

## Zur Konfiguration der 1,3-Dichlor-2-methyl-1-propene

Jaakko Paasivirta\*<sup>a</sup>, Katri Laihia<sup>a</sup>, Erich Kleinpeter<sup>b</sup>, Adolf Zschunke<sup>b</sup>, Werner Heinig<sup>b</sup> und Klaus Schulze<sup>b</sup>

Chemisches Institut der Universität Jyväskylä<sup>a</sup>,  
Kyllikinkatu 1–3, SF-40100 Jyväskylä 10, Finnland, und  
Sektion Chemie, Universität Leipzig<sup>b</sup>, DDR-7010 Leipzig

Eingegangen am 11. Mai 1982

Die Konfigurationen von 1,3-Dichlor-2-methyl-1-propenen (**1**) werden mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zugeordnet. Als Vergleichssubstanzen dienten die Isomeren von 1,3-Dichlor-1-propen (**2**), 1-Chlor-2-methyl-1-propen-3-ol (**3**) und 1-Chlor-1-propen-3-ol (**4**). Die chemischen Verschiebungen, vicinalen Kopplungskonstanten, relativen LIS-Werte und NOE-Effekte stehen mit der (*Z*)-Konfiguration des niedriger siedenden Isomeren von **1** eindeutig im Einklang.

### On the Configuration of the 1,3-Dichloro-2-methyl-1-propenes

Determination of the configurations of 1,3-dichloro-2-methyl-1-propenes (**1**) was performed by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy using the isomer pairs of 1,3-dichloro-1-propenes (**2**), 1-chloro-2-methyl-1-propene-3-ols (**3**) and 1-chloro-1-propene-3-ols (**4**) as reference compounds. The chemical shifts, vicinal coupling constants, relative LIS values and NOE effects were in an unambiguous agreement with the (*Z*)-configuration of the lower-boiling isomer of **1**.

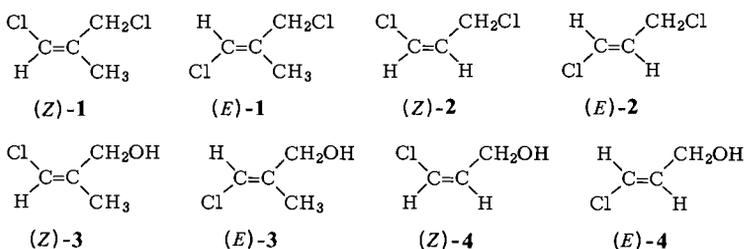
Im Zusammenhang mit Arbeiten zur Isobutenchlorierung<sup>1)</sup> und zur Synthese von Vinylsenfölen<sup>2)</sup> interessierte uns die Konfigurationszuordnung der 1,3-Dichlor-2-methyl-1-propene (**1**).

*E/Z*-Gemische von **1** entstehen bei der Chlorierung von Isobuten oder Methallylchlorid<sup>3)</sup>, bei der Pyrolyse von 1,2,3-Trichlor-2-methylpropan<sup>4)</sup> und bei der HCl-Eliminierung aus 1,2,3-Trichlor-2-methylpropan mit Chinolin<sup>5)</sup>. Die reinen Isomeren lassen sich durch fraktionierende Destillation des *E/Z*-Gemisches<sup>3c)</sup> oder aus den destillativ getrennten 3-Chlor-2-methyl-2-propen-1-olen<sup>3a)</sup> gewinnen.

Dem niedriger siedenden Isomeren („ $\alpha^{\prime}$ -Form; Sdp. 130 °C,  $n_D^{20} = 1.4698$ ) ordneten *Hatch, Gordon* und *Russ*<sup>6)</sup> auf Grund der höheren Reaktivität beim Finkelstein-Austausch 1948 die (*E*)-Konfiguration und *Hatch, Brown* und *Bailey*<sup>7)</sup> auf Grund der geringeren Reaktivität bei der Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-katalysierten Hydrolyse 1950 die (*Z*)-Konfiguration zu, dem höher siedenden Isomeren („ $\beta^{\prime}$ -Form; Sdp. 132 °C,  $n_D^{20} = 1.4740$ ) die entsprechend andere.

