

Halogenepoxide, 7¹⁾

Umlagerungsreaktionen bei der Umsetzung von substituierten 2-Chlor- und 2,3-Dichloroxiranen mit Silbertetrafluoroborat

Helmut Keul, Bernd Pfeffer und Karl Griesbaum*

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

Eingegangen am 22. August 1983

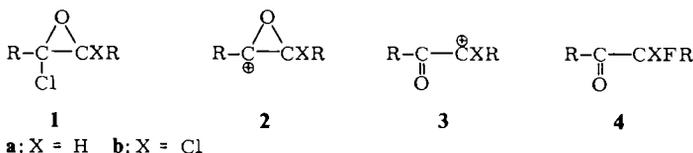
Umsetzungen von *tert*-butylsubstituierten und von isopropylsubstituierten Chloroxiranen mit Silbertetrafluoroborat wurden untersucht. Reaktionen, welche durch Enthalogenerung in der 2-Position von 2-Chlor-2-*tert*-butyl- (**5**) bzw. von 2-Chlor-2-isopropylloxiranen (**35**) verliefen, ergaben keine Veränderungen der C-Gerüste. Reaktionen, welche durch Enthalogenerung in der 2-Position von 2-Chlor-3-*tert*-butyl- (**12**) bzw. von 2-Chlor-3-isopropylloxiranen (**35**) verliefen, ergaben dagegen teilweise umgelagerte Produkte durch 1,2-Methyl- bzw. 1,2-Hydridverschiebungen an den intermediären α -Ketocarbenium-Ionen.

Halogen Epoxides, 7¹⁾

Rearrangements during the Reaction of Substituted 2-Chloro- and 2,3-Dichlorooxiranes with Silver Tetrafluoroborate

Reactions of *tert*-butyl-substituted and of isopropyl-substituted chlorooxiranes with silver tetrafluoroborate have been examined. Dehalogenations in the 2-positions of 2-chloro-2-*tert*-butyl- (**5**) and of 2-chloro-2-isopropyl-substituted oxiranes (**35**) occurred without changes of the carbon skeletons. By contrast, dehalogenations in the 2-positions of 2-chloro-3-*tert*-butyl- (**12**) and of 2-chloro-3-isopropylloxiranes (**35**) afforded partly rearranged products by 1,2-methyl- and/or 1,2-hydride shifts to the corresponding α -ketocarbenium ions.

Substituierte 2-Chloroxirane (**1a**) und 2,3-Dichloroxirane (**1b**) reagieren spontan mit Silbertetrafluoroborat, wobei u. a. die entsprechenden α -fluorierten Carbonylverbindungen **4a** bzw. **4b** gebildet werden²⁾. Die Reaktionen werden über die Zwischenstufen **2** und **3** formuliert, von denen jedoch offenbar nur die Ketocarbenium-Ionen **3** in der Lage sind, mit dem BF₄-Anion unter Fluorübertragung zu reagieren, da keine Hinweise für die Bildung von fluorierten Epoxiden erhalten wurden. Dies deutete darauf hin, daß die Epoxycarbenium-Ionen **2** kurzlebiger sind als die isomeren Ketocarbenium-Ionen **3**.

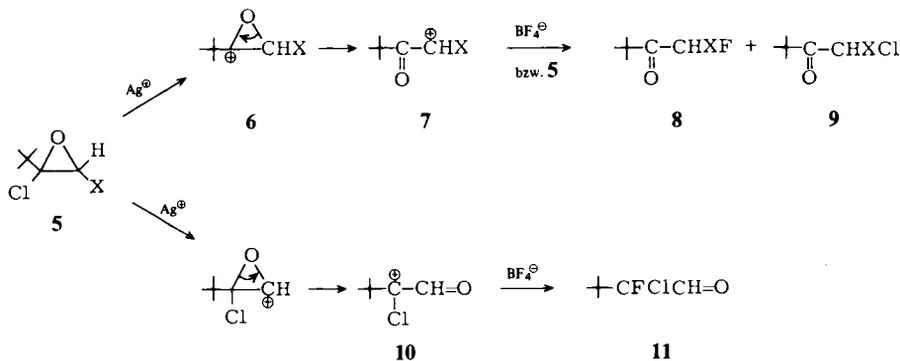


Hinweise auf die relative Stabilität derartiger Carbenium-Ionen könnte man auch erwarten aus dem Reaktionsverhalten von Epoxy- bzw. von Ketocarbenium-Ionen, welche am jeweiligen positiven Zentrum umlagerungsfähige verzweigte Substituenten tragen. Dazu wurden in dieser Untersuchung entsprechend substituierte Chloroxirane mit Silbertetrafluorborat umgesetzt.

Bereits früher²⁾ hatten wir mitgeteilt, daß aus dem Chloroxiran **5a** bei der Umsetzung mit AgBF_4 die Halogenketone **8a** (78%) und **9a** (22%) erhalten wurden. Jetzt haben wir gefunden, daß das 2,3-dichlorsubstituierte Oxiran **5b** mit AgBF_4 überwiegend die Halogenketone **8b** (81%) und **9b** (3%) und nur als Nebenprodukt den Halogenaldehyd **11b** (8%) liefert.

Wir erklären diese Ergebnisse so (Schema 1), daß aus **5a** ausschließlich und aus **5b** überwiegend die entsprechenden Epoxycarbenium-Ionen **6** entstehen, welche unter Ringöffnung spontan weiter reagieren über **7** zu **8** und **9**. Das Nebenprodukt **11** ist durch einen teilweisen Angriff von Silber-Ionen in der 3-Position von **5b** über die Zwischenstufe **10** zu erklären. Der entsprechende Dichloraldehyd, das 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutanal, wurde, offenbar aus sterischen Gründen, nicht gebildet. Seine Entstehung würde nämlich nach unserer Auffassung³⁾ die Übertragung des sterisch abgeschirmten Chlorsubstituenten in der 2-Position von **5b** auf das ebenfalls sterisch abgeschirmte Carbenium-Ion **10** verlangen.

