

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

113. Jahrg. Nr. 10

S. 3103 – 3404

Umsetzung von 3-Chlor-3-methyl-1-butin mit Chlorwasserstoff: Hinweise gegen eine elektrophile Additionsreaktion

Günter Stammann, Zillur Rehman und Karl Griesbaum*

Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie, Universität Karlsruhe (T. H.),
Kaiserstr. 12, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 14. Januar 1980

Umsetzungen von 3-Chlor-3-methyl-1-butin (**1**) mit einem Überschuß an wasserfreiem Chlorwasserstoff in der flüssigen Phase lieferten ca. 16 Reaktionsprodukte. Hauptprodukt war 1,1,3-Trichlor-3-methylbutan (**6**). Ebenfalls in beträchtlichen Mengen gebildet wurden (*E*)-1,3-Dichlor-3-methyl-1-buten (**5**), sowie (*Z*)- und (*E*)-1,3-Dichlor-2-methyl-2-buten (**11a, b**). Die erwarteten Produkte einer elektrophilen Addition an die Dreifachbindung wurden dagegen nur in sehr geringen Anteilen gefunden. Die Bildung der erhaltenen Produkte wurde über eine Heterolyse der C–Cl-Bindung im Substrat **1** und Folgereaktionen des dabei erhaltenen mesomeren Kations **A** formuliert.

Reactions of 3-Chloro-3-methyl-1-butyne with Hydrogen Chloride:

Evidence Against an Electrophilic Addition Reaction

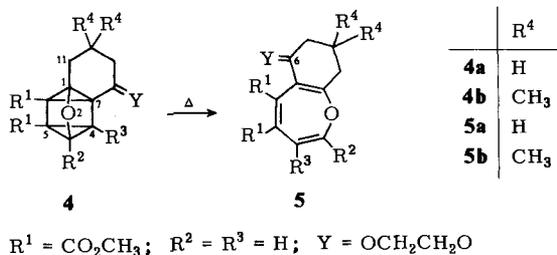
Reactions of 3-chloro-3-methyl-1-butyne (**1**) with an excess of anhydrous hydrogen chloride in the liquid phase afforded approx. 16 products. Major product was 1,1,3-trichloro-3-methylbutane (**6**). In addition, (*E*)-1,3-dichloro-3-methyl-1-butene (**5**) and (*Z*)- and (*E*)-1,3-dichloro-2-methyl-2-butene (**11a, b**) were formed in considerable amounts. The expected products of an electrophilic addition to the triple bond, however, were only found in very minute amounts. The formation of the products obtained was rationalized by heterolysis of the C–Cl bond in the substrate **1** and subsequent reactions of the ensuing intermediate mesomeric cation **A**.

Umsetzungen substituierter Acetylene mit wasserfreiem Chlorwasserstoff in der flüssigen Phase ergaben neben den einfachen Addukten jeweils auch noch Cycloaddukte. Je nach der Natur der eingesetzten Acetylene waren dies Vierring-¹⁻³, Fünfring-⁴) oder Sechsring-Verbindungen⁴). Diese Cycloadditionen verlaufen offenbar über Vinylkationen, welche bei der Protonierung der jeweiligen Acetylensubstrate gebildet wer-

Chem. Ber. **113**, 3103 – 3111 (1980)

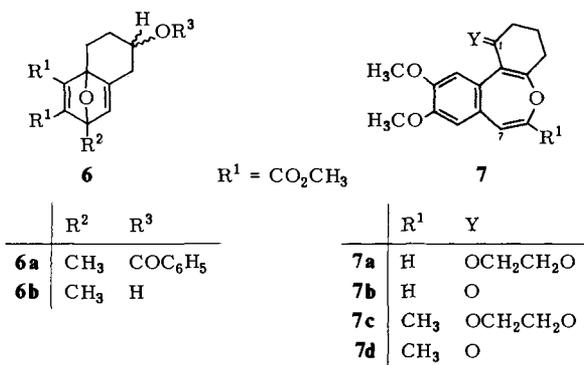
© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009 – 2940/80/1010 – 3103 \$ 02.50/0



Zur Gewinnung von **3** belichtete man zunächst die Oxanorbornadiene **1** unter den früher angegebenen¹⁾ Bedingungen. Hierbei konnten durch direkte Kristallisation die reinen Oxaquadricyclane **4a** (70%) und **4b** (67%) gewonnen werden, deren nachfolgende Isomerisierung in siedendem Toluol⁵⁾ die Oxepine **5a** (80%) und **5b** (73%) lieferte.

Für das Gelingen der Folge $1 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ ist offenbar eine in hoher Ausbeute verlaufende, photochemische (2+2)-Cycloaddition zum Oxaquadricyclan wichtig. Analoge Belichtungsversuche mit **6a** und **6b**, die für eine regioselektive 1,2-Carbonylgruppen-Transposition im Sechsring eingesetzt werden sollten, führten zwar zu einem Folgeprodukt, bei dem es sich um das (2+2)-Cycloaddukt handeln könnte. Da keine Reinigung gelang und die Thermolyse nicht zu einem Oxepin führte, wurden die Versuche mit **6** abgebrochen.



