

# Die Synthese von 1-substituierten 4,4,4-Trichlor- $\Delta^2$ -trans-butenen

The Synthesis of 1-Substituted 4,4,4-Trichloro- $\Delta^2$ -trans-butenes

Peter Seidel und Ivar Ugi\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **37b**, 499–503 (1982); eingegangen am 14. Dezember 1981

1,1,1-Trichloro- $\Delta^2$ -butene Derivatives, Olefin Formation

Numerous 1-substituted 4,4,4-trichloro- $\Delta^2$ -butenes are prepared from the 1-substituted 2-bromo-4,4,4-trichloro-butanen by HBr-elimination and by substitution reactions.

## Einleitung

Die Fragmentierbarkeit von  $\beta$ -halogenierten Alkylverbindungen durch das supernukleophile  $\text{Co(I)Pc}^\ominus$  ermöglicht neue Schutzgruppentechniken für Peptid- und Oligonukleotid-Synthesen [1]. Trotz der Vielfalt der denkbaren  $\beta$ -halogenierten Schutzgruppen hat die zum Blockieren von Amino- und Hydroxylgruppen dienende TCBOC-Gruppe innerhalb dieser Klasse von Schutzgruppen als einzige alle Eigenschaften, welche eine Schutzgruppe haben muß, damit sie keine schwerwiegenden Nachteile gegenüber der bisher üblichen hat, so daß die speziellen Vorteile ihrer „Orthogonalität“ zu den üblichen Schutzgruppen voll ausgenutzt werden können.

Der TCBOC-Schutz von Amino- und Hydroxylgruppen ist gegen Säuren und Basen recht stabil [2] und er wird als Trichlormethyl-Verbindung von  $\text{Co(I)Pc}^\ominus$  extrem rasch und selektiv abgespalten [3]. Ein analoger Schutz anderer funktioneller Gruppen durch den TCBOC-Rest ist nicht möglich, da das Trichlor-*tert*-butanol („Chloreton“) wegen der erheblichen Raumerfüllung nicht schonend veresterbar oder in Derivate umwandelbar ist, welche die alkylierende Einführung der TCB-Gruppe ermöglichen. Wir haben uns bemüht, andersartige, hinreichend stabile, mittels  $\text{Co(I)Pc}^\ominus$  abspaltbare Schutzgruppen zu finden.

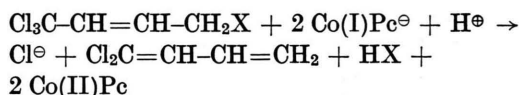
Unter den denkbaren  $\beta$ -Halogenalkyl-Gruppen dürfte es kaum eine geben, die sich zum Carboxylschutz eignet oder funktionelle Gruppen der Aminosäure-Seitenketten blockieren kann und die gleichzeitig genügend inert und basenstabil ist, aber durch  $\text{Co(I)Pc}^\ominus$  rasch und selektiv abgespalten werden

kann. Beispielsweise ist die  $\beta$ -Chlorethyl-Gruppe zwar hinreichend stabil, aber sie reagiert mit  $\text{Co(I)Pc}^\ominus$  zu langsam [1, 3], während die Anwendbarkeit der  $\beta$ -Bromethyl-Gruppe durch deren alkylierenden Eigenschaften eingeschränkt wird [4, 5]. Die Trichlorethyl-Gruppe ist zu basenempfindlich, um breit einsetzbar zu sein.

Da Verbindungen, die zwei oder drei Halogenatome am gleichen C-Atom tragen im Gegensatz zu den Monohalogeniden nicht mehr als Alkylierungsmittel wirken und gleichzeitig mit  $\text{Co(I)Pc}^\ominus$  besonders rasch reagieren [3], lag es nahe, nach einem Polyhalogenid zu suchen, das veresterbar ist, und aus dem auch alkylierende Derivate darstellbar sind, das aber nicht aufgrund einer Erhöhung der Acidität kritischer CH-Protonen basenlabil ist. Da die TCB-Gruppe und ihre unmittelbaren Analoga aus den zuvor genannten Gründen ausscheiden, haben wir uns bemüht, andere Reste zu finden, welche eine für die Fragmentation geeignet platzierte Trichlormethylgruppe enthalten, ohne daß diese die Systeme durch CH-Acidifizierung labil machen.

