

Synthese von Di- und Trihalogen-1,3-dimethylclobutanen

Karl Griesbaum* und Yingli Chu

Bereich Petrochemie des Engler-Bunte-Instituts der Universität Karlsruhe (TH),
D-7500 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

Eingegangen am 30. Oktober 1973

Dehydrobromierung von 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan (**5**) mit Kalium-*tert*-butylat gab 1-Methyl-3-methylen-1-cyclobuten (**1**). Addition von Brom- bzw. von Chlorwasserstoff an **1** lieferte 3-Brom- (**2**) bzw. 3-Chlor-1,3-dimethyl-1-cyclobuten (**3**). Weitere Halogenwasserstoffadditionen an **2** und **3** führten zu den stereoisomeren 1,3-Dibrom- (**5**), 1,3-Dichlor- (**7**) und 1-Brom-3-chlor-1,3-dimethylcyclobutanen (**6**). Die Bromierung von **2** bzw. von **3** lieferte die stereoisomeren 1,2,3-Tribrom- (**4**) bzw. 1,2-Dibrom-3-chlor-1,3-dimethylcyclobutane (**8**).

Synthesis of Di- and Trihalo-1,3-dimethylcyclobutanes

Dehydrobromination of 1,3-dibromo-1,3-dimethylcyclobutane (**5**) with potassium *tert*-butoxide afforded 1-methyl-3-methylene-1-cyclobutene (**1**). Addition of hydrogen bromide and hydrogen chloride to **1** produced 3-bromo- (**2**) and 3-chloro-1,3-dimethyl-1-cyclobutene (**3**), respectively. Further addition of hydrogen halides to **2** and **3** yielded the stereoisomeric 1,3-dibromo- (**5**), 1,3-dichloro- (**7**), and 1-bromo-3-chloro-1,3-dimethylcyclobutanes (**6**). Bromination of **2** and of **3** afforded the stereoisomeric 1,2,3-tribromo- (**4**) and 1,2-dibromo-3-chloro-1,3-dimethylcyclobutanes (**8**), respectively.

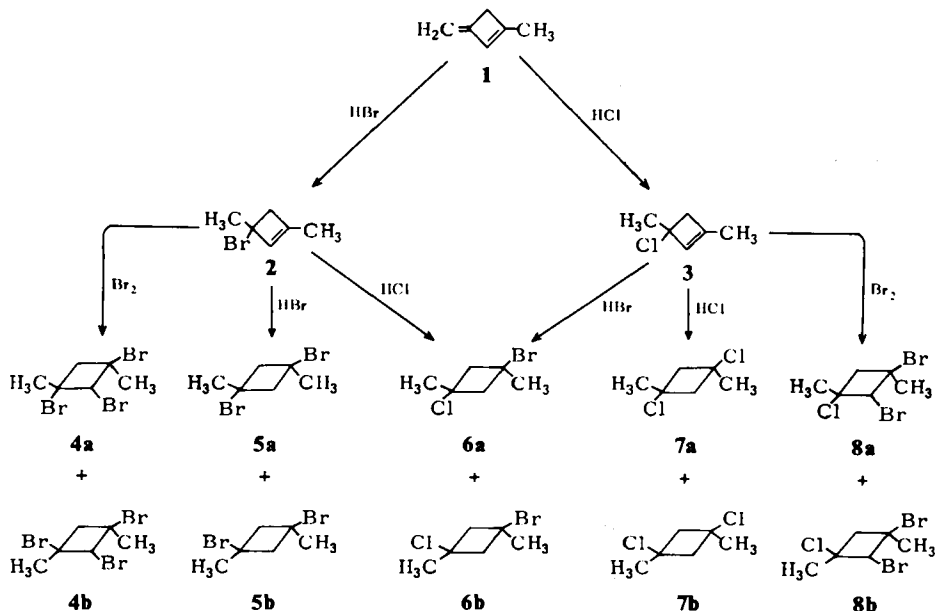
Im Rahmen einer Untersuchung zur radikalischen Halogenierung von Cyclobutanverbindungen¹⁾ benötigten wir authentische Proben der bisher unbekanntenen Stereoisomerenpaare **4**, **6** und **8**. Als Synthesewege boten sich die Reaktionsfolgen **1** → **2** → **4**, **1** → **2** → **6** bzw. **1** → **3** → **6** sowie **1** → **3** → **8** an. Das dafür benötigte Ausgangsmaterial **1** war bisher in einer fünfstufigen Synthese zugänglich²⁾. Seine Synthese konnte in dieser Arbeit durch Dehydrobromierung von 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan (**5**) — welches seinerseits aus Bromwasserstoff und Propin oder Propadien in einem Schritt zugänglich ist³⁾ — abgekürzt werden⁴⁾.

