

Vinyl-Kationen, 12¹⁾

Solvolyse von 1,3-Cycloheptadien-2-yl- und 1,3-Cyclooctadien-2-yl-trifluormethansulfonat

Erich Lamparter und Michael Hanack*

Fachbereich 14, Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 29. Mai 1973

1,3-Cycloheptadien-2-yl- (**3b**) und 1,3-Cyclooctadien-2-yl-trifluormethansulfonat (**3c**) werden aus den entsprechenden 2-Cycloalken-1-onen durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure-anhydrid dargestellt und die Produkte sowie Geschwindigkeiten der Solvolyse in 60proz. bzw. 50proz. wäbr. Äthanol bestimmt. **3b** solvolysiert etwa gleich schnell wie 1-Cycloheptenyl-trifluormethansulfonat (**11**), **3c** reagiert etwa 10³mal schneller als 1-Cyclooctenyl-trifluormethansulfonat (**12**). Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Dienyltriflate **3b** und **3c** wird mit zunehmender Stabilisierung eines intermediären Vinylkations durch die allylständige Doppelbindung erklärt.

Vinyl Cations, 12¹⁾

Solvolysis of 1,3-Cycloheptadien-2-yl and 1,3-Cyclooctadien-2-yl Trifluoromethanesulfonate

1,3-Cycloheptadien-2-yl (**3b**) and 1,3-Cyclooctadien-2-yl trifluoromethanesulfonate (**3c**) are synthesized by treating the corresponding 2-cycloalkene-1-ones with trifluoromethanesulfonic acid anhydride. The solvolysis products and rates of **3b** and **3c** are determined in 60% and 50% ethanol, respectively. **3b** solvolyzes with about the same rate as 1-cycloheptenyl trifluoromethanesulfonate (**11**), **3c** reacts 10³ times faster than 1-cyclooctenyl trifluoromethanesulfonate (**12**). The higher rates of the dienyltriflates **3b** and **3c** are explained by an increasing stabilization of the intermediate vinyl cations by the allylic double bond.

Anhand eines umfangreichen Versuchsmaterials wurde in jüngster Zeit gezeigt, daß die Bildung von Vinylkationen auch bei Solvolysen einfacher Vinyllderivate möglich ist²⁾. Vinylkationen als reaktive Zwischenstufen treten bei der Solvolyse in geeigneten Lösungsmitteln auf, wenn besonders günstige Abgangsgruppen verwendet werden. Hierfür eignet sich das Trifluormethansulfonat-Anion (Triflat)^{2,3)} oder das noch schneller reagierende Nonafluorbutansulfonat-Anion (Nonafat)⁴⁾. Die in großer Zahl untersuchten acyclischen und cyclischen Triflate und Nonafate reagieren in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke, gegebenenfalls unter Umlagerung, über Vinylkationen-Mechanismen. Werden weniger gute Abgangsgruppen, wie zum Beispiel Tosylate oder Halogenide, verwendet, so lassen sich die

¹⁾ 11. Mittel.: L. R. Subramanian, H. Bentz und M. Hanack, *Synthesis* **1973**, 293.

²⁾ Zusammenfassende Darstellung: M. Hanack, *Accounts Chem. Res.* **3**, 209 (1970); G. Modena und U. Tonellato, *Advan. Phys. Org. Chem.* **9**, 185 (1971).

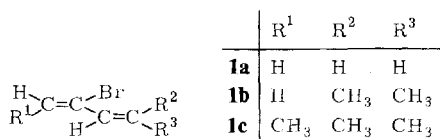
³⁾ W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack und P. J. Stang, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1513 (1971).

⁴⁾ L. R. Subramanian und M. Hanack, *Chem. Ber.* **105**, 1465 (1972).

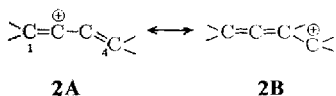
Vinyl-derivate nur dann mit merklicher Geschwindigkeit unter Heterolyse z.B. der Kohlenstoff-Halogenbindung solvolysieren, wenn das Vinylkation durch Nachbargruppen mit Elektronendonatorwirkung stabilisiert wird²⁾.

