

1-(2,2-Dimethylpropyl)-3,5-dimethylbenzol, ein unerwartetes Nebenprodukt

Willy Weiss, Matthias Winkler und Hans Musso*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 6. Dezember 1984

Bei der Synthese von 3-*tert*-Butylacetetylaceton (**2**) aus Acetylaceton (**1**) und *tert*-Butylalkohol mit Perchlorsäure in Nitromethan entsteht neben den Oligomeren des Isobutens die Titelverbindung **4** in reichlicher Ausbeute. Für die Bildung wird die säurekatalysierte Kondensation von **1** mit Isoocten **5** ausfindig gemacht. Diese Reaktion führt auch mit anderen β -Diketonen zu *meta*-neopentyl-substituierten Benzolderivaten (**19**, **20**, **21**).

1-(2,2-Dimethylpropyl)-3,5-dimethylbenzene, an Unexpected Side Product

The title compound **4** is formed in fair yield in addition to the oligomers of isobutene during synthesis of 3-*tert*-butyl-2,4-pentanedione (**2**) from 2,4-pentanedione (**1**) with *tert*-butylalcohol and perchloric acid in nitromethane. Acid-catalyzed condensation of **1** with isoctene **5** is discovered to be responsible for the formation of **4**. This reaction yields other *meta*-neopentyl-substituted benzene derivatives (**19**, **20**, **21**) with several β -diketones.

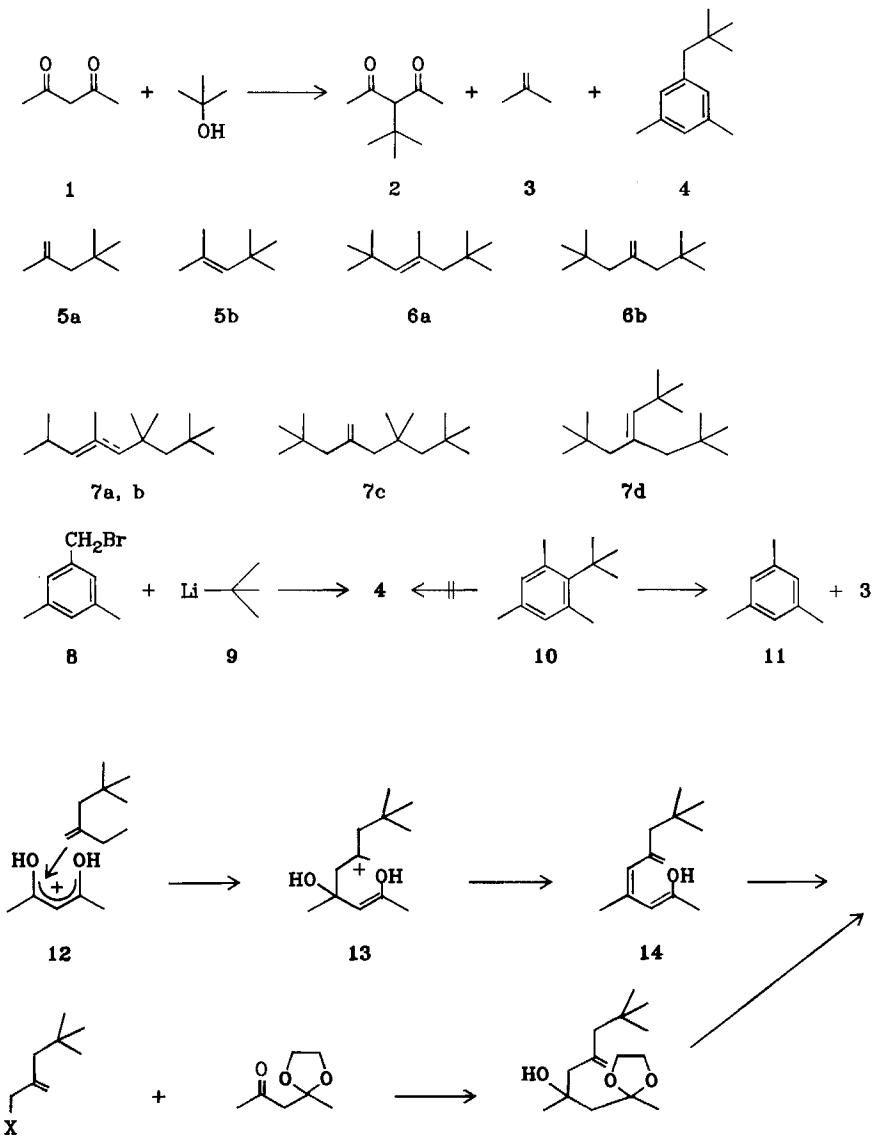
Zur Herstellung von 3-*tert*-Butyl-2,4-pentandion (**2**) wird 2,4-Pentandion (**1**) mit *tert*-Butylalkohol bzw. Isobuten (**3**) mit 70proz. Perchlorsäure in Nitromethan umgesetzt^{1,2)}. Dabei scheidet sich eine leichte Phase aus oligomeren Olefinen des Isobutens ab, die aufgearbeitet wurde, um eventuell die Ausbeute an **2** zu erhöhen.