Die 4,4,4-Trichlor- $\Delta^2$ -butenyl-(1)-Gruppe, eine „vinyloge“ zur Trichlorethylgruppe dürfte das einfachste System sein, das alle letztgenannten Forderungen erfüllt.

Laut Vorversuchen ist die erforderliche Spaltbarkeit von 4,4,4-Trichlor- $\Delta^2$ -butenyl-Verbindungen (I) gemäß nachstehendem Schema gegeben.



## Die HBr-Elimination aus 2-Brom-4,4,4-trichlor-1-butan-Derivaten (1a-i)

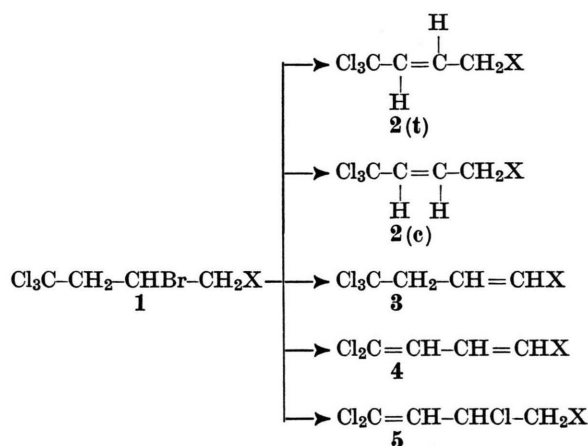
Unter den Basen, mit deren Hilfe Olefine durch Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden darstellbar sind, zeichnet sich DBN [6] generell durch

Abkürzungen: TCBOC: Trichlor-*tert*-butoxycarbonyl

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Ivar Ugi.  
0340-5087/82/0400-0499/\$ 01.00/0

besonders glatte und einheitlich verlaufende Umsetzungen unter recht milden Bedingungen aus, und es ist häufig bezüglich der Ausbeute das Reagens der Wahl. Auch liefert es dann noch gute Ausbeuten, wenn andere Basen versagen [7].

Die denkbaren Reaktionswege der 1-substituierten 4.4.4-Trichlor-2-brombutane (**1**) mit Basen sind in nachstehendem Formelschema zusammengefaßt.



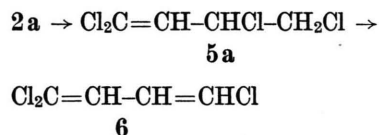
Setzt man **1** mit starken Basen wie KOH um, so resultieren Gemische der obigen Produkte, in denen **5**, vor allem bei Anwendung drastischer Bedingungen, dominiert. Letzteres geht aus **2** durch eine halotrope Umlagerung hervor. Diese wird vor allem in Gegenwart starker Basen beobachtet, findet aber auch bei Erwärmen von **2** in Abwesenheit von Basen statt.

Wir haben eine Reihe von Basen, z.B. KOH, Triethylamin, Pyridin und DBN eingesetzt bei Versuchen **1** in **2** zu überführen. Unter den getesteten Basen ragt das DBN hervor, indem es mit **1** bereits

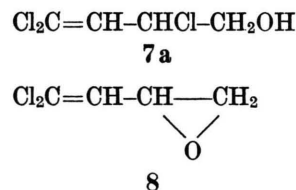
bei  $-20^\circ\text{C}$  glatt reagiert, während die übrigen Basen erst bei erheblich höheren Temperaturen Halogenwasserstoff aus **1** eliminieren. Unter günstigen Bedingungen reagiert **1** und DBN mit hoher Regioselektivität und Stereoselektivität fast ausschließlich unter Bildung von **2(t)**, was bei keiner der anderen oben erwähnten Basen erreicht werden konnte.

Die durch den induktiven Effekt der  $\text{Cl}_3\text{C}$ -Gruppe erhöhte CH-Acidität in der 3-Stellung von **1** dürfte für die bevorzugte primäre Bildung von **2(t)** maßgebend sein.

