

			R ¹	R ²	R ³	X ¹	X ²
1;	10;	19	H	H	H	Cl	Cl
2a;	11a;	20a	CH ₃	H	H	Cl	Cl
2b;	11b;	20b	H	CH ₃	H	Cl	Cl
3a;	12a;	21a	C ₂ H ₅	H	H	Cl	Cl
3b;	12b;	21b	H	C ₂ H ₅	H	Cl	Cl
4a;	13a;	22a	n-C ₃ H ₇	H	H	Cl	Cl
4b;	13b;	22b	H	n-C ₃ H ₇	H	Cl	Cl
5;	14;	23	CH ₃	CH ₃	H	Cl	Cl
6;	15;	24	H	H	C ₆ H ₅	Cl	Cl
7;	16;	25	H	H	H	F	Cl
8a;	17a;	26a	C ₂ H ₅	H	H	F	Cl
8b;	17b;	26b	H	C ₂ H ₅	H	F	Cl
9a;	18a;	27a	CH ₃	H	H	Br	Br
9b;	18b;	27b	H	CH ₃	H	Br	Br

Summarisch betrachtet, handelt es sich also um die Kettenverlängerung eines Enoläthers, wobei *ein* halogentragendes C-Atom in die Doppelbindung des Enoläthers eingeschoben wird.

Beweisend für die Richtigkeit der für die Verbindungen **11–14**, **17** und **18** angenommenen Strukturen sind deren leicht interpretierbare ¹H-NMR-Spektren (s. Versuchsteil). Die dem Sauerstoffatom benachbarte allylische CH₂-Gruppe gibt in allen Fällen ein Signal bei τ 6.00 ± 0.15. Die C=C-Valenzschwingungen liegen im Bereich von 1638–1665/cm, mit Ausnahme der Fluorverbindungen **17a** (1695/cm) und **17b** (1704/cm). Bei den Reduktionen der nicht getrennten *cis/trans*-Isomerengemische **2a,b–4a,b**, **8a,b** und **9a,b** bleibt das Isomerenverhältnis konstant. Der Kontrolle der Stereospezifität diene die Reaktion **2b** → **11b**.

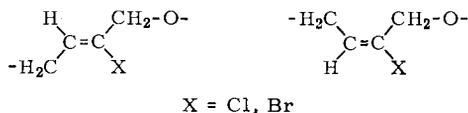
Demnach bleibt die Anordnung der Substituenten an der Doppelbindung während der Alanat-Reduktion erhalten.

Die Trennung der stabilen Isomerengemische **11a,b**, **13a,b**, **17a,b** und **18a,b** durch präparative Gaschromatographie bereitet im Gegensatz zur Trennung der wesentlich höher siedenden, thermisch empfindlicheren Ausgangsacetale keine Schwierigkeiten. Die *cis*-Verbindungen haben längere Retentionszeiten. Die Zuordnung der Konfiguration der isomeren Allyläther erfolgte aufgrund ihrer ¹H-NMR-Spektren.

¹) F. Nerdel, J. Buddrus, W. Brodowski, P. Hentschel, D. Klamann und P. Weyerstahl, Liebigs Ann. Chem. **710**, 36 (1967).

²) TÄB = Tetraäthylam moniumbromid.

Im Gegensatz zu den *trans*³⁾-Isomeren **20b**–**22b**, **26b** und **27b** zeigen in den *cis*-Verbindungen **20a**–**22a**, **26a** und **27a** die Signale für das olefinische Proton keine allylische Aufspaltung, während die bei den *trans*-Verbindungen starke Homoallylkopplung nur noch in abgeschwächter Form wiederzufinden ist (nur noch eines der neben Sauerstoff stehenden allylischen Protonen koppelt über 5 Bindungen):



$$\begin{array}{ll}
 J_{1,3} \text{ cisoid} = 1 \text{ Hz} & J_{1,3} \text{ transoid} \sim 0 \text{ Hz} \\
 J_{1,4} \text{ transoid} \sim 1\text{--}1.5 \text{ Hz} & J_{1,4} \text{ cisoid} < 1 \text{ Hz}
 \end{array}$$

Es gibt in der Literatur mehrere Hinweise⁴⁾, wonach sowohl die Allylkopplung als auch die Homoallylkopplung bei *cisoider* Stellung der koppelnden Wasserstoffe zueinander größer ist als bei *transoider* Lage. Aber auch der umgekehrte Fall ist beobachtet worden^{5,6)}. In unseren Beispielen tritt dieser Gegensatz innerhalb eines Moleküls auf. Auch unter Hinzuziehung der Theorie^{7,8)}, daß $J_{1,3}$ vom Winkel Θ zwischen der Ebene der C=C-Doppelbindung und der Richtung der allylischen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung abhängig ist (und Θ ist wiederum abhängig von der Größe und Lage der Substituenten), ist eine sichere Unterscheidung der Isomeren nicht möglich.