Neben weiterem **2**, den Dimeren **5a** und **b**, Trimeren **6a** und **b** sowie den vier Tetrameren **7a–d** des Isobutens (**3**) konnte mit einer Ausbeute von ca. 20% ein kristallisierter Kohlenwasserstoff abgetrennt werden, der sich an Hand analytischer und spektroskopischer Daten als 1-(2,2-Dimethylpropyl)-3,5-dimethylbenzol (**4**) identifizieren ließ. Den Konstitutionsbeweis erbrachte die unabhängige Synthese aus α -Brommesitylen (**8**) und *tert*-Butyllithium (**9**).

Für die Bildungsweise von **4** drängen sich mehrere Möglichkeiten auf. Zuerst wurde geprüft, ob Mesitylen (**11**) unter diesen Bedingungen am Ring *tert*-butyliert wird und *tert*-Butylmesitylen (**10**) säurekatalysiert oder thermisch in **4** umgelagert werden kann. Acetylaceton (**1**) kann ja in Aceton und Essigsäure zerlegt werden, und die Bildung von Mesitylen (**11**) aus Aceton ist lange bekannt. Weder ließ sich **11** im Reaktionsgemisch nachweisen und unter diesen Bedingungen alkylieren, noch konnte eine Umwandlung von **10** in **4** beobachtet werden; vielmehr wird **10** rasch in Mesitylen und Isobuten (**3**) zerlegt³⁾.

Bei der Analyse des Konzentrationsverlaufes aller Edukte und Produkte im Reaktionsgemisch wurde schließlich gefunden, daß Acetylaceton in Nitromethan

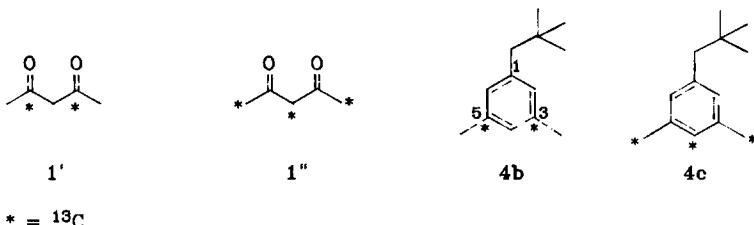
mit Perchlorsäure und dem Diisobuten **5a** sehr rasch zu **4** reagiert, und daß die Trimeren und Tetrameren **7** alle wohl über die Gleichgewichte mit **5** es langsam tun. Offensichtlich wird die Bildung von **4** durch einen elektrophilen Angriff des protonierten Acetylacetons **12** auf die Doppelbindung in **5a** eingeleitet und durch eine zweimalige Wasserabspaltung aus **13** über **14** vollzogen.



