

Kopf-Kopf-Cycloaddukte bei der Reaktion von Halogenwasserstoffen mit Propin bzw. mit Propadien

Karl Griesbaum*, Helmut Mach und Reinhard Hittich

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

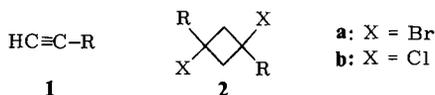
Eingegangen am 8. Oktober 1981

Umsetzungen von Propin mit überschüssigem Bromwasserstoff ergaben geringe Anteile der vier stereoisomeren 1,3-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutane (**3a**–**6a**) sowie von *trans*-1,2-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutan (**7a**) und von 3-Brom-1,2-dimethyl-1-cyclobuten (**8a**). Analoge Umsetzungen von Propadien lieferten ebenfalls zu geringen Anteilen zwei stereoisomere 1,3-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutane (**5a**, **6a**), *trans*-1,2-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutan (**7a**) und *r*-1-Brom-*t*-2-(bromomethyl)-1-methylcyclobutan (**11**). Aus Propin wurden mit Chlorwasserstoff im Überschuß geringe Anteile von zwei stereoisomeren 1,3-Dichlor-1,2-dimethylcyclobutanen (**5b**, **6b**), mit Chlorwasserstoff im Unterschuß geringe Anteile an 3-Chlor-1,2-dimethyl-1-cyclobuten (**8b**) erhalten.

Head-to-Head Cycloadducts from the Reaction of Hydrogen Halides with Propyne and with Propadiene

Reactions of propyne with excess hydrogen bromide afforded in low yields the four stereoisomeric 1,3-dibromo-1,2-dimethylcyclobutanes (**3a**–**6a**) as well as *trans*-1,2-dibromo-1,2-dimethylcyclobutane (**7a**) and 3-bromo-1,2-dimethyl-1-cyclobutene (**8a**). Similar reactions of propadiene gave also in small yields two stereoisomeric 1,3-dibromo-1,2-dimethylcyclobutanes (**5a**, **6a**), *trans*-1,2-dibromo-1,2-dimethylcyclobutane (**7a**) and *r*-1-bromo-*t*-2-(bromomethyl)-1-methylcyclobutane (**11**). From propyne and excess hydrogen chloride, small amounts of two stereoisomeric 1,3-dichloro-1,2-dimethylcyclobutanes (**5b**, **6b**) were obtained, whereas the reaction with a deficient amount of hydrogen chloride gave 3-chloro-1,2-dimethyl-1-cyclobutene (**8b**) in a low yield.

Bei der elektrophilen Cyclodimerisierung von 1-Alkinen (**1**) mit Brom- bzw. Chlorwasserstoff waren bisher nur 1,3-Dialkyl-1,3-dihalogenocyclobutane (**2a** bzw. **b**), d. h. Kopf-Schwanz-Cycloaddukte, gefunden worden^{1,2}. Ebenso wurden bei analogen Cyclodimerisierungen von Propadien die entsprechenden 1,3-Dimethyl-1,3-dihalogenocyclobutane erhalten³.

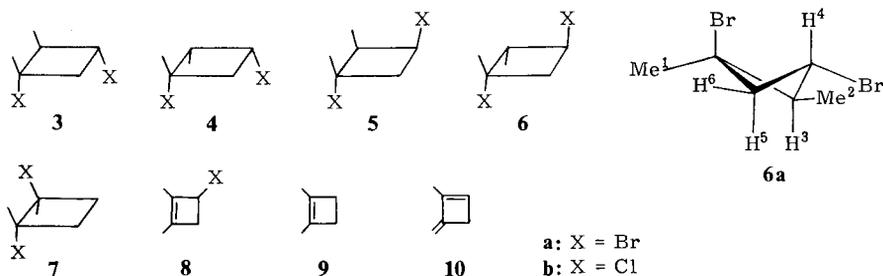


In neuerer Zeit haben wir versucht, die Cyclodimerisierungen von Propin mit Brom- bzw. Chlorwasserstoff durch Variation von Reaktionsparametern zu optimieren. Dabei wurden bei Verwendung von überschüssigem Halogenwasserstoff Rohprodukte erhal-

ten, in deren Gaschromatogrammen die Anwesenheit geringer Mengen von bisher nicht erhaltenen Komponenten beobachtet wurde. Retentionszeiten sowie GC/MS-Analysen deuteten darauf hin, daß es sich dabei z. T. um Strukturisomere der 1,3-Dimethyl-1,3-dihalogenocyclobutane **2** handeln könnte. Es wurde deshalb versucht, diese Komponenten zu identifizieren.

Propin und Bromwasserstoff

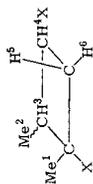
Aus einem Rohprodukt der Umsetzung von Propin mit Bromwasserstoff im Molverhältnis 1:4 wurden die Verbindungen **3a**–**7a** gaschromatographisch isoliert. Weiterhin wurde durch Koinjektion mit authentischer Substanz im Gaschromatogramm des Rohproduktes die Verbindungen **8a** nachgewiesen. Die maximalen Anteile dieser Komponenten im Rohprodukt betragen <1% für **3a**, <1% für **4a**, ca. 2.5% für **5a**, ca. 3% für **6a**, <1% für **7a** und ca. 3% für **8a**⁴⁾.



Die Vierringstrukturen von **3a**–**8a** wurden durch unabhängige Synthesen ausgehend von der authentischen Vierringverbindung **9** bewiesen: Bromierung von **9** lieferte **7a**; Dehydrobromierung von **7a** ergab **10**; Bromwasserstoffaddition an **10** lieferte **8a** und **3a**–**6a**.

Die Stereochemie von **7a** wurde zugeordnet unter der Annahme einer *trans*-Bromaddition an **9**. Diese Zuordnung wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt. Aufgrund des durch Spektrensimulation gewonnenen Parametersatzes für den Methylenprotonenteil mit AA'BB'-Kopplungsmuster müssen H_B und H_{B'} mit einer Kopplungskonstanten von $J_{BB'} = 3.1 \text{ Hz}$ *trans*-ständig sein⁵⁾, woraus zwangsläufig auch für die CH₃-Gruppen eine *trans*-Anordnung folgt.

