

Erich Lamparter und Michael Hanack

Vinyl-Kationen, VI¹⁾

Solvolyse von 1-Cyclononenyl- und 1-Cyclodeceny-trifluormethansulfonat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken
(Eingegangen am 12. Juni 1972)

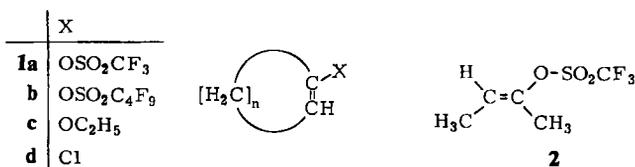
1-Cyclononenyl- (**1a**, $n = 7$) und 1-Cyclodeceny-trifluormethansulfonat (**1a**, $n = 8$) werden aus den entsprechenden Cycloalkanonen durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid dargestellt und die Solvolyseprodukte sowie die Solvolysegeschwindigkeiten in 50proz. wäbr. Äthanol bestimmt. Von den bisher untersuchten 1-Cycloalkenyl-trifluormethansulfonaten zeigen 1-Cyclononenyl- und 1-Cyclodeceny-trifluormethansulfonat die höchsten Solvolysegeschwindigkeiten. **1a** ($n = 7$) reagiert 55mal schneller, **1a** ($n = 8$) 20mal schneller als die acyclische Vergleichsverbindung *cis*-1-Methyl-propenyltriflat (**2**).

Vinyl Cations, VI¹⁾

Solvolytic of 1-Cyclononenyl- and 1-Cyclodeceny Trifluoromethanesulfonate

1-Cyclononenyl- (**1a**, $n = 7$) and 1-cyclodeceny trifluoromethanesulfonate (**1a**, $n = 8$) are prepared from the corresponding cycloalkanones and trifluoromethanesulfonic acid anhydride. The reaction products as well as the reaction rates are determined in 50 percent aqueous ethanol. 1-Cyclononenyl- and 1-cyclodeceny trifluoromethanesulfonate give the highest solvolytic rates of all 1-cycloalkenyl trifluoromethanesulfonates investigated so far. **1a** ($n = 7$) reacts 55 times faster, and **1a** ($n = 8$) 20 times faster than the comparable acyclic compound, *cis*-1-methylpropenyl triflate (**2**).

Die Solvolyse cyclischer Vinyl-trifluormethansulfonate²⁾ („Triflate“) **1a** und Nonafluorbutansulfonate¹⁾ („Nonafate“) **1b** wurde vom Cyclobutenyl-Derivat³⁾ (**1b**, $n = 2$) an für steigende Ringgrößen bis zu den 1-Cyclooctenyl-Derivaten (**1a**, $n = 6$) in Bezug auf Geschwindigkeitskonstante und Produktbildung untersucht.



¹⁾ V. Mittel.: L. R. Subramanian und M. Hanack, Chem. Ber. 105, 1465 (1972).

²⁾ W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack und P. J. Stang, J. Amer. chem. Soc. 93, 1513 (1971).

³⁾ L. R. Subramanian und M. Hanack, Angew. Chem. 84, 714 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 714 (1972).

Mit Ausnahme des 1-Cyclobutenylnonaflats (**1b**, $n = 2$), das sich durch eine aus der Reihe fallende hohe Solvolysesgeschwindigkeit auszeichnet³⁾, wird ein stetiges Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit vom nur langsam reagierenden 1-Cyclopentenyltriflat (**1a**, $n = 3$) (bzw. Nonaflat **1b**, $n = 3$) zum 1-Cyclooctenyltriflat (bzw. Nonaflat) (**1a**, **b**, $n = 6$) hin beobachtet^{1, 2)}.

Verwendet man zum Vergleich das *cis*-1-Methyl-propenyltriflat (**2**)⁴⁾, in dem das Vinyl-Kation die lineare Geometrie einnehmen kann, und setzt dessen relative Reaktionsgeschwindigkeit in 50proz. wäßr. Äthanol bei 100° $k_{rel.} = 1$, so beobachtet man unter gleichen Bedingungen für die Solvolysesgeschwindigkeit von 1-Cyclopentenyltriflat (**1a**, $n = 3$) $k_{rel.} = 1.1 \cdot 10^{-5}$, für **1a**, $n = 4$ $3.0 \cdot 10^{-4}$, für **1a**, $n = 5$ $3.2 \cdot 10^{-1}$ und für **1a**, $n = 6$ $3.4^2)$.

Bei den Solvolysen aller bisher untersuchten cyclischen Vinyl-derivate **1a**, **b** ($n = 2-6$) wurden als einzige Reaktionsprodukte die entsprechenden Cycloalkanone gefunden²⁾.

