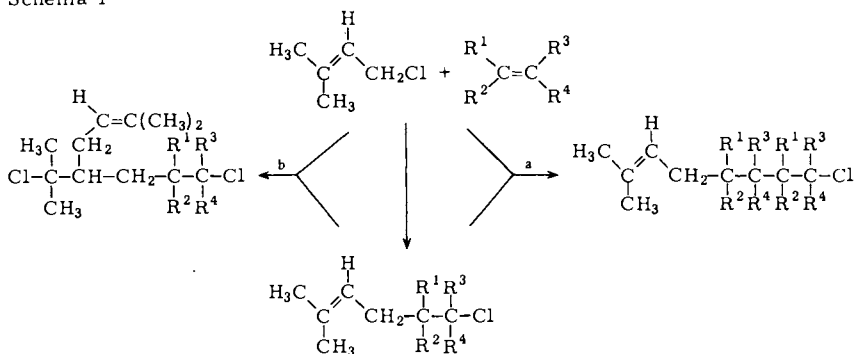




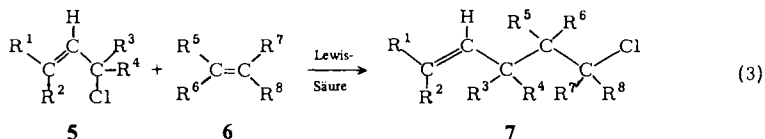
haben wir gezeigt, daß dies im allgemeinen dann der Fall ist, wenn **1** rascher dissoziiert als **3**, und wir verwendeten Solvolysedaten von Modellverbindungen, um vorherzusagen, ob die Synthese von 1:1-Additionsprodukten nach Gl. (1) möglich ist<sup>1-3)</sup>.

Bei der Addition von Prenylchlorid an Alkene zeigte sich ein zusätzliches Problem<sup>4)</sup>: Außer der elektrophilen Addition des 1:1-Additionsprodukts an weiteres Alken (a, Schema 1), einer Folgereaktion vom Typ (Gl. 2), können die primär gebildeten 1:1-Additionsprodukte als ungesättigte Verbindungen auch nucleophile Folgereaktionen mit Prenylchlorid eingehen (b, Schema 1). Derartige Nebenreaktionen sollten allgemein das synthetische Potential elektrophiler Allylierungen (Gl. 3) einschränken.

Schema 1



In dieser Arbeit berichten wir über eine systematische Untersuchung von CC-Verknüpfungen durch elektrophile Allylierungen von Alkenen (Gl. 3). Da 2-Alkyl-substituierte Allylsysteme mit Alkenen auch unter Bildung von Fünfringen reagieren<sup>5)</sup>, beschränken wir uns in diesem Bericht auf Additionen 2-unsubstituierter Allylchloride.



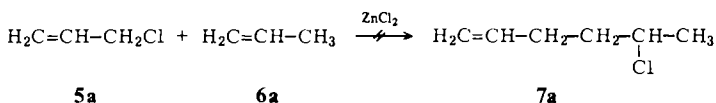
## I. Umsetzungen

Wie bereits bei früheren Untersuchungen hat sich auch bei den meisten hier beschriebenen Umsetzungen das homogene Katalysatorsystem Zinkchlorid-Ether in Methylchlorid bewährt. Eine Kontrolle des Reaktionsablaufs erzielten wir durch Vorlegen der Katalysatorlösung und langsame Zugabe der Additionscomponenten. Die Reihenfolge des Einbringens von **5** und **6** richtet sich nach der jeweils überwiegenden Nebenreaktion (elektrophile bzw. nucleophile Folgereaktion von **7**) sowie nach der Zersetzlichkeit der Reaktionspartner.

### 1. 3-Chlorpropen (**5a**)

Das unsubstituierte Allylchlorid **5a** ging unter Zinkchlorid-Katalyse bei  $-78^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  mit Propen (**6a**) innerhalb von 3 Tagen keine Umsetzung ein. Mit der stärkeren

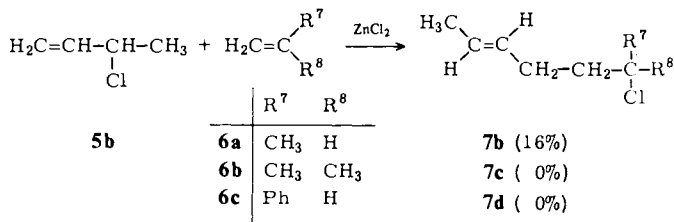
Lewis-Säure Bortrichlorid erhielt man in fünftägiger Reaktionszeit ein Gemisch von Produkten vorwiegend höherer Molekülmasse, in dem **7a** nicht nachweisbar war.



Wegen der geringen  $S_N1$ -Reaktivität von **5a** (vgl. Tab. 2) sahen wir keine Chance der Bildung von 1:1-Produkten mit nucleophileren Alkenen, da hier Reaktion (2) als Folgereaktion evtl. gebildeter 1:1-Produkte nicht vermeidbar sein dürfte.

### 2. 3-Chlor-1-buten (5b)

Das monomethylierte Allylchlorid **5b** liefert mit Propen (**6a**) unter Zinkchlorid-Katalyse bei 0°C das 1:1-Produkt **7b** in geringer Ausbeute. Das Allylsystem wird hierbei am primären Kohlenstoff angegriffen, wie aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen beider Methylgruppen ( $\delta > 1.47$ ) hervorgeht. Ein wenig intensives Dublett bei  $\delta 1.03$  könnte von einem Additionsprodukt mit umgekehrter Orientierung des Allylteils stammen. Wie auch bei anderen Allylierungen von Propen (s. unten) traten in geringer Menge 2:1-Produkte aus einer Allylchlorid- und zwei Propen-Einheiten auf. Die Hauptursache für die geringe Ausbeute an **7b** dürfte jedoch die Addition von **5b** an **7b** und entsprechende Folgereaktionen sein, da die 1,2-disubstituierte Doppelbindung von **7b** reaktiver ist als die Doppelbindung in Propen<sup>6)</sup>.



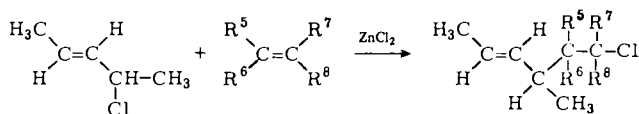
Während **5b** mit Isobuten (**6b**) in Gegenwart von Zinkchlorid bei -78°C nicht reagiert, erhielten wir bei 0°C ausschließlich höhermolekulare Reaktionsprodukte. Die tiefsiedende Fraktion enthielt nach massenspektroskopischer Analyse Kondensationsprodukte aus **5b** und zwei Isobuten-Einheiten sowie Isobuten-Trimere. *Genusov* und *Petrov* konnten **7c** jedoch durch Zinntetrachlorid-katalysierte Addition von **5b** an **6b** mit 15% Ausbeute gewinnen, indem sie die Reaktion nach 26% Umsatz abbrachen<sup>7)</sup>. Offensichtlich ist das 1:1-Produkt **7c** nur etwas reaktiver als **5b**, so daß sich in der Anfangsphase der Reaktion eine gewisse Konzentration an **7c** aufbauen kann.

Auch mit Styrol (**6c**) ging **5b** bei -78°C unter Zinkchlorid-Katalyse keine Umsetzung ein; setzte man die Komponenten bei 0°C miteinander um, entstand Polystyrol.

### 3. (E)-4-Chlor-2-penten (5c)

Als terminal dialkyliertes Allylsystem zeigt **5c** ein ähnliches Verhalten wie das früher studierte Prenylchlorid<sup>4)</sup>. Die Ausbeuten an 1:1-Additionsprodukten (**7**) steigen vom

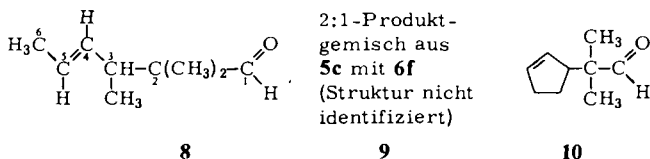
wenig reaktiven Propen (**6a**) über 2-Chlorpropen (**6d**) zu den nucleophileren Alkenen <sup>6)</sup> **6c** und **6b** hin an, um beim noch reaktiveren  $\alpha$ -Methylstyrol (**6e**) auf 0 abzusinken.



		R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	
<b>5c</b>	<b>6a</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	<b>7e</b> (38%)
	<b>6b</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>7f</b> (76%)
	<b>6c</b>	H	H	Ph	H	<b>7g</b> (61%)
	<b>6d</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl	<b>7h</b> (44%)
	<b>6e</b>	H	H	Ph	CH <sub>3</sub>	<b>7i</b> ( 0%)
	<b>6f</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OEt	H	<b>7j</b> (20%)

Wir bestätigen damit die 1963 von *Genusov* und *Petrov* beschriebene Beobachtung<sup>8)</sup>, daß mit Isobuten höhere Ausbeuten an 1:1-Produkten erreichbar sind als mit Propen. Anders als die russischen Autoren deuten wir diesen Befund dadurch, daß mit zunehmender Nucleophilie der Alkene die Allylierung der 1:1-Produkte **7** immer mehr in den Hintergrund tritt: Isobuten konkurriert mit **7** erfolgreicher um das Allylkation als Propen.

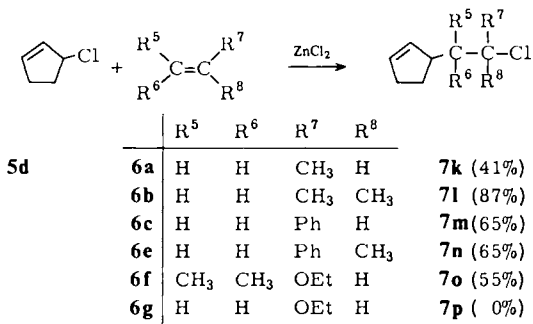
Das 1:1-Additionsprodukt von **5c** an  $\alpha$ -Methylstyrol ist schließlich reaktiver als **5c**, so daß es durch Addition von **7i** an  $\alpha$ -Methylstyrol zur Bildung höhermolekularer Produkte kommt. Wie erwartet, können durch Addition von **5c** an Ethylvinylether (**6g**) keine 1:1-Additionsprodukte synthetisiert werden, weil sich der primär gebildete  $\alpha$ -Chlorether sehr rasch an weiteren Vinylether addiert. Die sterische Behinderung durch zwei Methylgruppen reicht jedoch aus, um diese Folgereaktion teilweise zu unterdrücken, so daß durch Umsetzung von **5c** mit dem  $\beta,\beta$ -Dimethylvinylether **6f** in mäßiger Ausbeute ein 1:1-Produkt (**7j**) anfällt, das bei der wäßrigen Aufarbeitung den Aldehyd **8** ergibt. Hauptprodukte dieser Umsetzung sind jedoch 2:1-Produkte **9**, deren Struktur nicht identifiziert worden ist.



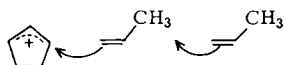
#### 4. 3-Chlor-1-cyclopenten (**5d**)

Das cyclische Allylchlorid **5d** ergibt mit Propen (**6a**), Isobuten (**6b**) und Styrol (**6c**) geringfügig höhere Ausbeuten an 1:1-Additionsprodukten (**7k–m**) als das entsprechende lineare Allylchlorid **5c**. Im Gegensatz zum obigen System gelingt hier auch die Bildung eines 1:1-Produkts (**7n**) mit  $\alpha$ -Methylstyrol, was auf die höhere S<sub>N</sub>1-Reaktivität des pentacyclischen Allylchlorids (vgl. Tab. 2) zurückzuführen ist. In gleicher Weise ist es auch zu erklären, daß hier mit dem Isobutenylether **6f** eine höhere

Ausbeute an 1:1-Produkt erhältlich ist als mit **5c**; der entsprechende Chlorether **7o** wurde nicht isoliert sondern durch wäßrige Aufarbeitung in den Aldehyd **10** überführt. Beim Versuch, **5d** an Ethylvinylether (**6g**) zu addieren, wurde auch hier wieder die Polymerisation von **6g** initiiert.



