

TRIMETHYLSILYL- UND HALOGENSUBSTITUIERTE 2-METHYL-1-PENTENE *

RAINER MÜNSTEDT, ULRICH WANNAGAT* und DIETER WROBEL

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Pockelsstr. 4,
 D-3300 Braunschweig (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. August 1983)

Summary

2-Methyl-1-pentenes **D**, with Cl and/or Br substituted in positions 1 and 5 respectively, were synthesized for the first time, with 2-acetyl- γ -butyrolactone as the starting compound, and they reacted after either metallation with butyllithium or transformation into Grignard compounds with chlorotrimethylsilane to give the different trimethylsilyl- and halogen-substituted 2-methyl-1-pentenes **L**, **M**, **N** and **P**. Because of the Wittig reactions in the steps $3 + A \rightarrow B$ and $E + A \rightarrow D$, all the pentenes were obtained in their *E/Z* isomeric mixtures. The assignment of the NMR spectra to the *E* or *Z* form was made possible from investigating Van der Waals and nuclear Overhauser effects (NOE) in the 400 MHz spectra. Transformation of **D** into Grignard compounds is highly dependent on the character of the halogen in positions 1 or 5.

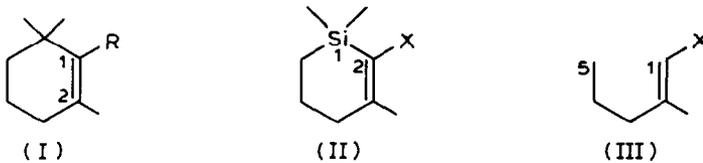
Zusammenfassung

Ausgehend von 2-Acetyl- γ -butyrolacton wurden erstmalig 2-Methyl-1-pentene **D** mit Cl- und/oder Br-Substituenten in den Positionen 1 bzw. 5 synthetisiert und nach Metallierung mit Butyllithium oder Überführung in Grignard-Verbindungen mit Chlortrimethylsilan zu den verschiedenen trimethylsilyl- und halogen-substituierten 2-Methyl-1-pentenen **L**, **M**, **N** und **P** umgesetzt. Der Wittig-Reaktionen in den Schritten $3 + A \rightarrow B$ und $E + A \rightarrow D$ wegen fielen alle Pentene in Form ihrer *E/Z*-Isomerengemische an. Die Zuordnung der NMR-Spektren zur *E*- oder *Z*-Form war möglich durch Untersuchung der Van der Waals- und Kern-Oberhauser-Effekte (NOE) im 400 MHz-Spektrum. Die Überführung der **D** in Grignard-Verbindungen ist in hohem Masse abhängig vom Charakter der Halogensubstituenten in den Positionen 1 oder 5.

* Dedicated to Professor Calas on the occasion of his 70th birthday on April 8th, 1984, in recognition of his outstanding work in organosilicon chemistry and in personal friendship.

Einführung

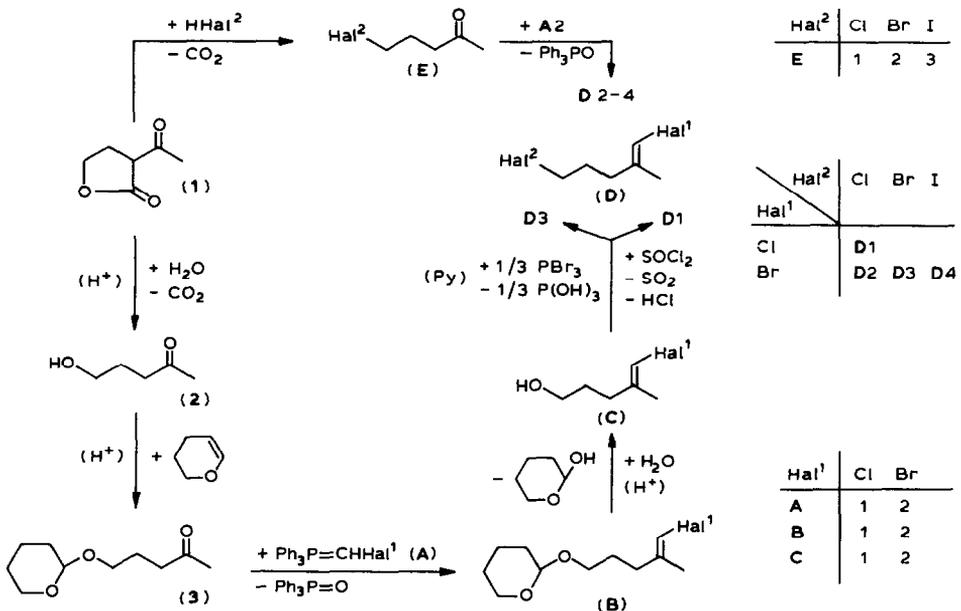
Das Strukturelement des 2,6,6-Trimethylcyclohexens I ist in vielen Naturstoffen – wie z.B. β -Ionon, β -Carotin, Vitamin-A – enthalten. Im Rahmen ausgedehnter Untersuchungen über silasubstituierte Natur- und Wirkstoffe (Farbstoffe, Riechstoffe, Pharmaka [1]) schien uns die Synthese eines solchen Trimethylcyclohexens mit Silasubstitution in Position 6 und funktioneller Gruppe X in Position 1 (\rightarrow 1,1,3-Trimethyl-1-sila-cyclohex-2-en; II) als Ausgangsbasis für entsprechende silasubstituierte Naturstoffe erstrebenswert. Sie sollte sich durch Silylierung eines 2-Methylpentens III (in Position 1 oder 5) mit nachfolgender SiC-Knüpfung am



ehesten erzielen lassen. Vor der Darstellung dafür benötigter silylsubstituierter Methylpentene mit funktionellem Halogen am Silicium hielten wir die Synthese von – noch unbekanntem – 2-Methylpentenen mit Halogensubstituenten in 1,5-Position sowie von daraus abgeleiteten Trimethylsilylderivaten für ratsam, um einen Eingang in das neuartige Gebiet zu erschliessen.

Synthese der 1,5-Dihalogen-2-methyl-1-pentene (D 1-4)

(Siehe Schema 1; hier ist bei B, C und D nur die *E*-Form des jeweils vorliegenden *E*/*Z*-Isomerengemischs aufgeführt).



SCHEMA 1. Zur Darstellung von (gemischten) 1,5-Dihalogen-2-methyl-1-pentenen (D).

(a) Saure Verseifung von 2-Acetyl- γ -butyrolacton (**1**) führt zu 1-Hydroxy-4-pentanon (**2**). Dessen Hydroxylgruppe wird durch Veretherung mit 3,4-Dihydropyran geschützt und das so gebildete **3** mit Halogenmetylen-triphenylphosphoran **A** nach Wittig in das α -Halogenolefin **B** übergeführt. Anschliessende Hydrolyse mit wässrigem HCl in Ethanol ergibt das 1-Halogen-5-hydroxy-2-methyl-1-penten **C**. **C1** lässt sich mit Thionylchlorid fast quantitativ in das 1,5-Dichlor-2-methyl-1-penten (**D1**) umwandeln, das in guter Gesamtausbeute von **1** aus entsteht (63%). Die Ausbeute bei der Umsetzung von **C2** mit PBr_3 zum 1,5-Dibrom-2-methyl-1-penten (**D3**) ist zwar befriedigend (65%), dessen Gesamtausbeute aber – wegen der nur unvollständig ablaufenden Brommethylenierung zu **B2** (vgl. [2]) – mit ca. 10% kaum diskutabel.

(b) Deshalb wurden die aus **1** mit den Halogenwasserstoffen HCl, HBr und HI erhaltenen 1-Halogen-4-pentanone **E** 1–3 [3] direkt einer Wittig-Reaktion mit **A2** unterzogen. Die Gesamtausbeute an den 1-Brom-5-halogen-2-methyl-1-penten **D** 2–4 nahm mit höherem Halogen zunehmend ab: $\text{Hal}^2 = \text{Cl}$ 50% (**D2**), Br 30% (**D3**), I < 10% (**D4**). Im Falle $\text{Hal}^2 = \text{I}$ verlief die Hauptreaktion zwischen **E3** und **A2** gemäss $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} + \text{Ph}_3\text{P}=\text{CHBr} \rightarrow [\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}]\text{I} + \text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_5$ (**4**; Methyl-cyclopropyl-ke-ton) unter Halogenwasserstoffabstraktion aus **E3** (30% Ausbeute an **4**); bei **E1** und **E2** konnte eine analoge Umsetzung als Seitenreaktion nicht beobachtet werden.

