

Vinyl-Kationen, 20¹⁾

Synthese und Solvolyse von Bicyclo[5.3.0]dec-1-en-2-yl-triflat

M. Joseph Chandy, L. R. Subramanian und Michael Hanack*

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

Eingegangen am 17. Dezember 1974

Bicyclo[5.3.0]dec-1-en-2-yl-triflat (**6**) und $\Delta^{1(8a)}$ -Octalin-1-yl-triflat (**7**) wurden synthetisiert und ihre Solvolysereaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. **6** reagiert in 50proz. wäbr. Äthanol und in 70proz. Trifluoräthanol weitgehend unter Umlagerung zum 1-Decalon (**3**). In absol. Trifluoräthanol tritt ebenfalls Umlagerung in das Octalinylnsystem ein, wobei der Enoläther **11** erhalten wird. **7** solvolysiert in den gleichen Lösungsmitteln weitgehend unter Struktur-erhaltung, eine Umlagerung in das Bicyclo[5.3.0]decan-System wird nur in untergeordnetem Maße beobachtet. – Das Triflat **6** solvolysiert in 50proz. wäbr. Äthanol 343 mal schneller als **7**. – Die Produktanalysen sowie die Kinetik zeigen, daß die Solvolysen über Vinyl-Kationen ablaufen, wobei das Octalinyln-Kation **2** sich durch eine höhere Stabilität gegenüber dem bicyclischen Vinyl-Kation **4** auszeichnet.

Vinyl Cations, 20¹⁾

Synthesis and Solvolysis of Bicyclo[5.3.0]dec-1-ene-2-yl Triflate

Bicyclo[5.3.0]dec-1-ene-2-yl triflate (**6**) and $\Delta^{1(8a)}$ -octalinyln triflate (**7**) were synthesized and the solvolyses of both compounds were investigated in different solvents. **6** reacts in 50% aqueous ethanol and in 70% trifluoroethanol mostly with rearrangement to 1-decalone (**3**). Similarly, a rearrangement to the octalinyln system occurs in absol. TFE, in which the enol ether **11** is formed. In contrast, **7** solvolyses in the same solvents mostly with retention of structure. A rearrangement to the bicyclo[5.3.0]decane system was observed only in small amounts. – The triflate **6** solvolyses in 50% aqueous ethanol 343 times faster than **7**. The product analyses as well as the kinetics show that the solvolyses occur *via* vinyl cation intermediates. The octalinyln cation **2** would appear to have a higher stability than the bicyclic vinyl cation **4**.

Vor kurzem haben wir gezeigt, daß 5-Cyclodecinyln-Derivate **1** bei Solvolysereaktionen besonders leicht unter Beteiligung der Dreifachbindung umlagern, wobei die *cis-trans*-1-Decalone (**3**) gebildet werden^{2–5)}. So solvolysiert 5-Cyclodecinyln-*p*-nitrobenzoat (**1a**) in 75proz. Äthanol unter quantitativer Umlagerung zu **3** etwa 20mal schneller als das

¹⁾ 19. Mitte: J. Salaun und M. Hanack, J. Org. Chem., im Druck.

²⁾ C. E. Harding und M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1971, 1253.

³⁾ M. Hanack, C. E. Harding und J. L. Derocque, Chem. Ber. 105, 421 (1972).

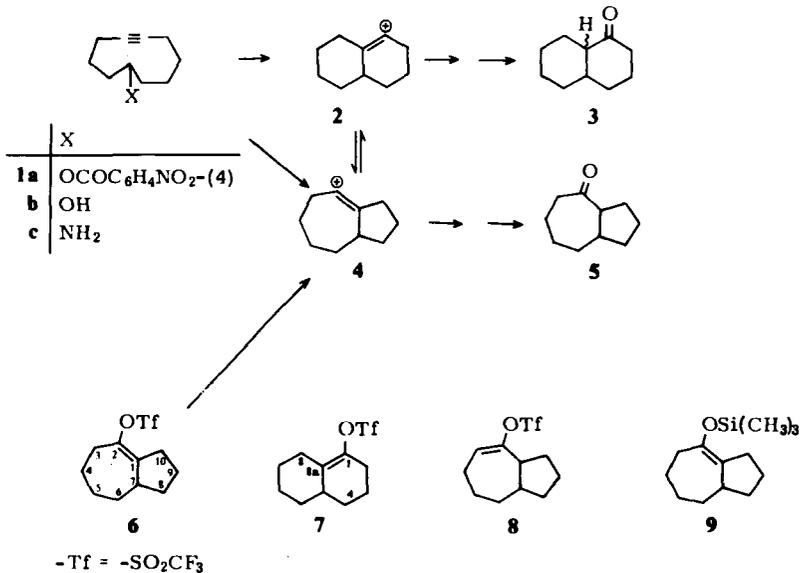
⁴⁾ M. J. Chandy und M. Hanack, unveröffentlichte Versuche.