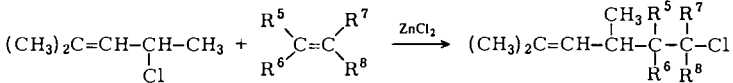
Bei der Umsetzung von **5d** mit Propen (Verhältnis 1:3) erhielten wir neben **7k** (41%) noch 11% eines Gemisches aus 2:1-Produkten, die aus 1 Allylchlorid- und 2 Alken-Einheiten aufgebaut waren. Erniedrigt man die Propen-Konzentration (**5d**:**6a** = 1:1.2) sinkt die Ausbeute an **7k** auf 30%, vermutlich weil nun **7k** anstelle von Propen durch das Cyclopentenylkation elektrophil angegriffen wird, so daß ein größerer Anteil höhermolekularer Produkte entsteht. In einem Kontrollversuch zeigten wir, daß **7k** unter den obigen Reaktionsbedingungen nicht mit Propen reagiert. Es muß daher gefolgert werden, daß das bei der Allylierung von Propen zunächst gebildete sekundäre Carbeniumion sofort an einem weiteren Propen-Molekül angreift. Setzt man unter den gleichen Bedingungen **5d** mit 3 Äquivalenten Isobuten (**6b**) um, erhält man ausschließlich **7l**; 2:1-Produkte waren hier nicht nachweisbar. Wir halten es daher für denkbar, daß bei den Propen-Additionen ein konzertierter Mechanismus mit im Spiel ist: Durch die gleichzeitige Knüpfung zweier  $\sigma$ -Bindungen könnte der Resonanzverlust bei der Bildung eines sekundären Carbeniumions aus einem Allylkation kompensiert werden.



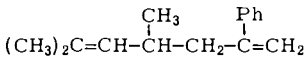
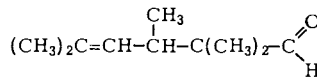
#### 5. 4-Chlor-2-methyl-2-penten (**5e**)

Das terminal trimethylsubstituierte Allylchlorid (**5e**), das im Gemisch mit seinem Allyl-Isomeren **5e'** eingesetzt worden ist, ähnelt in seinen Reaktionen weitgehend dem oben behandelten Cyclopentenylchlorid (**5d**): 1:1-Produkte erhielt man mit Propen (**6a**), Isobuten (**6b**), Styrol (**6c**),  $\alpha$ -Methylstyrol (**6e**) und dem Ethylisobutenylether (**6f**), Polymere mit Ethylvinylether (**6g**). Vermutlich wegen der größeren Substituentenhäufung ist das  $\alpha$ -Methylstyrol-Addukt **7u** von geringen Mengen des Eliminierungsprodukts **11** begleitet.

Der bei der Addition an **6f** entstehende Chlorether **7v** wurde wiederum durch sein Hydrolyseprodukt **12** identifiziert.

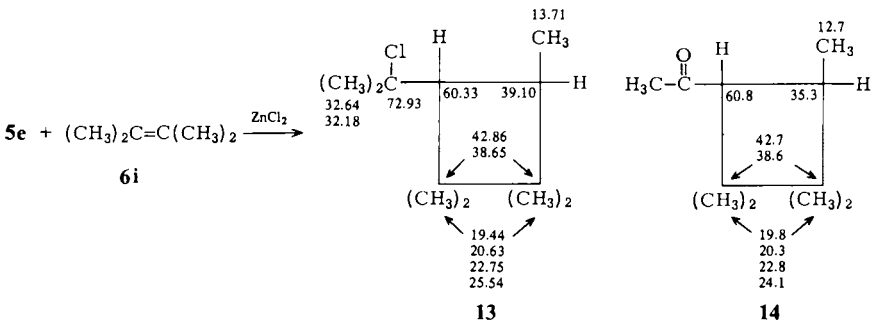


	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>		
<b>5e</b>	<b>6a</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	<b>7q</b> (19%)
	<b>6b</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>7r</b> (73%)
	<b>6h</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>7s</b> (82%)
	<b>6c</b>	H	H	Ph	H	<b>7t</b> (64%)
	<b>6e</b>	H	H	Ph	CH <sub>3</sub>	<b>7u</b> (49% + 8% <b>11</b> )
	<b>6f</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OEt	H	<b>7v</b> (57%)
	<b>6g</b>	H	H	OEt	H	<b>7w</b> (0%)

**11****12**

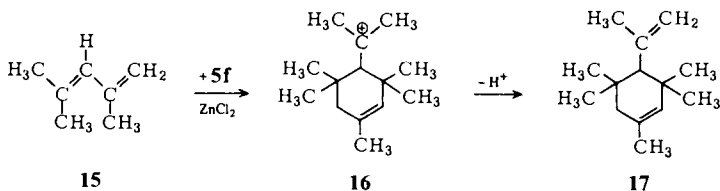
Während **5e** mit Trimethylethylen (**6h**) in gleicher Weise wie mit Isobuten (**6b**) ein lineares Additionsprodukt vom Strukturtyp **7** ergibt, liefert die Umsetzung mit Tetramethylethylen (**6i**) das Cyclobutanderivat **13** in 72proz. Ausbeute.

**Strukturzuordnung von 13:** Das Additionsprodukt von **5e** an **6i** besitzt die Summenformel C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>Cl und muß eine cyclische Verbindung sein, da im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum keine Vinylabsorptionen auftreten. Von den 7 Quartetts (7 CH<sub>3</sub>) im <sup>13</sup>C-NMR müssen wegen eines 6 H-Singulets bei δ 1.52 (<sup>1</sup>H-NMR) und eines Singulets bei δ 72.93 (<sup>13</sup>C-NMR) zwei einer C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl-Gruppierung mit diastereotopen Methylgruppen zugeordnet werden. Es verbleiben somit 4 weitere Nichtmethylkohlenstoffe (2 s, 2 d), was auf einen Drei- oder Vierring schließen läßt. Da im <sup>1</sup>H-NMR keines der beiden Methinprotonen die charakteristische Cyclopropan-Hochfeldverschiebung zeigt, muß **13** vorliegen. Diese Zuordnung wird durch Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **14**<sup>9)</sup> (δ-Werte in den Formeln) erhärtet. Die *trans*-Anordnung der Ringprotonen erscheint aus chemischen Gründen wahrscheinlich. Die 10-Hz-Kopplung zwischen den beiden Methinprotonen läßt jedoch keinen Schluß auf die relative Konfiguration der beiden tertiären Ringkohlenstoffe zu.

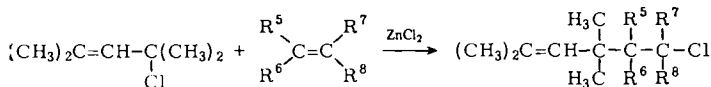


## 6. 4-Chlor-2,4-dimethyl-2-penten (5f)

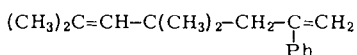
Bei den Umsetzungen von **5f** macht es sich störend bemerkbar, daß dieses tetramethylsubstituierte Allylchlorid leicht Chlorwasserstoff abspaltet und das reaktive 1,3-Dien **15** ergibt. Durch Zinkchlorid-katalysierte Addition von **5f** an **15** entsteht dann über das tertiäre Carbeniumion **16** das Tetramethylimonen **17**, das kürzlich in ähnlicher Weise dargestellt worden ist<sup>10)</sup>.



Diese Reaktionssequenz ist rascher als die Addition von **5f** an Propen (**6a**), so daß anstelle des erhofften Additionsprodukts **7x** lediglich **17** erhalten wurde. Während *Genusov* und *Petrov* beim Versuch, **5f** unter Zinntetrachlorid-Katalyse an Isobuten zu addieren, ein dimeres Kondensationsprodukt von **5f** unbestimmter Struktur erhielten, gelang unter unseren Bedingungen die Addition von **5f** an Isobuten mit 79% Ausbeute. Bei der Umsetzung von **5f** mit Styrol entstehen unter Zinkchlorid-Katalyse Gemische von 1:1-Additionsprodukten. Führt man diese Addition aber in Gegenwart eines Tetraalkylammoniumchlorids durch, konnte das normale Additionsprodukt **7z** als NMR-spektroskopisch einheitliche Substanz gewonnen werden. Die Tendenz zur Chlorwasserstoff-Abspaltung, die bereits beim  $\alpha$ -Methylstyrol-Addukt **7u** beobachtet worden ist, setzt sich hier wegen der noch größeren Substituentenhäufung verstärkt fort, so daß anstelle von **7aa**, des Additionsprodukts von **5f** an **6e**, das Substitutionsprodukt **18** erhalten wurde. Auch **5f**, das reaktivste Allylchlorid dieser Reihe, konnten wir nicht unter 1:1-Produktbildung an den Ethylvinylether (**6g**) addieren.

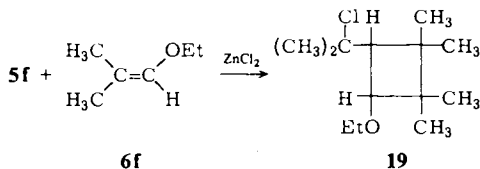


	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	
<b>5f</b>					
<b>6a</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	<b>7x</b> ( 0%)
<b>6b</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>7y</b> (79%)
<b>6c</b>	H	H	Ph	H	<b>7z</b> (35%)
<b>6e</b>	H	H	Ph	CH <sub>3</sub>	<b>7aa</b> (0%, 29%) <b>18</b>
<b>6g</b>	H	H	OEt	H	<b>7bb</b> ( 0%)

**18**

Wie aufgrund der Ergebnisse mit den di- und trimethylsubstituierten Allylchloriden zu erwarten, liefert der Isobutenylether **6f** auch mit **5f** ein 1:1-Produkt. Allerdings handelt es sich hier nicht wie oben um ein lineares Additionsprodukt, sondern um das

Cyclobutanderivat **19**, wie aus dem Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **13** und **19** eindeutig hervorgeht.



## II. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Die Identität der linearen Additionsprodukte **7** läßt sich zweifelsfrei durch ihre  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beweisen, die zusammen mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten einiger Vergleichsverbindungen<sup>11)</sup> in Tab. 1 angeführt sind. Beispielsweise folgt die (*E*)-Konfiguration der Addukte **7e**–**h** aus der Übereinstimmung der Resonanz von  $\text{R}^1$  mit der entsprechenden chemischen Verschiebung von (*E*)-4-Methyl-2-hexen ( $\delta$  17.95, Eintrag 2 in Tab. 1). Lägen **7e**–**h** in der (*Z*)-Konfiguration vor, wäre eine Absorption von  $\text{R}^1$  um  $\delta$  13.0 zu erwarten (Eintrag 1, Tab. 1). Die relativ weitgehende Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen in Tab. 1 ist möglich, weil in allen Verbindungen der gleiche Strukturtyp vorliegt. Die Änderungen der chemischen Verschiebungen durch Substituenteneffekte lassen sich daher durch Inkrementmethoden erfassen<sup>12)</sup>.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen, daß die Additionsreaktionen nicht diastereospezifisch verlaufen. Immer wenn in einem der Addukte zwei Chiralitätszentren vorhanden sind, tritt ein Teil der Absorptionen in Paaren ungleicher Intensität auf, woraus die ungefähren Diastereomerenverhältnisse abgeschätzt werden können (vgl. exp. Teil). In Tab. 1 enthält der jeweils erste Eintrag die chemischen Verschiebungen der Hauptkomponente.

## III. Diskussion

Die hier beschriebenen wie auch die bereits früher publizierten<sup>4,14)</sup> Lewis-Säure-katalysierten Additionen 2-unsubstituierter Allylchloride an Alkene lassen sich durch den in Schema 2 skizzierten Reaktionsmechanismus erklären. Im folgenden sollen auf der Grundlage dieses Mechanismus einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten elektrophiler Allylierungen erarbeitet werden.

### 1. Unter welchen Voraussetzungen sind 1:1-Produkte erhältlich?

Wie an einigen Beispielen in Kap. I bereits qualitativ diskutiert, sind 1:1-Produkte dann isolierbar, wenn es gelingt, deren elektrophile Folgereaktionen mit Alkenen und nucleophile Folgereaktionen mit Allylkationen zu verhindern.

