

## Versuche zum Halogenaustausch an methylosubstituierten Mono- und Dibromcyclobutanen

Reinhard Hittich, Helmut Mach und Karl Griesbaum\*

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

Eingegangen am 8. Dezember 1982

Umsetzungen von  $\text{AgBF}_4$  mit 1-Brom-1-methyl- (**1a**) und mit 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutanen (**2a**, **3a**) führten je nach dem Reaktandenverhältnis zu einem teilweisen oder vollständigen Austausch von Brom gegen Fluor. In 1,3-Dibrom-1,2-dimethyl- (**4a** – **7a**) und 1,2-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutanen (**8a**) wurde jeweils nur ein Bromsubstituent gegen Fluor ausgetauscht. Aus **8a** entstanden zusätzlich noch Folgeprodukte mit Dreiringstrukturen (**9**, **10**) und acyclische Dihalogenverbindungen (**11a**, **b**). Umsetzungen von  $\text{SbCl}_5$  mit 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan (**2a**, **3a**) führten zum völligen, mit 1,3-Dibrom-1,2-dimethyl- (**7a**) und 1,2-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutan (**8a**) dagegen nur zum teilweisen Austausch von Brom gegen Chlor. Aus **8a** entstanden daneben auch acyclische Folgeprodukte.

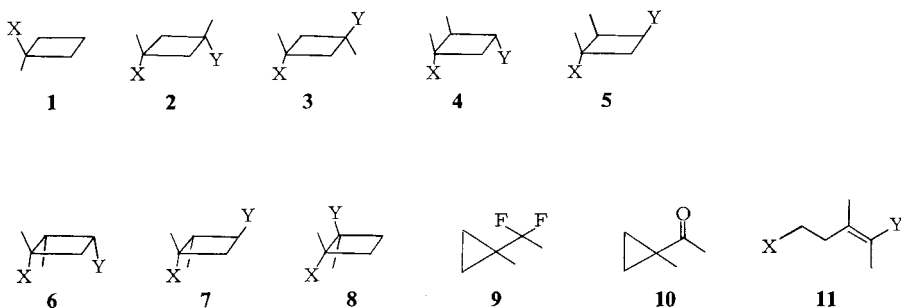
### Attempted Halogen Exchange in Methyl Substituted Mono- and Dibromocyclobutanes

Reactions of  $\text{AgBF}_4$  with 1-bromo-1-methyl- (**1a**) and with 1,3-dibromo-1,3-dimethylcyclobutanes (**2a**, **3a**) afforded a partial or complete exchange of bromine for fluorine, depending on the reactant ratios. In 1,3-dibromo-1,2-dimethyl- (**4a** – **7a**) and in 1,2-dibromo-1,2-dimethylcyclobutanes (**8a**), however, only one bromine substituent was exchanged for fluorine. From **8a** products having cyclopropane structures (**9**, **10**) and acyclic dihalo compounds (**11a**, **b**) were also formed. Reactions of  $\text{SbCl}_5$  with 1,3-dibromo-1,3-dimethylcyclobutane (**2a**, **3a**) afforded a complete, reactions with 1,3-dibromo-1,2-dimethyl- (**7a**) and with 1,2-dibromo-1,2-dimethylcyclobutane (**8a**), however, only a partial exchange of bromine for chlorine. From **8a** acyclic products were additionally formed.

Durch elektrophile Cyclodimerisierungsreaktionen von Propin mit Bromwasserstoff bzw. mit Chlorwasserstoff wurden in letzter Zeit die Dibrom-dimethylcyclobutane **2a** – **8a**<sup>1)</sup>, bzw. die Dichlor-dimethylcyclobutane **2e** – **8e** in Eintopfreaktionen zugänglich<sup>2–4)</sup>. Weiterhin konnten durch Dehydrobromierung von **3a** und anschließende Chlorwasserstoffaddition an das dabei gebildete 3-Brom-1,3-dimethyl-1-cyclobuten die gemischt halogenierten Brom-chlor-Verbindungen **2d** und **3d** erhalten werden<sup>5)</sup>. Die gemischt halogenierten Brom-chlor-Verbindungen **4d** – **8d**, sowie die gemischt halogenierten Brom-fluor-Verbindungen **2b** – **8b** sind dagegen unseres Wissens nicht bekannt. Weiterhin ist es auch noch nicht gelungen, die Difluor-dimethylcyclobutane **2c** und **3c** durch elektrophile Cyclodimerisierung von Propin mit Fluorwasserstoff zu gewinnen.

Im Zusammenhang mit dem Studium der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Dihalogen-dimethylcyclobutanen benötigten wir die Difluor-Verbindungen **2c** und **3c**, die

Brom-fluor-Verbindungen **2b** – **8b** sowie die Brom-chlor-Verbindungen **4d**, **7d** und **8d**. Es wurde deshalb versucht, diese durch Halogenaustausch aus den entsprechenden Dibrom-Verbindungen zu erhalten.



	a	b	c	d	e
X	Br	F	F	Cl	Cl
Y	Br	Br	F	Br	Cl

Als Reagenz für den beabsichtigten Br/F-Austausch schien uns Silber-tetrafluoroborat geeignet, welches wir bereits bei der Herstellung von  $\alpha$ -fluorierten Carbonylverbindungen aus Halogenoxiranen verwendet hatten<sup>6)</sup>. Für den Br/Cl-Austausch wurde Antimonpentachlorid verwendet.

### Reaktionen von **1a** – **8a** mit $\text{AgBF}_4$

In einem orientierenden Versuch wurde die Monobromverbindung **1a** bei 0°C in Ether mit  $\text{AgBF}_4$  umgesetzt. Die Reaktion verlief spontan unter Ausscheidung von Silberbromid. Als einziges erfaßbares Produkt entstand das Fluorid **1b**. Die Umsetzungen der Dibromide **2a** – **8a** wurden anschließend ebenfalls bei 0°C in Ether durchgeführt mit den folgenden Ergebnissen:

Aus einem 1:9-Gemisch von **2a** und **3a** wurde bei Verwendung eines Reaktandenverhältnisses von 1:1 ein Gemisch von **2b** (8%)<sup>7)</sup>, **3b** (10%), **2c** (14%) und **3c** (68%), beim Einsatz von **2a** + **3a** und von  $\text{AgBF}_4$  im molaren Verhältnis von 1:2 dagegen nur ein Gemisch der Difluoride **2c** (23%) und **3c** (77%) erhalten.

