

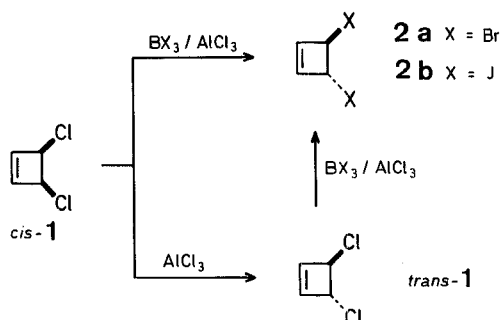
Ein einfacher Weg zu *trans*-3,4-Dihalocyclobuten

Heinz HOBERG*, Christian FRÖHLICH

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim/Ruhr

Aus der Reihe der 3,4-Dihalocyclobutene, die als Cyclobutadien-Vorstufe eine besondere Bedeutung besitzen¹, war bisher lediglich das *cis*-3,4-Dichlorocyclobuten (*cis*-1) leicht zugänglich². Verbindung *cis*-1 reagiert z. B. mit Eisencarbonylen zu Cyclobutadien-tricarbonyleisen³, während mit Nickel(0)-Verbindungen keine Cyclobutadien-Komplexe entstehen⁴. Um auch Cyclobutadien-Nickel-Komplexe zu erhalten, erschien es aussichtsreicher, anstelle von *cis*-1 das 3,4-Dibromo- bzw. 3,4-Diodocyclobuten einzusetzen. Letztere werden zwar bei der Oxidation von Cyclobutadien-tricarbonyleisen mit z. B. Cer(IV)-Salzen in Gegenwart von Lithium-halogeniden gebildet. Die experimentellen Angaben^{5,6} fehlen jedoch.

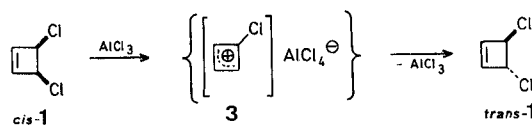
Wir fanden, daß der angestrebte Halogen-Austausch⁷ unmittelbar durch Zugabe von Trihaloboranen (BX₃; X = Br, J) zu *cis*-1 unter Bildung von *trans*-3,4-Dibromo- (**2a**) bzw. *trans*-3,4-Diodocyclobuten (**2b**) erreicht werden kann⁸.



In Gegenwart einer katalytischen Menge Aluminiumchlorid verläuft der Halogen-Austausch in Chloroform als Solvens schon bei 0°C innerhalb von 2 Stunden vollständig. Im Unterschied zum eingesetzten *cis*-1 sind jedoch in **2a** und **2b** die Halogen-Atome nicht mehr *cis*-, sondern *trans*-ständig angeordnet. Diese *cis-trans*-Isomerisierung erfolgt offensichtlich unter dem katalytischen Einfluß des Aluminiumchlorids, denn *cis*-1 wird durch Aluminiumchlorid in *trans*-3,4-Dichlorocyclobuten (*trans*-1) umgewandelt, während Bortrichlorid diese Isomerisierung nicht in gleichem Maße ermöglicht.

Der Halogen-Austausch Cl → Br(J) läßt sich auch an *trans*-1 mit BX₃/AlCl₃ zu **2a** bzw. **2b** realisieren.

Wir nehmen an, daß der die Isomerisierung einleitende Reaktionsschritt durch eine Komplexbildung im Sinne *cis*-1 → **3** abläuft, wobei sich dann durch Rekombination das thermodynamisch stabilere *trans*-1 bildet. [Die hier postulierte Zwischenstufe in Form eines Kations vom Typ **3** ist schon früher ¹H-N.M.R.-spektroskopisch nachgewiesen worden⁹].



Als Halogen-Spender dient dann das Bortrihalogenid, das mit Aluminiumchlorid im Gleichgewicht steht,



wobei das Bortrichlorid als flüchtige Komponente leicht entfernt wird.

Die Verbindungen **2a**, **2b** und *trans*-**1** sind im Vergleich zu *cis*-**1** erwartungsgemäß erheblich weniger stabil. So geht *trans*-**1** in Toluol bereits bei 90 °C innerhalb 60 min quantitativ in das offenkettige *trans-trans*-1,4-Dichloro-1,3-butadien über (Halbwertszeit bei 80 °C ~ 10 min). Bei Temperaturen im Bereich von ~ 80 °C werden auch **2a** und **2b** umgelagert, wobei jedoch keine einheitlichen Produkte entstehen.

Die auf die beschriebene Weise nun einfach zugänglichen 3,4-Dihalocyclobutene **2a** und **2b** zeigen gegenüber Tetracarbonylnickel eine im Vergleich zu *cis*-**1** und *trans*-**1** deutlich gesteigerte Reaktivität¹⁰.