Schema 1



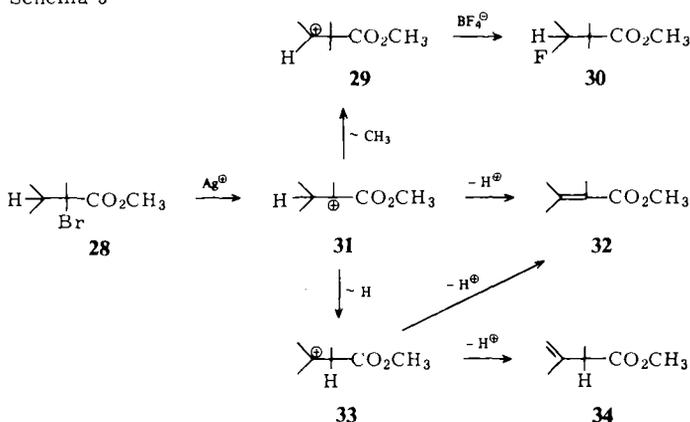
a: X = H **b:** X = Cl

Die Umsetzung von **12a** (Schema 2) mit AgBF_4 ergab die Produkte **15a** (36%), **17a** (14%) und **20a** (28%), sowie einige nicht identifizierte Komponenten mit langen GC-Retentionszeiten. Die Chloraldehyde **16a** und **18a** wurden dagegen nicht beobachtet; die Anwesenheit von **16a** wurde durch GC-Koinjektion mit authentischer Substanz definitiv ausgeschlossen. Die Umsetzung von **12b** (Schema 2) mit AgBF_4 lieferte die Produkte **15b** (23%), **16b** (12%), **20b** (10%) und **21b** (35%). Die Anwesenheit von **17b** wurde durch GC-Koinjektion mit authentischer Substanz ausgeschlossen.

Die vorstehenden Ergebnisse erklären wir nach Schema 2 dadurch, daß das Kation **14** nur zum Teil direkt zu den Verbindungen **15** und **16** mit gleichem C-Gerüst weiterreagiert, zum anderen Teil dagegen eine 1,2-Methylverschiebung eingeht unter Bildung

Als nächstes wurde die Umsetzung des tertiären Bromids **28** mit AgBF_4 untersucht (Schema 3). Dabei trat eine spontane Reaktion ein, aber als Reaktionsprodukte wurden **30** (34%), **32** (12%) und **34** (40%), jedoch kein **23** erhalten. Dies zeigt, daß die erwartete 1,2-Hydridverschiebung **31** \rightarrow **33** zwar teilweise eintrat, daß jedoch das tertiäre Carbenium-Ion **33** nicht mit dem BF_4^- -Anion zu **23** reagierte, sondern sofort deprotoniert wurde zu **34**. Zusätzlich trat an **31** eine 1,2-Methylverschiebung zu dem sekundären Carbenium-Ion **29** ein, welches mit dem BF_4^- -Anion den β -Fluorester **30** bildete. Das Folgeprodukt **32** des primär erhaltenen Kations **31** entstand dagegen nur als Nebenprodukt zu ca. 12%.

Schema 3

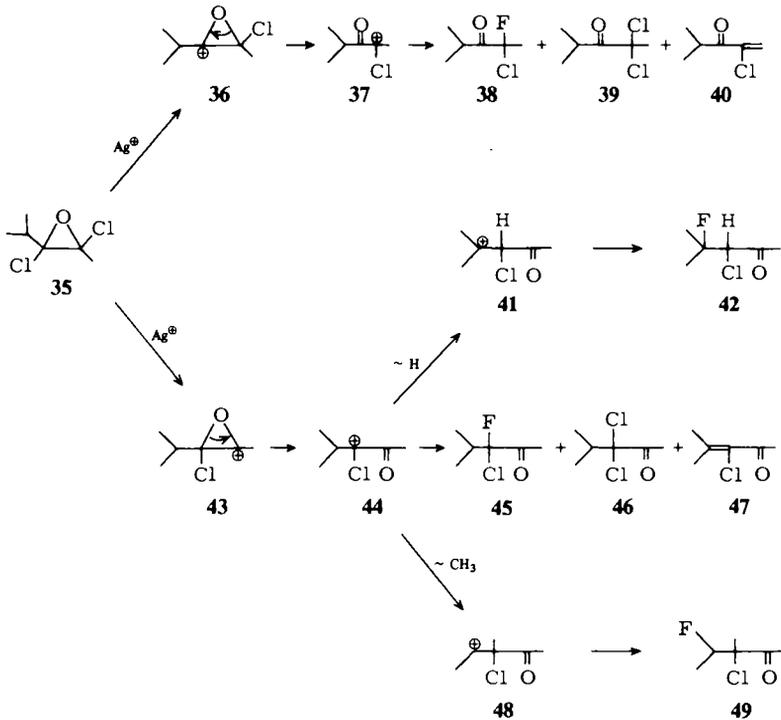


Die Umsetzung von **35** (Schema 4) mit AgBF_4 lieferte die Folgeprodukte **38** (12%), **39** (10%), **40** (11%), **42** (10%), **45** (16%), **46** (21%), **47** (12%) und **49** (4%). Wir erklären dies mit dem Reaktionsablauf von Schema 4. Danach wird **35** von Silber-Ionen zu ca. 33% neben der Isopropylgruppe enthalogeniert unter Bildung von **36** und zu ca. 66% neben der Methylgruppe unter Bildung von **43**. Das Epoxycarbenium-Ion **36** reagiert spontan weiter über das Ketocarbenium-Ion **37** zu den Folgeprodukten **38** – **40**, in welchen die Isopropylgruppe unverändert vorliegt. Das Epoxycarbenium-Ion **43**, andererseits, liefert durch Ringöffnung das mit **37** isomere Ketocarbenium-Ion **44**. Dieses liefert zum größten Teil die Folgeprodukte **45** – **47** mit intakter Isopropylgruppe, zu geringen Anteilen aber auch über die Zwischenstufe **41** das Hydridverschiebungsprodukt **42** bzw. über die Zwischenstufe **48** das Methylverschiebungsprodukt **49**.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigen die eingangs dargelegte Vermutung, daß Epoxycarbenium-Ionen (**2**) kurzlebiger sind als die damit isomeren Ketocarbenium-Ionen (**3**), da in keinem Fall eine Methylverschiebung an das Epoxy-, in jedem Fall dagegen eine Methylverschiebung an das Ketocarbenium-Ion beobachtet wurde, wenn die entsprechenden positiven Zentren mit einer methylverzweigten Gruppe substituiert waren. Möglicherweise erfolgt die Umwandlung der Chloroxirane in α -Ketocarbenium-Ionen sogar durch simultane Chlorabspaltung und Ringöffnung in einem Schritt, so daß gar keine Epoxycarbenium-Ionen auftreten. Die Resultate unserer Untersuchungen zeigen gleichzeitig auch die Grenzen der Nutzbarkeit der Umsetzung

gen von Chloroxiranen mit AgBF_4 zur Herstellung von α -fluorierten Carbonylverbindungen auf, da Reaktionen, welche über α -verzweigte Ketocarbenium-Ionen führen, Produktgemische mit nur geringen Anteilen der α -Fluorcarbonylverbindungen liefern.