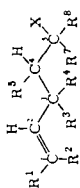
#### a) Elektrophile Folgereaktionen

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, daß Solvolysedaten eine semiquantitative Voraussage ermöglichen, ob die Addition der 1:1-Produkte an weiteres Alken verhindert werden kann<sup>1,2)</sup>. In Tab. 2 sind die Allylchloride **5a**–**g** sowie Modellverbindungen der Additionsprodukte an Propen (**26**), Isobuten (**27**), Styrol (**28**),  $\alpha$ -Methylstyrol (**29**) und



Tab. 1. Vergleich zwischen den <sup>13</sup>C-NMR-chemischen Verschiebungen (δ, CDCl<sub>3</sub>) einiger Allylchlorid-Alken-Additionsprodukte und strukturell verwandter Alkene

Formel	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Lit.
—	H	CH <sub>3</sub> 12.99	CH <sub>3</sub> 20.88	H	H	H	H	H	122.46	137.25	33.25	30.45	11.96	11)
—	CH <sub>3</sub> 17.95	H	CH <sub>3</sub> 20.49	H	H	H	H	H	123.00	137.61	38.71	30.12	11.81	11)
7e	CH <sub>3</sub> 17.93	H	CH <sub>3</sub> 21.36	H	H	CH <sub>3</sub> 25.91	H	Cl	124.89	135.48	34.67	47.65	57.30	a)
	17.93		20.20			25.09			123.71	136.11	34.37	47.65	56.48	
7f	CH <sub>3</sub> 17.81	H	CH <sub>3</sub> 23.36	H	H	CH <sub>3</sub> 32.34	CH <sub>3</sub> 33.79	Cl	122.83	138.09	34.43	52.81	70.71	a,13)
7g	CH <sub>3</sub> 17.96	H	CH <sub>3</sub> 21.14	H	H	Ph b)	H	Cl	125.19	135.23	34.70	46.96	62.28	a)
	17.96		20.69			b)			124.43	135.66	34.52	46.96	61.46	
7h	CH <sub>3</sub> 17.81	H	CH <sub>3</sub> 22.60	H	H	CH <sub>3</sub> 37.71	Cl	Cl	123.80	136.66	34.95	56.24	90.40	a)
7k	H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> 31.85, 29.58	CH <sub>3</sub> 31.85, 30.06	H	H	CH <sub>3</sub> 25.91	H	Cl	130.71	134.32	43.17	46.62	57.48	a)
						25.69			131.17	133.66	42.92	46.84	57.48	
7l	H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> 32.10, 32.31	CH <sub>3</sub> 32.89	H	H	CH <sub>3</sub> 33.28	CH <sub>3</sub> 33.28	Cl	130.32	135.60	42.35	52.24	70.80	a)
7m	H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> 31.79, 29.61	CH <sub>3</sub> 31.79, 29.73	H	H	Ph c)	H	Cl	131.02	133.75	43.16	46.35	62.49	a)
						e)			131.14	133.44	43.04	46.20	62.49	
7n	H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> 31.94e) 31.85e)	CH <sub>3</sub> 31.94e) 31.85e)	H	H	Ph d)	CH <sub>3</sub> 31.94e)	Cl	130.32	135.17	42.50	53.45	74.08	a)
						d)	31.94e)		130.32	135.17	42.50	53.30	73.90	



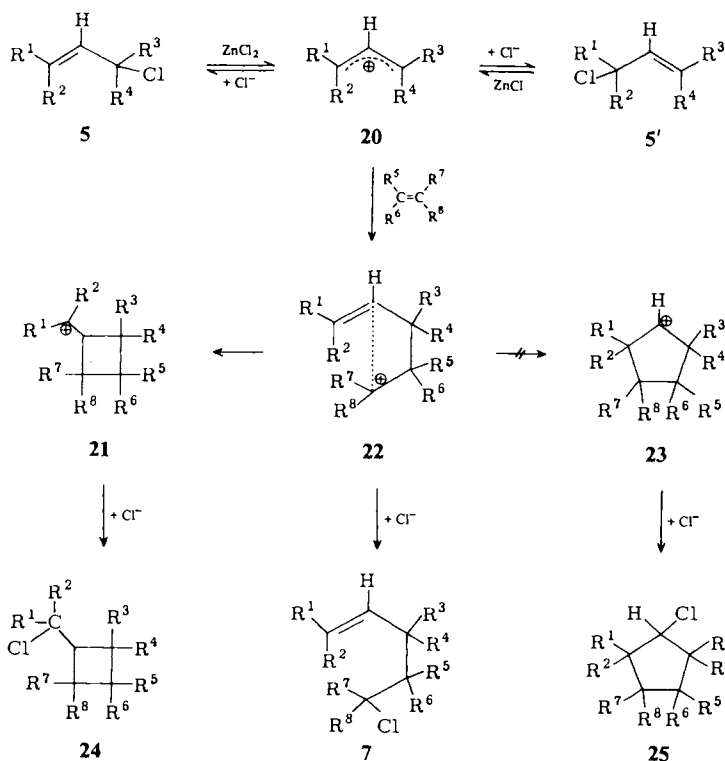
Tab. 1 (Fortsetzung)

Formel	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Lit.
—	CH <sub>3</sub> 25.72	CH <sub>3</sub> 17.67	CH <sub>3</sub>	H	H	(CR <sup>7</sup> R <sup>8</sup> X) = H			128.86	132.95	27.47	23.29		11)
7q	CH <sub>3</sub> 25.87 <sup>e)</sup> 26.06 <sup>e)</sup>	CH <sub>3</sub> 17.87 18.11	CH <sub>3</sub> 20.51 21.51	H H	H	CH <sub>3</sub> 25.72 <sup>e)</sup> 25.18 <sup>e)</sup>	H Cl	Cl	129.92 <sup>e)</sup> 129.65 <sup>e)</sup>	130.68 <sup>e)</sup> 131.86 <sup>e)</sup>	30.15 30.33	48.17 48.47	56.67 57.67	a)
7r	CH <sub>3</sub> 25.72	CH <sub>3</sub> 17.81	CH <sub>3</sub> 23.24	H	H	CH <sub>3</sub> 32.03	CH <sub>3</sub> 34.04	Cl	128.80	132.11	30.18	53.48	71.29	a)
7s	CH <sub>3</sub> 26.06 25.81	CH <sub>3</sub> 17.90 16.14	CH <sub>3</sub> 22.05 22.05	H H	CH <sub>3</sub> 10.01 10.71	CH <sub>3</sub> 30.00 <sup>e)</sup> 30.55 <sup>e)</sup>	CH <sub>3</sub> 32.73 <sup>e)</sup> 32.49 <sup>e)</sup>	Cl	129.68 128.56	126.59 131.59	31.49 <sup>e)</sup> e)	51.05 49.69	76.35 75.53	a)
7t	CH <sub>3</sub> 25.87 25.75	CH <sub>3</sub> 18.11 17.84	CH <sub>3</sub> 21.32 20.90	H H	H	Ph b)	H	Cl	132.11 131.08	129.41 <sup>e)</sup> e, f)	30.40 30.40	47.81 47.63	62.46 61.52	a)
7u	CH <sub>3</sub> 25.60 25.60	CH <sub>3</sub> 17.56 17.56	CH <sub>3</sub> 22.87 22.87	H H	H	Ph g) g)	CH <sub>3</sub> 32.09 <sup>e)</sup> 30.91 <sup>e)</sup>	Cl	g) g)	131.38 g)	30.27 <sup>e)</sup> 30.27 <sup>e)</sup>	54.54 54.42	73.86 73.86	a)
11	CH <sub>3</sub> 25.66	CH <sub>3</sub> 17.78	CH <sub>3</sub> 20.63	H	H	Ph b)	(R <sup>8</sup> , X) = CH <sub>2</sub> 113.51		129.84	130.84	30.97	43.62	147.37	a)
7y	CH <sub>3</sub> 28.24	CH <sub>3</sub> 18.92	CH <sub>3</sub> 31.15	CH <sub>3</sub> 31.15	H	CH <sub>3</sub> 34.40	CH <sub>3</sub> 34.40	Cl	129.77	133.90	36.71	57.33	71.83	a)
7z	CH <sub>3</sub> 28.00	CH <sub>3</sub> 18.90	CH <sub>3</sub> 30.03	CH <sub>3</sub> 30.03	H	Ph b)	H	Cl	131.69	132.26	35.89	52.78	61.34	a)
18	CH <sub>3</sub> 27.94	CH <sub>3</sub> 18.90	CH <sub>3</sub> 29.43	CH <sub>3</sub> 29.43	H	Ph k)	(R <sup>8</sup> , X) = CH <sub>2</sub> 116.30		130.23	133.87	36.16	48.32	147.43	a)

a) Diese Arbeit. — b) Phenylsignale nach fallender Intensität: 128.50, 126.86, 128.01, 127.10, 128.14, 142.30, 141.54. — c) 128.50, 126.86, 128.10, 141.94, 141.73. — d) 128.04, 126.07, 127.29, 145.21, 145.00. — e) Zuordnung nicht eindeutig. — f) 128.44, 126.77, 127.92, 127.19, 142.48, 141.48. — g) Signale nach fallender Intensität: 127.80, 126.10, 127.10, 125.98, 128.77, 126.56, 144.64, 145.73, 128.50. — h) 126.25, 128.07 (o, m) 127.07 (p), 141.42 (i). — i) 127.10, 128.41 (o, m), 127.92 (p), 143.36 (i). — k) 126.56, 127.86 (o, m), 126.65 (p), 143.85 (i).

Ethylvinylether (**30**) nach zunehmender Solvolysesgeschwindigkeit angeordnet. Die Bildung der 1:1-Addukte **7** sollte dann rascher sein als ihre Folgereaktion mit dem jeweiligen Alken, wenn das betreffende Allylchlorid in Tab. 2 unterhalb der Modellverbindung des Produkts steht.

Schema 2




Das unsubstituierte Allylchlorid (**5a**) steht in Tab. 2 ganz oben und sollte daher mit keinem der hier eingesetzten Alkene 1:1-Produkte ergeben. Diese Voraussage wurde experimentell durch den vergeblichen Additionsversuch von **5a** an Propen bestätigt.

Das monomethylierte Allylchlorid **5b** steht in Tab. 2 zwischen sekundären und tertiären Alkylchloriden. Damit ist zu erklären, daß das Propen-Additionsprodukt **7b** unter den für die Addition erforderlichen Bedingungen nicht mit Propen weiterreagiert, während das aus **5b** und Isobuten hervorgehende 1:1-Produkt **7c** als tertiäres Alkylchlorid nur bei frühzeitigem Abbruch der Reaktion isolierbar ist.

Die terminal dialkylierten Allylchloride **5c** und **5g**<sup>4)</sup> stehen in Tab. 2 unterhalb von **26**–**28** und liefern daher mit Propen, Isobuten und Styrol 1:1-Produkte. In Einklang mit ihrer Stellung oberhalb von **29** führen die Additionsversuche von **5c** und **5g** an  $\alpha$ -Methylstyrol zu höheren Additionsprodukten. Dagegen können die unterhalb von **29** eingeordneten Allylchloride **5d**–**f** auch mit  $\alpha$ -Methylstyrol 1:1-Addukte bilden. Da **30**

in Tab. 2 ganz unten steht, kann der Ethylvinylether mit keinem der hier eingesetzten Allylchloride zu 1:1-Additionsprodukten umgesetzt werden.

Tab. 2. Solvolysekonstanten von Alkylchloriden in 80proz. Ethanol/Wasser bei 25 °C

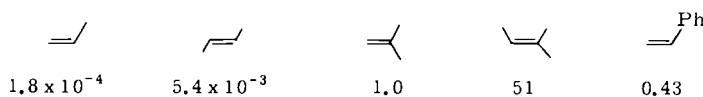
		$k_1, \text{s}^{-1}$	Lit.
<b>5a</b>	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$(6 \cdot 10^{-9})$ $< 5 \cdot 10^{-11}$	a)
<b>26</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$	$1.9 \cdot 10^{-9}$	15)
<b>5b</b>	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	$4.9 \cdot 10^{-7}$	16)
<b>27</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	$9.2 \cdot 10^{-6}$	16)
<b>28</b>	$\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	17)
<b>5g</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\approx 4 \cdot 10^{-4}$	b)
<b>5c</b>	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	$\approx 3.8 \cdot 10^{-3}$	b)
<b>29</b>	$\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	$\approx 2 \cdot 10^{-3}$	c)
<b>5d</b>		$\approx 9 \cdot 10^{-1}$	d)
<b>5e</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	$\approx 4$	b)
<b>5f</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	$\approx 4 \cdot 10^1$	e)
<b>30</b>	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OR})\text{Cl}$	$> 4 \cdot 10^1$	f)

a) Nach Lit.<sup>18)</sup> ist **5a** in 50% EtOH/H<sub>2</sub>O 81mal weniger reaktiv als **5b** (44.6 °C). Dieser geringe Unterschied muß auf nucleophile Solvensbeteiligung bei der Solvolyse von **5a** zurückzuführen sein, wie auch durch den Wert  $m = 0.40$ <sup>19)</sup> angedeutet wird. Geht man davon aus, daß die erste Methylgruppe im Allylsystem keinen geringeren Beschleunigungseffekt ausübt, als die zweite und dritte<sup>20)</sup>, wäre für **5a** ein  $k_1$ -Wert  $< 5 \cdot 10^{-11}$  zu erwarten. – b) Berechnet in Tab. 5, Lit.<sup>3)</sup>. – c) vgl. Tab. 1, Lit.<sup>2)</sup>. – d) Schätzung aus  $k_1$  (**5c**) und dem Geschwindigkeitsverhältnis der entsprechenden Allylbromide in 80proz. Ethanol bei 0 °C (233)<sup>21)</sup>. – e) Die **5f** und **5e** entsprechenden *p*-Nitrobenzoate unterscheiden sich in ihrer Reaktivität um den Faktor 10 (80% H<sub>2</sub>O/Aceton, 25 °C)<sup>22)</sup>. – f) Für CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>Cl beträgt  $k_1 = 15 \text{ s}^{-1}$ <sup>23)</sup>; da die zusätzliche CH<sub>3</sub>-Gruppe in **30** um mehr als den Faktor 3 beschleunigt, kann **30** als reaktivstes System dieser Reihe angesehen werden.