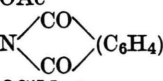
Das 1.1.1.4-Tetrachlor- $\Delta^2$ -buten (**6a**) [6, 8] wird aus **5a** durch schonende HBr-Eliminierung mit stöchiometrischer Menge DBN erhalten; erhöhte Temperatur und DBN-Überschuß bewirken eine Umlagerung von **2a** zu **5a**, der eine HCl-Elimination zu **6** folgt.



Bishop und Williamson [9] haben die Darstellung von **2b** X = OH durch Reduktion des  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlorcrotonsäuremethylesters beschrieben, jedoch sprechen die IR-Daten nach Le Coq [6] eher dafür, daß das Produkt **7a** ist.



Tab. I. Die Darstellung von 1-substituierten 4.4.4-Trichlor- $\Delta^2$ -butenen (**2**) aus **1** mittels DBN.

| Ausgangsstoff <b>1</b> ,<br>X =  | Sdp. (Torr)<br>[°C] | Schmp.<br>[°C] | Produkt <b>2</b> | Ausbeute [%]    |
|--|---------------------|----------------|------------------|-----------------|
| a <sup>a</sup> -Cl   | 76-78 (11)          |                |                  | 79 <sup>b</sup> |
| d -OAc   | 50-52 (0,01)        |                |                  | 77              |
| e  (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) |                     | 96             |                  | 63              |
| f -OSiMe <sub>3</sub> <sup>c</sup>   | 36-38 (0,01)        |                |                  | 70              |
| g -OCOCF <sub>3</sub> <sup>c</sup>   | 85-86 (11)          |                |                  | 67              |
| h -OTs <sup>c</sup>  |                     | 73             |                  | 61              |
| i -OBs <sup>c</sup>  |                     | 66             |                  | 61              |

<sup>a</sup> Vgl. Tabelle in: Die Photoaddition von Bromtrichlormethan an Allyl-Systeme, Peter Seidel und Ivar Ugi, Z. Naturforsch. **37b**, 376 (1982); <sup>b</sup> neben 15% an 1.1.4-Trichlor-1.3-butadien; <sup>c</sup> dargestellt aus **5b**.

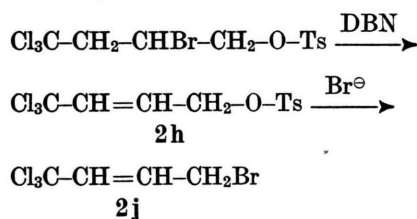
Der Versuch, **2b** durch HBr-Elimination aus **1b** darzustellen, liefert stets **7a** neben etwas **8**, das vor allem bei Verwendung eines DBN-Überschusses gebildet wird.

Um den Alkohol **2b** zu erhalten, muß man die HO-Gruppe des 2-Brom-4.4.4-trichlor-1-butanols (**5b**) erst durch TFA blockieren, dann aus **1g** HBr eliminieren zu **2g** und letzteres mit methanolischem Ammoniak in **2b** überführen.

Viele Derivate von **2b** lassen sich mit Vorteil aus **2f** erhalten, das aus **1b** durch Trimethylsilylieren und HBr-Elimination erhalten wird.

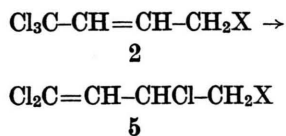
Die zweistündige Umsetzung von **1h** mit DBN bei 0 °C in Ether ergibt das erwartete **2h**. Als Nebenreaktion wird die Bildung von **2j** beobachtet. Die relative Menge an **2j** hängt von der Reaktionsdauer und vor allem vom Lösungsmittel ab. Setzt man **1h** mit DBN 3 Tage bei ca. 20 °C in Benzol um, so erhält man 68% d. Th. **2j**.

Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich gemäß nachstehendem Schema.



Es ist bemerkenswert, daß **2k** mit KBr in Aceton sich nicht zu **2j** umsetzen läßt. Aus dem Bromid **2j** kann man jedoch durch Reaktion mit KI in Aceton das Iodid **2k**, X = I, erhalten.

Die 4.4.4-Trichlor- $\Delta$ -buten-1-Derivate (**2**) haben eine Tendenz, sich gemäß nachstehendem Schema umzulagern.