Eine zuverlässige Konfigurationszuordnung ist durch Auswertung der in Hexadeuterobenzol erfolgenden Verschiebung ($\Delta = \tau_{\text{C}_6\text{D}_6} - \tau_{\text{CCl}_4}$) der Signale besonders für die in *cis*- und *trans*-Stellung zum Halogen befindlichen Substituenten (bzw. Wasserstoff) möglich. Im allgemeinen wird in benzolischer Lösung eine bevorzugte Abschirmung des zum polaren Substituenten *trans*-ständigen Protons beobachtet⁴⁾. So beträgt z. B. die Lösungsmittelverschiebung für das olefinische Proton in **11b** τ 0.20, in **11a** dagegen nur τ 0.07 (**18b**: $\Delta\tau = 0.26$, **18a**: 0.18).

Im Gegensatz zu den anderen *trans*-Isomeren weist der Fluor-allyläther **17b** zwar noch eine Homoallylkopplung, jedoch keine Allylkopplung mehr auf. Dafür ist eine sichere Konfigurationsbestimmung aufgrund der HF-Kopplungskonstanten möglich ($J_{\text{HF trans}} = 36 \text{ Hz}$; **17a**: $J_{\text{HF cis}} = 20 \text{ Hz}$). Die gefundenen Werte für die Lösungsmittelverschiebung des olefinischen Protons (**17a**: $\Delta\tau = 0.02$, **17b**: 0.12) stehen mit dieser Zuordnung in vollem Einklang. Die Beobachtung von Ronayne⁹⁾, daß $\Delta\tau$ mit zunehmender Größe des Halogenatoms wächst, findet in den angeführten Beispielen ihre Bestätigung.

³⁾ Die Präfixe „*cis*“ und „*trans*“ beziehen sich auf die relative Lage des olefinischen Wasserstoffs zum vinyllischen Halogen.

⁴⁾ J. T. Pinhey und S. Sternhell, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 275, und dort angeführte Literatur.

⁵⁾ R. R. Fraser, Canad. J. Chem. **38**, 549 (1960).

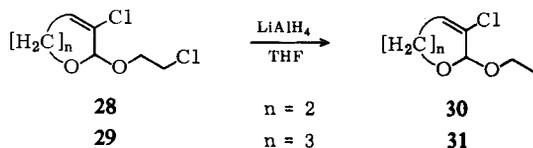
⁶⁾ L. M. Jackman und R. H. Wiley, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2881.

⁷⁾ E. B. Whipple, J. chem. Physics **35**, 1039 (1961).

⁸⁾ A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin und H. Günther, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2748 (1962).

⁹⁾ J. Ronayne und D. H. Williams, J. chem. Soc. [London] **C 24**, 2642 (1968).

Die unsubstituierten α -Halogen-acroleinacetale **1** und **7**, das in 1-Stellung phenyl-substituierte Acetal **6** sowie die semicyclischen Acetale **28** und **29**¹⁰⁾ verlieren bei der Reduktion mit LiAlH_4 lediglich ihr primäres Halogenatom.



31 ist durch Umacetalisierung aus **29** nicht darstellbar, da letzteres Ringöffnung erleidet¹⁾.

Die Reduktion von Verbindungen mit dem Gerüst eines 2-Halogen-acrolein-alkyl-[2-chlor-äthyl]-acetals am C-Atom 1 hängt demnach in noch undurchsichtiger Weise von der Substitution ab.

Zum Mechanismus

Wir nehmen an, daß der Ersatz der $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ -Gruppe in Analogie zur Substitution primärer Halogene nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus¹¹⁻¹⁶⁾ erfolgt. Es wird keine Metall-Kohlenstoffbindung (also kein Komplex) gebildet. Die Allyläther lassen sich direkt aus dem Reaktionsgemisch herausdestillieren, eine vorherige Hydrolyse der Ansätze ist nicht erforderlich. Im Vorlauf der mit Wasser zersetzten Ansätze läßt sich neben wenig Äthylenchlorhydrin dessen Reduktionsprodukt, Äthanol, nachweisen. Die Bildung der Diäthylacetale **20**–**23**, **26** und **27** ist als Konkurrenzreaktion aufzufassen, die bei den Umsetzungen mit **1**, **6**, **7**, **28** und **29** zur ausschließlichen Hauptreaktion wird. Die Diäthylacetale lassen sich mit LiAlH_4 allein nicht spalten.