Die Einführung auch von Br als Hal^1 in **D** war notwendig geworden, nachdem sich herausgestellt hatte, dass **II** mit $\text{X} = \text{Cl}$ nicht zu entsprechenden CHO- oder COOH-Derivaten abreagierte, und dass in Modellversuchen mit $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CX}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ bei $\text{X} = \text{Cl}$ ebenfalls keine entsprechende Reaktion, diese wohl aber mit $\text{X} = \text{Br}$ stattfand [4].

Die durch die Wittig-Reaktionen erhaltenen olefinischen Stoffklassen **B**, **C** und **D** fielen stets als *E/Z*-Isomerengemische an. Von Interesse für die Synthese von **II** waren nur die – in den Schemata und Formelbildern allein angeführten – *E*-Isomeren. Infolge der relativ ähnlichen Substituenten am C-Atom 1 der Olefine wäre eine Isomerentrennung recht aufwendig geworden. Wir entschieden uns daher, die Beimengung der *Z*-Isomeren bis zum Ringschluss zu **II**, an dem sie nicht teilhaben, in Kauf zu nehmen.

Auf dem Syntheseweg über **B** und **C** entstehen die Isomeren von **D1** und **D3** jeweils im Verhältnis *E/Z* = 2/1, über **E** bei **D2** im Verhältnis 55/45, bei **D3** = 3/2. Der dem Halogensubstituenten in **E** gegenüber grössere räumliche Tetrahydropyranylether-Substituent in **3** begünstigt offensichtlich die *E*-Isomerenbildung.

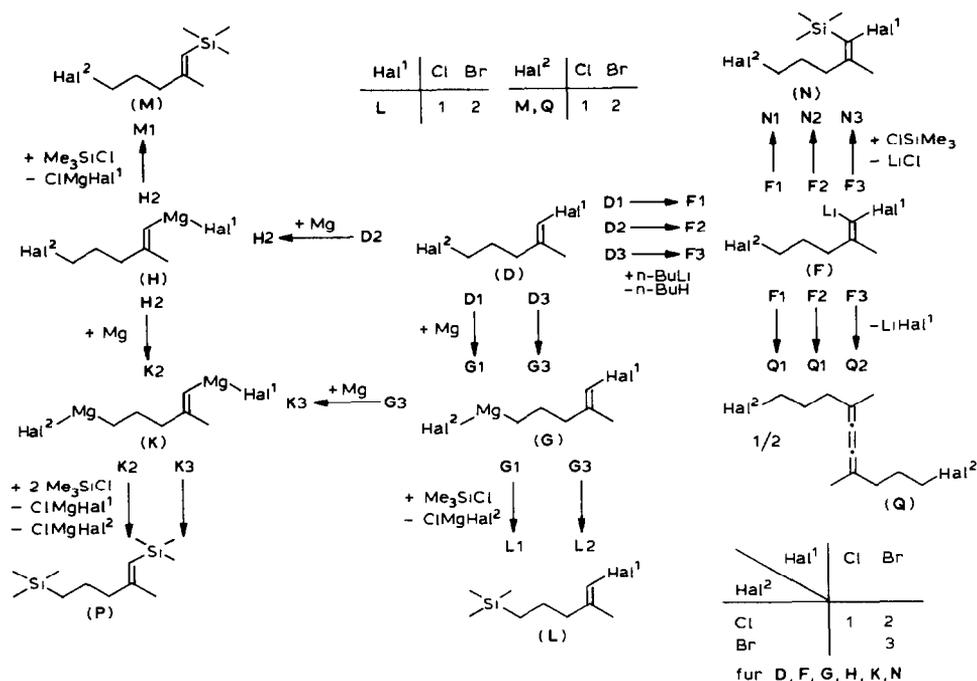
Trimethylsilylsubstituierte Halogenpentene

(Siehe Schema 2; in diesem sind nur die *E*-Formen des jeweiligen *E/Z*-Isomerengemisches aufgeführt).

Die 1,5-Dihalogen-2-methyl-1-pentene **D** besitzen im wesentlichen drei funktionelle Positionen. Von diesen sollten die H-Funktion an C(1) und die Halogenfunktion am C-Atom 5 zu Silylierung und späterem Ringschluss zu **II** zur Verfügung stehen, dagegen die Halogenfunktion am C-Atom 1 (für das X in **II**) bestehen bleiben und die Überführung in das **R** (von **I**) ermöglichen.

(a) Synthese über Metallierungen

Eine Metallierung des C(1)-Wasserstoffs in **D** zu **F** gelingt mit *n*-Butyllithium bei



SCHEMA 2. Darstellung der Trimethylsilyl-halogen-pentene.

Temperaturen $< -100^{\circ}\text{C}$. Die alternativ mögliche Substitution des Hal^1 – oder auch des Hal^2 – wird hierbei, so wie bei α -Chlorolefinen allgemein [5], nicht beobachtet. Die Metallierungsgeschwindigkeit ist jedoch bei D1 wesentlich kleiner als etwa im Falle (ca. 1 h/Ansatz) des fast quantitativ reagierenden Vinylchlorids. Sie kann durch Zusatz von *N,N'*-Tetramethyl-ethylendiamin [6] erhöht werden (auf ca. 5 h/Ansatz). Als Carbenoide gehen die F dabei jedoch selbst unterhalb -100°C allmählich eine unerwünschte Nebenreaktion ein, wobei unter LiHal^1 -Abspaltung das Cumulen Q entsteht (vgl. auch [7,8]); diese Folgereaktion wird $> -90^{\circ}\text{C}$ dominierend.

Wählt man kürzere Reaktionszeiten bei der Metallierung (ca. 2 h) von D1, so erhält man nach Umsetzung des F1 mit Chlortrimethylsilan zu N1 und Aufarbeitung des Ansatzes grössere Mengen an D1 zurück. In diesem ist jetzt jedoch das *E*-Isomere stärker angereichert als zuvor, so dass sich das ursprüngliche *Z*-Isomer rascher als das *E*-Isomer umgesetzt haben musste. Dieses Verhalten könnte auf sterische Gegebenheiten zurückgeführt werden.

Die Metallierung von D1 zu F1 lässt sich auch mit *t*-Butyllithium bewirken. F2 und F3 (mit Br als Hal^1) scheinen stabiler als F1 zu sein bzw. sich rascher zu bilden, da sie mit wesentlich höheren Ausbeuten zu N abreagieren.

Die Umsetzung der metallierten Dihalogenpentene F mit Trimethylchlorsilan verläuft im wesentlichen problemlos zu den *1,5-Dihalogen-2-methyl-1-trimethylsilyl-1-penten* N. In ihnen hat sich das *E/Z*-Verhältnis leider zuungunsten des erwünschten *E*-Isomers (auf ca. 1/1) verändert.

Versetzt man ein Gemisch von D1 und Me_3SiCl in THF bei -110°C mit

Butyllithium, so bildet sich glatt N1, nicht aber bei einem analog geführten Ansatz mit n-Butyllithium, das offensichtlich bevorzugt mit der SiCl-Funktion abreagiert.

(b) Synthese über Grignardierungen

Erwünscht war nur die Umsetzung des Hal² mit Magnesium in D. Eine solche Grignardierung verläuft auch problemlos mit Hal¹ = Cl: von D1 aus bildet sich über G1 mit Chlortrimethylsilan in guter Ausbeute (70%) das 1-Chlor-2-Methyl-5-trimethylsilyl-1-penten (L1).