Die Stereochemie der Isomeren **3a**–**6a** wurde ebenfalls mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ermittelt. Die gegenseitige Stellung der Methylgruppen folgte aus den ¹³C-Spektren. Vor kurzem wurde nämlich berichtet⁶⁾, daß in 1,2-Dimethylcyclobutan-Verbindungen die ¹³C-Signale der *cis*-ständigen Methylgruppen bei höherem Feld erscheinen als diejenigen der *trans*-ständigen Methylgruppen. Danach waren die Methylgruppen in den Isomeren **3a** ($\delta = 11.44$ und 26.66) und **5a** ($\delta = 13.36$ und 29.08) *cis*-ständig, in den Isomeren **4a** ($\delta = 19.60$ und 33.97) und **6a** ($\delta = 16.00$ und 33.66) dagegen *trans*-ständig angeordnet. Die gegenseitige Stellung der Bromsubstituenten in **3a**–**6a** folgte aus der Untersuchung des Anisotropieeffektes in Hexadeuteriobenzol im ¹H-NMR-Spektrum⁷⁾ (Tab.). Dabei erfuhren im Spektrum von **3a** die Signale von Me¹, Me², H⁴ und H⁵ sowie im Spektrum von **4a** die Signale von Me¹, H³, H⁴ und H⁵ eine deutlich

Tab.: ¹H-NMR-Daten der isomeren 1,3-Dihalogen-1,2-dimethylcyclobutane 3-6


		δ-Werte ^{a)} in CDCl ₃ und C ₆ D ₆ -induzierte Verschiebungen ^{b)} (Klammerwerte)									
Me ¹	Me ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶						
3a	1.716 d ^{e)} (-0.55)	1.104 d (-0.46)	3.328 dd ^{o)} q	(-0.25)	3.780 dt ^{d)}	(-0.67)	2.943 ^{d)}	(-0.62)	3.049 ^{d)}	(-0.21)	
4a	1.941 d ^{e)} (-0.51)	1.362 d (-0.14)	2.625 dd ^{o)} q	(-0.47)	4.536 ddd ^{e)}	(-0.72)	2.994 ^{e)}	(-0.56)	3.004 ^{e)}	(-0.24)	
5a	1.923 s (-0.31)	1.144 d (-0.33)	3.306 dd ^{o)} q	(-0.37)	4.846 dt	(-0.41)	2.704 ddd ^{e)}	(-0.42)	3.347 ddd ^{e)}	(-0.40)	
6a	1.892 s (-0.49)	1.190 d (-0.22)	2.385 dd ^{o)} q	(-0.50)	4.173 dt	(-0.26)	2.583 dd	(-0.41)	3.082 ddd ^{e)}	(-0.48)	
3b	1.521 d ^{e)} (-0.50)	1.124 d (-0.43)	3.004 dd ^{o)} q	(-0.21)	3.634 ddd ^{f)}	(-0.52)	2.813 ^{f)}	(-0.22)	2.719 ^{f)}	(-0.54)	
4b	1.720 d ^{e)} (-0.54)	1.295 d (-0.06)	2.76 ^{g)}	(-0.67)	4.389 dt ^{h)}	(-0.61)	2.879 ^{h)}	(-0.19)	2.76 ^{h)}	(-0.59)	
5b	1.706 d ^{e)} (-0.28)	1.137 d (-0.30)	3.179 dd ^{o)} q	(-0.41)	4.715 dt	(-0.50)	2.493 ddd ^{e)}	(-0.40)	3.073 ddd ^{e)} q ^{e)}	(-0.38)	
6b	1.687 s (-0.48)	1.190 d (-0.23)	2.505 dd ^{o)} q	(-0.44)	4.093 ddd	(-0.22)	2.379 ddd ^{e)}	(-0.40)	2.887 ddd ^{e)}	(-0.33)	

		Kopplungskonstanten in CDCl ₃ ^{a)}							
J ₁₆	J ₂₃	J ₃₄	J ₃₅	J ₃₆	J ₄₅	J ₄₆	J ₅₆		
3a	0.8	6.9	8.7	0.9	0.0	7.4	8.7	12.3	
4a	0.5	7.3	7.4	3.2	0.7	7.5	8.1	13.0	
5a	0.0	7.4	8.1	1.5	2.3	5.2	8.1	14.0	
6a	0.0	6.7	8.8	0.0	0.9	8.8	7.4	13.1	
3b	0.8	7.0	8.2	0.8	0.0	7.4	8.7	12.2	
4b	0.6	7.3	7.5	3.7	1.0	7.5	7.8	12.9	
5b	0.3	7.4	8.1	1.1	2.3	4.5	7.8	13.7	
6b	0.0	6.7	8.6	0.7	0.8	8.5	7.5	12.7	

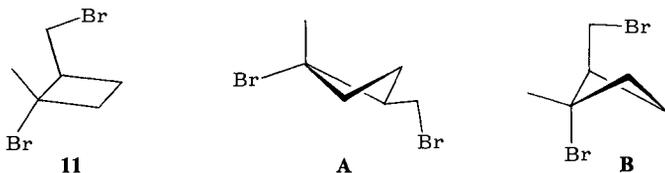
a) Ermittelt aus 300-MHz-Spektren; TMS als interner Standard. - b) Ermittelt aus 60-MHz-Spektren; TMS als interner Standard. - c) Long-Range-Kopplung. - d) ABX-System mit A = H⁵, B = H⁶, X = H⁴; A-Teil mit Feinaufspaltung zum Dublett; B-Teil mit Feinaufspaltung zum Quartett. - e) Wie d), jedoch B-Teil mit Feinaufspaltung zum Doppelquartett. - f) ABX-System mit A = H⁶, B = H⁵, X = H⁴; A-Teil mit Feinaufspaltung zum Quartett; B-Teil mit Feinaufspaltung zum Dublett. - g) H³ durch H⁶ maskiert; Lokalisierung durch Entkopplung an Me². - h) Wie f), jedoch A-Teil mit Feinaufspaltung zum Doppelquartett.

stärkere Hochfeldverschiebung (0.46–0.72 ppm) als die Signale der jeweils restlichen Protonen (0.14–0.25 ppm). Dies zeigte, daß in beiden Molekülen ausgeprägte Dipolmomente, d. h. *cis*-Konfiguration der Bromsubstituenten, vorhanden sind. In den beiden restlichen Isomeren mußte deshalb eine *trans*-Anordnung der Bromsubstituenten vorliegen. Da für sie die Konfiguration der Methylgruppen schon aus dem ^{13}C -Spektrum ermittelt war, kamen diesen Isomeren somit zwangsläufig die Strukturen **5a** bzw. **6a** zu. Während der Anisotropieeffekt von **5a** diese Struktur bestätigte (etwa gleichartige Hochfeldverschiebung aller Signale um 0.31 bis 0.42 ppm; vgl. Tab.), trat im Spektrum von **6a** entgegen der Erwartung für ein *trans*-Dibromid ein spezifischer Anisotropieeffekt auf, wobei die Signale für Me^1 , H^3 , H^5 und H^6 eine stärkere Hochfeldverschiebung (0.41–0.50 ppm) erfuhren als diejenigen von Me^2 und H^4 (0.22 bzw. 0.26 ppm). Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß **6a** bevorzugt in der angegebenen gefalteten Konformation mit pseudo-äquatorialen Methylgruppen vorliegt; zudem hat **6a** ein permanentes Dipolmoment.

