

Umsetzungen von Chlorwasserstoff mit 3-Methyl-1-butin: Cycloadditions- und Umlagerungsreaktionen über Vinyl-Kationen¹⁾

Günter Stammann und Karl Griesbaum*

Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie der Universität Karlsruhe (T.H.),
Kaiserstr. 12, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 2. Mai 1979

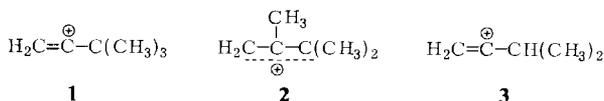
3-Methyl-1-butin wurde mit wasserfreiem Chlorwasserstoff in der flüssigen Phase bei Raumtemperatur umgesetzt. Es wurden insgesamt 12 Produkte identifiziert: drei Monoaddukte (**4**, **6**, **9**), drei Diaddukte (**5**, **7**, **10**), ein Substitutionsprodukt (**8**) sowie fünf Cycloaddukte mit Cyclobutanringen (**11** – **15**). In Modelluntersuchungen wurden Hinweise auf die Bildungsweise der Reaktionsprodukte erhalten.

Reactions of Hydrogen Chloride with 3-Methyl-1-butyne: Cycloaddition and Rearrangement Reactions via Vinyl Cations¹⁾

3-Methyl-1-butyne was reacted with anhydrous hydrogen chloride in the liquid phase at ambient temperatures. A total of 12 products were identified: three monoadducts (**4**, **6**, **9**), three diadducts (**5**, **7**, **10**), one substitution product (**8**), as well as five cycloaddition products having cyclobutane structures (**11** – **15**). Model reactions provided evidence for the mode of formation of the reaction products.

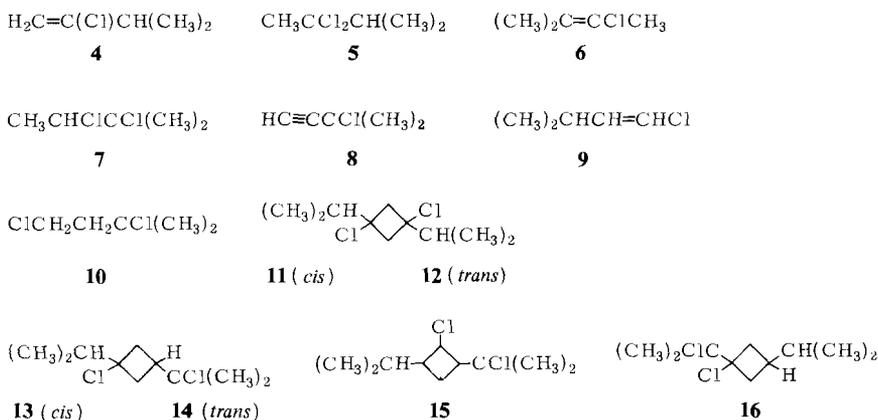
Flüssigphasenreaktionen der unverzweigten Alkylacetylene Propin, 1-Butin, 1-Pentin und 1-Hexin mit wasserfreiem Brom-^{2,3)} bzw. Chlorwasserstoff^{3,4)} ergaben neben einfachen Addukten jeweils auch die entsprechenden Cycloaddukte mit 1,3-Dialkyl-1,3-dihalogen-cyclobutan-Strukturen. Deren Bildung wird durch eine [2 + 2]-Cycloaddition der intermediär entstehenden Vinyl-Kationen an die acetylenische Dreifachbindung erklärt⁵⁾. Das in α -Stellung zweifach verzweigte 3,3-Dimethyl-1-butin lieferte mit Bromwasserstoff²⁾ keine und mit Chlorwasserstoff⁶⁾ nur sehr geringe Anteile an Cyclo-dimeren. In beiden Fällen wurden erhebliche Mengen an Diaddukten (2,3-Dihalogen-2,3-dimethylbutane und 1,3-Dihalogen-2,3-dimethylbutane) erhalten^{2,7)}, welche über eine Umlagerung (1,2-Methylverschiebung) des intermediären Vinyl-Kations **1** zum resonanzstabilisierten Kation **2** entstanden waren.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob bei Umsetzungen von Chlorwasserstoff mit dem einfach α -verzweigten 3-Methyl-1-butin das intermediäre Vinyl-Kation **3** eine Cycloaddition oder ebenfalls bevorzugt eine Umlagerungsreaktion⁸⁾ eingeht.



Reaktionsprodukte

Umsetzungen von flüssigem Chlorwasserstoff mit 3-Methyl-1-butin bei Raumtemperatur im relativen molaren Verhältnis von 5:1, 2:1, 1:1 und 1:2 ergaben Produktgemische, in welchen die Verbindungen 4–15 vorlagen (Tab. 1). Die Anteile dieser Verbindungen variierten in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, insbesondere



Tab. 1. Produkte bei der Umsetzung von Chlorwasserstoff mit 3-Methyl-1-butin bei Raumtemperatur

