

189. Die Solvolyse von 4-substituierten 2-Chlor-2-methylbutanen

von Cyril A. Grob und Adrian Waldner

Institut für Organische Chemie der Universität Basel, St.Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel

Herrn Prof. Dr. André Dreiding zum 60. Geburtstag gewidmet

(11.VI.79)

Summary

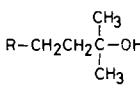
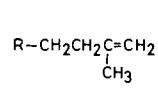
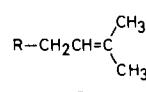
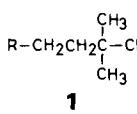
The solvolysis of sixteen 4-substituted 2-chloro-2-methylbutanes in aqueous dioxane has been studied.

Zum Studium des Einflusses polarer Substituenten auf die solvolytische Reaktivität von acyclischen, tertiären Halogeniden eignen sich besonders die 4-substituierten 2-Methyl-2-chlorbutane **1a-1s**. In dieser Mitteilung wird die Herstellung der noch nicht bekannten Chloride **1n-1s** und anschliessend das Reaktionsverhalten aller Vertreter der Serie **1a-1s** in wässrigem Dioxan beschrieben. In der vorangegangenen Mitteilung über polare Effekte [1] sind die Substituenteneinflüsse anhand der Geschwindigkeitskonstanten quantitativ erfasst und analysiert worden.

Synthesen. Die Chloride **1a-1m** waren bekannt und wurden mit Ausnahme von **1e** und **1g** nach Literaturvorschriften hergestellt¹⁾. Da das zur Herstellung von **1e** benötigte Olefin **2e** schwer zugänglich ist [2], wurde ein neuer Weg beschritten. Die Grignard-Verbindung von 1-Chlor-3,3-dimethylbutan (**5**) [3] wurde mit Aceton zum tertiären Alkohol **4e** kondensiert, der mit Chlorwasserstoff in Äther **1e** ergab. 4-Chlor-4-methylpentansäure-äthylester (**1g**) wurde nicht wie beschrieben [4] über das Lacton **6**, sondern über das unten beschriebene Säurechlorid **1t** durch Umsetzung mit Äthanol erhalten.

1,4-Dichlor-4-methylpentan (**1n**) wurde durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an das bekannte 5-Chlor-2-methyl-1-penten (**3n**) gebildet [5]. 4-Chlor-4-methylpentannitril (**1o**) entstand durch Addition von Chlorwasserstoff an 4-Methyl-pent-3-enitril (**2o**), das durch Umsetzung des bekannten 1-Brom-3-methyl-2-butens (**2u**) mit Natriumcyanid erhalten wurde. Zur Herstellung von 3-Chlor-3-methyl-1-nitrobutan (**1p**) wurde 3-Brompropionsäure-methylester mit Methylmagnesiumjodid in 4-Brom-2-methyl-2-butanol (**4u**) verwandelt, das mit Sibernitrit in Äther den Nitroalkohol **4p** ergab. Der Austausch der Hydroxygruppe gegen ein Chloratom mit konz. Salzsäure zu **1p** gelang wegen der bekannten Säureempfindlichkeit primärer Nitrogruppen nur in 25proz. Ausbeute.

¹⁾ Vgl. die Tabelle im exper. Teil.

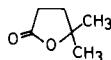
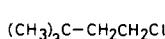
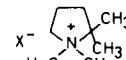
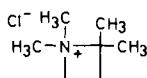
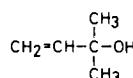
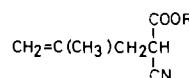
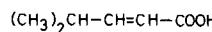


- a:** H
- b:** CH_3
- c:** C_2H_5
- d:** $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$
- e:** $(\text{CH}_3)_3\text{C}$
- f:** $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$

- g:** COOC_2H_5
- h:** Cl
- i:** SCH_3
- j:** OCH_3
- k:** OH
- l:** $(\text{CH}_3)_2\text{N}$

- m:** $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$
- n:** CH_2Cl
- o:** CN
- p:** NO_2
- q:** $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$
- r:** CH_2OH

- s:** COOH
- t:** COCl
- u:** Br
- v:** $\text{CH}(\text{COOEt})_2$
- w:** $\text{CH}(\text{COOEt})\text{COOH}$
- x:** $\text{CH}(\text{COOH})_2$

**5****6****7****9****10****11** **a:** R = Et
b: R = H**12****13**

(3-Chlor-3-methylbutyl)trimethylzinn (**1q**) entstand durch selektive Substitution des primären Chloratoms im bekannten 1,3-Dichlor-3-methylbutan (**1h**) [6] durch Trimethylzinnlithium. 4-Chlor-4-methyl-1-pentanol (**1r**) wurde durch Austausch der tertiären Hydroxygruppe im bekannten Diol **4r** [7] mit konz. Salzsäure in 30proz. Ausbeute erhalten. Hauptprodukt war der cyclische Äther **7**. 4-Chlor-4-methylpentansäure (**1s**) konnte nicht durch Addition von Chlorwasserstoff an 4-Methyl-3-pentensäure (**2s**) erhalten werden. Stattdessen entstand das Lacton **6**, welches durch HCl^2) nicht geöffnet wird. Hingegen gelang die Anlagerung von HCl an das Säurechlorid **3t** der 4-Methyl-4-pentensäure (**3s**). Anschliessende partielle Hydrolyse des Säurechlorids **1t** ergab die Säure **1s**, welche langsam unter HCl-Abspaltung ins Lacton **6** übergeht.

Präparative Solvolysen. Zur Ermittlung der Solvolyseprodukte der tertiären Chloride **1a-1s** wurden im allgemeinen 0,01–0,05 M Lösungen in 70proz. (Vol.-%) wässrigem Dioxan verwendet. Die Chloride **1n** und **1r** wurden auch in 70proz. (Vol.-%) Aceton untersucht, weil sich die Produkte durch Gas-Chromatographie

²⁾ Im Gegensatz zu HBr [8].

(GC.) von Dioxan nicht abtrennen liessen. Unter diesen Bedingungen reagierten die Chloride leicht zwischen 50 und 100°. Flüchtige Produkte wurden durch quantitative Gas-Chromatographie bestimmt und durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Die Reaktion des 2-Chlor-2-methylbutans (**1a**) lieferte 71% Alkohol **4a** nebst 29% eines durch GC. nicht auftrennbaren Gemisches der Δ^2 - und Δ^1 -Olefine **2a** und **3a**. Die analoge Umsetzung von 2-Chlor-2,5,5-trimethylhexan (**1e**) lieferte 41% Alkohol **4e** nebst 36 bzw. 23% der Δ^2 - und Δ^1 -Olefine **2e** und **3e**. Ein Gemisch dieser beiden Olefine im Verhältnis 5:3 entstand ebenfalls aus dem Alkohol **4a** bei der Wasserabspaltung mit 84% Phosphorsäure. Die tertiären Chloride **1a** und **1e** reagieren somit, wie ihre Homologen [9], unter Substitution und Eliminierung nach dem S_N1 - bzw. $E1$ -Mechanismus, weshalb auf die eingehende Untersuchung der Chloride **1b-1d** verzichtet wurde.

Bei der Reaktion von Dimethyl-(4-chlor-4-methylpentyl)amin (**1f**) entstanden 42% Alkohol **4f**, 23 bzw. 14% der Olefine **2f** und **3f** sowie 21% Pyrrolidinium-Salz **8** ($X = \text{Cl}$), das als Reineckat ($X = [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$) gefällt wurde.