Für diese Annahme spricht der Befund, daß im gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von **6a** das Signal von Me^1 vicinale C-H-Kopplungen mit nur zwei Protonen (H^3 und H^5) aufweist, während die entsprechenden Spektren von **3a**–**5a** C-H-Kopplungen von Me^1 mit allen drei vicinalen Protonen H^3 , H^5 und H^6 zeigen. Da vicinale C-H-Kopplungskonstanten offenbar eine ähnliche Winkelabhängigkeit aufweisen wie vicinale H-H-Kopplungskonstanten⁸⁾, würde sich das Fehlen der Kopplung zwischen Me^1 und H^6 in **6a** zwanglos durch den Interplanarwinkel von ca. 90° in der angegebenen gefalteten Konformation erklären lassen.

Propadien und Bromwasserstoff

Reaktionen von Propadien mit überschüssigem Bromwasserstoff lieferten ebenfalls in geringen Mengen Kopf-Kopf-Cycloaddukte. Im Rohprodukt aus der Umsetzung im Molverhältnis 1:4 wurden durch GC-Koinjektion sowie durch GC/MS-Analyse **5a** (0.8%), **6a** (0.2%) und **7a** (3.7%) nachgewiesen. Weiterhin wurde mittels PGC die Verbindung **11** (ca. 1%) isoliert. Diese Struktur wurde aufgrund von Massen- und ^1H -NMR-Spektrum zugeordnet. Im ^1H -NMR-Spektrum von **11** zeigte die CH_3 -Gruppe eine Fernkopplung. Dies könnte auf eine Bevorzugung der Konformation **A** gegenüber **B** hinweisen, da axiale Methylgruppen in ähnlichen Systemen⁹⁾ ebenfalls Fernkopplungen aufweisen.



Propin und Chlorwasserstoff

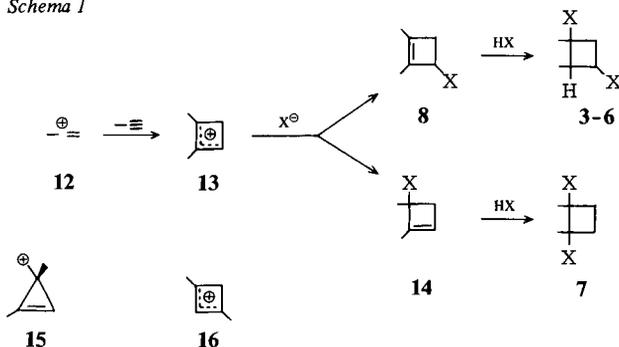
Die Reaktion von Propin mit Chlorwasserstoff im Molverhältnis von 2:1 gab ca. 5% **8b**; bei einem Molverhältnis von 1:5 dagegen wurden die gesättigten Cycloaddukte **5b** (0.1%) und **6b** (0.5%) erhalten. Da die Reaktionsgemische wegen des Auftretens von

bereits früher identifizierten cyclischen und von acyclischen Trimeren¹⁰ sehr komplex waren, konnte a priori nicht ausgeschlossen werden, daß auch die Isomeren **3b**, **4b** und **7b** gebildet, jedoch im Gaschromatogramm von anderen Komponenten maskiert wurden. Deshalb wurden die Verbindungen **3b** – **8b** unabhängig aus **9** bzw. **10** synthetisiert. GC-Koinjektion der so verfügbaren authentischen Verbindungen **3b**, **4b** und **7b** mit Rohgemischen aus der Umsetzung von Propin mit Chlorwasserstoff zeigten, daß sich ihre Retentionszeiten von denen anderer Komponenten unterschieden. Daraus ergab sich, daß sie bei den Umsetzungen von Propin mit Chlorwasserstoff nicht in erfaßbaren Mengen gebildet worden waren. Die Zuordnung der Stereochemie der Verbindungen **3b** – **7b** erfolgte in ganz analoger Weise wie bei den entsprechenden Bromverbindungen mit Hilfe der ¹³C- und der ¹H-NMR-Spektren (Tab.).

Vorstellungen zum Reaktionsablauf

Für die Bildungsweise der Cycloaddukte **3** – **8** aus Propin und Halogenwasserstoff erscheint uns die Reaktionsfolge in Schema 1 am plausibelsten: Das durch Protonierung von Propin entstandene Vinyl-Kation **12** geht mit Propin eine Cycloaddition ein unter Bildung des Dimethylcyclobutenyl-Kations **13**. Halogenidaddition an **13** liefert die isomeren Dimethylcyclobutenylhalogenide **8** und **14**, von denen allerdings nur **8** nachgewiesen werden konnte¹¹. Halogenwasserstoffaddition an **8** bzw. an **14** ergibt die 1,3-Dihalogen-1,2-dimethylcyclobutane **3** – **6** bzw. das 1,2-Dihalogen-1,2-dimethylcyclobutan **7**.

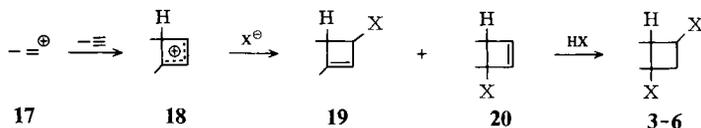
Schema 1



Der Primärschritt **12** → **13** dieser Cycloaddition konnte nicht experimentell geklärt werden. Möglich wäre die primäre Bildung des Cyclopropenylcarbinyl-Kations **15**¹², welches sich spontan in die isomeren Cyclobutenyl-Kationen **13** und **16** umlagern kann. Letzteres würde dabei bevorzugt entstehen, da die stereoisomeren 1,3-Dimethylcyclobutanhalogenide **2** zu größeren Anteilen entstehen³) als die in den vorliegenden Untersuchungen erhaltenen 1,2-Dimethylcyclobutanhalogenide **3** – **7**. Das zwischenzeitliche Auftreten von Cyclopropenylcarbinyl-Kationen wurde auch bei der Solvolyse von Cyclopropenylcarbinyltosylaten zu Cyclobutenylprodukten¹³) sowie für das Scrambling der CD₃- und CH₃-Gruppen in 1-, 2- und 3-Stellung des 1,3-Bis(trisdeuteriomethyl)-2,2,4,4-trimethylcyclobutenyl-Kations^{14–16}) postuliert.