Die Thermolyseprodukte **5a** und **5b** liegen aufgrund ihrer ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren weitgehend als Oxepine vor. So zeigt **5a** für die Kohlenstoffe im Oxepinring sehr ähnliche chemische Verschiebungen wie die Stammverbindung, deren Werte Günther und Mitarbb.¹¹⁾ aus den Tieftemperaturspektren des Oxepin-Benzoloxid-Systems ermittelt haben. Sowohl die Lösungsmittelabhängigkeit der UV-Spektren¹²⁾ als auch die nachfolgende Desoxygenierung sprechen jedoch dafür, daß jeweils ein kleiner Arenoxid-Anteil vorliegt.

Überraschenderweise verschiebt sich das Valenztautomeriegleichgewicht beim analogen System mit α, β -anelliertem Siebenring weitgehend zugunsten des Arenoxids¹¹⁾. Die möglichen Ursachen hierfür werden an anderer Stelle diskutiert¹³⁾.

Mehrtägiges Rühren der Chloroform-Lösungen von **5a** und **5b** in Gegenwart von 20 mol-% [Rh(CO)₂Cl]₂⁶⁾ lieferte in 61- bzw. 78proz. Ausbeute die Spirotetraline **3a**

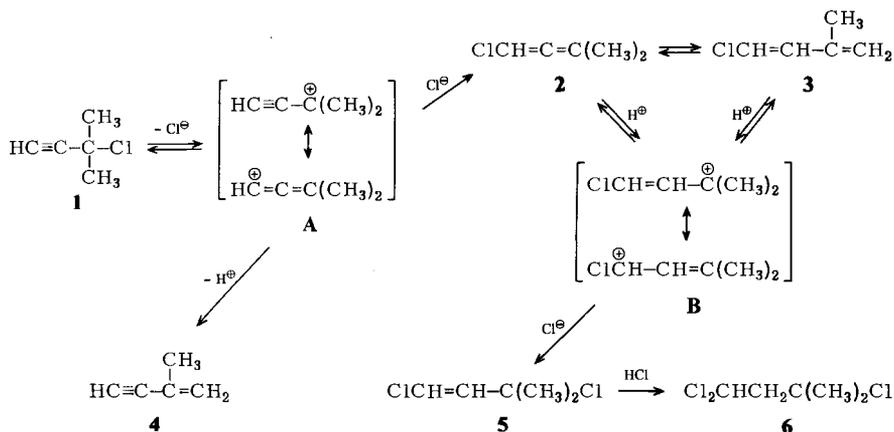
Unsere Umsetzungen von **1** wurden deshalb, um die Reaktion zu beschleunigen, mit überschüssigem Chlorwasserstoff durchgeführt. Reaktionen bei 26 °C im molaren Verhältnis $\text{HCl}:\mathbf{1} = 33:1$ (Versuche 1–3, Tab. 1) gaben nach 2 Tagen ca. 10%, nach 7 Tagen ca. 36% und nach 13 Tagen ca. 62% Umsatz. Im Verhältnis von 5:1 (Versuch 4, Tab. 1) betrug der Umsatz dagegen erst in 4 Monaten ca. 70%.

Die erhaltenen Reaktionsgemische waren wesentlich komplexer zusammengesetzt als man aufgrund einer einfachen Additionsreaktion erwartet hätte (vgl. Tab. 1). Insgesamt wurden 16 Produkte, nämlich die Verbindungen **2–6** (Schema 1), **7, 9, 10, 11a, b, 12a, b, 14, 15a, b** und **16** (Schema 2) nachgewiesen. Darunter waren das erwartete Markownikoff-Monoaddukt **9** sowie dessen Isomeres **10** jeweils nur zu geringen Anteilen und das Markownikoff-Diaddukt 2,2,3-Trichlor-3-methylbutan gar nicht vertreten. Hauptprodukte waren die Komponenten **5** und/oder **6**, sowie **11a** und **b**.

Die Komponenten **4** und **5** wurden im Rohgemisch gaschromatographisch durch Koinjektion mit authentischen Proben, **5** außerdem durch Vergleich der GC/MS-Daten mit denen von authentischem Material nachgewiesen. Die Komponenten **2, 3, 6, 7, 9–12, 14–16** wurden präparativ gaschromatographisch isoliert und durch Vergleich von $^1\text{H-NMR}$ - sowie von MS-Daten mit denen von authentischen Proben bzw. mit Literaturdaten identifiziert.