Versuch Nr.	1 ^{a)}	2 ^{a)}	3 ^{a)}	4 ^{a)}	5 ^{a)}	6 ^{b)}	7 ^{a)}	8 ^{a)}	9 ^{c)}
HCl [g]	1.30	1.30	0.24	1.30	0.24	0.12	1.30	1.30	0.36
Substrat [g]	0.50	1.24	0.22	2.50	0.45	0.45	0.50	0.50	0.14
Molverhältnis HCl: Substrat	5:1	2:1	2:1	1:1	1:1	1:2	5:1	5:1	5:1
(Vol. HCl ^{d)} : Vol. Reaktor) × 10 ³	15.7	15.7	2.9	15.7	2.9	1.7	15.7	15.7	15.7
Lösungsmittel	—	—	—	—	—	—	c-Hexan ^{e)}	Ether ^{e)}	SO ₂ ^{f)}
Reakt.-Zeit [d]	11	10	10	10	10	11	14	14	21
Produkt [g]	0.86	1.50	0.25	2.8	0.51	0.50	1.48 ^{g)}	1.53 ^{g)}	0.28
	Produktanteile [GC – %]								
4	0.9	6.7	38.6	19.0	49.5	57.4	0.7	0.3	0.8
5	44.8	31.2	25.0	20.8	14.1	8.0	45.6	74.3	25.2
6	11.5	6.8	3.5	2.8	1.0	0.9	10.0	2.6	0.3
7	3.0	0.5	—	—	—	—	2.3	8.7	7.6
8	0.3	—	2.0	—	5.5	9.8	—	0.3	—
9	0.2	0.3	0.5	0.8	0.6	0.9	—	0.2	0.8
10	20.7	19.8	17.3	20.5	17.3	14.5	26.2	10.5	54.8
11	0.6	0.8	—	0.6	—	—	0.4	—	0.4
12	6.1	8.8	0.9	8.9	—	—	4.1	—	1.3
13	0.7	10.2	—	8.4	—	—	2.4	—	1.4
14	2.0	2.7	—	2.2	—	—	0.9	—	0.8
15	5.5	8.2	0.8	8.4	—	—	3.1	—	0.6

^{a)} Ampullenvolumen 70 ml. — ^{b)} Ampullenvolumen 60 ml. — ^{c)} Ampullenvolumen 20 ml. —

^{d)} Volumen von flüssigem Chlorwasserstoff bei –90°C. — ^{e)} Menge 1 ml. — ^{f)} Menge 0.8 ml. —

^{g)} Inklusive Lösungsmittel.

von dem Verhältnis des Volumens von flüssigem Chlorwasserstoff zum Reaktorvolumen. Mit Volumenverhältnissen von 0.0157 (Tab. 1, Versuche 1, 2, 4) wurden 13–30%, mit Volumenverhältnissen von 0.0017 bzw. 0.0029 (Tab. 1, Versuche 3, 5 und 6) sowie im Beisein von Lösungsmitteln (Tab. 1, Versuche 7–9) wurden keine Cyclobutanverbindungen **11**–**15** erhalten. In Schwefeldioxid als Lösungsmittel entstand als Hauptprodukt das Diaddukt **10**.

Verbindung **4** wurde destillativ angereichert, Verbindungen **5**, **6** sowie **8**–**15** wurden gaschromatographisch isoliert. **7** wurde gaschromatographisch durch Koinjektion mit authentischer Substanz sowie aufgrund der Identität der GC/MS-Daten mit denen der authentischen Substanz nachgewiesen. Die Konstitutionen der isolierten Verbindungen **4**–**6** und **8**–**10** wurden aufgrund der Übereinstimmung ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit denen der entsprechenden authentischen Proben zugeordnet. Die Konstitutionszuordnungen der bisher noch nicht bekannten Cyclobutane **11**–**15** beruhen auf den folgenden spektroskopischen Daten:

In den FI-Massenspektren (Tab. 2) traten bei allen fünf Isomeren **11**–**15** intensive Molekül-Ionen sowie die Bruchstück-Ionen $\text{M} - \text{Cl}$, $\text{M} - \text{HCl}$, $\text{M} - \text{Cl}_2$, $\text{M} - \text{HCl}_2$ und insbesondere das durch Halbierung des Viererringes gebildete Bruchstück $\text{M}/2$ in den erwarteten Multiplizitäten⁹⁾ der Signale auf. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **11** bzw. **12** zeigten jeweils ein Dublett- und ein Multiplettsignal für die Isopropylgruppen. In Übereinstimmung mit den Spektren anderer 1,3-Dialkyl-1,3-dihalogenocyclobutane^{2,3,4,6)} erschienen die CH_2 -Signale in **11** als ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -System, die in **12** dagegen als Singulett. Die Stereoisomeren **13** und **14** zeigten jeweils ein Dublett- und ein Septettsignal für die Isopropylgruppe, ein Singulett für die 2-Chlor-2-propylgruppe und Multipletts für die ringständigen CH_2 - und CH -Gruppen. Damit wären prinzipiell auch die Stereoisomeren der Konstitution **16** zu vereinbaren. Eine Entscheidung zugunsten von **13**, **14** war anhand des Massenspektrums möglich. Halbierung des Viererringes in **16** müßte die zwei ungleichen Bruchstücke $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2$ und C_5H_{10} liefern; gefunden wurde jedoch das Ringhalbierungsfragment $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}$. Die stereochemische Zuordnung für **13** bzw. **14** wurde so vorgenommen, daß demjenigen Isomeren mit der längeren GC-Retentionszeit und mit der größeren Tieffeldverschiebung für das ringständige Methinproton¹⁰⁾ die *cis*-Konfiguration **13** zugeschrieben wurde.