Zur Stabilisierung von Vinylkationen eignen sich alle Substituenten, die auch zur Stabilisierung von gesättigten Carbeniumionen verwendet worden sind. Auf klassische Art, d.h. durch Überlappung von besetzten p-Orbitalen mit dem vakanten p-Orbital des Vinylkations, wirken z.B. die Phenyl-⁵⁾ und die Vinylgruppe⁶⁾. Zur nichtklassischen Stabilisierung von Vinylkationen eignet sich besonders gut die Cyclopropylgruppe⁷⁾.

Die Vinylgruppe wurde zum ersten Mal von *Grob* und *Spaar*⁶⁾ zur Stabilisierung verwendet. Sie solvolysierten 2-Brombutadien (**1a**) und alkylsubstituierte 2-Brombutadiene, z. B. **1b** und **1c**, in 80proz. Äthanol und ermittelten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Reaktionsprodukte. Dabei zeigte es sich, daß das unsubstituierte 2-Brombutadien (**1a**) sehr langsam reagiert, daß dagegen durch Einführen von Methylgruppen an C-4 (**1b**) die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 10⁴ erhöht werden kann^{6,8)}. Der reaktionsfördernde Einfluß der Methylsubstituenten ist auf die Verteilung der positiven Ladung im mesomeren



Vinylkation **2A** ↔ **2B** zurückzuführen, der Elektronenmangel am C-Atom 4 in der Grenzformel **2B** wird durch die Methylgruppen teilweise kompensiert. Die Reaktionsprodukte



entsprechen der Verteilung der positiven Ladung in **2A** ↔ **2B**. Aus **1b** entsteht bei der Solvolyse in 80proz. Äthanol über die Enolform das entsprechende α,β-ungesättigte Keton, aber auch der Allenyläther. Methylgruppen an C-1 (**1c**) beeinflussen die Reaktivität nur wenig, wie aus einem Vergleich der Solvolysengeschwindigkeit von **1b** und **1c** hervorgeht. Voraussetzung für die in **2A** ↔ **2B** angegebene Ladungsverteilung ist, daß die Ebenen der beiden Doppelbindungen in **1b** zueinander senkrecht stehen.

Sind die Doppelbindungen dagegen koplanar angeordnet, wie z. B. im 2-Brom-1,3-cyclohexadien (**3a**) und im 3-Brom-1,5-dimethyl-1,3-cyclohexadien⁹⁾, so wäre die Reaktionsfähigkeit isolierter Vinylbromide bei Solvolysereaktionen zu erwarten²⁾. Tatsächlich konnten diese cyclischen Bromdiene unter den üblichen Solvolysebedingungen nicht zur Reaktion gebracht werden⁹⁾.

⁵⁾ C. A. Grob und G. Cseh, *Helv. Chim. Acta* **47**, 194 (1964); L. L. Miller und D. A. Kaufmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 7282 (1968); Z. Rappoport und A. Gal, ebenda **91**, 5246 (1969); C. A. Grob und H. R. Pfaendler, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2060 (1971).

⁶⁾ C. A. Grob und R. Spaar, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 1439; *Helv. Chim. Acta* **53**, 2119 (1970).

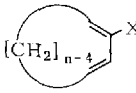
⁷⁾ M. Hanack und T. Bäßler, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 2117 (1969); S. A. Sherrod und R. G. Bergman, ebenda **91**, 2115 (1969); J. L. Derocque, F.-B. Sundermann, N. Youssif und M. Hanack, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 419; W. E. Heyd und M. Hanack, *Angew. Chem.* **85**, 309 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 318 (1973).

⁸⁾ C. A. Grob, *Chimia* **25**, 87 (1971).

⁹⁾ C. A. Grob und H. R. Pfaendler, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2130 (1970).

Wir berichten im folgenden über die Solvolysen des 1,3-Cycloheptadien-2-yl-triflormethansulfonates (Triflat) (**3b**) und des 1,3-Cyclooctadien-2-yl-triflates (**3c**) und untersuchen, inwieweit die benachbarte Doppelbindung infolge der größeren Beweglichkeit der Ringe eine Allylstabilisierung des Vinylkations bewirken kann.