¹⁾ K. Griesbaum und Y. Chu, unveröffentlichte Versuche.

²⁾ F. F. Caserio jr., S. H. Parker, R. Piccolini und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5507 (1958).

³⁾ K. Griesbaum, W. Naegele und G. G. Wanless, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3151 (1965).

⁴⁾ Die Dehydrobromierung von **5** mit Chinolin wurde von uns bereits früher durchgeführt. Sie führt zu einem Gemisch von **1** und 1,3-Dimethylencyclobutan, deren NMR-Spektren in diesem Zusammenhang studiert wurden: P. E. Butler und K. Griesbaum, J. Org. Chem. **106**, 2001 (1973).



Reaktionen von 1 mit HCl und HBr

Beim Einleiten von gasförmigem Brom- bzw. Chlorwasserstoff in Lösungen von 1 in Tetrachlorkohlenstoff konnten die Monohalogenide 2 bzw. 3 in Ausbeuten von 78 bzw. 84% erhalten werden. Die weitere Addition von HBr an 2 bzw. von HCl an 3 lieferte die bekannten Dihalogenide 5³⁾ bzw. 7^{3,5)} (Tab. 1).

Beim Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in eine Lösung von 2 in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°C wurde nicht das erwartete gemischte Dihalogenid 6, sondern das Monochlorid 3 gebildet. Ebenso führte die Behandlung von 3 mit Bromwasserstoff unter den gleichen Bedingungen zu dem Monobromid 2⁶⁾. In Abwesenheit eines Lösungsmittels und bei -78°C ergaben dagegen die 1:1-Reaktionen von wasserfreiem, koindensiertem Chlorwasserstoff mit 2 bzw. von Bromwasserstoff mit 3 jeweils Gemische der Dihalogenide 5, 6 und 7. Auch die gemeinsame Reaktion von verflüssigtem Brom- und Chlorwasserstoff mit 1 im Verhältnis 1:1:1 bei -78°C lieferte Gemische von 5, 6 und 7 (Tab. 1).

Die 1-Brom-3-chlor-1,3-dimethylcyclobutane 6a und b wurden mittels PGC als farblose Festsubstanzen isoliert. Ihre Feldionisations-Massenspektren zeigten die erwarteten⁷⁾ Molekülionen-Tripletts bei *m/e* 200, 198, 196 sowie (M-Br)⁺-Dubletts

⁵⁾ K. Griesbaum und M. El-Abed, Chem. Ber. **106**, 2001 (1973).

⁶⁾ Diese rasche Substitutionsreaktion steht im Einklang mit der Erfahrung, daß substituierte allylische Cyclobutenylhalogenide eine rasche Allylumlagerung eingehen^{6a)} und daß die intermediär auftretenden substituierten Cyclobutenyl-Kationen außerordentlich stabil sind^{6a-c)}: — 6a) T. J. Katz und E. G. Gold, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1600 (1964). —

6b) C. F. Wilcox jr. und D. L. Nealy, J. Org. Chem. **28**, 3446 (1963). — 6c) E. H. Gold und T. J. Katz, ebenda **31**, 372 (1966).

⁷⁾ J. H. Beynon, Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry, S. 298, 299, McGraw-Hill Book Co, New York 1962.

Tab. 1. Halogenwasserstoffadditionen an 1, 2 und 3

HX	Substrat	Lösungsmittel	Reakt.-Temp.	Relative Produktverteilung ^{a)} der 1,3-Dihalogen-1,3-dimethylcyclobutane (Mol-%)					
				5a	5b	6a	6b	7a	7b
1 HCl	3	CCl ₄	0°C	—	—	—	—	54.5	45.5
2 HCl	1	—	R. T.	—	—	—	—	64.0	36.0
1 HCl	3	—	-78°C	—	—	—	—	60.5	39.5
2 HCl	1	—	-78°C	—	—	—	—	60.2	39.8
1 HBr	2	CCl ₄	0°C	54.4	45.6	—	—	—	—
2 HBr	1	—	R. T.	59.2	40.8	—	—	—	—
1 HBr	2	—	-78°C	64.8	35.2	—	—	—	—
2 HBr	1	—	-78°C	65.5	34.5	—	—	—	—
1 HCl	2	—	-78°C	20.9	6.6	35.4	29.4	5.3	3.3
1 HBr	3	—	-78°C	39.6	19.8	15.0	18.1	3.6	4.0
1 HCl } 1 HBr }	1	—	-78°C	32.4	18.5	17.5	24.3	3.0	4.2