15: X = Br

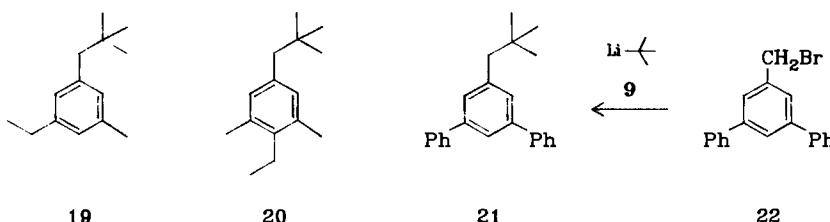
16: X = MgBr

Setzt man [2,4-¹³C]Acetylaceton (**1'**)⁴⁾ ein, so zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum des Produktes **4b** erhöhte Signalintensitäten bei den Ring-C-Atomen C-3, C-5, bei 1,3,5-¹³C-Markierung in **1''** entsprechend in den Methylgruppen an C-3 und C-5 sowie im ¹³C-Signal für C-4 des Benzolringes von **4c**, und der ¹³C-Gehalt stimmt mit dem des markierten Eduktes **1** überein.



Um die Konstitution der Zwischenstufen wie **13** und **14** zu bestätigen, wurde die Grignard-Verbindung **16** des Allylbromids **15** aus Diisobutylen **5a** mit dem Ethylenacetal **17** des Acetylacetons zum tert. Alkohol **18** umgesetzt. Dieser geht unter den stark sauren Reaktionsbedingungen wie erwartet rasch und quantitativ in den Kohlenwasserstoff **4** über. Damit erscheint der hier abgeleitete Bildungsmechanismus von **4** experimentell abgesichert zu sein. Offenbar laufen bei der *tert*-Butylierung zwei Reaktionen des Acetylacetons gleichzeitig ab: 1) der elektrophile Angriff des *tert*-Butyl-Kations auf die Doppelbindung der Enolform des Acetylacetons (**1**), die zur Alkylierung an C-3 (**2**) führt.

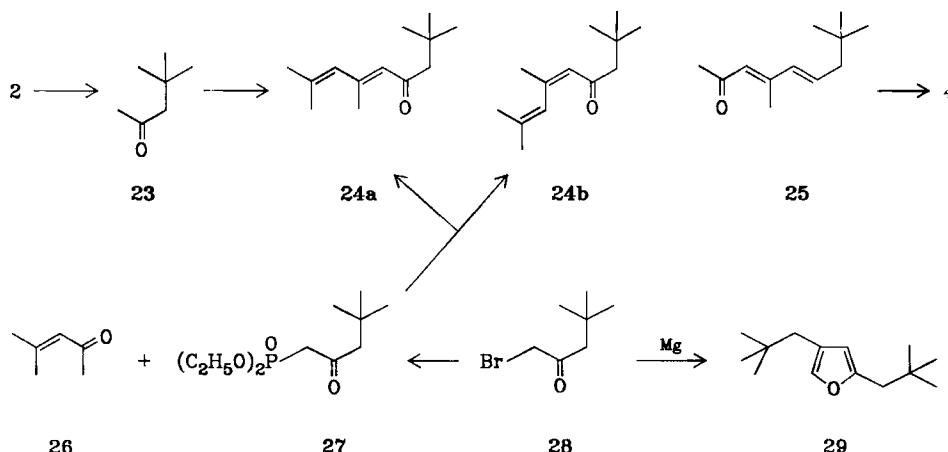
2) Das in der wäßrigen Phase teilweise protonierte Acetylaceton **12** wird an der Phasengrenze nun nucleophil vom Diisobuten **5a** an C-2 alkyliert. Die geringe Lebensdauer der unter diesen Bedingungen instabilen Zwischenstufen **13**, **14** und die hohe Stabilität des Produktes **4** begünstigen diesen Weg. Nach Optimierung der Bedingungen erreicht die Ausbeute an **4** bis zu 22%.



Zuletzt wurde der Anwendungsbereich dieser Reaktion abgetastet. 2,4-Hexandion liefert mit Diisobutylen **5a** 1-(2,2-Dimethylpropyl)-3-ethyl-5-methylbenzol (**19**), 3-Ethylacetylacetone entspricht 5-(2,2-Dimethylpropyl)-2-ethyl-1,3-dimethylbenzol (**20**) und Dibenzoylmethan 1-(2,2-Dimethylpropyl)-3,5-diphenylbenzol (**21**), das aus dem Ansatz nicht ganz analysenrein erhalten wurde. Die unabhängige Synthese aus dem Benzylbromid **22** mit *tert*-Butyllithium und der Spektrenvergleich beweisen die Konstitution von **21**.