Tab. 2. Charakteristische Massen der Cyclobutanverbindungen **11**–**15**
Relative Intensitäten^{a)} in %^{b)}

	11	12	13	14	15
Molekül-Ion M^+					
$m/e = 208\text{-}210\text{-}212$	100-72-19	100-65-14	100-67-17	100-65-15	96-57-12
$\text{M} - \text{Cl}$	3-1	11-3	17-4	15-3	60-18
$\text{M} - \text{HCl}$	10-4	60-23	55-19	57-16	18-12
$\text{M} - \text{Cl}_2$	2	27	7 (3)	7 (10)	26 (9)
$\text{M} - \text{HCl}_2$	3 (7)	4 (4)	9 (12)	14 (33)	100 (34)
$\text{M}/2$	3-1 (27-10)	7-2 (16-7)	18-6 (13-5)	24-8 (16-5)	48-32 (34-11)
$\text{M}/2 - \text{Cl}$	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)

a) Werte ohne Klammern: Feldionisation; Werte in Klammern: Elektronenstoßionisation. –

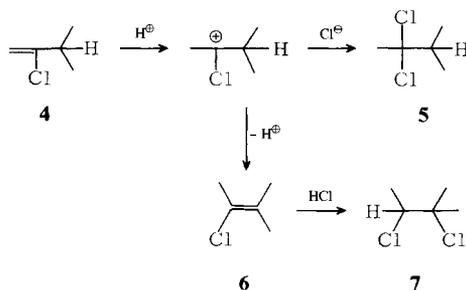
b) Bezogen auf den intensivsten Peak als 100 %.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** zeigte zwei Dublett- und zwei Singulettssignale für die Methylprotonen der diastereotopen Isopropyl- bzw. 1-Chlor-1-methylethylgruppe. Das Signal der CHCl -Gruppe erschien als Triplett, die Signale der übrigen Methin- und Methylengruppen waren überlappende Multipletts. Die Konfiguration von **15** ließ sich mit Hilfe dieser Daten nicht zuordnen. Die isolierte Verbindung **15** enthielt ca. 1% einer Verunreinigung, die im FI-Massenspektrum ein Molekül-Ion bei $m/e = 204$ aufwies. Durch Koinjektion mit authentischem Material auf einer Kapillarsäule ließ sich zeigen, daß es sich dabei um 1,2,4-Triisopropylbenzol handelte.

Vorstellungen und Untersuchungen zum Reaktionsablauf

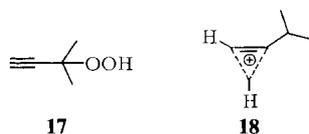
Die zusätzlich zu den Markownikoff-Addukten **4** und **5** auftretenden Addukte **6** und **7** entstehen aus dem Monoaddukt **4** auf dem in Schema 1 skizzierten Wege, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht: a) Die Reaktion von **4** mit Chlorwasserstoff (1 : 1) ergab bei vollständigem Umsatz von **4** 80% **5**, 18% **6** und 2% **7**. b) Die Umsetzung von **6** mit überschüssigem Chlorwasserstoff lieferte als einziges Produkt **7**. c) Reaktion von [3-D]-3-Methyl-1-butin mit Chlorwasserstoff (1 : 3.4) in Ether lieferte 3-D-**5**, aber nicht-deuteriertes **7**¹¹⁾.

Schema 1



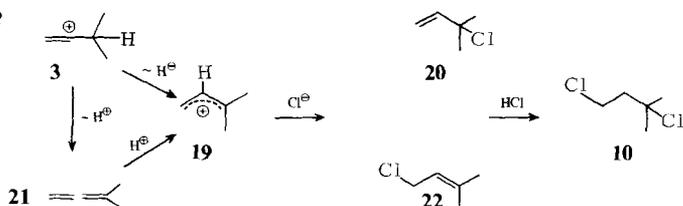
3-Chlor-3-methyl-1-butin (**8**) entstand offenbar durch – wie bekannt sehr leicht eintretende¹²⁾ – Autoxidation von 3-Methyl-1-butin und nachfolgende Reaktion des gebildeten Hydroperoxids **17** mit Chlorwasserstoff. Dafür sprechen folgende Beobachtungen: Umsetzung von authentischem **17** mit flüssigem Chlorwasserstoff im molaren Verhältnis von 1 : 1 lieferte ca. 35% **8**. Die Umsetzung von frisch gereinigtem, peroxid-freiem 3-Methyl-1-butin mit Chlorwasserstoff (1 : 4) im Beisein von Hydrochinon und unter Ausschluß von Sauerstoff lieferte dagegen kein **8**.

Für die Bildung des „Anti-Markownikoff“-Adduktes **9** haben wir zunächst – wegen der Anwesenheit von **17** im Reaktionsgemisch – eine peroxid-initiierte Radikaladdition von Chlorwasserstoff¹³⁾ in Betracht gezogen. Dies kann jedoch aufgrund der folgenden Beobachtungen weitgehend ausgeschlossen werden: Bei der Umsetzung von 3-Methyl-1-butin mit Chlorwasserstoff wurde der Anteil an **9** weder durch Zusatz des Hydroperoxids **17** erhöht noch durch Zusatz von Hydrochinon erniedrigt. Möglicherweise ist **9** durch Chlorid-Addition an ein überbrücktes Vinyl-Kation **18** entstanden¹⁴⁾.