B. Reduktionen mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$

Eliel und Mitarbb.¹⁷⁾ entdeckten, daß Acetale generell mit dem System $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ hydrogenolytisch unter Bildung von Äthern gespalten werden können, obwohl die Nucleophilie der „gemischten Hydride“ geringer ist als die von LiAlH_4 . Man schreibt diese Fähigkeit der katalytischen Wirkung des meist im Überschuß verwendeten AlCl_3 zu¹⁸⁾. Wir wählten für unsere Reaktionen das in der Literatur¹⁷⁾ als am günstigsten beschriebene Verhältnis von 1: 4 ($\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$). Die mit LiAlH_4 erfolglos versuchten Acetalspaltungen **1** \rightarrow **10**¹⁹⁾, **6** \rightarrow **15**, **7** \rightarrow **16**²⁰⁾ verlaufen in Gegenwart von AlCl_3 in 60 bis

10) Darstellung l. c.¹⁾

11) *L. M. Soffer*, *J. org. Chemistry* **22**, 998 (1957).

12) *G. K. Hellkamp*, *C. D. Irel* und *H. Sharman*, *J. org. Chemistry* **21**, 845 (1956).

13) *G. K. Hellkamp* und *B. F. Rickborn*, *J. org. Chemistry* **22**, 479 (1957).

14) *J. E. Johnson*, *R. H. Blizzard* und *H. W. Carhart*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3664 (1948).

15) *D. J. Malter*, *J. H. Wotiz* und *C. A. Hollingworth*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1311 (1956).

16) *A. Hajos*, „Komplexe Hydride und ihre Anwendung in der organischen Chemie“, S. 219, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1966.

17) *E. L. Eliel*, *V. G. Bading* und *M. N. Rerick*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2371 (1962).

18) l. c.¹⁶⁾, S. 292.

19) Erstmals dargestellt aus $\text{H}_2\text{CCl}-\text{CHCl}-\text{OC}_2\text{H}_5$ von *L. Henry*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **5**, 186 (1872).

20) Erstmals dargestellt aus $\text{H}_2\text{CBr}-\text{CHF}-\text{OC}_2\text{H}_5$ von *F. Swarts*, *Bull. Soc. chim. France* [4] **25**, 105 (1919).

A. Reduktionen mit LiAlH_4

Allgemeine Arbeitsweise: 0.1 Mol *Acetal* wurden im Mengenverhältnis 1:1 mit THF verdünnt, zu 0.1 Mol LiAlH_4 in ca. 100 ccm THF getropft und das Reaktionsgemisch anschließend 3 Stdn. gekocht. Die Zers. der Ansätze erfolgte durch möglichst wenig gesättigte wäfr. NH_4Cl -Lösung. Anschließend wurde über eine G4-Fritte abgesaugt, mit Äther oder THF gründlich nachgewaschen, das Filtrat getrocknet und destilliert. Die Reinigung der Reduktionsprodukte erfolgte in den meisten Fällen mühelos durch präparative Gaschromatographie, seltener durch wiederholtes Fraktionieren i. Vak.

*cis- und trans*³⁾-Äthyl-[2-chlor-buten-(2)-yl]-äther (**11a, b**): Gesamtausb. 64%, Isomerenverhältnis $\sim 1 : 9$. Isomerentrennung durch präp. GC (Carbowax-Säule, Ofentemp. 100°, Einspritzmenge 0.25 ccm).

11a: NMR (A-60, CCl_4): =CH q τ 4.28 (1) ($J = 7$ Hz), Allyl- CH_2 s 6.00 (2), OCH_2 q 6.62 (2) ($J = 6.5$), olef. CH_3 d 8.27 (3) ($J = 7$), CH_3 t 8.83 (3) ($J = 6.5$). — HA-100, C_6D_6 : =CH q τ 4.35 (1) ($J = 7$ Hz), Allyl- CH_2 s 6.10 (2) (angespalten mit $J \sim 0.5$), OCH_2 q 6.76 (2) ($J = 7$), olef. CH_3 d 8.71 (3) ($J = 7$ und angespalten mit $J \sim 0.5$), CH_3 t 8.93 (3) ($J = 7$).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}$ (134.6) Ber. C 53.54 H 8.24 Cl 26.34 Gef. C 53.62 H 8.25 Cl 26.10

11b: Sdp.₁₄ 38–39°. — IR: 1660, 1674/cm.