Aus einem Gemisch der vier Stereoisomeren **4a** – **7a** wurden die vier stereoisomeren Brom-fluor-Verbindungen **4b** – **7b** erhalten. Die Umsetzung des Isomeren **7a** mit  $\text{AgBF}_4$  lieferte dagegen nur zwei stereoisomere Brom-fluor-Verbindungen, nämlich **4b** (75%) und **7b** (25%). Eine Substitution des zweiten Bromatoms (d. h. von Y) in der 3-Position der Dibromide **4a** – **7a** trat auch bei Verwendung von Substrat und  $\text{AgBF}_4$  im Verhältnis 1:2 nicht ein.

Abweichend von den vorstehenden Ergebnissen lieferte die Umsetzung von **8a** mit  $\text{AgBF}_4$  im Molverhältnis 1:1 überwiegend Produkte, in welchen der Cyclobutanring nicht mehr erhalten war: Neben 21% **8b** wurden die Cyclopropanverbindungen **9** (13%) und **10** (22%) sowie die acyclischen Verbindungen **11a** (20%) und **11b** (24%) erhalten.

## Reaktionen von **2a** + **3a**, **7a** und **8a** mit $\text{SbCl}_5$

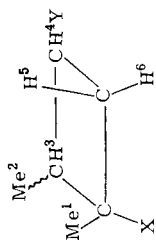
Da sowohl die Brom-Chlor-Verbindungen **2d** und **3d** als auch die Dichlor-Verbindungen zu Vergleichszwecken aus früheren Arbeiten<sup>3,5)</sup> vorhanden waren, wurde zunächst die Möglichkeit eines Br/Cl-Austausches durch  $\text{SbCl}_5$  an einem 1:9-Gemisch von **2a** und **3a** geprüft. Die Umsetzung im Molverhältnis **2a** + **3a** :  $\text{SbCl}_5 = 1:1$  in Trichlormethan bei Raumtemperatur ergab ein Produktgemisch, in welchem nur die Dichlor-Verbindungen **2e** (23%) und **3e** (77%), jedoch nicht die Br/Cl-Verbindungen **2d** und **3d** nachgewiesen wurden. Im Gegensatz dazu lieferte die Umsetzung von **7a** mit  $\text{SbCl}_5$  selbst im Molverhältnis 1:2 in Dichlormethan nur die Br/Cl-Verbindungen **4d** (45%) und **7d** (55%), jedoch keine erfaßbaren Mengen der Dichloride **4e** und **7e**. Die Umsetzung von **8a** mit  $\text{SbCl}_5$  schließlich lieferte sowohl die Br/Cl-Verbindung **8d** (23%) als auch die Dichlor-Verbindung **8e** (5%). Zusätzlich wurden bei dieser Reaktion aber auch die acyclischen Produkte **11a** (11%), **11d** (12%) und **11e** (3%) sowie drei tetrahalogenierte Verbindungen mit den Summenformeln  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BrCl}_3$  (9%),  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Cl}_2$  (27%) und  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{Cl}$  (10%) erhalten.

## Diskussion von NMR-Daten sowie von Reaktionsabläufen

Die Stereochemie der 1,3-Dihalogen-1,3-dimethylcyclobutane **2b**, **c** und **3b**, **c** wurde zugewiesen aufgrund der Tatsache, daß die *cis*-Isomeren **2** in jedem Falle die längere Retentionszeit und die größere Differenz in den chemischen Verschiebungen der Methylenprotonensignale aufweisen.

Die Stereochemie der Isomeren **4b** – **7b** wurde mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aus der Untersuchung von Anisotropieeffekten in Hexadeuteriobenzol wie folgt ermittelt: Aus dem Substrat **7a** waren bei der Umsetzung mit  $\text{AgBF}_4$  nur die Isomeren **4b** und **7b** zu erwarten, da sich die gegenseitige Anordnung der  $\text{CH}_3(\text{CH})$ - und der Y-Gruppe nicht änderte. Im Spektrum von **4b** erfuhren die Signale von  $\text{Me}^1$ ,  $\text{Me}^2$ ,  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^5$  eine deutlich stärkere Hochfeldverschiebung (0.43–0.55 ppm) als die der restlichen Protonen  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^6$  (Tab. 1). Dies zeigte, daß das Molekül ein ausgeprägtes Dipolmoment, also eine *cis*-Anordnung der Halogensubstituenten besitzt. In Übereinstimmung damit zeigte das Isomere **7b** mit den *trans*-ständigen Halogensubstituenten keinen charakteristischen Anisotropieeffekt. In analoger Weise wurde auch die stereochemische Zuordnung des Isomerenpaares **5b** und **6b** vorgenommen. Im Spektrum von **6b** erfuhren die Signale von  $\text{Me}^1$ ,  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^5$  eine stärkere Hochfeldverschiebung (0.52–0.63 ppm) als diejenigen von  $\text{Me}^2$  und  $\text{H}^6$ , wohingegen im Spektrum von **5b** wiederum kein charakteristischer Anisotropieeffekt auftrat.

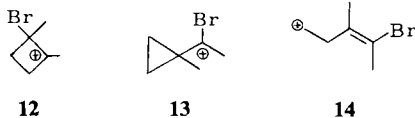
Für die Zuordnung der Stereochemie des Isomerenpaares **4d** und **7d** konnte der Anisotropieeffekt nicht zuverlässig verwendet werden, da in  $\text{C}_6\text{D}_6$  die Signale von  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^4$  durch das von  $\text{H}^5$  maskiert waren. Deshalb wurde die Zuordnung aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren vorgenommen. Es wurde nämlich berichtet<sup>8)</sup>, daß in 1,2-Dimethylcyclobutan-Verbindungen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der *cis*-ständigen Methylgruppen bei höherem Feld erscheinen als diejenigen der *trans*-ständigen Methylgruppen. Demgemäß waren die Methylgruppen in **4d** ( $\delta = 11.4$  und  $24.8$ ) *cis*-ständig und diejenigen in **7d** ( $\delta = 13.5$  und  $31.6$ ) *trans*-ständig.