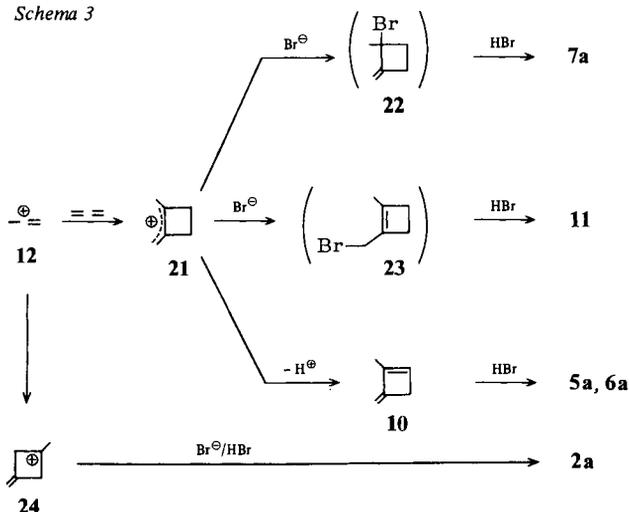
Bei der Reaktion von Chlorwasserstoff mit 3-Methyl-1-buten wurden geringe Mengen des Anti-Markownikoff-Monoadduktes 1-Chlor-3-methyl-1-buten gefunden¹⁾. Wir haben deshalb auch eine Kopf-Kopf-Cycloaddition des Vinyl-Kations **17** an Propin in Betracht gezogen. Sie könnte nach Schema 2 ebenfalls zu den Cyclodimeren **3–6** führen. Gegen diesen Reaktionsablauf spricht jedoch, a) daß die Monoaddukte **19** und **20** nicht gefunden wurden, b) daß kein 1-Chlor-1-propen gefunden wurde, welches sich von **17** ableiten würde, und c) daß die Bildung von **7** und von **8** auf diese Weise nicht erklärbar ist.

Schema 2



Die Bildung der Cycloaddukte **5a–7a** und **11** aus Propadien und Bromwasserstoff kann nach Schema 3 erklärt werden: Protonierung von Propadien liefert das Vinyl-Kation **12**, welches mit Propadien zu **21** cycloaddiert. Schrittweise Addition von Bromid-Ionen und von Bromwasserstoff an **21** ergibt über die in dieser Arbeit nicht gefundenen Zwischenprodukte **22** bzw. **23** die Dibromide **7a** bzw. **11**. Deprotonierung von **21** ergibt **10**, aus welchem durch HBr -Addition **5a** und **6a** entstehen können. Es ist bemerkenswert, daß bei diesen Umsetzungen die 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutane (**2a**) in beträchtlich höheren Anteilen gebildet wurden³⁾ als die Dibrom-1,2-dimethylcyclobutane **5a–7a**, obwohl die erstere Reaktion über ein Homoallyl-Kation (**24**), die letztere dagegen über ein Allyl-Kation (**21**) verläuft.

Schema 3



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Für die Aufnahme der 300-MHz- 1H -NMR-Spektren danken wir den Herren H. Domnick und F. Dahlinger, Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe.

Experimenteller Teil

^{13}C -NMR-Spektren: Gerät Bruker WP 60. – ^1H -NMR-Spektren: Gerät Bruker WH 300 und WP 60. – GC-Analysen: Gerät Varian Aerograph 1440-1, Glassäule 0.3×350 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; $60\text{--}160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$. – Präparative Gaschromatographie: Gerät Perkin-Elmer F-21. – Die Umsetzungen der Halogenwasserstoffe mit Propin bzw. mit Propadien wurden z. T. in dickwandigen Glasampullen nach bereits beschriebenen Vorschriften²⁾, z. T. in einem Blasensäulenreaktor durchgeführt. Dieser bestand aus einem 50-ml-Glaszylinder mit einem Innendurchmesser von 2 cm. Er war ausgerüstet mit Innenthermometer, KPG-Rührer, einem unten eintretenden Gaseinleitungsrohr, einer Glasfritte sowie mit einem oben austretenden Gasableitungsstutzen, welcher mit einem Quecksilberüberdruckmanometer (50 Torr Überdruck) verbunden war. Vor Beginn einer Reaktion wurde der Reaktor evakuiert und auf -78°C gekühlt. Dann wurde zuerst das Kohlenwasserstoffsubstrat und anschließend der wasserfreie Halogenwasserstoff über das Einleitungsrohr gasförmig eingeführt und im Reaktor kondensiert. Dabei wurde die Zufuhr der Gase so geregelt, daß über die Quecksilberabsperrung kein Gas entwich. Während der Reaktion wurde das Zurücksteigen des Gemisches in das Einleitungsrohr durch Zugabe von Stickstoff verhindert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe größtenteils entwichen.

Umsetzung von Propin mit Bromwasserstoff: Ein Gemisch von 6.1 g (0.15 mol) Propin und 48.6 g (0.60 mol) Bromwasserstoff wurde im Blasensäulenreaktor bei -78°C 40 h gerührt. Der nach Erwärmen auf Raumtemp. verbliebene Rückstand (29.5 g) wurde zum Lösen von ausgefallenen Feststoffanteilen mit 10 g Tetrachlormethan versetzt und anschließend durch allmähliche Druckerniedrigung auf 2 Torr bei Raumtemp. destilliert. Der verbliebene Rückstand (15.7 g) wurde in 20 ml *n*-Pentan gelöst, auf -30°C abgekühlt, und die ausgefallenen Kristalle von *cis*- und *trans*-1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan (10.1 g) wurden abfiltriert. Die Mutterlauge wurde von Pentan befreit, der halb feste Rückstand (3.5 g) mit 5 ml Pentan versetzt und daraus gaschromatographisch die Verbindungen **3a**–**7a** isoliert (Glassäule 0.7×350 cm, 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; $90\text{--}160^\circ\text{C}$ bei $3^\circ\text{C}/\text{min}$).

r-1,c-3-Dibrom-1,t-2-dimethylcyclobutan (3a): Farblose Flüssigkeit. – ^1H -NMR vgl. Tab. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 11.44$ (q, $J = 124$ Hz), 26.66 (q, 129 Hz), 41.02 (d, 160 Hz), 51.13 (t, 141 Hz), 54.78 (s), 58.73 (d, 130 Hz). – MS (rel. Int. %): $m/e = 163, 161$ (67, 65) ($\text{M} - \text{Br}$)⁺, 136, 134 (35, 37) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$)⁺, 135, 133 (31, 30) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$)⁺, 122, 120 (45, 46) ($\text{M}/2$)⁺, 67 (35) ($\text{M} - \text{CH}_3\text{Br}_2$)⁺, 55 (60) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2$)⁺, 41 (100) ($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$)⁺. – IR (CDCl_3): 2990, 2940, 2870, 1455, 1445, 1380, 1255, 1210, 1155, 1130, 1020, 855, 805 cm^{-1} . – Ret.-Zeit 22.9 min.