Diese Tendenz ist beim Iodid **2k** besonders ausgeprägt. Bei 20 °C lagert sich **2k** vollständig in **5k** um.

## Beschreibung der Versuche

### 1.1.1.4-Tetrachlor- $\Delta^2$ -buten (**2a**)

13,8 g (0,05 mol) **1a** werden in 25 ml Ether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Man tropft 6,2 g (0,05 mol) DBN, das ebenfalls in 25 ml Ether gelöst ist, lang-

sam zu. Es werden 5 h bei 0 °C und weitere 15 h bei 20 °C gerührt. Anschließend gibt man soviel Wasser zu, bis sich der Niederschlag gerade löst (ca. 30 ml), trennt die Phasen, wäscht einmal mit Wasser, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und destilliert mit einer 30 cm langen Widmer-Kolonne.

Ausbeute: 7,6 g **2a** (78,6% d. Th. bez. auf **1a**).

Als Vorlauf erhält man 1,3 g  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCl}$  (Sdp.<sub>13</sub>: 44–47 °C).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4$  (**2a**): Sdp.<sub>11</sub>: 76–78 °C

Gef. C 24,14 H 2,08,

Ber. C 24,78 H 2,18.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 6,4 \text{ ppm}$  (pseudo s, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ); 4,2 ppm (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ). Lit. [8]: 6,4 ppm (s); 4,1 ppm.

$\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 136,7 \text{ ppm}$  ( $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{}$ ); 127,7 ppm ( $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ); 93,2 ppm ( $\text{Cl}_3\text{C}-$ ); 41,6 ppm ( $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ).

$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCl}$ :  $\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 7,2\text{--}5,8 \text{ ppm}$  (m).

### 1-Acetoxy-4.4.4-trichlor- $\Delta^2$ -buten (**2d**)

65,7 g (0,22 mol) **1d** werden in 250 ml Ether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu tropft man 27,3 g (0,22 mol) DBN in ebenfalls 250 ml Ether unter heftigem Rühren so langsam zu, daß die Temperatur nicht über 5 °C steigt. Es wird über Nacht bei 20 °C nachgerührt, der Niederschlag rasch abgesaugt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das zurückbleibende Produkt wird bei 0,01 Torr destilliert.

Ausbeute: 36,9 g **2d** (77,3% d. Th. bez. auf **1d**).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$  (**2d**): Sdp.<sub>0,01</sub>: 50–52 °C, Schmp.: 23 °C

Gef. C 32,31 H 3,22,

Ber. C 33,14 H 3,24.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 6,4 \text{ ppm}$  (pseudo s, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ); 4,7 ppm (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 2,1 ppm (s, 3H,  $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ).

$\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 170,2 \text{ ppm}$  ( $-\text{O}-\text{CO}$ ); 135,8 ppm ( $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{}$ ); 127,0 ppm ( $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ); 93,6 ppm ( $\text{Cl}_3\text{C}-$ ); 61,8 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 20,7 ppm ( $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ).

### 1-Phthalimido-4.4.4-trichlor- $\Delta^2$ -buten (**2e**)

Zu 7,7 g (0,02 mol) **5e** in 25 ml Ether tropft man bei 20 °C 2,7 g (0,022 mol) DBN, das ebenfalls in 25 ml Ether gelöst ist, langsam zu. Der Niederschlag wird zweimal mit Ether gewaschen, die Etherextrakte werden vereinigt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingengt. Das Produkt kann aus Ether/Pentan umkristallisiert werden.