NMR (A-60, CCl_4): =CH qt τ 4.23 (1) ($J = 6.5$ u. 1 Hz), Allyl- CH_2 t 6.08 (2) ($J = 1.3$), OCH_2 q 6.56 (2) ($J = 7$), olef. CH_3 dt 8.24 (3) ($J = 6.5$ u. 1.3), CH_3 t 8.81 (3) ($J = 7$). — HA-100, C_6D_6 : =CH qt τ 4.43 (1) ($J = 6.5$ u. 1 Hz), Allyl- CH_2 m 6.18 (2) ($J \sim 1$), OCH_2 q 6.79 (2) ($J = 7$), olef. CH_3 dt 8.42 (3) ($J = 6.5$ u. 1), CH_3 t 8.95 (3) ($J = 7$).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}$ (134.6) Ber. C 53.54 H 8.24 Cl 26.34 Gef. C 53.70 H 8.33 Cl 26.63

cis- und trans-Äthyl-[2-chlor-penten-(2)-yl]-äther (**12a, b**): Gesamtausb. 65%, Isomerenverhältnis 1 : 7.5. Isomerentrennung durch präp. GC (Carbowax-Säule, Ofentemp. 105°, Einspritzmenge 0.3 ccm).

12a: IR: 1648/cm.

NMR (HA-100, CCl_4): =CH t τ 4.25 (1) ($J = 8$ Hz), Allyl- CH_2 s 5.96 (2), OCH_2 q 6.58 (2) ($J = 7$), Allyl- CH_2 dq 7.84 (2) ($J = 8.0$ u. 7.5), CH_3 t 8.81 (3) ($J = 7$), CH_3 t 8.98 (3) ($J = 7.5$).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClO}$ (148.6) Ber. C 56.58 H 8.82 Cl 23.86 Gef. C 56.59 H 8.78 Cl 23.69

12b: Sdp.₁₁ 57°. — IR: 1659/cm.

NMR (A-60, CCl_4): =CH t (verbreitert durch Kopplung mit CH_2 bei 6.07, aber nicht mehr aufgelöst) τ 4.28 (1) ($J = 7$ Hz), Allyl- CH_2 d 6.07 (2) ($J = 1$), OCH_2 q 6.55 (2) ($J = 7$), Allyl- CH_2 dq (breit) 7.77 (2) ($J = 7.0$ u. 7.5), CH_3 t 8.82 (3) ($J = 7$), CH_3 t 8.98 (3) ($J = 7.5$).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClO}$ (148.6) Ber. C 56.58 H 8.82 Cl 23.86 Gef. C 56.53 H 8.79 Cl 22.84

cis- und trans-Äthyl-[2-chlor-hexen-(2)-yl]-äther (**13a, b**): Gesamtausb. 66%, Isomerenverhältnis 1 : 4. Isomerentrennung durch präp. GC (Carbowax-Säule, Ofentemp. 120°, Einspritzmenge 0.3 ccm).

13a: IR: 1650/cm.

NMR (A-60, CCl_4): =CH t τ 4.14 (1) ($J = 8$ Hz), Allyl- CH_2 s 5.83 (2), OCH_2 q 6.48 (2) ($J = 7$), Allyl- CH_2 dt 7.86 (2) ($J = 7$ und 8), C_2H_5 m 8.2–9.2 (5), CH_3 t 8.75 (3) ($J = 7$).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClO}$ (162.7) Ber. C 59.07 H 9.30 Cl 21.79 Gef. C 58.78 H 9.35 Cl 21.52

13b: Sdp.₁₈ 78°. — IR: 1665/cm.

NMR (A-60, CDCl_3): =CH tt τ 4.20 (1) ($J = 7$ u. 1 Hz), Allyl- CH_2 d 5.86 (2) ($J = 1$), OCH_2 q 6.49 (2) ($J = 7$), Allyl- CH_2 dt 7.78 (2) ($J = 7.0$ und 7.0), C_2H_5 m 8.2–9.2 (5), CH_3 t 8.78 (3) ($J = 7$).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClO}$ (162.7) Ber. C 59.07 H 9.30 Cl 21.79 Gef. C 59.20 H 9.41 Cl 22.05

Äthyl-[2-chlor-3,3-dimethyl-allyl]-äther (14): Reingewinnung durch präp. GC (Carbowax-Säule, Ofentemp. 100°, Einspritzmenge 0.5 ccm). Ausb. 66%, Sdp.₁₀ 53°. — IR: 1655/cm.