Schema 4



Diese Untersuchungen wurden teilweise unterstützt durch den *Fonds der Chemischen Industrie* sowie den *Sonderforschungsbereich 62*, wofür die Autoren danken.

Experimenteller Teil

Geräte: ^1H -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker WP 60. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1. – Massenspektren: Varian MAT 111, 70 eV. – Analytische Gaschromatographie: Shimadzu GC-6A. – Präparative Gaschromatographie (PGC): Perkin-Elmer F-21.

(*Z*)-2-*tert*-Butyl-2,3-dichloroxiran (**5b**): Ein Gemisch von 60.0 g (0.29 mol) Phosphorpentachlorid und 30.5 g (0.23 mol) 1-Chlor-3,3-dimethyl-2-butanon wurde 8 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen unter Rühren mit Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit den Extrakten vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne (*Z*)-1,2-Dichlor-3,3-dimethyl-1-buten abdestilliert. Sdp. $68^\circ\text{C}/40$ Torr, Ausb. 7.9 g (23%) (Lit.⁵) Sdp. $153-154^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.21$ (s; 9H), 6.22 (s; 1H).

Ein Gemisch von 6.9 g (45.4 mmol) (*Z*)-1,2-Dichlor-3,3-dimethyl-1-buten und 10.0 g (52.3 mmol) 90proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Dichlormethan wurde unter Rühren 20 h unter

Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die ausgefallene 3-Chlorbenzoesäure abfiltriert, mit kaltem Dichlormethan gewaschen, Filtrat und Waschlösung vereinigt und die Behandlung noch dreimal wiederholt durch Zusatz von 6.0 g (31.4 mmol), 5.0 g (26.1 mmol) bzw. 4.0 g (20.9 mmol) 90proz. 3-Chlorperbenzoesäure. Das Filtrat und die Waschlösung aus der letzten Wiederholung wurden im Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen, mit 5proz. wäßriger Natriumsulfitlösung, 10proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Der Ether wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp. 35°C/1 Torr, Ausb. 3.9 g (51%) **5b**. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.10 (s; 9H), 5.18 (s; 1H). – IR: Keine Bande im Carbonylgebiet. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 135, 133 (1, 0.3) [M – Cl]⁺, 91, 89 (5, 15) [M – C₂H₄ClO]⁺, 69 (100) [M – CHCl₂O]⁺, 57 (32) [C₄H₉]⁺.

C₆H₁₀Cl₂O (169.1) Ber. C 42.43 H 5.96 Cl 41.95 Gef. C 42.55 H 5.91 Cl 41.85

Umsetzung von 5b mit AgBF₄: Zu einer Lösung von 1.43 g (7.3 mmol) AgBF₄ in 5 ml Ether wurden bei Raumtemp. unter Rühren 1.02 g (6.0 mmol) **5b** zugetropft und 5 h reagieren gelassen. Dann wurde eine konz. wäßrige Natriumchloridlösung zugefügt, die Etherschicht abgetrennt, die wäßrige Schicht mit Ether extrahiert, die vereinigten Etherlösungen mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Ether über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 50°C Badtemp. und 0.01 Torr ohne Kolonne in eine auf –78°C gekühlte Vorlage destilliert. Das Destillat (0.72 g) war eine farblose Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3 × 100 cm, 2.5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160°C bei 4°C/min) zeigte die Peaks von **8b** (81%, Ret.-Zeit 5.0 min), **9b** (3%, Ret.-Zeit 11.2 min), **11b** (8%, Ret.-Zeit 3.0 min) sowie des Ausgangsmaterials **5b** (8%, Ret.-Zeit 7.8 min). 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutanal war im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches nicht festgestellt worden, wie mit Hilfe von authentischem Material^{6,7} gezeigt wurde. – Die Komponenten **8b**, **9b** und **11b** wurden mittels PGC (Glassäule 0.8 × 100 cm, 2.5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160°C bei 3°C/min) isoliert.

1-Chlor-1-fluor-3,3-dimethyl-2-butanon (8b): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.29 (d, *J* = 0.7 Hz; 9H), 6.51 (d, *J* = 50.9 Hz; 1H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃): δ = –146.82. – IR (Film): 1735 cm^{–1} (C=O). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 154, 152 (7, 11) M⁺, 139, 137 (10, 15) [M – CH₃]⁺, 119, 117 (7, 21) [M – CH₂F]⁺, 85 (40) [M – CHFCl]⁺, 57 (100) [M – COCHFCl]⁺, 41 (37) [C₃H₅]⁺.

C₆H₁₀ClFO (152.6) Ber. C 47.23 H 6.61 Cl 23.23 F 12.45
Gef. C 47.23 H 6.48 Cl 23.37 F 12.57

1,1-Dichlor-3,3-dimethyl-2-butanon (9b): Farbloser Feststoff. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.28 (s; 9H), 6.36 (s; 1H) (Lit.⁸): δ = 1.26, 6.34). – IR (CCl₄): 1735 cm^{–1} (C=O) (Lit.⁸): 1735 cm^{–1}). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 85 (22) [M – CHCl₂]⁺, 57 (100) [M – COCHCl₂]⁺, 41 (52) [C₃H₅]⁺.

2-Chlor-2-fluor-3,3-dimethylbutanal (11b): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.19 (d, *J* = 1.1 Hz; 9H), 9.51 (d, *J* = 7.7 Hz; 1H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃): δ = –130.83. – IR (CDCl₃): 1735 cm^{–1} (C=O). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 125, 123 (5, 16) [M – CHO]⁺, 57 (100) [C₄H₉]⁺. – Die Substanz war nicht ausreichend für eine Elementaranalyse.

