

Kreuzungsprodukte aus gemeinsamen Umsetzungen von Alkenen und Alkinen mit Halogenwasserstoffen

Karl Griesbaum* und Helmut Mach

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

Eingegangen am 22. März 1982

Gemeinsame Umsetzungen von Alkenen, Alkinen und Brom- bzw. Chlorwasserstoff wurden untersucht. Ethylen ergab als einziges Olefin in sehr geringer Ausbeute ein gekreuztes [2 + 2]-Cycloaddukt, nämlich 1-Brom-1-methylcyclobutan (3) bei der Reaktion mit Propin und HBr. Umsetzungen von Propen mit Propin/HBr, mit 1-Butin/HCl und mit 2-Butin/HCl sowie Umsetzungen von 1-Buten mit Propin/HBr lieferten dagegen nur solche cyclische und/oder acyclische Kreuzungsprodukte, welche sich von einer Alkylierung des Alkins durch das Alken ableiten. Als cyclische Kreuzungsprodukte wurden Dihalogentrialkylcyclobutane erhalten, deren C-Gerüst aus zwei Molekülen des eingesetzten Acetylens und einem Molekül des Olefins bestand.

Crossover Products from Joint Reactions of Alkenes, Alkynes, and Hydrogen Halides

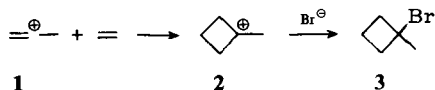
Joint reactions of alkenes, alkynes, and hydrogen bromide or hydrogen chloride were examined. Ethylene was the only olefin which afforded a crossed [2 + 2]cycloadduct, viz. 1-bromo-1-methylcyclobutane (3), in its reaction with propyne and HBr. Reactions of propene with propyne/HBr, with 1-butyne/HCl, and with 2-butyne/HCl as well as reactions of 1-butene with propyne/HBr gave only cyclic and/or acyclic crossover products, which are derived from alkylation of the alkyne by the alkene. Dihalotrialkylcyclobutanes were obtained as cyclic crossover products, which had carbon skeletons composed of two molecules of the acetylene and of one molecule of the olefin used.

In früheren Untersuchungen hatten wir gezeigt, daß die Umsetzungen von Brom- bzw. Chlorwasserstoff mit einer Reihe von 1-Alkinen¹⁾ sowie mit 2-Butin²⁾ in [2 + 2]-Cycloadditionen zu den entsprechenden alkylsubstituierten 1,3-Dihalogenocyclobutanen führen. In analoger Weise entstanden aus der gemeinsamen Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Gemischen von zwei verschiedenen Alkylacetylenen die entsprechenden gekreuzten unsymmetrischen 1,3-Dialkyl-1,3-dihalogenocyclobutane³⁾. Als essentielle Zwischenprodukte in diesen [2 + 2]-Cycloadditionen wurden jeweils Vinyl-Kationen angenommen. Nach MO-Berechnungen⁴⁾ sollten Vinyl-Kationen auch mit Alkenen [2 + 2]-Cycloadditionen eingehen können. Durch Katalyse mit Ethylaluminiumdichlorid konnten in der Tat gekreuzte Cycloadditionen von Alkenen mit Alkinen zu substituierten Methylcyclobutanen⁵⁾ bzw. von Alkenen mit Alkinen zu substituierten Cyclobutenen⁶⁾ erhalten werden. Die gemeinsame, nicht katalysierte Umsetzung von Propin und Propen mit Chlorwasserstoff führte dagegen nicht zu einer [2 + 2]-Cycloaddition, sondern zu einer Alkylierungs-Cycloaddition unter Bildung von 1,3-Dichlor-2-isopropyl-1,3-dimethylcyclobutan⁷⁾.

In der vorliegenden Untersuchung wurde diese Beobachtung durch Umsetzungen anderer Alken-Alkin-Halogenwasserstoff-Kombinationen weiter verfolgt. Dabei wurden jeweils das Alken und das Alkin zunächst separat und anschließend gemeinsam mit dem Halogenwasserstoff umgesetzt und die Rohprodukte gaschromatographisch analysiert. Die im Rohprodukt der gemeinsamen Umsetzungen zusätzlich auftretenden Komponenten, also Kreuzungsprodukte, wurden gaschromatographisch isoliert und identifiziert.

Propin/Ethylen/HBr

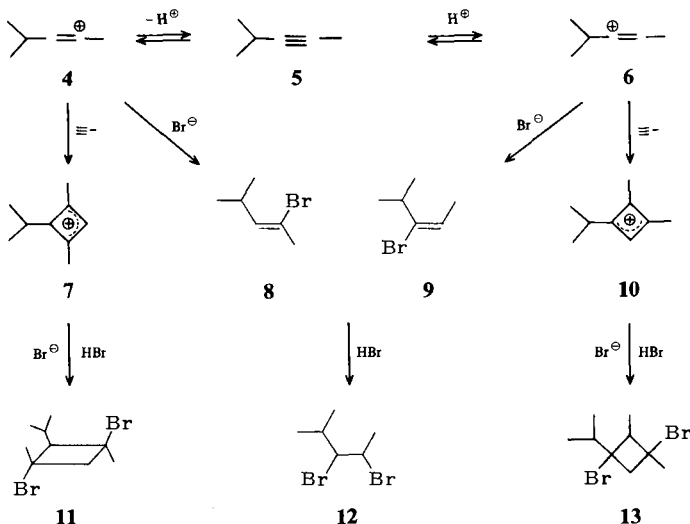
Propin, Ethylen und Bromwasserstoff wurden bei -78°C in den relativen Molverhältnissen 1:1:6, 1:1:8, 1:2:9 und 2:1:9 umgesetzt. In den Rohprodukten war gaschromatographisch nur ein Kreuzungsprodukt zu erkennen, welches zu 0.3–1.7%⁸⁾ vorlag. Dieses wurde als 1-Brom-1-methylcyclobutan (**3**) identifiziert, dessen Struktur durch unabhängige Darstellung bewiesen wurde. Die Bildung von **3** formulieren wir durch Cycloaddition des Vinyl-Kations **1** an Ethylen über die Zwischenstufe **2**.



Propin/Propen/HBr

Propin, Propen und Bromwasserstoff wurden bei -78°C in den relativen Molverhältnissen 1:1:2 und 1:1:13 umgesetzt. In den Rohprodukten waren gaschromatographisch acht Kreuzungsprodukte zu erkennen, von denen fünf, nämlich **8**, **9** sowie **11**–**13** isoliert werden konnten. Ihre Anteile am Gesamtproduktgemisch waren wie

Schema 1

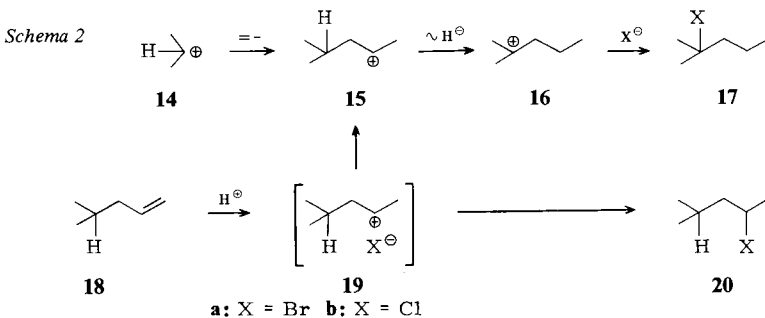


folgt bei der 1:1:2- bzw. 1:1:13-Reaktion: 10 bzw. 3% für **8**, 4 bzw. 2% für **9**, 9 bzw. 8% für **11**, 2 bzw. 0.5% für **12** und je ca. 3% für **13**. Somit war der Anteil der Kreuzungsprodukte mit maximal 28% wesentlich höher als bei der gemeinsamen Umsetzung von Propin und Ethylen mit HBr.