NMR (A-60, CCl₄): Allyl-CH₂ s τ 5.90 (2), OCH₂ q 6.57 (2) (*J* = 7 Hz), 2 olef. CH₃ s 8.15 (6), CH₃ t 8.82 (*J* = 7).

C₇H₁₃ClO (148.6) Ber. C 56.58 H 8.82 Cl 23.86 Gef. C 56.83 H 8.83 Cl 23.61

cis- und trans-2-Fluor-3-äthyl-acrolein-äthyl-[2-chlor-äthyl]-acetal (8a, b): Darstellung analog der in l. c.¹⁾ beschriebenen Fluoracroleinacetale. Gesamtausb. 40%, Sdp.₁₄ 100–104°. — IR: 1708/cm (C=C).

C₉H₁₆FCIO₂ (210.7) Ber. C 51.31 H 7.66 Cl 16.83 F 9.02

Gef. C 51.08 H 7.66 Cl 16.99 F 8.92

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 171–172° (Äthanol).

C₁₁H₁₁FN₄O₄ (282.2) Ber. C 46.81 H 3.93 F 6.73 N 19.85

Gef. C 46.29 H 3.85 F 7.04 N 19.54

cis- und trans-Äthyl-[2-fluor-penten-(2)-yl]-äther (17a, b): Gesamtausb. 55%.

17a: IR: 1695/cm.

NMR (HA-100, CCl₄): =CH dt τ 4.84 (1) (*J* = 20 u. 8 Hz), Allyl-CH₂ d 6.04 (2) (*J* = 21), OCH₂ q 6.56 (2) (*J* = 7), Allyl-CH₂ dq mit verbreiterten Signalen 7.96 (2) (*J* = 8 u. 7), CH₃ t 8.83 (3) (*J* = 7), CH₃ t 9.00 (3) (*J* = 7). — HA-100, C₆D₆: =CH dt τ 4.86 (1) (*J* = 20 u. 8 Hz), Allyl-CH₂ d 6.16 (2) (*J* = 21.5), OCH₂ q 6.71 (2) (*J* = 7), Allyl-CH₂ dq 8.25 (2) (*J* = 8 u. 7), CH₃ t 8.95 (3) (*J* = 7), CH₃ t 9.25 (3) (*J* = 7).

C₇H₁₃FO (132.2) Ber. C 63.61 H 9.91 F 14.37 Gef. C 63.52 H 9.73 F 14.53

17b: IR: 1704 mit Schulter bei 1720/cm.

NMR (HA-100, CCl₄): =CH dt τ 5.28 (1) (*J* = 36 u. 7.5 Hz), Allyl-CH₂ dt 6.18 (2) (*J* = 14.5 u. 1), OCH₂ q 6.56 (2) (*J* = 7), Allyl-CH₂ dq m 7.89 (2) (*J* = 7.5, 7 u. 1), CH₃ t 8.83 (3) (*J* = 7), CH₃ t 9.00 (3) (*J* = 7). — HA-100, C₆D₆: =CH dt τ 5.40 (1) (*J* = 37 u. 7.5 Hz), Allyl-CH₂ dd 6.29 (2) (*J* = 15 u. 1), OCH₂ q 6.75 (2) (*J* = 7), Allyl-CH₂ dq m 7.95 (2) (*J* = 7.5, 7 u. 1), CH₃ t 8.95 (3) (*J* = 7), CH₃ t 9.16 (3) (*J* = 7).

C₇H₁₃FO (132.2) Ber. C 63.61 H 9.91 F 14.37 Gef. C 63.56 H 10.04 F 14.15

cis- und trans-2-Brom-crotonaldehyd-äthyl-[2-brom-äthyl]-acetal (9a, b): Darstellung analog zum 2-Brom-acrolein-äthyl-[2-brom-äthyl]-acetal¹⁾. Das bei Sdp._{0.2} 80–95° (Kugelrohr) anfallende Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung reduziert.

cis- und trans-Äthyl-[2-brom-buten-(2)-yl]-äther (18a, b): Gesamtausb. 30%, Isomerenverhältnis 1:15.7. Reingewinnung und Trennung der Isomere durch präp. GC (Carbowax-Säule, Ofentemp. 105°, Einspritzung 0.12 ccm).