^{a)} Ermittelt durch GC unter Verwendung von stoffspezifischen Korrekturfaktoren. Diese waren, bez. auf Benzol: 5, $f = 3.8$; 6, $f = 3.1$; 7, $f = 1.9$.

bei m/e 119, 117. In den Elektronenstoß-Massenspektren traten u. a. die durch Halbierung des Viererringgerüsts möglichen Fragment-Ionen ($M-C_3H_5Cl$)⁺ bei m/e 122, 120 sowie ($M-C_3H_5Br$)⁺ bei m/e 78, 76 auf. Die stereochemische Zuordnung beruht auf der Erfahrung^{3,5,8)}, daß *cis*-1,3-Dihalogen-1,3-dialkylcyclobutane jeweils längere GC-Retentionszeiten und höhere Schmelzpunkte aufweisen als die entsprechenden *trans*-Isomeren, sowie auf einem Vergleich von NMR-Spektren: Stereoisomere 1,3-Dihalogen-1,3-dimethylcyclobutane unterscheiden sich deutlich in der Lage der CH₃-Signale, wobei die Signale der *cis*-ständigen CH₃-Gruppen jeweils bei höherem Feld liegen als die der *trans*-ständigen CH₃-Gruppen.

Die CH₃(CBr)- und CH₃(CCl)-Signale der gemischten Dihalogenide 6a bzw. b lagen jeweils im gleichen Bereich wie die entsprechenden Signale von 5a und 7a bzw. 5b und 7b (Tab. 2).

Bromierung der Monohalogenide 2 und 3

Durch eine *trans*-Addition von Brom an die Doppelbindung in 2 bzw. 3 sollten jeweils die beiden stereoisomeren Trihalogenide 4a und b bzw. 8a und b entstehen. Die Bromierung von 2 in Tetrachlorkohlenstoff bei -20°C führte zu einem Reaktionsgemisch, aus dem die erwarteten Tribromide 4a und b mittels PGC als farblose Flüssigkeit bzw. als farbloser Feststoff isoliert wurden.

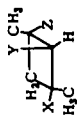
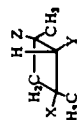
Beide 1,2,3-Tribrom-1,3-dimethylcyclobutane 4a und b zeigten in den Massenspektren die erwarteten⁷⁾ Molekülionen-Quartetts bei m/e 324, 322, 320, 318 sowie die diagnostischen Bruchstück-Ionen ($M-Br$)⁺ bei m/e 243, 241, 239, ($M-C_3H_5Br$)⁺ bei m/e 202, 200, 198 und ($M-C_3H_4Br_2$)⁺ bei m/e 122, 120. Die stereochemische

⁸⁾ K. Griesbaum, Z. Rehman und U.-I. Záhorszky, Angew. Chem. 82, 841 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 812 (1970).

Tab. 2. NMR-Parameter (δ -Werte in ppm) von Di- und Trihalogen-1,3-dimethylcyclobutanen

Verbindung		CH ₃		CH(Y)		CH ₃		CH(Y)	
X	Y	Z	-(CX)-	-(CZ)-	CH ₂	CH(Y)	-(CX)-	-(CZ)-	CH(Y)
Cl	H	Cl	1.69 s	2.96 qc			1.88 s	2.91 s	
Br	H	Br	1.88 s	3.19 qc			2.13 s	3.21 s	
Cl	H	Br	1.71 s	1.91 s	3.14 qc ^{a)}	1.91 s	2.08 s	3.05 qc ^{b)}	
Cl	Br	Br	1.70 s	1.90 s	3.19 qc ^{c)}	5.45 mce ^{d)}	1.80 s	2.09 s	4.99 s
Br	Br	Br	1.88 s	1.88 s	3.30 qc ^{d)}	5.60 mce ^{e)}	2.01 s	2.15 s	4.88 s