Das Diaddukt **10** wurde, wie wir durch Modelluntersuchungen mit [3-D]-3-Methyl-1-butin zeigten¹¹⁾, zu etwa gleichen Teilen über eine 1,2-Hydridverschiebung an das Vinyl-Kation **3** bzw. über die intermediäre Bildung von 1,1-Dimethylallen (**21**) gebildet (Schema 2). Die Tatsache, daß dabei nur **10** und kein **7** gebildet wurde, steht damit nicht im Widerspruch: Bei der Reaktion von Isopren mit gasförmigem Chlorwasserstoff entstanden bei niedrigen Umsätzen die Monoaddukte **20** und **22**^{15a)} und bei hohen Umsätzen das Diaddukt **10**^{15b)}.

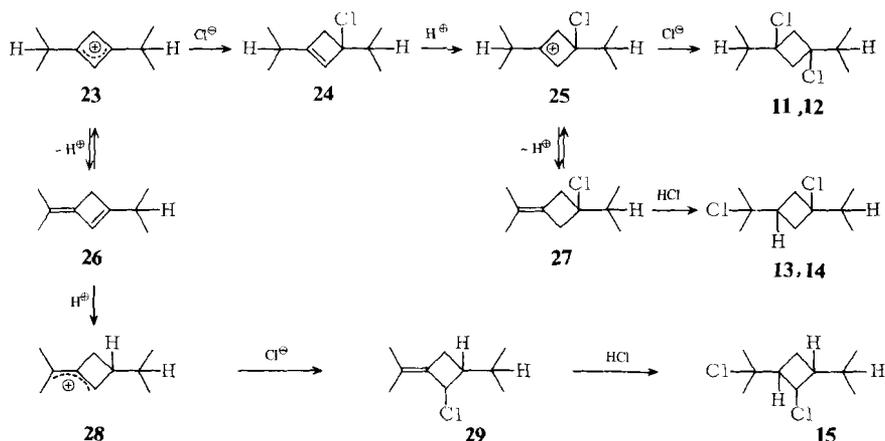
Schema 2



Die Entstehung der Cyclobutane **11**–**15** wird eingeleitet durch eine [2+2]-Cycloaddition des Vinyl-Kations **3** an 3-Methyl-1-butin unter Bildung des 1,3-Diisopropylcyclobutenyl-Kations **23** (Schema 3). Letzteres hat offenbar zwei Möglichkeiten zur Weiterreaktion. Addition von Chlorid-Ionen ergibt **24**. Dessen Protonierung liefert **25**, welchem erneut zwei Wege zur Weiterreaktion offen stehen, nämlich Bildung von **11** + **12** oder Deprotonierung zu **27** mit nachfolgender HCl-Addition zu **13** + **14**. Deprotonierung von **23** liefert das konjugierte Dien **26**, welches über **28** und **29** das Cyclobutanderivat **15** ergibt.

Die bisher noch bei keiner Cyclodimerisierung von Acetylenen gefundenen Cyclobutanderivate der Typen **13**–**15** sind demnach auf die offenbar leicht erfolgende Deprotonierung an den Isopropylgruppen zurückzuführen. Eine experimentelle Stütze dafür ergab die Umsetzung von 3-Methyl-1-butin mit Deuteriumchlorid. In dem dabei gebildeten Cyclobutanderivat der Konstitution **12** waren 78% der Methinprotonen der Isopropylgruppen gegen Deuterium ausgetauscht. Dies zeigt, daß dem Schritt **23** → **24** das Gleichgewicht **23** = **26** vorgelagert sein kann.

Schema 3



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der BASF Aktiengesellschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Gerät Varian A-60, z. T. Bruker WP-60 und nur falls speziell erwähnt Jeol JNM-MH 100. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1. – Massenspektren und GC-MS-Analysen: Varian MAT-111 (Elektronenstoßionisation) bzw. Varian CH-4 (Feldionisation)^{16,17}. – Analytische Gaschromatographie: Varian Aerograph 1445-1. – Präparative Gaschromatographie (PGC): Perkin-Elmer-Gerät F-21. – Die Umsetzungen mit Chlorwasserstoff wurden in dickwandigen zylindrischen Glasampullen bei Umgebungstemperatur durchgeführt. Chlorwasserstoff, 3-Methyl-1-butin¹⁸ sowie Schwefeldioxid wurden gasförmig über ein Vakuumsystem, die übrigen Ausgangsstoffe wurden direkt in flüssiger Form in die Ampullen eingeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Ampullen mit flüssiger Luft gekühlt, geöffnet, an einen Trockenturm angeschlossen und durch langsames Erwärmenlassen auf ca. 0 °C nicht umgesetzte flüchtige Ausgangsmaterialien entfernt. Die verbleibenden Rohprodukte wurden gaschromatographisch untersucht. Dafür sowie für die GC/MS-Analysen wurden immer die folgenden Trennbedingungen verwendet: Säule 0.3 × 500 cm, 5 % Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 2 °C/min. Die dabei erhaltenen Retentionszeiten sind bei den Einzelverbindungen angegeben. – Aus den Rohprodukten wurden nach destillativer Vortrennung einzelne Komponenten gaschromatographisch isoliert.