Komplizierter werden die Grignardierungen im Falle Hal¹ = Br. Mit Hal² = Cl (D2) wird das olefinische Halogen bevorzugt angegriffen und in das Grignard-Reagens H2 übergeführt. Dementsprechend findet sich bei nachfolgender Umsetzung mit Chlortrimethylsilan in den Reaktionsprodukten allein das 5-Chlor-2-methyl-1-trimethyl-silyl-1-penten (M1). Führt man die Umsetzung "in situ" durch (Einwirkung von aktiviertem Magnesium auf ein Gemisch von D2 und Chlortrimethylsilan), wird daneben jedoch auch zusätzlich das aliphatische Halogen Hal² grignardiert, so dass über K2 bei der Umsetzung mit Me₃SiCl das 2-Methyl-1,5-bis(trimethylsilyl)-1-penten P mit anfällt (Verhältnis M1/P 2/1).

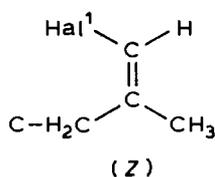
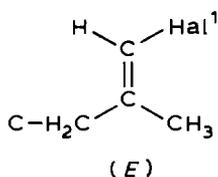
Im Falle Hal¹ und Hal² = Br (D3) läuft die Grignardierung an beiden Halogenatomen ab; so bildet sich über K3 mit Chlortrimethylsilan allein das Bis(trimethylsilyl)penten P. Es ergibt sich jedoch, dass die Grignardierung des Hal²-Broms rascher als die des Hal¹-Broms erfolgen muss. Führt man nämlich die Reaktion "in situ" durch, reagiert das zuerst gebildete G3 bevorzugt zu L2 ab, während P nur noch in untergeordneten Mengen anfällt.

Zur Zuordnung der E- und Z-Isomeren

Durch die Wittig-Reaktionen in den Schritten 3 + A → B bzw. E + A → D bedingt fallen die jeweiligen Verbindungen von B und D – und damit auch ihre Folgeprodukte – in zwei Stereo-Isomeren an. Dabei wird allgemein das Isomere bevorzugt gebildet, in dem die grösseren Substituenten in *trans*-Stellung angeordnet sind (*E*-Isomer). Eine Trennung des *E/Z*-Isomerengemischs von D1 durch Destillation über eine Drehbandkolonne (mit ca. 40 theoretischen Böden bei 40 Torr) war nur teilweise möglich. Nach einer gaschromatographischen Analyse (6 m-Säule, mit Squalan belegt) betrug das Verhältnis *E/Z* = 63/37. Es liess sich durch NMR-spektroskopische Aussagen bestätigen (400 MHz: *E/Z* = 63,66/37,34). Diese Aussagen konnten dann auf weitere *E/Z*-Isomerenpaare der hier dargestellten Verbindungen übertragen werden.

Weitere Beweise der Zuordnung der Spektren zum *E*- oder *Z*-Isomeren waren einmal über den Van der Waals-Effekt der sterischen Wechselwirkungen der Substituenten, zum andern mit Hilfe des Kern-Overhauser-Effekts (NOE) möglich.

Der Van der Waals-Effekt [9] macht sich am stärksten im Bereich der an die Doppelbindung angrenzenden Methyl- und Methylen-Gruppen bemerkbar. Durch



die grössere Raumerfüllung des Hal¹-Substituenten (gegenüber dem C=CH-Proton) erfolgt bei den jeweils *cis*-ständig benachbarten Protonen eine Entschirmung; die Signale verlagern sich zu tieferem Feld. Dementsprechend findet man in CDCl₃-Lösung chemische Verschiebungen bei D1 (Hal¹ = Cl) für CH₃ (*E*) bei 1.78, (*Z*) 1.76, für =CCH₂C (*E*) bei 2.23, (*Z*) 2.35 ppm. In D2 und D3 (Hal¹ = Br) fallen die CH₃-Signale für *E* und *Z* zwar zusammen, jedoch liegen die Signale für =CCH₂C mit 2.25 (*E*) und 2.36 (*Z*) bei D2 bzw. 2.27 (*E*) und 2.38 (*Z*) bei D3 wie nach dem Van der Waals-Effekt erwartet.

In einer CDCl₃/C₆D₆(1/1)-Lösung liegen die CH₃-Signale in D1 für die *E/Z*-Isomeren sogar um 0.09 ppm voneinander entfernt. Strahlt man nun bei der CH₃-Resonanz des *Z*-Isomers ein, so wird infolge des Kern-Overhauser-Effekts (Einfluss von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf Relaxation bzw. Signalintensität der Resonanz) die Signalintensität des zur CH₃-Gruppe *cis*-ständigen olefinischen Protons erhöht. Eine Einstrahlung beim Methyl-Signal des *E*-Isomeren (CH₃ und =CH *trans*) ergibt erwartungsgemäss keinen Einfluss auf die Signalintensität des vinyllischen Protons [9].

Experimenteller Teil [10] *

Ausgangsverbindungen

2-Acetyl- γ -butyrolacton (1) stand zur Verfügung (EGA-Chemie; 99% rein) und wurde direkt eingesetzt.

1-Hydroxy-4-pentanon (2). Darstellung nach [11], Ausbeute 70–80%; Sdp. 94–96°C/15 Torr (Lit. [11] 98–101°C/15–17 Torr). ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 1.70 (qui [12], 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.10 (s, 3H, CH₃), 2.48 (t, 2H, =CCH₂; J_{vic} 7.0 Hz), 3.46 (t, 2H, OCH₂; J_{vic} 6.2 Hz), 3.75 (s, 1H, OH).

5-(Tetrahydropyran-2-yl)oxy]-2-pentanon (3)

20.4 g (0.2 mol) 2 und 16.8 g (0.2 mol) 3,4-Dihydropyran werden bei 20°C unter Rühren mit 10 Tropfen 37%iger Salzsäure versetzt. Eine stark exotherme Reaktion setzt unter Temperaturanstieg auf 100°C nach wenigen Sekunden ein. Man kühlt auf 60°C, rührt 30 min ohne Kühlung weiter, fügt die doppelte Menge Ether hinzu, wäscht mit gesättigten Lösungen von NaHCO₃, dann NaCl, trocknet die organische Phase mit Na₂SO₄, engt sie im Rotationsverdampfer ein und destilliert über eine Vigreux-Kolonnen. Ausbeute 30.0–33.5 g (80–90%) 3. Bei Verringerung der HCl-Menge auf die Hälfte (4–5 Tropfen) nimmt die Reaktion einen völlig anderen Verlauf, bei Erhöhung oder auch bei grösseren Ansätzen wird die Ableitung der in kürzester Zeit anfallenden Reaktionswärme problematisch. Obolnikova et al. [13] erhielten bei 40 statt 60°C, sonst aber im wesentlichen analogen Bedingungen nur eine Ausbeute von 43%. Sdp. 80–81°C/0.7 Torr, n_D^{20} 1.4522, d_4^{20} 1.0118 (Lit. [13]: 107–108°C/10 Torr; 1.4519; 1.014). MR_L : Gef.: 49.7. Ber.: 49.9 MR_E : Gef.: 270 [14] Ber.: 272.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ 1.4–1.8 (m, 6H, CCH₂C ring), 1.88 (qui [12], 2H, CH₂CH₂CH₂ kette), 2.16 (s, 3H, CCH₃), 2.56 (t, 2H, =CCH₂; J_{vic} 7.5 Hz), 3.2–4.0 (m, 4H, OCH₂), 4.5–4.6 (m, 1H, OCH).

* In den Massenspektren bedeutet ★ jeweils durch Übergangsnionen belegt, und es sind bei Cl- und Br-Isotopenmustern stets die tiefsten *m/e*-Werte angegeben.

MS: $m/e = 187$ (0.003) $M^+ + H$, 186 (0.002) M^+ , 185 (0.0015) $M^+ - H$, 171 (0.01) $M - CH_3$, 168 (0.04) $M - H_2O$, 158 (0.08) $M - 28$, 85 (14) $C_5H_5O^+$, 43 (100) CH_3CO^+ .

Gef.: C, 64.1; H, 9.8. $C_{10}H_{18}O_3$ (186.25) ber.: C, 64.5; H, 9.74%.