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der isomeren 1,3-Dihalogen-1,2-dimethylcyclobutane **4b** – **7b**, **4d** und **7d**

Me <sup>1</sup>	$\delta$ -Werte <sup>a)</sup> in $\text{CDCl}_3$ und $\text{C}_6\text{D}_6$ -induzierte Verschiebungen (Werte in Klammern)												
	Me <sup>2</sup>		$\text{H}^3$		$\text{H}^4$		$\text{H}^5$		$\text{H}^6$				
<b>4b</b> )	1.28 dd <sup>e)</sup>	(-0.49)	1.06 d	(-0.43)	2.94 ddd <sup>e)q</sup>	(-0.10)	3.39 dddd	(-0.55)	2.67 <sup>d)</sup> dd	(-0.55)	2.67 <sup>d)</sup> dd	(-0.14)	
<b>5b</b> )	1.48 dd <sup>e)</sup>	(-0.24)	1.09 d	(-0.27)	2.85 <sup>f)</sup> ddd <sup>e)q</sup>	(-)	4.63 ddt	(-0.52)	2.41 <sup>g)</sup> m	(-0.31)	2.99 <sup>g)</sup> m	(-0.49)	
<b>6b</b> )	1.45 dd <sup>e)</sup>	(-0.53)	1.22 dd	(-0.03)	2.03 <sup>h)</sup> ddd <sup>e)q</sup>	(-)	4.24 dddd	(-0.62)	2.80 <sup>i)</sup> m	(-0.63)	2.80 <sup>i)</sup> m	(-0.17)	
<b>7b</b> )	1.47 d	(-0.46)	1.10 dd	(-0.23)	2.24 <sup>h)</sup> ddd <sup>e)q</sup>	(-)	4.14 dq	(-0.27)	2.37 <sup>k)</sup> m	(-0.37)	2.87 <sup>k)</sup> m	(-0.38)	
<b>4d</b> )	1.52 s (breit)	(-0.53)	1.10 d	(-0.45)	3.15 dq	(-)	3.69 ddd	(-) <sup>l)</sup>	2.86 d	(-0.61)	2.86 d	(-0.16)	
<b>7d</b> )	1.69 s	(-0.51)	1.16 d	(-0.24)	2.70 m <sup>m)</sup>	(-0.54)	4.16 ddd	(-0.25)	2.52 ddd <sup>e)</sup>	(-0.41)	2.94 ddd <sup>e)</sup>	(-0.41)	
Kopplungskonstanten in $\text{C}_6\text{D}_6$													
$J_{16}$	$J_{23}$	$J_{34}$	$J_{35}$	$J_{36}$	$J_{45}$	$J_{46}$	$J_{56}$	$J_{1F}$	$J_{2F}$	$J_{3F}$	$J_{4F}$	$J_{5F}$	$J_{6F}$
<b>4b</b> )	0.9	6.4	8.5 <sup>n)</sup>	0.0	0.9	6.7	12.1	22.6	< 0.5	22.3 <sup>n)</sup>	4.5 <sup>m)</sup>	5.2	19.4
<b>5b</b> ) <sup>b)</sup>	0.7	7.2	8.1	1.1	2.3	3.7	8.1	14.0	< 0.5	21.0	4.5	12.4	11.9
<b>6b</b> )	0.9	7.4	7.6	4.0	1.6	7.8	8.4	12.8	2.1	6.0	2.6	7.8	21.1
<b>7b</b> )	0.0	7.1	8.0	1.4	0.8	8.2	8.0	13.5	1.0	19.2	1.1	27.1	18.1
<b>4d</b> )	0.8	6.7	8.5 <sup>e)</sup>	0.0	0.8	6.5	8.3	12.1	—	—	—	—	—
<b>7d</b> )	0.0	6.6	8.8	0.4	0.7	8.8	7.3	12.9	—	—	—	—	—

a) TMS als interner Standard. — b) 300-MHz-Spektrum. — c) Long-Range-Kopplung. — d) Multiplizitäten in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (300 MHz):  $\text{H}^5$  (ddd),  $\text{H}^6$  (ddd<sup>e)</sup> q<sup>e)</sup>. — e) 60-MHz-Spektrum. — f) In  $[\text{D}_3]\text{Pyridin}$  gemessen, da in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  das  $\text{H}^3$  durch  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^6$  maskiert ist. — g) Multiplizitäten in  $[\text{D}_3]\text{Pyridin}$  (300 MHz):  $\text{H}^5$  (ddd<sup>e)</sup>,  $\text{H}^6$  (ddd<sup>e)</sup> q<sup>e)</sup>. — h) In  $\text{C}_6\text{D}_6$  gemessen, da in  $\text{CDCl}_3$  das  $\text{H}^3$  durch  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^6$  maskiert ist. — i) Multiplizitäten in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (300 MHz):  $\text{H}^5$  (ddd<sup>e)</sup>,  $\text{H}^6$  (ddd<sup>e)</sup> q<sup>e)</sup>. — j) Multiplizitäten in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (300 MHz):  $\text{H}^5$  (ddd<sup>e)</sup>,  $\text{H}^6$  (ddd<sup>e)</sup> q<sup>e)</sup>. — k) Multiplizitäten in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (300 MHz):  $\text{H}^5$  (ddd<sup>e)</sup>,  $\text{H}^6$  (ddd<sup>e)</sup> q<sup>e)</sup>. — l) In  $\text{C}_6\text{D}_6$  sind  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^4$  durch  $\text{H}^5$  maskiert. — m) Verbreitertes Pseudo-Quintett. — n) Kopplungskonstante in  $\text{CDCl}_3$  gemessen, da in  $\text{C}_6\text{D}_6$  nicht nach 1. Ordnung analysierbar.