Ausbeute: 3,8 g **2e** (63,4% d. Th. bez. auf **5e**).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_2$  (**2e**): Schmp.: 96 °C

Gef. C 47,73 H 2,70,

Ber. C 47,33 H 2,65.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 7,7 \text{ ppm (m, 4H, } -\text{C}_6\text{H}_4-); 6,3 \text{ ppm (pseudo s, 2H, } -\text{CH}=\text{CH}-); 4,4 \text{ ppm (m, 2H, } -\text{CH}_2-).$

$\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 167,3 \text{ ppm (s, } -\text{CO-N=); 136,8 ppm (d, Cl}_3\text{C}-\text{CH=); 134,1 ppm (d, C}^{3,4}); 131,8 \text{ ppm (s, C}^{1,6}); 126,1 \text{ ppm (d, } =\text{CH}-\text{CH}_2-); 123,4 \text{ ppm (d, C}^{2,5}); 93,4 \text{ ppm (s, Cl}_3\text{C-); 37,2 ppm (t, } -\text{CH}_2-).$

#### 1-Trimethylsilyloxi-4.4.4-trichlor- $\Delta^2$ -buten (2f)

164,3 g (0,5 mol) **1f** werden in 500 ml Pentan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend tropft man 75,5 g (0,6 mol) DBN in 500 ml Pentan bei 5 °C zu. Es wird 5 h bei 0 °C und weitere 12 h bei 20 °C gerührt, der hygroskopische Niederschlag rasch abfiltriert und das Produkt bei 0,01 Torr über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonnen destilliert.

Ausbeute: 86,6 g **2f** (70,1% d.Th. bez. auf **1f**).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{OSi (2f): Sdp.}_{0,01}: 36-38 \text{ }^\circ\text{C}$

Gef. C 33,96 H 5,35,

Ber. C 33,21 H 5,29.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 6,3 \text{ ppm (pseudo s, 2H, } -\text{CH}=\text{CH}-); 4,3 \text{ ppm (d, } J = 0,5 \text{ Hz, 2H, } -\text{CH}_2-); 0,2 \text{ ppm (s, 9H, } -\text{Si}(\text{CH}_3)_3).$

$\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 133,4 \text{ ppm (Cl}_3\text{C}-\text{CH=); 132,0 ppm (=CH}-\text{CH}_2-); 94,5 \text{ ppm (Cl}_3\text{C-); 60,6 ppm (-CH}_2-); 0,5 \text{ ppm (-Si(CH}_3)_3).$

#### 1-Trifluoracetoxi-4.4.4-trichlor- $\Delta^2$ -buten-1-ol-ester (2g)

35,24 g (0,1 mol) **1g** werden in 100 ml Ether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu tropft man 13,1 ml (0,11 mol) DBN in 50 ml Ether langsam zu und rührt über Nacht bei 20 °C. Der hygroskopische Niederschlag wird schnell abfiltriert und das Produkt im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 18,1 g (66,7% d.Th. bez. auf **1g**).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3\text{F}_3\text{O}_2 \text{ (2g): Sdp.}_{11}: 85-87 \text{ }^\circ\text{C}$

Gef. C 26,48 H 1,65,

Ber. C 26,55 H 1,49.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 6,4 \text{ ppm (pseudo s, 2H, } -\text{CH}=\text{CH}-); 4,9 \text{ ppm (m, 2H, } -\text{CH}_2-).$

$\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 157,1 \text{ ppm (q, } J = 48 \text{ Hz, CF}_3\text{-CO-O-); 138,0 ppm (m, Cl}_3\text{C}-\text{CH=); 124,0 ppm (m, } =\text{CH}-\text{CH}_2-); 115,8 \text{ ppm (q, } J = 285 \text{ Hz, CF}_3\text{-CO-); 93,1 ppm (s, Cl}_3\text{C}-\text{CH=); 65,1 ppm (t, } -\text{CH}_2\text{-O-}).$

$\delta(^{19}\text{F}, \text{Aceton}) = 3,8 \text{ ppm (s, CF}_3\text{-CO-}).$

#### 4.4.4-Trichlor- $\Delta^2$ -buten-1-ol-p-toluolsulfonat (2h)

18,7 g (0,045 mol) **1h** in 50 ml Ether werden auf 0 °C gekühlt und dazu langsam 6,2 g (0,05 mol) DBN in 25 ml Ether bei 5 °C zugetropft. Man rührt bei 0 °C 2 h nach, filtriert rasch ab, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und zieht das Lösungsmittel ab. Das Produkt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 9,0 g **2h** (60,5% d.Th. bez. auf **1h**).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{SO}_3 \text{ (2h): Schmp.: } 73 \text{ }^\circ\text{C}$