Alle Messungen in CCl₄; TMS als innerer Standard. qc: AA'BB'-Quartett, zentriert um diesen Wert: ^{a)} δ_A 2.80, δ_B 3.47, J_{AB} 15 Hz. ^{b)} δ_A 2.95, δ_B 3.14, J_{AB} 15 Hz. ^{c)} δ_A 2.96, δ_B 3.43, J_{AB} 14 Hz. ^{d)} δ_A 3.02, δ_B 3.56, J_{AB} 15 Hz. ^{e)} J ca. 1 Hz, offenbar hervorgerufen durch eine transannuläre Kopplung mit der CH₂-Gruppe.



Zuordnung beruht auf den Unterschieden in den NMR-Spektren: **4a** zeigte ein Methylen-singulett — was nur bei *trans*-ständigen Bromsubstituenten in 1,3-Position möglich ist — sowie zwei Signale für die Methylgruppen, offenbar bedingt durch eine Verschiebung des Signals der zum 2-Bromsubstituenten *trans*-ständigen CH₃-Gruppe nach höherem Feld. In Übereinstimmung mit dieser Deutung zeigte **4b**, bei dem beide CH₃-Gruppen in *cis*-Position zum 2-Bromsubstituenten stehen, nur ein Methylsignal, jedoch wegen der unterschiedlichen chemischen Umgebung der beiden Methylenprotonen ein AA'BB'-Quartett für die CH₂-Gruppe (Tab. 2).

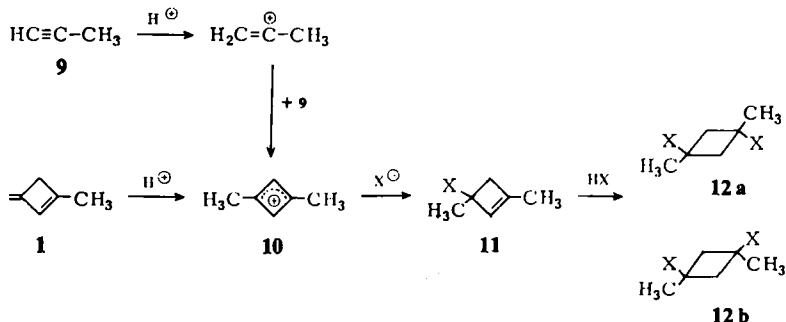
Die Bromierung von **3** in Tetrachlorkohlenstoff bei -20°C lieferte ein Reaktionsgemisch, in dem aufgrund der GC-Analyse im Bereich der Trihalogenide vier Produkte vorlagen. Sie erwiesen sich nach ihrer Isolierung mittels PGC als die 1,2-Dibrom-3-chlor-1,3-dimethylcyclobutane **8a** und **b** sowie die beiden 1,2,3-Tribrom-1,3-dimethylcyclobutane **4a** und **b**. Letztere waren offenbar durch eine teilweise Substitution des beweglichen Chlorsubstituenten in **3** durch Brom und nachfolgende Bromierung des intermediär gebildeten **2** entstanden.

Die beiden 1,2-Dibrom-3-chlor-1,3-dimethylcyclobutane **8a** und **b** zeigten im Massenspektrum Molekülionen-Quartetts bei m/e 280, 278, 276, 274 sowie u. a. die aus den möglichen Halbierungen des Viererringgerüsts resultierenden Bruchstück-Ionen ($M-C_3H_5Cl$)⁺ bei m/e 202, 200, 198, ($M-C_3H_5Br$)⁺ bei m/e 158, 156, 154 und ($M-C_3H_4BrCl$)⁺ bei m/e 122, 120. Im NMR-Spektrum von **8b** — bei dem beide CH₃-Gruppen in *cis*-Position zum 2-Bromsubstituenten stehen — erschienen beide CH₃-Signale wiederum fast bei der gleichen Feldposition wie die entsprechenden Signale im Dihalogenid **6b**. Im Spektrum von **8a** dagegen war das Signal der CH₃(CCl)-Gruppe gegenüber dem in **6a** nach höherem Feld verschoben, was auf eine *trans*-Stellung dieser CH₃-Gruppe zu dem 2-Bromsubstituenten hindeutet.