Bezüglich des Reaktionsablaufes nehmen wir, zumindest für die Umsetzungen mit  $\text{AgBF}_4$ , die intermediäre Bildung von Carbenium-Ionen an, welche anschließend dem  $\text{BF}_4$ -Anion Fluor entziehen. Die aus **1a** – **7a** entstandenen Carbenium-Ionen gehen diese Fluoridübertragung ohne Komplikationen glatt ein. Dagegen konkurrieren bei dem Cyclobutylkation **12** die Isomerisierungsreaktionen unter Bildung der Kationen **13** und **14**<sup>9)</sup> mit der Fluoridabstraktion aus dem  $\text{BF}_4$ -Anion, welche zu **8b** führt. Die Weiterreaktion von **13** mit  $\text{AgBF}_4$  liefert **9**, die Hydrolyse von **13** und/oder **9** durch Spuren von Wasser ergibt **10**. Die Reaktion des Kations **14** mit dem  $\text{BF}_4$ -Anion ergibt das Brom-fluor-Olefin **11b**. Das Dibrom-Olefin **11a** resultiert offenbar aus einem Angriff des reaktiven primären Carbenium-Ions **14** an dem Substrat **8a** unter Entzug von Brom.



## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WP 60 und WH 300. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP 60. – IR-Spektren: Beckman 4260 und Acculab 1. – GC-Analysen: Varian-Aerograph 1440-1. – MS- und GC/MS-Analysen: Varian-MAT 111 und Hewlett-Packard 5985 B. – Präparative Gaschromatographie (PGC): Perkin-Elmer F-21.

**Umsetzung von 1a mit AgBF<sub>4</sub>:** Eine Lösung von 30 mg (0.2 mmol) **1a**<sup>10)</sup> in 1 ml [ $\text{D}_{10}$ ]Ether wurde bei 0°C unter Rühren mit 40 mg (0.2 mmol) festem  $\text{AgBF}_4$  versetzt. Nach 2 min wurde das ausgefallene Silberbromid abfiltriert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Filtrats zeigte nur die Signale von **1b**.

**Unabhängige Synthese von 1b:** Eine Lösung von 1.0 g (15 mmol) Methylencyclobutan in 5 ml Trichlormethan wurde in einem Rundkolben aus Teflon bei 0°C unter Rühren mit 5.0 g einer käuflichen Lösung von Fluorwasserstoff in Pyridin (Verhältnis HF/Py = 70:30) versetzt. Anschließend wurde bei Raumtemp. noch 4 h gerührt, das Gemisch in 10 ml Eis/Wasser gegossen, die organische Phase nacheinander mit einer wäßrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Mittels PGC wurde **1b** isoliert (Glassäule 0.7 × 350 cm, 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60°C).

**1-Fluor-1-methylcyclobutan (1b):** Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 1.46 (dt,  $J$  = 22.1 und 0.9 Hz; 3H), 1.47 (m; 1H), 1.76 (m; 1H), 2.03 (m; 2H), 2.34 (breites m; 2H). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 11.1 (td,  $J$  = 140 und 11.1 Hz), 24.0 (qd,  $J$  = 126 und 25.7 Hz), 35.1 (td,  $J$  = 137 und 21.1 Hz), 94.7 (d,  $J$  = 209.0 Hz). – <sup>19</sup>F-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta$  = -121.1 (m). – MS (% rel. Int.):  $m/e$  = 88 (3)  $\text{M}^+$ , 73 (4)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ , 60 (100)  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$ , 41 (6)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**Umsetzung von 2a + 3a mit AgBF<sub>4</sub> im Molverhältnis 1:1:** Eine Lösung von 1.2 g (5 mmol) **2a** (10%) und **3a** (90%)<sup>2)</sup> in 10 ml Ether wurde bei 0°C unter Rühren mit 1.0 g (5 mmol) festem  $\text{AgBF}_4$  versetzt. Nach 5 min wurde das ausgefallene Silberbromid abfiltriert. Das Filtrat wurde nacheinander mit einer wäßrigen Lösung von Natriumchlorid sowie mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die GC-Analyse (Glassäule 0.3 × 300 m, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160°C bei 8°C/min) zeigte die Peaks von unverbrauchtem **2a** und **3a** (zusammen 41%) sowie die der Produkte **2b** (5%), **3b** (6%), **2c** (8%) und **3c** (40%). Das Rohge-

misch wurde bei Raumtemp. und 20 Torr eingengt und die Produkte mittels PGC isoliert (Glassäule  $0.7 \times 350$  cm, 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160°C bei 2°C/min).

*r*-1-Brom-*c*-3-fluor-1,3-dimethylcyclobutan (**2b**): Farblose Flüssigkeit. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.46$  (breites d,  $J = 22.3$  Hz; 3H), 1.91 (breites s; 3H), AA'MM'X-System mit  $\delta_A = 2.64$  und  $\delta_M = 3.23$  (M-Teil verbreitert; 4H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $^1\text{H}$ -Breitband-Entkopplung):  $\delta = 26.0$  (d,  $J = 25.7$  Hz), 33.9 (d,  $J = 5.0$  Hz), 48.9 (d,  $J = 12.9$  Hz), 54.7 (d,  $J = 23.4$  Hz), 91.0 (d,  $J = 205.0$  Hz). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -125.0$  (m). – MS (% rel. Int.):  $m/e = 122, 120$  (21, 26)  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{F}]^+$ , 101 (48)  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ , 60 (13)  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}]^+$ , 41 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ . – IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2980, 2963, 2938, 1448, 1411, 1387, 1296, 1247, 1168, 1098  $\text{cm}^{-1}$ . – Ret.-Zeit: 7.6 min.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BrF}$  (181.1) Ber. C 39.80 H 5.57 Gef. C 39.73 H 5.46

*r*-1-Brom-*t*-3-fluor-1,3-dimethylcyclobutan (**3b**): Farblose Flüssigkeit. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.66$  (d,  $J = 22.7$  Hz; 3H), 2.01 (s, 3H), 2.69–2.91 (m; 4H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 26.3$  (qd,  $J = 127$  und 25.7 Hz), 35.0 (q,  $J = 128$  Hz), 52.5 (d,  $J = 11.0$  Hz), 54.3 (td,  $J = 138$  und 23.0 Hz), 92.4 (d,  $J = 202.0$  Hz). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -131.7$  (m). – MS (% rel. Int.):  $m/e = 122, 120$  (14, 14)  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{F}]^+$ , 101 (28)  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ , 60 (12)  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}]^+$ , 41 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ . – IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2980, 2935, 1446, 1417, 1385, 1299, 1220, 1188, 1172, 1104, 1099  $\text{cm}^{-1}$ . – Ret.-Zeit: 5.4 min.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BrF}$  (181.1) Ber. C 39.80 H 5.57 Gef. C 39.64 H 5.42