Aufgrund der geringen thermischen Stabilität der nachstehenden Produkte **2a**, **2b** und *trans*-**1** ist eine gas-chromatographische Reinheitsprüfung nicht möglich.

trans-3,4-Dibromocyclobuten (**2a**):

cis- oder *trans*-3,4-Dichlorocyclobuten (1; 6.2 g, 50 mmol), Bortribromid (8.3 g, 33 mmol) und Aluminiumchlorid (~ 50 mg) werden in Chloroform (50 ml) 2 h bei 0 °C gerührt, wobei sich das Gemisch unter BCl₃-Entwicklung blaurot färbt. Anschließend wird das Solvens bei 1 torr abgezogen; Reste von Lewis-Säuren werden dann durch Zugabe von Triphenylphosphin (Farbumschlag nach braun) neutralisiert. Der flüssige Rückstand wird im Vakuum destilliert; Ausbeute: 9.1 g (86%); farblose Flüssigkeit, Kp: 25 °C/0.05 torr; n_D²⁰: 1.5641.

C ₄ H ₄ Br ₂	ber.	C 22.68	H 1.90	Br 75.42
(211.9)	gef.	22.63	2.11	75.31

M.S.: *m/e* = 210 (M⁺).

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): δ = 6.3 (m, 2H); 5.0 ppm (m, 2H) (vgl. Lit.⁶).

trans-3,4-Diodocyclobuten (**2b**):

Zu einer Suspension von *cis*- oder *trans*-3,4-Dichlorocyclobuten (1; 6.2 g, 50 mmol) und Aluminiumchlorid (~ 50 mg) in Chloroform (50 ml) läßt man unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 2 h eine Lösung von Bortriiodid (12.9 g, 33.3 mmol) in Chloroform (50 ml) tropfen. Die rötliche Reaktionsmasse wird dann vorsichtig auf Eiswasser (100 ml) gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 1 normaler Natriumthiosulfat-Lösung entfärbt, mit Wasser neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wird abgezogen und der flüssige Rückstand bei 10⁻⁴ torr im Kugelrohr destilliert; Ausbeute: 12.9 g (84%); schwach gelbe, licht- und luft-empfindliche Flüssigkeit, Kp: 45 °C/10⁻⁴ torr.

C ₄ H ₄ I ₂	ber.	C 15.70	H 1.32	I 82.98
(305.9)	gef.	15.92	1.42	82.61

M.S.: *m/e* = 306 (M⁺).

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): δ = 6.25 (m, 2H); 5.14 ppm (m, 2H) (vgl. Lit.⁶).

trans-3,4-Dichlorocyclobuten (*trans*-**1**):

cis-3,4-Dichlorocyclobuten (*cis*-**1**; 6.2 g, 50 mmol) wird mit Aluminiumchlorid (~ 50 mg) 2 h bei 0 °C gerührt, wobei das Gemisch eine blaue Farbe annimmt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Triphenylphosphin (bis zum Farbumschlag nach braun) beendet. Das Produkt *trans*-**1** wird dann bei 0.1 torr aus dem Gemisch heraus kondensiert und ist laut ¹H-N.M.R.-Spektrum rein; Ausbeute: 4.9 g (80%); farblose Flüssigkeit, Kp: 28 °C/20 torr; n_D²⁰: 1.4839.

C ₄ H ₄ Cl ₂	ber.	C 39.07	H 3.28	Cl 57.66
(123.0)	gef.	39.34	3.11	57.45

M.S.: *m/e* = 122 (M⁺).

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): δ = 6.26 (m, 2H); 4.8 ppm (m, 2H) (vgl. Lit.⁵).

Eingang: 2. April 1981
(geänderte Fassung: 13. Mai 1981)

* Korrespondenz-Adresse.

¹ G. Maier, *Angew. Chem.* **86**, 491 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 425 (1974).

T. Bally, S. Mamune, *Tetrahedron* **36**, 343 (1980).

- ² R. Criegee, W. Hörauf, W. D. Schellenberg, *Chem. Ber.* **86**, 126 (1953).
- R. Pettit, J. Henery, *Org. Synth.* **50**, 36 (1970).
- ³ R. Pettit, *J. Organomet. Chem.* **100**, 205 (1975).
- ⁴ P. M. Maitlis, K. W. Eberius, in: *Nonbenzenoid Aromatics*, Vol. II, Academic Press, New York, 1971, p. 380.
- C. Fröhlich, *Dissertation*, Universität Bochum, 1980.
- ⁵ G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 131 (1965).
- ⁶ E. K. G. Schmidt, L. Brener, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3240 (1970).
- ⁷ In *cis*-**1** kann Cl durch OCH₃ ohne Isomerisierung der Doppelbindung substituiert werden:
W. Kirmse, F. Scheidt, H. J. Vater, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3945 (1978).
- ⁸ In ähnlicher Weise gelang bereits ein Cl/Br-Austausch an perchlorierten drei- und fünfgliedrigen Carbocyclen:
S. W. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2481 (1966).
- R. West, P. T. Kwitowski, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4697 (1968).
- ⁹ G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5489 (1975).
- ¹⁰ H. Hoberg, C. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.