Stereochemische Betrachtungen

Die Cyclodimerisierung von Propin (**9**) mit Halogenwasserstoffsäuren (HX) zu den stereoisomeren 1,3-Dihalogen-1,3-dimethylcyclobutanen **12** wird über die gleichen Zwischenstufen **10** und **11** formuliert⁹⁾, die auch bei der HX-Addition an **1** durchlaufen werden.

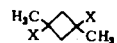

Unter vergleichbaren Bedingungen liefern jedoch die beiden Reaktionen deutlich verschiedene Stereoisomerenverteilungen: die Cyclodimerisierung von **9** ergibt maximal 20%, die HX-Addition an **1** ergibt minimal 35% der jeweiligen *cis*-Isomeren **12b** (Tab. 3). Dies



⁹⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

ist nicht das Ergebnis einer nachträglichen Isomerisierung, denn nach fünftägiger Behandlung mit wasserfreiem, verflüssigtem Chlorwasserstoff konnte am *cis*-Isomeren **7b** keine Isomerisierung und am *trans*-Isomeren **5a** weder eine Isomerisierung noch ein Austausch von Brom gegen Chlor unter Bildung von **6** oder **7** beobachtet werden. Es stellte sich deshalb die Frage, ob diese stereochemischen Befunde mit dem vorgeschlagenen Reaktionsablauf der Cyclodimerisierung⁹⁾ zu vereinbaren sind.

Tab. 3. Stereoisomerenverteilung bei der Bildung von 1,3-Dihalogen-1,3-dimethylcyclobutanen

HX	Substrat(e)	Reaktions-temp.	Isomerenverteilung (%)	
				
			<i>cis</i>	<i>trans</i>
HBr	9 ³⁾	-78°C	20	80
HBr	1	-78°C	35	65
HBr	2	-78°C	35	65
HCl	9 ⁵⁾	R. T.	19	81
HCl	1	R. T.	36	64
HCl	Butin + 1	R. T.	22 ^{a)}	78 ^{a)}

^{a)} Daneben lagen 2,2-Dichlorbutan sowie *cis*- und *trans*-1,3-Diäthyl-1,3-dichlorcyclobutan vor, die aus dem 1-Butin entstanden waren⁵⁾.

Zur möglichen Klärung dieser Frage wurde die Chlorwasserstoffaddition an **1** unter den Bedingungen der Cyclodimerisierung von 1-Alkinen vorgenommen. Dazu wurde eine Mischung (Molverhältnis ~1:0.8) von 1-Butin und **1** mit überschüssigem, wasserfreiem, verflüssigtem Chlorwasserstoff umgesetzt. Dabei entstanden neben den Folgeprodukten des 1-Butins⁵⁾ die Stereoisomeren **7a** und **b** im Verhältnis 78:22. Dies entspricht etwa der Isomerenverteilung (81:19; Tab. 3) bei der Cyclodimerisierung von Propin und Chlorwasserstoff⁵⁾ und weicht deutlich ab von dem Stereoisomerenverhältnis (64:36) bei der einfachen Chlorwasserstoffaddition an **1**. Die bei der Cyclodimerisierung von **9** einerseits und bei der HCl-Addition an **1** oder an **3** andererseits beobachteten Unterschiede in der Stereoisomerenverteilung sind demnach offenbar auf die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zurückzuführen und müssen nicht im Widerspruch stehen zu dem vorgeschlagenen Reaktionsablauf der Cyclodimerisierung von 1-Alkinen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für wertvolle Sachbeihilfen. Für die Aufnahme der Feldionisations-Massenspektren danken wir Herrn Prof. H.-D. Beckey und Herrn Dipl.-Chem. H. Lehmann vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-, die IR-Spektren mit einem Beckman-IR-8-, die FI-Massenspektren mit einem modifizierten Varian MAT CH 4- und die Elektronenstoß-Massenspektren mit einem Varian GC/MS-MAT 111- bzw. teilweise mit einem Varian MAT CH 4-Gerät aufgenommen.

Die GC-Analysen wurden mit einem Varian Aerograph 1400 durchgeführt. Die Bedingungen waren in allen Fällen die gleichen: Säule 0.3×500 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G, $60-160^\circ\text{C}$ bei $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 24 ml N_2/min . Die PGC-Trennungen wurden mit einem Modell F-21 der Firma Perkin-Elmer unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Säule 0.8×450 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G, 130°C , 200 ml N_2/min .