Die Zusammensetzung der aus 4-Chlor-4-methylpentansäure-äthylester (**1g**) gebildeten Produkte ist abhängig vom Zusatz der Base Triäthylamin. Ohne Base bildeten sich neben den Olefinen **2g** und **3g** 80% Lacton **6**, offenbar durch eine Folgereaktion. Wurde nämlich die Reaktion in Gegenwart von drei Äquiv. Triäthylamin durchgeführt, so konnte der Hydroxyester **4g** isoliert werden, der mit der Zeit quantitativ in das Lacton **6** überging. Die Base verhinderte zwar die Lactonisierung der ungesättigten Ester **2g** und **3g**, nicht aber jene des Hydroxyesters **4g**, denn unter diesen Bedingungen entstanden 55% Lacton **6** sowie 21 bzw. 24% der ungesättigten Ester **2g** und **3g**. Letztere Verbindungen wurden zum Vergleich wie folgt hergestellt. Der bekannte substituierte Malonsäurediester **3v** ergab mit einem Äquiv. Kaliumhydroxid den Halbester **3w**, der beim Erhitzen mit Kupferpulver zu **3g** decarboxyliert wurde. Mit einem Überschuss an Base entstand aus **3v** die Dicarbonsäure **3x**, welche beim Erhitzen mit Säure quantitativ in das Lacton **6** überging. Der ungesättigte Ester **2g** wurde durch Veresterung der bekannten Säure **2s** erhalten.

Die Reaktion des 1,3-Dichlor-3-methylbutans (**1h**) führte zu fünf bekannten Produkten, nämlich zum Alkohol **4h** (45%) und zum endständigen Olefin **3h** (35%) neben den Alkoholen **2k** (2%) und **10** (6%) sowie Isopren (12%), welche Folgeprodukte des primär gebildeten allylischen Chlorids **2h** darstellen. Letzteres reagiert ca. 4,5 mal rascher als das Ausgangsmaterial **1h** [1] und ist deshalb nicht fassbar.

Aus 3-Chlor-3-methyl-1-methylthio-butan (**1i**) entstanden lauter bekannte Verbindungen³⁾, nämlich 47% Alkohol **4i** sowie 27 bzw. 26% der Olefine **2i** und **3i**. Ähnlich verlief die Solvolyse des 3-Chlor-1-methoxy-3-methylbutans (**1j**) in 70proz. Dioxan, indem 58% Alkohol **4j** neben 12 bzw. 30% der isomeren Olefine **2j** und **3j** gebildet wurden⁴⁾. Auch 3-Chlor-3-methyl-1-butanol (**1k**) lieferte nur den entsprechenden Alkohol **4k** (49%) nebst den Olefinen **2k** (5%) und **3k** (46%). Die

³⁾ Vgl. eine spätere Mitteilung sowie [10].

⁴⁾ Die Solvolyse von **1j** und **1k** in 80proz. (Vol.-%) Äthanol ist kürzlich von uns beschrieben worden [11].

Gründe für den hohen Anteil an endständigen Olefinen sind bereits diskutiert worden^{4).}

Die Reaktionsprodukte von Dimethyl-(3-chlor-3-methylbutyl)amin (**11**) in 80proz. (Vol.-%) Äthanol sind bereits gründlich untersucht worden [12] [13]. In 70proz. Dioxan weichen die Produktanteile nur wenig von jenen ab. So entstehen 35% der Fragmentierungsprodukte Dimethylamin, Formaldehyd und 2-Methylpropen nebst 27% Alkohol **4l**, 36% Olefin **3l** und 2% 1,1,2,2-Tetramethylazetidinium-chlorid (**9**). Das quaternäre Salz von **11**, das (3-Chlor-3-methylbutyl)trimethylammonium-chlorid (**1m**), dem die Voraussetzungen zur Fragmentierung fehlen, lieferte 48% Alkohol **4m** sowie 30 bzw. 22% der Olefine **2m** und **3m**; da es sich um Salze handelt, erfolgte die quantitative Analyse des Gemisches durch NMR.-Spektroskopie.

Die Reaktion des 1,4-Dichlor-4-methylpentans (**1n**) wird dadurch kompliziert, dass sich der in ca. 72% Ausbeute gebildete Alkohol **4n** in einer dreimal langsameren Reaktion zu 2,2-Dimethyltetrahydrofuran (**7**) cyclisierte, wie durch Bestimmung der Produkte mittels GC. nach verschiedenen Zeitintervallen ermittelt wurde. Außerdem entstehen 20 bzw. 8% der Olefine **2n** und **3n**.

Die Reaktion von 4-Chlor-4-methylpentannitril (**1o**) in Gegenwart von drei Äquiv. Triäthylamin führte zu 52% Hydroxynitril **4o** nebst je 24% der Olefine **2o** und **3o**. In Abwesenheit der Base bewirkte die entstehende Salzsäure den Ringschluss des Hydroxynitrils **4o** zum Lacton **6**, das in entsprechender Ausbeute nachgewiesen wurde. Das bisher unbekannte **4o** wurde aus der Reaktionslösung isoliert und charakterisiert. Zur Identifizierung des unbekannten Olefins **3o** wurde 4-Methyl-4-pentennitril (**3o**) auf unabhängigem Wege hergestellt, und zwar durch Kondensation von β -Methylallylchlorid mit Cyanessigester zu **11a** und anschließende Hydrolyse und Decarboxylierung.

3-Chlor-3-methyl-1-nitrobutan (**1p**) lieferte 44% Alkohol **4p** nebst 37% Olefin **3p** und 19% 3,3-Dimethylacrylsäure. Letztere dürfte der Folgereaktion des Nitroolefins **2p** in salzsaurer Lösung bei 100° entstammen [14]. Das noch unbekannte 2-Methyl-4-nitro-1-buten (**3p**) wurde durch Umsetzen von 4-Chlor-2-methyl-1-buten mit Natriumnitrit erhalten.

Die Untersuchung der Reaktionslösung des (3-Chlor-3-methylbutyl)trimethylzinnns (**1q**) ergab als einzige Produkte 1,1-Dimethylcyclopropan (**12**) und Trimethylzinnhydroxid. Über deren Bildungsweise wurde in der vorangegangenen Mitteilung berichtet [1].

4-Chlor-4-methyl-1-pentanol (**1r**) führte in Gegenwart von drei Äquiv. Triäthylamin zu 49% Alkohol **4r** nebst 30 bzw. 12% der Olefine **2r** und **3r** sowie 9% des cyclischen Äthers **7**. In Abwesenheit der Base stieg der Anteil von **7** auf 45% und zwar auf Kosten des Alkohols **4r**, was zeigt, dass sich letzterer unter Säureeinwirkung cyclisiert. 4-Methylpentan-1,4-diol (**4r**) [7] und 4-Methyl-4-penten-1-ol (**3r**) [5] waren bekannt, 4-Methyl-3-penten-1-ol (**2r**) wurde durch Reduktion der 4-Methyl-3-pentensäure (**2s**) mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt.