Wir haben die Konfiguration der 1,3-Dichlor-2-methyl-1-propene (**1**) mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestimmt. Als Vergleichssubstanzen dienten die jeweils (*Z/E*)-isomeren 1,3-Dichlor-1-propene (**2**), 1-Chlor-2-methyl-1-propen-3-ole (**3**) und 1-Chlor-1-propen-3-ole (**4**)\*).

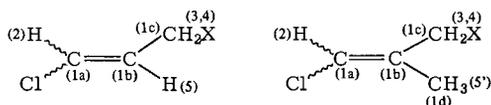
\*) Um den Vergleich der NMR-Daten mit den Chlorverbindungen **1** und **2** zu erleichtern, wurde in den Alkoholen **3** und **4** – abweichend von den IUPAC-Regeln – die gleiche Bezifferung der C-Atome beibehalten.



Die für die Untersuchung notwendigen *E/Z*-Gemische **1** erhielten wir direkt durch Isobutenchlorierung<sup>3c)</sup> oder durch HCl-Eliminierung aus 1,2,3-Trichlor-2-methylpropan mit Chinolin<sup>3c,5)</sup>. Die destillative Trennung zu den reinen Isomeren erfolgte an einer Spaltrohrkolonne. Aus den so gewonnenen reinen Isomeren  $(Z)$ -**1**,  $(E)$ -**1** entstanden die entsprechenden Alkohole  $(Z)$ -**3** und  $(E)$ -**3** in über 80proz. Ausbeute durch 3stündiges Erhitzen mit 8proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. Dabei erfolgte weder Allylumlagerung noch *Z/E*-Isomerisierung, da aus den Alkoholen **3** bei der Umsetzung mit Tetrachlorkohlenstoff/Triphenylphosphan wieder die jeweiligen Ausgangschloride **1** zurückgewonnen werden konnten. Die  $\gamma$ -Chlorallylchloride **2** wurden aus 1,3-Dichlorpropan-2-ol<sup>8)</sup> dargestellt. Die Hydrolyse zu den Alkoholen **4** gelingt mit wässriger Kalilauge<sup>9)</sup> oder bedeutend besser mit 8proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung.

Die in den Tabellen 1 – 5 angegebenen chemischen Verschiebungen der beteiligten C- und H-Atome der untersuchten Verbindungen **1** – **4** (Tab. 1), deren mögliche Kopplungen untereinander (Tab. 2, 3), die für die Alkohole **3** und **4** bestimmten relativen LIS-Werte (Tab. 4) und die NOE-Werte für die Chloride **1** (Tab. 5) beweisen eindeutig die Zuordnung der  $(Z)$ -Konfiguration zum niedriger siedenden Isomeren ( $\alpha$ -Form) und der  $(E)$ -Konfiguration zum höher siedenden Isomeren ( $\beta$ -Form) im Gegensatz zu *Hatch*, *Gordon* und *Russ*<sup>6)</sup> aber in Übereinstimmung mit *Hatch*, *Brown* und *Bailey*<sup>7)</sup>.

Bezeichnung der Atome in den untersuchten Verbindungen:



X = Cl, OH

Tab. 1. Chemische Verschiebungen ( $\delta$  ppm) der untersuchten Verbindungen **1** – **4** in verdünnter CDCl<sub>3</sub>-Lösung relativ zu internem TMS

Verb.	<sup>13</sup> C-chemische Verschiebungen				<sup>1</sup> H-chemische Verschiebungen			
	C-1a	C-1b	C-1c	C-1d	2-H	3,4-H	5-H	5'-H
$(Z)$ - <b>1</b>	116.2	134.3	42.5	19.5	6.22	4.09	–	1.89
$(E)$ - <b>1</b>	118.3	135.1	48.1	14.9	6.01	4.26	–	1.81
$(Z)$ - <b>2</b>	122.5	127.5	38.0	–	6.21	4.22	6.00	–
$(E)$ - <b>2</b>	123.0	129.2	42.0	–	6.35	4.04	6.08	–
$(Z)$ - <b>3</b>	112.5	137.9	59.7	16.8	6.10	4.02	–	1.85
$(E)$ - <b>3</b>	114.7	138.2	64.8	12.5	5.90	4.29	–	1.90
$(Z)$ - <b>4</b>	119.1	130.9	56.8	–	6.07	4.26	5.84	–
$(E)$ - <b>4</b>	120.1	132.4	59.7	–	6.29	4.05	5.95	–