Die Reaktionen mit wasserfreien, kondensierten Halogenwasserstoffen wurden in dickwandigen zylindrischen Glasampullen durchgeführt. Die Halogenwasserstoffe sowie die gasförmigen Substrate wurden über ein Vakuumsystem, flüssige Substrate wurden direkt in die Ampulle eingeführt. Nach Beendigung der Reaktionen wurden die Ampullen jeweils mit flüssiger Luft gekühlt, geöffnet, mit der Öffnung an einen Trockenturm angeschlossen und durch langsames Erwärmenlassen der Ampullen nicht umgesetzter Halogenwasserstoff sowie — wo zutreffend — nicht umgesetztes niedrigsiedendes Substrat weitgehend entfernt.

1-Methyl-3-methylen-1-cyclobuten (1): Zu 12.1 g (50 mmol) **5** (s. unten) in 20 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid wurden unter Rühren bei Raumtemp. nach und nach 11.6 g (0.1 mol) festes Kalium-*tert*-butylat gegeben. Anschließend wurde bei 25 Torr eine $\frac{1}{2}$ h auf 85°C erhitzt, wobei 7.8 g eines Gemisches von **1** und *tert*-Butylalkohol überdestillierten. Dieses wurde in 20 ml Pentan aufgenommen, 3 mal mit je 10 ml Wasser extrahiert, die Pentanlösung über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen von Pentan bei Normaldruck über eine 10 cm-Füllkörperkolonne **1** abdestilliert: Sdp. $68-69^\circ\text{C}/760$ Torr (Lit.²⁾ 69 bis 70°C), Ausb. 3.1 g (78%).

3-Brom-1,3-dimethyl-1-cyclobuten (2): In eine eisgekühlte Lösung von 1.6 g (20 mmol) **1** in 20 ml Pentan wurde so lange gasförmiger Bromwasserstoff (ca. 15 Blasen/min) eingeleitet, bis **1** fast verbraucht war (NMR-Spektrum). Anschließend wurde mit Stickstoff gespült, Pentan bei Normaldruck abdestilliert und **2** destilliert: Sdp. $54-56^\circ\text{C}/50$ Torr; Ausb. 2.52 g (78%); n_D^{20} 1.4815. Das ursprünglich farblose **2** verfärbte sich beim Stehenlassen rötlich; die Elementaranalyse ergab keine passenden Werte. Die Struktur von **2** geht jedoch aus seiner glatten Weiterreaktion mit HBr zu **5** sowie aus den spektroskopischen Daten von **2** klar hervor: NMR (CCl_4): δ 1.78 ppm (mc, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 1.90 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{CBr}$), 2.89 (qc, CH_2), 5.95 (mc, CH). — IR (Film): 3070 (=C-H), 2970, 2930, 2866, 1630 (C=C), 1435, 1374, 1280, 1250, 1190, 1142, 1128, 1085, 1068, 815, 720, 688, 640 cm^{-1} .

3-Chlor-1,3-dimethyl-1-cyclobuten (3): Ebenso wurden 2 g (25 mmol) **1** in 25 ml Pentan mit Chlorwasserstoff behandelt und das gebildete **3** destilliert: Sdp. $52-54^\circ\text{C}/100$ Torr; Ausb. 2.45 g (84%); n_D^{20} 1.4620. — NMR (CCl_4): δ 1.73 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{CCl}$), 1.78 (mc, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 2.77 (qc, CH_2), 5.85 (mc, CH). — IR (Film): 3060 (=C-H), 2980, 2930, 1632 (C=C), 1440, 1372, 1280, 1145, 1131, 1090, 1070, 819, 720, 688 cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}$ (116.6) Ber. C 61.81 H 7.78 Cl 30.41 Gef. C 61.00 H 8.12 Cl 30.88

1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan (**5**)

a) **Durch Addition von HBr an 2 in Lösung:** In eine Lösung von 0.4 g (2.5 mmol) **2** in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0°C 1 h gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet. Anschließend wurde der nicht verbrauchte Bromwasserstoff mit einem Stickstoffstrom entfernt und das Reaktionsprodukt mittels GC- und NMR-Analyse untersucht (Tab. 1).