*cis*-1,3-Difluor-1,3-dimethylcyclobutan (**2c**): Farblose Flüssigkeit. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.47$  (m; 6H), AA'MM'X<sub>2</sub>-System mit  $\delta_A = 2.34$  und  $\delta_M = 2.81$  (4H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 25.1$  (m);  $^1\text{H}$ -Breitband-Entkopplung liefert AA'-Teil eines AA'XX'-Systems mit  $J = 26.0, 6.0$  und 4.0 Hz), 48.6 (tt,  $J = 135$  und 22.9 Hz), 87.5 (dd,  $J = 206.0$  und 15.6 Hz). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -127.5$  (m). – MS (% rel. Int.):  $m/e = 60$  (100)  $\text{M}/2^+$ , 41 (7)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ . – IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2978, 2940, 1412, 1387, 1310, 1257, 1211, 1110  $\text{cm}^{-1}$ . – Ret.-Zeit: 2.9 min.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_2$  (120.1) Ber. C 59.98 H 8.39 F 31.63 Gef. C 60.22 H 8.33 F 31.40

*trans*-1,3-Difluor-1,3-dimethylcyclobutan (**3c**): Farblose Flüssigkeit. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.57$  (m, 6H), 2.46 (t,  $J = 17.5$  Hz; 4H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 25.8$  (m);  $^1\text{H}$ -Breitband-Entkopplung liefert AA'-Teil eines AA'XX'-Systems mit  $J = 26.0$  und 19.0 Hz), 47.9 (tt,  $J = 136$  und 22.9 Hz), 90.6 (dd,  $J = 201.0$  und 11.5 Hz). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -138.6$  (m). – MS (% rel. Int.):  $m/e = 60$  (100)  $\text{M}/2^+$ , 41 (9)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ . – Ret.-Zeit: 2.1 min.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_2$  (120.1) Ber. C 59.98 H 8.39 F 31.63 Gef. C 60.23 H 8.25 F 31.47

*Umsetzung von 2a + 3a mit AgBF<sub>4</sub> im Molverhältnis 1 : 2*: Ebenso wie voranstehend beschrieben, wurden 1.2 g (5 mmol) **2a** + **3a** mit 2.0 g (10 mmol)  $\text{AgBF}_4$  umgesetzt. Die GC-Analyse (Bedingungen wie voranstehend) zeigte die Peaks von **2c** (23%) und von **3c** (77%).

*Umsetzung von 4a – 7a mit AgBF<sub>4</sub>*: Eine Lösung von 2.4 g (10 mmol) der Stereoisomeren **4a** (30%), **5a** (40%), **6a** (11%) und **7a** (19%)<sup>4)</sup> in 30 ml Ether wurde bei 0°C unter Rühren mit 2.4 g (12 mmol) festem  $\text{AgBF}_4$  versetzt. Die GC-Analyse des Rohproduktes (Glassäule  $0.3 \times 350$  cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160°C bei 4°C/min) zeigte die Peaks von **4b** (40%), **5b** (37%), **6b** (2%) und **7b** (21%). Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemp. durch allmähliche Druckerniedrigung in auf –78°C gekühlte Vorlagen destilliert. Aus der Fraktion, die bei 100 bis 1 Torr übergang (3.9 g) wurden **5b** und **6b** mittels PGC isoliert (Glassäule  $0.7 \times 350$  cm, 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 90–160°C bei 2°C/min).

**Umsetzung von 7a mit AgBF<sub>4</sub>:** Eine Lösung von 0.3 g (1.2 mmol) **7a** in 5 ml Ether wurde bei 0°C unter Rühren mit 0.3 g (1.5 mmol) festem AgBF<sub>4</sub> versetzt. Die GC-Analyse (Bedingungen wie voranstehend) zeigte die Peaks von **4b** (75%) und **7b** (25%). Das Reaktionsgemisch wurde wie voranstehend beschrieben destilliert. Aus der Fraktion, die bei 80 bis 1 Torr übergang (0.3 g) wurden **4b** und **7b** durch PGC isoliert (Bedingungen wie voranstehend).

**r-1-Fluor-c-3-brom-1,2-dimethylcyclobutan (4b):** Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR vgl. Tab. 1. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 11.59 (q, J = 127 Hz), 19.49 (qd, J = 127 und 25.7 Hz), 39.93 (dd, J = 157 und 26.1 Hz), 46.13 (td, J = 141 und 22.0 Hz), 53.70 (dd, J = 138 und 22.4 Hz), 92.90 (d, J = 215.7 Hz). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub>): δ = -121.1 (m). – MS (% rel. Int.): m/e = 163, 161 (3, 3) [M - F]<sup>+</sup>, 122, 120 (11, 11) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br]<sup>+</sup>, 101 (74) [M - Br]<sup>+</sup>, 74 (24) [M - C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br]<sup>+</sup>, 73 (75) [M - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sup>+</sup>, 41 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. – IR (CDCl<sub>3</sub>): 2985, 2940, 2880, 1445, 1385, 1260, 1240, 1215, 1170, 1135, 1090, 955, 860 cm<sup>-1</sup>. – Ret.-Zeit: 13.9 min. – Elementaranalyse untenstehend.

**r-1-Fluor-t-3-brom-1,2-dimethylcyclobutan (5b):** Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR vgl. Tab. 1. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 12.90 (qd, J = 127 und 3.8 Hz), 21.51 (qd, J = 127 und 24.8 Hz), 44.23 (dd, J = 158 und 18.8 Hz), 45.10 (td, J = 141 und 23.0 Hz), 45.62 (dd, J = 135 und 22.0 Hz), 96.99 (d, J = 203.8 Hz). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub>): δ = -126.0 (m). – MS (% rel. Int.): m/e = 122, 120 (10, 10) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br]<sup>+</sup>, 101 (78) [M - Br]<sup>+</sup>, 74 (29) [M - C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br]<sup>+</sup>, 73 (81) [M - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sup>+</sup>, 41 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. – IR (CDCl<sub>3</sub>): 2970, 2935, 2865, 1450, 1440, 1420, 1380, 1325, 1275, 1245, 1180, 1140, 1095, 1070, 980 cm<sup>-1</sup>. – Ret.-Zeit: 15.3 min. – Elementaranalyse untenstehend.