Die Reaktion von Acetylaceton (**1**) mit anderen Olefinen, wie α -Methylstyrol, lieferte kein analoges Benzolderivat, sondern nur das bekannte Dimere des eingesetzten Olefins³⁾. Diese Versuche zeigen, daß die Reaktion zur Synthese von *m*-substituierten Benzolderivaten nur begrenzte präparative Bedeutung hat, wegen der geringen Ausbeuten und der Schwierigkeiten, manchmal das reine Produkt zu isolieren.

Erwähnt sei noch, daß anfangs auch der folgende Bildungsweg für **4** diskutiert wurde: Bei der Hydrolyse von 3-*tert*-Butylacetylaceton (**2**) sollten Essigsäure und Methylneopentylketon (**23**) entstehen, und dieses könnte mit zwei Molekülen Aceton in Analogie zur Bildung von Mesitylen (**11**) eventuell über **24** oder **25** **4** ergeben. Alle Versuche in dieser Richtung, auch mit den getrennt hergestellten Zwischenstufen **24a** und **b** dieses hypothetischen Weges, schlugen fehl³⁾. Das *E/Z*-Gemisch der Dienone **24a** und **b** fiel bei der Wittig-Horner-Reaktion des aus (Brommethyl)neopentylketon (**28**) erhaltenen Alkylphosphonsäureesters mit Mesityloxid (**26**) im Verhältnis 1:1 an. Bei der Umsetzung des Bromketons **28** mit Magnesium und **26** wurde 2,4-Dineopentylfuran (**29**) als Hauptprodukt isoliert, dessen Bildung durch den Angriff der gewünschten Grignard-Verbindung auf das Bromketon **28** verstanden werden kann.



Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung und für ein Stipendium. Frau I. Süß, Frau A. Kuiper und Frau I. Mayer danken wir für zahlreiche analytische und spektroskopische Daten.

Experimenteller Teil

Schmpp.: Kofler-Heiztischmikroskop, nicht korrigiert. IR: Perkin Elmer 421. — $^1\text{H-NMR}$: Bruker WM 250, in CDCl_3 mit TMS als Standard. — MS: Varian MAT CH-5. — GC: Perkin Elmer Sigma 1 B und 3. — Präparative GC: Varian Autoprep 920. Relative Retentionszeiten beziehen sich stets auf die von **4** (RRZ = 1.00).

1-(2,2-Dimethylpropyl)-3,5-dimethylbenzol (4)

a) *Bildung bei der Synthese von 3-tert-Butyl-2,4-pentandion (2):* Aus der wäßrigen Phase eines Ansatzes nach Lit.^{1,2)} wurde **2** wie angegeben rein isoliert. Vereinigt man die Petrol-etherextrakte der wäßrigen Phase mit der Isobutylen-Oligomerenschicht, so erhält man bei der Destillation eine weitere Portion **2**, die aber nach dem GC trotz mehrfacher fraktionierter Destillation nicht rein erhalten werden kann; es enthält Spuren von zwei Oligomeren (<1%) und mit ca. 17% einen farblosen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 37°C, der durch präparative GC rein erhalten wurde, aus 1.0 g ca. 200 mg.

b) *Synthese aus α-Brommesitylen (8):* Zu einer Lösung von 27.1 g (0.14 mol) **8** in 100 ml trockenem Pentan wurden bei -20°C langsam 85.5 ml (0.14 mol) einer 15proz. Lösung von *tert*-Butyllithium (**9**) in Pentan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde noch 1 h gerührt, dann der Ansatz auf eine 2 M NH₄Cl-Lösung gegeben und gut geschüttelt. Die Pentanphase wurde abgetrennt, die wäßrige ausgeethert und der Extrakt mit der Pentanphase vereinigt, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Die Sublimation des Rückstandes lieferte 20.3 g (84%) **4** vom Schmp. 37°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = s 0.90 (9H); s 2.27 (6H); s 2.42 (2H); s 6.73 (2H); s 6.83 (1H).