b) *Durch Addition von wasserfreiem, kondensiertem HBr an 2*: 0.4 g (2.5 mmol) **2** und 0.24 g (3 mmol) HBr wurden bei -78°C 8 Tage reagieren gelassen. Es blieben 0.6 g (ca. 100%) eines Feststoffes zurück, der aufgrund von GC- und NMR-Analyse ausschließlich aus den Stereoisomeren **5a** und **b** bestand (Tab. 1).

c) *Durch Addition von wasserfreiem, kondensiertem HBr an 1*: Zwei Proben, jeweils bestehend aus 0.2 g (2.5 mmol) **1** und 0.47 g (5.8 mmol) HBr wurden bei Raumtemp. bzw. bei -78°C jeweils 8 Tage reagieren gelassen. Es blieben jeweils 0.6 g (ca. 100%) eines Feststoffes zurück, der in jedem Falle zu über 95% aus den Stereoisomeren **5a** und **b** bestand (Tab. 1).

1,3-Dichlor-1,3-dimethylcyclobutan (7)

a) *Durch Addition von HCl an 3 in Lösung*: In eine Lösung von 0.3 g (2.6 mmol) **3** in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0°C 2 h gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet, nicht verbrauchtes HCl mit Stickstoff entfernt und die Probe mittels GC und NMR analysiert (Tab. 1).

b) *Durch Addition von wasserfreiem, kondensiertem HCl an 3*: 0.3 g (2.6 mmol) **3** und 0.11 g (3 mmol) HCl wurden bei -78°C 8 Tage reagieren gelassen. Es verblieben ca. 0.4 g (ca. 100%) eines Feststoffes, der aufgrund von GC- und NMR-Analyse zu über 95% aus den Stereoisomeren **7a** und **b** bestand (Tab. 1).

c) *Durch Addition von wasserfreiem, kondensiertem HCl an 1*: Zwei Proben, jeweils bestehend aus 0.2 g (2.5 mmol) **1** und 0.20 g (5.4 mmol) HCl wurden bei Raumtemp. bzw. bei -78°C jeweils 5 Tage reagieren gelassen. Es blieben jeweils 0.38 g (97%) eines Feststoffes zurück, der aufgrund von GC- und NMR-Analyse zu über 95% aus den Stereoisomeren **7a** und **b** bestand (Tab. 1).

Umsetzung von 2 mit HCl

a) *Durch Reaktion von gasförmigem HCl mit 2 in Lösung*: In eine Lösung von 0.4 g (2.5 mmol) **2** in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0°C 6 h gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet. NMR-Analyse zeigte, daß zu über 90% das Chlorid **3** gebildet worden war. Vom Dichlorid **7** waren maximal 5% entstanden.

b) *Durch Reaktion von wasserfreiem, verflüssigtem HCl mit 2*: 1.61 g (10 mmol) **2** und 0.37 g (10.1 mmol) HCl wurden bei -78°C 8 Tage reagieren gelassen. Es verblieben 1.90 g einer Flüssigkeit, in welcher die gemischten Dihalogenide **6a, b** die Hauptkomponenten darstellten (Tab. 1).

Umsetzung von 3 mit HBr

a) *Durch Reaktion von gasförmigem HBr mit 3 in Lösung*: In eine Lösung von 0.3 g (2.6 mmol) **3** in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0°C 2 h gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet. Die NMR-Analyse zeigte, daß zu über 95% das Bromid **2** gebildet worden war. Vom Dibromid **5** waren maximal 5% entstanden.

b) *Durch Reaktion von wasserfreiem, verflüssigtem HBr mit 3*: 1.2 g (10.3 mmol) **3** und 0.84 g (10.4 mmol) HBr wurden 8 Tage bei -78°C reagieren gelassen. Es verblieben 1.9 g einer Flüssigkeit, in welcher die Dibromide **5a, b** als Hauptprodukte vorlagen (Tab. 1).

Gemeinsame Reaktion von wasserfreiem, verflüssigtem Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff mit 1: 0.8 g (10 mmol) **1**, 0.37 g (10.1 mmol) HCl und 0.83 g (10.2 mmol) HBr wurden bei -78°C 8 Tage reagieren gelassen. Es verblieben 1.86 g einer Flüssigkeit, in welcher die Dibromide **5a, b** die Hauptprodukte darstellten (Tab. 1).