18a: NMR (HA-100, CCl₄): =CH q τ 3.92 (1) (*J* = 7 Hz), Allyl-CH₂ durch nicht mehr auflösbare Feinstruktur verbreitertes s 5.88 (2) (*J* ~ 1), OCH₂ q 6.57 (2) (*J* = 7), olef. CH₃ dt 8.27 (3) (*J* = 7 u. 1), CH₃ t 8.81 (3) (*J* = 7). — HA-100, C₆D₆: =CH q τ 4.10 (1) (*J* = 7 Hz), Allyl-CH₂ angespalt. s 6.05 (2) (*J* = 0.7), OCH₂ q 6.77 (2) (*J* = 7), olef. CH₃ dt 8.76 (3) (*J* = 7 u. 0.7), CH₃ t 8.92 (3) (*J* = 7).

C₆H₁₁BrO (179.0) Ber. C 40.22 H 6.19 Br 44.63 Gef. C 40.35 H 6.05 Br 44.10

18b: Sdp.₃₃ 68–69.5° (Mikrodest.), *n*_D²⁰ 1.4650. — IR: 1655/cm.

NMR (HA-100, CCl₄): =CH qt τ 3.99 (1) (*J* = 6.5 u. 1 Hz), Allyl-CH₂ qd 5.99 (2) (*J* = 1.5 u. 1), OCH₂ q 6.57 (2) (*J* = 7), olef. CH₃ dt 8.23 (3) (*J* = 6.5 u. 1.5), CH₃ t 8.76 (3) (*J* = 7). — HA-100, C₆D₆: =CH qt τ 4.25 (1) (*J* = 6.5 u. 1 Hz), Allyl-CH₂ qd 6.11 (2) (*J* = 1.5 u. 1), OCH₂ q 6.81 (2) (*J* = 7), olef. CH₃ dt 8.43 (3) (*J* = 6.5 u. 1.5), CH₃ t 8.96 (3) (*J* = 7).

C₆H₁₁BrO (179.0) Ber. C 40.22 H 6.19 Br 44.63 Gef. C 40.30 H 6.08 Br 44.60

Phenyl-[1-chlor-vinyl]-keton-diäthylacetal (24): Reingewinnung durch Destillation. Ausb. 80%, Sdp.₁₁ 121°. — IR: 1630/cm.

NMR (A-60, CCl₄): arom. H m τ 2.3—2.8 (5), =CH s 3.98 (1), =CH s 4.57 (1), von dem für die magnetisch nicht äquivalenten OCH₂-Protonen zu erwartenden Spektralteil konnten unter den Aufnahmebedingungen nur folgende Signale sicher beobachtet werden: q 6.62 (2) (*J* = 7 Hz) und q 6.65 (2) (*J* = 7); 2 CH₃ t 8.80 (6) (*J* = 7).

C₁₃H₁₈ClO₂ (241.4) Ber. C 64.86 H 7.12 Cl 14.73 Gef. C 65.26 H 7.22 Cl 14.82

2-Fluor-acrolein-diäthylacetal (25): Ausb. 61%. Abtrennung durch präp. GC (SE 30, Ofentemp. 110°, 0.5 ccm). Sdp.₇₆₀ 123—124°.

NMR (A-60, CCl₄): tert. H d τ 5.10 (1) (*J* ~ 2 Hz), H—C=C—F (*trans*) und H—C=C—F (*cis*) m 5.0—5.5 (2), 2 OCH₂ m 6.2—6.7 (4), 2 CH₃ t 8.80 (6) (*J* = 7).

*3-Chlor-2-äthoxy-5.6-dihydro-2H-pyran (30)*²⁴: Ausb. 62%.

NMR (A-60, CCl₄): =CH dd 4.03 (1) (*J* = 5.5 u. 3 Hz), tert. H s 5.30 (1), 2 OCH₂ m 5.8 bis 6.8 (4), Allyl-CH₂ m 7.3—8.3 (2), CH₃ t 8.76 (3) (*J* = 7).

3-Chlor-2-äthoxy-2.5.6.7-tetrahydro-oxepin (3-Chlor-2-äthoxy-1-oxa-cyclohepten-(3)) (31): Reingewinnung durch Destillation. Ausb. 61%, Sdp.₁₀ 90°.

NMR (A-60, CCl₄): =CH t τ 4.02 (1) (*J* = 6 Hz), tert. H s 5.01 (1), 2 CH₂ m 5.8—6.7 (4), 2 CH₂ m 7.5—8.5 (4), CH₃ t 8.77 (3) (*J* = 7).

C₈H₁₃ClO₂ (176.6) Ber. C 54.42 H 7.37 Cl 20.09 Gef. C 53.37 H 7.34 Cl 19.93

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 199° (Lit.¹⁾; 200°.