Umsetzungen von Chlorwasserstoff mit 3-Methyl-1-butin

a) *Identifizierung der Verbindungen 4 – 10:* Ein Gemisch aus 1.8 g (50 mmol) Chlorwasserstoff und 3.4 g (50 mmol) 3-Methyl-1-butin in einer 370-ml-Ampulle ergab in 9 d 3.0 g einer hellbraunen, leichtbeweglichen Flüssigkeit. – Die vereinigten Rohprodukte aus 8 Ansätzen (23.9 g) wurden über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Frakt. 1: Sdp. 26–27 °C/760 Torr; 6.2 g. Frakt. 2: Sdp. 27–28.5 °C/760 Torr; 4.6 g. Der Rückstand (10.5 g) wurde bei einer Badtemp. von 50 °C unter allmählicher Druckerniedrigung auf 70 Torr in zwei Vorlagen destilliert, welche auf –15 °C (Frakt. 3; 0.6 g) bzw. auf –78 °C (Frakt. 4; 3.5 g) gekühlt waren. Der Rückstand wurde auf die gleiche Weise bei einer Badtemp. von 80 °C durch allmähliche Druckerniedrigung auf 0.05 Torr in zwei auf –15 °C (Frakt. 5; 1.2 g) bzw. auf –78 °C (Frakt. 6; 3.5 g) gekühlte Vorlagen destilliert. – Mittels PGC wurden aus Frakt. 4 die Verbindungen **6**, **8** und **9** (Säule 0.8 × 500 cm, 5 % Squalan auf Chromosorb G; 30 °C), aus Frakt. 5 die Verbindungen **5** und **10** isoliert (Säule 0.8 × 500 cm, 5 % Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 2 °C/min). Verbindung **4** wurde in Frakt. 3 gaschromatographisch durch Koinjektion mit authentischer Substanz sowie aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Daten identifiziert. Verbindung **7** wurde in Frakt. 5 ebenfalls durch Koinjektion mit authentischer Substanz sowie durch GC/MS-Analyse identifiziert.

2-Chlor-3-methyl-1-buten (4)^{19a}: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.14$ (d, 7 Hz; 6H), 2.50 (m; 1H), 5.00–5.27 (m; 2H). – Ret.-Zeit 5.2 min.

2,2-Dichlor-3-methylbutan (5)^{19a}: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.18$ (d, 6.5 Hz; 6H), 2.13 (s; 3H), 2.28 (m; 1H). – Ret.-Zeit 14.1 min.

2-Chlor-3-methyl-2-buten (6)^{19a}: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.62$ (s; 3H), 1.77 (q, 1.3 Hz; 3H), 1.97 (q; 3H). – Ret.-Zeit 8.3 min.

2,3-Dichlor-2-methylbutan (7): In einer 350-ml-Glasampulle ließ man 7.2 g (196 mmol) wasserfreien Chlorwasserstoff und 0.7 g (6.7 mmol) **6** 12 d bei Raumtemp. reagieren. Nach Entfernen des überschüssigen Chlorwasserstoffs verblieben 0.85 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit, bestehend aus 40 % **6** und 60 % **7** (GC-Analyse). Mittels PGC (Säule 0.8 × 500 cm, 12 % Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 2 °C/min) wurde daraus **7** isoliert. – $^1\text{H-NMR}$

(CCl₄/C₆D₆, TMS): δ = 1.60 (d, 6.7 Hz), 1.56 (s), 1.66 (s), zusammen 9H, 4.03 (q; 1H). – MS: m/e = 129, 127, 125 (M – CH₃)⁺, 107, 105 (M – Cl)⁺, 106, 104 (M – HCl)⁺, 91, 89 (M – CH₄Cl)⁺, 69 (C₅H₉)⁺, 68 (C₅H₈)⁺, 55 (C₄H₇)⁺, 53 (C₄H₅)⁺, 41 (C₃H₅)⁺. – Ret.-Zeit 15.8 min.

3-Chlor-3-methyl-1-butin (**8**)^{19b}): ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.82 (s; 6H), 2.47 (s; 1H). – Ret.-Zeit 9.6 min.

(*Z*)- und (*E*)-1-Chlor-3-methyl-1-butin (**9**): Zu einer Lösung von 26 g (0.27 mol) Kalium-*tert*-butylat in 125 ml Dimethylsulfoxid wurden 32.3 g (0.25 mol) 1,1-Dichlor-3-methylbutan^{19c}) unter Rühren so getropft, daß die Temp. 70°C nicht überstieg. Danach wurde bei Raumtemp. noch 2 h gerührt, mit 180 ml Wasser versetzt und zweimal mit je 60 ml Pentan extrahiert. Die Pentanphasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und an einer 1-m-Drehbandkolonne destilliert. Aus der Frakt. vom Sdp. 76–86°C/760 Torr (2.3 g) wurden mittels PGC *E*- und *Z*-**9** isoliert (Säule 0.8 × 500 cm, 5% Squalan auf Chromosorb G; 30–120°C bei 2°C/min).