Anstelle der bei der Reaktion der 4-Chlor-4-methylpentansäure (**1s**) erwarteten Hydroxysäure **4s** entstanden 95% Lacton **6** nebst 3 bzw. 2% der ungesättigten Säuren **2s** und **3s**. Da die bei der Solvolyse gebildete Salzsäure die Lactonisierung der Hydroxysäure **4s** katalysiert, ist ungewiss, ob **4s** überhaupt entsteht. Wie

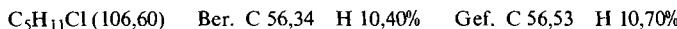
erwähnt, lactonisieren sich die ungesättigten Säuren **2s** und **3s** ebenfalls in Gegenwart von Säuren, so dass deren Anteil im Laufe der Reaktion abnehmen dürfte. Wurde die Säure **1s** in Gegenwart von drei Äquiv. Triäthylamin in 70proz. Dioxan umgesetzt, so entstanden die gleichen Produkte wie in saurer Lösung, nämlich 89% Lacton **6** sowie 6 bzw. 5% der ungesättigten Säuren **2s** und **3s**. In diesem Fall kann das Lacton nicht durch säurekatalysierte Cyclisierung der Hydroxysäure **4s** entstanden sein. Vielmehr dürfte es durch direkten Ringschluss des Anions von **1s** gebildet werden. Die Säure **3s** war bekannt [15] [16]; die Säure **2s** wurde durch Isomerisierung von **13** [17] mit konz. Kaliumhydroxid-Lösung erhalten.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Gesuch-Nummer 2.819.0.77) für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Die Schmelzpunkte (Smp.) wurden, wenn nicht anders vermerkt, auf einem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert; Fehlergrenze $\pm 1^\circ$. Die Siedepunkte (Sdp.) sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren (Absorptionsmaxima in cm^{-1}) wurden auf einem *Perkin-Elmer*-IR-177-Spektrophotometer, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf einem *Varian*-EM-360-Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen in ppm beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard ($= 0 \text{ ppm}$). Es bedeutet s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, qa = Quadruplett und m = Multiplett. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben. Die gas-chromatographischen Analysen erfolgten auf Geräten der Firma *Perkin-Elmer* (F 11 und 3920) mit Ionisationsdetektoren. Als Säulenfüllung wurde 10% *Carbowax* 20 M auf *Chromosorb* WAW verwendet. Die Elementaranalysen wurden von Herrn *E. Thommen* ausgeführt.

Synthesen. - **2-Chlor-2-methylbutan (1a).** Unter starkem Rühren wurden 79,9 g (800 mmol) 2-Methyl-2-butanol während 3 Std. bei 0° zu 150 ml (1,8 mol) konz. Salzsäure getropft. Nach $\frac{1}{2}$ Std. wurde die organische Phase abgetrennt, mit 2N Na_2CO_3 neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Destillation über eine *Vigreux*-Kolonne ergab 69 g (81%) **1a**, Sdp. 82–83° ([14]: Sdp. 85,6°). - IR. (Film): 1370, 1380 (gem. $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). - NMR. (CDCl_3): 1,00 (t , $J = 7$, 3 H, 3 H–C(4)); 1,52 (s , 6 H, 3 H–C(1), H_3C –C(2)); 1,76 (qa , $J = 7$, 2 H, 2 H–C(3)).



2,5,5-Trimethyl-2-hexanol (4e). Zu einer *Grignard*-lösung aus 20,15 g (830 mmol) Mg-Pulver und 20,0 g (166 mmol) 1-Chlor-3,3-dimethylbutan (**5**) [3] in 200 ml abs. Äther wurden 7,71 g (133 mmol) abs. Aceton in 60 ml abs. Äther getropft. Nach Hydrolyse mit Eis und 2N NH_4Cl -Lösung wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase noch 2mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Destillation über eine *Vigreux*-Kolonne ergab 15,12 g (79%) **4e**, Sdp. 61,5–62°/10,5 Torr. - IR. (Film): 3600–3200 br. (OH assoz.). - NMR. (CDCl_3): 0,89 (s , 9 H, 3 H–C(6), 2 H_3C –C(5)); 1,18 (s , 6 H, 3 H–C(1), H_3C –C(2)); 1,20–1,50 (m , 4 H, 2 H–C(3), 2 H–C(4)); 1,63 (s , 1 H, HO).



2-Chlor-2,5,5-trimethylhexan (1e). Bei 0° wurden 7,0 g (48,5 mmol) **4e** zu 100 ml HCl-gesättigtem Äther getropft und 3 Std. stehen gelassen. Das Gemisch wurde in einem Vakuum-Rotationsverdampfer (RV.) vorsichtig eingedampft, der Rückstand mit Äther versetzt und die Ätherlösung mit Wasser neutral gewaschen. Trocknen über Na_2SO_4 , Eindampfen und Destillation lieferten 7,1 g (90%) **1e**, Sdp. 46,5–47,5°/11 Torr ([2]: 88–90°/60 Torr). - IR. (Film): 1368, 1388 $((\text{CH}_3)_3\text{C})$. - NMR. (CCl_4): 0,91 (s , 9 H, 3 H–C(6), 2 H_3C –C(5)); 1,35–1,90 (m , 10 H, übrige H).



N,N-Dimethyl(4-methyl-4-pentenyl)amin (**3f**) wurde durch Kupplung der *Grignard*-verbindung von β -Methylallylchlorid mit *N,N*-Dimethyl(2-chloräthyl)amin hergestellt [18]: 46% **3f**, Sdp. 140–141° ([18]: 40–50%, Sdp. 138–141°). – IR. (Film): 3080, 1650, 886 (C=CH₂). – NMR. (CDCl₃): 1,72 (s, 3 H, H₃C–C(4)); 2,21 (s, 6 H, (CH₃)₂N); 1,70–2,30 (m, 6 H, 2 H–C(1), 2 H–C(2), 2 H–C(3)).

N,N-Dimethyl(4-chlor-4-methylpentyl)amin-hydrochlorid (**1f**) wurde nach derselben Vorschrift [18] in 80% Ausbeute erhalten: Smp. 169–170° (subl. ab 162°; [18]: 88%, Smp. 169–170°). – NMR. (CDCl₃): 1,61 (s, 6 H, 3 H–C(5), H₃C–C(4)); 1,80–2,35 (m, 4 H, 2 H–C(2), 2 H–C(3)); 2,84 (d, J=5, 6 H, (CH₃)₂N⁺); 2,80–3,20 (m, 2 H, 2 H–C(1)); 12,3 (br. m, 1 H, HN⁺).

C₈H₁₉Cl₂N (200,15) Ber. C 48,00 H 9,56 N 6,99% Gef. C 47,91 H 9,65 N 6,88%

4-Methyl-4-pentensäure (**3s**). In 75proz. Äthanol wurden 7,1 g (50 mmol) 4-Methyl-4-pentensäure-äthylester [16] mit 1,1 Äquiv. NaOH 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde die Hauptmenge Äthanol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die saure, wässrige Phase wurde 3mal mit Äther extrahiert, die vereinigten, organischen Extrakte wurden neutralgewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Eindampfen und Destillation lieferten 5,28 g (92,5%) **3s**, Sdp. 98,5–99°/12 Torr ([15]: 65–70°/2 Torr). – IR. (Film): 3500–2800 br. (OH assoz.); 3080, 1650, 886 (C=CH₂); 1710 (C=O). – NMR. (CDCl₃): 1,75 (s, 3 H, H₃C–C(4)); 2,30–2,70 (m, 4 H, 2 H–C(2), 2 H–C(3)); 4,73 (s, 2 H, 2 H–C(5)); 10,3 (s, 1 H, COOH).