Die Entstehung der Kreuzungsprodukte beginnt offenbar mit der Protonierung von Propen und der nachfolgenden Addition des Isopropyl-Kations an Propin unter Bildung des Vinyl-Kations **4** (Schema 1). Letzteres kann weiterreagieren durch Cycloaddition an Propin über **7** zu **11**, durch Deprotonierung zu **5** oder durch Reaktion mit Bromid zu **8**. Aus **5**, welches in dieser Arbeit nicht, dagegen bei der gemeinsamen Umsetzung von Propin, Propen und Chlorwasserstoff⁷⁾ im Reaktionsgemisch nachgewiesen wurde, kann das Vinyl-Kation **6** gebildet werden, welches entweder mit Bromid zu **9** oder mit Propin über **10** zu **13** reagieren kann.

In den Rohprodukten der gemeinsamen Umsetzungen von Propin, Propen und HBr wurde durch GC-Analyse auch 2-Brom-2-methylpentan (**17a**) nachgewiesen (Schema 2). Unabhängige Versuche zeigten, daß dieses offenbar aus der Reaktion von Bromwasserstoff mit Propen stammte: Die Umsetzung von Propen mit HBr bei -78°C im Molverhältnis 1:0.8 lieferte neben dem Hauptprodukt 2-Brompropan 34% **17a**.

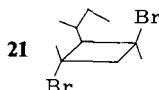
Die Entstehung von **17a** kann man sich durch Alkylierung von Propen mit dem Isopropyl-Kation **14** zu **15**, nachfolgende 1,3- oder zweifache 1,2-Hydridverschiebung zu **16** und dessen Reaktion mit Bromid vorstellen. Wir versuchten diese Annahme durch die Addition von Bromwasserstoff an **18** zu bestätigen, bei der man formal ebenfalls das Kation **15** als Zwischenstufe erwarten könnte. Die Umsetzung bei -78°C im Reaktandenverhältnis von 1:5 ergab jedoch überwiegend **20a** (87%) und nur als Nebenprodukt **17a** (13%). Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion von **18** mit Bromwasserstoff nur zu einem geringen Anteil über das freie Kation **15** und zum größten Teil andersartig abläuft. In Betracht kamen eine Addition über ein inneres Ionenpaar (**19a**) oder über einen Übergangszustand, welcher wenig ionischen Charakter besitzt. Die Tatsache, daß bei der Reaktion von Propen mit Bromwasserstoff keine erfassbaren Mengen an **20a** gebildet wurden, deutet andererseits an, daß das freie Kation **15** rascher zu **16** isomerisiert als es mit Bromid zu **20a** weiterreagiert.



Propin/1-Buten/HBr

Propin, 1-Buten und Bromwasserstoff wurden bei -78°C in den relativen Molverhältnissen 1:1:2 und 4:1:10 umgesetzt. In den Rohprodukten waren gaschromatogra-

phisch acht Kreuzungsprodukte zu erkennen, von denen nur eines, nämlich **21**, isoliert wurde. Nach der GC/MS-Analyse des Rohproduktes handelt es sich bei den übrigen Kreuzungsprodukten um vier Bromheptene sowie um drei Dibromheptane. Die Anteile der gekreuzten Verbindungen am Gesamtprodukt waren wie folgt bei der 1:1:2- bzw. 4:1:10-Reaktion: Je ca. 5% für **21**, 7 bzw. 13% für die Bromheptene und 0.5 bzw. 4% für die Dibromheptane. Der Maximalanteil der Kreuzungsprodukte lag mit ca. 22% ähnlich wie bei den gemeinsamen Umsetzungen von Propin und Propen mit HBr.

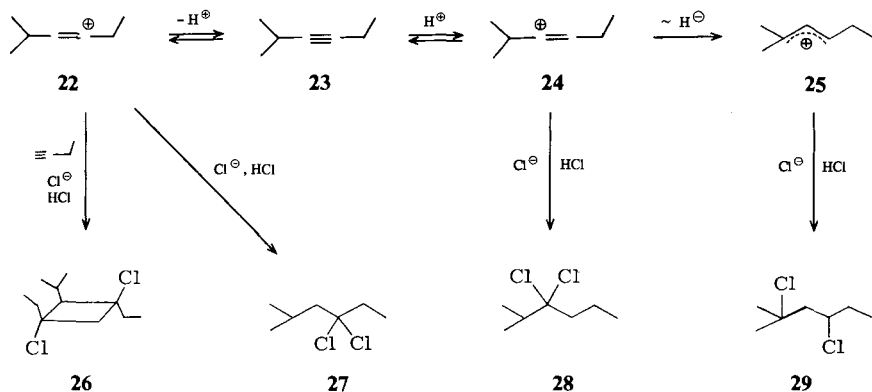


1-Butin/Propen/HCl

1-Butin, Propen und Chlorwasserstoff wurden bei Raumtemp. in den relativen Molverhältnissen 1:1:2 und 1:1:11 umgesetzt. In den Rohprodukten waren gaschromatographisch fünf Kreuzungsprodukte zu erkennen, von denen vier (**26**–**29**) isoliert wurden (Schema 3). Das fünfte wurde durch GC/MS-Analyse als ein Chlorhepten erkannt. Die Anteile der gekreuzten Verbindungen am Gesamtprodukt waren bei der 1:1:2- bzw. der 1:1:11-Reaktion 3 bzw. 2% für **26**, 2 bzw. 6% für **27**, 1 bzw. 3% für **28**, 8 bzw. 6% für **29** und 6 bzw. 0% für das Chlorhepten. Der Gesamtanteil der Kreuzungsprodukte betrug somit maximal 20%.

Die Entstehung der Kreuzungsprodukte erklären wir nach Schema 3 durch Protonierung von Propen und nachfolgende Addition des Isopropyl-Kations an 1-Butin unter Bildung des Vinyl-Kations **22**. Letzteres kann durch Cycloaddition mit 1-Butin **26**, durch sukzessive Reaktion mit Chlorid und Chlorwasserstoff **27** bzw. durch sukzessive Deprotonierung und Protonierung über **23** das Vinyl-Kation **24** liefern. Dieses kann seinerseits mit Chlorid und Chlorwasserstoff entweder direkt zu **28** oder über das isomere allylische Kation **25** zu **29** reagieren.