Die Vielfalt der Produkte sowie die geringen Anteile der zunächst erwarteten Markownikoff-Addukte ließen vermuten, daß hier keine einfache elektrophile Additionsreaktion an die Dreifachbindung stattgefunden hat. Die Hauptprodukte **5** und/oder **6** könnten a priori als das Ergebnis einer Anti-Markownikoff-Addition angesehen werden. Dies ist jedoch – falls überhaupt – sicherlich nicht die einzige und wahrscheinlich nicht die hauptsächliche Bildungsweise von **5** und **6**. Die Umsetzung von an den Methylgruppen völlig deuteriertem **1** mit Chlorwasserstoff im relativen Molverhältnis von 1:16 ergab nämlich ein Diaddukt **6**, in welchem 82% des Deuteriums der Methylgruppen gegen Wasserstoff ausgetauscht war. Dieser Befund ist mit einer einfachen Addition an die Dreifachbindung nicht zu erklären. Er kann jedoch, zusammen mit der ganzen Palette der 16 Produkte, zwanglos erklärt werden, wenn man

Schema 1

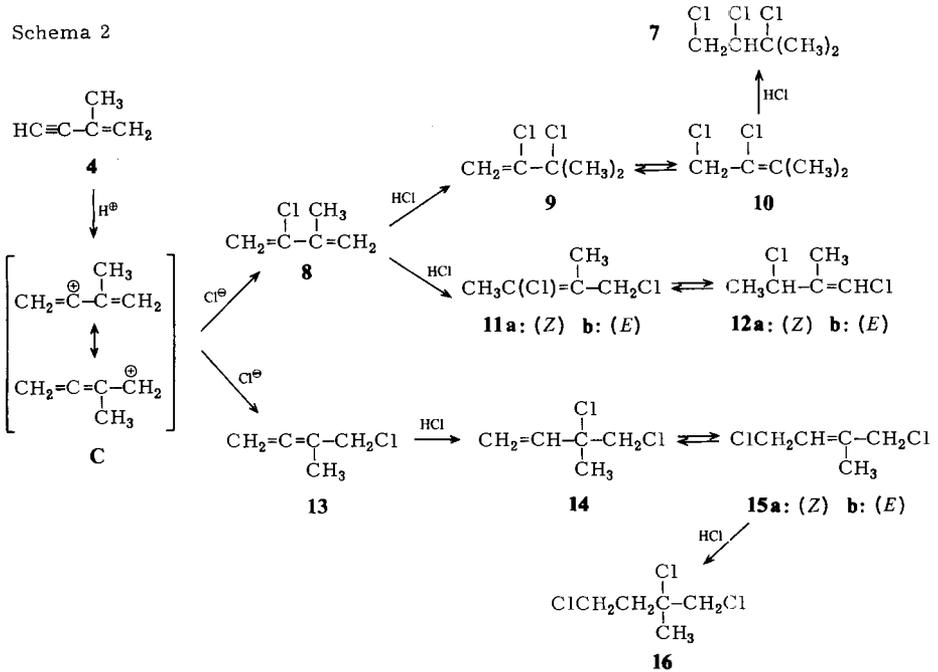


im ersten Reaktionsschritt (Schema 1) eine Heterolyse der C–Cl-Bindung in **1** und anschließende Weiterreaktion des mesomeren Kations **A** zu den Chlordienen **2** und **3** bzw. zu dem Enin **4** annimmt.

Die Primärprodukte **2**–**4** reagieren offenbar mit Chlorwasserstoff rasch weiter, denn selbst bei niedrigen Umsätzen von **1** konnten **2** und **3** nur in Spuren und **4** zu maximal 9% im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Für die Weiterreaktion von **2** und **3** schlagen wir die in Schema 1 dargestellte Reaktionsfolge vor. Sie liefert über die gemeinsame Zwischenstufe **B** die Addukte **5** und **6**.

Diese Bildungsweise von **6** steht in Einklang mit dem beobachteten H-D-Austausch bei der Umsetzung von $[D_6]$ -**1** mit Chlorwasserstoff. Über das Gleichgewicht $\mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{B} \rightleftharpoons \mathbf{3}$ können im Beisein von überschüssigem Chlorwasserstoff die D-Atome der CD_3 -Gruppen sukzessive gegen H-Atome ausgetauscht werden. Die Möglichkeit der Reaktionsfolge $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{5} \rightarrow \mathbf{6}$ wurde auch experimentell bestätigt. Authentisches **2** und Chlorwasserstoff im relativen molaren Verhältnis von 1:16 ergab bei vollständigem Umsatz von **2** das Diaddukt **6** mit 97% und das Monoaddukt **5** mit ca. 1% Selektivität neben geringen Mengen an nicht identifizierten Produkten (Versuch 5, Tab. 1).

Schema 2

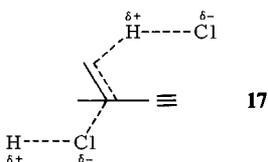


Die Weiterreaktion des dritten Primärproduktes, des Enins **4**, erfolgt bevorzugt durch Protonierung an der Dreifachbindung. Über das mesomere Kation **C** entstehen dabei zunächst **8** und **13** und durch weitere Chlorwasserstoffaddition an diese reaktiven Diene die Produkte **7**, **9**–**12** bzw. **14**–**16** (Schema 2).