Umsetzung von 3-tert-Butyl-2-chloroxiran (12a) mit AgBF₄: Zu einer Lösung von 5.00 g (25.7 mmol) AgBF₄ in 10 ml Ether wurde bei –30°C unter Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 2.76 g (20.6 mmol) **12a**⁸ (*cis-trans*-Gemisch) in 10 ml Ether getropft. Dann wurde das Gemisch noch 1 h unter Rühren bei Raumtemp. gehalten und anschließend wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Nach dem Entfernen des Ethers verblieben 3.7 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3 × 300 cm, 5% Carbowax 20M auf Chromosorb G; 60–160°C bei 4°C/min) zeigte die Peaks von **15a** (36%, Ret.-Zeit 5.7 min), **17a** (14%, Ret.-Zeit 9.0 min)

und **20a** (28%, Ret.-Zeit 15.4 min), sowie nicht identifizierte Peaks mit Retentionszeiten über 22 min. Koinjektion des Rohproduktes mit 2-Chlor-3,3-dimethylbutanal (**16a**)⁴⁾ (Ret.-Zeit 10.8 min) zeigte, daß dieses nicht im Gemisch vorhanden war. – Der Destillationsrückstand wurde bei Raumtemp. und 0.01 Torr ohne Kolonne in eine auf -78°C gekühlte Vorlage destilliert. Aus dem Destillat (1.1 g) wurden mittels PGC (Glassäule 0.8×300 cm, 5% Carbowax 20M auf Chromosorb G; $60-160^{\circ}\text{C}$ bei $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) **15a**, **17a** und **20a** isoliert.

2-Fluor-3,3-dimethylbutanal (15a): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.06$ (d, $J = 1.7$ Hz; 9H), 4.31 (dd, $J = 1.8$ und 49.1 Hz; 1H), 9.77 (dd, $J = 1.8$ und 7.2 Hz; 1H) [Lit.⁹⁾ (CDCl_3): $\delta = 1.1, 3.5, 10.6$]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -202.6$ (d, $J = 49.1$ Hz). – IR (Film): 1740 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. %): $m/e = 98$ (8) [M – HF]⁺, 57 (100) [C_4H_9]⁺.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{FO}$ (118.2) Ber. C 60.99 H 9.38 F 16.08 Gef. C 61.08 H 9.30 F 16.32

3-Fluor-2,3-dimethylbutanal (17a): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.13$ (d, $J = 6.9$ Hz; 3H), 1.40 (d, $J = 22.0$ Hz; 3H), 1.46 (d, $J = 22.0$ Hz; 3H), 2.46 (ddq, $J = 1.8, 6.9$ und 13.7 Hz; 1H), 9.83 (dd, $J = 1.8$ und 1.9 Hz; 1H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -139.8$ (ddq, $J = 1.8, 13.7$ und 22.0 Hz). – IR (Film): 1735 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. %): $m/e = 98$ (34) [M – HF]⁺, 69 (15) [M – CH_2FO]⁺, 61 (100) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{F}$]⁺, 57 (44) [M – $\text{C}_3\text{H}_6\text{F}$]⁺. – Die Substanz war zu unbeständig für eine Elementaranalyse.

2,3-Dimethyl-2-butenal (20a): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.75$ (verbr. s; 3H), 1.97 (verbr. s; 3H), 2.20 (m; 3H), 10.10 (s; 1H) [Lit.¹⁰⁾ (CDCl_3): $\delta = 1.74, 1.97, 2.20, 10.10$].

(Z)-3-tert-Butyl-2-chlor-2-methyloxiran (12b): Zu einem Gemisch¹¹⁾ von 2.8 g (21.2 mmol) (Z)-2-Chlor-4,4-dimethyl-2-penten und 6.4 g 2-Chlor-4,4-dimethyl-1-penten in 30 ml Dichlormethan wurde unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 4.6 g (26.7 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure in 20 ml Dichlormethan getropft. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmt und noch 40 h gerührt, die ausgefallene 3-Chlorbenzoesäure abfiltriert und mit kaltem Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit 5proz. wäßriger Natriumsulfatlösung, 10proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und bei Raumtemp. und 20 Torr das Lösungsmittel über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne weitgehend entfernt. Der flüssige Rückstand wurde bei Raumtemp. und 1 Torr in eine auf -78°C gekühlte Vorlage überdestilliert. Mittels PGC (Glassäule 0.8×300 cm, 5% OV-101 auf Chromosorb G; $60-160^{\circ}\text{C}$ bei $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) wurde aus diesem Destillat **12b** isoliert. Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.12$ (s; 9H), 1.83 (s; 3H), 2.59 (s; 1H). – IR (Film): 2960, 2930, 2910, 2870, 1480, 1430, 1390, 1380, 1365, 1320, 1260, 1205, 1160, 1090, 1075, 1025, 915, 860, 775, 740 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClO}$ (148.6) Ber. C 56.56 H 8.82 Cl 23.86 Gef. C 56.55 H 8.67 Cl 23.69

Umsetzung von (Z)-3-tert-Butyl-2-chlor-2-methyloxiran (12b) mit AgBF_4 : Zu einer Lösung von 1.60 g (8.2 mmol) AgBF_4 in 10 ml Ether wurde unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser innerhalb von 15 min eine Lösung von 1.10 g (7.4 mmol) **12b** in 10 ml Ether getropft, das Gemisch noch 5 h bei Raumtemp. gerührt und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Der Ether wurde über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert und der flüssige Rückstand bei 40°C und 1 Torr ohne Kolonne in eine auf -78°C gekühlte Vorlage überdestilliert. GC-Analyse (Glassäule 0.3×300 cm, 2.5% OV-101 auf Chromosorb G; $60-160^{\circ}\text{C}$ bei $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$) des Destillates (1.30 g) zeigte die Peaks von **15b** (23%, Ret.-Zeit 6.7 min), **16b** (12%, Ret.-Zeit 11.8 min), **20b** (10%, Ret.-Zeit 10.8 min) und **21b** (35%, Ret.-Zeit 7.9 min), sowie nicht identifizierte Peaks mit Retentionszeiten über 15 min. Die Anwesenheit von **17b** wurde durch Koinjektion mit authentischer Substanz (Ret.-Zeit 7.6 min) ausgeschlossen. In Übereinstimmung damit zeigte das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum des Destillates nur das Signal von **15b**. – Aus dem Destillat wurden mittels PGC (Glassäule 0.8×300 cm, 5% OV-101 auf Chromosorb G; $60-160^{\circ}\text{C}$ bei $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) **15b**, **16b**, **20b** und **21b** isoliert.

3-Fluor-4,4-dimethyl-2-pentanon (15b): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.02$ (d, $J = 1.6$ Hz; 9H), 2.23 (d, $J = 5.7$ Hz; 3H), 4.30 (d, $J = 49.9$ Hz; 1H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -191.7$ (d, $J = 49.9$ Hz). – IR (Film): 1725 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. %): $m/e = 132$ (7) M^+ , 112 (45) $[\text{M} - \text{HF}]^+$, 76 (57) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{FO}]^+$, 69 (19) $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$, 57 (15) $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 55 (56) $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 43 (100) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$. – Die Substanzmenge war nicht ausreichend für eine Elementaranalyse.