C₁₃H₂₀ (176.3) Ber. C 88.57 H 11.44
Gef. C 89.05 H 10.97 Molmasse 176 (MS, M⁺, 19%)

Auf trennung der Isobutylen-Oligomerenphase: Aus einem Ansatz nach Lit.^{1,2)} wurden zu verschiedenen Zeiten Proben der sich abscheidenden oberen Phase genommen und gaschromatographisch analysiert. Die leichter flüchtigen Verbindungen wurden an einer 6 m QF1-Säule bei 150°C, Einspritzblock 230°C, präparativ abgetrennt und nach nochmaliger GC an Hand der ¹H-NMR-Spektren identifiziert. Tab. 1 enthält einige Details.

/3,5-¹³C/-1-(2,2-Dimethylpropyl)-3,5-dimethylbenzol (**4b**) und /4-¹³C/-1-(2,2-Dimethylpropyl)-3,5-di/¹³C/methylbenzol (**4c**): Je 78.5 mg (0.30 mmol) Kupfer(II)-[2,4-¹³C₂]- bzw. -[1,3,5-¹³C₃]acetylacetona^t⁴⁾ werden in 0.4 ml Nitromethan und 0.35 ml 70proz. Perchlorsäure mit 224 mg (2.0 mmol) Diisobutylen 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird der Ansatz dreimal mit *n*-Hexan extrahiert, die Extrakte werden gewaschen, getrocknet und bis auf einige Tropfen eingeengt. Präparative GC (wie oben) liefert ca. 1–2 mg markiertes **4**, dessen ¹³C-NMR- und Massenspektren registriert wurden. Die Standardabweichung betrug nach mindestens fünf Messungen ± 4.6% ¹³C.

	¹² C	¹³ C ₁	¹³ C ₂	¹³ C ₃
[2,4- ¹³ C ₂]Cu(AcAc) ₂ ⁴⁾ 4b	19.8 22.9	49.5 48.8	30.7 28.3	
[1,3,5- ¹³ C ₃]Cu(AcAc) ₂ ⁴⁾ 4c	14.5 16.1	39.2 35.5	35.6 34.9	10.7 13.5
¹³ C-NMR	4a	4b		4c
21.3 q 29.5 q 31.6 s 50.2 t 127.3 d 128.4 d 136.8 s 139.6 s	3,5-CH ₃ C(CH ₃) ₃ C(CH ₃) ₃ —CH ₂ — C-4 C-2, C-6 C-3, C-5 C-1		21.3 127.3 136.8	

3-Brom-2,4,4-trimethyl-1-penten und 2-(Brommethyl)-4,4-dimethyl-1-penten (15): Eine Lösung von 11.2 g (0.10 mol) 2,4,4-Trimethyl-1-penten (**5a**)⁵⁾, das ca. 15% des Isomeren **5b** enthielt, in 20 ml Tetrachlormethan wurde mit 8.9 g (50 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 10 mg Azoisobutyronitril 2 h unter Rückfluß gekocht. Die nach Erkalten filtrierte Lösung wurde bei Normaldruck eingengegnet und der Rückstand i. Vak. destilliert. Die bei 10 Torr/46–56°C siedende Fraktion (4.5 g, 55%) war eine farblose Flüssigkeit und enthielt nach dem GC **15** und zwei isomere Bromide im Verhältnis 3:4:1. Durch Destillation an einer 110-cm-Drehbandkolonne konnte bei 70 Torr/98.5°C die 3-Bromverbindung rein erhalten werden und bei 100°C die nächste Komponente zu 65% angereichert werden⁶⁾. Kleine Proben der reinen Bromide wurden durch präparative GC (3 m FFAP-Säule, 90°C, Einspritzblock 150°C) gewonnen und ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert.

3-Brom-2,4,4-trimethyl-1-penten (RRZ 0.30): $\delta = 1.08$ (s, 9H), 1.91 (s, 3H), 3.42 (s, 1H, CHBr), 4.90 und 5.02 (je s, 1H, =CH).

15 (RRZ 0.35): $\delta = 0.93$ (s, 9H), 2.13 (s, 2H, CH₂), 3.31 (s, 2H, CH₂Br); 4.95 und 5.93 (je s, 1H, =CH).