(*E*)-1-Chlor-3-methyl-1-butin (*E*-**9**): ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄, TMS): δ = 1.02 (d, 7 Hz; 6H), 2.36 (m, X-Teil eines ABX-Systems, J_{AX} = 0.5, J_{BX} = 6.5 Hz; 1H), 5.79 und 5.86 (AB-Teil, J_{AB} = 13.3 Hz; 2H). – IR (Film): 3100, 3080, 3020, 2980, 2950, 1635, 1470, 1230, 940, 830, 815, 800 cm⁻¹. – MS: m/e = 106, 104 (M)⁺, 91, 81 (M – CH₃)⁺, 69 (M – Cl), 53 (M – CH₄Cl)⁺, 41 (C₃H₅)⁺. – Ret.-Zeit 5.6 min.

(*Z*)-1-Chlor-3-methyl-1-butin (*Z*-**9**): ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄, TMS): δ = 0.99 (d, 6.7 Hz; 6H), 2.88 (m, J_{AX} = 0.6, J_{BX} = 8.8 Hz; 1H), 5.53 und 5.88 (J_{AB} = 7.3 Hz; 2H). Dem Isomeren mit der kleineren AB-Kopplungskonstante wurde die *Z*-Konfiguration zugeordnet. – Ret.-Zeit 7.0 min.

b) Identifizierung der Produkte **11**–**15**: Ein Gemisch aus 7.5 g (205 mmol) Chlorwasserstoff und 2.8 g (41 mmol) 3-Methyl-1-butin in einer 370-ml-Ampulle ergab in 14 d 4.9 g einer roten, leichtbeweglichen Flüssigkeit. Die vereinigten Rohprodukte aus 20 Ansätzen (96.7 g) wurden durch allmähliche Druckerniedrigung und gleichzeitige Steigerung der Badtemp. destilliert. Aus der Frakt. vom Sdp. 30–85°C/1–0.4 Torr (Badtemp. 80–160°C; 9.7 g) wurden die Komponenten **11**–**15** mittels PGC isoliert (Säule 0.8 × 500 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 30 min bei 110°C, dann 110–160°C bei 1.5°C/min).

cis-1,3-Dichlor-1,3-diisopropylcyclobutan (**11**): Halbfeste, gelbe Substanz, umkristallisiert aus *n*-Pentan. Schmp. 38–45.5°C (Zers.). – ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 0.93 (d, 6.5 Hz; 12H), 1.73 (m, 2H), 2.63 und 2.93 (AA'BB'-System, J_{AB} = $J_{A'B'}$ = 15, $J_{AA'}$ = $J_{BB'}$ = 0.5, $J_{AB'}$ = $J_{A'B}$ = 1.5 Hz; 4H). Computersimulation mit dem Programm Bruker ITRCAL V2 12/75 ergab ein übereinstimmendes Spektrum. – IR (CCl₄): 2980, 2930, 2870, 1460, 1400, 1380, 1370, 1330, 1230, 1150, 1120, 1070, 1000, 880, 860 cm⁻¹. – Ret.-Zeit 46.5 min.

C ₁₀ H ₁₈ Cl ₂ (209.2)	Ber. C 57.42 H 8.67 Cl 33.90	13 : Gef. C 57.30 H 8.53
	11 : Gef. C 57.80 H 8.66	14 : Gef. C 57.31 H 8.63 Cl 34.04
	12 : Gef. C 57.50 H 8.54 Cl 34.06	15 : Gef. C 57.46 H 8.51 Cl 33.89

trans-1,3-Dichlor-1,3-diisopropylcyclobutan (**12**): Farblose Kristalle, Schmp. 37–37.5°C (umkristallisiert aus Cyclohexan/Pentan 1:1 und sublimiert bei 60 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.00 (d, 6.5 Hz; 12H), 2.28 (m; 2H), 2.84 (s; 4H). – IR (KBr): 2970, 2940, 2880, 1465, 1440, 1390, 1370, 1330, 1265, 1205, 1155, 1055, 960, 885, 835, 720 cm⁻¹. – Ret.-Zeit 38.4 min.

1-*trans*-1-Chlor-3-(1-chlor-1-methylethyl)-1-isopropylcyclobutan (**13**): Farblose Kristalle, Schmp. 53.5–54.5°C (umkristallisiert aus Cyclohexan/Pentan 1:1, sublimiert bei 60 Torr). – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄, TMS): δ = 1.04 (d, 6.8 Hz; 6H), 1.54 (s; 6H), 2.03 (sept; 1H), 2.20–2.70 (m;

5 H). – IR (KBr): 2980, 2950, 2880, 1450, 1430, 1390, 1370, 1340, 1230, 1175, 1140, 1110, 1090, 1015, 970, 890, 840, 760, 685 cm^{-1} . – Ret.-Zeit 50.2 min.