Gef. C 39,69 H 3,34,

Ber. C 40,08 H 3,36.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 7,9 \text{ und } 7,4 \text{ ppm (dd, } J_{\text{ortho}} = 9 \text{ Hz, 4H, } -\text{C}_6\text{H}_4-); 6,4 \text{ ppm (pseudo s, 2H, } -\text{CH}=\text{CH}-); 4,8 \text{ ppm (d, } J = 3,5 \text{ Hz, } -\text{CH}_2-); 2,5 \text{ ppm (s, 3H, } -\text{CH}_3).$

$\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 145,1 \text{ ppm (s, C}_{\text{ar}}^4); 136,4 \text{ ppm (d, Cl}_3\text{C}-\text{CH=); 132,4 ppm (s, C}_{\text{ar}}^1); 129,9 \text{ ppm (d, C}_{\text{ar}}^{2,6}); 127,7 \text{ ppm (d, C}_{\text{ar}}^{3,5}); 124,6 \text{ ppm (d, } =\text{CH}-\text{CH}_2-); 92,9 \text{ ppm (s, Cl}_3\text{C-); 66,9 ppm (t, } -\text{CH}_2-); 21,4 \text{ ppm (q, } -\text{CH}_3).$

#### 4.4.4-Trichlor- $\Delta^2$ -buten-1-ol-p-brombenzolsulfonat (2i)

2,4 g (5 mmol) **1i** werden in 10 ml Ether gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 0,75 g (6 mmol) DBN in 10 ml Ether versetzt. Man rührt 4 h bei 20 °C, filtriert ab, wäscht einmal mit Wasser, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und zieht das Lösungsmittel ab. Das Produkt wird aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,2 g **2i** (60,8% d.Th. bez. auf **1i**).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrCl}_3\text{SO}_3 \text{ (2i): Schmp.: } 65-66 \text{ }^\circ\text{C}$

Gef. C 29,70 H 2,22,

Ber. C 30,45 H 2,04.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 7,8 \text{ ppm (s, 4H, } -\text{C}_6\text{H}_4-); 6,6-6,0 \text{ ppm (m, 2H, } -\text{CH}=\text{CH}-); 4,8 \text{ ppm (d, 2H, } J = 4 \text{ Hz, } -\text{CH}_2-).$

$\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 167,4 \text{ ppm (C}_{\text{ar}}^4); 136,9 \text{ ppm (Cl}_3\text{C}-\text{CH=); 134,2 ppm (C}_{\text{ar}}^{2,6}); 131,9 \text{ ppm (C}_{\text{ar}}^{3,5}); 126,0 \text{ ppm (=CH}-\text{CH}_2-); 123,4 \text{ ppm (C}_{\text{ar}}^1); 93,4 \text{ ppm (Cl}_3\text{C-); 37,3 ppm (-CH}_2-).$

#### 1-Brom-4.4.4-trichlor- $\Delta^2$ -buten (2j)

41,2 g (0,1 mol) **1h** werden in 200 ml Benzol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu tropft man 12,4 g (0,1 mol) DBN in 100 ml Benzol so langsam zu, daß die Temperatur der Reaktionslösung 5 °C nicht übersteigt. Nach der Zugabe der Base läßt man auf RT kommen und rührt bei dieser Temperatur 3 d. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat zweimal mit eiskaltem Wasser gewaschen. Man trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zieht das Lösungsmittel ab und destilliert das Produkt **2j** bei 11 Torr.

Ausbeute: 16,3 g **2j** (68,0% d.Th. bez. auf **1h**).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{BrCl}_3 \text{ (2j): Sdp.}_{0,2}: 39 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{Sdp.}_{11}: 83-85 \text{ }^\circ\text{C}$

Gef. C 20,34 H 1,71,

Ber. C 20,16 H 1,69.