Schema 3

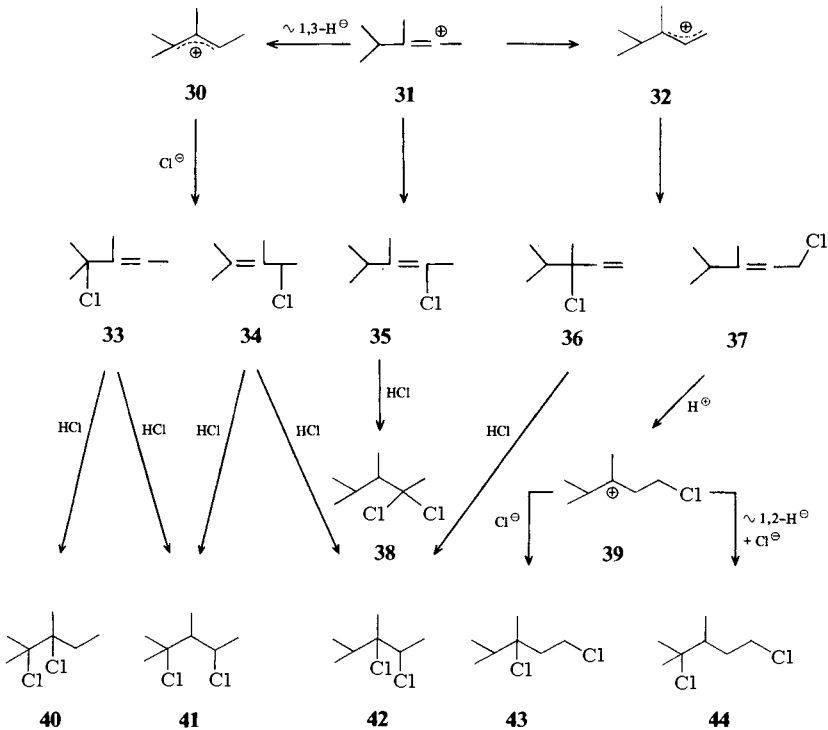


In den Rohprodukten der gemeinsamen Umsetzungen von 1-Butin, Propen und HCl wurde durch GC-Analyse auch 2-Chlor-2-methylpentan (**17b**) nachgewiesen. Durch unabhängige Versuche wurde gezeigt, daß dieses bei der Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Propen neben 2-Chlorpropan mit ca. 16% entsteht. Für seine Bildungsweise nehmen wir eine ähnliche Reaktionsfolge an wie für die von **17a** (Schema 2). Die Umsetzung von **18** mit Chlorwasserstoff ergab nur ca. 5% **17b**; Hauptprodukt war **20b**.

2-Butin/Propen/HCl

2-Butin, Propen und Chlorwasserstoff wurden bei Raumtemp. in den relativen Molverhältnissen 1:1:2 und 1:1:11 umgesetzt. In den Rohprodukten waren gaschromatographisch neun Kreuzungsprodukte zu erkennen, von denen sieben, nämlich **38**, **40**, **41**, **42** (zwei Isomere), **43** und **44** (Schema 4) isoliert werden konnten. Ihre Anteile am Gesamtprodukt waren sehr gering, nämlich jeweils <1% für **38**, **40**, **41**, **42** und **44** sowie 5% für **43** bei der 1:1:2-Reaktion und jeweils <1% für **38**, **40**, **41** und **43**, 4% für **42** und 2% für **44** bei der 1:1:11-Reaktion. Hinweise für das Auftreten von gekreuzten Cycloaddukten wurden nicht erhalten.

Schema 4



Als ersten Schritt für die Bildung der Kreuzungsprodukte nehmen wir wieder eine Alkylierung des Acetylensubstrats mit dem Isopropyl-Kation zu einem Vinyl-Kation (**31**) an (Schema 4). Offenbar aus sterischen Gründen geht letzteres keine Cycloaddition mit 2-Butin, sondern nur Folgereaktionen zu acyclischen Produkten ein, nämlich sukzessive Chlorid- und Chlorwasserstoffaddition über **35** zu **38** und **42**, Bildung von **30** durch 1,3-Hydridverschiebung und Bildung von **32** entweder durch 1,2-Hydridverschiebung oder durch Deprotonierung zu 3,4-Dimethyl-1,2-pentadien und nachfolgende Protonierung am zentralen C-Atom des Allensystems. Aus **30** können über die nicht nachgewiesenen Monoaddukte **33** bzw. **34** die Dichloride **40** – **42** und aus **32** über die ebenfalls nicht nachgewiesenen Monochloride **36** bzw. **37** die Dichloride **42** bzw. **43** und **44** entstehen.

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß [2 + 2]-Cycloadditionen zwischen Alkenen und Alkinen durch Brom- bzw. Chlorwasserstoff offenbar nicht begünstigt werden, im Gegensatz zu den EtAlCl_2 -katalysierten Reaktionen von Alkenen und Alkinen⁶). Bei den gemeinsamen Umsetzungen der α -Olefine Propen bzw. 1-Buten mit Alkinen läuft die Kreuzungsreaktion vielmehr in umgekehrter Reihenfolge ab. Statt der für eine [2 + 2]-Cycloaddition erforderlichen Alkylierung des Alkens mit dem Alkin tritt eine Alkylierung des Alkins mit dem Alken ein. Dies geschieht, obwohl die für eine [2 + 2]-Cycloaddition benötigten Vinyl-Kationen offenbar gebildet werden, wie man aus dem Vorliegen von Addukten und Cycloaddukten der jeweiligen Alkine im Rohprodukt ersehen kann. Die geringe Tendenz der Vinyl-Kationen zur Cycloalkylierung von Alkenen, die auch in der niedrigen Ausbeute des Cycloadduktes **3** aus Ethylen und Propin zum Ausdruck kommt, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß dabei im Gegensatz zur Cycloalkylierung von Alkinen keine resonanzstabilisierten Cyclobutenyl-Kationen, sondern Cyclobutyl-Kationen entstehen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 60. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WH 100 und WP 60. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1. – GC-Analysen: Varian Aerograph 1440-1; Glassäule 0.3 × 350 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60 – 160°C bei 4°C/min. – GC/MS- und MS-Analysen: Varian MAT 111. – Präparative Gaschromatographie (PGC): Perkin Elmer F-21. – Die Umsetzungen der Halogenwasserstoffe mit den Alkin-Alken-Gemischen wurden nach bereits beschriebenen Methoden entweder in dickwandigen Glasampullen¹⁾ oder in einem 50-ml-Blasensäulenreaktor⁹⁾ durchgeführt.