**r-1-Fluor-c-3-brom-1,c-2-dimethylcyclobutan (6b):** Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR vgl. Tab. 1. – MS (% rel. Int.): m/e = 163, 161 (2, 2) [M - F]<sup>+</sup>, 122, 120 (16, 17) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br]<sup>+</sup>, 101 (76) [M - Br]<sup>+</sup>, 73 (69) [M - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sup>+</sup>, 41 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. – Ret.-Zeit: 17.3 min. – Substanz war nicht ausreichend für eine Elementaranalyse.

**r-1-Fluor-t-3-brom-1,c-2-dimethylcyclobutan (7b):** Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR vgl. Tab. 1. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 10.75 (qd, J = 129 und 8.3 Hz), 24.61 (qd, J = 126 und 25.7 Hz), 43.41 (dd, J = 160 und 1.8 Hz), 45.21 (td, J = 140 und 23.1 Hz), 53.55 (dd, J = 130 und 18.9 Hz), 97.70 (d, J = 196.4 Hz). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub>): δ = -164.0 (d, sext, J = 27.7 und 20.9 Hz). – MS (% rel. Int.): m/e = 122, 120 (14, 15) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br]<sup>+</sup>, 101 (70) [M - Br]<sup>+</sup>, 74 (20) [M - C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br]<sup>+</sup>, 73 (69) [M - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sup>+</sup>, 41 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. – IR (CDCl<sub>3</sub>): 2985, 2920, 2870, 1450, 1425, 1385, 1375, 1290, 1210, 1175, 995, 960, 855, 830 cm<sup>-1</sup>. – Ret.-Zeit: 10.7 min.

C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> BrF (181.1)	Ber.	C 39.80	H 5.57	Br 44.14	F 10.49
	Gef. für <b>4b</b>	C 39.99	H 5.54	Br 44.12	F 10.34
	Gef. für <b>5b</b>	C 29.87	H 5.42	Br 44.08	F 10.38
	Gef. für <b>7b</b>	C 39.67	H 5.58	Br 44.14	F 10.35

**Umsetzung von 8a mit AgBF<sub>4</sub>:** Eine Lösung von 2.4 g (10 mmol) **8a**<sup>4)</sup> in 20 ml Ether wurde unter Rühren bei 0°C mit 2.0 g (10 mmol) festem AgBF<sub>4</sub> versetzt. Nach 12 h wurde das Silberbromid abfiltriert. Die GC-Analyse des Filtrats zeigte die Peaks von unverbrauchtem **8a** (18%) sowie der Produkte **8b** (17%), **9** (11%), **10** (18%), **11a** (20%) und **11b** (16%) (Glassäule 0.3 × 300 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–180°C bei 8°C/min). Mittels PGC wurden diese Verbindungen isoliert (Glassäule 0.7 × 350 cm, 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb G, 60–160°C bei 2°C/min).

**Unabhängige Synthese von 8b:** In einem Teflon-Rundkolben wurden 1.0 g (12 mmol) 1,2-Dimethyl-1-cyclobuten<sup>11)</sup> und 2.1 g (12 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 30 ml Ether gelöst und unter Rühren bei 0°C 5.0 g eines 70:30-Gemisches von Fluorwasserstoff und Pyridin zugegeben. Man

ließ unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen und goß das Gemisch in 100 ml Eis/Wasser. Die organische Phase wurde nacheinander mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. bei Raumtemp. eingengt. Aus dem Rückstand (2.4 g) wurde **8b** mittels PGC isoliert (Glassäule 0.7 × 200 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 3 °C/min).

*trans*-1-Brom-2-fluor-1,2-dimethylcyclobutan (**8b**): Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.62 (dd, *J* = 22.9 und 0.9 Hz, 3 H), 1.92 (breites d, *J* = 2.4 Hz; 3 H), 2.06–2.38 (m; 4 H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 24.9 (qd, *J* = 128 und 25.7 Hz), 27.0 (qd, *J* = 129 und 8.3 Hz), 32.2 (td, *J* = 140 und 21.1 Hz), 32.6 (td, *J* = 140 und 12.9 Hz), 65.3 (d, *J* = 23.9 Hz), 96.9 (d, *J* = 224.9 Hz). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub>): δ = –135.8 (m). – MS (% rel. Int.): *m/e* = 182, 180 (2, 2) M<sup>+</sup>, 154, 152 (28, 25) [M – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 122, 120 (100, 98) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br]<sup>+</sup>, 101 (87) [M – Br]<sup>+</sup>, 100 (15) [M – HBr]<sup>+</sup>, 81 (33) [M – HBrF]<sup>+</sup>, 73 (74) [M – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sup>+</sup>, 60 (13) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>F]<sup>+</sup>. – IR (CDCl<sub>3</sub>): 2993, 2966, 2937, 2868, 1458, 1448, 1383, 1277, 1249, 1235, 1196, 1190, 1169, 1147, 1082, 980, 814, 539, 440 cm<sup>-1</sup>. – Ret.-Zeit: 7.3 min.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>BrF (181.1) Ber. C 39.80 H 5.57 Br 44.14 F 10.49

Gef. C 39.74 H 5.59 Br 44.11 F 10.59

1-Methyl-1-(1,1-difluorethyl)cyclopropan (**9**): Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 0.35 (m; 2H), 0.82 (m; 2H), 1.18 (breites s; 3H), 1.61 (t, *J* = 18.2 Hz; 3H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub>): δ = –98.5 (q, *J* = 18.2 Hz). – MS (% rel. Int.): *m/e* = 120 (11) M<sup>+</sup>, 105 (20) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100 (22) [M – HF]<sup>+</sup>, 85 (29) [M – CH<sub>4</sub>F]<sup>+</sup>, 53 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. – Ret.-Zeit: 2.2 min.

(1-Methylcyclopropyl)(methyl)keton<sup>12</sup> (**10**): Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 0.99 (m; 4H), 1.33 (s; 3H), 2.07 (s; 3H). – MS (% rel. Int.): *m/e* = 98 (21) M<sup>+</sup>, 97 (12) [M – H]<sup>+</sup>, 83 (16) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 55 (34) [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 43 (100) [CH<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup>. – Ret.-Zeit: 7.7 min.