r-1,c-3-Dibrom-1,c-2-dimethylcyclobutan (4a): Farblose Flüssigkeit. – ^1H -NMR vgl. Tab. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 19.60$ (q, $J = 124$ Hz), 33.97 (q, 129 Hz), 43.03 (d, 157 Hz), 49.54 (d, 137 Hz), 50.82 (t, 140 Hz), 60.92 (s). – MS (rel. Int. %): $m/e = 163, 161$ (42, 43) ($\text{M} - \text{Br}$)⁺, 136, 134 (18, 19) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$)⁺, 135, 133 (23, 24) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$)⁺, 122, 120 (37, 38) ($\text{M}/2$)⁺, 67 (33) ($\text{M} - \text{CH}_3\text{Br}_2$)⁺, 55 (44) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2$)⁺, 41 (100) ($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$)⁺. – IR (CDCl_3): 2970, 2930, 2870, 1455, 1440, 1380, 1265, 1235, 1200, 1145, 1065, 790 cm^{-1} . – Ret.-Zeit 22.7 min.

r-1,t-3-Dibrom-1,t-2-dimethylcyclobutan (5a): Farblose Flüssigkeit. – ^1H -NMR vgl. Tab. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 13.36$ (q, $J = 129$ Hz), 29.08 (q, 127 Hz), 45.96 (d, 153 Hz), 50.88 (t, 142 Hz), 51.42 (d, 124 Hz), 61.44 (s). – MS (rel. Int. %): $m/e = 244, 242, 240$ (1, 2, 1) M^+ , 163, 161 (56, 60) ($\text{M} - \text{Br}$)⁺, 136, 134 (39, 38) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$)⁺, 135, 133 (25, 23) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$)⁺, 122, 120 (39, 41) ($\text{M}/2$)⁺, 67 (39) ($\text{M} - \text{CH}_3\text{Br}_2$)⁺, 53 (72) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2$)⁺, 41 (100) ($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$)⁺. – IR (CDCl_3): 2990, 2940, 2870, 1460, 1440, 1430, 1385, 1245, 1210, 1140, 1130, 1065, 860 cm^{-1} . – Ret.-Zeit. 24.1 min.

r-1,t-3-Dibrom-1,c-2-dimethylcyclobutan (6a): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ vgl. Tab. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 16.00$ (q, $J = 125$ Hz), 33.66 (q, 130 Hz), 43.09 (d, 165 Hz), 50.94 (t, 145 Hz), 56.48 (d, 130 Hz), 67.19 (s). – MS (rel. Int. %): $m/e = 163, 161$ (57, 53) ($\text{M} - \text{Br}$) $^+$, 136, 134 (22, 23) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$) $^+$, 135, 133 (31, 29) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$) $^+$, 122, 120 (44, 42) ($\text{M}/2$) $^+$, 67 (49) ($\text{M} - \text{CH}_3\text{Br}_2$) $^+$, 55 (60) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2$) $^+$, 41 (100) ($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$) $^+$. – IR (CDCl_3): 2960, 2910, 2855, 1445, 1430, 1370, 1195, 1145, 1135, 850 cm^{-1} . – Ret.-Zeit 19.9 min.

trans-1,2-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutan (7a): Farblose Kristalle (*n*-Pentan), Schmp. 65–66 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.09$ (d, $J = 0.7$ Hz; 6H), AA'BB'-System zentriert um $\delta = 2.48$ mit $\delta_A = \delta_{A'} = 2.40$, $\delta_B = \delta_{B'} = 2.56$, $J_{AA'} = 9.8$, $J_{BB'} = 3.1$, $J_{AB} = J_{A'B'} = 11.6$, $J_{AB'} = J_{A'B} = 9.5$ Hz; 4H. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 33.88$ (q, $J = 130$ Hz), 37.28 (t, 143 Hz), 67.15 (s). – MS (rel. Int. %): $m/e = 244, 242, 240$ (2, 4, 2) M^+ , 216, 214, 212 (1, 3, 1) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$) $^+$, 163, 161 (24, 25) ($\text{M} - \text{Br}$) $^+$, 135, 133 (1, 1) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$) $^+$, 122, 120 (44, 42) ($\text{M}/2$) $^+$, 67 (24) ($\text{M} - \text{CH}_3\text{Br}_2$) $^+$, 53 (26) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$) $^+$, 41 (100) ($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$) $^+$. – IR (CDCl_3): 2980, 2940, 1445, 1370, 1235, 1220, 1145, 1065, 825, 790, 730 cm^{-1} . – Ret.-Zeit 22.2 min.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (241.0)	Ber.	C 29.78	H 4.17	Br 66.05
	Gef. für 3a	C 29.72	H 4.13	Br 65.94
	Gef. für 4a	C 29.79	H 4.12	Br 66.09
	Gef. für 5a	C 29.73	H 4.11	Br 66.23
	Gef. für 6a	C 29.75	H 4.09	Br 66.25
	Gef. für 7a	C 29.63	H 4.08	Br 66.00

Unabhängige Synthese der Verbindungen **3a**–**8a** und **10**

a) *trans-1,2-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutan (7a)*: Zu 20.0 g (0.24 mol) 1,2-Dimethyl-1-cyclobuten (**9**)¹⁷ in 600 ml Ether wurden unter Rühren bei –10 °C 40.0 g (0.25 mol) Brom getropft. Das Gemisch wurde anschließend noch 10 h gerührt. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. verblieben 58.5 g des rohen **7a** als zähflüssiger brauner Rückstand. Zur Reinigung wurde 1.0 g chromatographiert (wassergekühlte Säule 1.5 × 70 cm, 60 g Kieselgel, *n*-Pentan) und der isolierte Feststoff (0.70 g) aus *n*-Pentan umkristallisiert. Schmp. (65–66 °C) und spektroskopische Daten stimmten mit denen von **7a** aus der Reaktion von Propin mit HBr überein.

b) *1-Methyl-4-methylen-1-cyclobuten (10)*: Zu 22.0 g (90 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 50 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) wurde unter Rühren bei 85 °C und 80 Torr eine Lösung von 20.3 g (90 mmol) des rohen **7a** in 10 ml HMPA getropft. Die entstehenden flüchtigen Produkte wurden in einer Kühlfalle bei –78 °C als farblose Flüssigkeit (13.7 g) aufgefangen. Aus 1.5 g dieses Rohproduktes¹⁸ wurden gaschromatographisch 0.40 g **10** isoliert (Glassäule 0.7 × 350 cm, 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60 °C), farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.71$ (m, 3H), 2.81 (m, 2H), 4.44 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H), 4.62 (d, 0.7 Hz, 1H), 6.31 (m, 1H). – MS (rel. Int. %): $m/e = 80$ (79) M^+ , 79 (100) ($\text{M} - \text{H}$) $^+$, 65 (15) ($\text{M} - \text{CH}_3$) $^+$, 53 (41) ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3$) $^+$, 41 (53) ($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_3$) $^+$, 39 (61) ($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5$) $^+$. – IR (Film): 3080, 2940, 2920, 2840, 1665, 1595, 1430, 855, 780 cm^{-1} . – Ret.-Zeit 3.1 min.