Die Additionen an den Isobutenylether **6f** zeigen jedoch, daß die unkritische Verwendung von Solvolyse- und Additionsprodukten zu Fehlschlüssen führen kann. Als  $\alpha$ -Alkoxy- $\alpha$ -alkylcarbinylchloride wären die Additionsprodukte an **6f** in Tab. 2 ganz unten einzuordnen. Dennoch sind durch Addition von **5c** – **f** an **6f** 1:1-Produkte erhältlich. Sterische Faktoren, die in der bisherigen Analyse vernachlässigt worden sind, verhindern hier die Weiterreaktion.

#### b) Nucleophile Folgereaktionen

Bei der Zinkchlorid-katalysierten Addition von Benzhydrylchlorid an Alkene fanden wir folgende relative Reaktivitäten<sup>6)</sup>:



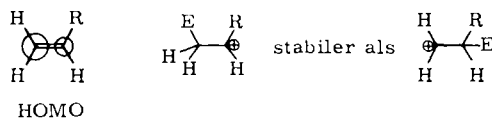
Bei der Allylierung mit **5b, c, d** entstehen Additionsprodukte mit einer 1,2-dialkylierten Doppelbindung, während durch Allylierung mit **5e, f, g** Addukte mit trisubstituierter Doppelbindung entstehen.

Somit ist die Doppelbindung aller hier synthetisierten Additionsprodukte deutlich reaktiver als das  $\pi$ -System des Propens und es bedarf eines erheblichen Propen-Überschusses, um die Allylierung der Produkte zu vermeiden. Es ist jedoch überraschend, daß bei der Addition von **5c** und **5d** an Propen nur eine geringfügig höhere Ausbeute an 1:1-Produkten (38 bzw. 41%) erreichbar ist als bei den entsprechenden Additionen von **5e** und **5g** (19 bzw. 32%), obwohl die Doppelbindung der beiden ersten Addukte wesentlich weniger reaktiv sein sollte. Bei den Allylierungen von Isobuten und Styrol kann der elektrophile Angriff auf das Addukt schon durch einen relativ geringen Olefin-Überschuß soweit zurückgedrängt werden, daß brauchbare Ausbeuten an 1:1-Produkten erreicht werden, sofern dies nicht zu den unter a) beschriebenen elektrophilen Folgereaktionen führt.

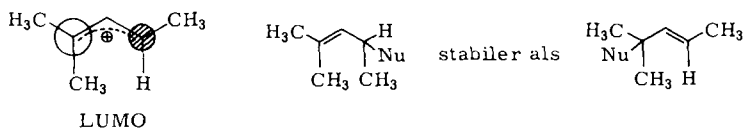
## 2. Regioselektivität

Während die Stereoselektivität dieser Reaktionen recht gering ist (Kap. II), wird in allen Fällen eine hohe Regioselektivität beobachtet; dies gilt sowohl für den Angriff am Alken wie auch für den Angriff am Allylteil.

Die Olefine werden ausschließlich in Markownikow-Richtung angegriffen. Diese Orientierung ergibt sich sowohl durch den größeren HOMO-Koeffizienten am  $\beta$ -Kohlenstoff<sup>24)</sup> wie auch durch die höhere Stabilität der beim  $\beta$ -Angriff entstehenden Carbeniumionen.



Die Regioselektivität des Angriffs am Allylteil ist unabhängig von der Art des eingesetzten Allylisomeren: *Genusov* und *Petrov* erhielten von 3-Chlor-1-buten und 1-Chlor-2-buten ausgehend die gleichen Produkte<sup>7)</sup>, und wir beobachteten, daß das 1,1,3-Trimethylallylsystem nur einen Typ von Additionsprodukten ergab, obwohl **5e** immer im Gemisch mit seinem Allylisomeren **5e'** eingesetzt wurde. Diese Befunde legen das intermediäre Auftreten von Allylkationen nahe.



Anders als die Angriffsrichtung an den Alkenen wird der Angriff auf unsymmetrische Allylkationen durch Grenzorbital-Term und Produkt-Stabilität in entgegengesetzte Richtung dirigiert. Im LUMO von Allylkationen ist der Koeffizient am höher substituierten Ende größer, was einen Angriff an dieser Position erwarten läßt. Das dabei entstehende Produkt besitzt jedoch eine niedriger alkylierte Doppelbindung und weist mehr gauche-Wechselwirkungen auf<sup>25)</sup>, so daß es weniger stabil ist als das Allyl-isomere Additionsprodukt. Offensichtlich wird bei diesen Systemen der Übergangszustand stärker durch die Produktstabilität als durch den Grenzorbital-Term determi-

niert, weil das Crotylssystem **5b** vorwiegend und das 1,1,3-Trimethylallylssystem **5e** ausschließlich<sup>26)</sup> am weniger substituierten Kohlenstoff angegriffen wird.

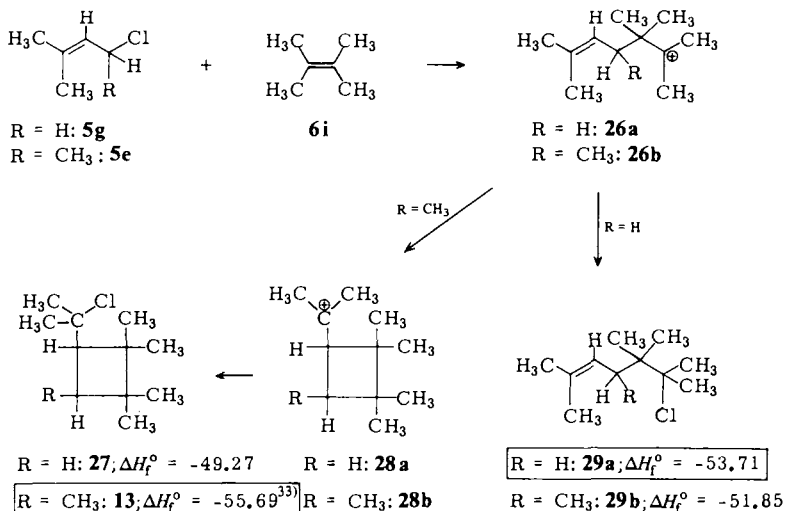
In Einklang mit dieser Deutung wird das 1,1-Dimethylallylkation von Alkenen bevorzugt am primären Allylkohlenstoff angegriffen<sup>4)</sup>. Bei Umsetzungen mit den sehr reaktiven (Trimethylsilyl)vinylethern wird jedoch auch Angriff am tertiären Allylkohlenstoff gefunden<sup>27)</sup>. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, daß der Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate in Richtung der Edukte verschoben wird, wobei der Grenzorbital-Term stärker zur Auswirkung kommt.

### 3. Lineare oder cyclische Produkte?

Sieht man von 1,2-Alkyl- oder Wasserstoffverschiebungen ab, kann das durch Addition eines Allylkations an ein Alken entstehende Carbeniumion **22** drei Arten von Folgereaktionen eingehen (Schema 2): Aufnahme eines Chlorid-Ions unter Bildung von **7**, Cyclisierung zum Vierring oder Cyclisierung zum Fünfring.

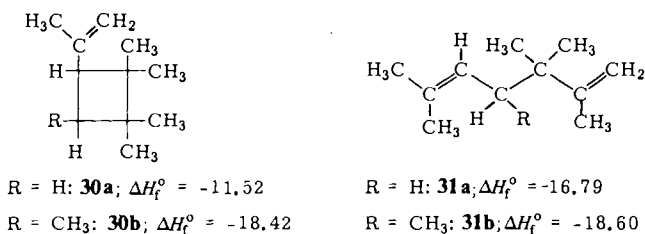
Während bei Additionsreaktionen 2-Alkyl-substituierter Allylkationen häufig fünf-gliedrige Carbocyclen gebildet werden<sup>5)</sup>, wurde die Cyclisierung von **22** zum sekundären Carbeniumion **23** nicht beobachtet, obwohl auch hier der Cyclisierungsschritt in den meisten Fällen exotherm wäre. Ist **22** beispielsweise ein tertiäres Carbeniumion, errechnet sich  $\Delta H$  (**22**  $\rightarrow$  **23**) zu  $-20$  ( $\pi \rightarrow \sigma$ ) + 6 (Ringspannung) + 8 (Unterschied von tertiären und sekundären Carbeniumionen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung<sup>28)</sup>) =  $-6$  kcal/mol. Diese Triebkraft reicht jedoch offensichtlich nicht aus, um das System zum Durchlaufen des geometrisch ungünstigen *5-endo-trig*-Übergangszustandes<sup>29)</sup> zu bewegen. Da **25** thermodynamisch stabiler ist als **7** und **24**, sollte unter schärferen Reaktionsbedingungen die Cyclisierung von **7** zu **25** gelingen.

Schema 3 ( $\Delta H_f^\circ$  in kcal/mol aus Kraftfeldrechnungen)<sup>31)</sup>



Bei der Cyclisierung **22** → **21** muß die Cyclobutan-Ringspannung aufgebracht werden, und es ist zu erwarten, daß dieser Ringschluß nur eintritt, wenn das Carbeniumzentrum in **21** gut stabilisiert ist. Dementsprechend wurden Vierringe nur bei Additionen der Allylchloride **5e** und **5f** gefunden, weil **21** hier wegen  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$  ein tertiäres Carbeniumion darstellt. Dennoch führen auch Umsetzungen der Allylchloride **5e** – **g** ( $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ) in der Regel zu linearen Additionsprodukten. Zur Cyclobutan-Bildung kommt es nur dann, wenn die lineare Verbindung durch Alkylsubstitution so stark gespannt ist, daß sie thermodynamisch ungünstiger wird als das üblicherweise benachteiligte Vierring-Isomere (*gem*-Dialkyleffekt<sup>30)</sup>). Das folgende Beispiel soll die sterischen Effekte erläutern.

Schema 3 zeigt, daß die Addition von Prenylchlorid (**5g**) an Tetramethylethylen (**6i**) das lineare Additionsprodukt **29a** liefert<sup>4)</sup>, während unter gleichen Bedingungen mit dem um eine Methylgruppe reicheren Allylchlorid **5e** das Cyclobutanderivat **13** erhalten wird. Da Cyclobutylreste Carbeniumionen in gleicher Weise stabilisieren wie Alkylreste<sup>32)</sup>, kann der Energieunterschied zwischen den Carbeniumionen **26a** und **28a** bzw. **26b** und **28b** durch den Energieunterschied der Alkene **30a, b** und **31a, b** angenähert werden, der aus Kraftfeldrechnungen zugänglich ist<sup>31)</sup>.



Wie Abb. 1 zeigt, sind für R = CH<sub>3</sub> lineares und cyclisches Carbeniumion (**26b**, **28b**) energiegleich, während für R = H das lineare Kation um 5 kcal/mol günstiger ist als das cyclische.