B. Reduktionen mit LiAlH₄/AlCl₃

Allgemeine Arbeitsweise: In 40 ccm durch Eiswasser gekühlten Äther trug man 0.1 Mol (13.35 g) AlCl₃ unter Rühren in kleinen Portionen ein (heftige Reaktion) und rührte noch 10 Min. Zu der leicht grauen Lösung wurden nach und nach 0.025 Mol (0.95 g) LiAlH₄ gegeben und 0.5 Stdn. gerührt. Dann wurde eine Lösung von 0.05 Mol Acetal in 10 ccm Äther so zusetzt, daß ein leichter Rückfluß erhalten blieb und danach noch 3 Stdn. gekocht. Nach Erkalten zersetzte man mit Wasser (am Anfang tropfenweise), brachte den Niederschlag mit verd. H₂SO₄ in Lösung, trennte die organische Phase nach Zugabe von 50 ccm Äther ab, wusch mit carbonathaltigem Wasser neutral, trocknete und destillierte. Die Reingewinnung der Reduktionsprodukte erfolgte vorwiegend durch präparative Gaschromatographie, in einigen Fällen durch Destillation.

Äthyl-[2-chlor-allyl]-äther (10): Ausb. 60%, Sdp.₇₆₀ 112° (Mettler FP 1: 111.4°). — IR: 1638/cm.

NMR (HA-100, CCl₄): =CH q τ 4.59 (1) (*J* = 1.4 Hz), =CH q 4.74 (1) (*J* = 1), Allyl-CH₂ t 6.08 (2) (*J* = 1.4), OCH₂ q 6.52 (2) (*J* = 7), CH₃ t 8.81 (3) (*J* = 7).

C₅H₉ClO (120.6) Ber. C 49.80 H 7.52 Cl 29.40 Gef. C 49.70 H 7.78 Cl 29.35

Äthyl-[2-chlor-1-phenyl-allyl]-äther (15): Ausb. 54.7%, Sdp.₁₄ 115°. — IR: 1630/cm.

NMR (HA-100, CCl₄): arom. H m τ 2.74 (5), =CH t 4.46 (1) (*J* = 1 Hz), =CH s 4.64 (1), Allyl-H s 5.30 (1), OCH₂ m 6.3—6.7 (2), CH₃ t 8.78 (*J* = 7).

C₁₁H₁₃ClO (196.7) Ber. C 67.17 H 6.66 Cl 18.02 Gef. C 67.27 H 6.48 Cl 17.72

Äthyl-[2-fluor-allyl]-äther (16): Reingewinnung durch präp. GC (Carbowax-Säule, Ofentemp. 110°, Einspritzmenge 100 μl). Ausb. 45%, Sdp.₇₆₀ 76—77° (Mikrodest.). — IR: 1676/cm.

²⁴ R. Paul und S. Tchelitcheff, Bull. Soc. chim. France **23**, 1370 (1956).

NMR (HA-100, CCl₄): H—C=C—F (*cis*) dd τ 5.39 (1) ($J = 16$ u. 2.5 Hz), H—C=C—F (*trans*) ddt 5.55 (1) ($J = 48, 2.5$ u. 0.6), Allyl-CH₂ dd 6.13 (2) ($J = 10$ u. 0.6), OCH₂ q 6.52 (2) ($J = 7$), CH₃ t 8.82 (3) ($J = 7$). — HA-100, C₆D₆: H—C=C—F(*cis*) dd τ 5.44 (1) ($J = 17$ u. 2.5 Hz), H—C=C—F(*trans*) ddt 5.69 (1) ($J = 48.5, 2.5$ u. 0.6), Allyl-CH₂ dd 6.36 (2) ($J = 11$ u. 0.6), OCH₂ q 6.82 (2) ($J = 7$), CH₃ t 9.00 (3) ($J = 7$).

C₅H₉FO (104.1) Ber. C 57.68 H 8.71 F 18.25 Gef. C 57.12 H 8.95 F 18.13

3-Chlor-5,6-dihydro-2H-pyran (34): Reingewinnung durch Destillation, Ausb. 62%, Sdp.₃₅ 56—56.5°. — IR: 1656/cm.

NMR (A-60, CCl₄): =CH tt τ 4.06 (1) ($J = 2$ Hz), Allyl-CH₂ m 5.96 (2), OCH₂ t 6.27 (2), Allyl-CH₂ 7.75 (2).