3-Chlor-4,4-dimethyl-2-pentanon (16b): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.09$ (s; 9H), 2.31 (s; 3H), 4.02 (s; 1H). – $n_{\text{D}}^{20} = 1.4348$ (Lit.¹²): $n_{\text{D}}^{20} = 1.4341$.

3,4-Dimethyl-3-penten-2-on (20b): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.73$ (verbr. s; 3H), 1.80 (verbr. s; 6H), 2.12 (s; 3H). – MS (rel. Int. %): $m/e = 112$ (100) M^+ , 97 (64) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 69 (93) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}]^+$, 43 (63) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$. – Eine authentische Probe¹³) ergab identische Daten.

3,4-Dimethyl-4-penten-2-on (21b): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.17$ (d, $J = 6.9$ Hz; 3H), 1.69 (m; 3H), 2.12 (s; 3H), 3.22 (q, $J = 6.9$ Hz; 1H), 4.90 (m; 2H) [Lit.¹³] (CCl_4): $\delta = 1.10, 1.65, 2.01, 3.15, 4.70 - 5.00$].

Umsetzung von 4-Chlor-3,4-dimethyl-2-pentanon (18b) mit AgBF_4 : Zu einer Lösung von 3.25 g (16.7 mmol) AgBF_4 in 20 ml Ether wurde unter Rühren bei 0°C innerhalb von 1 h eine Lösung von 2.00 g (13.5 mmol) **18b**¹³) getropft, das Gemisch noch 30 min bei 0°C gerührt und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Der Ether wurde bei Raumtemp. und 20 Torr über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen, der verbliebene Rückstand bei Raumtemp. und 1 Torr in eine auf -78°C gekühlte Vorlage abdestilliert. Aus dem Destillat (1.17 g) wurde mittels PGC (Glassäule 0.8×300 cm, 2.5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60 - 160^\circ\text{C}$ bei $3^\circ\text{C}/\text{min}$) **4-Fluor-3,4-dimethyl-2-pentanon (17b)** isoliert. Farblose Flüssigkeit, bei Raumtemp. nicht stabil. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.11$ (d, $J = 7.1$ Hz; 3H), 1.33 (d, $J = 21.8$ Hz; 3H), 1.40 (d, $J = 21.8$ Hz; 3H), 2.27 (d, $J = 1.3$ Hz; 3H), 2.89 (dq, $J = 7.1$ und 12.1 Hz; 1H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -136.9$. – IR (Film): 1715 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. %): $m/e = 112$ (7) $[\text{M} - \text{HF}]^+$, 70 (39) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{F}]^+$, 61 (17) $[\text{C}_3\text{H}_6\text{F}]^+$, 43 (100) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$.

Umsetzung von 17a zu 3-Fluor-2,3-dimethylbuttersäure-methylester (23): Eine Lösung von 250 mg (2.12 mmol) **17a**, 250 mg (2.66 mmol) Orthoameisensäure-methylester und eine Spatelspitze Ammoniumnitrat in 1 ml Methanol wurde 8 h bei Raumtemp. und anschließend über Nacht bei -30°C stehengelassen. Mittels PGC (Glassäule 0.8×300 cm, 5% Carbowax 20M auf Chromosorb G; $60 - 160^\circ\text{C}$ bei $3^\circ\text{C}/\text{min}$) wurde das Dimethylacetal **22** isoliert. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 0.92$ (d, $J = 7.0$ Hz; 3H), 1.32 (d, $J = 22.6$ Hz; 6H), 1.98 (ddq, $J = 3.7, 7.0$ und 13.8 Hz; 1H), 3.34 (s; 3H), 3.37 (s; 3H), 4.29 (d, $J = 3.7$ Hz; 1H). – Substanz zu instabil für Elementaranalyse. – Eine Lösung von 150 mg (0.91 mmol) **22** in 1 ml $[\text{D}_2]$ Dichlormethan wurde bei 0°C so lange mit Ozon behandelt, bis gaschromatographisch (Glassäule 0.3×300 cm, 5% Carbowax auf Chromosorb G; $60 - 160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$; Ret.-Zeit 12.1 min) kein **22** mehr nachweisbar war. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ozonolyseproduktes zeigte nur die Signale von **23** (vgl. unten).

Unabhängige Synthese von 3-Fluor-2,3-dimethylbuttersäure-methylester (23)

a) **3-Chlor-2,3-dimethylbuttersäure-methylester (24):** Zu einer Lösung von 4.65 g (34.5 mmol) 3-Hydroxy-2,3-dimethylbuttersäure¹⁴) in 50 ml Tetrachlormethan wurden unter Rühren und Eisbadkühlung langsam 4.57 g (38.7 mmol) Thionylchlorid getropft. Anschließend wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt, 1 h gerührt, mit Dichlormethan extrahiert und der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit einer Lösung von Diazomethan in Ether behandelt und der Ether

i. Vak. im Rotationsverdampfer entfernt. Aus dem flüssigen Destillationsrückstand (2.30 g) wurde **24** mittels PGC (Glassäule 0.8 × 300 cm, 5% Carbowax 20M auf Chromosorb G; 60–160°C bei 5°C/min) isoliert. Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.31 (d, J = 7.2 Hz; 3H), 1.65 (s; 6H), 2.90 (q, J = 7.2 Hz; 1H), 3.70 (s; 3H). – IR (Film): 1740 cm⁻¹ (C=O).

C₇H₁₃ClO₂ (164.6) Ber. C 51.07 H 7.96 Cl 21.53 Gef. C 51.02 H 7.85 Cl 21.44

b) *Umsetzung von 24 mit AgBF₄*: Zu einer Lösung von 856 mg (4.4 mmol) AgBF₄ in 10 ml Ether wurde unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 365 mg (2.2 mmol) **24** in 5 ml Ether getropft. Das Gemisch wurde bei Raumtemp. 2 h gerührt und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Der Ether wurde über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand ohne Kolonne bei Raumtemp. und 5 Torr in eine auf –78°C gekühlte Vorlage destilliert. Aus dem Destillat (434 mg; enthält noch Ether) wurde durch PGC (Glassäule 0.8 × 100 cm, 2.5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160°C bei 3°C/min) 3-Fluor-2,3-dimethylbuttersäure-methylester (**23**) isoliert. Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.21 (d, J = 7.2 Hz; 3H), 1.41 (d, J = 22.2 Hz; 6H), 2.80 (dq, J = 7.2 und 10.8 Hz; 1H), 3.70 (s; 3H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFC1₃): δ = –138.7. – IR (Film): 1735 cm⁻¹ (C=O). – MS (rel. Int. %): m/e = 133 (5) [M – CH₃]⁺, 128 (10) [M – HF]⁺, 117 (30) [M – OCH₃]⁺, 113 (50) [M – CH₄F]⁺, 88 (100) [M – HCO₂CH₃]⁺, 59 (40) [CO₂CH₃]⁺.