1-Chlor-4-pentanon (E1). Darstellung wie bei [15], Abtrennung durch Wasserdampfdestillation. Ausbeute 85% (Lit. 15 80–90%). Sdp. 62°C/15 Torr (Lit. 70–72°C/20 Torr [15]).

1H -NMR (CCl_4/TMS): δ 1.6–2.2 (m, 2H, CCH_2C), 2.10 (s, 3H, CH_3), 2.55 (t, 2H, $=CCH_2$; J_{vic} 7.6 Hz), 3.52 (t, 2H, $ClCH_2$; J_{vic} 8.3 Hz).

1-Brom-4-pentanon (E2). Darstellung und Reinigung wie bei [16], Ausbeute 65%. Sdp. 58–59°C/7.5 Torr (Lit. 75°C/10 Torr [16]).

1H -NMR (CCl_4/TMS): δ 1.7–2.3 (m, 2H, CCH_2C), 2.18 (s, 3H, CH_3), 2.60 (t, 2H, $=CCH_2$; J_{vic} 7.8 Hz), 3.41 (t, 2H, $BrCH_2$; J_{vic} 8.2 Hz).

1-Iod-4-pentanon (E3). Darstellung und Reinigung wie bei [16], Ausbeute 17%. Sdp. 60–61°C/2 Torr (Lit. 108–110°C/25 Torr [16]).

1H -NMR (CCl_4/TMS): δ 1.8–2.35 (m, 2H, CCH_2C), 2.12 (s, 3H, CH_3), 2.57 (t, 2H, $=CCH_2$; J_{vic} 7.5 Hz), 3.20 (t, 2H, ICH_2 ; J_{vic} 8.2 Hz).

2-[(5-Halogen-4-methyl-4-penten-1-yl)oxy]tetrahydropyrane (B)

5-Chlor-(B1) E/Z. Man versetzt eine Suspension von 196 g (0.565 mol) (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid [2] in 48.1 g (0.565 mol) Piperidin und 1100 ml Ether innerhalb 90 min mit 345 ml (0.565 mol) einer 15%igen Lösung von n-Butyllithium in Hexan und rührt noch 2 h bei 20°C weiter, wobei sich der Ansatz durch das gebildete (Chlormethylen)triphenylphosphoran (A1) tief gelb färbt. Danach tropft man innerhalb 90 min 95.8 g (0.514 mol) **3**, in 200 ml Ether gelöst, hinzu, rührt 12 h unter Erwärmen zum Rückfluss, filtriert die nun fast farblose Suspension, wäscht sie mit Ether nach, schüttelt das vereinigte Filtrat mit gesätt. Lösungen von $NaHCO_3$ und $NaCl$ durch, trocknet die organische Phase mit Na_2SO_4 , zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und destilliert im Feinvakuum über eine Vigreux-Kolonne. Ausbeute 107 g (95%).

Der Umsatz eines aus Ph_3P , CH_2Cl_2 und n-BuLi/Hexan in Ether dargestellten A1 mit **3** ergab nur minimale Ausbeuten an B1.

Sdp. 65°C/0.02 Torr, n_D^{20} 1.4740, d_4^{20} 1.0475.

1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): δ 1.4–2.0 (m, 8H, $CCH_2CH_2CH_2C$ ring + $CH_2CH_2CH_2$ kette), 1.74 (*Z*-Isomer) + 1.79 (*E*-Isomer) (d, 3H, CH_3), 2.9–2.4 (m, 2H, $=CCH_2$), 3.2–4.0 (m, 4H, OCH_2), 4.5–4.7 (m, 1H, OCH), 5.7–5.9 (m, 1H, $ClCH$).

MS: $m/e = 218$ (0.2) M^+ , 217 (0.1) $M - H$, 183 (0.6) $M - Cl$, 182 (0.5) $M - HCl$, 116 (11) $M - C_5H_{10}O_2$, 85 (100) $C_5H_5O^+$, 81 (30) * 116 – HCl, 79 (5) * 81 – H_2 , 67 (21) * 85 – H_2O , 53 (9) * 81 – C_2H_4 .

Gef.: C, 60.0; H, 8.8; Cl, 16.2; MR_L , 58.7; MR_E , 322.7. $C_{11}H_{19}ClO_2$ (218.73) ber.: C, 60.4; H, 8.76; Cl, 16.2%; MR_L 58.9; MR_E 322.4.

5-Brom- (B2) E/Z. Es wird analog zu B1 aus 234 g (0.537 mol) (Brommethyl)triphenylphosphoniumbromid [2], 47 g (0.552 mol) Piperidin, 1400 ml Ether und 335 ml (0.549 mol) Butyllithiumlösung dargestelltes (Brommethylen)triphenylphosphoran A2 mit 100 g (0.537 mol) **3** in 150 ml Ether (Zutropfzeit 1 h) umgesetzt und wie dort aufgearbeitet. Ausbeute 39.6 g (28%).

Sdp. 51–53°C/0.003 Torr, n_D^{20} 1.5393, d_4^{20} 1.2968.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{Benzol}$): δ 1.4–2.0 (m, 8H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$ ring + $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ kette), 1.81 (s, 3H, CH_3), 2.05–2.50 (m, 2H, $=\text{CCH}_2$), 3.2–3.9 (m, 4H, OCH_2), 4.45–4.55 (m, 1H, OCH), 5.75–5.95 (m, 1H, ClCH).

MS: $m/e = 262$ (0.5) M^+ , 160 (2) $M - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, 85 (100) $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}^+$, 67 (28) * 85 – H_2O .

Gef.: C, 50.4; H, 7.3; Br, 30.1; MR_L , 63.6; MR_E , 405.1. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$ (263.18) ber.: C, 50.20; H, 7.28; Br, 30.36%; MR_L , 63.0; MR_E , 401.5.

5-Halogen-4-methyl-4-pentenole-1 (C)

5-Chlor- (C1) *E/Z*. Man erhitzt 50.3 g (0.23 mol) B1 mit 16 ml 37%igem HCl und 640 ml Ethanol 1 h unter Rückfluss, destilliert die leichtflüchtigen Komponenten bei 25°C und 10 Torr ab, löst das Rohprodukt in Ether, wäscht mit gesätt. Lösungen von NaHCO_3 und NaCl , trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert fraktionierend über eine Spaltrohrkolonne. Ausbeute 30.3 g (98%).

Sdp. 56°C/1 Torr, n_D^{20} 1.4751, d_4^{20} 1.0546.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): *E*-Isomer δ 1.77 (d, 3H, CH_3), 1.62 (qui [12], 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.14 (t, 2H, $=\text{CCH}_2$; J_{vic} 7.5 Hz), 3.52 (t, 2H, OCH_2 ; J_{vic} 6.4 Hz), 5.7–5.8 (m, 1H, ClCH), 3.57 (s, 1H, OH). *Z*-Isomer δ 1.77 wie *E*, 1.63 (qui [12], 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.27 (t, 2H, $=\text{CCH}_2$; J_{vic} 7.6 Hz), 3.58 (t, 2H, OCH_2 ; J_{vic} 6.7 Hz), 5.7–5.8 und 3.57 wie *E*.

MS: $m/e = 134$ (15) M^+ , 116 (22) * $M - \text{H}_2\text{O}$, 81 (100) * 116 – Cl, 79 (43) * 81 – H_2 , 53 (44) * 81 – C_2H_4 .

Gef.: C, 53.3; H, 8.4; Cl, 26.1; MR_L , 35.94; MR_E , 194. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}$ (134.61) ber.: C, 53.5; H, 8.24; Cl, 26.3%; MR_L 35.91; MR_E 198.

5-Brom- (C2) *E/Z*. Darstellung analog C1 aus 90 g (0.342 mol) B2 mit 25 ml HCl und 750 ml Ethanol; Destillation über eine Vigreux-Kolonne. Ausbeute 52.1 g (85%).

Sdp. 62–64°C/1 Torr, n_D^{20} 1.5308, d_4^{20} 1.4013.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{Benzol}$): δ 1.6–1.7 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.78 (s, 3H, CH_3), 2.1–2.3 (m, 2H, $=\text{CCH}_2$), 3.5–3.6 (m, 2H, OCH_2), 3.65 (s, 1H, OH), 5.75–5.85 (m, 1H, BrCH).