Im folgenden berichten wir über die Solvolysen des 1-Cyclononenyl- (**1a**, $n = 7$) und 1-Cyclodecenylnontriflats (**1a**, $n = 8$).

Zur Darstellung von 1-Cyclononenyltriflat (**1a**, $n = 7$) wurde Cyclononanon mit Pyridin und Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Methylenchlorid bei -20° umgesetzt⁵⁾ und drei Tage bei 0° gerührt. Nach der Aufarbeitung ergab die Kurzwegdestillation ein praktisch reines ketonfreies Triflat. Gaschromatographisch läßt sich 1-Cyclononenyltriflat im Gegensatz zu den niederen Homologen nicht bestimmen; auch bei tieferen Temperaturen tritt Zersetzung ein.

Bei der Umsetzung von Cyclodecanon mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Methylenchlorid bei -5° in Gegenwart von Natriumcarbonat⁵⁾ wurde nach drei Tagen Reaktionszeit ein Triflat isoliert, das durch Chromatographie über Aluminiumoxid und anschließende Kurzwegdestillation gereinigt wurde.

1-Cyclononenyl- (**1a**, $n = 7$) und 1-Cyclodecenylnontriflat (**1a**, $n = 8$) wurden zwei Tage lang bei 100° in 50proz. wäßr. Äthanol mit Triäthylamin als Puffer solvolysiert. Dabei entstanden aus **1a**, $n = 7$, 18% Cyclononadien-(1,2), 35% Cyclononin, 24% Cyclononanon sowie 11% 1-Äthoxy-cyclononen-(1) (**1c**, $n = 7$). Zwei weitere Komponenten mit zusammen 12% wurden nicht mit Sicherheit identifiziert; nach ihren Massenspektren könnte es sich um einen bicyclischen Alkohol bzw. Äther handeln.

Die Solvolyse von **1**, $n = 8$, ergab neben 31% Cyclodecadien-(1,2) und 60% Cyclodecin 9% Cyclodecanon. Die Reaktionsprodukte wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt und mit authent. Präparaten identifiziert^{6, 7)}.

Die Kinetik der Solvolyse in 50proz. Äthanol, die dem Zeitgesetz erster Ordnung gehorcht, wurde durch automatische potentiometrische Titration bestimmt⁸⁾ (Tab. 1).

4) P. J. Stang und R. H. Summerville, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4600 (1969).

5) T. E. Dueber, P. J. Stang, W. D. Pfeifer, R. H. Summerville, M. A. Imhoff, P. v. R. Schleyer, K. Hummel, S. Bocher, C. E. Harding und M. Hanack, Angew. Chem. **82**, 517 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 521 (1970).

6) G. C. Joshi, G. Nagendrapa und D. Devaprabhakara, Indian J. Chem. **7**, 296 (1969).

7) A. T. Blomquist, R. E. Burge Jr. und A. C. Sucsy, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3636 (1952).

8) H. J. Schneider, H. Schneider-Bernlöhr und M. Hanack, Liebigs Ann. Chem. **722**, 234 (1969).

Tab. 1. Solvolyse-Kinetik.
 Daten von 1-Cyclononyl- und 1-Cyclodecyltriflat (**1a**, $n = 7$ und 8) in 50proz. Äthanol

Triflat	Temp. °C	k (sec ⁻¹)	$k_{rel.}^{a)}$	ΔH^\ddagger (kcal/Mol)	ΔS^\ddagger (e. u.)
1a , $n = 7$	51.3	$(1.06 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	55	22.1	-5.8
	75.0	$(1.13 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$			
1a , $n = 8$	50.3	$(2.11 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$	20	24.3	-0.7
	50.2 ^{b)}	$(1.99 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$			
	50.2 ^{c)}	$(1.93 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$			
	75.1	$(3.32 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$			

a) Gegenüber *cis*-1-Methyl-propenyltriflat (**2**) ($k_{rel.} = 1$)²⁾.

b) Solvolyse bei pH 8.0.

c) Solvolyse bei pH 9.0.

1-Cyclononyltriflat (**1a**, $n = 7$) reagiert 16mal schneller als das 1-Cyclooctenyltriflat²⁾ bzw. 55mal schneller als das *cis*-1-Methyl-propenyltriflat (**2**), 1-Cyclodecyltriflat (**1a**, $n = 8$) reagiert 6mal schneller als das 1-Cyclooctenyltriflat bzw. 20mal schneller als **2**. Die Solvolysengeschwindigkeit von **1a**, $n = 8$ wird durch Basenzusätze nicht veränbert. Die bei pH = 8.0 und 9.0 in 50proz. Äthanol durchgeführten Solvolysen ergaben innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Geschwindigkeitskonstanten wie die Solvolyse ohne Basenzusatz (Tab. 1). Ein Additions-Eliminierungsmechanismus sowie ein konkurrierender bimolekularer Mechanismus⁹⁾ wird dadurch ausgeschlossen.