C₅H₇ClO (118.6) Ber. C 50.65 H 5.95 Cl 29.90 Gef. C 50.83 H 6.05 Cl 29.50

Äthyl-[2-chlor-5-hydroxy-penten-(2)-yl]-äther (37): Ausb. 16%, Sdp.₁₅ 127—128° (Mikrodestillation). — IR: 3440 (OH), 1645 (C=C), 1100—1000/cm (C—O—C).

NMR (HA-100, CCl₄): =CH t τ 4.17 (1) ($J = 8$ Hz), Allyl-CH₂ s 5.92 (2), HO—CH₂ t 6.44 (2) ($J = 6$), OCH₂ q 6.51 (2) ($J = 7$), OH s 7.11 (1), Allyl-CH₂ dt 7.66 (2) ($J = 8$ u. 6), CH₃ t 8.80 ($J = 7$).

C₇H₁₃ClO₂ (164.6) Ber. C 51.07 H 7.96 Cl 21.53 Gef. C 50.64 H 8.00 Cl 21.42

3-Chlor-2,5,6,7-tetrahydro-oxepin (3-Chlor-1-oxa-cyclohepten-(3)) (33): Ausb. 36%, Sdp.₁₅ 65° (Mettler FP 1: Sdp.₇₆₀ 164.4°). — IR: 1650/cm.

NMR (HA-100, CCl₄): =CH tt τ 4.11 (1) ($J = 6$ u. 1.3 Hz), Allyl-CH₂ q 5.84 (2) ($J = 1.3$), OCH₂ t 6.26 (2) ($J = 6$), Allyl-CH₂ m 7.6—7.9 (2), CH₂ m 7.9—8.3 (2).

C₆H₉ClO (132.6) Ber. C 54.34 H 6.84 Cl 26.74 Gef. C 54.62 H 6.95 Cl 26.28

[2-Chlor-äthyl]-[2-chlor-6-hydroxy-hexen-(2)-yl]-äther (36): Abtrennung durch präp. GC (Säule SE 30, Ofentemp. 210°, Einspritzmenge 0.5 ccm). Ausb. 47%, Sdp._{0.05} 115° (Kugelrohrdest.). — IR: 3360 (OH), 1653 (C=C), 1120—1055/cm (C—O—C).

NMR (HA-100, CCl₄): =CH tt τ 4.16 (1) ($J = 7$ u. 1 Hz), Allyl-CH₂ d 5.94 (2) ($J \sim 1$), 2OCH₂ u. CH₂Cl m 6.2—6.6 (6), OH s 7.09 (1), Allyl-CH₂ q (breite Signale) 7.70 (2) ($J \sim 7$), CH₂ qm (breite Signale) 8.33 ($J \sim 7$).

C₈H₁₄Cl₂O₂ (213.1) Ber. C 45.09 H 6.62 Cl 33.27

Gef. C 44.67 H 6.60 Cl 32.87

3-Fluor-2,5,6,7-tetrahydro-oxepin (3-Fluor-1-oxa-cyclohepten-(3)) (35): Reindarstellung durch präp. GC (Säule SE 30, Ofentemp. 120°). Ausb. 57%, Sdp.₆₀ 59—60° (Mikrodest.). — IR: 1694/cm.

NMR (HA-100, CCl₄): =CH dt (verbreitert) τ 4.67 (1) ($J = 21, 5.5$ u. < 1 Hz), H₂C—CF = dm 5.90 (2) ($J = 5.5$ u. < 1), OCH₂ t 6.29 (2) ($J = 5.6$), Allyl-CH₂ m 7.7—8.0 (2), CH₂ m 8.0—8.3 (2).

C₆H₉FO (116.1) Ber. C 62.05 H 7.81 F 16.36 Gef. C 62.24 H 8.08 F 16.28

[2-Chlor-äthyl]-[2-fluor-6-hydroxy-hexen-(2)-yl]-äther (38): Abtrennung durch präp. GC (SE 30, Ofentemp. 200°). Ausb. 12%, Sdp._{0.05} 110° (Kugelrohrdest.). — IR: 3400 (Berg, OH), 1700 (C=C), 1110—1050/cm (C—O—C).

NMR (A-60, CCl₄): =CH dt τ 5.07 (1) ($J = 36.5$ u. 7.5 Hz), H₂C—CF = d 5.97 (2) ($J = 16$), 3CH₂X (X = O, Cl) m 6.2—6.6 (6), Allyl-CH₂ m 7.5—8.1 (2), CH₂ m 8.1—8.7 (2).

C₈H₁₄ClFO₂ (196.7) Ber. C 48.86 H 7.18 Cl 18.03 F 9.66

Gef. C 48.85 H 7.02 Cl 17.59 F 9.93

[102/69]