C₆H₁₀O₂ (114,14) Ber. C 63,13 H 8,83% Gef. C 62,86 H 8,96%

4-Methyl-4-pentenoyl-chlorid (**3t**). Zu 7,62 g (60 mmol) Oxalylchlorid wurden 3,43 g (30 mmol) 4-Methyl-4-pentensäure (**3s**) getropft. Nach beendeter Gasentwicklung wurde auf 40° erwärmt. Das überschüssige Oxalylchlorid wurde nach $\frac{1}{2}$ Std. im RV. abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 40°/12 Torr destilliert: 3,18 g (80%) **3t**. – IR. (Film): 1800 (C=O); 3080, 1650, 895 (C=CH₂).

4-Chlor-4-methylpentanoyl-chlorid (**1t**). Eine Lösung von 3,18 g (24 mmol) **3t** in HCl-gesättigtem Äther wurde 3 Tage gut verschlossen stehen gelassen. Eindampfen und Kugelrohrdestillation bei 80°/12 Torr lieferte 3,65 g (90%) **1t**. – IR. (Film): 1795 (C=O); 1370, 1390 (gem. (CH₃)₂C).

4-Chlor-4-methyl-pentansäure-dithylester (**1g**). Rasch wurden 505 mg (3 mmol) **1t** zu 2 ml Äthanol in 10 ml abs. Äther gegeben; nach 2 Std. Stehenlassen bei RT. wurde die Lösung mit festem Na₂CO₃ neutralisiert, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Kugelrohrdestillation bei 80°/10 Torr lieferte 501 mg (95%) **1g** (in [4] ist **1g** erwähnt ohne Angabe des Siedepunktes). – IR. (Film): 1735 (C=O); 1370, 1387 (gem. (CH₃)₂C). – NMR. (CDCl₃): 1,25 (t, J=7, 3 H, CH₃CH₂O); 1,56 (s, 6 H, 3 H–C(5), H₃C–C(4)); 1,85–2,25 (m, 2 H, 2 H–C(3)); 2,35–2,75 (m, 2 H, 2 H–C(2)); 4,12 (qa, J=7, 2 H, CH₃CH₂O).

C₈H₁₅ClO₂ (178,65) Ber. C 53,78 H 8,46 Cl 19,84% Gef. C 53,92 H 8,56 Cl 19,61%

1,3-Dichlor-3-methylbutan (**1h**). Bei RT. wurden 30 g (440 mmol) frisch destilliertes Isopren (*Fluka*) zu 150 ml (1,8 mol) konz. Salzsäure getropft. Nach 24 Std. heftigem Rühren wurde das braune Öl abgetrennt, neutralgewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und destilliert: 36,7 g (59%) **1h**, Sdp. 63–67°/50 Torr ([6]: 85%, Sdp. 67–68°/50 Torr). – IR. (Film): 1370, 1390 (gem. (CH₃)₂C). – NMR. (CDCl₃): 1,60 (s, 6 H, 3 H–C(4), H₃C–C(3)); 2,20 (t, J=8, 2 H, 2 H–C(2)); 3,70 (t, J=7, 2 H, 2 H–C(1)).

C₅H₁₀Cl₂ (141,04) Ber. C 42,58 H 7,15% Gef. C 42,80 H 7,21%

5-Chlor-2-methyl-1-penten (**3n**) wurde aus 4-Methyl-4-penten-1-ol (**3r**) und Thionylchlorid in Gegenwart von Tributylamin erhalten [5]. Ausbeute 48% **3n**, Sdp. 126,5–127,5° ([5]: 80%, Sdp. 130–132°). – IR. (Film): 3075, 1650, 890 (C=CH₂). – NMR. (CDCl₃): 1,70 (s, 3 H, H₃C–C(2)); 1,80–2,30 (m, 4 H, 2 H–C(3), 2 H–C(4)); 3,50 (t, J=7, 2 H, 2 H–C(5)); 4,70 (s, 2 H, 2 H–C(1)).

C₆H₁₁Cl (118,61) Ber. C 60,76 H 9,34% Gef. C 60,75 H 9,34%

1,4-Dichlor-4-methylpentan (**1n**). Eine Lösung von 5 g (42 mmol) **3n** in 50 ml abs. Äther wurde bei 0° mit HCl-Gas gesättigt. Nach 2 Tagen bei RT. wurde eingedampft und der Rückstand destilliert.

liert: 5,16 g (80%) **1n**, Sdp. 79–80°/30 Torr. – IR. (Film): 1365, 1385 (gem. $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). – NMR. (CDCl_3): 1,58 (s, 6 H, 3 H–C(5), H_3C –C(4)); 1,80–2,10 (m, 4 H, 2 H–C(2), 2 H–C(3)); 3,40–3,70 (m, 2 H, 2 H–C(1)).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}$ (155,06) Ber. C 46,47 H 7,80% Gef. C 46,68 H 8,06%

4-Methyl-3-pentenonitril (2o). Eine Suspension von 22,6 g (461 mmol) getrocknetem Natriumcyanid in 225 ml abs. DMF wurde bei 0° mit 46,3 g (309 mmol) 1-Brom-3-methyl-2-buten (**2u**) [19] versetzt. Nach 12 Std. wurde das Gemisch in 1,2 l Wasser aufgenommen und mit Petroläther mehrmals extrahiert. Die vereinigten, organischen Extrakte wurden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Eindampfen und Destillation ergaben 25,4 g (86%) **2o**, Sdp. 75,5–78°/40 Torr. – IR. (Film): 2240 (Nitril). – NMR. (CDCl_3): 1,69 (s, 3 H, CH_3); 1,75 (s, 3 H, CH_3); 3,0 (d, $J=8$, 2 H, 2 H–C(2)); 5,16 (t, $J=8$, 1 H, H–C(3)).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$ (149,0) Ber. C 75,74 H 9,54 N 14,72% Gef. C 75,49 H 9,47 N 14,55%

4-Chlor-4-methylpentannitril (1o). Eine Lösung von 10 g (67 mmol) **2o** in 20 ml trockenem Methylenechlorid wurde bei –78° mit HCl -Gas gesättigt. Die Lösung wurde bei –78° 7 Tage stehen gelassen, mit 2n Na_2CO_3 neutralgewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Destillation ergab 6,7 g (54%) isomerenreines **1o**, Sdp. 86,5–87°/11 Torr. – IR. (Film): 2245 (Nitril); 1370, 1389 (gem. $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). – NMR. (CDCl_3): 1,58 (s, 6 H, 3 H–C(5), H_3C –C(4)); 1,85–2,25 (m, 2 H, 2 H–C(3)); 2,35–2,75 (m, 2 H, 2 H–C(2)).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClN}$ (185,45) Ber. C 54,76 H 7,66 N 10,64% Gef. C 54,86 H 7,87 N 10,60%

4-Brom-2-methyl-2-butanol (4u). In Analogie zur Herstellung des 4-Chlorderivatives [20] wurde 3-Brompropionsäure-äthylester mit 2,5 Äquiv. Methylmagnesiumjodid in Äther umgesetzt. Ausbeute 61% **4u**, Sdp. 70–73°/10 Torr. – IR. (Film): 3390 br. (OH assoz.). – NMR. (CDCl_3): 1,23 (s, 6 H, 3 H–C(1), H_3C –C(2)); 2,05 (t, $J=8$, 2 H, 2 H–C(3)); 2,51 (s, 1 H, HO); 3,48 (t, $J=8$, 2 H, 2 H–C(4)).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BrO}$ (167,00) Ber. C 35,94 H 6,64% Gef. C 35,78 H 6,56%