Umsetzungen von Propin, Ethylen und Bromwasserstoff

a) *Isolierung von 3*: Im Blasensäulenreaktor wurden bei –78°C 5.0 g (0.125 mol) Propin und 3.5 g (0.125 mol) Ethylen verflüssigt, dann innerhalb von 4 h 60.0 g (0.74 mol) wasserfreier Bromwasserstoff einkondensiert, das Gemisch 20 h bei –78°C gerührt und dann auf Raumtemp. erwärmt. Der im Reaktor verbliebene Rückstand (14.7 g) wurde zum Lösen von ausgefallenen Feststoffanteilen mit 15.0 g Tetrachlormethan versetzt, durch allmähliche Druckerniedrigung bei Raumtemp. destilliert und bei –78°C aufgefangen. Aus der Fraktion, welche bei 35 – 20 Torr übergang (3.3 g), wurde mittels PGC (Glassäule 0.7 × 350 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G, 60 – 160°C bei 2°C/min) **3** isoliert.

1-Brom-1-methylcyclobutan (3): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.93$ (s; 3H), 1.70–3.09 (m; 6H). – MS (rel. Int. %): $m/e = 122, 120 (45, 47) [\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$, 69 (49) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 53 (30) $[\text{M} - \text{CH}_4\text{Br}]^+$, 41 (100) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]^+$. – Ret.-Zeit 7.4 min. Authentisch hergestelltes 3^{10} ergab die gleichen $^1\text{H-NMR}$ -Daten.

b) *Propin, Ethylen und HBr im Molverhältnis von ca. 1:1:6*: Wie vorstehend beschrieben wurden 5.1 g (127.5 mmol) Propin, 3.4 g (121.4 mmol) Ethylen und 59.8 g (738.2 mmol) Bromwasserstoff umgesetzt. Es verblieben 15.7 g Rückstand, welcher aufgrund der GC-Analyse 1.7% **3** enthält.

c) *Propin, Ethylen und HBr im Molverhältnis von ca. 1:1:8*: Ebenso ergaben 3.1 g (77.5 mmol) Propin, 2.1 g (75.0 mmol) Ethylen und 48.9 g (603.7 mmol) Bromwasserstoff 11.9 g Rückstand, welcher 1.2% **3** enthält.

d) *Propin, Ethylen und HBr im Molverhältnis von ca. 1:2:9*: Ebenso ergaben 3.1 g (77.5 mmol) Propin, 4.1 g (146.4 mmol) Ethylen und 51.7 g (638.3 mmol) Bromwasserstoff 11.1 g Rückstand, welcher 0.3% **3** enthält.

e) *Propin, Ethylen und HBr im Molverhältnis von ca. 2:1:9*: Ebenso ergaben 6.2 g (155.0 mmol) Propin, 2.1 g (75.0 mmol) Ethylen und 51.7 g (638.3 mmol) Bromwasserstoff 18.9 g Rückstand, welcher 0.4% **3** enthält.

Umsetzungen von Propin, Propen und Bromwasserstoff

a) *Propin, Propen und HBr im Molverhältnis von ca. 1:1:2*: In einer Glasampulle ließ man bei -78°C 6.3 g (157.5 mmol) Propin, 6.5 g (154.7 mmol) Propen und 26.4 g (325.9 mmol) Bromwasserstoff 5 Tage reagieren. Nach Entfernen von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen verblieben 39.2 g einer dunklen, leicht beweglichen Flüssigkeit. GC-Analyse zeigte die Anwesenheit von **8** (10%), **9** (4%), **11** (9%), **12** (2%) und **13** (3%). Aus den vereinigten Produkten von drei Ansätzen (118.1 g) wurden zunächst bei Raumtemp. durch allmähliche Druckerniedrigung die niedrigsiedenden Komponenten abdestilliert und bei -78°C aufgefangen. Aus der Fraktion, welche bei 80–3 Torr übergang (33.3 g), wurden mittels PGC (Glassäule 0.7×350 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 80°C) **8** und **9** isoliert. Der Destillationsrückstand wurde über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert, und aus der Fraktion vom Sdp. $40-55^\circ\text{C}/0.4$ Torr (16.5 g) wurden mittels PGC (Säule wie vorstehend, $120-160^\circ\text{C}$ bei $3^\circ\text{C}/\text{min}$) **11-13** isoliert.

(Z)-2-Brom-4-methyl-2-penten (8): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.96$ (d, $J = 6.5$ Hz; 6H), 2.23 (d, $J = 1.6$ Hz; 3H), 2.66 (m; 1H), 5.42 (dq, $J = 8.5$ und 1.6 Hz; 1H). – MS (rel. Int. %): $m/e = 164, 162 (4, 4) \text{M}^+$, 149, 147 (8, 8) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 121, 119 (5, 5) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$, 83 (82) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 55 (86) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]^+$, 41 (100) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6\text{Br}]^+$. – Ret.-Zeit 6.4 min.

(E)-3-Brom-4-methyl-2-penten (9): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.08$ (d, $J = 6.9$ Hz; 6H), 1.69 (d, $J = 6.5$ Hz; 3H), 2.55 (m; 1H), 5.76 (qd, $J = 6.5$ und 0.8 Hz; 1H). – MS (rel. Int. %): $m/e = 164, 162 (7, 7) \text{M}^+$, 149, 147 (3, 3) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 121, 119 (2, 2) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$, 83 (45) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 67 (41) $[\text{M} - \text{CH}_4\text{Br}]^+$, 55 (78) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]^+$, 43 (49) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_4\text{Br}]^+$, 41 (100) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6\text{Br}]^+$. – Ret.-Zeit 7.6 min.

r-1,t-3-Dibrom-t-2-isopropyl-1,3-dimethylcyclobutan (11): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.88$ (d, $J = 6.0$ Hz; 3H), 1.06 (d, $J = 5.9$ Hz; 3H), 1.83 (m; 1H), 1.97 (s; 3H), 2.13 (s; 3H), 2.42 (d, $J = 10.5$ Hz; 1H), AB-System mit $\delta_{\text{A}} = 2.95$, $\delta_{\text{B}} = 3.05$, $J = 13.9$ Hz; 2H. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 19.54$ (q, 125 Hz), 28.30 (q, 130 Hz), 29.70 (d, 124 Hz), 36.70 (q, 126 Hz), 56.97 (s), 57.82 (t, 139 Hz), 63.93 (s), 74.98 (d, 135 Hz). – MS (rel. Int. %): $m/e = 204, 202 (3, 3) [\text{M} - \text{HBr}]^+$, 149, 147 (29, 27) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8\text{Br}]^+$, 123 (59) $[\text{M} - \text{HBr}_2]^+$, 107 (33) $[\text{M} - \text{CH}_5\text{Br}_2]^+$, 55 (54) $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_2]^+$, 41 (86) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_2]^+$. – IR

(CDCl₃): 2980, 2940, 2875, 1470, 1445, 1430, 1380, 1365, 1275, 1240, 1190, 1145, 1120, 1095, 1065, 1000, 870 cm⁻¹. – Ret.-Zeit 26.3 min.