(E)-2-(Brommethyl)-4,4-dimethyl-2-penten (RRZ 0.41): 1.12 (s, 9H), 1.87 (s, 3H), 3.97 (s, 2H, CH₂Br), 5.64 (s, 1H, =CH).

Tab. 1. Relative Retentionszeiten (RRZ) und Konzentrationen (%) in der Oligomerenschicht

	RRZ	1 h	6 h	100 h
4	1.00		12	30
5a	0.09–			
5b	0.15			
6a	0.27–		69	14
6b	0.35			
7a	1.10		7	8
7b	1.25		0.7	3
7c	1.32		2.5	12
7d	1.44		0.6	3
höhere		>5		10

1-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2-propanon (Acetylacetone-ethylenacetal) (17): 10.0 g (0.10 mol) Acetylaceton (**1**) und 6.2 g (0.10 mol) Ethylenglycol wurden mit 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 25 ml Chloroform 8 h am Wasseraabscheider gekocht. Nach Ausschütteln mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, Trocknen und Destillation erhält man 10.1 g (70%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 90°C/10 Torr. — ¹H-NMR: $\delta = 1.40$ und 2.22 (je s, 3H), 2.76 (s, 2H), 3.97 (s, 4H). — IR (Film): $\nu_{C=O}$ 1710 cm⁻¹.

C₇H₁₂O₃ (144.2) Ber. C 58.32 H 8.39
Gef. C 57.98 H 8.08 Molmasse 144 (MS)

4-(2,2-Dimethylpropyl)-2-methyl-1-(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-4-penten-2-ol (18): Die Grignardreaktion von 120 mg (5.0 mmol) Magnesiumspänen in 0.5 ml THF wurde mit wenig Ethylbromid gestartet und dann mit 382 mg (2.0 mmol) Allylbromid **15** in 4 ml THF fortgesetzt, wobei gleichzeitig eine Lösung von 290 mg (2.0 mmol) **17** in 2 ml THF zur siedenden Reaktionslösung gegeben wurde. Anschließend wurde noch 2 h unter Rückfluß gekocht und wie üblich mit halbkonz. Ammoniumchloridlösung und Ether aufgearbeitet. Nach Trocknen und Abdampfen der Lösungsmittel verblieb ein öriger Rückstand (440 mg),

aus dem durch Tropfendestillation an einen kalten Finger (0.1 Torr, 75°C) und präparativer GC (3 m FFAP-Säule, 185°C) 28 mg (5.5%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert wurden ($\text{RRZ} = 2.88$). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.92$ (s, 9H), 1.27 und 1.38 (je s, 3H), 1.95 und 2.07 (je dd, 2H, $J_1 = 21$, $J_2 = 17$ Hz), 2.27 (dd, 2H, $J_1 = 25$, $J_2 = 21$ Hz), 3.70 (s, 1H, OH), 3.97 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.83 und 4.92 (je pseudo-s, 1H, =CH). — IR (Film) 3540 cm^{-1} (OH); kein CO.

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (256.4) Ber. C 70.28 H 11.01
Gef. C 70.57 H 11.20 Molmasse 256 (MS)

Cyclisierung von 18 zu 4: 2.44 mg 18 wurden in einem Gemisch aus je 0.2 ml 70proz. Perchlorsäure und Nitromethan gelöst. Der Ansatz wurde nach 15 min mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit 0.2 ml *n*-Hexan ausgeschüttelt. Die *n*-Hexan-Phase wurde quantitativ abgetrennt und der Gehalt an 4 durch analytische GC (1.8 m FFAP-Säule 100—180°C) bestimmt. Man spritzte zuerst 0.5 μl und nach jeder Zugabe von 545, 500, 335 und 560 μg 4 wieder 0.5 μl . Aus den integrierten Intensitäten des 4-Peaks errechnete sich eine Ausb. von 1.56 ± 0.14 mg ($93 \pm 9\%$) 4.