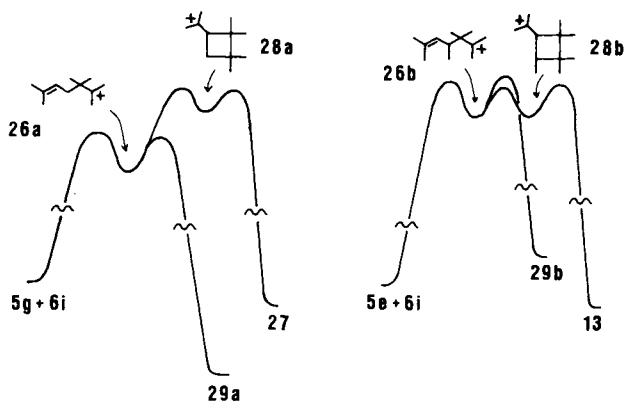


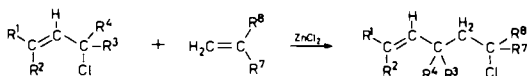
Abb. 1. Schematische Energieprofile der Additionen von 3,3-Dimethylallylchlorid (**5g**) und 1,3,3-Trimethylallylchlorid (**5e**) an Tetramethylethylen (**6i**)














In den neutralen Endprodukten wirkt sich der Einfluß der neu hinzukommenden Methylgruppe noch dramatischer aus: Während **29a** um 4.5 kcal/mol stabiler ist als **27**, kehrt die eintretende Methylgruppe die relativen Stabilitäten um, so daß **13** um 4 kcal/mol stabiler ist als **29b**. Die beobachteten Produkte (linear oder cyclisch) wären somit bei thermodynamischem Reaktionsabschluß zu erwarten; sie sind aber auch mit kinetischer Produktsteuerung vereinbar, da die zusätzliche Methylgruppe auch das lineare gegenüber dem cyclischen Kation destabilisiert.

#### IV. Schlußfolgerung: Das synthetische Potential elektrophiler Allylierungen

In Schema 4 sind die Ausbeuten an 1:1-Produkten bei den Additionen der Allylchloride **5a** – **g** an einige typische Olefine in einer Matrix-Darstellung zusammengefaßt. Dabei sind senkrecht die Allylchloride nach zunehmender Solvolysesgeschwindigkeit und horizontal die Alkene nach zunehmender Solvolysesgeschwindigkeit der daraus hervorgehenden Additionsprodukte aufgetragen. Die von links oben nach rechts unten verlaufende Diagonale trennt den Bereich, in dem die Edukte rascher dissoziieren als die Produkte (Bildung von 1:1-Produkten) von dem Bereich, in dem die Produkte rascher dissoziieren als die Edukte (Polymerisation der Alkene).

Schema 4



Alken \ R-Cl						
	–	(–)	(–)	(–)	(–)	(–)
	16 %	–	–	(–)	(–)	(–)
	32 %	65 %	75 %	–	–	–
	38 %	76 %	61 %	–	20 %	–
	41 %	87 %	65 %	65 %	55 %	–
	19 %	73 %	64 %	57 %	57 %	–
	–	79 %	35 %	29 %	80 %	–

Da wegen des Angriffs der Allylkationen an der Doppelbindung der 1:1-Produkte die Ausbeuten bei Umsetzungen mit wenig nucleophilen Alkenen (hier: Propen) klein werden, ergibt sich ein relativ enger Bereich, in dem elektrophile Allylierungen vom Typ der Gl. 3 eine brauchbare Synthesemethode darstellen. In diesem Bereich bieten sie jedoch eine sehr einfache Methode der CC-Verknüpfung.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung, der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für Chemikalien-spenden.



## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman Acculab 1 und 3. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Üblicherweise bei 60 MHz: Jeol JNM-C-60-HL und Jeol PMX-60; Aufnahme von 100-MHz-Spektren (Jeol JNM-PS-100) wird jeweils besonders erwähnt. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Jeol JNM-PS-100. – Massenspektren: Varian MAT CH 4 und Varian MAT 311 A.

### I. Synthese der Allylchloride

*Allylchlorid (5a)* und *1-Methallylchlorid (5b)* sind Handelspräparate.

*(E)-4-Chlor-2-penten (5c)*: 10.3 g (120 mmol) *(E)*-3-Penten-2-ol, das aus Methylmagnesiumiodid und Crotonaldehyd analog Lit.<sup>34)</sup> dargestellt wurde, wurden bei Raumtemp. 15 min mit dem dreifachen Volumen konz. wäbr. Salzsäure geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und destilliert. Man erhielt 9.13 g (73%) **5c** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 42–44°C/75 Torr (Lit.<sup>35)</sup> 68°C/270 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.51$  (d,  $J = 7$  Hz; 3H, 5-H), 1.68 (d,  $J = 5$  Hz; 3H, 1-H), 4.35 (br. quint,  $J \approx 6$  Hz; 1H, 4-H), 5.15–5.95 (m; 2H, Vinyl-H).

*3-Chlor-1-cyclopenten (5d)* wurde nach Lit.<sup>36)</sup> durch Addition von HCl an Cyclopentadien dargestellt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2-3$  (m; 4H), 4.8–5.2 (m; 1H), 5.8–6.2 (m; 2H).

*4-Chlor-2-methyl-2-penten (5e)* wurde im Gemisch mit dem Allylisomeren *4-Chlor-4-methyl-2-penten (5e')* in 50proz. Ausb. erhalten, als 4-Methyl-3-penten-2-ol<sup>26)</sup> (81 g) bei 25°C 5 min mit dem dreifachen Volumen konz. wäbr. Salzsäure kräftig geschüttelt wurde. Sdp. 28–30°C/17 Torr (Lit.<sup>37)</sup> 37.5°C/51 Torr). –  $^1\text{H-NMR}$ : s. Lit.<sup>37)</sup>.

*4-Chlor-2,4-dimethyl-2-penten (5f)*: 2,4-Dimethyl-3-penten-2-ol (verunreinigt durch ca. 10% 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien), das durch Methylolithium-Addition an 4-Methyl-3-penten-2-on zugänglich ist, wurde in 10 Vol.-Teilen Pentan gelöst, wonach bei 0°C 30 min lang HCl durchgeleitet wurde. Die Lösung wurde vom abgeschiedenen Wasser dekantiert, überschüss. HCl wurde durch kurzzeitiges Anlegen von Vakuum entfernt, danach wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Pentans wurde das Produkt bei 25°C/0.2 Torr in eine auf –78°C gekühlte Vorlage umkondensiert. Ausb. 16.8 g (62%, bezogen auf 20.0 g (204 mmol) 4-Methyl-3-penten-2-on). Der Destillationsrückstand bestand hauptsächlich aus Tetramethylimonen<sup>10)</sup>. Nach Lit.<sup>38)</sup> zersetzt sich **5f** beim Destillieren. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.73$  (s; 9H, 3  $\text{CH}_3$ ), 1.91 (br. s; 3H,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$ ), 5.43 (mc; 1H, Vinyl-H).

### II. Additionsreaktionen

Die im folgenden beschriebenen Lösungen von  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind bei –78°C homogen, scheiden jedoch teilweise bei höheren Temperaturen Kristalle ab. Es wird daher empfohlen,  $\text{ZnCl}_2$  bei Raumtemp. in Ether zu lösen, mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 Vol.-Teile) zu verdünnen und weiteres  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erst nach Abkühlen auf –78°C zuzusetzen.

1. *3-Chlorpropen (5a) und Propen (6a)*: 3.80 g (90.3 mmol) **6a** wurden in 30 ml einer 0.3 M Lösung von  $\text{BCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  einkondensiert (–78°C). Anschließend wurden unter Rühren 6.91 g (90.3 mmol) **5a** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft, das Gemisch auf 0°C aufgewärmt und 5 d bei dieser Temp. belassen. Die Lösung wurde auf Wasser gegossen und die organ. Phase über  $\text{CaCl}_2/\text{NaHCO}_3$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 1.80 g an Rohprodukt, was auf unvollständigen Umsatz hinwies. Destillation ergab im für 1:1-Produkt erwarteten Bereich (20–90°C (Bad)/20 Torr) 0.40 g eines Produktgemisches, in dem **7a** durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nicht nachweisbar war.

2. *3-Chlor-1-buten (5b) und Propen (6a)*: In eine auf –78°C gekühlte Lösung von 6.0 g  $\text{ZnCl}_2$  in 7.5 ml Ether und 45 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 7.80 g (185 mmol) **6a** einkondensiert, danach unter

Rühren 5.43 g (60.0 mmol) **5b** zugesetzt. Nach Aufwärmen auf 0°C und 5täg. Stehenlassen wurde der Katalysator mit konz. wäbr. Ammoniaklösung ausgewaschen, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert: 2.49 g farblose Flüssigkeit im Bereich 20–80°C (Bad)/15 Torr. Nochmaliges Destillieren lieferte 1.30 g (16%) 6-Chlor-2-hepten (**7b**) als <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch reine, farblose Flüssigkeit mit Sdp. 52–60°C (Bad)/15 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.47 (d, *J* = 6 Hz; 3H, 7-H), 1.6–2.6 (m; 7H, 1-H, 4-H, 5-H), 3.97 (sext, *J* = 6 Hz; 1H, 6-H), 5.40 (mc; 2H, Vinyl-H). – MS (96 eV): *m/e* = 134, 132 (28%, 86%, M<sup>+</sup>).

In einer höher siedenden Fraktion (0.28 g) ließen sich massenspektrometrisch 2:1-Produkte aus einer **5b**- und zwei **6a**-Einheiten nachweisen.

3. (*E*)-4-Chlor-2-penten (**5c**) und Propen (**6a**): In eine Lösung von 2.1 g ZnCl<sub>2</sub> in 2.5 ml Ether und 45 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden bei –78°C 4.21 g (100 mmol) **6a** einkondensiert. Unter Rühren wurden 2.09 g (20.0 mmol) **5c** zugetropft und das Reaktionsgemisch 24 h bei –78°C belassen. Die Lösung wurde auf konz. wäbr. Ammoniaklösung gegossen, die organ. Phase abgetrennt, getrocknet (CaCl<sub>2</sub>) und destilliert: 1.10 g (38%) **7e** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 48–52°C (Bad)/13 Torr. Eine Fraktion bei 80–85°C (Bad)/3 Torr (0.41 g) enthielt 2:1-Additionsprodukte aus einem **5c**- und zwei **6a**-Molekülen (MS: *m/e* = 190, 188).

(*E*)-6-Chlor-4-methyl-2-hepten (**7e**), Diastereomergemisch (ca. 2:1): IR (Film): 3010, 2940, 2900, 2850, 2810, 1450, 1375, 1280, 1255, 965 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.98 (d, *J* = 7 Hz; 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 1.49 (d, *J* = 7 Hz; 3H, 7-H<sub>3</sub>), 1.67 (br. d, *J* = 5 Hz; 3H, 1-H<sub>3</sub>), 1.7–2.8 (m; 4-H, 5-H<sub>2</sub>), 3.65–4.35 (m; 1H, 6-H), 4.9–5.8 (m; 2H, Vinyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1. – MS (96 eV): *m/e* = 148, 146 (66%, 100%, M<sup>+</sup>), 133, 131 (2, 6.5), 119, 117 (2, 6), 111 (41), 110 (41), 104 (32), 103 (23), 96 (32), 95 (68).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>Cl (146.7) Ber. C 65.51 H 10.31 Gef. C 65.62 H 10.21

4. (*E*)-4-Chlor-2-penten (**5c**) und Isobuten (**6b**): Eine Lösung von 3.10 g (55.3 mmol) **6b** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei –78°C zu einer Lösung von 2.10 g ZnCl<sub>2</sub> in 2.5 ml Ether und 45 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Anschließend wurden unter Rühren 2.08 g (19.9 mmol) **5c** zugetropft, nach 15 h bei –78°C wurde wie oben aufgearbeitet: 2.42 g (76%) **7f** mit Sdp. 45–51°C (Bad)/2.5 Torr.

(*E*)-6-Chlor-4,6-dimethyl-2-hepten (**7f**): IR (Film): 3010, 2950, 2910, 1470, 1465, 1460, 1450, 1385, 1370, 1215, 1140, 1110, 1090, 985, 960, 855, 810, 785 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.02 (d, *J* = 7 Hz; 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 1.53 (s; 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl), 1.62 (dd, *J* = 6 Hz, *J* = 1.5 Hz; 1-H<sub>3</sub>), 1.75 (d, *J* = 6 Hz; 2H, 5-H<sub>2</sub>), 2.0–2.7 (m; 1H, 4-H), 5.2–5.5 (m; 2H, Vinyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1. – MS (96 eV): *m/e* = 162, 160 (15, 58%, M<sup>+</sup>), 125 (21), 124 (46), 110 (34), 109 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>Cl (160.7) Ber. C 67.27 H 10.66 Gef. C 67.48 H 10.65

5. (*E*)-4-Chlor-2-penten (**5c**) und Styrol (**6c**): 6.25 g (60.0 mmol) **6c** und 2.09 g (20.0 mmol) **5c** wurden in jeweils 10 ml Dichlormethan gelöst und nacheinander unter Rühren zu einer –78°C kalten Lösung von 2.1 g Zinkchlorid in 2.5 ml Ether und 45 ml Dichlormethan getropft. Nach 15 h bei –78°C wurde mit konz. wäbr. Ammoniak wie üblich aufgearbeitet. Destillation ergab 2.53 g (61%) **7g** als farbloses Öl mit Sdp. 72–80°C (Bad)/0.01 Torr.