Die Reaktionsfolgen in Schema 2 wurden durch unabhängige Versuche bestätigt. Bereits früher war über die Bildung von **8** und **13** bei der Umsetzung von **4** mit Salzsäure

berichtet worden⁸⁻¹⁰. Die von uns untersuchte 1:1-Umsetzung von **4** mit wasserfreiem Chlorwasserstoff in der Ampulle lieferte die Addukte **8-10**, **13**, **11a**, **b** (Versuch 6, Tab. 1). Bei Umsetzungen von **4** mit Chlorwasserstoff im relativen molaren Verhältnis von 1:34 (Versuche 7 und 8, Tab. 1) konnten dagegen die primär entstehenden Diene **8** und **13** nicht mehr, sondern nur noch deren Folgeprodukte **9**, **10** und **12-16** festgestellt werden. Dies erklärt, warum bei der Umsetzung von **1** mit überschüssigem Chlorwasserstoff (Versuche 1-5, Tab. 1) die Zwischenprodukte **8** und **13** nie gefunden wurden.

Bei der 1:1-Umsetzung von **4** mit Chlorwasserstoff wurden auch 11% **1** gefunden, welches offenbar durch HCl-Addition an die Doppelbindung in **4** entstanden ist. Die Tatsache, daß dabei die Addukte **2**, **3**, **5** und **6** nicht gefunden wurden, läßt es fraglich erscheinen, ob diese Addition über das mesomere Kation **A** abläuft. Eine andere Alternative wäre eine Ad_E-3-Reaktion mit einem wenig ionischen Übergangszustand der Form **17**.



Bei der Umsetzung von **4** mit überschüssigem Chlorwasserstoff konnten in 2 Tagen (Versuch 7, Tab. 1) noch 7%, in 14 Tagen (Versuch 8, Tab. 1) dagegen nur noch Spuren von **1** festgestellt werden. Unter den letzteren Bedingungen hatte gebildetes **1** offenbar schon mit Chlorwasserstoff weiterreagiert, was durch die Anwesenheit von ca. 5% der Verbindung **6** im Reaktionsgemisch bestätigt wurde.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Gewährung von Personal- und Sachmitteln. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF AG* danken wir für wertvolle Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Bruker-Gerät WP-60. – IR-Spektren: Gerät Beckman Acculab 1. – Massenspektren sowie GC/MS-Analysen: Varian-Gerät MAT-111 (Glassäule 0.3 × 500 cm, 2.5% Nitrilsiliconöl XE-60 auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 2 °C/min). – GC-Analysen: Varian-Aerograph 1445-1 (Glaskapillarsäule 0.025 × 50000 cm, 120 mg Carbowax 20 M; 60–160 °C bei 4 °C/min). Alle Retentionszeiten wurden unter diesen Bedingungen erhalten. – Präparative Gaschromatographie (PGC): Perkin-Elmer Gerät F-21. – Die Umsetzungen mit Chlorwasserstoff wurden in dickwandigen zylindrischen Glasampullen bei Umgebungstemperatur bzw. in einem auf 26 °C thermostatisierten Wasserbad durchgeführt. Chlorwasserstoff sowie **4** wurden gasförmig über ein Vakuumssystem, die übrigen Ausgangsstoffe in flüssiger Form direkt in die Ampullen eingeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Ampullen mit flüssiger Luft gekühlt, geöffnet, an einen Trockenturm angeschlossen und durch langsames Erwärmenlassen auf ca. 0 °C nicht umgesetzter Chlorwasserstoff weitgehend entfernt.

Umsetzungen von Chlorwasserstoff mit 3-Chlor-3-methyl-1-butin (**1**)

a) *Isolierung von Reaktionsprodukten*: Ein Gemisch von 4.1 g (40 mmol) **1**¹¹) und 7.3 g (200 mmol) Chlorwasserstoff ließ man in einer 350-ml-Glasampulle bei Raumtemp. 8 Monate reagieren. Nach Entfernen von nicht umgesetztem Chlorwasserstoff verblieben 6.0 g einer braunen

Flüssigkeit. – Die vereinigten Rohprodukte aus 6 Ansätzen (35.5 g) wurden über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert: Fraktion 1, Sdp. 53–57 °C/12 Torr, 19.5 g; Fraktion 2, Sdp. 57–60 °C/12 Torr, 7.2 g; Fraktion 3, Sdp. 60–70 °C/12 Torr, 3.0 g; Kondensat in der Kühlfalle bei –78 °C 3.1 g. Mittels PGC wurden aus dem Kondensat die Komponenten **9**, **10** und **12b** sowie Gemische der Komponenten **2** und **3**, **11a** und **b** sowie **12a** und **14** isoliert (Säule 0.8 × 500 cm, 12% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 0.5 °C/min). In analoger Weise wurden aus der Fraktion 3 die Komponenten **6**, **15a** und **16** sowie ein Gemisch von **7** und **15b** isoliert (Säule wie vorstehend; 115–160 °C bei 0.5 °C/min). – Die isolierten Produkte waren jeweils farblose Flüssigkeiten. Sie wurden durch Vergleich ihrer ¹H-NMR- und Massenspektren mit denen von authentischen Substanzen identifiziert. Unter den vorstehend genannten Bedingungen der GC/MS-Analysen wurden die isolierten Zweikomponentengemische **2 + 3**, **11a + 11b**, **12a + 14** und **7 + 15b** aufgetrennt. – Die Komponenten **4**¹²⁾ und **5** wurden durch Koinjektion mit authentischen Substanzen auf der Glaskapillarsäule, Komponente **5** außerdem noch durch GC/MS-Analyse identifiziert.