2,5-Dibrom-3-methyl-2-penten (**11a**): Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.89 (q, *J* = 1.5 Hz; 3H), 2.33 (m; 3H), 2.70 (t, *J* = 7.6 Hz; 2H), 3.41 (t, *J* = 7.6 Hz; 2H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 22.9 (q, *J* = 125 Hz), 25.2 (q, *J* = 130 Hz), 29.6 (t, *J* = 130 Hz), 37.5 (t, *J* = 130 Hz), 120.1 (s), 130.2 (s). – MS (% rel. Int.): *m/e* = 244, 242, 240 (21, 46, 23) M<sup>+</sup>, 163, 161 (97, 100) [M – Br]<sup>+</sup>, 149, 147 (22, 23) [M – CH<sub>2</sub>Br]<sup>+</sup>, 135, 133 (10, 10) [M – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sup>+</sup>, 67 (55) [C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>. – IR (CDCl<sub>3</sub>): 2972, 2920, 1655, 1432, 1377, 1272, 1220, 1068 cm<sup>-1</sup>. – Ret.-Zeit: 18.1 min.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub> (242.0) Ber. C 29.78 H 4.17 Br 66.05 Gef. C 29.66 H 4.12 Br 66.30

2-Brom-5-fluor-3-methyl-2-penten (**11b**): Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.91 (m; 3H), 2.33 (m; 3H), 2.56 (verbreitertes dt, *J* = 22.9 und 6.5 Hz; 2H), 4.48 (dt, *J* = 47.1 und 6.5 Hz; 2H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub>): δ = –217.3. – MS (% rel. Int.): *m/e* = 182, 180 (28, 30) M<sup>+</sup>, 149, 147 (31, 32) [M – CH<sub>2</sub>F]<sup>+</sup>, 101 (41) [M – Br]<sup>+</sup>, 73 (51) [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>F]<sup>+</sup>, 67 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>. – Ret.-Zeit: 11.5 min.

*Umsetzung von 2a + 3a mit SbCl<sub>5</sub>*: Eine Lösung von 120 mg (0.5 mmol) eines 1:9-Gemisches von **2a** und **3a** in 1 ml Trichlormethan wurde bei Raumtemp. mit 150 mg (0.5 mmol) SbCl<sub>5</sub> versetzt und das Gemisch 19 h gerührt. Dann wurde das Gemisch mit eiskaltem Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die GC-Analyse (Glassäule 0.3 × 500 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 100–160 °C bei 4 °C/min) zeigte die Peaks von **2e** (23 %) und von **3e** (77 %). Die Zuordnung wurde durch Koinjektion mit authentischen Proben vorgenommen.

*Umsetzung von 7a mit SbCl<sub>5</sub>*: Eine Lösung von 1.4 g (5.8 mmol) **7a**<sup>4)</sup> in 10 ml Dichlormethan wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 20 min mit einer Lösung von 3.6 g (12.0 mmol) SbCl<sub>5</sub> in 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsge-



misch nacheinander mit Wasser, wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. bei Raumtemp. eingengt. Die GC-Analyse des Rückstandes zeigte zwei Peaks, die **4d** (45%) und **7d** (55%) zugeordnet wurden (Glassäule 0.3 × 300 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160°C bei 8°C/min). Mittels PGC wurden **4d** und **7d** isoliert (Glassäule 0.7 × 100 cm, 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–180°C bei 7.5°C/min).

*c*-3-Brom-*r*-1-chlor-1,2-dimethylcyclobutan (**4d**): Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR vgl. Tab. 1. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 11.4 (q, *J* = 126 Hz), 24.8 (qq, *J* = 128 und 3 Hz), 40.3 (d, *J* = 160 Hz), 50.1 (t, *J* = 143 Hz), 57.5 (d, *J* = 142 Hz), 63.1 (s). – MS (% rel. Int.): *m/e* = 122, 120 (21, 21) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br]<sup>+</sup>, 119, 117 (36, 100) [M – Br]<sup>+</sup>, 92, 90 (5, 16) [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Cl]<sup>+</sup>, 91, 89 (17, 46) [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Cl]<sup>+</sup>, 81 (53) [M – HBrCl]<sup>+</sup>, 55 (35) [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>. – IR (Film): 2978, 2938, 2876, 1454, 1440, 1382, 1268, 1240, 1205, 1152, 1075, 1011, 948, 892, 880, 812, 743 cm<sup>-1</sup>. – Ret.-Zeit: 8.8 min.

*t*-3-Brom-*r*-1-chlor-1,2-dimethylcyclobutan (**7d**): Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR vgl. Tab. 1. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 13.5 (q, *J* = 127 Hz), 31.6 (qt, *J* = 128 und 4 Hz), 43.1 (d, *J* = 160 Hz), 49.7 (t, *J* = 140 Hz), 55.4 (d), 71.5 (s). – MS (% rel. Int.): *m/e* = 122, 120 (21, 23) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br]<sup>+</sup>, 119, 117 (35, 100) [M – Br]<sup>+</sup>, 92, 90 (4, 14) [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Cl]<sup>+</sup>, 91, 89 (18, 50) [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Cl]<sup>+</sup>, 81 (53) [M – HBrCl]<sup>+</sup>, 55 (33) [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>. – IR (Film): 2975, 2924, 2872, 1452, 1433, 1376, 1271, 1243, 1206, 1158, 1001, 886, 858, 772, 709 cm<sup>-1</sup>. – Ret.-Zeit: 7.3 min.

C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> BrCl (197.5)	Ber.	C 36.49	H 5.10	Br 40.46	Cl 17.95
	Gef. für <b>4d</b>	C 36.32	H 5.10	Br 40.30	Cl 18.06
	Gef. für <b>7d</b>	C 36.40	H 4.98	Br 40.70	Cl 17.92

*Umsetzung von 8a mit SbCl<sub>5</sub>*: Eine Lösung von 1.2 g (5 mmol) **8a**<sup>4)</sup> in 10 ml Dichlormethan wurde bei –78°C unter Rühren innerhalb von 2 h mit 0.6 g (2 mmol) SbCl<sub>5</sub> in 5 ml Dichlormethan versetzt. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und goß das Gemisch in Eis/Wasser. Die organische Phase wurde nacheinander mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die GC-Analyse (Glassäule 0.3 × 300 cm, 2.5% OV 101 auf Chromosorb G; 60–180°C bei 4°C/min) zeigte die Peaks von nicht umgesetztem **8a** (26%) sowie der Produkte **8d** (17%), **8e** (4%), **11a** (8%), **11d** (9%), **11e** (2%), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>BrCl<sub>3</sub> (7%), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20%) und C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>3</sub>Cl (7%). Mittels PGC wurden diese Produkte isoliert (Glassäule 0.7 × 500 cm, 5% OV 101 auf Chromosorb G; 60–180°C auf 2°C/min). Die Verbindung **8d** wurde zu Vergleichszwecken unabhängig hergestellt.