Tab. 2. Kopplungskonstanten  $J$  (Hz) zwischen den Protonen untereinander in **1–4**

Verb.	$J_{2/3,4}$	$J_{2/5}$	$J_{2/5'}$	$J_{3,4/5}$	$J_{3,4/5'}$
(Z)-1	0.9	–	1.4	–	0.0
(E)-1	0.5	–	1.6	–	0.0
(Z)-2	0.2	7.1	–	7.3	–
(E)-2	0.7	13.2	–	7.1	–
(Z)-3	1.2	–	1.7	–	0.0
(E)-3	0.9	–	1.8	–	0.0
(Z)-4	1.3	7.5	–	5.6	–
(E)-4	0.6	13.4	–	5.3	–

Tab. 3. Kopplungskonstanten  $J$  (Hz) zwischen Protonen und Kohlenstoffatomen in **1** und **2**

Verb.	$J_{1a/2}$	$J_{1a/3,4}$	$J_{1a/5(5')}$	$J_{1b/2}$	$J_{1b/3,4}$	$J_{1b/5(5')}$
(Z)-1	–	–	–	–	–	–
(E)-1	194.7	7.3	6.1	0.0	–	–
(Z)-2	198.5	6.9	8.7	6.8	4.4	164.0
(E)-2	192.9	7.9	5.5	3.7	4.7	165.4

Verb.	$J_{1c/3,4}$	$J_{1c/5(5')}$	$J_{1c/2}$	$J_{1d/2}$	$J_{1d/3,4}$	$J_{1d/5'}$
(Z)-1	–	–	8.0	3.9	–	–
(E)-1	152.0	4.3	5.5	6.1	4.0	128.6
(Z)-2	153.4	2.1	10.1	–	–	–
(E)-2	152.3	2.5	5.3	–	–	–

Tab. 4. Relative Lanthaniden-induzierte Verschiebungswerte ( $\Delta\delta$  ppm) für die (E/Z)-Isomeren Alkohole **3** und **4**

Verb.	LIS-Werte für 0.5 mol. Verhältnis Alkohol/Eu(fod) <sub>3</sub>			
	2-H	5-H	5'-CH <sub>3</sub>	3,4-H
(Z)-3	3.30	–	4.91	12.25
(E)-3	5.91	–	4.38	10.63
(Z)-4	3.40	8.10	–	13.10
(E)-4	6.68	6.24	–	11.86

Tab. 5. NOE-Effekte

$$\eta = \frac{\text{Int. (rauschenkoppelt)}}{\text{Int. (gated entkoppelt 2)}} - 1$$

der C-Atome in den Verbindungen (Z)-1 und (E)-1; die Effekte in (Z)-1 sind auf den Effekt des C-Atoms 1b der Verbindung (E)-1 bezogen

Verb.	C-1a	C-1b	C-1c	C-1d
(Z)-1	1.68	0.56	1.74	1.46
(E)-1	1.54	0.56	1.99	1.38

Die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C-1c liegen in den *Z*-Isomeren (*Z*)-1 – (*Z*)-4 relativ zu ihren *E*-Analogen (*E*)-1 – (*E*)-4 um 3.0 – 5.6 ppm bei höherem Feld. Diese auf den sterischen  $\gamma$ -gauche-Effekt zurückführbaren diamagnetischen Verschiebungen<sup>10)</sup> treten auch in den Verbindungen (*E*)-1 relativ zu (*Z*)-1 bzw. (*E*)-3 relativ zu (*Z*)-3 in der chemischen Verschiebung der Methylkohlenstoffe C-1d auf (Effekt 4.6 bzw. 4.3 ppm).

Für die Vergleichsverbindungen 2 und 4 unterstreichen die vicinalen H,H-Kopplungskonstanten ( $J_{2,5}$  (*Z*)-2 bzw. (*Z*)-4 = 7.1 bzw. 7.5 Hz aber  $J_{2,5}$  (*E*)-2 bzw. (*E*)-4 = 13.2 bzw. 13.4 Hz) die angegebene Zuordnung. In den *E/Z*-isomeren 1,3-Dichlor-2-methyl-1-propenen (1) kann aus den vicinalen  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten  $J_{2,1c}$  bzw.  $J_{2,1d}$  die gleiche Information entnommen werden, da auch diese erwartungsgemäß<sup>11)</sup> bei *trans*-Stellung der koppelnden Kerne ( $J_{2,1c}$  (*Z*)-1 = 8.0 Hz bzw.  $J_{2,1d}$  (*E*)-1 = 6.1 Hz) größer sind, als bei der entsprechenden *cis*-Anordnung ( $J_{2,1c}$  (*E*)-1 = 5.5 Hz bzw.  $J_{2,1d}$  (*Z*)-1 = 3.9 Hz).