*1-Chlor-3-methyl-1,2-butadien (2)*¹⁰⁾: ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.63 (d, *J* = 2 Hz; 6H), 5.77 (m, *J* = 2 Hz; 1H). – MS: *m/e* = 104, 102 M⁺; 89, 87 (M – CH₃)⁺; 67 (M – Cl)⁺. – Ret.-Zeit 6.79 min.

*(E)-1-Chlor-3-methyl-1,3-butadien (3)*⁸⁾: ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.75 (t, *J* = 1.2 Hz; 3H), 4.87 (m, *J* = 1.2 Hz; 2H), 6.23 (Zentrum eines AB-Quartetts mit δ_A = 6.43, δ_B = 6.03, *J*_{AB} = 13.5 Hz; 2H). – MS: *m/e*: 104, 102 M⁺; 89, 87 (M – CH₃)⁺; 67 (M – Cl)⁺. – Ret.-Zeit 6.67 min.

(E)-1,3-Dichlor-3-methyl-1-buten (5)^{8,10)}: ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.55 (s; 6H), 6.10 (verbreitertes s; 2H). – MS: *m/e* = 142, 140, 138 M⁺; 127, 125, 123 (M – CH₃)⁺; 105, 103 (M – Cl)⁺; 104, 102 (M – HCl)⁺. – Ret.-Zeit 10.77 min.

1,1,3-Trichlor-3-methylbutan (6): ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.55 (s; 6H), 2.65 (d, *J* = 5.8 Hz; 2H), 5.97 (t, *J* = 5.8 Hz; 1H). – MS: *m/e* = 163, 161, 159 (M – CH₃)⁺; 143, 141, 139 (M – Cl)⁺; 142, 140, 138 (M – HCl)⁺; 79, 77 (M – C₂H₃Cl₂)⁺. – Ret.-Zeit 13.71 min.

C₃H₉Cl₃ (175.5) Ber. C 34.22 H 5.17 Cl 60.61 Gef. C 34.27 H 5.26 Cl 60.44

Unabhängige Synthese vgl. bei Verbindung **16**.

2,3-Dichlor-3-methyl-1-buten (9)^{13,14)}: ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.63 (s; 6H), 5.27 (Zentrum eines AB-Quartetts mit δ_A = 5.41, δ_B = 5.14, *J*_{AB} = 2 Hz; 2H). – MS: *m/e* = 142, 140, 138 M⁺; 127, 125, 123 (M – CH₃)⁺; 105, 103 (M – Cl)⁺; 104, 102 (M – HCl)⁺; 67 (M – HCl₂)⁺. – Ret.-Zeit 7.82 min.

1,2-Dichlor-3-methyl-2-buten (10)^{13,14)}: ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.70 (s; 3H), 1.77 (s; 3H), 4.13 (s; 2H). – MS: *m/e* = 142, 140, 138 M⁺; 127, 125, 123 (M – CH₃)⁺; 105, 103 (M – Cl)⁺; 41 (C₃H₅)⁺. – Ret.-Zeit 13.89 min.

*1,2,3-Trichlor-3-methylbutan (7)*¹⁴⁾: ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.47 (s; 3H), 1.62 (s; 3H), 4.28–3.25 (m; 3H). – Ms: *m/e* = 163, 161, 159 (M – CH₃)⁺; 105, 103 (M – HCl)⁺; 79, 77 (M – C₂H₃Cl₂)⁺; 41 (C₃H₅)⁺. – Ret.-Zeit 19.40 min.

*(Z)-1,3-Dichlor-2-methyl-2-buten (11a)*¹³⁾: ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.70 (q, *J* = 1 Hz; 3H), 1.95–2.05 (m; 3H), 4.10 (q, *J* = 0.8 Hz; 2H). – MS: *m/e* = 142, 140, 138 M⁺; 127, 125, 123 (M – CH₃)⁺; 105, 103 (M – Cl)⁺; 104, 102 (M – HCl)⁺; 91, 89 (M – CH₂Cl)⁺; 67 (M – HCl₂)⁺. – Ret.-Zeit 12.04 min.

*(E)-1,3-Dichlor-2-methyl-2-buten (11b)*¹³⁾: ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.85 (q, *J* = 1.5 Hz; 3H), 1.95–2.05 (m; 3H), 3.85 (q, *J* = 0.4 Hz; 2H). – MS: *m/e* = 142, 140, 138 M⁺;

127, 125, 123 (M - CH₃)⁺; 105, 103 (M - Cl)⁺; 104, 102 (M - HCl)⁺; 91, 89 (M - CH₂Cl)⁺; 67 (M - HCl₂)⁺. - Ret.-Zeit 11.95 min.