2-Methyl-4-nitro-2-butanol (4p). Eine Lösung von 30 g (180 mmol) **4u** in 150 ml abs. Äther wurde mit 27,6 g (180 mmol) getrocknetem Silbernitrit versetzt. Nach 7tägigem Röhren im Dunkeln bei RT. wurde das ausgefallene Silberbromid abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Destillation bei 0,06 Torr lieferte 15,5 g (65%) **4p** vom Sdp. 60–65°. – IR. (Film): 3390 br. (OH assoz.); 1548, 1350 (NO_2). – NMR. (CDCl_3): 1,26 (s, 6 H, 3 H–C(1), H_3C –C(2)); 2,21 (t, $J=7$, 2 H, 2 H–C(3)); 2,56 (br. s, 1 H, HO); 4,53 (t, $J=7$, 2 H, 2 H–C(4)).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (133,15) Ber. C 45,10 H 8,35 N 10,52% Gef. C 44,89 H 8,45 N 10,28%

3-Chlor-3-methyl-1-nitrobutan (1p). Es wurden 7,0 g (53 mmol) **4p** in 15 ml konz. Salzsäure gelöst. Das Gemisch wurde nach 10, 20, 40 und 100 Min. mit je 20 ml Methylenechlorid extrahiert. Die vereinigten, organischen Extrakte wurden mit festem Na_2CO_3 neutralisiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Eindampfen und Destillation ergaben 1,95 g (25%) **1p**, Sdp. 84–86°/10 Torr. – IR. (Film): 1548, 1350 (NO_2). – NMR. (CDCl_3): 1,61 (s, 6 H, 3 H–C(4), H_3C –C(3)); 2,46 (t, $J=8$, 2 H, 2 H–C(2)); 4,60 (t, $J=8$, 2 H, 2 H–C(1)).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$ (151,59) Ber. C 39,61 H 6,64 N 9,24% Gef. C 39,49 H 6,72 N 9,40%

(3-Chlor-3-methylbutyl)trimethylzinn (1q). In Anlehnung an [21] wurde aus 15 g (75,4 mmol) Trimethylzinnchlorid und 10,4 g (1,5 mmol) blanken Lithiumstückchen in 150 ml abs. THF eine Trimethylzinnlithium-Lösung hergestellt. Zu dieser grünen Lösung wurden bei 0–5° 5,31 g (37,6 mmol) 1,3-Dichlor-3-methylbutan (**1h**) [6] in 50 ml abs. THF getropft. Nach 20 Std. bei RT. wurde im RV. eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und dieser über *Celite* filtriert. Eindampfen und Destillation lieferten 8,1 g (80%) **1q**, Sdp. 62,5–64,5°/7 Torr. IR. (Film): 1383, 1386 (gem. $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 763 (CCl_3). – NMR. (CDCl_3): 0,04 (s, 9 H, Isotopenpike von ^{117}Sn und ^{119}Sn , $J=52$, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$); 0,70–1,05 (m, 2 H, 2 H–C(1)); 1,56 (s, 6 H, 3 H–C(4), H_3C –C(3)); 1,65–2,00 (m, 2 H, 2 H–C(2)).

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ClSn}$ (269,14) Ber. C 35,66 H 7,11% Gef. C 35,74 H 7,27%

4-Methylpentan-1,4-diol (4r). Zur Grignardlösung aus 170,3 g (1,2 mmol) Methyljodid und 29,17 g (1,2 mol) Mg-Pulver in 450 ml abs. Äther wurde bei -7 bis 0° die Lösung von 51,06 g (0,5 mol) 5-Hydroxy-2-pentanon in 100 ml abs. Äther getropft. Dann wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht und anschliessend mit 250 ml Essigsäure/Eiswasser 1:4 hydrolysiert. Die abgetrennte, wässrige Phase wurde mit Chloroform in einem *Kutscher-Steudel*-Apparat extrahiert. Die vereinigten, über Na_2SO_4 getrockneten, organischen Phasen wurden eingedampft. Destillation des Rückstandes ergab 35 g (59%) **4r**, Sdp. 112–114/13 Torr ([7]: 51,4%, Sdp. 126–127/16 Torr). – IR. (Film): 3340 br. (OH assoz.). – NMR. (CDCl_3): 1,22 (s, 6 H, 3 H–C(5)); H_3C –C(4)); 1,50–1,75 (m, 4 H, 2 H–C(2), 2 H–C(3)); 3,30–3,75 (m, 4 H, 2 H–C(1), 2 HO).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ (118,18) Ber. C 60,98 H 11,94% Gef. C 60,93 H 11,76%

4-Chlor-4-methyl-1-pentanol (1r). In einem Scheidetrichter wurden 11,8 g (100 mmol) **4r** mit 50 ml (600 mmol) konz. Salzsäure versetzt. Das Gemisch wurde nach 5, 10, 20, 40 und 100 Min. mit je 30 ml Methylenechlorid extrahiert. Die vereinigten, organischen Extrakte wurden mit wasserfreier K_2CO_3 neutralisiert, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Dabei destillierte das Hauptprodukt, 2,2-Dimethyltetrahydrofuran (7), mit dem Lösungsmittel ab. Destillation des Rückstandes lieferte 2,6 g (19%) **1r**, Sdp. 85–86/10 Torr. Die Verbindung ist nur bei -15° über längere Zeit haltbar. – IR. (Film): 3330 br. (OH assoz.); 1370, 1386 (gem. $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). – NMR. (CDCl_3): 1,56 (s, 6 H, 3 H–C(5), H_3C –C(4)); 1,66–2,00 (m, 4 H, 2 H–C(2), 2 H–C(3)); 3,53–3,85 (m, 2 H, 2 H–C(1)); 4,81 (s, 1 H, HO).

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ClO}$ (136,60) Ber. C 52,74 H 9,59% Gef. C 52,60 H 9,48%

4-Chlor-4-methylpentansäure (1s). In 50 ml H_2O -gesättigten Äther wurde 1 g (5,9 mmol) **1t** 3 Std. stehen gelassen. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über Na_2SO_4 wurde eingedampft und der ölige Rückstand 3mal aus Petroläther bei -50° umkristallisiert. Die Säure **1s** ist nur in festem Zustand über längere Zeit stabil. Ausbeute 667 mg (75%), Smp. 5–6° (im Wasserbad bestimmt). – IR. (Film): 3400–2800 br. (OH assoz.); 1710 (C=O); 1371, 1389 (gem. $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). – NMR. (CDCl_3): 1,58 (s, 6 H, 3 H–C(5), H_3C –C(4)); 1,90–2,20 (m, 2 H, 2 H–C(3)); 2,50–2,80 (m, 2 H, 2 H–C(2)); 11,25 (s, 1 H, COOH).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ (150,60) Ber. C 47,85 H 7,36% Gef. C 47,82 H 7,51%

2,5,5-Trimethyl-2-hexen (2e) und 2,5,5-Trimethyl-1-hexen (3e). Zusammen mit 0,2 g 85proz. H_3PO_4 -Lösung wurden 5 g (34,7 mmol) **4e** auf 150° Badtemp. erhitzt und die gebildeten Olefine sowie Wasser laufend in eine gekühlte Vorlage destilliert. Das Wasser wurde im Scheidetrichter abgetrennt und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Destillation bei 120–124,2° ergab 3,6 g (82%) Isomerengemisch von 64% **2e** und 36% **3e**. – IR. (Film): 3080, 1650, 885 (C=CH₂); 1650, 842 (C=CH); 1364, 1390 ((CH_3)₃C). – NMR. (CDCl_3): 0,86 (s, 9 H, 3 H–C(6) und 2 H_3C –C(5) von **2e**); 0,88 (s, 9 H, 3 H–C(6) und 2 H_3C –C(5) von **3e**); 1,50–2,00 (m, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 4,63 (s, 2 H, 2 H–C(1) von **3e**, 36%); 5,10–5,40 (m, 1 H, 1 H–C(3) von **2e**, 64%). Das Verhältnis **2e**/**3e** wurde durch Kapillar-GC. bestätigt.

