulfonat (5g)

Man löst 47,7 g (0,25 mol) p-Toluolsulfochlorid in 100 ml CHCl₃, gibt 64,1 g (0,25 mol) 2-Brom-4,4,4-trichlorbutan-1-ol (5b) zu und kühlt auf 0 °C. Bei dieser Temperatur wird 39,6 g (0,5 mol) Pyridin zugetropft. Die Reaktionslösung wird 12 h bei 20 °C gerührt, dann mit 200 g Eis und 70 ml konz. HCl versetzt. Man trennt die Phasen, wäscht einmal mit Wasser, trocknet über Na₂SO₄, engt ein und kristallisiert aus Hexan/Petrolether um.

Ausbeute: 81,7 g (79,6% d.Th. bez. auf 5b).

C₁₁H₁₂BrCl₃SO₃ (5g): Schmp.: 66–67 °C.

Gef. C 32,38 H 2,96,
Ber. C 32,18 H 2,95.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 7,9 \text{ ppm} (\text{d}, J = 9 \text{ Hz}, 2\text{H}, \underline{\text{H}}-\text{C}_{\text{ar}}^{2,6}); 7,4 \text{ ppm} (\text{d}, J = 9 \text{ Hz}, 2\text{H}, \underline{\text{H}}-\text{C}_{\text{ar}}^{3,5}); 4,4 \text{ ppm} (\text{m}, 3\text{H}, -\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3); 3,4 \text{ ppm} (\text{d}, J = 4 \text{ Hz}, 2\text{H}, -\text{O}-\text{CH}_2-); 2,5 \text{ ppm} (\text{s}, 3\text{H}, -\text{CH}_3).$

$\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 145,4 \text{ ppm} (\text{s}, \text{C}^4_{\text{ar}}); 132,1 \text{ ppm} (\text{s}, \text{C}^1_{\text{ar}}); 130,0 \text{ ppm} (\text{d}, \text{C}^{2,6}_{\text{ar}}); 127,9 \text{ ppm} (\text{d}, \text{C}^{3,5}_{\text{ar}}); 96,2 \text{ ppm} (\text{s}, -\text{CCl}_3); 71,2 \text{ ppm} (\text{t}, -\text{CH}_2-\text{O}-); 58,1 \text{ ppm} (\text{t}, -\text{CH}_2-\text{CCl}_3); 41,7 \text{ ppm} (\text{d}, -\text{CHBr}-); 21,6 \text{ ppm} (\text{q}, -\text{CH}_3).$

2-Brom-4,4,4-trichlorbutan-1-ol-4-brombenzolsulfonat (5h)

12,3 g (0,048 mol) 4-Brombenzolsulfochlorid und 12,4 g (0,048 mol) 2-Brom-4,4,4-trichlorbutan-1-ol (5b) werden in 20 ml CHCl₃ gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu tropft man 7,9 g (0,1 mol) Pyridin, röhrt 4 h bei 0 °C und weitere 15 h bei 20 °C. Man gibt eine Mischung aus 40 g Eis und 14 g konz. HCl zu, trennt nach heftigem Rühren die organische Phase ab, wäscht 3-mal mit Wasser und trocknet über Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand bei –20 °C zur Kristallisation gebracht. Das Produkt kann aus Hexan/Ether umkristallisiert werden.

Ausbeute: 15,2 g (66,6% d.Th. bez. auf 5b).

C₁₀H₉Br₂Cl₃SO₃ (5h): Schmp.: 75–76 °C.

Gef. C 25,18 H 1,92,
Ber. C 25,26 H 1,91.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 7,8 \text{ ppm} (\text{m}, 4\text{H}, -\text{C}_6\text{H}_4-); 4,3 \text{ ppm} (\text{m}, 3\text{H}, -\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3); 3,4 \text{ ppm} (\text{d}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-\text{O}-).$

$\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 134,2 \text{ ppm} (\text{C}^4_{\text{ar}}); 132,6 \text{ ppm} (\text{C}^{2,6}_{\text{ar}}); 129,3 \text{ ppm} (\text{C}^{3,5}_{\text{ar}}); 96,0 \text{ ppm} (-\text{CCl}_3); 71,5 \text{ ppm} (-\text{CH}_2-\text{O}-); 58,0 \text{ ppm} (-\text{CH}_2-\text{CCl}_3); 41,5 \text{ ppm} (-\text{CHBr}-).$

1-Trifluoracetoxy-2-brom-4,4,4-trichlorbutan (5i)

Man kühlt 42,1 g (0,164 mol) 4-Brom-4,4,4-trichlorbutan-1-ol (5b) auf 0 °C und tropft langsam 34,5 g (0,164 mol) Trifluoressigsäureanhydrid zu und röhrt über Nacht bei 20 °C. Die TFE wird abgezogen und das Produkt destilliert.

Ausbeute: 55,3 g (95,7% d.Th. bez. auf 5b).

C₆H₅BrCl₃F₃O₂ (5i): Sdp.₁₁: 103–105 °C.

Gef. C 20,36 H 1,45,
Ber. C 20,45 H 1,43.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 4,7 \text{ ppm} (\text{m}, 3\text{H}, -\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3); 3,45 \text{ ppm} (\text{d}, 2\text{H}, J_{\text{a-b}} = 5 \text{ Hz}, -\text{CH}_2-\text{O}-).$

$\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 159,7, 157,8, 155,9, 153,9 \text{ ppm} (-\text{CO}-\text{CF}_3); 133,5, 120,8, 108,2, 95,5 \text{ ppm} (-\text{CF}_3); 96,2 \text{ ppm} (-\text{CCl}_3); 69,4 \text{ ppm} (-\text{CH}_2-\text{O}-); 58,9 \text{ ppm} (-\text{CH}_2-\text{CCl}_3); 41,2 \text{ ppm} (-\text{CHBr}-).$

$\delta(^{19}\text{F}, \text{Aceton}) = 2,8 \text{ ppm} (\text{s}, -\text{CF}_3).$

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Förderung dieser Arbeit, der Bayer A.G. für die
Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Überlassung von DBN.

-
- [1] H. Eckert, W. Breuer, J. Geller, I. Lagerlund, M. Listl, D. Marquarding, S. Stüber, I. Ugi, S. Zahr und H. v. Zychlinski, Pure Appl. Chem. **51**, 1219 (1979); s.a.: I. Ugi, D. Marquarding und R. Urban, in B. Weinstein (ed.): Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides and Proteins, Marcel Dekker, New York 1981.
 - [2] C. Walling, in: Free Radikals in Solution, Wiley, New York 1957.
 - [3] A. Le Coq, Ann. Chim. **1968**, 517.
 - [4] P. Seidel und I. Ugi, Z. Naturforsch. **35 b**, 1584 (1980).
 - [5] Idem, ibid. (einges.).
 - [6] P. Seidel, Diss. Techn. Univ. München 1981.
 - [7] M. S. Kharasch und M. Sage, J. Org. Chem. **14**, 79 (1949); Sehon, Szwarc, Proc. Roy. Soc. [A] **209**, 110, 113 (1951).