(*E*)-6-Chlor-4-methyl-6-phenyl-2-hexen (**7g**), Diastereomergemisch (ca. 3:1): IR (Film): 3050, 3020, 2950, 2910, 2860, 1490, 1450, 1375, 970, 785, 760, 690 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.00 (d, *J* = 7 Hz; 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 1.69 (br. d, *J* = 6 Hz; 3H, 1-H<sub>3</sub>), 1.8–2.2 (m; 2H, 5-H<sub>2</sub>), 2.2–2.7 (m; 1H, 4-H), 4.73 (dd, *J* = 5 Hz, *J* = 8 Hz; 1H, 6-H), 4.9–5.8 (m; 2H, Vinyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1. – MS (70 eV): *m/e* = 210, 208 (2%, 7%, M<sup>+</sup>), 172 (73), 157 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>Cl (208.7) Ber. C 74.80 H 8.21 Gef. C 74.72 H 8.03

6. (*E*)-4-Chlor-2-penten (**5c**) und 2-Chlor-1-propen (**6d**): Lösungen von 4.56 g (59.6 mmol) **6d** und 2.08 g (19.9 mmol) **5c** in je 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden nacheinander unter Rühren zu einer -78 °C kalten Lösung von 2.1 g Zinkchlorid in 2.5 ml Ether und 45 ml Dichlormethan getropft. Nach 15 h bei -78 °C wurde mit konz. wäbr. Ammoniak wie üblich aufgearbeitet. Destillation ergab 1.60 g (44%) **7h** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 68–75 °C (Bad)/13 Torr.

(*E*)-6,6-Dichlor-4-methyl-2-hepten (**7h**): <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.08 (d, *J* = 7 Hz; 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 1.63 (d, *J* = 5 Hz; 3H, 1-H<sub>3</sub>), 2.10 (s; 3H, C(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>), 2.23 (d, *J* = 5 Hz; 2H, 5-H<sub>2</sub>), 2.3–2.8 (m; 1H, 4-H), 5.3–5.55 (m; 2H, Vinyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1. – MS (96 eV): *m/e* = 184, 182, 180 (6%, 54%, 80%, M<sup>+</sup>), 147 (2), 145 (8), 144 (1), 131 (4), 129 (12), 109 (88), 105 (71), 104 (81), 103 (100). – Obwohl die Substanz spektroskopisch einen absolut reinen Eindruck machte, lagen die Analysenwerte für Kohlenstoff um 4% zu niedrig.

7. (*E*)-4-Chlor-2-penten (**5c**) und 1-Ethoxy-2-methyl-1-propen (**6f**): Eine Lösung von 2 g Zinkchlorid in 2.4 ml Ether und 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 30 min tropfenweise mit einer Lösung von 9.60 g (91.8 mmol) **5c** in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Anschließend wurde innerhalb von 30 min eine Lösung von 6.50 g (64.9 mmol) **6f** in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft, noch 15 min gerührt und dann auf 20% wäbr. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gegossen. Nach Abtrennen, Waschen und Trocknen (CaCl<sub>2</sub>) der organischen Phase wurde destilliert: 1.80 g (20%) 2,2,3-Tri-methyl-4-hexen-1-al (**8**) mit Sdp. 55–60 °C/12 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.93 (d, teilweise verdeckt; 3-CH<sub>3</sub>), 0.96 (s; 2-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.68 (d, *J* = 5 Hz; 6-H<sub>3</sub>), 2.32 (br. quint., *J* = 7 Hz; 3-H), 5.3–5.9 (m; Vinyl-H), 9.42 (s; 1-H).

2,4-Dinitrophenylhydrazon<sup>39</sup>) von **8**: Gelbe Nadeln mit Schmp. 147–148 °C (Ethanol/Essigester). – IR (KBr): 3265, 3090, 2960, 2920, 2860, 1620, 1590, 1540, 1515, 1425, 1375, 1340, 1310, 1275, 1220, 1150, 1075, 1035, 970, 925, 840, 750, 720 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.00 (d, *J* = 7 Hz; 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.17 (s; 6H, 2-CH<sub>3</sub>), 1.68 (d, *J* = 5 Hz; 3H, 6-H<sub>3</sub>), 1.95–2.4 (m; 1H, 3-H), 5.3–5.6 (m; 2H, Vinyl-H), 7.49 (s; 1H, 1-H), 7.97 (d, *J* = 10 Hz; 1H, 6'-H), 8.31 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 2 Hz; 1H, 5'-H), 9.13 (d, *J* = 2 Hz; 1H, 3'-H), 11.03 (br. s; 1H, NH). – MS (70 eV): *m/e* = 320 (7%, M<sup>+</sup>), 274 (2), 252 (32), 251 (100), 184 (7), 183 (7), 164 (8), 69 (50).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (320.3) Ber. C 56.24 H 6.29 N 17.49 Gef. C 56.37 H 6.18 N 17.39

8. 3-Chlor-1-cyclopenten (**5d**) und Propen (**6a**): In eine Lösung von 8 g ZnCl<sub>2</sub> in 9.5 ml Ether und 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden bei -78 °C 13.0 g (309 mmol) **6a** einkondensiert. Unter Rühren wurden 10.5 g (102 mmol) **5d** in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 1.5 h zugetropft und 22 h bei -78 °C belassen. Die kalte Lösung wurde auf wäbr. Ammoniak gegossen, die organ. Phase abgetrennt, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und das Solvens i. Vak. abgezogen: 15.3 g Rückstand. Destillation ergab 6.05 g (41%) **7k** (50–65 °C/15 Torr) und 2.10 g (11%) eines 2:1-Produkt-Gemisches (2 Propen-Einheiten) (46–60 °C/0.01 Torr). 5.30 g höhermolekulare Produkte verblieben im Rückstand.

3-(2-Chlorpropyl)-1-cyclopenten (**7k**), Diastereomergemisch (ca. 4:1): Farblose Flüssigkeit mit Sdp. 75–80 °C (Bad)/12 Torr. – IR (Film): 3020, 2900, 2830, 1460, 1445, 1380, 1270, 1045, 905, 725 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.52 (d, *J* = 7 Hz; CH<sub>3</sub>), 1.3–2.5 (m; 3 CH<sub>2</sub>), 2.92 (mc; 1H, aliph. Ring-CH), 4.10 (mc; 1H, CHCl), 5.70 (mc; 2H, Vinyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1. – MS (90 eV): *m/e* = 144, 146 (49%, 14%, M<sup>+</sup>), 143 (12), 109 (65), 108 (70), 107 (44), 93 (100), 91 (74). C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>Cl (144.6) Ber. C 66.43 H 9.06 Gef. C 66.36 H 9.18

2:1-Produkte: Gemisch von mindestens 4 Isomeren; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) der Hauptkomponente: δ = 14.29 (q), 21.08 (t), 25.84, 36.16, 38.20, 42.35, 44.41, 46.56, 57.52, 133.51, 135.38. – MS (90 eV): *m/e* = 186 (7%, M<sup>+</sup>), 143, 145 (63, 21), 121, 123 (34, 13), 109 (100), 108 (49), 107 (97). C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>Cl (186.7) Ber. C 70.75 H 10.26 Gef. C 70.62 H 10.11

9. *3-Chlor-1-cyclopenten (5d) und Isobuten (6b)*: 8.40 g (150 mmol) **6b** und 15.3 g (149 mmol) **5d** wurden in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und unter Rühren zu einer  $-78^\circ\text{C}$  kalten Lösung von 10.4 g  $\text{ZnCl}_2$  in 12.4 ml Ether und 185 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 6stdg. Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde mit konz. wäbr. Ammoniak versetzt und wie oben aufgearbeitet. Destillation ergab 20.57 g (87%) **7i** mit Sdp.  $35-37^\circ\text{C}/1.5$  Torr.

*3-(2-Chlor-2-methylpropyl)-1-cyclopenten (7i)*: IR (Film): 3045, 2960, 2910, 2840, 1645, 1465, 1450, 1385, 1370, 1105,  $715\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.56$  (s; 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ), 1.0–2.5 (m; 6H, 3  $\text{CH}_2$ ), 2.5–3.2 (m; 1H, 3-H), 5.66 (br. s; 2H, Vinyl-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 1. – MS (90 eV):  $m/e = 160, 158$  (1%, 5%,  $\text{M}^+$ ), 123 (43), 122 (100), 108 (47), 107 (93), 105 (35), 93 (46), 91 (55), 81 (40), 79 (68), 77 (57).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}$  (158.7) Ber. C 68.12 H 9.53 Gef. C 68.29 H 9.71

10. *3-Chlor-1-cyclopenten (5d) und Styrol (6c)*: 2.08 g (20.0 mmol) **6c** und 2.05 g (20.0 mmol) **5d** wurden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und unter Rühren zu einer  $-78^\circ\text{C}$  kalten Lösung von 1.0 g  $\text{ZnCl}_2$  in 1.2 ml Ether und 23 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 2stdg. Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde mit konz. wäbr. Ammoniak versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Destillation ergab 2.69 g (65%) **7m** mit Sdp.  $70-73^\circ\text{C}$  (Bad)/0.01 Torr.

*3-(2-Chlor-2-phenylethyl)-1-cyclopenten (7m)*, Diastereomerengemisch (ca. 1.5:1): IR (Film): 3070, 3035, 3015, 2930, 2920, 2890, 2835, 1610, 1600, 1585, 1490, 1450, 760, 715,  $690\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.0-2.5$  (m; 6H, 3  $\text{CH}_2$ ), 2.5–3.0 (m; 1H, 3-H), 4.81 (dd,  $J_1 = 7$  Hz,  $J_2 = 8$  Hz; 1H,  $\text{CHCl}$ ), 5.63 (mc; 2H, Vinyl-H), 7.22 (mc; 5H, Aryl-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 1. – MS (96 eV):  $m/e = 208, 206$  (3%, 8%,  $\text{M}^+$ ), 171 (25), 170 (100), 155 (23), 142 (35), 141 (31), 125 (53), 104 (87), 91 (51).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}$  (206.7) Ber. C 75.53 H 7.31 Gef. C 75.54 H 7.39

11. *3-Chlor-1-cyclopenten (5d) und  $\alpha$ -Methylstyrol (6e)*: Zu einer Lösung von 1.0 g  $\text{ZnCl}_2$  in 1.2 ml Ether und 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  so langsam 3.08 g (30 mmol) **5d** gegeben, daß sich die Lösung nicht erwärmte. Während 10 min wurde sodann eine Lösung von 2.36 g (20.0 mmol) **6e** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft, nach 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  auf wäbr. Ammoniak gegossen und wie beschrieben aufgearbeitet: 2.85 g (65%) **7n**.

*3-(2-Chlor-2-phenylpropyl)-1-cyclopenten (7n)*, Diastereomerengemisch (ca. 1:1): Farblose Flüssigkeit mit Sdp.  $90-100^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr. – IR (Film): 3050, 2930, 2850, 1495, 1445, 1380, 1090, 1075, 1035, 770, 725,  $700\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.97$  (s;  $\text{CH}_3$ ), 1.9–2.4 (m; 3  $\text{CH}_2$ ), 2.7 (mc; 1H, CH), 5.2–5.5 (m; 1H, Vinyl-H), 5.5–5.8 (m; 1H, Vinyl-H), 7.15–7.7 (m; 5H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 1.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}$  (220.7) Ber. C 76.17 H 7.76 Gef. C 76.44 H 7.20

12. *3-Chlor-1-cyclopenten (5d) und 1-Ethoxy-2-methyl-1-propen (6f)*: 2.0 g  $\text{ZnCl}_2$  wurden in 2.4 ml Ether gelöst, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt. Dazu wurde innerhalb von 45 min eine Lösung von 8.20 g (80.0 mmol) **5d** und 8.00 g (80.0 mmol) **6f** in 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft, noch 15 min gerührt und auf 20proz. wäbr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gegossen. Die organ. Phase wurde über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, das Solvens abgezogen und der Rückstand destilliert: 6.10 g (55%) **10**.