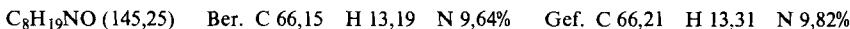
C_9H_{18} (126,25) Ber. C 85,63 H 14,37% Gef. C 85,42 H 14,54%

N,N,2,2-Tetramethylpyrrolidinium-reineckat (8), $X=[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ und 5-Dimethylamino-2-methyl-2-pentanol (4f). In 40 ml 70proz. Dioxan wurden 266 mg (1,33 mmol) **1f** in Gegenwart von 160 mg (3 Äquiv.) NaOH während 1,5 Std. bei 70° umgesetzt. Dann wurde mit verd. HCl-Lösung kongo-sauer gestellt und im RV. eingeengt. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wurde zur Trockne verdampft, der farblose, kristalline Rückstand mit 2N NaOH versetzt und die tertiären Amine mit Äther extrahiert. Zur wässrigen Phase wurde eine frisch hergestellte, filtrierte, wässrige Lösung von Ammoniumreineckat gegeben. Der violette Niederschlag wurde über eine Glasfritte abgefiltert und bis zur Gewichtskonstanz über P_2O_5 getrocknet: 127,7 mg (21%) **8**, aus Aceton/Wasser glänzende, rosarote Plättchen, Smp. 350°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{CrN}_7\text{S}_4$ (446,61) Ber. C 32,27 H 5,42 N 21,96% Gef. C 32,40 H 5,49 N 21,78%

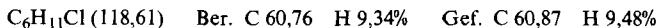
Obiger Ätherextrakt, der die ungesättigten Amine **2f** und **3f** sowie den Aminoalkohol **4f** enthielt, wurde vorsichtig eingedampft. Aus einem Teil des Rückstandes wurde **4f** durch präp. GC. abgetrennt. –

IR. (Film): 2780 (CH_3N). - NMR. (CDCl_3): 1,18 (*s*, 6 H, 3 H-C(1), $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 1,50-1,75 (*m*, 4 H, 2 H-C(3), 2 H-C(4)); 2,20-2,40 (*m*, 8 H, 2 H-C(5), $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 5,21 (*br. s*, 1 H, HO).

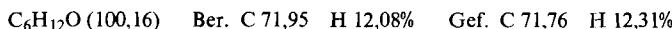


Der Vergleich des NMR.-Spektrums des Restes des obigen Rückstandes mit jenen authentischer Proben der Olefine **2f** und **3f** zeigte gute Übereinstimmung mit der gas-chromatographisch bestimmten Zusammensetzung der Produkte aus **1f**.

5-Chlor-2-methyl-2-penten (**2n**). Bei 15° wurden 6,0 g (50 mmol) Thionylchlorid zu einer Lösung von 4,0 g (40 mmol) 4-Methyl-3-penten-1-ol (**2r**) und 7,4 g (40 mmol) Tributylamin in 15 ml abs. Äther getropft. Nach 3 Std. wurden alle flüchtigen Anteile bei 30 Torr abdestilliert. Das Kondensat wurde mit festem Na_2CO_3 neutralisiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Destillation lieferte 2,3 g (48%) **2n**, Sdp. 128-128,5° ([22]: 130-132°). - IR. (Film): 1665, 825 ($\text{C}=\text{CH}$). - NMR. (CDCl_3): 1,63 (*s*, 3 H, CH_3); 1,71 (*s*, 3 H, CH_3); 2,20-2,70 (*qa*, $J=7$, 2 H, 2 H-C(4)); 3,45 (*t*, $J=7$, 2 H, 2 H-C(5)); 5,12 (*t*, $J=7$, 1 H, H-C(3)).



2,2-Dimethyl-tetrahydrofuran (**7**). Zusammen mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 -Lösung wurden 4,35 g (43 mmol) 4-Methyl-4-penten-1-ol (**3r**) auf 110° erhitzt, wobei das gebildete Produkt bei 90-91° laufend abdestilliert wurde. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 3,1 g (72%) **7**, Sdp. 90-91° ([23]: 92,25°). - IR. (Film): 1050 ($\text{C}-\text{O}$). - NMR. (CDCl_3): 1,21 (*s*, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 1,60-2,00 (*m*, 4 H, 2 H-C(3), 2 H-C(4)); 3,80 (*t*, $J=7$, 2 H, 2 H-C(5)).



4-Methyl-3-pentensäure (**2s**). 4-Methyl-2-pentensäure (**13**) wurde nach [17] mit konz. KOH-Lösung in 77% Ausbeute zu **2s** isomerisiert, Sdp. 41-45°/0,04 Torr ([17]: 89%, Sdp. 77-85°/2,4-2,7 Torr). Das Gemisch enthielt aufgrund des GC. noch 16% **13**, das durch präp. GC. abgetrennt wurde. - IR. (Film): 3500-2800 br. (OH assoz.); 1710 ($\text{C}=\text{O}$); 1655 ($\text{C}=\text{C}$). - NMR. (Aceton- d_6): 1,63 (*s*, 3 H, CH_3); 1,73 (*s*, 3 H, CH_3); 3,01 (*d*, $J=8$, 2 H, 2 H-C(2)); 5,3 (*t*, $J=8$, 1 H, H-C(3)); 10,63 (*s*, 1 H, COOH).



4-Methyl-3-pentensäure-äthylester (**2g**). Rasch wurden 5,05 g (44,2 mmol) **2s** zu 12 ml Oxalylchlorid gegeben. Nach beendeter Gasentwicklung wurde 15 Min. auf 70° erwärmt, dann das überschüssige Oxalylchlorid im RV. abgedampft und der Rückstand mit einer Lösung von 10 ml abs. Äthanol in 40 ml abs. Äther versetzt. Nach 2 Std. wurde eingedampft und der ölige Rückstand destilliert. Die Substanz enthält nach GC. ca. 16% des isomeren 4-Methyl-2-pentensäure-äthylesters, der durch präp. GC. abgetrennt wurde. - IR. (Film): 1740 ($\text{C}=\text{O}$). - NMR. (CDCl_3): 1,26 (*t*, $J_1=7$, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,62 (*s*, 3 H, 3 H-C(5)); 1,73 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 3,00 (*d*, $J_2=7$, 2 H-C(2)); 4,10 (*qa*, $J_1=7$, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 5,30 (*t*, $J_2=7$, 1 H, H-C(3)).

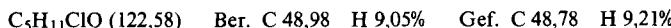


γ, γ -Dimethyl- γ -butyrolacton (**6**). Zusammen mit 2 Tropfen 2N H_2SO_4 wurden 1,58 g (10 mmol) α -(2-Methyl-2-propenyl)malonsäure [15] unter CO_2 -Abspaltung auf 140° erhitzt. Nach 1 Std. wurde abgekühlt, das Gemisch in Äther aufgenommen und mit festem Na_2CO_3 neutralisiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde eingedampft und im Kugelrohröfen destilliert: 1,13 g (100%) **6**. - IR. (Film): 1765 ($\text{C}=\text{O}$); 1370, 1385 (gem. $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). - NMR. (CDCl_3): 1,42 (*s*, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\gamma)$); 1,85-2,20 (*m*, 2 H, 2 H-C(β)); 2,45-2,80 (*m*, 2 H, 2 H-C(α)).

