

# 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2-dihalo-cyclobutene

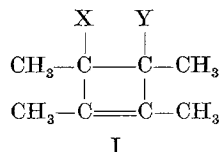
Von

**R. Riemschneider und U. Becker<sup>1</sup>**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 11. Juni 1959)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das reaktive Verhalten von Mono- und Dichloracetylen gegen sich selbst<sup>2</sup> und andere Alkine in Gegenwart von Katalysatoren und Chlorierungsmitteln sowie auch für unsere Versuche der Synthese von halogenhaltigen Vier- und Sechsringverbindungen<sup>3</sup> interessierte uns die von russischen Autoren<sup>4</sup> beschriebene SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Einwirkung auf Butin-(2). Bei dieser über Radikalketten verlaufenden Reaktion entstehen: 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2-dichlor-cyclobuten (I a), *trans*-2,3-Dichlor-buten-(2) und in großen Mengen polymere Produkte. Ia bot sich zunächst selbst als ein reaktionsfreudiger Ausgangsstoff an: Durch Einwirkung von NaJ auf Ia in Aceton erhielten



a: X = Cl, Y = Cl    b: X = J, Y = J    c: X = Cl, Y = F    d: X = Br, Y = Br

wir das Dijod-Analoge Ib vom Schmp. 80—82°. Der Austausch von einem Cl gegen F gelang durch SbF<sub>3</sub>- + SbF<sub>5</sub>-Behandlung von Ia : Ic. Die Difluorverbindung ließ sich nicht herstellen. Die Dibromverbindung

<sup>1</sup> Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

<sup>2</sup> R. Riemschneider und K. Brendel, unveröffentlicht.

<sup>3</sup> Wie z. B. auch der Synthese von Hexahalocyclohexanen aus *cis*-Dihaloäthylenen.

<sup>4</sup> I. Smirnow und A. Samkow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR. **1952**, 870. Vgl. auch R. Criegee und G. Louis, Chem. Ber. **90**, 417 (1957).

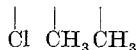
Id vom Schmp. 63° konnte aus Ia über die Diole mit HBr erhalten werden. Chlorierung von Ia unter milden Bedingungen führte zu einem wachsartigen Reaktionsprodukt, aus dem sich durch Vakuumsublimation und Kristallisation ein Tetrachlorid vom Schmp. 162° abtrennen ließ. Die Analogie der Konstitution von Ia—d ergibt sich aus den IR-Spektren. In dem bei 162° schmelzenden Ia-Chlorierungsprodukt sowie auch in anderen Ia-Chlorierungsprodukten fehlt die Doppelbindungsbande von Ia—d.

## Experimenteller Teil

### Herstellung der

#### 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2-dihalo-cyclobutene (Ia—d)

a) *Dichlorverbindung* (Ia): Ia vom Schmp. 56° erhielten wir nach Smirnow und Samkow<sup>4</sup> in 17% Ausbeute. Es ist nicht möglich, durch Änderung der Versuchsbedingungen die zu polymeren Produkten führende Hauptreaktion hintanzuhalten, da nur ein kleiner Teil des aus  $\text{CH}_3\text{—CCl}=\text{C}=\text{CH}_3$  und Butin-(2) gebildeten Radikals  $\text{CH}_3\text{—C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_3$  sterisch so günstig liegen



wird, daß daraus ein cyclisches Radikal mit einer Doppelbindung entsteht, aus dem sich durch Cl-Anlagerung dann Ia bildet. Das auf Grund dieser Radikalkettenreaktion zu erwartende *trans*-2,3-Dichlorbuten-(2),  $n_D^{20}$  1,4583, ließ sich nachweisen.

Das Ia-Chlorierungsprodukt vom Schmp. 162° ist sehr zersetzlich.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_4$  (249,9). Ber. C 38,43, H 4,80, Cl 56,76.  
Gef. C 38,22, H 4,90, Cl 55,99.

b) *Dijodverbindung* (Ib): 2 g Ia und 10 g Natriumjodid wurden in 90 ml reinstem Aceton vier Wochen bei —5° aufbewahrt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde wegen seiner Instabilität aus Aceton bei möglichst tiefer Temperatur umkristallisiert: 0,3 g Ib vom Schmp. 80—82°.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{J}_2$  (216,8). Ber. J 70,11. Gef. 70,01.

c) *Chlorfluorverbindung* (Ic): In der früher für partiell fluorierte Hexachlorcyclopentadiene beschriebenen Weise<sup>5</sup> wurde aus Ia und  $\text{SbF}_3 + \text{SbF}_5$  Ic vom Schmp. 20—24° erhalten.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{FCl}$  (162,6). Ber. Cl 21,81, F 11,68. Gef. Cl 21,77, F 11,43.

d) *Dibromverbindung* (Id): Die nach Smirnow bzw. Criegee und Mitarbeiter<sup>4</sup> aus Ia erhaltenen Diole lieferten bei der Behandlung mit HBr ein Reaktionsprodukt, aus dem sich nach kurzem Stehen mit Petroläther bei —50° Id abtrennen ließ, das nach Umkristallisieren bei 63° schmolz.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2$  (268,0). Ber. C 35,86, H 4,53, Br 59,63.  
Gef. C 35,88, H 4,50, Br 59,77.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit an dieser Stelle bestens gedankt.

<sup>5</sup> R. Riemschneider, A. Kühnl und W. Peyer, Mh. Chem. **86**, 884 (1955) und Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 11, Okt. 1947; C. A. **49**, 8216 g.