MS: $m/e = 178$ (11) M^+ , 160 (14) $M - \text{H}_2\text{O}$, 81 (100) 160 – Br, 79 (38) 81 – H_2 , 53 (31) 81 – C_2H_4 .

Gef.: C, 39.9; H, 6.1; Br, 44.4; MR_L , 39.52; MR_E , 274.1. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}$ (179.06) ber.: C, 40.25; H, 6.19; Br, 44.63%; MR_L , 39.44; MR_E , 272.7.

1,5-Dihalogen-2-methyl-1-pentene (D)

1,5-Dichlor- (D1) *E/Z*. Man löst 30.3 g (0.225 mol) C1 in 600 ml CCl_4 , versetzt mit 100 ml SOCl_2 , rührt 3 h unter Erwärmen zum Rückfluss, destilliert bei 25°C und 10 Torr alle leichtflüchtigen Bestandteile ab, nimmt den Rückstand in 100 ml Ether auf, wäscht mit gesätt. Lösungen von NaHCO_3 und NaCl , trocknet die organische Phase mit Na_2SO_4 , destilliert zuerst das Lösungsmittel ab und danach bei 40 Torr über eine Vigreux-Kolonne. Ausbeute 33.8 g (96%) D1 (*E/Z* 2/1); Gesamtausbeute, bezogen auf 1: 63%.

Sdp. 85–86°C/40 Torr, n_D^{20} 1.4758, d_4^{20} 1.1055.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}/400$ MHz): *E*-Isomer δ 1.78 (d, 3H, CH_3 ; 4J 1.5 Hz), 1.89 (qui [12], 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.23 (td, 2H, $=\text{CCH}_2$; J_{vic} 7.5 Hz), 3.50 (t, 2H, ClCH_2 ; J_{vic} 6.4 Hz), 5.86 (sext, 1H, $\text{ClCH}=\text{C}$). *Z*-Isomer δ 1.76 (d, 3H, CH_3 ; 4J 1.5

Hz), 1.91 (qui [12], 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.35 (td, 2H, $=\text{CCH}_2$; J_{vic} 7.6 Hz), 3.54 (t, 2H, ClCH_2 ; J_{vic} 6.7 Hz), 5.82 (sext, 1H, $\text{ClCH}=\text{C}$; J_{vic} 6.7 Hz).

^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}/\text{XL-100}$): [17,18] δ E: 16.19, Z: 20.74 (19.8, q, CH_3), E 29.93 Z 29.37 (31.7, t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), E 34.00 Z 30.22 (34.4, t, $=\text{C}-\text{CH}_2$), E 43.91 Z 44.32 (45.9, t, CH_2Cl), E 113.05 Z 112.64 (109.9, d, $\text{C}=\text{CHCl}$), E 136.92 Z 137.13 (144.2, s, $\text{C}=\text{CHCl}$).

MS: $m/e = 152$ (58) M^+ , 117 (10) $M - \text{Cl}$, 116 (10) $M - \text{HCl}$, 103 (37) $M - \text{CH}_2\text{Cl}$, 90 (100) $M - \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, 89 (66) * 117 - C_2H_4 , 81 (42) * 116 - Cl , 79 (8) * 81 - H_2 , 55 (28) * 90 - Cl , 53 (68) * 81 - C_2H_4 .

Gef.: C, 47.5; H, 6.5; Cl, 46.0; MR_L , 39.03; MR_E , 222. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (153.05) ber.: C, 47.1; H, 6.58; Cl, 46.3%; MR_L , 39.11; MR_E , 226.

1-Brom-5-chlor- (D2) E/Z. Es wird analog zu B1 aus 210 g (0.482 mol) (Brommethyl)triphenylphosphoniumbromid, 42 g (0.493 mol) Piperidin, 1200 ml Ether und 299 ml (0.490 mol) Butyllithiumlösung dargestelltes A2 mit 58 g (0.481 mol) E1 in 120 ml Ether wie dort umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute 55.1 g (58%).

Sdp. 60–61°C/5 Torr, n_D^{20} 1.5534, d_4^{20} 1.4673.

^1H -NMR ($\text{CCl}_4/\text{TMS}/400$ MHz): *E*-Isomer δ 1.82 (s, 3H, CH_3), 1.88 (qui [12], 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; J_{vic} 7.8 Hz), 2.25 (t, 2H, $=\text{CCH}_2$; J_{vic} 7.4 Hz), 3.48 (t, 2H, ClCH_2 ; J_{vic} 6.4 Hz), 5.95 (s, 1H, $=\text{CH}$). *Z*-Isomer δ 1.82 (s, 3H, CH_3), 1.92 (qui [12], 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; J_{vic} 7.8 Hz), 2.36 (t, 2H, $=\text{CCH}_2$; J_{vic} 7.5 Hz), 3.51 (t, 2H, ClCH_2 ; J_{vic} 6.6 Hz), 5.88 (s, 1H, $=\text{CH}$).

^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}/\text{XL-100}$): *E* + *Z* $\delta = 18.81 + 21.97$ (q, CH_3), 29.82 + 30.09 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 31.74 + 35.10 (t, $=\text{CCH}_2$), 43.80 + 44.24 (t, CH_2Cl), 101.66 + 102.17 (d, $\text{C}=\text{CHBr}$), 139.90 + 140.00 (s, $\text{C}=\text{CHBr}$).

MS: $m/e = 196$ (57) M^+ , 161 (3) $M - \text{Cl}$, 147 (14) $M - \text{CH}_2\text{Cl}$, 134 (60) * $M - \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, 133 (52) * 161 - C_2H_4 , 117 (58) $M - \text{Br}$, 81 (100) C_6H_9^+ , 79 (77) 81 - H_2 , 55 (72) * 134 - Br , 53 (97) 81 - C_2H_4 .

Gef.: C, 36.2; H, 5.2; Br, 40.0; Cl, 17.6; MR_L , 43.1 MR_E , 306.8. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BrCl}$ (197.50) ber.: C, 36.49; H, 5.10; Br, 40.46; Cl, 17.95%. MR_L , 42.64; MR_E , 300.5.

1,5-Dibrom- (D3) E/Z. (a) Man tropft eine Lösung von 52 g (0.29 mol) C2 in 150 ml Ether und 5 ml Pyridin so zu 38 g (0.14 mol) PBr_3 in 150 ml Ether, dass mässige Siedehitze auftritt, rührt noch 4 h unter Erhitzen zum Rückfluss weiter, giesst auf Eis, extrahiert die abgetrennte wässrige Phase dreimal mit 50 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Extrakte mehrfach mit gesätt. NaHCO_3 - und einmal mit gesätt. NaCl -Lösung, trocknet mit Na_2SO_4 , destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und danach den Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen. Ausbeute 44.9 g (64%).

(b) Analog D2 aus 270 g (0.619 mol) des Phosphoniumbromids, 54 g (0.634 mol) Piperidin, 1500 ml Ether und 385 ml (0.629 mol) Butyllithiumlösung durch Umsetzung mit 102 g (0.618 mol) E2 in 160 ml Ether. Ausbeute 70.3 g (47%).

Sdp. 76–78°C/6 Torr, n_D^{20} 1.5941, d_4^{20} 1.7620.

^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}/400$ MHz): *E*-Isomer δ 1.85 (s, 3H, CH_3), 1.87 (qui [12], 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; J_{vic} 7.7 Hz), 2.27 (t, 2H, $=\text{CCH}_2$; J_{vic} 7.5 Hz), 3.36 (t, 2H, BrCH_2 ; J_{vic} 6.4 Hz), 5.98 (s, 1H, $=\text{CH}$). *Z*-Isomer δ 1.85 (s, 3H, CH_3), 1.91 (qui [12], 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; J_{vic} 7.8 Hz), 2.38 (t, 2H, $=\text{CCH}_2$; J_{vic} 7.7 Hz), 3.42 (t, 2H, BrCH_2 ; J_{vic} 6.5 Hz), 5.91 (s, 1H, $=\text{CH}$).