Die cyclischen Vinyltriflate mittlerer Ringgröße zeigen damit das gleiche Verhalten wie die gesättigten Cycloalkyltosylate^{10,11)}, bei denen ebenfalls ein Ansteigen der Solvolyse-Konstante von kleinen zu großen Ringen hin festzustellen ist, wobei das Geschwindigkeitsmaximum beim Cyclodecyltosylat liegt. Die hohe Reaktivität der Cycloalkyltosylate mittlerer Ringgröße wurde auf die Erniedrigung der I-Spannung im Übergangszustand zurückgeführt¹⁰⁾. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei den cyclischen Vinylderivaten **1a** und **b** mit steigender Ringgröße findet ihre Erklärung darin, daß die energetisch günstige lineare Geometrie des Vinyl-Kations im Übergangszustand mit steigender Ringgröße leichter eingenommen werden kann^{2,12)}. Beim 1-Cyclononyl- und 1-Cyclodecyltriflat kann dieser Effekt nicht allein verantwortlich sein, da ja bereits das 1-Cyclooctenyltriflat (**1a**, $n = 6$) eine höhere Solvolyse-Konstante als das offenkettige Triflat **2** besitzt²⁾. Vielmehr dürfte auch beim Cyclononyl- und Cyclodecyltriflat die erhöhte Solvolysengeschwindigkeit auf eine Erniedrigung der konformativen und transannularen Spannungen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zurückzuführen sein.

Die etwa 2.7mal größere Konstante von **1a**, $n = 7$, gegenüber **1a**, $n = 8$, ist vermutlich auf die verschiedenen Grundzustandsenergien beider Triflate zurückzuführen. *cis*-Cyclodecen ist um 2.87 kcal/Mol weniger gespannt als das *cis*-Cyclononen, wie aus den Hydrierungswärmen beider Verbindungen hervorgeht¹³⁾. Dieser Energieunterschied läßt sich qualitativ auf die entsprechenden Triflate übertragen.

⁹⁾ Z. Rappoport, T. Bäßler und M. Hanack, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4985 (1970).

¹⁰⁾ H. C. Brown und G. Ham, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2735 (1956).

¹¹⁾ R. Heck und V. Prelog, Helv. chim. Acta **38**, 1541 (1955).

¹²⁾ M. Hanack, Accounts chem. Res. **3**, 209 (1970).

¹³⁾ R. B. Turner und W. R. Meador, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4133 (1957).

Die Annahme der *cis*-Konfiguration für **1a**, $n = 8$, gründet sich darauf, daß die NMR-Spektren des 1-Cyclodecyltriflats und des *cis*-1-Cyclodecylchlorids (**1d**, $n = 8$)¹⁴⁾ identisch sind. Bei allen bisher dargestellten *cis*-Cycloalkenyltriflaten liegt — wie Tab. 2 zeigt — das Signal des Vinylprotons zwischen τ 4.10 und 4.73. Das *trans*-1-Cyclodecyltriflat läßt eine chemische Verschiebung des Vinylprotons nach höherem Feld erwarten^{15, 16)}.

Tab. 2. NMR (τ -Werte) von Vinyltriflaten

Triflat	Vinylproton
1a , $n = 5$	4.10
1a , $n = 6$	4.35
1a , $n = 7$	4.40
1a , $n = 8$	4.50
<i>cis</i> -1-Methyl-propenyltriflat (2)	4.73
<i>trans</i> -1-Methyl-propenyltriflat	5.02

Versuche, **1a** ($n = 8$) durch Addition von Trifluormethansulfonsäure⁴⁾ an Cyclodecin herzustellen, schlugen fehl.

Für das *trans*-1-Cyclodecyltriflat wäre wegen seiner im Vergleich zum *cis*-Isomeren höheren Grundzustandsenergie eine größere Geschwindigkeitskonstante zu erwarten. Die Solvolyse des *trans*-Isomeren läuft vermutlich dann nicht mehr über ein Vinyl-Kation, sondern wie beim *trans*-1-Methyl-propenyltriflat⁴⁾ über einen Synchronmechanismus bei ausschließlicher Bildung von Cyclodecin.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. K. Schank, Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, danken wir für die Überlassung von Cyclononanon, Cyclodecanon und *cis*-1-Cyclodecylchlorid.