C₇H₁₃FO₂ (148.2) Ber. C 56.74 H 8.84 F 12.82 Gef. C 56.68 H 8.79 F 12.76

Herstellung von 2-Brom-3,3-dimethylbuttersäure-methylester (25) und Versuch zur Umsetzung mit AgBF₄: Ein Gemisch von 16.0 g (123 mmol) 3,3-Dimethylbuttersäure und 1.73 g rotem Phosphor wurde unter Rühren langsam mit 42.6 g (266 mmol) Brom versetzt und 6 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Brom und Bromwasserstoff bei 30 Torr entfernt, vom festen Rückstand dekantiert, 1 h mit überschüssigem Methanol unter Rückfluß gekocht und **25** über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Sdp. 80°C/20 Torr, Ausb. 21.0 g (82%) (Lit.¹⁵); Sdp. 181 bis 182°C).

Zu einer Lösung von 5.0 g (25.6 mmol) AgBF₄ in 10 ml Ether wurden bei Raumtemp. 5.0 g (23.9 mmol) **25** gegeben und 24 h unter Rühren gehalten. Es trat kein Niederschlag von Silberbromid auf, und nach der Aufarbeitung (wie vorstehend beschrieben) wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

Herstellung von 2-Brom-2,3-dimethylbuttersäure-methylester (28) und Umsetzung mit AgBF₄: Aus 7.0 g (53.8 mmol) 2,3-Dimethylbuttersäure, 0.75 g rotem Phosphor und 18.5 g (116.2 mmol) Brom wurden wie vorstehend beschrieben 7.9 g (70%) **28** hergestellt. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 77°C/18 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 0.93 (d, J = 6.6 Hz; 3H), 1.12 (d, J = 6.6 Hz; 3H), 1.80 (s; 3H), 2.48 (qq, J = 6.6 Hz; 1H), 3.80 (s; 3H). – IR (Film): 1745 cm⁻¹ (C=O).

C₇H₁₃BrO₂ (209.1) Ber. C 40.21 H 6.27 Br 38.22 Gef. C 40.11 H 6.20 Br 38.46

Eine Lösung von 3.0 g (15.5 mmol) AgBF₄ in 10 ml Ether wurde unter Rühren bei 0°C innerhalb von 10 min mit 3.0 g (14.4 mmol) **28** in 10 ml Ether versetzt. Das Gemisch wurde bei Raumtemp. über Nacht gerührt und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet, der Ether i. Vak. über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand bei Raumtemp. und 1 Torr ohne Kolonne in eine auf –78°C gekühlte Vorlage überdestilliert. GC-Analyse des Destillates (1.75 g) zeigte die Peaks von **30** (34%, Ret.-Zeit 10.5 min), **32** (12%, Ret.-Zeit 15.1 min) und **34** (40%, Ret.-Zeit 8.8 min) (Glassäule 0.3 × 300 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160°C bei 4°C/min). – Durch PGC (Glassäule 0.8 × 300 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60 bis 160°C bei 3°C/min) wurden **30**, **32** und **34** isoliert. Die ¹H-NMR- und IR-Daten von **32** und von **34** waren in Übereinstimmung mit publizierten Werten¹⁶.

3-Fluor-2,2-dimethylbuttersäure-methylester (30): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.07$ (d, $J = 0.9$ Hz; 3H), 1.15 (d, $J = 0.9$ Hz; 3H), 1.27 (dd, $J = 6.4$ und 24.6 Hz; 3H), 3.70 (s; 3H), 4.85 (dq, $J = 6.4$ und 73.8 Hz; 1H). – IR (Film): 1740 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. %): $m/e = 148$ (1) M^+ , 127 (19) $[\text{M} - \text{H}_2\text{F}]^+$, 116 (17) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}]^+$, 88 (72) $[\text{M} - \text{HCO}_2\text{CH}_3]^+$, 69 (36) $[\text{C}_5\text{H}_6]^+$, 68 (100) $[\text{C}_5\text{H}_8]^+$, 60 (19) $[\text{HCO}_2\text{CH}_3]^+$.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{FO}_2$ (148.2) Ber. C 56.74 H 8.84 F 12.82 Gef. C 56.93 H 8.61 F 12.71

Synthese von (E)-2,3-Dichlor-2-methyl-3-isopropoxyiran (35)

a) **4-Methyl-2-pentin:** Zu einer Suspension von 600.0 g (2.91 mol) Phosphorpentachlorid in 160 ml Pentan wurden unter Rühren 263.5 g (2.64 mol) 4-Methyl-2-pentanone so eingetroffen, daß das Gemisch leicht unter Rückfluß kochte. Dann wurde noch 2 h gerührt und anschließend 300 ml Wasser zugetropft. Die Pentanphase wurde mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Die erhaltene Pentanlösung wurde in drei gleichen Ansätzen mit je 97.4 g (0.87 mol) Kalium-*tert*-butylat in 340 ml Dimethylsulfoxid 6 h bei Raumtemp. gerührt, mit 250 ml Wasser versetzt, die Phasen getrennt und die Wasserphase mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen aus den drei Ansätzen wurden weitgehend eingeeengt, der Rückstand nochmals 6 h mit 97.4 g (0.87 mol) Kalium-*tert*-butylat in 265 ml Dimethylsulfoxid gerührt, mit Wasser versetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen wurden mit verd. Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Destillation über eine 40-cm-Füllkörperkolonne wurden 110.0 g (51%) 4-Methyl-2-pentin erhalten. Sdp. $71 - 74^\circ\text{C}/760$ Torr (Lit.¹⁷); Sdp. $72 - 75^\circ\text{C}/760$ Torr.