$\delta(^1\text{H}, \text{CDCl}_3) = 6,4 \text{ ppm (pseudo t, 2H, } -\text{CH}=\text{CH}-); 4,0 \text{ ppm (m, 2H, } -\text{CH}_2-).$

$\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 136,8 \text{ ppm (d, Cl}_3\text{C}-\text{CH=); 127,7 ppm (d, } =\text{CH}-\text{CH}_2-); 92,8 \text{ ppm (s, Cl}_3\text{C-); 28,2 ppm (t, } -\text{CH}_2\text{-Br}).$

**1-Iod-4.4.4-trichlor- $\Delta^2$ -buten (2k)**

16,6 g (0,1 mol) KI in 50 ml Aceton werden mit 11,6 g (0,05 mol) **2j** versetzt und 30 min bei 20 °C gerührt. Nach dieser Zeit filtriert man schnell ab und destilliert umgehend im Vakuum.

Ausbeute: 3,7 g **2k** (25,9% d.Th. bez. auf **2j**).

$C_4H_4Cl_3I$  (**2k**): Sdp.<sub>0,1</sub>: 43–45 °C

$\delta(^1H, CDCl_3) = 6,4$  ppm (m, 2H,  $-CH=CH-$ ); 3,9 ppm (d, 2H,  $-CH_2-I$ ).

$\delta(^{13}C, CDCl_3) = 135,0$  ppm ( $Cl_3C-CH=$ ); 128,9 ppm ( $=CH-CH_2-$ ); 92,3 ppm ( $Cl_3C-$ ); 7,2 ppm ( $-CH_2-I$ ).

Während der  $^{13}C$  off-res.-Messung lagert **2k** in  $Cl_2C=CH-CHCl-CH_2I$  **5k** um.

$\delta(^1H, CDCl_3) = 6,0$  ppm (d, 1H,  $J_{a-b} = 9,5$  Hz,  $Cl_2C=CH-$ ); 4,9 ppm (dt, 1H,  $J_{a-b} = 9,5$  Hz,  $J_{a-c} = 6,5$  Hz,  $-CHCl-$ ); 3,5 ppm (m, 2H,  $-CH_2-I$ ).

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

- 
- [1] H. Eckert, W. Breuer, J. Geller, I. Lagerlund, M. Listl, D. Marquarding, S. Stüber, I. Ugi, S. Zahr und H. von Zychlinski, *Pure Appl. Chem.* **51**, 1219 (1979); s.a.: I. Ugi, D. Marquarding und R. Urban in B. Weinstein (ed.): *Chemistry and Biochemistry of Aminoacides, Peptides and Proteins*, Marcel Dekker, New York 1981, Bd. 6, Kap. 6, S. 245.
- [2] H. Eckert und I. Ugi, *Angew. Chem.* **90**, 388 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 361 (1978).
- [3] H. Eckert, I. Lagerlund und I. Ugi, *Tetrahedron* **33**, 2243 (1977).
- [4] H. Eckert, Diss. Techn. Univ. München 1976.
- [5] H. Eckert, G. N. Schrauzer und I. Ugi, *Tetrahedron* **31**, 1399 (1975).
- [6] A. Le Coq, *Ann. Chem.* **1968**, 517.
- [7] a) E. Truscheit und K. Eiter, *Liebigs Ann. Chem.* **658**, 65 (1962);  
b) E. Vogel, R. Schubart und W. A. Böll, *Angew. Chem.* **76**, 535 (1964);  
c) K. Eiter und H. Oedinger, *Liebigs Ann. Chem.* **682**, 62 (1965);  
d) H. Oediger, H. J. Kabbe, F. Möller und K. Eiter, *Chem. Ber.* **99**, 2012 (1966);  
e) K. Eiter, E. Truscheit und M. Boneß, *Liebigs Ann. Chem.* **709**, 29 (1967);  
f) F. Bohlmann und G. Haffer, *Chem. Ber.* **101**, 2738 (1968);  
g) E. Vogel und F. G. Klärner, *Angew. Chem.* **80**, 402 (1968);  
h) C. W. Spangler, R. Eichen, K. Silver und B. Butzlaff, *J. Org. Chem.* **36**, 1695 (1971).
- [8] J. Colonge und Guy Lartigau, *Liebigs Ann. Chem.* **684**, 10 (1969).
- [9] D. C. Bishop und W. R. N. Williamson, *J. Chem. Soc. C* **19**, 1827 (1967).