C₉H₁₆Br₂ (284.0) Ber. C 38.05 H 5.68 Gef. C 38.21 H 5.66

2,3-Dibrom-4-methylpentan (12)¹¹⁾: Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.04 (d, J = 6.5 Hz; 3H), 1.16 (d, J = 6.5 Hz; 3H), 1.83 (d, J = 7.1 Hz; 3H), 2.16 (m; 1H), 3.79 (dd, J = 7.1 und 3.5 Hz; 1H), 4.38 (qd, J = 7.1 und 3.5 Hz; 1H). – Ret.-Zeit 25.0 min.

Herstellung von authentischem 12: Eine Lösung von 10.8 g (0.13 mol) (Z)-4-Methyl-2-penten in 100 ml Tetrachlormethan wurde bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 21.5 g (0.13 mol) Brom in 10 ml Tetrachlormethan versetzt und noch 10 h bei 0°C belassen. Das Rohprodukt wurde über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Die Fraktion vom Sdp. 27–28°C/0.01 Torr bestand aus **12**. Ausb. 26.6 g (84.7%).

1,3-Dibrom-3-isopropyl-1,2-dimethylcyclobutan (13): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 0.91 (d, J = 6.3 Hz; 3H), 0.94 (d, J = 6.3 Hz; 3H), 1.19 (d, J = 7.3 Hz; 3H), 1.81 (m; 1H), 2.02 (s; 3H), 3.06 (q, J = 7.3 Hz; 1H), 3.01 und 3.17 (AB-Zentren; J = 14.5 Hz; 2H). – MS (rel. Int. %): m/e = 204, 202 (4, 4) [M – HBr]⁺, 136, 134 (10, 9) [M – C₃H₉Br]⁺, 123 (43) [M – HBr₂]⁺, 107 (15) [M – CH₂Br]⁺, 69 (100) [C₅H₉]⁺, 55 (46) [C₄H₇]⁺, 41 (83) [C₃H₅]⁺. – Ret.-Zeit 27.3 min. – Da bei der PGC-Trennung etwas Zersetzung eintrat, konnte die Substanz nicht analysenrein erhalten werden.

b) *Propin, Propen und HBr im Molverhältnis von ca. 1:1:13*: Wie vorstehend beschrieben wurden 0.20 g (5.0 mmol) Propin, 0.20 g (4.8 mmol) Propen und 5.20 g (64.2 mmol) Bromwasserstoff in einer Glasampulle bei –78°C 5 d umgesetzt. Es verblieben 1.90 g einer leicht beweglichen Flüssigkeit. Die GC-Analyse zeigte die Anwesenheit von **8** (3%), **9** (2%), **11** (8%), **12** (ca. 0.5%) und **13** (3%).

Umsetzung von Propen mit Bromwasserstoff: In einer Glasampulle wurden 12.5 g (0.30 mol) Propen und 20.8 g (0.26 mol) Bromwasserstoff bei –78°C 4 d umgesetzt. Nach Entfernen von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen verblieben 29.7 g einer gelben, leicht beweglichen Flüssigkeit. Die GC-Analyse zeigte die Anwesenheit von 2-Brompropan (45%; Ret.-Zeit 3.8 min), 1-Brompropan (0.5%; Ret.-Zeit 4.3 min) und 2-Brom-2-methylpentan (**17a**) (34%; Ret.-Zeit 8.6 min), sowie die Peaks von weiteren, nicht identifizierten Produkten. Mittels PGC (Glassäule 0.7 × 350 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 70°C) wurden die drei identifizierten Produkte abgetrennt. 2-Brompropan und 1-Brompropan wurden durch die ¹H-NMR-Spektren identifiziert; **17a** wurde unabhängig hergestellt.

2-Brom-2-methylpentan (17a): ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.01 (m; 3H), 1.39–2.12 (m; 4H), 1.76 (s; 6H). – MS (rel. Int. %): m/e = 85 (47) [M – Br]⁺, 84 (21) [M – HBr]⁺, 69 (52) [M – CH₄Br]⁺, 43 (100) [M – C₃H₆Br]⁺.

Unabhängige Herstellung von 17a: In einer Glasampulle wurden 2.0 g (24 mmol) 2-Methyl-1-penten und 10.0 g (123 mmol) Bromwasserstoff 2 Tage bei –78°C belassen. Nach Entfernen von nicht umgesetztem Bromwasserstoff verblieben 3.9 g einer Flüssigkeit, deren ¹H-NMR-Spektrum und Ret.-Zeit mit denen von **17a** übereinstimmten.

Umsetzung von Bromwasserstoff mit 4-Methyl-1-penten (18): Man ließ in einer Glasampulle 2.0 g (24 mmol) **18** mit 10.0 g (123 mmol) Bromwasserstoff bei –78°C 2 Tage reagieren. Nach Entfernen von nicht umgesetztem Bromwasserstoff verblieben 3.7 g einer gelblichen Flüssigkeit. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS) zeigte die Signale von **20a** (δ = 0.91, d, J = 5.9 Hz, 3H; 1.71, d, J = 6.6 Hz, 3H), sowie das Singulett von **17a** (δ = 1.76) im Intensitätsverhältnis von 87:13.

Umsetzungen von Propin, 1-Buten und Bromwasserstoff

a) *Propin, 1-Buten und HBr im Molverhältnis 4:1:10*: Im Blasensäulenreaktor wurden bei -78°C 14.0 g (0.35 mol) Propin und 4.9 g (0.090 mol) 1-Buten verflüssigt, dann innerhalb von 3 h 72.0 g (0.89 mol) Bromwasserstoff einkondensiert und das Gemisch 2 d bei -78°C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. verblieben 45.3 g einer hellbraunen Flüssigkeit. GC- und GC/MS-Analyse zeigte neben **21** (5%) die Anwesenheit von vier isomeren Bromheptenen (13%; Ret.-Zeiten 8–10 min; $m/e = 178, 176 \text{ M}^+, 163, 161 [\text{M} - \text{CH}_3]^+, 149, 147 [\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+, 97 [\text{M} - \text{Br}]^+$) sowie von drei isomeren Dibromheptanen (4%; Ret.-Zeiten 22.0, 25.0 und 25.5 min; $m/e = 179, 177 [\text{M} - \text{Br}]^+, 178, 176 [\text{M} - \text{HBr}]^+, 149, 147 [\text{M} - \text{C}_2\text{H}_6\text{Br}]^+, 97 [\text{M} - \text{HBr}_2]^+$). – Aus dem Rohprodukt wurden bei Raumtemp. durch allmähliche Druckerniedrigung auf 0.5 Torr die leichtsiedenden Komponenten abdestilliert. Aus dem Destillationsrückstand (6.5 g) wurde mittels PGC (Glassäule $0.7 \times 100 \text{ cm}$, 5% Methylsiliconöl OV-101 auf Chromosorb G; $70-170^{\circ}\text{C}$ bei $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) **21** isoliert.