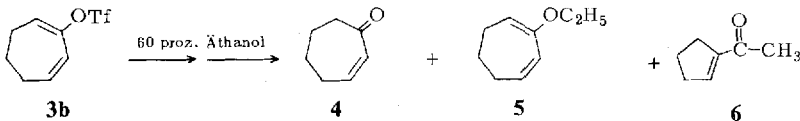
	n	X
3a	6	Br
3b	7	OSO ₂ CF ₃
3c	8	OSO ₂ CF ₃
3d	6	OSO ₂ CF ₃



Zur Darstellung von **3b** setzte man 2-Cyclohepten-1-on mit Trifluormethansulfonsäure-anhydrid bei -20°C in Methylenechlorid um¹⁰) und ließ drei Tage bei Raumtemperatur in Gegenwart von Natriumcarbonat reagieren. Durch Chromatographie über Kieselgel wurde **3b** vom nichtumgesetzten Cycloheptenon abgetrennt und durch Kurzwegdestillation weiter gereinigt.

3c erhielt man entsprechend aus 2-Cycloocten-1-on und Trifluormethansulfonsäure-anhydrid bei -20°C in Gegenwart von Pyridin¹¹). Die Reinigung erfolgte wie bei **3b** durch Chromatographie über Kieselgel.

1,3-Cycloheptadien-2-yl-triflat (**3b**) wurde 4 Tage lang bei 100°C in 60proz. wäbr. Äthanol mit Triäthylamin als Puffer solvolysiert. Es entstanden die für einen Vinylkation-Mechanismus zu erwartenden Reaktionsprodukte. Neben 70% 2-Cyclohepten-1-on (**4**) und 27% 2-Äthoxy-1,3-cycloheptadien (**5**) wurden 3% 1-Acetyl-1-cyclopenten (**6**) gefunden. Bei einer Solvolysetemperatur von 140°C kehrte sich das Produktverhältnis der beiden Ketone um. Die gaschromatographische Analyse zeigte 55% **6**, 32% **4** und 13% **5**.

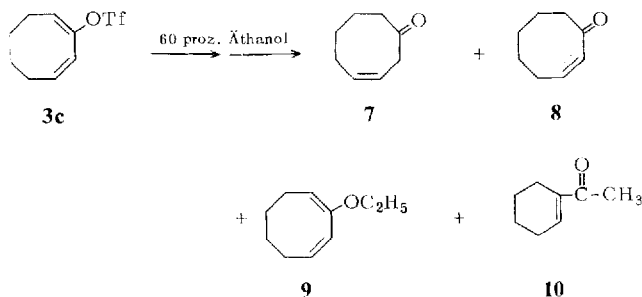


1,3-Cyclooctadien-2-yl-triflat (**3c**) wurde 2 Tage lang bei 100°C unter sonst gleichen Bedingungen wie **3b** solvolysiert. Die Solvolyseprodukte bestanden aus 77% 3-Cycloocten-1-on (**7**), 16% 2-Cycloocten-1-on (**8**) und 7% 2-Äthoxy-1,3-cyclooctadien (**9**). Auch hier wurde bei 140°C ein Umlagerungsprodukt, das 1-Acetyl-1-cyclohexen (**10**), gefunden.

Die aus **3b** und **3c** erhaltenen 1-Acetyl-1-cycloalkene **6** und **10** entstehen nicht wie die anderen Solvolyseprodukte über einen Vinylkation-Mechanismus sondern durch eine sekundäre thermische Umlagerung aus den zunächst gebildeten 2-Cycloalken-1-onen **4** und **8**. Über den Mechanismus dieser Reaktion wird an anderer Stelle berichtet.

¹⁰) 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., Int. Ed. Engl.* **9**, 521 (1970).

¹¹) E. Lamparter und M. Hanack, *Chem. Ber.* **105**, 3789 (1972).



3-Cycloocten-1-on (**7**) wird durch Isomerisierung der Doppelbindung aus dem zun\u00e4chst entstehenden **8** erhalten. Wie von *Heap* und *Whitham*¹²⁾ gezeigt wurde, ist bei den unges\u00e4tigten Achtringketonen **7** und **8** aus konformativen Gr\u00fcnden das nichtkonjugierte Isomere **7** bevorzugt. Das Gleichgewicht zwischen **7** und **8** liegt weitgehend auf der Seite des 3-Cycloocten-1-ons (**7**).