Isolierung der stereoisomeren 1-Brom-3-chlor-1,3-dimethylcyclobutane (6a, b): Die Rohprodukte aus den Reaktionen von **2** mit verflüssigtem HCl, von **3** mit verflüssigtem HBr und von **1** mit HCl und HBr wurden vereinigt und mittels PGC getrennt.

trans-1-Brom-3-chlor-1,3-dimethylcyclobutan (**6a**): Schmp. 37°C. — IR (CCl₄): 2965, 1418, 1380, 1270, 1248, 1163, 1092 cm⁻¹.

C₆H₁₀BrCl¹⁰ (197.5) Ber. C 36.49 H 5.10 Gef. C 36.12 H 5.11

cis-1-Brom-3-chlor-1,3-dimethylcyclobutan (**6b**): Schmp. 56°C. — IR (CCl₄): 2975, 2940, 1445, 1419, 1383, 1250, 1230, 1146, 1092 cm⁻¹.

C₆H₁₀BrCl¹⁰ (197.5) Ber. C 36.49 H 5.10 Gef. C 36.00 H 5.12

Bromierung von 3-Brom-1,3-dimethyl-1-cyclobuten (2): In eine Lösung von 2.40 g (14.9 mmol) **2** in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden bei -20°C innerhalb von 5 h 2.42 g (15.1 mmol) Brom in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft und das Gemisch anschließend noch weitere 4 h gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel teilweise abdestilliert und der flüssige Rückstand (12.5 g) durch PGC getrennt. **4a** und **b** wurden isoliert.

trans,cis-1,2,3-Tribrom-1,3-dimethylcyclobutan (**4a**): Sdp. 186°C/760 Torr. — IR (CCl₄): 2995, 2987, 2870, 1445, 1430, 1381, 1225, 1110, 1075, 908, 692 cm⁻¹. — GC-Korrekturfaktor, bezogen auf Benzol: 3.9.

C₆H₉Br₃ (320.9) Ber. C 22.45 H 2.82 Br 74.72 Gef. C 22.45 H 2.79 Br 74.68

trans,trans-1,2,3-Tribrom-1,3-dimethylcyclobutan (**4b**): Schmp. 67°C. — IR (CCl₄): 2990, 2950, 2870, 1445, 1389, 1235, 1096, 934, 696 cm⁻¹.

C₆H₉Br₃ (320.9) Ber. C 22.45 H 2.82 Br 74.72 Gef. C 22.47 H 2.76 Br 74.65

Bromierung von 3-Chlor-1,3-dimethyl-1-cyclobuten (3): Eine Lösung von 1.16 g (10 mmol) **3** in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde wie vorstehend mit 1.62 g (10.1 mmol) Brom in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff bromiert und die eingeeengte Lösung (6.4 g) mittels PGC getrennt. Dabei wurden **4a** und **b** sowie **8a** und **b** isoliert.

trans,cis-1,2-Dibrom-3-chlor-1,3-dimethylcyclobutan (**8a**): Sdp. 164–165°C/760 Torr. — IR (CCl₄): 2990, 1445, 1429, 1380, 1268, 1235, 1140, 1110, 1078, 905 cm⁻¹. — GC-Korrekturfaktor, bezogen auf Benzol: 3.8.

C₆H₉Br₂Cl¹⁰ (276.5) Ber. C 26.07 H 3.28

8a Gef. C 27.46 H 3.50

8b Gef. C 26.25 H 3.30

trans,trans-1,2-Dibrom-3-chlor-1,3-dimethylcyclobutan (**8b**): Schmp. 41°C. — IR (CCl₄): 3000, 2950, 1445, 1431, 1390, 1239, 1100, 935 cm⁻¹.

Gemeinsame Reaktion von wasserfreiem, verflüssigtem Chlorwasserstoff mit 1 und mit 1-Butin: Ein Gemisch aus 0.4 g (5 mmol) **1**, 0.34 g (6.3 mmol) 1-Butin und 0.95 g (26 mmol) Chlorwasserstoff wurde bei Raumtemp. 5 Tage reagieren gelassen. Nach Öffnen der Ampulle verblieben 1.53 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die mittels NMR- und GC-Analyse (Tab. 3) untersucht wurde.

¹⁰ Bei den Cl- und Br-haltigen Verbindungen lieferten die Halogenbestimmungen keine befriedigenden Analysenwerte.