*Herstellung von 8d*: In ein Gemisch von 5.0 g (61 mmol) 1,2-Dimethyl-1-cyclobuten und 10.7 g (60 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 150 ml Ether wurde bei –78°C unter Rühren 1 h ein Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Man ließ unter Durchleiten eines Stickstoffstromes auf Raumtemp. erwärmen und entfernte den Ether i. Vak. bei Raumtemp. Der Rückstand wurde mit 30 ml Tetrachlormethan versetzt, auf 0°C gekühlt, filtriert und das Filtrat i. Vak. bei Raumtemp. eingengt. Aus dem erhaltenen Rückstand wurde **8d** mittels PGC isoliert (Glassäule 0.7 × 350 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–180°C bei 10°C/min).

*trans*-1-Brom-2-chlor-1,2-dimethylcyclobutan (**8d**): Farblose Kristalle mit Schmp. 52°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.88 (breites s; 3H), 2.03 (d, *J* = 0.5 Hz; 3H), 2.29–2.52 (m; 4H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 31.1 (q, *J* = 130 Hz), 31.9 (q, *J* = 130 Hz), 36.4 (t, *J* = 142 Hz; C-3 und C-4), 67.2 (s), 72.1 (s). – MS (% rel. Int.): *m/e* = 200, 198, 196 (2, 2, 2) M<sup>+</sup>, 172, 170, 168 (3,9,8) [M – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 163, 161 (2,4) [M – Cl]<sup>+</sup>, 122, 120 (96, 100) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br]<sup>+</sup>, 119, 117 (23, 53) [M – Br]<sup>+</sup>, 78, 76 (23, 67) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Cl]<sup>+</sup>. – IR (CDCl<sub>3</sub>): 2987, 2970, 2940, 2875, 1460, 1447, 1385, 1241, 1227, 1146, 1070, 968, 832, 794 cm<sup>-1</sup>. – Ret.-Zeit: 10.2 min.

C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> BrCl (197.5)	Ber.	C 36.49	H 5.10	Br 40.46	Cl 17.95
	Gef.	C 36.52	H 5.05	Br 40.70	Cl 17.90

Die analytischen Daten der authentischen Substanz **8d** waren identisch mit denen, welche an **8d** aus der Umsetzung von **8a** mit  $\text{SbCl}_5$  erhalten wurden.

*trans*-1,2-Dichlor-1,2-dimethylcyclobutan (**8e**): Die Ret.-Zeit (7.6 min) und MS-Daten waren identisch mit denen einer verfügbaren authentischen Substanz<sup>4)</sup>.

2,5-Dibrom-3-methyl-2-penten (**11a**): Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen von **11a** aus der Umsetzung von **8a** mit  $\text{AgBF}_4$  (s. oben).

2-Brom-5-chlor-3-methyl-2-penten (**11d**): Farblose Flüssigkeit. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.89$  (q,  $J = 1.5$  Hz; 3H), 2.33 (m; 3H), 2.61 (breites t;  $J = 7.4$  Hz; 2H), 3.56 (t,  $J = 7.4$  Hz; 2H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 23.0, 25.2, 37.3, 41.8, 120.1, 130.2$ . – MS (% rel. Int.):  $m/e = 200, 198, 196$  (13, 56, 42)  $\text{M}^+$ , 149, 147 (77, 77)  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl}]^+$ , 119, 117 (43, 100)  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ , 67 (82)  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{BrCl}]^+$ . – Ret.-Zeit: 14.6 min.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BrCl}$  (197.5) Ber. C 36.49 H 5.10 Br 40.46 Cl 17.95

Gef. C 36.25 H 5.02 Br 40.65 Cl 18.03

2,5-Dichlor-3-methyl-2-penten (**11e**): Farblose Flüssigkeit. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.80$  (m; 3H), 2.08 (m; 3H), 2.55 (m; 2H), 3.52 (m; 2H). – MS (% rel. Int.):  $m/e = 156, 154, 152$  (2, 15, 20)  $\text{M}^+$ , 105, 103 (29, 100)  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl}]^+$ , 67 (12)  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{Cl}_2]^+$ . – Ret.-Zeit: 11.6 min. – Substanz nicht ausreichend für Elementaranalyse.

1) Die von den Ringen ausgehenden Striche bedeuten Methylgruppen.

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

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

4) K. Griesbaum, H. Mach und R. Hittich, Chem. Ber. **115**, 1911 (1982).

5) K. Griesbaum und Y. Chu, Chem. Ber. **107**, 838 (1974).

6) K. Griesbaum, G. O. Lie und E. Raupp, Chem. Ber. **114**, 3273 (1981).

7) Die hier und im folgenden genannten Prozentzahlen sind relative GC-Prozente bezogen auf die Flächen aller Produktpeaks. Bei den 1:1-Reaktionen lag zum Teil noch nicht umgesetztes Ausgangsmaterial vor, welches in den Prozentzahlen nicht berücksichtigt ist.

8) E. L. Eliel und K. M. Pietrusiewicz, Org. Magn. Reson. **13**, 193 (1980).

9) Gerüstisomerisierungen von Cyclobutylverbindungen unter Bildung von Cyclopropyl- und Homoallylverbindungen wurden insbesondere bei Solvolysereaktionen schon häufig beobachtet. Siehe z. B. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Bd. III, S. 1201 ff., Wiley, New York 1972.

10) J. G. Traynham und O. S. Pascual, J. Org. Chem. **21**, 1362 (1956).

11) K. J. Crowley, Tetrahedron **21**, 1001 (1965).

12) J.-L. Pierre und P. Arnaud, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 1040.

[362/82]