(*Z*)-1,3-Dichlor-2-methyl-1-buten (**12a**): ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.47 (d, *J* = 6.5 Hz; 3H), 1.77 (d, *J* = 1.5 Hz; 3H), 5.25 (q, *J* = 6.5 Hz; 1H), 5.70 (q, *J* = 1.5 Hz; 1H). - MS: *m/e* = 142, 140, 138 M⁺; 127, 125, 123 (M - CH₃)⁺; 105, 103 (M - Cl)⁺; 104, 102 (M - HCl)⁺; 67 (M - HCl₂)⁺. - Ret.-Zeit 9.52 min.

(*E*)-1,3-Dichlor-2-methyl-1-buten (**12b**): ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.52 (d, *J* = 6.5 Hz; 3H), 1.83 (d, *J* = 1 Hz; 3H), 4.42 (q, *J* = 6.5 Hz; 1H), 6.07 (s; 1H). - MS: *m/e* = 142, 140, 138 M⁺; 127, 125, 123 (M - CH₃)⁺; 105, 103 (M - Cl)⁺; 104, 102 (M - HCl)⁺; 67 (M - HCl₂)⁺. - Ret.-Zeit 11.27 min.

Unabhängige Synthese: Zu einem Gemisch von 42.5 g (0.20 mol) Phosphorpentachlorid in 100 ml absol. Ether wurden innerhalb von 1½ h unter Rühren 16.1 g (0.19 mol) 2-Methyl-2-butenal so getropft, daß das Gemisch schwach siedete. Danach wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt, das wieder erkaltete Gemisch auf Eis gegossen und die wäßr. Phase mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden der Reihe nach mit einer wäßr. Lösung von Natriumhydrogencarbonat und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Ether unter Normaldruck über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen entfernt. Der Rückstand wurde mit derselben Kolonne destilliert. Die Fraktion vom Sdp. 68–71 °C/55 Torr bestand aus **12b**. Ausb. 15.4 g (52%).

C₅H₈Cl₂ (139.0) Ber. C 43.19 H 5.80 Cl 51.01 Gef. C 43.23 H 5.78 Cl 50.83

3,4-Dichlor-3-methyl-1-buten (**14**)¹⁵): ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.68 (s; 3H), 3.62 (s; 2H), 5.07–6.20 (m; 3H). - MS: *m/e* = 142, 140, 138 M⁺; 127, 125, 123 (M - CH₃)⁺; 105, 103 (M - Cl)⁺; 91, 89 (M - CH₂Cl)⁺; 67 (M - HCl₂)⁺. - Ret.-Zeit 9.60 min.

(*Z*)-1,4-Dichlor-2-methyl-2-buten (**15a**)¹⁵): ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.67 (d, *J* = 1.5 Hz; 3H), 3.78 (s; 2H), 3.83 (d, *J* = 8.0 Hz; 2H), 5.54 (verbreitertes t, *J* = 8.0 Hz; 1H). - MS: *m/e* = 142, 140, 138 M⁺; 105, 103 (M - Cl)⁺; 104, 102 (M - HCl)⁺; 91, 89 (M - CH₂Cl)⁺; 67 (M - HCl₂)⁺. - Ret.-Zeit 21.86 min.

(*E*)-1,4-Dichlor-2-methyl-2-buten (**15b**)¹⁵): ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.78 (m, *J* = 1.5 Hz; 3H), 3.83 (s und überlappend damit d; zusammen 4H), 5.47 (verbreitertes t, *J* = 7 Hz; 1H). - MS: *m/e* = 142, 140, 138 M⁺; 105, 103, (M - Cl)⁺; 104, 102 (M - HCl)⁺; 91, 89 (M - CH₂Cl)⁺, 67 (M - HCl₂)⁺. - Ret.-Zeit 19.49 min.

1,2,4-Trichlor-2-methylbutan (**16**): ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.47 (s; 3H), 2.03–2.30 (m; 2H), 3.47 (s) und 3.37–3.67 (überlappendes m; zusammen 4H). - MS: *m/e* = 143, 141, 139 (M - Cl)⁺; 129, 127, 125 (M - CH₂Cl)⁺; 105, 103 (M - HCl₂); 91, 89 (M - HCl, - CH₂Cl)⁺. - Ret.-Zeit 24.64 min.