r-1,t-3-Dibrom-1,3-dimethyl-t-2-(2-methylpropyl)cyclobutan (21): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.95$ (t, $J = 5.9 \text{ Hz}$; 3H), 1.06 (d, $J = 6.4 \text{ Hz}$; 3H), 1.68–2.31 (m), 1.96 (s; 3H), 2.14 (s; 3H), 2.56 (d, $J = 10.8 \text{ Hz}$; 1H), AB-System mit $\delta_{\text{A}} = 2.95$, $\delta_{\text{B}} = 3.01$, $J = 12.8 \text{ Hz}$; 2H. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 10.23$ und 10.65 (jeweils q, 126 Hz)¹², 15.16 (q, 126 Hz), 25.26 (t, 128 Hz), 28.26 (q, 130 Hz), 35.15 und 35.79 (jeweils d, 123 Hz)¹², 36.76 und 36.88 (jeweils q, 128 Hz), 57.21 (s), 57.94 (t, 140 Hz), 63.85 und 64.09 (jeweils s)¹², 68.10 und 68.17 (jeweils d, 130 Hz)¹². – MS (rel. Int. %): $m/e = 178, 176$ (6, 6) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}]^+, 149, 147$ (43, 46) $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}]^+, 137$ (76) $[\text{M} - \text{HBr}_2]^+, 97$ (100) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2]^+, 81$ (46) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_2]^+, 55$ (77) $[\text{C}_4\text{H}_7]^+, 41$ (94) $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$. – IR (CDCl_3): 2985, 2940, 2880, 1465, 1445, 1430, 1380, 1265, 1238, 1180, 1142, 1065 cm^{-1} . – Ret.-Zeit 30.3 min.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ (298.1) Ber. C 40.29 H 6.09 Br 53.62 Gef. C 40.33 H 6.02 Br 53.63

b) *Propin, 1-Buten und HBr im Molverhältnis 1:1:2*: In einer Glasampulle wurden 1.2 g (28.5 mmol) Propin, 1.7 g (30.4 mmol) 1-Buten und 5.2 g (64.2 mmol) Bromwasserstoff bei -78°C 128 h belassen. Nach Entfernen von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen verblieben 8.1 g Flüssigkeit. Die GC-Analyse zeigte 5% **21**, 7% der vier isomeren Bromheptene und 0.5% der drei isomeren Dibromheptane.

Umsetzungen von 1-Butin, Propen und Chlorwasserstoff

a) *1-Butin, Propen und HCl im Molverhältnis 1:1:11*: Man ließ in einer Glasampulle 1.9 g (35.2 mmol) 1-Butin, 1.5 g (35.7 mmol) Propen und 14.4 g (400.0 mmol) Chlorwasserstoff bei Raumtemp. 23 d reagieren. Nach Entfernen von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen verblieben 7.7 g flüssiges Rohprodukt. Die GC- und GC/MS-Analyse zeigte die Anwesenheit von **26** (2%), **27** (6%), **28** (3%) und **29** (6%). Die vereinigten Rohprodukte aus fünf Ansätzen (39.1 g) wurden durch allmähliche Druckerniedrigung bei Raumtemp. destilliert und bei -78°C aufgefangen. Mittels PGC wurden aus der bei 1–0.5 Torr übergelenden Fraktion (1.8 g) **27–29** (Glassäule $0.7 \times 350 \text{ cm}$, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; $90-160^{\circ}\text{C}$ bei $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) und aus dem danach verbleibenden Destillationsrückstand (3.1 g) **26** isoliert (Glassäule $0.7 \times 300 \text{ cm}$, 5% Methylsiliconöl OV-101 auf Chromosorb G; $120-160^{\circ}\text{C}$ bei $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

r-1,t-3-Dichlor-1,3-diethyl-t-2-isopropylcyclobutan (26): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): *i*-Pr: $\delta = 0.91$ (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$; 3H), 1.03 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$; 3H), 2.13 (mc; 1H; Doppelresonanz bei 0.97 ergab ein Dublett mit $J = 9.5 \text{ Hz}$). 1-Et: 1.00 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$; 3H), 1.82 (dq, $J = 14.3$ und 7.3 Hz ; 1H; Doppelresonanz bei 1.00 ergab ein Dublett mit $J = 14.3 \text{ Hz}$), 2.03 (mc; 1H; Doppelresonanz bei 1.00 ergab ein aufgespaltenes Dublett mit $J = 14.3 \text{ Hz}$). 3-Et: 1.04 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$; 3H), 1.98 (mc; 1H; Doppelresonanz bei $\delta = 1.04$ ergab ein Dublett mit $J = 14.3 \text{ Hz}$), 2.37 (dq, $J = 14.3$ und 7.2 Hz ; 1H; Doppelresonanz bei 1.04 ergab ein Dublett mit $J =$

14.3 Hz). Ring-Protonen: 2.52 (mc; 2H, CH und 1H von CH₂), 2.37 (d, $J = 13.9$ Hz; 1H von CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): $\delta = 8.16$ (q, 128 Hz), 8.70 (q, 128 Hz), 20.39 (q, 126 Hz), 20.75 (q, 126 Hz), 26.84 (d, 125 Hz), 29.94 (t, 126 Hz), 39.62 (t, 128 Hz), 49.30 (t, 141 Hz), 51.19 (s), 68.41 (d, 136 Hz), 69.85 (s). – IR (CDCl₃): 2980, 2945, 2890, 1465, 1430, 1390, 1370, 1285, 1195, 1155, 1135, 1080, 965, 820 cm⁻¹. – MS (rel. Int. %): $m/e = 151$ (15) [M – HCl₂]⁺, 134, 132 (8, 22) [M – C₄H₇Cl]⁺, 97 (100) [M – C₄H₇Cl₂]⁺, 55 (64) [M – C₇H₁₃Cl₂]⁺. – Ret.-Zeit 23.3 min. – Die Substanzmenge war nicht ausreichend für eine Elementaranalyse.

4,4-Dichlor-2-methylhexan (27): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): $\delta = 1.06$ (d, $J = 6.5$ Hz; 6H), 1.19 (t mit Feinaufspaltung, $J = 7.2$ Hz; 3H), 2.21 (q mit Feinaufspaltung; 2H; Doppelresonanz bei $\delta = 1.19$ ergab ein Singulett), 2.15 (mc; 3H; Doppelresonanz bei $\delta = 1.06$ ergab ein verbreitertes Singulett, da offenbar die CH- und CH₂-Signale nahezu übereinstimmende δ -Werte haben). – MS (rel. Int. %): $m/e = 134$, 132 (4, 11) [M – HCl]⁺, 97 (67) [M – HCl₂]⁺, 92, 90 (17, 48) [M – C₃H₇Cl]⁺, 55 (83) [M – C₃H₇Cl₂]⁺, 43 (100) [C₃H₇]⁺. – Ret.-Zeit 12.4 min.