b) **(E)-2,3-Dichlor-4-methyl-2-pentin:** Zu einer Suspension von 169.0 g (0.62 mol) Phenyliodidchlorid in 200 ml Trichlormethan wurden unter Rühren 49.2 g (0.60 mol) 4-Methyl-2-pentin getropft und das Gemisch noch 2 h gerührt. Die Rohprodukte aus zwei Ansätzen wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und über eine 40-cm-Füllkörperkolonne i. Vak. destilliert. Die Fraktion vom Sdp. $65 - 70^\circ\text{C}/70 - 40$ Torr (112.5 g) wurde in drei gleiche Anteile geteilt und über eine 1-m-Drehbandkolonne i. Vak. destilliert. Sdp. $63 - 64^\circ\text{C}/62$ Torr. Ausb. 57.7 g (32%). Reinheit $> 98\%$. – Für analytische Zwecke wurde eine Probe mittels PGC (Glassäule 0.8×500 cm, 2.5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $30 - 90^\circ\text{C}$ bei $3^\circ\text{C}/\text{min}$ und anschließend $90 - 160^\circ\text{C}$ bei $30^\circ\text{C}/\text{min}$) gereinigt. Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.06$ (d, $J = 6.6$ Hz; 6H), 2.21 (s; 3H), 3.43 (sept, $J = 6.6$ Hz; 1H). – MS (rel. Int. %): $m/e = 156$, 154, 152 (4, 28, 40) M^+ , 141, 139, 137 (6, 33, 53) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 103, 101 (6, 15) $[\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl}]^+$, 81 (48) $[\text{M} - \text{HCl}_2]^+$, 65 (100) $[\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl}_2]^+$.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (153.1) Ber. C 47.08 H 6.59 Cl 46.33 Gef. C 47.23 H 6.60 Cl 46.25

c) **(E)-2,3-Dichlor-2-methyl-3-isopropoxyiran (35):** Eine Lösung von 14.5 g (95 mmol) (E)-2,3-Dichlor-2-methyl-2-pentin in 110 ml Dichlormethan wurde mit 15.9 g (93 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure versetzt und 70 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde die ausgefallene 3-Chlorperbenzoesäure abfiltriert, das Filtrat nochmals mit 11.0 g (64 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure versetzt, das Gemisch 88 h bei Raumtemp. gerührt, auf -20°C abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wurde nacheinander mit 5proz. wäßriger Natriumsulfatlösung, 5proz. wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und über eine 20-cm-Füllkörperkolonne i. Vak. destilliert. Sdp. $60 - 62^\circ\text{C}/50$ Torr. Ausb. 8.5 g (53%). Reinheit 94%. – Für analytische Zwecke wurde eine Probe mittels PGC (Glassäule 0.8×500 cm, 2.5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $30 - 75^\circ\text{C}$ bei $1^\circ\text{C}/\text{min}$, dann $75 - 160^\circ\text{C}$ bei $30^\circ\text{C}/\text{min}$) gereinigt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.12$ und 1.20 (dd, $J = 6.6$ Hz; 6H), 2.08 (s; 3H), 2.35 (d sept, $J = 6.6$ Hz; 1H). – MS (rel. Int. %): 92, 90 (5, 15) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}]^+$, 71 (12) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2]^+$, 55 (63) $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 43 (100) $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ (169.1) Ber. C 42.64 H 5.93 Cl 41.96 Gef. C 42.78 H 5.96 Cl 41.90

Umsetzung von (E)-2,3-Dichlor-2-methyl-3-isopropylloxiran (35) mit AgBF_4 : In eine Lösung von 5.35 g (27.4 mmol) AgBF_4 in 20 ml Ether wurden bei 15 °C unter Rühren 4.10 g (24.4 mmol) **35** getropft und noch 15 min unter Rühren gehalten. Dann wurde wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet und der Ether über eine 10-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. GC-Analyse (Stahlsäule 0.3 × 500 cm, 5% Polyphenylether auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 4 °C/min) des Destillationsrückstandes (2.90 g) zeigte die Peaks von **38** (12%, Ret.-Zeit 10.1 min), **39** (10%, Ret.-Zeit 16.8 min), **40** (11%, Ret.-Zeit 17.8 min), **42** (10%, Ret.-Zeit 18.8 min), **45** (16%, Ret.-Zeit 13.3 min), **46** (21%, Ret.-Zeit 22.1 min), **47** (12%, Ret.-Zeit 20.8 min) und **49** (4%, Ret.-Zeit 19.4 min). – Der Rückstand wurde i. Vak. über eine 10-cm-Füllkörperkolonne destilliert. Fraktion 1, Sdp. 24–43 °C/15 Torr, 1.03 g; Fraktion 2, Sdp. 43–46 °C/15 Torr, 0.17 g; Fraktion 3, Sdp. 25–35 °C/2 Torr, 0.72 g. Durch PGC (Glassäule 0.8 × 500 cm, 2.5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 55 min isotherm bei 70 °C, dann 70–170 °C bei 15 °C/min) wurden aus der Fraktion 1 die Verbindungen **38**, **39**, **40** und **45**, und aus den vereinigten Fraktionen 2 und 3 Verbindung **47**, sowie ein Gemisch der Verbindungen **42**, **46** und **49** isoliert. Nochmalige PGC-Trennung (Glassäule 0.8 × 540 cm, 5% Polyphenylether auf Chromosorb G; 42 min isotherm bei 100 °C, dann 100–160 °C bei 20 °C/min) des Gemisches lieferte die individuellen Verbindungen **42**, **46** und **49**.

2-Chlor-2-fluor-4-methyl-3-pentanon (38): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.15$ (dd, $J = 0.9$ und 6.8 Hz; 3H), 1.24 (d, $J = 6.8$ Hz; 3H), 2.00 (d, $J = 19.6$ Hz; 3H), 3.32 (d sept, $J = 2.4$ und 6.8 Hz; 1H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -114.05$ (q, $J = 18.8$ Hz). – IR (Film): 1745 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. %): $m/e = 71$ (31) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CFCl}]^+$, 43 (100) $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClFO}$ (152.6) Ber. C 47.22 H 6.61 Cl 23.23 F 12.45
Gef. C 47.27 H 6.54 Cl 23.14 F 12.45

2,2-Dichlor-4-methyl-3-pentanon (39): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.26$ (d, $J = 6.6$ Hz; 6H), 2.17 (s; 3H), 3.59 (sept, $J = 6.6$ Hz; 1H). – IR (Film): 1735 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. %): $m/e = 71$ (38) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CCl}_2]^+$, 43 (100) $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ (169.1) Ber. C 42.63 H 5.96 Cl 41.95 Gef. C 42.64 H 5.91 Cl 41.88

2-Chlor-4-methyl-1-penten-3-on (40): Bräunliche Flüssigkeit; in Substanz unbeständig. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.16$ (d, $J = 6.8$ Hz; 6H), 3.35 (sept, $J = 6.8$ Hz; 1H), 6.22 (m; 2H). – IR (CCl_4): 1705 (C=O), 1610 cm^{-1} (C=C). – MS (rel. Int. %): $m/e = 134$, 132 (4, 10) M^+ , 91, 89 (10, 19) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$, 71 (42) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}]^+$, 43 (100) $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