^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}/\text{XL-100}$): *E* + *Z* δ 18.85 + 22.05 (q, CH_3), 30.03 +

30.14 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 32.45 + 36.32 (t, $=\text{CCH}_2$), 32.71 + 33.01 (t, CH_2Br), 101.77 + 102.29 (d, $\text{C}=\text{CHBr}$), 139.72 + 139.83 (s, $\text{C}=\text{CHBr}$).

MS: $m/e = 240$ (6) M^+ , 161 (14) $M - \text{Br}$, 147 (11) * $M - \text{CH}_2\text{Br}$, 134 (51) $M - \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$, 133 (28) 161 - C_2H_4 , 81 (100) C_6H_9^+ , 79 (59) 81 - H_2 , 55 (19) 134 - Br , 53 (51) 81 - C_2H_4 .

Gef.: C, 30.1; H, 4.2; Br, 65.3; MR_L , 46.6; MR_E , 385.7. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (241.96) ber.: C, 29.78; H, 4.17; Br, 66.05%. MR_L , 46.17; MR_E , 379.3.

1-Brom-5-iod- (D4) E/Z. Analog D2 wird aus 80 g (0.183 mol) des Phosphoniumbromids, 16 g (0.188 mol) Piperidin, 400 ml Ether und 113 ml (0.185 mol) Butyllithiumlösung dargestelltes A₂ mit 38.5 g (0.182 mol) E3 in 40 ml Ether wie dort umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute 4.7 g (9%) D4. Im Vorlauf der Destillation fallen 4.7 g (31%) Cyclopropyl-methyl-ke-ton (Sdp. 113°C) an (mit identischem ¹H-NMR-Spektrum zu [20]).

Sdp. 70–72°C/ 0.8 Torr, n_D^{20} 1.5576, d_4^{20} 1.8084.

¹H-NMR (CCl_4/TMS): δ 1.8–1.95 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.81 (s, 3H, CH_3), 2.1–2.5 (m, 2H, $=\text{CCH}_2$), 3.15–3.35 (m, 2H, ICH_2), 5.8–5.9 (m, 1H, $=\text{CH}$).

MS: $m/e = 288$ (34) M^+ , 161 (11) $M - \text{I}$, 134 (16) $M - \text{C}_2\text{H}_3\text{I}$, 81 (100) C_6H_9^+ , 79 (71) 81 - H_2 , 53 (26) 81 - C_2H_4 .

Gef.: C, 24.6; H, 3.5; Br, 27.3; I, 43.4; MR_L , 51.48; MR_E , 450.1. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BrI}$ (288.96) ber.: C, 24.94; H, 3.49; Br, 27.66; I, 43.92%. MR_L 50.74 MR_E 446.9.

1-Halogen-2-methyl-5-trimethylsilyl-1-pentene (L)

1-Chlor- (L1) E/Z. Man versetzt ein siedendes Gemisch aus 1.53 g (0.01 mol) D1, 2.17 g (0.02 mol) Chlortrimethylsilan, 0.27 g (0.11 mol) Magnesium, 10 ml Ether und 5 ml THF mit 3 Tropfen Methyljodid, rührt 3 h unter Erhitzen zum Rückfluss, fügt 10 ml Petrolether hinzu, filtriert, entfernt die Lösungsmittel bei 2 Torr und destilliert den Rückstand über eine Vigreux-Kolonne. Ausbeute 1.36 g (71%).

Sdp. 45°C/2 Torr, n_D^{20} 1.4533, d_4^{20} 0.8895.

¹H-NMR ($\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$): δ 0.12 (s, 9H, SiCH_3), 0.4–0.8 (m, 2H, SiCH_2C), 1.2–1.7 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.75–1.9 (m, 3H, CCH_3), 2.0–2.5 (m, 2H, $=\text{CCH}_2$), 5.70–5.85 (m, 1H, ClCH).

MS: $m/e = 190$ (4.2) M^+ , 175 (1) $M - \text{CH}_3$, 162 (7) * $M - \text{C}_2\text{H}_4$, 101 (15) $M - \text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}$, 81 (11) C_6H_9^+ , 73 (100) SiMe_3^+ , 45 (8) * 73 - C_2H_4 .

Gef.: C, 56.8; H, 9.9; Cl, 19.0; Si, 14.9; MR_L , 57.9; MR_E , 277.3. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ClSi}$ (190.79) ber.: C, 56.7; H, 10.04; Cl, 18.6; Si, 14.7%. MR_L , 58.0; MR_E 274.7.

1-Brom- (L2) E/Z. Man versetzt ein siedendes Gemisch aus 22.3 g (0.092 mol) D3, 31.9 g (0.294 mol) Chlortrimethylsilan, 2.3 g (0.095 mol) Magnesium, 210 ml Ether und 120 ml THF mit 0.5 ml 1,2-Dibromethan, rührt 5 h unter Erhitzen zum Rückfluss, zieht das Lösungsmittel bei 5 Torr ab, nimmt mit 100 ml Petrolether (= PE) auf, filtriert, wäscht den Niederschlag mit 50 ml PE aus, engt die vereinigten organischen Phasen ein und destilliert den Rückstand fraktionierend über eine Spaltrohrkolonne. Bei 3.5 Torr fallen dabei bei 60–62°C 9.3 g (43%) L2, bei 72–74°C 1.5 g (7%) P an.

Sdp. 60–62°C/3.5 Torr, n_D^{20} 1.5286, d_4^{20} 1.1828.

¹H-NMR ($\text{CCl}_4/\text{Benzol}$): δ 0.13 (s, 9H, SiCH_3), 0.35–0.75 (m, 2H, SiCH_2C), 1.2–1.8 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.75–1.9 (m, 3H, $=\text{CCH}_3$), 2.05–2.55 (m, 2H, $=\text{CCH}_2$), 5.7–5.8 (m, 1H, $=\text{CH}$).

MS: $m/e = 234$ (3) M^+ , 219 (1) $M - \text{CH}_3$, 206 (11) * $M - \text{C}_2\text{H}_4$, 81 (9) C_6H_9^+ , 73 (100) SiMe_3^+ , 45 (28) * 73 - C_2H_4 .

Gef.: C, 45.9; H, 7.9; Br, 33.8; Si, 11.5; MR_L , 61.3; MR_E , 359.6. $C_9H_{19}BrSi$ (235.25) ber.: C, 45.95; H, 8.14; Br, 33.97; Si, 11.94%. MR_L , 61.28; MR_E , 353.5.

5-Chlor-2-methyl-1-trimethylsilyl-1-penten (M1) E/Z

(a) Man tropft 11.4 g (0.058 mol) D2, in 50 ml Ether gelöst, zu 1.5 g (0.062 mol) Magnesium in 40 ml Ether, rührt 1 h unter Erhitzen zum Rückfluss, tropft bei 20°C 7.7 g (0.071 mol) Chlortrimethylsilan innerhalb 1 h zu, rührt 1 h unter Erhitzen zum Rückfluss und arbeitet wie bei L2 auf (Vigreux-Kolonnen). Ausbeute 6.5 g (59%).

(b) Wie bei L2 aus 14.7 g (0.075 mol) D2, 24.4 g (0.225 mol) Chlortrimethylsilan, 1.85 g (0.076 mol) Magnesium, 150 ml Ether und 90 ml THF. Bei 1.5 Torr fallen bei 55–56°C 6.7 g (47%) M1, daneben bei 58–60°C 3.9 g (23%) P an.

Sdp. 55–56°C/1.5 Torr, n_D^{20} 1.4419, d_4^{20} 0.8778.

1H -NMR (CCl_4 /Benzol): δ 0.13 (s, 9H, $SiCH_3$), 1.2–1.6 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.80 (s, 3H, CCH_3), 1.8–2.4 (m, 2H, $=CCH_2$), 3.3–3.6 (m, 2H, $ClCH_2$), 5.15–5.25 (m, 1H, $=CH$).