1-(2,2-Dimethylpropyl)-3-ethyl-5-methylbenzol (19): Zu einer Lösung von 1.14 g (10 mmol) 2,4-Hexandion in 2 ml Nitromethan wurden 1.75 ml 70proz. Perchlorsäure und 2.24 g (20 mmol) 5a³⁾ gegeben. Der Ansatz wurde bei Raumtemp. gerührt und nach 24 h die Oligomerenschicht abgetrennt. Daraus isolierte man nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung durch PGC (6 m Apiezon-Säule 150°C) 60 mg (3%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (t, $J = 8.3$ Hz, 3H, CH_3), 2.30 (s, 3H, CH_3), 2.43 (s, 2H, CH_2), 2.58 (q, $J = 8.3$ Hz, 2H, CH_2), 6.73 (s, 2 aromat. H), 6.83 (s, 1 aromat. H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65
Gef. C 88.30 H 11.86 Molmasse 190 (MS)

5-(2,2-Dimethylpropyl)-2-ethyl-1,3-dimethylbenzol (20): 1.28 g (10 mmol) 3-Ethylacetyl-aceton wurden analog umgesetzt und durch PGC (180°C, sonst wie oben) 48 mg (2.4%) einer farblosen Flüssigkeit gewonnen. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.10 (t, $J = 8.3$ Hz, 3H, CH_3), 2.28 (s, 6H, 2CH_3), 2.37 (s, 2H, CH_2), 2.62 (q, $J = 8.3$ Hz, 2H, CH_2), 6.72 (s, 2 aromat. H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (204.4) Ber. C 88.16 H 11.84
Gef. C 88.14 H 11.98 Molmasse 204 (MS)

1-(2,2-Dimethylpropyl)-3,5-diphenylbenzol (21)

a) 2.24 g (10 mmol) Dibenzoylmethan wurden in 5 ml Nitromethan wie oben umgesetzt. Aus der Oligomerenschicht ließen sich chromatographisch an SiO_2 mit Hexan/ CCl_4 (7:1) 60 mg (2%) einer farblosen Flüssigkeit isolieren, die trotz wiederholter Bemühungen nicht analysenrein zu bekommen war, deren Spektren jedoch mit dem authentischen Präparat nach b) übereinstimmten.

b) *1-(Brommethyl)-3,5-diphenylbenzol (22):* 976 mg (4.0 mmol) 3,5-Diphenyltoluol⁸⁾ wurden in 4 ml trockenem CCl_4 mit 704 mg (4.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 10 mg Azoisobutyronitril unter Rückfluß gekocht. Aus dem Rohprodukt erhielt man durch Chromatographie an SiO_2 mit *n*-Hexan/ CHCl_3 (5:1) 390 mg (30%) 22 in farblosen Kristallen vom Schmp. 96°C (Ethanol). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.62$ (s, 2H), 7.33—7.72 (m, 13 aromat. H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Br}$ (323.2) Ber. C 70.60 H 4.68
Gef. C 70.70 H 4.41 Molmasse 323 (MS)

Zu einer Lösung von 162 mg (0.5 mmol) 22 in 5 ml trockenem *n*-Pantan tropfte man langsam bei —20°C 0.3 ml (0.5 mmol) einer 15proz. Lösung von *tert*-Butyllithium und ließ auf Raumtemp. kommen. Nach 4 h zersetzte man mit halbkonz. Ammoniumchloridlösung

und isolierte aus dem Abdampfrückstand der organischen Phase durch Schichtchromatographie an SiO_2 mit *n*-Hexan/Toluol (5:2) 39 mg (26%) **21** als farbloses Öl, das bei 0.1 Torr/200°C Badtemp. an einen kalten Finger destilliert wurde. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.98$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.64 (s, 2H), 7.30—7.62 (m, 13 aromat. H). — IR (CCl_4): 2955, 2865, 1600, 1500, 1470, 1420, 1355 cm^{-1} .