C_6H_8 (80.1)	Ber.	C 89.94	H 10.06
	Gef.	C 90.03	H 10.07

c) *3-Brom-1,2-dimethyl-1-cyclobuten (8a)*: In 12.2 g rohes **10** wurde unter Rühren bei –78 °C so lange Bromwasserstoff eingeleitet, bis **10** ganz verbraucht war. Aus 6.2 g des erhaltenen Rohproduktes wurden gaschromatographisch 1.8 g **8a** isoliert (Glassäule 0.7 × 200 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–120 °C bei 3 °C/min). Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.65$ (m, 6H), 2.85 (m, 2H), 4.83 (m, 1H). Entkopplung bei $\delta = 1.65$ ergab eine Auflösung der Multipletts in ein ABX-System mit $\delta_A = 2.65$, $\delta_B = 3.05$, $\delta_X = 4.83$ ($^2J_{AB} = 14.1$, $^3J_{AX} = 1.5$, $^3J_{BX} = 3.5$ Hz, 3H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 11.08$ (q, $J = 127$ Hz), 13.94

(q, 127 Hz), 43.76 (t, 142 Hz), 47.96 (d, 162 Hz), 139.13 (s), 139.99 (s). – MS (rel. Int. %): $m/e = 162, 160 (6, 7) M^+, 81 (83) (M - Br)^+, 79 (100) (M - H_2Br)^+, 77 (42) (M - H_4Br)^+, 65 (21) (M - CH_4Br)^+, 53 (33) (M - C_2H_4Br)^+, 41 (39) (M - C_3H_4Br)^+, 39 (46) (M - C_3H_6Br)^+$. – IR (Film): 2960, 2910, 2840, 1680, 1440, 1430, 1300, 1210, 1180, 1175, 1155 cm^{-1} . – Ret.-Zeit 13.2 min.

Die Reinheit der Substanz war nicht ausreichend für eine Elementaranalyse, da im PGC geringe thermische Zersetzung eintrat. GC-Analyse des Rohgemisches aus der Umsetzung von Propin mit HBr zeigte ebenfalls einen Peak bei 13.2 min, der bei Koinjektion mit authentischem **8a** verstärkt wurde und dessen GC/MS-Analyse die gleichen Fragmente ergab wie das authentische **8a**.

d) *Stereoisomere 1,3-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutane 3a–6a*: 0.80 g (5.0 mmol) des isolierten **8a** und 2.0 g (25 mmol) Bromwasserstoff ließ man unter Rühren bei $-78^\circ C$ 20 h reagieren. Nach dem Erwärmen verblieben 1.5 g eines flüssigen Rohproduktes, welches aufgrund der GC-Analyse 29% **3a**, 10% **4a**, 38% **5a** und 18% **6a** enthielt. Diese Verbindungen wurden gaschromatographisch isoliert (Glassäule 0.7×350 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G, $130-160^\circ C$ bei $1^\circ C/min$). Die GC-Retentionszeiten sowie MS- und 1H -NMR-Daten stimmten mit denen der Verbindungen **3a–6a** aus der Reaktion von Propin mit HBr überein.

Umsetzung von Propadien mit Bromwasserstoff: Ein Gemisch von 3.0 g (75 mmol) Propadien und 24.0 g (300 mmol) Bromwasserstoff wurde im Blasensäulenreaktor bei $-78^\circ C$ 22 h gerührt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. verblieben 11.1 g Rohgemisch, in welchem gaschromatographisch aufgrund der Retentionszeiten und durch Koinjektion mit authentischen Substanzen die Verbindungen **5a**, **6a** und **7a** nachgewiesen wurden. GC/MS-Analyse ergab die gleichen Fragmente wie die Massenspektren der authentischen Substanzen. Das Rohgemisch wurde durch allmähliche Druckerniedrigung auf 1 Torr bei Raumtemp. destilliert, der Rückstand (4.0 g) in 10 ml *n*-Pentan gelöst, die Lösung auf $-30^\circ C$ abgekühlt, und die ausgefallenen Kristalle von *cis*- und *trans*-1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan (1.9 g) wurden abfiltriert. Die Mutterlauge wurde von Pentan befreit, der Rückstand (1.9 g) mit 3 ml Pentan versetzt und daraus gaschromatographisch **11** isoliert (Glassäule 0.7×200 cm, 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; $120-160^\circ C$ bei $2^\circ C/min$).

r-1-Brom-t-2-(brommethyl)-1-methylcyclobutan (11): Farblose Flüssigkeit. – 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 1.84$ (d, $J = 0.6$ Hz, 3H), 1.77–2.81 (m, 4H), 3.30–3.57 (m, 3H). – MS (rel. Int. %): $m/e = 244, 242, 240 (1, 2, 1) M^+, 216, 214, 212 (1, 2, 1) (M - C_2H_4)^+, 163, 161 (16, 17) (M - Br)^+, 135, 133 (14, 15) (M - C_2H_4Br)^+, 122, 120 (36, 39) (M/2)^+, 81 (100) (M - HBr_2)^+, 67 (27) (M - CH_3Br_2)^+, 53 (29) (M - C_2H_5Br_2)^+, 41 (80) (M - C_3H_5Br_2)^+$. – IR ($CDCl_3$): 2980, 2945, 2920, 1435, 1375, 1245, 1225, 1155, 1135, 1070 cm^{-1} . – Ret.-Zeit 29.1 min.