Die Kinetik der Solvolyse der Triflate **3b** und **3c** in 50proz. \u00c5thanol wurde bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten durch automatische potentiometrische Titration bestimmt¹³⁾. Sie gehorcht dem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Tab. zeigt die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten von **3b** und **3c** sowie zum Vergleich die Solvolysengeschwindigkeiten von 1-Cycloheptenyl- (**11**) und 1-Cyclooctenyl-triflat (**12**).

Kinetik und thermodynamische Parameter der Solvolyse von Triflaten in 50proz. \u00c5thanol

Triflat	Temp. °C	$k(s^{-1})$	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (Clausius)
3b	66.2	$(1.45 \pm 0.18) \cdot 10^{-5}$	23.0	-13.4
	66.2 ^{a)}	$(1.42 \pm 0.21) \cdot 10^{-5}$		
	76.2	$(4.03 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$		
 11	75.2	$(4.31 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$ ³⁾		
3c	26.0	$(1.00 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	21.0	-12.4
	35.5	$(3.06 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$		
	35.5 ^{a)}	$(2.95 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$		
	50.3	$(1.26 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$		
 12	49.4	$(1.87 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$ ³⁾		

^{a)} Solvolyse bei pH 9.0.

¹²⁾ N. *Heap* und G. H. *Whitham*, J. Chem. Soc. B **1966**, 164.

¹³⁾ H.-J. *Schneider*, H. *Schneider-Bernl\u00f6hr* und M. *Hanack*, Liebigs Ann. Chem. **722**, 234 (1969).

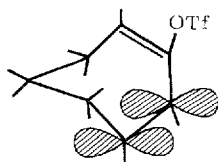
Die Solvolysegeschwindigkeiten der beiden Triflate **3b** und **3c** werden durch Basen praktisch nicht verändert. Bei pH 9,0 werden innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Geschwindigkeitskonstanten wie ohne Basenzusatz gefunden. Dadurch wird sowohl ein Additions-Eliminierungsmechanismus als auch ein bimolekularer Mechanismus für die Solvolyse der Triflate ausgeschlossen¹⁴⁾.

Wie die Tab. zeigt, unterscheiden sich die cyclischen Dienyltriflate **3b** und **3c** in ihren Reaktionsgeschwindigkeiten charakteristisch von den entsprechenden cyclischen Vinyltriflaten gleicher Ringgröße aber mit nur einer Doppelbindung. Das Triflat **3b** reagiert fast gleich schnell wie das 1-Cycloheptenyl-triflat (**11**)³⁾, **3c** solvolysiert etwa 10³mal schneller als das 1-Cyclooctenyl-triflat (**12**)³⁾.

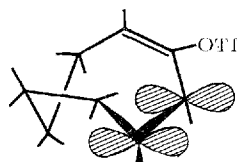
Die Einführung von zwei Doppelbindungen in die genannten Ringsysteme führt bei den Triflaten **3b** und **3c** zu einer Erhöhung der Spannung bei der Ausbildung eines linearen Vinylkations im Vergleich zu den nur eine Doppelbindung enthaltenden Triflaten **11** und **12**.

Für **3b** und **3c** wäre daher im Vergleich zu **11** bzw. **12** eine geringere Solvolysegeschwindigkeit zu erwarten. Die etwa gleiche Reaktionsgeschwindigkeit von **3b** mit **11** und besonders die im Vergleich zu **12** stark erhöhte Solvolysegeschwindigkeit von **3c** zeigen deutlich, daß das intermediäre Vinylkation durch die allylständige Doppelbindung in diesen Ringsystemen stabilisiert wird.

Modellbetrachtungen zeigen, daß es sowohl in **3b** als auch in **3c** zu einer günstigen Wechselwirkung zwischen dem vakanten p-Orbital des Vinylkations und den Orbitalen der allylständigen Doppelbindung kommen kann. Die notwendige Voraussetzung dafür ist eine koplanare oder angenähert koplanare Lage des vakanten p-Orbitals des Vinylkations mit den Orbitalen der allylständigen Doppelbindung, was bedeutet, daß die Ebenen der Doppelbindungen im ursprünglichen Dien **3b** und **3c** angenähert eine senkrechte Lage zueinander einnehmen müssen. In **3b** bilden die Ebenen der Doppelbindung einen Winkel von ca. 50°, wenn die Konformation **3B** für diesen Ring zugrunde gelegt wird. In dieser Konformation stehen alle Wasserstoffatome auf Lücke, es kommt zu keinen nennenswerten transannularen Wechselwirkungen der Wasserstoffatome, die dann auftreten, wenn die Ebenen der Doppelbindung eine koplanare Anordnung einnehmen würden. Die Konformation **3B** des Triflates **3b** erlaubt zumindest eine teilweise Überlappung der beteiligten Orbitale und damit eine gewisse Stabilisierung des intermediären Vinylkations.