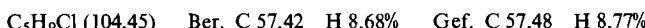


4-Chlor-2-methyl-2-butanol (**4h**). Eine Lösung von 14,1 g (100 mmol) 1,3-Dichlor-3-methylbutan (**1h**) in 20 ml THF wurde mit einer Lösung von 17,0 g (100 mmol) Silbernitrat in 30 ml Wasser versetzt. Nach 6 Std. wurde das ausgefallene Silberchlorid abfiltriert und mehrmals mit THF gewaschen.

Das Filtrat wurde im RV. eingeeengt, mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten, organischen Extrakte wurden mit gesättigter NaCl-Lösung neutralgewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Eindampfen und Destillation 8,22 g (68%) **4h**, Sdp. 60–60,5°/11 Torr ([20]: Sdp. 62–64°/15 Torr). – IR. (Film): 3600–3100 br. (OH assoz.); 720 (C–Cl). – NMR. (CDCl₃): 1,25 (s, 6 H, 3 H–C(1), H₃C–C(2)); 1,96 (t, J = 8, 2 H, 2 H–C(3)); 2,03 (s, 1 H, HO); 3,34 (t, J = 8, 2 H, 2 H–C(4)).



4-Chlor-2-methyl-1-buten (**3h**) wurde nach [24] durch Umsetzung von 3-Methyl-3-buten-1-ol mit Thionylchlorid in Gegenwart von Tributylamin hergestellt: 66% **3h**, Sdp. 98–99° ([24]: 48%, 101–102,7°/739 Torr). – IR. (Film): 3080, 1650, 894 (C=CH₂). – NMR. (CDCl₃): 1,71 (s, 3 H, H₃C–C(2)); 2,45 (t, J = 7, 2 H, 2 H–C(3)); 3,58 (t, J = 7, 2 H, 2 H–C(4)); 4,78 (m, 2 H, 2 H–C(1)).



2-Cyano-4-methyl-4-pentensäure-äthylester (**11a**). Zur Lösung von Natriumäthanolat aus 11,5 g (0,5 mol) Natrium in 300 ml abs. Äthanol wurden bei RT. 56,6 g (500 mmol) Cyanessigester in 100 ml abs. Äthanol und anschliessend 48 g (530 mmol) β -Methylallylchlorid in 50 ml abs. Äthanol getropft. Nachdem das Gemisch neutral reagierte, wurde die Hauptmenge des Alkohols bei Normaldruck abdestilliert und das Gemisch mit soviel Eiswasser versetzt, dass vollständige Lösung eintrat. Mehrmaliges Extrahieren der wässrigen Phase mit Äther und Trocknen der vereinigten, organischen Phasen über Na₂SO₄ sowie Eindampfen und Destillation lieferten 26 g (31%) **11a**, Sdp. 110–113°/10 Torr. – IR. (Film): 3080, 1650, 900 (C=CH₂); 2250 (Nitril); 1745 (C=O). – NMR. (CDCl₃): 1,30 (t, J = 7, 3 H, CH₃CH₂O); 1,77 (s, 3 H, H₃C–C(4)); 2,61 (d, J = 8, 2 H, 2 H–C(3)); 3,63 (t, J = 8, 1 H, H–C(2)); 4,23 (qa, J = 7, 2 H, CH₃CH₂O); 4,90 (br. s, 2 H, 2 H–C(5)).

4-Methyl-4-pentennitril (**3o**). Eine Lösung von 16,7 g (100 mmol) **11a** in 70 ml abs. Äthanol wurde mit 5,6 g (100 mmol) KOH in 70 ml abs. Äthanol versetzt. Nach 24 Std. wurde eingedampft, mit 2N HCl versetzt und die Säure mit CH₂Cl₂ extrahiert. Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen ergaben 13,0 g (94%) rohe 2-Cyano-4-methyl-4-pentensäure (**11b**). Diese wurde mit 0,5 g Kupferpulver unter CO₂-Abspaltung auf 180° erhitzt und das aufgefangene Destillat nochmals über eine Vigreux-Kolonne destilliert: 6,2 g (70%) **3o**, Sdp. 50–51°/12 Torr. – IR. (Film): 3080, 1650, 895 (C=CH₂); 2245 (Nitril). – NMR. (CDCl₃): 1,75 (s, 3 H, H₃C–C(4)); 2,25–2,50 (m, 4 H, 2 H–C(2), 2 H–C(3)); 4,75–4,95 (m, 2 H, 2 H–C(5)).



4-Hydroxy-4-methylpentannitril (**4o**). Die Lösung von 4-Chlor-4-methylpentannitril (**1o**) und 3 Äquiv. Triäthylamin in 70proz. Dioxan wurde 5 Std. bei 100° stehen gelassen und eingedampft. Aus dem Rückstand wurde das ölige Nitril durch präp. GC. abgetrennt. – IR. (Film): 3340 br. (OH assoz.); 2250 (Nitril). – NMR. (CDCl₃): 1,21 (s, 6 H, 3 H–C(5), H₃C–C(4)); 1,55–2,05 (m, 3 H, 2 H–C(3), HO); 2,30–2,80 (m, 2 H, 2 H–C(2)).



2-Methyl-4-nitro-1-buten (**3p**). Ein Gemisch von 5,52 g (80 mmol) getrocknetem Natriumnitrit und 4,8 g (80 mmol) Harnstoff in 100 ml abs. DMF wurde rasch mit 5,23 g (50 mmol) **3h** versetzt. Nach 12 Std. wurde 500 ml Eiswasser zugegeben und das Gemisch mit Petroläther in einem *Kutscher-Steudel*-Apparat extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstandes lieferte 2,8 g (49%) **3p**, Sdp. 60–61°/12 Torr. – IR. (Film): 3080, 1650, 900 (C=CH₂); 1550 (NO₂). – NMR. (CDCl₃): 1,78 (s, 3 H, H₃C–C(2)); 2,70 (t, J = 7, 2 H, 2 H–C(3)); 4,48 (t, J = 7, 2 H, 2 H–C(4)); 4,75–4,95 (m, 2 H, 2 H–C(1)).



1,1-Dimethylcyclopropan (**12**). Die Lösung von 150 g (655 mmol) 1,3-Dibrom-3-methylbutan in 100 ml 95proz. Äthanol wurde nach [25] zu einer siedenden Suspension von 184,6 g (2,82 mol) Zink-Staub in 400 ml 75proz. Äthanol getropft und das Destillat in einer Kühlfalle aufgefangen.

Das Kondensat wurde mit Wasser, verd. KMnO_4 -Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Destillation über eine *Vigreux*-Kolonne ergab 26 g (57%) **12**, Sdp. 20–21° ([25]: 68%, Sdp. 20–21°). – IR. (CHCl_3): 3070 (CH_2 , Cyclopropan). – NMR. (CDCl_3): 0,30 (s, 4 H, 2 $\text{H}-\text{C}(2)$, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$); 1,10 (s, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$).