$C_6H_{10}Br_2$ (241.0) Ber. C 29.78 H 4.17 Br 66.05 Gef. C 29.78 H 4.12 Br 66.00

Umsetzungen von Propin mit Chlorwasserstoff

a) *Isolierung der Verbindungen 5b, 6b und 8b*: Ein Gemisch von 15.0 g (0.38 mol) Propin und 14.5 g (0.40 mol) Chlorwasserstoff ließ man in einer 360-ml-Glasampulle 30 d bei Raumtemp. reagieren. Nach Entfernen von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial verblieben 18.5 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Davon wurden 11.6 g bei Raumtemp. durch allmähliche Druckerniedrigung destilliert und die Destillate bei $-190^\circ C$ aufgefangen. Aus der Fraktion vom Sdp. $23^\circ C/25-4$ Torr (2.1 g) wurden gaschromatographisch die Verbindungen **5b**, **6b** und **8b** isoliert (Glassäule 0.7×350 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; $90-160^\circ C$ bei $2^\circ C/min$). GC-Retentionszeiten sowie MS- und 1H -NMR-Daten stimmten überein mit denen der nachstehend beschriebenen authentischen Substanzen.

b) *Umsetzung von Propin mit HCl im Molverhältnis 2:1*: Ein Gemisch von 2.6 g (65 mmol) Propin und 1.2 g (33 mmol) Chlorwasserstoff ließ man in einer 60-ml-Glasampulle 19 d bei

Raumtemp. reagieren. Es verblieben 0.50 g eines flüssigen Rohproduktes, in welchem durch GC-Retentionszeit (8.1 min) und Koinjektion mit authentischer Substanz ca. 5% **8b** nachgewiesen wurden.

c) *Umsetzung von Propin mit HCl im Molverhältnis 1:5*: Ein Gemisch von 0.25 g (6.3 mmol) Propin und 1.2 g (33 mmol) Chlorwasserstoff wurde 19 d bei Raumtemp. gehalten. In dem flüssigen Rohprodukt (0.60 g) wurden 0.1 % **5b** und 0.5% **6b** durch GC-Retentionszeiten (14.3 bzw. 11.1 min) sowie durch Koinjektion mit authentischen Substanzen nachgewiesen.

Unabhängige Synthese der Verbindungen 3b–8b

a) *trans-1,2-Dichlor-1,2-dimethylcyclobutan (7b)*: Zu einer Aufschlammung von 10.8 g (40 mmol) Iodbenzoldichlorid in 100 ml siedendem Ether wurden unter Rühren 3.0 g (37 mmol) 1,2-Dimethyl-1-cyclobuten (**9**)¹⁷ in 100 ml Ether getropft. Nachdem der Feststoff verschwunden war (ca. 30 min), wurde der Ether i. Vak. entfernt und aus dem Rückstand (13.5 g) gaschromatographisch **7b** abgetrennt (Glassäule 0.7 × 350 cm, 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 130–160°C bei 2°C/min). Farblose Kristalle, Schmp. 56°C (Pentan). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1.80 (s, 6H), 2.28 (s, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 29.09 (q, J = 130 Hz), 35.48 (t, 143 Hz), 72.24 (s). – MS (rel. Int. %): m/e = 156, 154, 152 (1, 4, 6) M⁺, 128, 126, 124 (1, 6, 8) (M – C₂H₄)⁺, 119, 117 (1, 3) (M – Cl)⁺, 118, 116 (0.6, 2) (M – HCl)⁺, 105, 103 (1, 3) (M – CH₂Cl)⁺, 91, 89 (8, 23) (M – C₂H₄Cl)⁺, 78, 76 (35, 100) (M/2)⁺, 67 (11) (M – CH₃Cl)⁺, 55 (31) (M – C₂H₃Cl)⁺, 41 (47) (M – C₃H₅Cl)⁺. – IR (CDCl₃): 2975, 2950, 2920, 1455, 1445, 1380, 1240, 1225, 1150, 1075, 840, 805 cm⁻¹. – Ret.-Zeit 12.7 min.

C₆H₁₀Cl₂ (153.0) Ber. C 47.09 H 6.58 Cl 46.33 Gef. C 46.87 H 6.69 Cl 46.55

b) *3-Chlor-1,2-dimethyl-1-cyclobuten (8b)*: In 4.7 g rohes 1-Methyl-4-methylen-1-cyclobuten (**10**)¹⁸ wurde bei –78°C unter Rühren Chlorwasserstoff eingeleitet, bis **10** verschwunden war. Aus dem flüssigen Rohprodukt wurde **8b** gaschromatographisch abgetrennt (Glassäule 0.7 × 200 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–100°C bei 4°C/min), farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.66 (m, 6H), 2.71 (m, 2H), 4.65 (m, 1H). Entkopplung bei δ = 1.66 ergab eine Auflösung der Multipletts in ein ABX-System mit δ_A = 2.51, δ_B = 2.91 und δ_X = 4.65 (²J_{AB} = 14.0, ³J_{AX} = 1.2, ³J_{BX} = 3.0 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 10.59 (q, J = 127 Hz), 13.63 (q, 127 Hz), 43.21 (t, 140 Hz), 56.20 (d, 168 Hz), 139.19 (s). – MS (rel. Int. %): m/e = 118, 116 (11, 34) M⁺, 103, 101 (1, 3) (M – CH₃)⁺, 81 (91) (M – Cl)⁺, 79 (100) (M – H₂Cl)⁺, 77 (33) (M – H₄Cl)⁺, 65 (18) (M – CH₄Cl)⁺, 53 (40) (M – C₂H₄Cl)⁺, 41 (49) (M – C₃H₄Cl)⁺, 39 (77) (M – C₃H₆Cl)⁺. – IR (CDCl₃): 2975, 2920, 2855, 1690, 1445, 1435, 1305, 1230, 1210, 620 cm⁻¹. – Ret.-Zeit 8.1 min.

Die Reinheit der Substanz war nicht ausreichend für eine Elementaranalyse, da im PGC geringe thermische Zersetzung eintrat.

c) *Stereoisomere 1,3-Dichlor-1,2-dimethylcyclobutane 3b–6b*: In einer 120-ml-Glasampulle wurde bei Raumtemp. ein Gemisch von 1.5 g (13 mmol) **8b** und 2.2 g (61 mmol) Chlorwasserstoff in 8.5 g Tetrachlormethan 7 d umgesetzt. Das dunkle Produktgemisch enthielt aufgrund der GC-Analyse 21% **3b**, 4% **4b**, 19% **5b** und 48% **6b**, die gaschromatographisch isoliert wurden (Glassäule 0.7 × 350 cm, 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 100–160°C bei 3°C/min).

r-1,c-3-Dichlor-1,t-2-dimethylcyclobutan (3b): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR vgl. Tab. – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 11.46 (q, J = 127 Hz), 25.21 (q, 128 Hz), 49.80 (t, 143 Hz), 52.05 (d, 163 Hz), 57.05 (d, 140 Hz), 61.69 (s). – MS (rel. Int. %): m/e = 156, 154, 152 (0.5, 1.5, 2) M⁺, 119, 117 (1, 3) (M – Cl)⁺, 118, 116 (0.5, 2) (M – HCl)⁺, 105, 103 (0.5, 1.5) (M – CH₂Cl)⁺, 92, 90 (7, 21) (M – C₂H₃Cl)⁺, 91, 89 (5, 13) (M – C₂H₄Cl)⁺, 81 (8) (M – HCl)⁺, 78, 76 (33, 100) (M/2)⁺, 67 (6) (M – CH₃Cl)⁺, 55 (27) (M – C₂H₃Cl)⁺, 41 (43) (M – C₃H₅Cl)⁺. – IR (CDCl₃): 2980, 2935, 1450, 1440, 1385, 1285, 1260, 1215, 1075, 955, 815, 610 cm⁻¹. – Ret.-Zeit 13.9 min.