3B (Konformation von **3b**)



3C (Konformation von **3c**)

Formel **3C** zeigt eine Konformation von **3c**, bei der die Ebenen der Doppelbindung praktisch senkrecht aufeinander stehen. Dadurch ist die Voraussetzung für eine maximale Überlappung des vakanten p-Orbitals des sich ausbildenden Vinylkations

¹⁴⁾ Z. Rappoport, T. Bäßler und M. Hanack, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4985 (1970).

mit den Orbitalen der allylständigen Doppelbindung gegeben. Die etwa 1000mal höhere Reaktionsgeschwindigkeit von **3c** gegenüber **12** dürfte im wesentlichen auf die höhere Stabilisierung des Vinylkations zurückzuführen sein.

Bisher ist es noch nicht gelungen 1,3-Cyclohexadien-2-yl-triflat¹⁵⁾ (**3d**) in den Mengen herzustellen, die für eine genaue Verfolgung der Kinetik und der Produktanalyse notwendig sind. Das aus 2-Cyclohexen-1-on und Trifluormethansulfonsäureanhydrid in sehr geringer Ausbeute erhaltene **3d** reagiert wie das entsprechende Bromid **3a** bei der Solvolyse in 50proz. Äthanol außergewöhnlich langsam. Die geringe Reaktivität von **3d** kann wie beim Bromid **3a** auf der ungünstigen Lage der koplanar angeordneten Doppelbindungen beruhen, die für eine Stabilisierung des Vinylkations besonders ungünstig ist. Das bei der Solvolyse von **3d** nach 14 Tagen bei 140°C entstandene 2-Cyclohexen-1-on deutet aber nicht notwendigerweise auf die intermediäre Bildung eines Vinylkations, sondern kann auch auf eine O-Spaltung bei der Solvolyse des Triflates zurückgeführt werden. Entsprechende Beobachtungen wurden in jüngster Zeit bei Solvolysereaktionen von Phenyltriflaten gemacht¹⁶⁾. Der Mechanismus der Solvolyse von **3d** wird weiter untersucht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der VW-Stiftung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1,3-Cycloheptadien-2-yl-trifluormethansulfonat (3b): Zur Lösung von 8.46 g Trifluormethansulfonsäure-anhydrid in 50 ml Methylenchlorid gab man 4.24 g wasserfreies Natriumcarbonat und tropfte bei -20°C unter Rühren langsam 2.2 g 2-Cyclohepten-1-on in 10 ml Methylenchlorid zu. Man ließ 3 Tage bei Raumtemp. reagieren, dekantierte vom festen Rückstand und wusch die dunkelrote Lösung mehrmals mit Eiswasser. Über Natriumsulfat wurde getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Den viskosen Rückstand chromatographierte man über eine 30 cm lange Kieselgel-Säule mit n-Pentan. Zur weiteren Reinigung wurde das Triflat einer Kurzwegdestillation unterworfen. Sdp. 39°C/0.5 Torr; Ausb. 2.0 g (42%).

IR (Film): 1675, 1630 (Doppelbindungen); 1420, 1250, 1215, 1145 cm⁻¹ (SO₂CF₃). - UV (Hexan): λ_{max} = 253 nm; (1,3-Cycloheptadien λ_{max} = 248 nm). NMR (CCl₄): τ 4.0-4.2 (m, 3H, Vinylprotonen); 7.15-7.7 (m, 4H, Allylprotonen); 7.88-8.25 (m, 2H, Methylenprotonen).