*2-(2-Cyclopentenyl)-2-methylpropanal (10)*: Farblose Flüssigkeit mit Sdp.  $58-63^\circ\text{C}/3.5$  Torr. – IR (Film): 3040, 2950, 2860, 2840, 2690, 1725, 1470, 1405, 1365, 1115, 1035, 915,  $725\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.03$  (s; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.4–3.0 (m; 5H, aliph. Ring-H), 5.5–5.95 (m; 2H, Vinyl-H), 9.53 (s; 1H, 1-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.02$  (q;  $\text{CH}_3$ ), 19.38 (q;  $\text{CH}_3$ ), 24.72 (t;  $\text{CH}_2$ ), 32.34 (t;  $\text{CH}_2$ ), 48.78 (s; C-2), 51.42 (d; aliph. Ring-CH), 129.99 (d; Vinyl-C), 133.02 (d; Vinyl-C), 206.31 (d; CHO).

13. *4-Chlor-2-methyl-2-penten (5e) und Propen (6a)*: 8.41 g (200 mmol) **6a** wurden in eine  $-78^{\circ}\text{C}$  kalte Lösung von 2.1 g  $\text{ZnCl}_2$  in 2.5 ml Ether und 45 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  einkondensiert. Anschließend wurden unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  2.37 g (20.0 mmol) eines Gemisches aus **5e** und **5e'** in 7 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zuge tropft, wobei bereits nach den ersten Tropfen eine intensive tieforange Färbung auftrat. Nach 29stdg. Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde das  $\text{ZnCl}_2$  mit konz. wäbr. Ammoniak ausgewaschen und die organische Phase aufgearbeitet. Destillation ergab 0.60 g (19%) verunreinigtes **7q** mit Sdp.  $40-46^{\circ}\text{C}$  (Bad)/0.7 Torr (Frakt. 1), 0.80 g eines Produktgemisches (nicht identifiziert) mit Sdp.  $70-80^{\circ}\text{C}$  (Bad)/0.7 Torr (Frakt. 2) und 0.50 g mit Sdp.  $75-140^{\circ}\text{C}$  (Bad)/0.08 Torr (Frakt. 3). Der Rückstand wog 0.33 g. Nach Massenspektrum enthält Frakt. 1 geringe, Frakt. 2 größere Mengen 2:1-Produkte aus einer Allylchlorid- und zwei Propen-Einheiten.

*6-Chlor-2,4-dimethyl-2-hepten (7q)*, Diastereomerengemisch (ca. 1.5:1):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.95$  (d,  $J = 7$  Hz; 4- $\text{CH}_3$ ), 1.47 (d,  $J = 7$  Hz; 7-H), 1.67 (br. s;  $(\text{CH}_3)_2\text{C} =$ ), 1.6–3.0 (m; 4-H, 5-H), 3.85 (mc; 6-H), 4.5–5.3 (m; 3-H).  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 1. – MS (96 eV):  $m/e = 162$ , 160 (20%, 62%,  $\text{M}^+$ ), 147, 145 (6, 25), 109 (94), 83 (100).

14. *4-Chlor-2-methyl-2-penten (5e) und Isobuten (6b)*: In eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von 2.1 g  $\text{ZnCl}_2$  in 2.5 ml Ether und 45 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 3.36 g (59.9 mmol) **6b** einkondensiert. Anschließend wurden 2.37 g (20.0 mmol) eines Gemisches aus **5e** und **5e'** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zuge tropft. Nach 4 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde wie üblich aufgearbeitet. Destillation ergab 2.56 g (73%) **7r** mit Sdp.  $62-69^{\circ}\text{C}$  (Bad)/1.5 Torr.

*6-Chlor-2,4,6-trimethyl-2-hepten (7r)*: IR (Film): 2950, 2910, 2850, 1445, 1375, 1365, 1360, 1100  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.96$  (d,  $J = 7$  Hz; 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 1.52, 1.55 (2 s; 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ), 1.67 (br. s; 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} =$ ), 1.79 (Tiefeldhälfte des d von 5-H; 1H), 2.6 (mc; 1H, 4-H), 4.94 (br. d,  $J = 9$  Hz; 1H, 3-H).  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 1. – MS (90 eV):  $m/e = 176$ , 174 (30%, 89%,  $\text{M}^+$ ), 138 (29%), 123 (100%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$  (174.7) Ber. C 68.74 H 10.96 Gef. C 68.92 H 10.91

15. *4-Chlor-2-methyl-2-penten (5e) und 2-Methyl-2-buten (6h)*: 4.20 g (59.9 mmol) **6h** und 2.37 g (20.0 mmol) eines 1:1-Gemisches aus **5e** und **5e'** wurden nacheinander unter Rühren zu einer  $-78^{\circ}\text{C}$  kalten Lösung von 0.5 g  $\text{ZnCl}_2$  in 0.6 ml Ether und 42 ml Dichlormethan getropft. Nach 3.75 stdg. Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde der Katalysator mit konz. wäbr. Ammoniak ausgewaschen und die org. Phase wie üblich aufgearbeitet. Destillation ergab 3.08 g (82%) **7s** als farblose Flüssigkeit mit Sdp.  $40-45^{\circ}\text{C}$  (Bad)/0.4 Torr.

*6-Chlor-2,4,5,6-tetramethyl-2-hepten (7s)*, Diastereomerengemisch (ca. 2:1): IR (Film): 2950, 2910, 2850, 1465, 1455, 1445, 1380, 1370, 1365, 1105, 840  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.8-1.15$  (mehrere d; 6H, 4- $\text{CH}_3$ , 5- $\text{CH}_3$ ), 1.48, 1.57, 1.62 (3 s; 6H, Signal bei 1.48 etwa doppelt so intensiv wie die beiden anderen,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ), 1.64 (br. s; 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} =$ ), 2.9 (mc; 1H, 4-H), 5.10 (br. d,  $J = 10$  Hz; 1H, 3-H).  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 1. – MS (96 eV):  $m/e = 190$ , 188 (0.3%, 1%,  $\text{M}^+$ ), 152 (7), 137 (19), 109 (33), 95 (26), 83 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}$  (188.7) Ber. C 70.00 H 11.22 Gef. C 69.86 H 11.10

16. *4-Chlor-2-methyl-2-penten (5e) und Styrol (6c)*: 6.25 g (60.0 mmol) frisch destilliertes **6c** und 2.37 g (20.0 mmol) eines 1:1-Gemisches aus **5e** und **5e'** wurden in jeweils 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und nacheinander unter Rühren zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.1 g  $\text{ZnCl}_2$  in 2.5 ml Ether und 45 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Es wurde noch 3 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt, sodann mit konz. wäbr. Ammoniak wie üblich aufgearbeitet. Destillation ergab 2.85 g (64%) **7t** mit Sdp.  $89-96^{\circ}\text{C}$  (Bad)/0.02 Torr.

*6-Chlor-2,4-dimethyl-6-phenyl-2-hexen (7t)*, Diastereomerengemisch (ca. 3:1): IR (Film): 3060, 3030, 2960, 2920, 2860, 1490, 1450, 1375, 760, 690  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): Diastereome-

res I:  $\delta = 0.96$  (d,  $J = 7$  Hz; 4-CH<sub>3</sub>), 1.69 (br. s; =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); Diastereomeres II:  $\delta = 0.91$  (d,  $J = 6$  Hz; 4-CH<sub>3</sub>), 1.38 (br. s; =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zuordnung nicht sicher); nicht trennbare Signale beider Diastereomeren: 1.6–2.4 (m; 5-H<sub>2</sub>), 2.75 (mc; 4-H), 4.55–5.05 (m; 3-H, 6-H), 7.27 (br. s; Aryl-H). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1. – MS (96 eV):  $m/e = 224, 222$  (1%, 4%, M<sup>+</sup>), 187 (79), 171 (36), 163 (36), 143 (31), 140 (19), 138 (49), 131 (77), 125 (46), 117 (43), 104 (100), 83 (69).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>Cl (222.7) Ber. C 75.48 H 8.59 Gef. C 75.62 H 8.64

17. 4-Chlor-2-methyl-2-penten (5e) und  $\alpha$ -Methylstyrol (6e): Zu einer Lösung von 0.25 g ZnCl<sub>2</sub> in 0.30 ml Ether und 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei –78°C innerhalb von 5 min eine Lösung von 2.37 g (20.0 mmol) 5e in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Anschließend wurde unter Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 2.36 g (20.0 mmol) 6e zugetropft, noch 75 min bei –78°C gerührt und dann mit 20proz. wäßr. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung das ZnCl<sub>2</sub> ausgewaschen. Nach Trocknen und Destillieren erhielt man 2.65 g (57%) eines 6:1-Gemisches aus 7u und 11 mit Sdp. 80–90°C (Bad)/0.001 Torr.

6-Chlor-2,4-dimethyl-6-phenyl-2-hepten (7u), Diastereomeregemisch (ca. 1.5:1): <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 0.82$  (d,  $J = 7$  Hz; 4-CH<sub>3</sub>), 1.31 (br. s; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C= des Diastereomeren II), 1.48 (br. s; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C= des Diastereomeren I), 1.90 (s; 7-H<sub>3</sub>), 2.0–2.8 (m mit scharfen Signalen bei  $\delta$  2.16 und 2.22; 4-H, 5-H<sub>2</sub>), 4.75 (br. d,  $J = 9$  Hz; 3-H), 7.1–7.65 (m; Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1.

4,6-Dimethyl-2-phenyl-1,5-heptadien (11): Um die Mindermengenkompente des obigen Gemisches eindeutig zu identifizieren, wurde die Gesamtmenge (2.65 g) mit 3.8 g (34 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 ml *tert*-Butylalkohol 5 h unter Rückfluß gekocht. Das dabei entstehende Gemisch von Eliminierungsprodukten enthält 11 als Hauptkomponente (ca. 80%): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.88$  (d,  $J = 7$  Hz; 4-CH<sub>3</sub>), 1.40 (d,  $J = 2$  Hz; 7-H<sub>3</sub>), 1.61 (d,  $J = 2$  Hz; 6-CH<sub>3</sub>), 2.43 (mc; 3-H<sub>2</sub>, 4-H), 5.01 und 5.24 (br. s und d,  $J = 2$  Hz, =CH<sub>2</sub>), 4.8–5.1 (teilweise verd. m, 5-H), 7.15–7.5 (m; Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1. – MS (70 eV):  $m/e = 200$  (5%, M<sup>+</sup>), 185 (9), 157 (100).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub> (200.3) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 90.25 H 9.89

18. 4-Chlor-2-methyl-2-penten (5e) und 1-Ethoxy-2-methyl-1-propen (6f): Eine Lösung von 2.00 g (20.0 mmol) 6f und 2.37 g (20.0 mmol) 5e in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei –78°C innerhalb von 10 min zu einer Lösung von 0.5 g ZnCl<sub>2</sub> in 0.6 ml Ether und 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach 15 min wurde die kalte Lösung mit 20proz. wäßr. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und destilliert: 1.75 g (57%) 12 als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 75–78°C/15 Torr.

2,2,3,5-Tetramethyl-4-hexenal (12): <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 0.87$  (d,  $J = 6$  Hz; 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 0.97 (br. s; 6H, 2-CH<sub>3</sub>), 1.66 (br. s; 3H, 6-H), 1.72 (br. s; 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 2.57 (dq,  $J_{3,4} = 10$  Hz,  $J_{3,CH_3} = 6$  Hz; 1H, 3-H), 4.98 (br. d,  $J = 10$  Hz; 1H, 4-H), 9.43 (s; 1H, 1-H).

2,4-Dinitrophenylhydrazon<sup>39</sup> von 12: Gelb-orange Nadeln mit Schmp. 144–145°C (Ethanol/Essigester). – IR (KBr): 3280, 3090, 2950, 2910, 2860, 1620, 1585, 1515, 1450, 1420, 1335, 1305, 1270, 1220, 1140, 1075, 1040, 990, 960, 925, 835, 745, 720 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta = 0.93$  (d,  $J = 6$  Hz; 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.15 (br. s; 6H, 2-CH<sub>3</sub>), 1.63 (br. s; 3H, 6-H), 1.71 (br. s; 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 2.45 (dq,  $J_{3,4} = 10$  Hz,  $J_{3,CH_3} = 6$  Hz; 1H, 3-H), 5.02 (br. d,  $J = 10$  Hz; 1H, 4-H), 7.43 (s; 1H, 1-H), 7.90 (d,  $J = 10$  Hz; 1H, 6'-H), 8.28 (dd,  $J = 10$  Hz, 2 Hz; 1H, 5'-H), 9.02 (d,  $J = 2$  Hz; 1H, 3'-H), 11.10 (br. s; 1H, NH).