Die den letztgenannten Verbindungen entsprechenden Alkohole 3 wurden konfiguratv zusammen mit den Vergleichsverbindungen 4 auch anhand ihrer relativen LIS-Werte zugeordnet. Charakteristisch ist hierbei die verstärkte paramagnetische Verschiebung der Protonen 2-H in den (*E*)- ( $\Delta\delta$  = 6.68 ppm (*E*)-4 bzw. 5.91 ppm (*E*)-3) verglichen mit den (*Z*)-Isomeren ( $\Delta\delta$  = 3.40 ppm (*Z*)-4 bzw. 3.30 ppm (*Z*)-3). Dies wird innerhalb des *McConnell/Robertson-Formalismus*<sup>12)</sup> mit der intensiveren Beeinflussung der 2-H-chemischen Verschiebung durch das koordinierte  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  bei räumlich günstigerer Lage in den (*E*)-Isomeren verständlich.

Die NOE-Effekte wurden für (*Z*)-1 und für (*E*)-1 als Verunreinigung von (*Z*)-1 unter Benutzung langer (200 s) Pulsintervalle gemessen. Die Ergebnisse in Tab. 5 unterstützen die angegebene Strukturzuordnung, weil die Effekte auf die Kohlenstoffe 1c und 1d etwas stärker auf der relativ zum Proton 2-H gleichen Seite des Moleküls sind als auf der abgewandten Molekülseite.

Die hierbei gefundene intramolekulare sterische NOE-Einwirkung von 2-H könnte z. B. durch eine unterdrückte Spin-Rotation der entsprechenden Methyl- oder Methylengruppe erklärt werden<sup>13)</sup>.

Die weitreichenden Allylkopplungskonstanten und die  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen sind für die Konfigurationszuordnung ungeeignet, da in den Vergleichssubstanzen 2 und 4 umgekehrte Sequenzen als in den zu untersuchenden Verbindungen 1 und 3 festgestellt werden. Wir führen dies auf durch die sterische Wechselwirkung mit dem Methylsubstituenten veränderte Vorzugskonformation der  $\text{CH}_2\text{X}$ -Gruppe in den Verbindungen 1 und 3 zurück, die zu einem anderen Anisotropieeinfluß dieser Gruppe auf das Proton 2-H führen bzw. infolge der Veränderung des Torsionswinkels die abweichenden Allylkopplungskonstanten erklären können.

Wir danken Herrn Dr. *R. Laatikainen* für das Computer-Analysenprogramm MAOCON und Frau *Liisa Virkki*, *Helena Saarinen* sowie *Hilkka Iho* für die NMR-Aufnahmen und Unterstützung in der Auswertung.

## Experimenteller Teil

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$  bei Raumtemp. mit einem Tesla BS 487 C-Spektrometer (80 MHz für Protonen) bzw. dem Fourier-Spektrometer JEOL FX-60 (59.8 MHz für Protonen und 15.04 MHz für Kohlenstoff) aufgenommen. Zur Spektralanalyse diente das Computerprogramm MAOCON. Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten an dem Gerät GCHF 18/3-4 des VEB Chromatron Berlin, 3-m-Säule, 5% Nitrilsiliconöl, 4.5 l  $\text{H}_2/\text{h}$ , WLD. Die fraktionierenden Destillationen wurden an einer Spaltrohrkolonne nach Fischer HMF 300/500 von W. Büchi, Glasapparatefabrik Flawel, Schweiz, ausgeführt.

### 1,3-Dichlor-2-methyl-1-propen (1)

a) Die Synthese erfolgte durch Isobutenchlorierung<sup>3c)</sup> ((Z):(E) = 80:20) oder durch HCl-Eliminierung aus 1,2,3-Trichlor-2-methylpropan<sup>3c)</sup> mit Chinolin<sup>5)</sup> ((Z):(E) = 50:50) oder mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol ((Z):(E) = 70:30). Zu 0.24 mol Kalium in 250 ml *tert*-Butylalkohol werden 0.2 mol 1,2,3-Trichlor-2-methylpropan gegeben.