C_5H_{10} (70,14) Ber. C 85,63 H 14,37% Gef. C 85,56 H 14,82%

4-Methyl-3-penten-1-ol (2r). Die Lösung von 12 g (105 mmol) **2s** in 40 ml abs. Äther wurde langsam zu 4 g (0,75 Äquiv.) LiAlH_4 in 40 ml abs. Äther getropft. Nach beendetem Zutropfen wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht und dann mit 16 ml 4proz. NaOH -Lösung hydrolysiert. Das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat im. RV. eingedampft. Destillation bei 57–58°/11 Torr ergab 9 g (90%) **2r** ([17]: Sdp. 105–106°/110 Torr). – IR. (Film): 3600–3100 br. (OH assoz.). – NMR. (CDCl_3): 1,63 (s, 3 H, 3 $\text{H}-\text{C}(5)$); 1,71 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 2,00–2,60 (m, 3 H, 2 $\text{H}-\text{C}(2)$, HO); 3,60 (t, $J=6$, 2 H, 2 $\text{H}-\text{C}(1)$); 5,10 (t, $J=7$, 1 H, $\text{H}-\text{C}(3)$). Die Substanz enthielt ca. 16% 4-Methyl-2-penten-1-ol, welches durch GC. abgetrennt wurde.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (100,16) Ber. C 71,95 H 12,08% Gef. C 71,87 H 12,25%

Präparative Solvolysen. – Durch Mischen von 7 Volumeneilen abs. Dioxan und 3 Volumeneilen bidestilliertem Wasser wurde 70proz. Dioxan hergestellt. Analog wurde 70proz. Aceton, das für **1n** und **1r** verwendet wurde, aus abs. Aceton (*Baker*) und bidestilliertem Wasser erhalten. Die Reaktionsdauer betrug mindestens 10 Halbwertszeiten bei den in der *Tabelle* angegebenen Temp. ($\pm 1^\circ$). Für die Reaktionen in basischer Lösung wurden Zusätze einer Stammlösung von 3 bzw. 5 Äquiv. Triäthylamin bzw. NaOH -Lösung verwendet.

Die qualitative und quantitative Bestimmung flüchtiger Produkte erfolgte gas-chromatographisch; Reaktionsprodukte wurden durch Einspritzen authentischer Verbindungen identifiziert; die quantitative Zusammensetzung wurde durch Vergleich der Pikflächen von mindestens 3 Einspritzungen mit jenen eines durch genaue Einwaage hergestellten Eichgemisches ermittelt. Die Verhältnisse der Pikflächen wurden durch Ausschneiden und Wägen bestimmt, da bei den meisten Verbindungen «Tailing» auftrat. Die Streuung der Messwerte betrug $\pm 2\%$. Die Reaktionslösungen wurden unverändert eingespritzt, um den Verlust flüchtiger Produkte zu vermeiden. Die Solvolyseprodukte aus der Verbindung **1m** wurden nach Eindampfen der Solvolysenlösung NMR.-spektroskopisch untersucht.

Tabelle. *Präparative Solvolysen der Verbindungen 1a–1s in 70proz. Dioxan*

Reaktand	R	Herstellung	Solvolysetemp. [°]	Solvolysedauer [Min.]	Zusätze
1a	H	[26]	60	130	–
1e	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	^{a)}	60	190	–
1f	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$	[18]	70	74	3 Äquiv. NaOH
1g	COOC_2H_5	^{a)}	80	190	3 Äquiv. Et_3N
1h	Cl	[6]	60	5250	–
1i	CH_3S	[10]	55	1530	2 Äquiv. Et_3N
1j	CH_3O	[11]	66	380	–
1k	OH	[11]	70	80	–
1l	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	[27]	60	210	3 Äquiv. NaOH
1m	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	[27]	80	2150	–
1n	CH_2Cl	^{a)}	70	220 ^{b)}	–
1o	CN	^{a)}	100	310	3 Äquiv. Et_3N
1p	NO_2	^{a)}	100	570	–
1q	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	^{a)}	60	15	–
1r	CH_2OH	^{a)}	60	120 ^{b)}	3 Äquiv. Et_3N
1s	COOH	^{a)}	70	330	–
1s	COOH	^{a)}	50	70	3 Äquiv. Et_3N

^{a)} Diese Arbeit. ^{b)} In 70proz. Aceton.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *C.A. Grob & A. Waldner*, *Helv.* **62**, 1736 (1979).
- [2] *R.Ya. Levina, P.A. Kaikaris, I. Baukh & E.G. Treshchova*, *Ž. Obšč. Chim.* **29**, 2236 (1959); *Chem. Abstr.* **54**, 10818 (1960).
- [3] *L. Schmerling*, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1152 (1945).
- [4] *M. Julia, S. Julia & B. Bémont*, *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 304.
- [5] *R.Criegee, G. Boltz & R. Askani*, *Chem. Ber.* **102**, 275 (1969).
- [6] *J. Tanaka, T. Katagiri & K. Takabe*, *Yuki Gosei Kagaku Shi* **28**, 764 (1970); *Chem. Abstr.* **73**, 98321 (1970).
- [7] *I.K. Sarycheva, N.G. Morozova, V.A. Abramovich, S.A. Breitgut, L.F. Sergienko & N.A. Preobrazhenskic*, *Ž. Obšč. Chim.* **25**, 2001 (1955); *Chem. Abstr.* **50**, 8444 (1956).
- [8] *E.J. Boorman, R.P. Linstead & H.N. Rydon*, *J. chem. Soc.* **1933**, 568.
- [9] *H.C. Brown & R.S. Fletcher*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1845 (1949).
- [10] Dissertation *A.H. Weber*, Universität Basel 1972.
- [11] *W. Fischer & C.A. Grob*, *Helv.* **61**, 2336 (1978).
- [12] *C.A. Grob, F. Ostermayer & W. Raudenbusch*, *Helv.* **45**, 1972 (1962).
- [13] *K.B. Becker & C.A. Grob*, in 'The Chemistry of Functional Groups', Herausgeber S. Patai, Suppl. Vol. 1, Wiley, New York 1976.
- [14] *Houben-Weyl*, «Methoden der organischen Chemie», Band X/1, S.456 (1971).
- [15] *M. de Moura Campos & L. do Amaral*, *Arch. Pharm.* **298**, 92 (1965); *Chem. Abstr.* **63**, 4159 (1965).
- [16] *M. Julia & M. Mamuy*, *Bull. Soc. chim. France* **1969**, 2415.
- [17] *E. Caspi & K.R. Varma*, *J. org. Chemistry* **33**, 2181 (1968).
- [18] *D. Currell, C.A. Grob & W.S. Tam*, *Helv.* **50**, 349 (1967).
- [19] *H. Staudinger, W. Kreis & W. Schilt*, *Helv.* **5**, 743 (1922).
- [20] *F. Asinger, G. Geiseler & M. Hoppe*, *Chem. Ber.* **91**, 2130 (1958).
- [21] *W. Fischer & C.A. Grob*, *Helv.* **61**, 1588 (1978).
- [22] *T.A. Favorskaya, T.N. Gulyaeva & E.S. Golovacheva*, *Ž. Obšč. Chim.* **23**, 2014 (1953); *Chem. Abstr.* **49**, 3030 (1955).
- [23] *V.A. Slabey & H.P. Wise*, National Advisory Committee for Aeronautics, Tech. Note 2258, 17 (1951); *Chem. Abstr.* **45**, 7531 (1951).
- [24] *E.F. Cox, M.G. Caserio, M.S. Silver & J.D. Roberts*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2719 (1961).
- [25] *R.Ya. Levina, V.N. Kastin & V.A. Tastakovskii*, *Ž. Obšč. Chim.* **26**, 2998 (1956); *Chem. Abstr.* **51**, 8658 (1957).
- [26] *Houben-Weyl*, «Methoden der organischen Chemie», Band V/3, S.832 (1962).
- [27] *C.A. Grob & F. Ostermayer*, *Helv.* **45**, 1119 (1962).