C₈H₉F₃O₃S (242.1) Ber. C 39.62 H 3.71 Gef. C 39.2 H 3.95

1,3-Cyclooctadien-2-yl-trifluormethansulfonat (3c): Zu einer Lösung von 16.8 g Trifluormethansulfonsäure-anhydrid und 6.4 g Pyridin in 100 ml Methylenchlorid tropfte man bei -20°C unter Rühren langsam 5.0 g 2-Cycloocten-1-on in 25 ml Methylenchlorid, ließ die Reaktionsmischung, deren Farbe allmählich von Gelb nach Braun umschlägt, auf Raumtemp. kommen und arbeitete nach 3 Tagen auf. Dazu wurde mit Eiswasser mehrmals gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat das Methylenchlorid i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde über Kieselgel mit n-Pentan chromatographiert. Das isolierte Triflat wurde durch Kurzwegdestillation weiter gereinigt. Sdp. 52-53°C/0.6 Torr; Ausb. 2.6 g (25%).

¹⁵⁾ H. Bentz und M. Hanack, unveröffentlichte Versuche.

¹⁶⁾ L. R. Subramanian und M. Hanack, unveröffentlichte Versuche.

IR (Film): 1665, 1655 (Doppelbindungen); 1420, 1245, 1215, 1143 cm^{-1} (SO_2CF_3). – UV (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 233$ nm; (1,3-Cyclooctadien $\lambda_{\text{max}} = 227$ nm). – NMR (CCl_4): τ 4.15 (m, 3H, Vinylprotonen); 7.35–7.91 (m, 4H, Allylprotonen); 8.12–8.6 (m, 4H, Methylenprotonen).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$ (256.1) Ber. C 42.21 H 4.27 Gef. C 41.7 H 4.13

Solvolysen

Je 1 g der Triflate **3b** und **3c** wurde unter Zusatz von 0.8 g Triäthylamin in 20 ml 60proz. wäbr. Äthanol gelöst und in einer Ampulle 4 Tage bzw. 2 Tage auf 100°C erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Die Solvolyseprodukte wurden durch PGC getrennt (5-m-Diäthylenglycolsuccinat-Säule, 10%, 150°C , 25 ml N_2/min) und durch ihre Spektren bzw. mit Hilfe authent. Proben identifiziert.

Aus 1,3-Cycloheptadien-2-yl-triflat (**3b**) entstanden: 70% 2-Cyclohepten-1-on (**4**); 27% 2-Äthoxy-1,3-cycloheptadien (**5**), identifiziert durch das MS; 3% 1-Acetyl-1-cyclopenten (**6**): IR (Film): 1675 (konj. Ketonbande); 1615 cm^{-1} (konj. Doppelbindung). – NMR (CCl_4): τ 3.35 (m, 1H, Vinylproton); 7.2–7.65 (m, 4H, Allylprotonen); 7.78 (s, 3H, Methylprotonen); 7.85–8.3 (m, 2H, Methylenprotonen).

Bei 140°C Solvolysetemperatur wurden gefunden: 32% **4**, 13% **5** und 55% **6**.

Bei der Solvolyse von 1,3-Cyclooctadien-2-yl-triflat (**3c**) entstanden: 77% 3-Cycloocten-1-on (**7**). – IR (Film): 1708 (Ketonbande), 1655 cm^{-1} (Doppelbindung). – NMR (CCl_4): τ 4.35 (m, 2H, Vinylprotonen); 6.9–7.0 (d, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 7.5–8.5 (m, 8H, Methylenprotonen). 16% 2-Cycloocten-1-on (**8**); 7% 2-Äthoxy-1,3-cyclooctadien (**9**), identifiziert durch das MS.

Bei 140°C Solvolysetemperatur entstanden: 20% **7**, 9% **8**, 8% **9** und 63% 1-Acetyl-1-cyclohexen (**10**). – IR (Film): 1665 (konj. Ketonbande), 1640 cm^{-1} (konj. Doppelbindung). – NMR (CCl_4): τ 3.2 (m, 1H, Vinylproton); 7.5–8.0 (m, 4H, Allylprotonen); 7.85 (s, 3H, Methylprotonen); 8.3–8.5 (m, 4H, Methylenprotonen).

Kinetik

Die Geschwindigkeitskonstanten der Triflate wurden durch potentiometrische Titration der freiwerdenden Trifluormethansulfonsäure mit 0.015 N NaOH nach der kontinuierlichen Methode bestimmt¹³.

[213/73]