(Z)-**1**: Sdp. 130°C,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.470$  (gaschromatographische Reinheit 95%). Lit.<sup>3a,6)</sup>: Sdp. 130°C,  $n_{\text{D}}^{25} = 1.4698$ .

(E)-**1**: Sdp. 132°C,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4755$  (gaschromatographische Reinheit 92%). Lit.<sup>3a,6)</sup>: Sdp. 132°C,  $n_{\text{D}}^{25} = 1.4740$ .

b) Eine Mischung aus 2.6 g (0.025 mol) (Z)-, (E)- oder E/Z-Gemisch 1-Chlor-2-methyl-1-propen-3-ol (**3**), 10 ml Tetrachlorkohlenstoff und 7.2 g Triphenylphosphan läßt man unter gelegentlichem Schütteln 48 h bei Raumtemp. stehen. Nach Abfiltrieren des Feststoffes und Abdampfen des Lösungsmittels ergibt die Destillation 2.5 g (80%) mit dem Chlorid **1** nach a) übereinstimmendes E/Z-Gemisch bzw. reine Isomeren.

1-Chlor-2-methyl-1-propen-3-ol (**3**): 6.3 g (0.05 mol)  $\gamma$ -Chlormethylchlorid (E/Z-Gemisch **1** bzw. (Z)-**1** oder (E)-**1** werden in 75 ml einer 8proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung 3 h bei 80°C im Wasserbad gerührt. Nach Abkühlen wird mit Ether extrahiert, die Etherlösung getrocknet und der Ether i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wird fraktioniert. Man erhält 4 g (70%) farbloses Öl.

(Z)-**3**: Sdp. 64.5°C/22 Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4736$  (gaschromatographische Reinheit > 95%). Lit.<sup>3a)</sup>: Sdp. 160.5°C,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4737$ ,  $n_{\text{D}}^{25} = 1.4703$ .

(E)-**3**: Sdp. 69°C/22 Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4727$  (gaschromatographische Reinheit > 99%). Lit.<sup>3a)</sup>: Sdp. 167.4°C,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4730$ ,  $n_{\text{D}}^{25} = 1.4691$ .

<sup>1)</sup> M. Mühlstädt, K. Schulze und H. Richter, Z. Chem. **10**, 400 (1970).

<sup>2)</sup> K. Schulze, F. Richter, R. Weisheit, R. Krause, M. Mühlstädt und M. Mühlstädt, J. Prakt. Chem. **322** (4), 629 (1980).

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> L. F. Hatch, J. J. Russ und L. B. Gordon, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2614 (1947). – <sup>3b)</sup> J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer und C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3344 (1953). – <sup>3c)</sup> K. Schulze, M. Mühlstädt, J. Körner, W. Dietrich, E.-M. Dietrich und G. Winkler, DDR-Pat. 106345 (24. April 1973) [Chem. Abstr. **81**, 151513 (1974)], und dort zitierte Literatur.

<sup>4)</sup> A. O. Rogers und R. E. Nelson, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1029 (1936).

<sup>5)</sup> A. Mooradian und J. B. Cloke, J. Am. Chem. Soc. **68**, 785 (1946).

<sup>6)</sup> L. F. Hatch, L. B. Gordon und J. J. Russ, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1093 (1948).

<sup>7)</sup> L. F. Hatch, A. N. Brown und H. P. Bailey, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3198 (1950).

<sup>8)</sup> A. J. Hill und E. J. Fischer, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2588 (1922).

<sup>9)</sup> R. Vessiere, Bull. Soc. Chim. Fr. **1959**, 1273.

<sup>10)</sup> D. M. Grant und B. V. Cheney, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5315 (1967).

<sup>11)</sup> J. A. Anderson, Tetrahedron Lett. **1975**, 4079.

<sup>12)</sup> H. M. McConnell und R. E. Robertson, J. Chem. Phys. **29**, 1361 (1958).

<sup>13)</sup> G. C. Levy, Acc. Chem. Res. **6**, 161 (1973).