r-1,c-3-Dichlor-1,c-2-dimethylcyclobutan (4b): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ vgl. Tab. – MS (rel. Int. %): $m/e = 156, 154, 152 (0.5, 2, 3) \text{M}^+, 119, 117 (1, 3) (\text{M} - \text{Cl})^+, 118, 116 (1, 3) (\text{M} - \text{HCl})^+, 105, 103 (0.5, 1.5) (\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl})^+, 92, 90 (9, 27) (\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})^+, 91, 89 (8, 21) (\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})^+, 81 (10) (\text{M} - \text{HCl}_2)^+, 78, 76 (34, 100) (\text{M}/2)^+, 67 (9) (\text{M} - \text{CH}_3\text{Cl}_2)^+, 55 (29) (\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2)^+, 41 (39) (\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2)^+$. – Ret.-Zeit 17.0 min. – Die Substanzmenge reichte nicht aus für eine Elementaranalyse.

r-1,t-3-Dichlor-1,t-2-dimethylcyclobutan (5b): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ vgl. Tab. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 10.79 (q, J = 127 \text{ Hz}), 27.08 (q, 129 \text{ Hz}), 49.20 (t, 140 \text{ Hz}), 50.24 (d, 138 \text{ Hz}), 53.73 (d, 161 \text{ Hz}), 67.77 (s)$. – MS (rel. Int. %): $m/e = 156, 154, 152 (0.5, 1.5, 2) \text{M}^+, 119, 117 (1.5, 4) (\text{M} - \text{Cl})^+, 118, 116 (1, 2.5) (\text{M} - \text{HCl})^+, 105, 103 (0.3, 1) (\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl})^+, 92, 90 (8, 26) (\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})^+, 91, 89 (7, 20) (\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})^+, 81 (17) (\text{M} - \text{HCl}_2)^+, 78, 76 (32, 100) (\text{M}/2)^+, 67 (8) (\text{M} - \text{CH}_3\text{Cl}_2)^+, 55 (27) (\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2)^+, 41 (45) (\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2)^+$. – IR (CDCl_3): 2985, 2940, 1460, 1445, 1430, 1385, 1275, 1240, 1145, 1075, 805 cm^{-1} . – Ret.-Zeit 14.3 min.

r-1,t-3-Dichlor-1,c-2-dimethylcyclobutan (6b): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ vgl. Tab. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 13.51 (q, J = 126 \text{ Hz}), 31.71 (q, 129 \text{ Hz}), 49.36 (t, 138 \text{ Hz}), 53.93 (d, 151 \text{ Hz}), 54.96 (d, 140 \text{ Hz}), 69.57 (s)$. – MS (rel. Int. %): 156, 154, 152 (0.5, 2, 3) $\text{M}^+, 119, 117 (1.5, 4) (\text{M} - \text{Cl})^+, 118, 116 (0.5, 1) (\text{M} - \text{HCl})^+, 105, 103 (0.5, 1.5) (\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl})^+, 92, 90 (8, 24) (\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})^+, 91, 89 (5, 16) (\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})^+, 81 (10) (\text{M} - \text{HCl}_2)^+, 78, 76 (34, 100) (\text{M}/2)^+, 67 (7) (\text{M} - \text{CH}_3\text{Cl}_2)^+, 55 (35) (\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2)^+, 41 (50) (\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2)^+$. – IR (CDCl_3): 2975, 2920, 1455, 1440, 1380, 1290, 1215, 1170, 1005, 980, 865 cm^{-1} . – Ret.-Zeit 11.1 min.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (153.0) Ber. C 47.09 H 6.58 Cl 46.33

Gef. für **3b** C 46.93 H 6.50 Cl 46.30

Gef. für **5b** C 47.01 H 6.55 Cl 46.35

Gef. für **6b** C 46.88 H 6.41 Cl 46.22

- 1) G. Stammann und K. Griesbaum, Chem. Ber. **113**, 598 (1980).
- 2) K. Griesbaum, W. Seiter, H. Schneider, M. El Abed und Z. Rehman, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1137, sowie dort zitierte frühere Arbeiten.
- 3) K. Griesbaum, W. Naegle und G. G. Wanless, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3151 (1965).
- 4) Die von den Ringen ausgehenden Striche bedeuten Methylgruppen.
- 5) A. Gaudemer in Stereochemistry, Bd. 1, S. 84, Herausgeber H. B. Kagan, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 6) E. L. Eliel und K. M. Pietrusiewicz, Org. Magn. Reson. **13**, 193 (1980).
- 7) T. Clerc und E. Pretsch, Kernresonanzspektroskopie, 2. Aufl., S. 135 ff., Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1973.
- 8) R. Wasylshen und J. Schaefer, Can. J. Chem. **50**, 2710 (1972).
- 9) R. Hittich, unveröffentlichte Resultate.
- 10) K. Griesbaum, A. Singh und M. El Abed, Tetrahedron Lett. **1978**, 1159.
- 11) Dies kann mehrere Gründe haben, z. B. Zersetzung oder Isomerisierung von **14** unter den Bedingungen der GC-Analyse oder rasche Weiterreaktion zu **7** im Beisein von überschüssigem Halogenwasserstoff.
- 12) H.-U. Wagner und R. Gompper, Tetrahedron Lett. **1971**, 4061 und 4065.
- 13) R. Breslow, J. Lockhart und A. Small, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2793 (1962).
- 14) V. A. Koptuyg, J. A. Shleider und I. S. Isaev, Zh. Org. Khim. **7**, 852 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 48165h (1971)].
- 15) J. A. Shleider, I. S. Isaev und V. A. Koptuyg, Zh. Org. Khim. **8**, 1337 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 139253 (1972)].
- 16) M. Saunders, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, Rearrangements of Carbocations in Rearrangements in Ground and Excited States, Bd. 1 (P. d. Mayo, Herausgeber), Essay 1, S. 45, Academic Press, New York 1980.
- 17) K. J. Crowley, Tetrahedron **21**, 1001 (1965).
- 18) Das Rohprodukt enthielt neben **10** noch ca. 30% 1,2-Bismethylcyclobutan.