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (334.4) Ber. C 57.47 H 6.63 N 16.76 Gef. C 57.36 H 6.57 N 16.86

19. 4-Chlor-2-methyl-2-penten (5e) und 2,3-Dimethyl-2-buten (6i): 25.2 g (300 mmol) 6i und 11.85 g (100 mmol) eines 1:1-Gemisches aus 5e und 5e' wurden in jeweils 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und unter Rühren nacheinander zu einer –78°C kalten Lösung von 2.5 g ZnCl<sub>2</sub> in 3.0 ml Ether

und 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 4.5 h Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde nach Auswaschen des Katalysators mit konz. wäbr. Ammoniak wie üblich aufgearbeitet. Destillation ergab 14.5 g (72%) **13** mit Sdp.  $60-61^\circ\text{C}/1.5$  Torr.

*trans-1-(1-Chlor-1-methylethyl)-2,2,3,3,4-pentamethylcyclobutan (13)*:  $^1\text{H-NMR}$  s. Lit.<sup>40)</sup>. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : s. Formel im allgemeinen Teil. – MS (96 eV):  $m/e = 187$  (1%,  $\text{M}^+ - 15$ ), 166 (1), 151 (2), 84 (80), 69 (71), 55 (49), 41 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{Cl}$  (202.8) Ber. C 71.08 H 11.43 Gef. C 71.18 H 11.54

20. *4-Chlor-2,4-dimethyl-2-penten (5f) und Isobuten (6b)*: 3.36 g (59.9 mmol) **6b** wurden in eine  $-78^\circ\text{C}$  kalte Lösung von 2.1 g  $\text{ZnCl}_2$  in 2.5 ml Ether und 45 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  einkondensiert. Anschließend wurden unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  2.65 g (20.0 mmol) **5f** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Nach 15 h Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde wie üblich aufgearbeitet. Destillation ergab 2.97 g (79%) **7y** mit Sdp.  $65-75^\circ\text{C}$  (Bad)/2.8 Torr.

*6-Chlor-2,4,4,6-tetramethyl-2-hepten (7y)*: IR (Film): 2950, 2910, 2860, 1450, 1390, 1370, 1230, 1120, 1090  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.21$  (s; 6H, 4-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.60 (s; 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ), 1.66 und 1.70 (2 d,  $J = 1$  Hz; 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ), 2.04 (s; 2H, 5-H), 5.20 (mc; 1H, 3-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 1. – MS (96 eV):  $m/e = 190, 188$  (1%, 6%,  $\text{M}^+$ ), 152 (8), 137 (19), 97 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}$  (188.7) Ber. C 70.00 H 11.22 Gef. C 69.94 H 11.20

21. *4-Chlor-2,4-dimethyl-2-penten (5f) und Styrol (6c)*: Zu einer Suspension von 6.0 g Benzyltriethylammoniumchlorid in 100 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 5.2 g  $\text{ZnCl}_2$  in 6.2 ml Ether und 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Dazu tropfte man rasch eine Lösung von 6.50 g (62.4 mmol) Styrol in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und anschließend innerhalb von 40 min eine Lösung von 6.40 g (48.3 mmol) **5f** in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach 18 h bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde auf 100 ml 20proz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gegossen, die organ. Phase noch einmal mit 100 ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein zweiphasiger Rückstand, der getrennt wurde. Die obere Phase und der Ether-Extrakt der unteren Phase wurden vereinigt und destilliert. Nach einem Vorlauf von Styrol und **17** erhielt man 3.95 g (35%) **7z** als farblose Flüssigkeit mit Sdp.  $75-80^\circ\text{C}$  (Bad)/0.005 Torr.

*6-Chlor-2,4,4-trimethyl-6-phenyl-2-hexen (7z)*: IR (Film): 3070, 3040, 2970, 2930, 2870, 1660, 1600, 1490, 1450, 1390, 1375, 1365, 1235, 1070, 690  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.94$  (s; 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 1.15 (s; 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 1.63 (br. s; 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ), 2.27 (d,  $J = 7$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.84 (partiell verdecktes t,  $J = 7$  Hz; 1H, 6-H), 4.97 (br. s; 1H, 3-H), 7.28 (s; 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  s. Tab. 1. – MS (70 eV):  $m/e = 236, 238$ , (4%, 1%,  $\text{M}^+$ ), 201 (34), 200 (15), 185 (23), 157 (23), 145 (82), 114 (79), 97 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{Cl}$  (236.8) Ber. C 76.08 H 8.94 Gef. C 75.70 H 8.63

22. *4-Chlor-2,4-dimethyl-2-penten (5f) und  $\alpha$ -Methylstyrol (6e)*: 0.8 g  $\text{ZnCl}_2$  wurden in 1.0 ml Ether gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt. Diese Lösung wurde auf  $-90$  bis  $-95^\circ\text{C}$  gekühlt und innerhalb von 45 min tropfenweise mit einer Lösung von 5.00 g (37.7 mmol) **5f** und 4.45 g (37.7 mmol) **6e** versetzt. 10 min nach Beendigung des Zutropfens wurde das Reaktionsgemisch auf 100 ml 20proz. wäbrige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gegossen und durchgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, nochmals mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und bei 0.001 Torr destilliert: Frakt. 1 (bis  $75^\circ\text{C}$ ): 3.40 g eines Gemisches, das vorwiegend aus **6e** und **17** besteht; Frakt. 2 ( $75-120^\circ\text{C}$ ): 2.32 g (29%) NMR-spektroskopisch reines **18**; Destillationsrückstand: 2.70 g. Redestillation von Frakt. 2 ( $60-70^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr lieferte analysenreines *4,4,6-Trimethyl-2-phenyl-1,5-heptadien (18)*. – IR (Film): 3060, 3040, 3000, 2940, 2900, 2840, 1620, 1490, 1465, 1455, 1445, 1440, 1385, 1370, 1360, 1070, 1025, 895, 775, 700  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.01$  (s; 6H, 4- $\text{CH}_3$ ), 1.44, 1.60 (2 d,  $J = 2$  Hz; 6H,

= C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.61 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 5.00 (mc; 2H, 1-H und 5-H), 5.22 (d, *J* = 2 Hz; 1H, 1-H), 7.25 (mc; 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: s. Tab. 1. – MS (80 eV): *m/e* = 214 (4%, M<sup>+</sup>), 171 (100).

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub> (214.3) Ber. C 89.65 H 10.35 Gef. C 90.22 H 10.07

23. 4-Chlor-2,4-dimethyl-2-penten (5f) und 1-Ethoxy-2-methyl-1-propen (6f): 2.00 g (20.0 mmol) 6f und 2.65 g (20.0 mmol) 5f wurden in jeweils 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, die Lösungen auf –78 °C gekühlt, in einem mit Trockeneis gekühlten Tropftrichter vermischt und unter Rühren zu einer –78 °C kalten Lösung von 0.5 g ZnCl<sub>2</sub> in 0.6 ml Ether und 42 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach 1 h Rühren bei –78 °C wurde mit konz. wäbr. Ammoniak wie üblich aufgearbeitet. Destillation ergab 3.69 g (80%) 19 mit Sdp. 80–90 °C (Bad)/2 Torr.

*trans*-2-(1-Chlor-1-methylethyl)-1-ethoxy-3,3,4,4-tetramethylcyclobutan (19): IR (Film): 2960, 2920, 2860, 1470, 1460, 1450, 1390, 1370, 1110, 890 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: Lit.<sup>40</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.59, 21.23, 23.60, 25.84 (4 q, Ring-CH<sub>3</sub>), 18.93 (q, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.67, 32.91 (2 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl), 37.40, 42.50 (2 s, 2 Ring-C), 59.30 (d, C-2), 65.73 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 71.71 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl), 81.42 (d, C-1). – MS (70 eV): *m/e* = 234, 232 (M<sup>+</sup> nicht zu sehen), 154 (7), 137 (8), 135 (15), 100 (100), 97 (70), 96 (88).

C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>ClO (232.8) Ber. C 67.07 H 10.83 Gef. C 66.89 H 10.29

- 1) H. Mayr, *Angew. Chem.* **93**, 202 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 184 (1981).
- 2) H. Mayr und W. Striepe, *J. Org. Chem.* **48**, 1159 (1983).
- 3) H. Mayr und H. Klein, *Chem. Ber.* **115**, 3528 (1982).
- 4) H. Klein, A. Erbe und H. Mayr, *Angew. Chem.* **94**, 63 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 82 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 105.
- 5) H. Klein und H. Mayr, *Angew. Chem.* **93**, 1069 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 1027 (1981).
- 6) H. Mayr und R. Pock, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 2155.
- 7) M. L. Genusov und A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.* **1**, 2105 (1965).
- 8) M. L. Genusov und A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.* **33**, 2859 (1963).
- 9) B. B. Snider, D. J. Rodini und J. van Straten, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5872 (1980).
- 10) H. M. R. Hoffmann und H. Vathke-Ernst, *Chem. Ber.* **114**, 1182 (1981).
- 11) P. A. Couperus, A. D. H. Clague und J. P. C. M. van Dongen, *Org. Magn. Reson.* **8**, 426 (1976).
- 12) E. Preisch, T. Clerk, J. Seibl und W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Springer, Berlin 1976.
- 13) T. Pehk, H. Rang, V. O. Chernyshev, A. Erm und K. Leets, *Eest NSV Tead. Akad. Toim., Keem.* **27**, 184 (1977) [*Chem. Abstr.* **89**, 162647 (1978)].
- 14) H. Mayr, H. Klein und E. Sippel, *Chem. Ber.* **116**, 3624 (1983).
- 15) K. A. Cooper und E. D. Hughes, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1183.
- 16) E. Grunwald und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 846 (1948).
- 17) V. J. Shiner jr., W. E. Buddenbaum, B. L. Murr und G. Lamaty, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 418 (1968).
- 18) C. A. Vernon, *J. Chem. Soc.* **1954**, 423.
- 19) A. Streitwieser jr., *Solvolytic Displacement Reactions*, Mc Graw-Hill, New York 1962, S. 78.
- 20) H. Mayr, W. Förner und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6032 (1979); **102**, 3663 (1980).
- 21) E. F. Kiefer und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 784 (1962).
- 22) H. C. Brown, C. G. Rao und M. Ravindranathan, *J. Org. Chem.* **43**, 4939 (1978).
- 23) T. C. Jones und E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4863 (1967).
- 24) I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London 1976.
- 25) Eine quantitative Beschreibung dieses Effekts durch Kraftfeldberechnungen wird bei den Additionen 2-alkylierter Allylsysteme erfolgen: H. Mayr und H. Klein, Publikation in Vorbereitung.
- 26) Vgl. auch H. M. R. Hoffmann und H. Vathke-Ernst, *Chem. Ber.* **114**, 2208 (1981).
- 27) M. T. Reetz, S. Hüttenhain, P. Walz und U. Löwe, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4971.
- 28) E. M. Arnett und C. Petro, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5408 (1978).
- 29) J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734.



- <sup>30)</sup> B. Capon und S. P. McManus, Neighboring Group Participation. Vol. 1, Plenum Press, New York 1976, S. 58 ff.
- <sup>31)</sup> N. L. Allinger und Y. Yuh, MM2 Molecular Mechanics, Programm Nr. 395 QCPE, Indiana University, Bloomington 1980; N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).
- <sup>32)</sup> L. W.-K. Chang und P. v. R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>33)</sup> Für *cis*-**13**:  $\Delta H^\circ = -51.04$  kcal/mol.
- <sup>34)</sup> E. R. Coburn, Organic Synthesis, Coll. Vol. III, S. 696.
- <sup>35)</sup> C. L. Arcus und J. W. Smith, J. Chem. Soc. **1939**, 1748.
- <sup>36)</sup> R. B. Moffett, Organic Synthesis, Coll. Vol. IV, S. 238.
- <sup>37)</sup> E. N. Marvell und J. W. Nelson, J. Org. Chem. **45**, 5217 (1980).
- <sup>38)</sup> C. D. Hurd und F. L. Cohen, J. Am. Chem. Soc. **53**, 1917 (1931).
- <sup>39)</sup> Allgemeine Arbeitsvorschrift: R. L. Shriner und R. C. Fuson, The Systematic Identification of Organic Compounds, Wiley, New York 1965.
- <sup>40)</sup> H. Klein, G. Freyberger und H. Mayr, Angew. Chem. **95**, 62 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 49 (1983).

[326/83]