MS: $m/e = 175$ (28) $M - CH_3$, 147 (11) * 175 – C_2H_4 , 128 (16) $M - C_2H_3Cl$, 81 (10) $C_6H_9^+$, 79 (5) 81 – H_2 , 73 (100) $SiMe_3^+$.

Gef.: C, 56.6; H, 10.1; Cl, 18.5; Si, 14.5; MR_L , 57.5; MR_E , 275.1. $C_9H_{19}ClSi$ (190.79) ber.: C, 56.66; H, 10.04; Cl, 18.58; Si, 14.72%. MR_L , 57.75; MR_E , 274.7.

1,5-Dihalogen-2-methyl-1-trimethylsilyl-1-pentene (N)

1,5-Dichlor- (N1) E/Z. Man tropft innerhalb 1 h 18.3 ml (0.03 mol) einer 15%igen n-Butyllithiumlösung in Hexan zu einer auf –110°C gehaltenen Lösung von 4.6 g (0.03 mol) D1 und 3.48 g (0.03 mol) *N,N'*-Tetramethyl-ethylendiamin in 60 ml reinstem THF, rührt 3 h bei –110°C weiter, fügt innerhalb 10 min 6 ml Chlortrimethylsilan hinzu, rührt weitere 2 h bei –110°C und lässt dann innerhalb 14 h auf 20°C kommen. Danach entfernt man das Lösungsmittel bei 2 Torr und arbeitet wie bei L2 auf. Neben 1.52 g (33%) unverändertem D1 sowie 0.8 g Q fielen dabei 2.5 g (37%) N1 an.

Sdp. 77°C/2 Torr, n_D^{20} 1.4608, d_4^{20} 0.9952.

1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS): δ 0.25 + 0.27 (s, 9H, $SiCH_3$; Isomerenverhältnis *E/Z* ~ 1/1), 1.7–2.1 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.2–2.6 (m, 2H, $=CCH_2$), 1.87 + 1.93 (s, 3H, CCH_3 ; *E/Z* ~ 1/1), 3.54 + 3.56 (t, 2H, $ClCH_2$; J_{vic} 6.0 bzw. 6.8 Hz; *E/Z* ~ 1/1).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$ /TMS): *E + Z* δ 0.3 + 0.5 (q, $SiCH_3$), 20.5 + 21.2 (q, CCH_3), 30.5 + 32.0 (t, $CH_2CH_2CH_2$), 34.1 + 34.4 (t, $=CCH_2$), 44.6 + 44.8 (t, $ClCH_2$), 130.9 + 132.1 ([18] 130.2, s, $C=CCH_3$), 146.5 + 146.8 ([18] 149.7, s, $C=CCH_3$).

MS: $m/e = 224$ (15) M^+ , 209 (8) * $M - CH_3$, 162 (2) * (McLafferty-Umlagerung) $M - C_2H_3Cl$, 93 (64) $SiMe_2Cl^+$, 81 (100) $C_6H_9^+$, 79 (22) * 81 – H_2 , 73 (42) $SiMe_3^+$, 65 (10) * 93 – C_2H_4 , 53 (32) * 81 – C_2H_4 , 45 (8) * 73 – C_2H_4 .

Gef.: C, 48.0; H, 8.0; Cl, 31.5; Si, 11.8; MR_L , 62.1; MR_E , 329. $C_9H_{18}Cl_2Si$ (225.24) ber.: C, 48.0; H, 8.06; Cl, 31.5; Si, 12.5%. MR_L , 62.7; MR_E , 326.9.

1-Brom-5-chlor- (N2) E/Z. Analog N1 aus 52 ml (0.085 mol) Butyllithiumlösung, 16.8 g (0.085 mol) D2, 9.9 g (0.085 mol) TMEDA und 180 ml THF, jedoch 2 h Zutropfen und 5 h Rühren, Zugabe von 14.1 g (0.130 mol) Chlortrimethylsilan innerhalb 1 h und weitere 4 h Rühren. Aufarbeitung wie bei L2 (Vigreux-Kolonnen). Ausbeute 17.0 g (74%). Sdp. 73–74°C/0.75 Torr, n_D^{20} 1.5199, d_4^{20} 1.2209.

1H -NMR (CCl_4 /Benzol): δ 0.24 (s, 9H, $SiCH_3$), 1.65–2.05 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.9–2.0 (2s, 3H, $=CCH_3$), 2.2–2.7 (m, 2H, $=CCH_2$), 3.45–3.65 (m, 2H, $ClCH_2$).

MS: $m/e = 268$ (17) M^+ , 253 (21) $M - \text{CH}_3$, 206 (11) * $M - \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, 137 (68) SiMe_2Br^+ , 81 (100) C_6H_9^+ , 79 (82) $81 - \text{H}_2$, 53 (46) * $81 - \text{C}_2\text{H}_4$.

Gef.: C, 40.1; H, 6.9; Br, 29.8; Cl, 13.1; Si, 11.1. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{BrClSi}$ (269.69) ber.: C, 40.08; H, 6.73; Br, 29.63; Cl, 13.15; Si, 10.41%. MR_L : Gef.: 67.14, ber. 66.12. MR_E : Gef.: 409.9, ber.: 405.8.

1,5-Dibrom- (N3) E/Z. Analog N2 aus 51 ml (0.083 mol) Butyllithiumlösung, 20.1 g (0.083 mol) D3, 9.7 g (0.084 mol) TMEDA und 230 ml THF mit 13.8 g (0.127 mol) Chlortrimethylsilan. Ausbeute 16.2 g (62%).

Sdp. 64–66°C/0.15 Torr, n_D^{20} 1.5551, d_4^{20} 1.4472.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{Benzol}$): δ 0.26 (s, 9H, SiCH_3), 1.7–2.1 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.85–1.95 (2s, 3H, $=\text{CCH}_3$), 2.2–2.55 (m, 2H, $=\text{CCH}_2$), 3.4–3.5 (m, 2H, BrCH_2).

MS: $m/e = 312$ (18) M^+ , 297 (22) $M - \text{CH}_3$, 269 (4) * 297 – C_2H_4 , 206 (4) $M - \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$, 137 (100) SiMe_2Br^+ , 81 (94) C_6H_9^+ , 79 (58) $81 - \text{H}_2$, 53 (42) * $81 - \text{C}_2\text{H}_4$.

Gef.: C, 34.1; H, 5.8; Br, 49.9; Si, 8.8; MR_L , 69.68; MR_E , 488.5. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Si}$ (314.15) ber.: C, 34.41; H, 5.78; Br, 50.87; Si, 8.94%. MR_L , 69.65. MR_E , 484.6.

1,5-Bis(trimethylsilyl)-2-methyl-1-penten (P) E/Z

Die Verbindung bildete sich als Nebenprodukt bei der Umsetzung von D3 mit Mg und Me_3SiCl "in situ" über G3 und K3 mit 7% Ausbeute (neben L2 als Hauptprodukt) sowie von D2 mit Mg und Me_3SiCl über H2 und K2 mit 23% Ausbeute (neben M1 als Hauptprodukt). Führt man die erstere Reaktion nicht "in situ", sondern schrittweise durch, ist L2 nicht mehr unter den Reaktionsprodukten aufzufinden, und P fällt nunmehr als Hauptprodukt an.

Man tropft dazu 8.5 g (0.035 mol) D3, in 25 ml Ether gelöst, zu 0.9 g (0.037 mol) Magnesium in 20 ml Ether, rührt 1 h unter Erhitzen zum Rückfluss, tropft dann bei 20°C 5.3 g (0.049 mol) Chlortrimethylsilan innerhalb 1 h zu, rührt 1 h unter Erhitzen zum Rückfluss und arbeitet wie bei L2 auf (Vigreux-Kolonnen). Ausbeute 4.0 g (50%).

Sdp. 58–60°C/1.5 Torr, n_D^{20} 1.4545, d_4^{20} 0.8077.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{Benzol}$): δ 0.04–0.10 (m, 18 H, SiCH_3), 0.3–0.6 (m, 2H, SiCH_2C), 1.25–1.6 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.79 (s, 3H, $=\text{CCH}_3$), 1.85–2.3 (m, 2H, $=\text{CCH}_2$), 5.05–5.15 (m, 1H, $=\text{CH}$).