C₅H₉Cl₃ (175.5) Ber. C 34.22 H 5.17 Cl 60.61 Gef. C 34.16 H 5.18 Cl 60.82

Unabhängige Synthese von **6**, **7** und **16**: In eine Lösung von 200 mg Azoisobutyronitril in 85.9 g (0.61 mol) 1,3-Dichlor-3-methylbutan wurde bei 100 °C 8 h Chlor eingeleitet. Das erkaltete Gemisch wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Aus der Fraktion mit dem Sdp. 60–73 °C/15 Torr (32.0 g) wurden **6** und **7** mittels PGC isoliert (Säule 0.8 × 500 cm, 12% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 160 °C); aus der Fraktion mit dem Sdp. 73–80 °C/15 Torr (6.3 g) wurde **16** durch PGC erhalten (Säule 0.8 × 500 cm, 5% Squalan auf Chromosorb G, 80–120 °C bei 1 °C/min).

b) *HCl* und **1** im Molverhältnis 33:1 (Versuche 1–3, Tab. 1): Ein Gemisch von 50 mg (0.49 mmol) **1** und 590 mg (16.3 mmol) Chlorwasserstoff wurde in einer 30-ml-Glasampulle bei 26 °C umgesetzt. Es wurden 10 Versuche angesetzt, von denen zwei nach 2 Tagen, fünf nach 7 Tagen

und drei nach 13 Tagen beendet wurden. Nach Entfernen des unverbrauchten Chlorwasserstoffs verblieb jeweils eine braune Flüssigkeit. GC-Analyse zeigte die Anwesenheit der in Tab. 1 angeführten Komponenten.

c) *HCl* und **1** im Molverhältnis 5:1 (Versuch 4 in Tab. 1): Ein Gemisch von 0.62 g (6.0 mmol) **1** und 1.1 g (30 mmol) Chlorwasserstoff wurde in einer 50-ml-Glasampulle 4 Monate bei Raumtemp. umgesetzt. Nach Entfernen des unverbrauchten Chlorwasserstoffs verblieben 0.90 g einer braunen Flüssigkeit. GC-Analyse zeigte die Anwesenheit der in Tab. 1 aufgeführten Komponenten.

Umsetzung von Chlorwasserstoff mit 1-Chlor-3-methyl-1,2-butadien (2) (Versuch 5, Tab. 1): Ein Gemisch von 25 mg (0.25 mmol) **2**¹⁰ und 117 mg (3.25 mmol) Chlorwasserstoff ließ man in einer 6-ml-Ampulle 4 Monate reagieren. Nach Entfernen von unverbrauchtem Chlorwasserstoff verblieben 40 mg einer braunen Flüssigkeit. GC-Analyse ergab, daß diese zu 97% aus **6** bestand.

*Darstellung von 3-Chlor-3-[D₃]methyl-[4,4,4-D₃]-1-butin ([D₆]-1)*¹⁶: Zu 500 ml verflüssigtem Ammoniak wurden unter Rühren und Rückfluß 50 mg Eisen(II)-chlorid, 0.3 g Triphenylmethan und portionsweise insgesamt 3.0 g (0.43 mol) Lithium zugefügt. Dann wurde solange Acetylen eingeleitet, bis eine rosa Farbe auftrat. Es wurde 1/2 h weiter gerührt, anschließend wurden innerhalb von 1 h 25 g (0.39 mol) Hexadeuterioaceton zugetropft. Nach Abdampfen von Ammoniak wurde der Rückstand mit 250 ml Wasser versetzt, die wäbr. Phase viermal mit je 250 ml Ether extrahiert, und die vereinigten Etherextrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen von Ether im Rotationsverdampfer bei Raumtemp./20 Torr verblieben 24 g rohes Hexadeuterio-3-hydroxy-3-methyl-1-butin. Von diesem Rohprodukt wurden 11.25 g (125 mmol) unter Rühren bei -5 °C in ein Gemisch von 6.95 g (68 mmol) Calciumchlorid, 4.95 g (50 mmol) Kupfer(I)-chlorid und 50 mg Kupferpulver in 54 ml einer 36proz. Lösung von Deuteriumchlorid in deuteriertem Wasser getropft. Es wurde noch 1 h bei -5 °C gerührt, mit 50 ml Ether extrahiert, der Etherextrakt mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers über eine 10-cm-Füllkörperkolonne verblieben 8.0 g rohes [D₆]-1. Aus 1.8 g dieses Rohproduktes wurden mittels PGC (Säule 0.8 × 500 cm, 12% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 0.5 °C/min) 0.5 g reines [D₆]-1 isoliert. Dessen ¹H-NMR-Spektrum zeigte nur das Signal des acetylenischen Protons bei δ = 2.37.

Umsetzung von Chlorwasserstoff mit [D₆]-1: Ein Gemisch von 53 mg (0.49 mmol) [D₆]-1 und 590 mg (16.2 mmol) Chlorwasserstoff ließ man in einer 30-ml-Ampulle bei 26 °C 13 Tage reagieren. Aus den vereinigten Rohprodukten von vier Ansätzen (ca. 250 mg) wurde mittels PGC (Säule 0.8 × 500 cm, 12% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 0.5 °C/min) das Diaddukt der Konstitution **6** isoliert. Ret.-Zeit 13.75 min. – ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.53 (s; 4.9H), 2.63 (d, J = 5.8 Hz; 2H), 5.98 (t; 1H). Daraus errechnet sich ein H-Gehalt für die ursprünglichen CD₃-Gruppen von 82%.