1r-Chlor-3 t-(1-chlor-1-methylethyl)-1-isopropylcyclobutan (14): Farblose Kristalle, Schmp. 41.5 °C (umkristallisiert aus Cyclohexan/Pentan 1 : 1, sublimiert bei 60 Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4 , TMS): δ = 0.95 (d, 6.8 Hz; 6 H), 1.52 (s; 6 H), 1.95 (sept; 1 H), 2.30–2.50 (m; 4 H), 2.70–3.10 (m; 1 H). – IR (KBr): 2970, 2940, 2880, 1465, 1440, 1385, 1360, 1330, 1265, 1220, 1175, 1140, 1115, 1075, 1040, 990, 910, 750 cm^{-1} . – Ret.-Zeit 42.7 min.

2-Chlor-1-(1-chlor-1-methylethyl)-3-isopropylcyclobutan (15): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4 , TMS): δ = 0.85 (d, 6.5 Hz; 3 H), 0.97 (d, 6.5 Hz; 3 H), 1.45 (s; 3 H), 1.59 (s; 3 H), 1.70–2.52 (m; 5 H), 3.91 (t, 7.5 Hz; 1 H). – IR (CCl_4): 2960, 2950, 2900, 1470, 1390, 1370, 1300, 1270, 1260, 1230, 1210, 1190, 1170, 1140, 1100, 930, 860 cm^{-1} . – Ret.-Zeit 41.5 min.

Durch Koinjektion mit authentischer Substanz wurde mittels Kapillargaschromatographie (Glassäule 0.025 \times 5000 cm, 120 mg Carbowax 20 M; 100–160 °C bei 2 °C/min) sowie durch Feldionisations-Massenspektroskopie (m/e = 204; M^+) die Anwesenheit von ca. 1 % 1,2,4-Triisopropylbenzol in **15** nachgewiesen.

c) *Ermittlung der Produktverteilung in Abhängigkeit von Reaktionsbedingungen* (Versuche 1–9, Tab. 1): Chlorwasserstoff, 3-Methyl-1-butin und in einigen Fällen ein Lösungsmittel wurden bei Raumtemp. in Glasampullen wie voranstehend beschrieben zur Reaktion gebracht. Die erhaltenen flüssigen Rohprodukte wurden gaschromatographisch analysiert. Experimentelle Daten sowie die Analysenergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Umsetzung von 2-Chlor-3-methyl-1-buten (4) mit Chlorwasserstoff: Eine Probe von **4**^{19a}) wurde mittels PGC gereinigt (Säule 0.8 \times 500 cm, 5 % Di-n-decylphthalat auf Chromosorb G; 60 °C). In einer 13-ml-Glasampulle ergaben 0.72 g (6.9 mmol) von gereinigtem **4** und 0.25 g (6.9 mmol) Chlorwasserstoff in 10 d bei Raumtemp. völligen Umsatz von **4**. GC-Analyse der rotbraunen, leicht beweglichen Flüssigkeit zeigte die Anwesenheit von **5** (80 %), **6** (18 %) und **7** (2 %).

Umsetzung von 3-Hydroperoxy-3-methyl-1-butin (17) mit Chlorwasserstoff: Ein Gemisch von 0.74 g (7.4 mmol) **17**^{19d}) und 0.27 g (7.4 mmol) Chlorwasserstoff in einer 70-ml-Ampulle ergab in 1 d 1.08 g einer farblosen Flüssigkeit. Sie enthielt aufgrund der GC-Analyse 35 % **8**. Die Zuordnung von **8** wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (δ = 1.82, s und 2.50, s) sowie GC/MS-Analyse [m/e = 89, 87 ($\text{M} - \text{CH}_3$)⁺] des Rohproduktes bestätigt.

Vorsicht! Bei einem gleichartigen Versuch, der bei –78 °C durchgeführt wurde, trat eine heftige Explosion ein!

Gemeinsame Umsetzung von 17 und 3-Methyl-1-butin mit Chlorwasserstoff: Ein Gemisch von 0.36 g (3.6 mmol) **17**, 0.25 g (3.6 mmol) 3-Methyl-1-butin und 1.3 g (36 mmol) Chlorwasserstoff in einer 70-ml-Ampulle ließ man 21 d bei Raumtemp. reagieren. In dem erhaltenen flüssigen Reaktionsprodukt (1.14 g) wurde durch GC-Analyse die Komponente **9** nachgewiesen. Der Anteil betrug 1.5 %, bezogen auf die Produkte, welche sich von 3-Methyl-1-butin ableiten.

Umsetzung von 3-Methyl-1-butin mit Chlorwasserstoff im Beisein von Hydrochinon: In einer 30-ml-Ampulle wurden 20 mg Hydrochinon vorgelegt, das angeschlossene Vakuumssystem viermal alternierend mit Stickstoff gespült und evakuiert und danach 0.27 g (4 mmol) frisch destilliertes 3-Methyl-1-butin sowie 0.6 g (16 mmol) Chlorwasserstoff einkondensiert. (Das 3-Methyl-1-butin wurde dazu verdampft und durch ein mit Eisen(II)-chlorid beschicktes 10 cm langes Rohr geleitet.) Die Umsetzung bei Raumtemp. ergab in 12 d 0.48 g einer braunen Flüssigkeit. Mittels GC-Analyse wurden 0.8 % **9**, jedoch kein **8** nachgewiesen.