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}$ (300.5) Ber. C 91.95 H 8.05

Gef. C 92.05 H 8.19 Molmasse 300 (MS)

(*E*)- und (*Z*)-2,2,6,8-Tetramethyl-5,7-nonadien-4-on (**24a** und **b**): Zu 250 mg (8.2 mmol) Natriumhydrid, das als 80proz. Suspension in Weißöl eingewogen und dreimal mit *n*-Hexan gewaschen wurde, in 2.0 ml Dimethoxyethan tropfte man unter N_2 eine Lösung von 1.56 g (6.2 mmol) 4,4-Dimethyl-2-oxopentylphosphonsäure-diethylester (**27**)⁷⁾ in 4.0 ml Dimethoxyethan. Nach beendeter H_2 -Entwicklung tropfte man bei 50°C 1.20 g (10.2 mmol) Mesityloxid (**26**) zu und kochte 12 h unter Rückfluß. Nach üblicher Aufarbeitung lieferte die fraktionierte Destillation bei 0.1 Torr/40—60°C eine Fraktion von 0.70 g, aus der die beiden Hauptkomponenten durch präparative GC (3 m Säule QF1, 150°C, RRZ **24a** = 3.52, **24b** = 4.22) als farblose Flüssigkeiten abgetrennt wurden, je 230 mg (19%).

(*E*)-Isomeres **24a**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.93$ (s, 9H), 1.83, 2.20 und 2.70 (je s, CH_3), 1.95 (s, CH_2), 5.82 und 5.90 (je s, $=\text{CH}-$).

(*Z*)-Isomeres **24b**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.93$ (s, 9H), 1.85, 2.05 und 2.17 (je s, CH_3), 1.97 (s, CH_2), 5.73 und 7.33 (je s, $=\text{CH}-$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ (194.3) Ber. C 80.36 H 11.41

Gef. C 80.82 H 11.32 Molmassen je 194 (MS)

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Schmp. (Ethanol) 187°C.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ (374.3) Ber. C 60.98 H 7.00 N 14.97 Gef. C 60.71 H 6.74 N 15.01

2,4-Bis(2,2-dimethylpropyl)furan (**29**): Zu 0.48 g (22 mmol) Magnesiumspänen wurde ein Zehntel der Lösung von 3.86 g (20 mmol) 1-Brom-4,4-dimethyl-2-pantanone (**28**) und 2.35 g (24 mmol) Mesityloxid (**26**) in 20 ml Ether gegeben und die Reaktion durch Erwärmen und Zugabe einiger Tropfen Ethylbromid in Gang gebracht. Den Rest der Lösung tropfte man so zu, daß der Ansatz gelinde siedete, anschließend kochte man noch 6 h unter Rückfluß, zersetzt mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und arbeitete wie üblich auf. Aus dem Abdampfrückstand der Etherlösung isolierte man durch präparative GC (3 m QF1-Säule, 100°C) 180 mg (8.6%) einer farblosen Flüssigkeit. — IR (Film): 2965, 2920, 2875 cm^{-1} (CH), kein C=O . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ und 0.92 (s, je 2H), 2.22 und 2.43 (s, je 2H), 5.84 und 7.00 (s, je 1H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ (208.4) Ber. C 80.71 H 11.61 Gef. C 81.10 H 11.56

Bei einem analogen Ansatz, ohne **26**, lag die Ausb. an **29** bei 16%.

¹⁾ P. Boldt und H. Militzer, Tetrahedron Lett. **1966**, 3599.

²⁾ P. Boldt, H. Militzer, W. Thielecke und L. Schulz, Liebigs Ann. Chem. **718**, 101 (1968).

³⁾ M. Winkler, Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe 1983; Dissertation, Univ. Karlsruhe 1984.

⁴⁾ H. Junge und H. Musso, Spectrochim. Acta, Part A **24**, 1219 (1968); H. Junge, H. Musso und U. I. Zahorszky, Chem. Ber. **101**, 793 (1968).

⁵⁾ A. Butlerow, Liebigs Ann. Chem. **189**, 44 (1877).

⁶⁾ Diese Bromierung wurde bereits von J. Hoffmann, J. Org. Chem. **22**, 1747 (1957), beschrieben, die reinen Bromverbindungen aber nicht charakterisiert.

⁷⁾ F. Mathey und P. H. Savignac, Tetrahedron **34**, 649 (1978).

⁸⁾ R. Gompper und O. Christmann, Chem. Ber. **94**, 1795 (1961).