3-Chlor-4-fluor-4-methyl-2-pentanon (42): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.51$ (d, $J = 21.6$ Hz; 6H), 2.37 (d, $J = 1.5$ Hz; 3H), 4.22 (d, $J = 16.6$ Hz; 1H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -144.3$ (d sept, $J = 16.6$ und 21.6 Hz). – IR (Film): 1715 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. %): $m/e = 94$, 92, 90 (6, 20, 26) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{F}]^+$ sowie $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{F}]^+$, 61 (19) $[\text{C}_3\text{H}_6\text{F}]^+$, 43 (100) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClFO}$ (152.6) Ber. C 47.22 H 6.61 Cl 23.23 F 12.45
Gef. C 47.08 H 6.48 Cl 23.30 F 12.25

Unabhängige Synthese von 42: Zu einer Lösung von 1.40 g (7.2 mmol) AgBF_4 in 5 ml Ether wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 5 min eine Lösung von 1.10 g (6.5 mmol) 3,4-Dichlor-4-methyl-2-pentanon¹⁸⁾ in 5 ml Ether getropft, 1 h bei Raumtemp. gerührt und wie bei der Umsetzung von **5b** beschrieben aufgearbeitet. Der Ether wurde i. Vak. über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne entfernt und der Rückstand bei Raumtemp. und 1 Torr in eine auf –78 °C gekühlte Vorlage destilliert. Aus dem Destillat (880 mg) wurde durch PGC (Glassäule 0.8 × 100 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 3 °C/min) **42** isoliert. Die spektroskopischen Daten waren identisch mit den vorstehend berichteten.

3-Chlor-3-fluor-4-methyl-2-pentanon (45): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.01$ (d, $J = 6.8$ Hz; 3H), 1.19 (d, $J = 6.8$ Hz; 3H), 2.37 (d, $J = 3.8$ Hz; 3H), 2.52 (d sept, $J = 6.8$ und 23.7 Hz; 1H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -130.06$ (dq, $J = 3.8$ und 23.7 Hz). – IR (Film): 1750 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. %): $m/e = 154, 152$ (0.5, 1) M^+ , 43 (100) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClFO}$ (152.6) Ber. C 47.22 H 6.61 Cl 23.23 F 12.45

Gef. C 47.08 H 6.50 Cl 23.20 F 12.41

3,3-Dichlor-4-methyl-2-pentanon (46): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.12$ (d, $J = 6.4$ Hz; 6H), 2.51 (s; 3H), 2.69 (sept, $J = 6.4$ Hz; 1H). – IR (CDCl_3): 1730 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ (169.1) Ber. C 42.63 H 5.96 Cl 41.95 Gef. C 42.60 H 5.84 Cl 42.05

3-Chlor-4-methyl-3-penten-2-on (47): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.02$ (q, $J = 0.4$ Hz; 3H), 2.14 (q, $J = 0.4$ Hz; 3H), 2.42 (s; 3H) (Lit.¹⁹⁾: $\delta = 1.99, 2.10, 2.33$). – IR (Film): 1695 (C=O), 1600 cm^{-1} (C=C).

3-Chlor-4-fluor-3-methyl-2-pentanon (49): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.42$ (dd, $J = 6.3$ und 24.0 Hz; 3H), 1.56 (d, $J = 1.2$ Hz; 3H), 2.43 (d, $J = 0.8$ Hz; 3H), 4.98 (dq, $J = 6.3$ und 45.6 Hz; 1H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -176.9$ (dq, $J = 24.0$ und 45.6 Hz). – MS (rel. Int. %): $m/e = 92, 90$ (12, 33) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{COF}]^+$, 55 (52) $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 43 (100) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$. – Die Substanz war nicht ausreichend für eine Elementaranalyse.

¹⁾ 6. Mitteil.: K. Griesbaum, G. O. Lie und H. Keul, J. Org. Chem., im Druck.

²⁾ K. Griesbaum, H. Keul, R. Kibar, B. Pfeffer und M. Spraul, Chem. Ber. **114**, 1858 (1981).

³⁾ In einer früheren Mitteilung²⁾ hatten wir Argumente vorgebracht dafür, daß bei der Umsetzung von Chloroxiranen mit AgBF_4 die mit den Substraten isomeren Chlorcarbonylverbindungen (z. B. 9) nicht durch Isomerisierung, sondern durch Chlorübertragung vom Chloroxiran (z. B. 5) auf ein α -Ketocarbenium-Ion (z. B. 7) entstehen.

⁴⁾ P. Deslongchamps und C. Moreau, Can. J. Chem. **49**, 2465 (1971).

⁵⁾ A. Debon, S. Masson und A. Thuillier, Bull. Soc. Chim. Fr. **1975**, 2493.

⁶⁾ L. Duhamel, P. Duhamel und J. M. Poirier, Tetrahedron Lett. **1973**, 4237.

⁷⁾ K. Bott, Chem. Ber. **108**, 402 (1975).

⁸⁾ P. Duhamel, L. Duhamel und J. Gralak, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 3641.

⁹⁾ K. G. Migliorese, E. H. Appelman und M. N. Tsangaris, J. Org. Chem. **44**, 1711 (1979).

¹⁰⁾ P. J. Kocienski und J. Ciabattoni, J. Org. Chem. **39**, 388 (1974).

¹¹⁾ Hergestellt nach: F. Marcuzzi und G. Melloni, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 1517.

¹²⁾ J. W. Thorpe und J. Warkentin, Can. J. Chem. **51**, 927 (1973).

¹³⁾ H. O. House, Ch.-J. Chu, J. M. Wilkins und H. J. Umen, J. Org. Chem. **40**, 1460 (1975).

¹⁴⁾ A. E. Opara, Chem. Commun. **1969**, 679.

¹⁵⁾ A. Chritchlow, E. Haslam, R. D. Haworth, R. B. Tinker und N. M. Waldron, Tetrahedron Lett. **1967**, 2829.

¹⁶⁾ T. V. van Auken und R. L. Rinehart jr., J. Am. Chem. Soc. **84**, 3736 (1962).

¹⁷⁾ K. W. Greenlee, J. M. Derfer und C. E. Boord, J. Org. Chem. **19**, 1882 (1954).

¹⁸⁾ H. Pauly und H. Lieck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 502 (1900).

¹⁹⁾ K. Subrahmanya Ayyar, R. C. Cookson und D. A. Kagi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 1727.