C₇H₁₄Cl₂ (169.1) Ber. C 49.72 H 8.34 Cl 41.94 Gef. C 49.89 H 8.24 Cl 41.90

3,3-Dichlor-2-methylhexan (28): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): *i*-Pr: $\delta = 1.15$ (d, $J = 6.5$ Hz; 6H), 3.32 (mc; Doppelresonanz bei $\delta = 1.15$ ergab ein Singulett; 1H). *n*-Pr: 0.98 (t, $J = 6.9$ Hz; 3H), 1.61 (mc; Doppelresonanz bei 0.98 ergab ein Triplett mit $J = 7.2$ Hz; 2H), 2.09 (mc; 2H). – MS (rel. Int. %): $m/e = 134$, 132 (3, 8) [M – HCl]⁺, 97 (43) [M – HCl₂]⁺, 92, 90 (7, 20) [M – C₃H₇Cl]⁺, 79, 77 (19, 51) [M – C₄H₈Cl]⁺, 55 (61) [M – C₃H₇Cl₂]⁺, 43 (100) [C₃H₇]⁺. – Ret.-Zeit 13.1 min.

2,4-Dichlor-2-methylhexan (29): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): $\delta = 1.05$ (t mit Feinaufspaltung, $J = 6.7$ Hz; 3H), 1.66 (s; 3H), 1.69 (s; 3H), 1.85 (mc; Doppelresonanz bei $\delta = 1.05$ ergab ein Dublett mit $J = 6.5$ Hz; 2H), 2.25 (d mit Feinaufspaltung, $J = 5.2$ Hz; 2H), 4.15 (quint. mit Feinaufspaltung; 1H). Doppelresonanz bei $\delta = 4.15$ ergab aus dem d bei $\delta = 2.25$ ein verbreitertes s. – MS (rel. Int. %): $m/e = 97$ (100) [M – HCl₂]⁺, 92, 90 (11, 30) [M – C₃H₇Cl]⁺, 81 (37) [M – CH₂Cl₂]⁺, 79, 77 (25, 51) [C₃H₆Cl]⁺, 56 (73) [C₄H₈]⁺, 41 (63) [C₃H₅]⁺. – Ret.-Zeit 14.8 min.

C₇H₁₄Cl₂ (169.1) Ber. C 49.72 H 8.34 Cl 41.94 Gef. C 49.86 H 7.87 Cl 42.10

b) **1-Butin, Propen und HCl im Molverhältnis 1:1:2:** In einer Glasampulle wurden 9.8 g (0.18 mol) 1-Butin mit 7.5 g (0.17 mol) Propen und 14.4 g (0.40 mol) Chlorwasserstoff 19 Tage bei Raumtemp. umgesetzt. Es verblieben 27.5 g flüssiges Rohprodukt. Die GC- und GC/MS-Analyse zeigte die Anwesenheit von **26** (3%), **27** (2%), **28** (1%), **29** (8%) und eines Chlorheptens unbekannter Struktur (6%, Ret.-Zeit 4.5 min; $m/e = 134$, 132 M⁺, 97 [M – Cl]⁺, 91, 89 [M – C₃H₇]⁺).

Umsetzung von Propen mit Chlorwasserstoff: In einer Glasampulle ließ man 1.2 g (28.5 mmol) Propen mit 1.1 g (26.2 mmol) Chlorwasserstoff bei Raumtemp. 10 Tage reagieren. Die GC-Analyse des Rohproduktes (1.3 g) zeigte 2-Chlorpropan (61%), **17b** (16%) sowie weitere Komponenten (23%) mit höheren Retentionszeiten. – Mittels PGC (Stahlsäule 0.8 × 470 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 105 °C) wurde **17b** isoliert.

2-Chlor-2-methylpentan (17b)¹³: ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): $\delta = 0.97$ (t; 3H), 1.54 (s; 6H), 1.50–2.00 (m). – Ret.-Zeit 5.0 min.

Umsetzung von Chlorwasserstoff mit 4-Methyl-1-penten (18): Man ließ in einer Glasampulle 0.90 g (25 mmol) Chlorwasserstoff mit 0.40 g (4.7 mmol) **18** bei Raumtemp. reagieren. Die ¹H-NMR-Analyse des Rohproduktes (0.6 g) zeigte maximal 5% **17b** neben den Signalen von **20b**

(CDCl₃, TMS): δ = 0.91 (d, J = 5.8 Hz; 6H), 1.25–1.87 (m; 3H), 1.50 (d, J = 6.4 Hz; 3H), 4.06 (m; 1H).

Umsetzungen von 2-Butin, Propen und Chlorwasserstoff

a) *2-Butin, Propen und HCl im Molverhältnis 1:1:11*: In einer Glasampulle wurden 1.9 g (35 mmol) 2-Butin, 1.5 g (36 mmol) Propen und 14.4 g (400 mmol) Chlorwasserstoff bei Raumtemp. 22 Tage belassen. Es verblieben 8.1 g flüssiges Rohprodukt. Die GC-Analyse zeigte die Peaks von **38** (<1%), **40** (<1%), **41** (<1%), **42** (zwei Isomere, je ca. 2%), **43** (<1%) und **44** (2%). Die vereinigten Rohprodukte aus vier Ansätzen (31.3 g) wurden bei Raumtemp. durch allmähliche Druckerniedrigung destilliert und bei –78 °C aufgefangen. Mittels PGC wurden aus der Fraktion (6.9 g), welche bei 20–2 Torr übergang, **40**, **41** und ein Isomeres von **42** (Glassäule 0.7 × 350 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 100–140 °C bei 0.5 °C/min) sowie aus der Fraktion (1.7 g), welche bei 2–1 Torr übergang, das zweite Isomere von **42** sowie **44** isoliert.

b) *2-Butin, Propen und HCl im Molverhältnis 1:1:2*: Ebenso wurden aus 9.7 g (180 mmol) 2-Butin, 7.5 g (179 mmol) Propen und 14.4 g (400 mmol) Chlorwasserstoff bei Raumtemp. in 21 Tagen 27.1 g flüssiges Rohprodukt erhalten. Die GC-Analyse zeigte die Peaks von **38** (<1%), **40** (<1%), **41** (<1%), **42** (zwei Isomere, je <1%), **43** (5%) und **44** (<1%). Die vereinigten Rohprodukte aus zwei Ansätzen (55.0 g) wurden bei Raumtemp. durch allmähliche Druckerniedrigung destilliert und bei –78 °C aufgefangen. Mittels PGC (Glassäule 0.7 × 350 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 100–160 °C bei 1.5 °C/min) wurden aus der Fraktion (1.9 g), welche bei 2–1 Torr übergang, **38** und **43** isoliert.

2,2-Dichlor-3,4-dimethylpentan (38): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): *i*-Pr: δ = 0.94 (d, J = 6.8 Hz; 3H), 0.98 (d, J = 7.0 Hz; 3H), 2.09 (mc; 1H), Doppelresonanz bei 2.09 ergab ein s-Signal bei δ = 0.96 an Stelle der d-Signale bei 0.94 und 0.98. CH₃CH-Gruppe: 1.11 (d, J = 7.1 Hz; 3H), 2.32 (mc; 1H), Doppelresonanz bei 2.32 ergab ein s-Signal bei 1.11. CH₃CCl₂-Gruppe: 2.17 (s; 3H). – MS (rel. Int. ‰): m/e = 134, 132 (1, 3) [M – HCl]⁺, 97 (25) [M – HCl₂]⁺, 92, 90 (11, 36) [M – C₃H₇Cl]⁺, 71 (57) [M – C₂H₃Cl₂]⁺, 43 (100) [C₃H₇]⁺. – Ret.-Zeit 13.5 min.