MS: $m/e = 228$ (4) M^+ , 200 (1) $M - \text{C}_2\text{H}_4$, 81 (10) C_6H_9^+ , 73 (100) SiMe_3^+ .

Gef.: C, 63.9; H, 12.0; Si, 24.2; MR_L , 76.7; MR_E , 332.4. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Si}_2$ (228.53) ber.: C, 63.07; H, 12.35; Si, 24.58%. MR_L , 76.39; MR_E , 327.8.

1,10-Dihalogen-4,7-dimethyl-4,5,6-dekatriene (Q)

1,10-Dichlor- (Q1) E/Z bildete sich bei der zu N1 (siehe dort) führenden Umsetzung von D1 über F1 als Nebenprodukt und fand sich in den höheren Fraktionen bei 125°C/1.5 Torr. Lässt man bei der Darstellung von F1 die Temperatur auf –85°C ansteigen, so erhöht sie sich sprunghaft auf etwa –50°C. Zieht man nach Erwärmen auf 20°C das Lösungsmittel bei 2 Torr ab und arbeitet den Rückstand wie bei L2 auf (Vigreux-Kolonnen), erhält man Q1 in Ausbeuten um 60%.

Die bei 125°C/1.5 Torr anfallende zähe Flüssigkeit erstarrt unterhalb 0°C, besitzt aber nur geringe Kristallisationsneigung. Aus sehr konzentrierten Lösungen in Pentan bilden sich im Verlauf mehrerer Tage weiche Kristalle, die bei ca. 30°C schmelzen.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ 1.8–2.5 (m, 8H, CH₂CH₂C=), 1.93 (s, 6H, CH₃), 3.63 (t, 4H, ClCH₂; *J*_{vic} 6.2 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): *E* + *Z* δ 22.8 + 23.0 (q, CH₃), 30.6 + 30.7 (t, CH₂CH₂CH₂), 33.9 + 34.1 (t, =CCH₂), 44.40 + 44.43 (t, ClCH₂), 111.2 + 111.3 (s, C=CCH₃), 154.4 + 154.5 (s, C=CCH₃).

MS: *m/e* = 232 (23) *M*⁺, 217 (0.6) *M* – CH₃, 197 (1) *M* – Cl, 183 (5) *M* – CH₂Cl, 169 (32) 197 – C₂H₄, 108 (71) C₈H₁₂⁺, 105 (95) C₅H₁₀Cl⁺, 91 (100) C₄H₈Cl⁺, 77 (82) C₃H₆Cl⁺.

UV-Spektrum (in CH₃CN): Absorptionsmaxima bei λ 263.5 (ε = 7500), 218.5 (6200) und 212 nm (6300) [21].

Die gaschromatographische Analyse (15 m Kapillarsäule; Retentionszeit in der Größenordnung von C₁₇-Kohlenwasserstoff-Standard) ergab ein Verhältnis der geometrischen Isomeren von 1/0.9.

Gef.: C, 60.1; H, 7.7; Cl, 30.2. C₁₂H₁₈Cl₂ (233.18) ber.: C, 61.8; H, 7.78; Cl, 30.4%.

1,10-Dibrom- (Q2) *E/Z*. Darstellung analog Q1 beim Erwärmen des bei der Darstellung von N3 als Zwischenprodukt gebildeten F3 auf –85°C und entsprechende Aufarbeitung. Ausbeute um 50%. Sdp. 88–89°C/0.001 Torr, *n*_D²⁰ 1.5648, *d*₄²⁰ 1.4214.

¹H-NMR (CCl₄/Benzol): δ 1.7–2.0 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 1.95 (s, 6H, CH₃), 2.1–2.6 (m, 4H, =CCH₂C), 3.35–3.55 (m, 4H, BrCH₂).

MS: *m/e* = 320 (21) *M*⁺, 241 (8) * *M* – Br, 213 (22) * 241 – C₂H₄, 135 (100) C₄H₈Br⁺, 121 (60) C₃H₆Br⁺.

UV-Spektrum (in CH₃CN): λ 265.0 (ε = 7300), 220.0 (6000) und 212.5 (6200) nm.

Gef.: C, 44.7; H, 5.5; Br, 49.4; *MR*_L, 73.79; *MR*_E, 504.0. C₁₂H₁₈Br₂ (322.10) ber.: C, 44.75; H, 5.63; Br, 49.62%. *MR*_L, 73.09; *MR*_E, 500.5.

Instrumentelles

¹H-NMR-Spektren: Hitachi-Perkin-Elmer R-24B (60 MHz), Bruker HFX 90 (90 MHz), Bruker WM 400 (400 MHz). ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HFX 90 und Varian XL 100. UV-Spektren: Beckman-Spectrophotometer UV 5230. Massenspektren: MS-9 und MS-30, AEJ Manchester, sowie CH-4, MAT Bremen. Dichten: Digitaler Dichtemesser DM 10, Heraeus/Paar. Brechungsindices: ABBE-Refraktometer, Zeiss.

Dank

Unser Dank gilt dem Land Niedersachsen für die Unterstützung mit Forschungsmitteln, dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für Sachbeihilfen, der BAYER AG, Leverkusen, für die Bereitstellung von Chemikalien, sowie Herrn Privatdozent Dr. L. Ernst, Braunschweig-Stöckheim, für Messung der 400 MHz-Spektren und Anregungen.

Literaturnachweis

- 1 U. Wannagat, Rhein.-Westfäl. Akad. d. Wissensch., Vorträge N 302, 1981, S. 55.
- 2 G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber., 99 (1966) 689.
- 3 (a) G.W. Cannon, R.C. Ellis und J.R. Leal, Org. Synth., 31 (1951) 74; (b) Beilsteins Handbuch der Org. Chem. I (3), 2805, Springer-Verlag, Berlin 1959.

- 4 U. Wannagat, R. Münstedt und D. Wrobel, Veröffentlichungen in Vorbereitung.
- 5 G. Köbrich und K. Flory, Chem. Ber., 99 (1966) 1773.
- 6 J.M. Mallan und R.L. Bebb, Chem. Rev., 69 (1969) 693.
- 7 G. Köbrich, Angew. Chem., 77 (1965) 95.
- 8 G. Köbrich, H. Heinemann und W. Zudorf, Tetrahedron, 23 (1967) 565.
- 9 H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 10 Einzelheiten siehe Dissertationen (a) D. Wrobel (1981) und (b) R. Münstedt (1984), beide Techn. Universität Braunschweig.
- 11 R.C. Elderfield, W.J. Gensler, F. Brody, J.D. Head, S.C. Dickerman, L. Wiederholt III, C.B. Kremer, H.A. Hageman, F.J. Kleysa, J.M. Griffing, S.M. Kupchan, B. Newman und J.T. Meynard, J. Am. Chem. Soc., 68 (1946) 1578.
- 12 Theoretisch Triplet eines Triplets; infolge der geringen unterschiedlichen vicinalen Kopplungskonstanten in 1. Näherung Quintett.
- 13 E.A. Obolnikova, C.P. Davydova, L.N. Kaboshina, I.E. Valashek, M.T. Yanatovskii und G.I. Samokhvalov, Zh. Obshch. Khim., 34 (12) (1964) 3975.
- 14 MR_L = Molrefraktion nach Lorentz-Lorenz, MR_E = Molrefraktion nach Eisenlohr.
- 15 G.W. Cannon, R.C. Ellis und J.R. Leal, Org. Synth., 31 (1951) 74.
- 16 Beilsteins Handbuch der Org. Chemie, VII, 8, Springer Verlag, Berlin 1925.
- 17 Versuchsweise Zuordnung.
- 18 In Klammern berechnete Werte nach [19]; siehe auch [10a].
- 19 G.C. Levy und G.L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley, New York, 1972.
- 20 The Aldrich Library of NMR Spectra, Vol. II, 124 C, Aldrich Chem. Co. Inc., Milwaukee (Wisconsin) 1974.
- 21 λ_{\max} 262.5 und 230 nm für $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$; L. Skattebol, Tetrahedron, 21 (1965) 1357.