Beschreibung der Versuche

1-Cyclononenyl-trifluormethansulfonat (**1a**, $n = 7$): In eine Lösung von 5.0 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid¹⁷⁾ und 2.4 g Pyridin in 30 ccm Methylenchlorid tropfte man bei -20° unter Rühren langsam 1.4 g Cyclononanon in 5 ccm Methylenchlorid. In 3 Tagen bei 0° schlug die Farbe der Lösung von Gelb nach Rot um. Es wurde mit Eiswasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, das Methylenchlorid i. Vak. abgedampft und der Rückstand einer Kurzwegdestillation unterworfen. Sdp._{0,8} $57-59^\circ$; Ausb. 0.45 g (17%).

IR (Film): 1685 (Doppelbindung); 1420, 1250, 1215, 1145/cm (SO_2CF_3). — NMR (CCl_4): τ 4.40 (t, 1H, Vinylproton); 7.8–8.0 (m, 4H, Allylprotonen); 8.45 (m, 10H, Methylenprotonen).

1-Cyclodecyl-trifluormethansulfonat (**1a**, $n = 8$): Zu einer Lösung von 12.7 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 75 ccm Methylenchlorid gab man 6.4 g wasserfreies Natriumcarbonat, tropfte bei -5° unter Rühren langsam 4.6 g Cyclodecanon in 15 ccm Methylen-

¹⁴⁾ W. R. Moore und R. C. Bertelson, J. org. Chemistry **27**, 4182 (1962).

¹⁵⁾ E. W. Garbisch jr. und J. Wohlbe, Chem. Commun. **1968**, 306.

¹⁶⁾ C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. chim. Acta **49**, 164 (1966).

¹⁷⁾ T. Gramstad und R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4069.

chlorid zu und ließ 3 Tage bei 0° reagieren. Vom festen Rückstand wurde abfiltriert, mit Eiswasser mehrmals gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Den Rückstand chromatographierte man über eine 30 cm lange Al₂O₃-Säule mit n-Pentan als Elutionsmittel. Das isolierte Triflat wurde durch Kurzwegdestillation weiter gereinigt. Sdp.₁ 81–82°; Ausb. 4.2 g (50%).

C₁₁H₁₇F₃O₃S (286.1) Ber. C 46.15 H 5.94 Gef. C 45.96 H 6.01

IR (Film): 1690 (Doppelbindung); 1420, 1252, 1215, 1145/cm (SO₂CF₃). — NMR (CCl₄): τ 4.50 (t, 1H, Vinylproton); 7.4–8.1 (m, 4H, Allylprotonen); 8.5 (m, 12H, Methylenprotonen).

Solvolyse

Je 1 g der Triflate **1a** (n = 7) und **1a** (n = 8) wurde unter Zusatz von 0.8 g Triäthylamin in 70 ccm 50proz. wäbr. Äthanol gelöst und in einer Ampulle 2 Tage lang auf 90° erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Die Solvolyseprodukte wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt (5-m-Diäthylenglykolsuccinat-Säule, 10%, 120°, 25 ccm N₂/Min.) und durch ihre Spektren bzw. mit Hilfe authent. Proben identifiziert.

Entstanden waren aus *1-Cyclononenyltriflat*: 18% Cyclononadien-(1.2); IR (Film): 1955, 850/cm (Allenbande); NMR (CCl₄): τ 4.8 (m, 2H, —CH=C=CH—); 7.9 (m, 4H, —CH₂—C=C=C—CH₂—); 8.45 (m, 8H, —[CH₂]₄—). 35% Cyclononin; IR (Film): 2250/cm (Dreifachbindung); NMR (CCl₄): τ 7.8 (m, 4H, —CH₂—C≡C—CH₂—); 8.38 (m, 10H, —[CH₂]₅—). 24% Cyclononanon und 11% 1-Äthoxy-cyclononen-(1) (**1c**, n = 7), identifiziert durch sein Massenspektrum.

Bei der Solvolyse von *1-Cyclodecenytriflat* waren entstanden: 31% Cyclodecadien-(1.2); IR (Film): 1960, 870/cm (Allenbande); NMR (CCl₄): τ 4.95 (m, 2H, —CH=C=CH—); 8.0 (m, 4H, —CH₂—C=C=C—CH₂—); 8.55 (m, 10H, —[CH₂]₅—). 60% Cyclodecin; IR (Film): 2265/cm (Dreifachbindung); NMR (CCl₄): τ 7.9 (m, 4H, —CH₂—C≡C—CH₂—); 8.38 (m, 12H, —[CH₂]₆—) und 9% Cyclodecanon.

Kinetik

Die Geschwindigkeitskonstanten der Triflate wurden durch potentiometrische Titration der freiwerdenden Trifluormethansulfonsäure mit 0.015*n* NaOH nach der kontinuierlichen Methode bestimmt⁸⁾.

[209/72]