2,3-Dichlor-2,3-dimethylpentan (40): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): Et: δ = 1.09 (t, J = 7.0 Hz; 3H), 2.06 (q, 2H; Doppelresonanz bei 1.09 ergab ein s). 1.63 (s; 3H), 1.76 (s; 3H), 1.81 (s; 3H). – MS (rel. Int. ‰): m/e = 97 (24) [M – HCl₂]⁺, 93, 91 (15, 46) [M – C₃H₆Cl]⁺, 79, 77 (8, 24) [M – C₄H₈Cl]⁺, 55 (100) [C₄H₇]⁺, 41 (46) [C₃H₅]⁺. – Ret.-Zeit 15.5 min.

2,4-Dichlor-2,3-dimethylpentan (41): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): CH₃CH: δ = 1.11 (d, J = 6.8 Hz; 3H), 2.08 (mc; 1H), Doppelresonanz bei δ = 2.08 ergab ein s-Signal bei 1.11, CH₃CHCl: 1.53 (d mit Feinaufspaltung, J = 7.0 Hz; 3H), 4.72 (dq, J = 7.0 und 3.1 Hz; 1H), Doppelresonanz bei 4.72 ergab ein s-Signal bei 1.53, (CH₃)₂CCl-Gruppe: 1.65 (s, verbreitert; 6H). – MS (rel. Int. ‰): m/e = 134, 132 (2, 5) [M – HCl]⁺, 107, 105 (3, 8) [M – C₂H₄Cl]⁺, 97 (43) [M – HCl₂]⁺, 93, 91 (4, 13) [M – C₃H₆Cl]⁺, 79, 77 (7, 21) [(CH₃)₂CCl]⁺, 69 (55) [M – C₂H₃Cl₂]⁺, 56 (100) [C₄H₈]⁺, 55 (56) [C₄H₇]⁺, 41 (90) [C₃H₅]⁺. – Ret.-Zeit 17.1 min.

2,3-Dichlor-3,4-dimethylpentan (42; Konfiguration nicht zugeordnet): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.05 (d, J = 6.5 Hz; 6H), 1.55 (s; 3H), 1.68 (d, J = 6.7 Hz; 3H), 2.27 (sept.; 1H), 4.35 (q, J = 6.7 Hz; 1H). – MS (rel. Int. ‰): m/e = 107, 105 (12, 36) [M – C₂H₄Cl]⁺, 97 (10) [M – HCl₂]⁺, 92, 90 (33, 100) [M – C₃H₇Cl]⁺, 69 (77) [C₃H₉]⁺, 55 (68) [C₄H₇]⁺, 43 (44) [C₃H₇]⁺, 41 (51) [C₃H₅]⁺. – Ret.-Zeit 14.4 min.

2,3-Dichlor-3,4-dimethylpentan (42): Konfiguration nicht zugeordnet: Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.01$ (d, $J = 6.7$ Hz; 3H), 1.08 (d, $J = 6.7$ Hz; 3H), 1.49 (s; 3H), 1.60 (d, $J = 6.5$ Hz; 3H), 2.33 (sept.; 1H), 4.32 (q, $J = 6.5$ Hz; 1H). – MS (rel. Int. %): $m/e = 107$, 105 (14, 43) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}]^+$, 97 (10) $[\text{M} - \text{HCl}_2]^+$, 92 , 90 (15, 44) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$, 55 (100) $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 43 (76) $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 41 (68) $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$. – Ret.-Zeit 19.7 min.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ (169.1) Ber. C 49.72 H 8.34 Cl 41.94 Gef. C 49.87 H 8.19 Cl 41.80

1,3-Dichlor-3,4-dimethylpentan (43): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): i -Pr: $\delta = 1.01$ (d, $J = 6.5$ Hz; 3H), 1.06 (d, $J = 6.5$ Hz; 3H), 2.02 (mc; 1H), Doppelresonanz bei 1.03 ergab ein s-Signal bei 2.02 , CH_3CCl : 1.50 (s; 3H), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$: 2.20 (mc; 2H), 3.75 (mc; 2H), Doppelresonanz bei 2.20 ergab bei 3.75 ein s-Signal. – MS (rel. Int. %): $m/e = 97$ (17) $[\text{M} - \text{HCl}_2]^+$, 92 , 90 (15, 42) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$, 55 (78) $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 43 (100) $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 41 (71) $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$. – Ret.-Zeit 20.1 min.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ (169.1) Ber. C 49.72 H 8.34 Cl 41.94 Gef. C 49.50 H 8.11 Cl 42.17

1,4-Dichlor-3,4-dimethylpentan (44): Bräunliche Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): CH_3CH : $\delta = 1.05$ (d, $J = 6.4$ Hz; 3H), 1.71 (mc; 1H), Doppelresonanz bei 1.71 ergab ein s-Signal bei 1.05 , $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$: 1.57 (s; 3H) und 1.59 (s; 3H), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$: 2.09 (mc; 2H), 3.64 (mc; 2H), Doppelresonanz bei 2.09 ergab ein verbreitertes s-Signal bei 3.64 .

- ¹⁾ K. Griesbaum, W. Seiter, H. Schneider, M. El Abed und Z. Rehman, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1137, sowie dort zitierte weitere Arbeiten.
- ²⁾ H. Schneider und K. Griesbaum, J. Org. Chem. **44**, 3316 (1979).
- ³⁾ K. Griesbaum und W. Seiter, J. Org. Chem. **41**, 59 (1976).
- ⁴⁾ H.-U. Wagner und R. Gompper, Tetrahedron Lett. **1971**, 4065.
- ⁵⁾ J. H. Lukas, A. P. Kouwenhoven und F. Baardman, Angew. Chem. **87**, 740 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 709 (1975).
- ⁶⁾ J. H. Lukas, F. Baardman und A. P. Kouwenhoven, Angew. Chem. **88**, 412 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 369 (1976).
- ⁷⁾ K. Griesbaum und W. Seiter, Angew. Chem. **88**, 59 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 55 (1976).
- ⁸⁾ Die hier und im folgenden angegebenen Prozentzahlen bedeuten GC-Prozente.
- ⁹⁾ K. Griesbaum, H. Mach und R. Hittich, Chem. Ber. **115**, 1911 (1982).
- ¹⁰⁾ J. G. Traynham und O. S. Pascual, J. Org. Chem. **21**, 1362 (1956).
- ¹¹⁾ C. A. Kingsbury und D. C. Best, J. Org. Chem. **32**, 6 (1967).
- ¹²⁾ Im breitbandenkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum trat dieses Signal mit geringer chemischer Verschiebung doppelt auf, was vermutlich auf das Vorliegen eines Gemisches der beiden Diastereomeren von **21** zurückzuführen ist.
- ¹³⁾ F. C. Whitmore und F. Johnston, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2266 (1938).

[84/82]