Umsetzung von 3-Methyl-1-butin mit Deuteriumchlorid: Ein Gemisch von 2.73 g (40 mmol) 3-Methyl-1-butin und 7.5 g (200 mmol) Deuteriumchlorid in einer 370-ml-Ampulle ergab in 11 d 6.7 g einer roten Flüssigkeit. Die Rohprodukte aus zwei Ansätzen (13.8 g) wurden vereinigt, in

12 ml Ether aufgenommen, die Lösung wurde mit wäßr. Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Aus der Frakt. vom Sdp. 30°C/1 Torr (0.4 g) wurde mittels PGC (Säule 0.8 × 500 cm, 12% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 15 min bei 140°C, dann 140–160°C bei 1°C/min) eine farblose, kristalline Substanz isoliert. Schmp. 36–37°C. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 0.86 (verbreitertes s; 12H), 1.25 (m; 0.44H), 2.68 (verbreitertes s; 2H). Ret.-Zeit 38.4 min., identisch mit der von **12**. – Aus den obigen Integrationswerten für die Protonensignale wurden Deuterierungsgrade von 78% für die Methinprotonen bzw. von 50% für die Methylenprotonen ermittelt.

Literatur

- 1) Vorgetragen von G. S. auf der Jahrestagung der GDCh, München, Sept. 1977.
- 2) K. Griesbaum, W. Seiter, H. Schneider, M. El Abed und Z. Rehman, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1137.
- 3) K. Griesbaum, W. Naegele und G. G. Wanless, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3151 (1965).
- 4) K. Griesbaum und M. El Abed, Chem. Ber. **106**, 2001 (1973).
- 5) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- 6) K. Griesbaum, Z. Rehman und U. I. Záhorszky, Angew. Chem. **82**, 841 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 812 (1970).
- 7) K. Griesbaum und Z. Rehman, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1416 (1970).
- 8) Über Hydridverschiebungen am Vinyl-Kation **3** wurde inzwischen berichtet: ^{8a)} K. P. Jäckel und M. Hanack, Tetrahedron Lett. **1975**, 4295. – ^{8b)} K. P. Jäckel und M. Hanack, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 2305. – ^{8c)} G. A. Olah und H. Mayr, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7333 (1976).
- 9) J. H. Beynon, Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry, S. 144–151, McGraw-Hill Book Co, New York 1962.
- 10) In chloresubstituierten Cyclohexanen mit fixierter Geometrie wurden für die Signale 3-ständiger Protonen in *cis*-Konfiguration zum Chloresubstituenten Tieffeldverschiebungen um 0.6 ppm beobachtet gegenüber denen von *trans*-ständigen Protonen: Th. Clerc und E. Pretsch, Kernresonanzspektroskopie, Teil I, S. 52, Akad. Verlagsges. Frankfurt a. M., 1973.
- 11) G. Stammann und K. Griesbaum, Tetrahedron Lett. **1979**, 1705.
- 12) A. J. Chirko, K. J. Ivanov, J. G. Tishenko und S. G. Stepin, Zh. Org. Khim. **8**, 687 (1972), und J. Org. Chem. USSR (englisch) **8**, 695 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 19112 z (1972)].
- 13) J. H. Raley, F. F. Rust und W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2767 (1948); G. G. Ecke, N. C. Cook und F. C. Whitmore, ebenda **72**, 1511 (1950); F. R. Mayo, ebenda **76**, 5392 (1954).
- 14) Zur Diskussion über die Existenz von überbrückten Vinyl-Kationen siehe: ^{14a)} A. C. Hopkinson, K. Yates und J. G. Csizmadia, J. Chem. Phys. **55**, 3835 (1971). – ^{14b)} H. Kollman und H. O. Smith, Theoret. Chim. Acta **20**, 65 (1971). – ^{14c)} R. Sustman, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3964 (1962). – ^{14d)} W. Lathan, L. A. Curtis, W. J. Hehre, J. B. Lisle und J. A. Pople, Progr. Phys. Org. Chem. **11**, 175 (1974). – ^{14e)} W. Kutzelnigg, Fortschr. Chem. Forsch. **41**, 31 (1973). – ^{14f)} J. Weber und A. D. McLean, J. Am. Chem. Soc. **98**, 875 (1976). – ^{14g)} G. A. Olah und R. J. Spear, ebenda **97**, 1845 (1975).
- 15) ^{15a)} A. J. Ultee, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **68**, 125 (1949). – ^{15b)} L. Schmerling und J. P. West, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2885 (1952).
- 16) Für die Aufnahme der 100-MHz-NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. H. Röttele vom Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe.
- 17) Für die Aufnahme der Feldionisationsmassenspektren danken wir Herrn Dr. F. Volk vom Institut für Chemie der Treib- und Explosivstoffe, Berghausen.
- 18) Eine von uns ausgearbeitete Variante zur Darstellung von 3-Methyl-1-butin wurde inzwischen veröffentlicht^{8b)}.
- 19) Hergestellt nach: ^{19a)} A. G. Giumanini, Boll. Chim. Farm. **106**, 230 (1967). – ^{19b)} J. K. Crandall, D. J. Keyton und J. Kohne, J. Org. Chem. **33**, 3655 (1968). – ^{19c)} P. Pomerantz, A. Fookson, T. W. Mears, S. Rothberg und F. L. Howard, J. Res. Nat. Bur. Stand. **52**, 51 (1954). – ^{19d)} N. A. Milas und O. L. Mageli, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1471 (1952).