Umsetzungen von Chlorwasserstoff mit 2-Methyl-1-buten-3-in (4)

a) *Isolierung von Reaktionsprodukten*: Ein Gemisch von 20.5 g (0.31 mol) **4** und 11.2 g (0.31 mol) Chlorwasserstoff ließ man in einer 100-ml-Glasampulle bei Raumtemp. einen Monat reagieren. Nach Entfernen von nicht umgesetztem Chlorwasserstoff verblieben 31.1 g einer braunen Flüssigkeit. – Das Rohgemisch (30.9 g) wurde ohne Verwendung einer Kolonne in eine auf -78 °C gekühlte Vorlage destilliert. Fraktion 1, Sdp. 23 °C/15 Torr, 7.6 g; Fraktion 2, Sdp. 23–28 °C/0.5 Torr, 7.1 g; Fraktion 3, Sdp. 28–52 °C/0.1 Torr, 5.5 g; zähflüssiger Rückstand, 10.1 g. Mittels PGC (Säule 0.8 × 500 cm, 5% Nitrilsiliconöl XE 60 auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 1.5 °C/min) wurden die folgenden Verbindungen isoliert: **1** aus Fraktion 1; **8**, **13** und **9** aus Fraktion 2; **10**, **11a** und **b** aus Fraktion 3. Die Retentionszeiten, ¹H-NMR- und Massen-

spektren der isolierten Verbindungen stimmten überein mit denen der vorstehend beschriebenen entsprechenden Komponenten aus der Reaktion von **1** mit Chlorwasserstoff.

*2-Chlor-3-methyl-1,3-butadien (8)*⁸⁾: ¹H-NMR (CCl₄, TMS): $\delta = 1.97$ (m, $J = 0.6$ und 1.1 Hz; 3H), 5.13 (m, $J = 0.6$ und 1.1 Hz; 1H) und 5.55 (m, $J = 0.6$ und 0.9 Hz; 1H), 5.39 (m, 0.6 und 0.9 Hz; 2H). – IR (CCl₄): 3110, 2960, 1583, 1455, 1436, 1372, 1287, 1293, 1108, 878, 860 cm⁻¹.

*4-Chlor-3-methyl-1,2-butadien (13)*⁸⁾: ¹H-NMR (CCl₄, TMS): $\delta = 1.81$ (t, $J = 3.1$ Hz; 3H), 4.02 (t, $J = 1.8$ Hz; 2H), 4.75 (m, $J = 3.1$ und 1.8 Hz; 2H). – IR (CCl₄): 2990, 2950, 2922, 2860, 1952, 1432, 1370, 1248, 985, 850, 705 cm⁻¹.

b) *HCl* und **4** im Molverhältnis 1:1 (Versuch 6, Tab. 1): Ein Gemisch von 0.66 g (10 mmol) **4** und 0.36 g (10 mmol) Chlorwasserstoff ließ man bei Raumtemp. 3 Tage reagieren. Nach Entfernen von unverbrauchtem Chlorwasserstoff verblieben 0.9 g einer braunen Flüssigkeit. GC-Analyse zeigte die Anwesenheit der in Tab. 1 aufgeführten Komponenten.

c) *HCl* und **4** im Molverhältnis 34:1 (Versuche 7 und 8, Tab. 1): Gemische von je 0.43 g (6.5 mmol) **4** und 6.13 g (221 mmol) Chlorwasserstoff ließ man bei 26°C 2 Tage bzw. 14 Tage reagieren. Nach Entfernen von unverbrauchtem Chlorwasserstoff verblieben jeweils 1.3 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit. GC-Analyse zeigte die Anwesenheit der in Tab. 1 angeführten Komponenten.

Literatur

- 1) K. Griesbaum, Z. Rehman und U.-I. Záhorszky, *Angew. Chem.* **82**, 841 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 812 (1970).
- 2) K. Griesbaum und M. El Abed, *Chem. Ber.* **106**, 2001 (1973).
- 3) K. Griesbaum, A. Singh und M. El Abed, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1159.
- 4) H. Schneider und K. Griesbaum, *J. Org. Chem.* **44**, 3316 (1979).
- 5) G. Stammann und K. Griesbaum, *Chem. Ber.* **113**, 598 (1980).
- 6) G. A. Olah und R. J. Spear, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1845 (1975).
- 7) W. Kirmse und M. Kapps, *Chem. Ber.* **99**, 2869 (1966).
- 8) E. D. Bergman und D. Herman, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4013 (1951).
- 9) W. H. Carothers und D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 4071 (1932).
- 10) G. F. Hennion, J. J. Shehan und A. D. Maloney, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2542 (1950).
- 11) G. F. Hennion und A. P. Boiselle, *J. Org. Chem.* **26**, 725 (1961).
- 12) Probe wurde käuflich erworben.
- 13) G. M. Mkryan, E. E. Kaplanyan, N. Ts. Tatevosyan und F. Kh. Sngryan, *J. Org. Chem. USSR (engl.)* **9**, 1153 (1973).
- 14) A. J. Ultee, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **68**, 130 (1949).
- 15) M.-C. Lasne und A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1142 (1974).
- 16) V. J. Shiner jr. und H. S. Humphrey jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 622 (1967).

[20/80]