⁵⁾ S. auch R. J. Balf, B. Rao und L. Weiler, Can. J. Chem. 49, 3135 (1971).

cis-5-Cyclodeceny-*p*-nitrobenzoat⁶⁾, für das eine Beteiligung der Doppelbindung bei der Ionisierung mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Die leichte Umlagerungsfähigkeit von 5-Cyclodeceny-Derivaten zeigt sich auch bei der Reaktion von 5-Cyclodecinol (**1b**) mit Säuren^{3,5)}. Bei der Umsetzung von **1b** mit äthanolischer Salzsäure bei 40°C wird bereits nach 20 h eine quantitative Umlagerung zu 1-Decalon (**3**) beobachtet. 5-Cyclodeceny-amin (**1c**) reagiert mit salpetriger Säure unter teilweiser Umlagerung ebenfalls zu **3**³⁾. Eine ähnliche Isomerisierung tritt bei der Reaktion von 5-Cyclodecin-1-on mit Mineralsäuren und mit Bortrifluorid ein, wobei das $\Delta^{4a(8a)}$ -Octalin-1-on gebildet wird³⁾.

Die beschriebenen Umlagerungsreaktionen der 5-Cyclodeceny-Derivate **1** zu 1-Decalon (**3**) wurden mit der intermediären Bildung des Vinyl-Kations **2** erklärt³⁾. **2** entsteht aus **1** durch transanuläre Umlagerung unter Beteiligung der Dreifachbindung und reagiert mit dem Lösungsmittel zu einem Gemisch von *cis*- und *trans*-**3**. Bicyclo[5.3.0]decan-2-on (**5**), das nach diesem Mechanismus ebenfalls entstehen könnte, wurde weder bei der Solvolyse des *p*-Nitrobenzoats **1a** noch bei der säurekatalysierten Isomerisierung des Alkohols **1b** gefunden³⁾. Die bevorzugte Bildung von **3** erklärten wir mit der höheren Stabilität des Vinyl-Kations **2** im Vergleich zu dem bicyclischen Vinyl-Kation **4**, dessen Substitution durch das Lösungsmittel zu **5** führen sollte³⁾. Für die Umsetzung des Alkohols **1b** mit Säuren zu **3** wurde auch ein konzertierter Mechanismus vorgeschlagen, für den ein zwei Sechsringe einschließender Übergangszustand günstiger wäre⁵⁾.

Wir berichten im folgenden über die Synthese und die Solvolysen des Bicyclo[5.3.0]-dec-1-en-2-yl-trifluormethansulfonats (**6**) (-triflats) und des $\Delta^{1(8a)}$ -Octalin-1-yl-triflats (**7**). Durch die Solvolysen dieser Triflate sollte Aufschluß darüber erhalten werden, ob das aus **6** entstehende Vinyl-Kation **4** sich, wie oben angenommen, tatsächlich in das stabilere Octalinylnylvinyl-Kation **2** umlagert.



⁶⁾ H. L. Goering und W. D. Closson, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3511 (1961).

Synthese der Ausgangsprodukte

Während die Synthese des Octalinyltriflats **7** nach den von uns beschriebenen Methoden aus 1-Decalon (**3**) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid ohne Schwierigkeiten möglich war⁷⁾, konnte das Bicyclo[5.3.0]decenyl-triflat **6** auf diese Weise nicht in reiner Form erhalten werden. Die Umsetzung von Bicyclo[5.3.0]decan-2-on (**5**) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter verschiedenen Bedingungen führte stets zu einem Gemisch der Triflate **6** und **8**⁸⁾. Alle Versuche, diese beiden Triflate zu trennen, schlugen fehl.

Die Synthese von reinem **6** gelang schließlich auf folgendem Wege: **5** wurde zunächst in Dimethylformamid in Gegenwart von Triäthylamin mit Trimethylchlorosilan in den Trimethylsilyläther **9** übergeführt⁹⁾. Hierbei entsteht ausschließlich das Isomere mit der Doppelbindung in 1-Stellung. **9** konnte durch Reaktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumcarbonat in das Triflat **6** übergeführt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Triflate **6** und **7** wurden in Lösungsmitteln unterschiedlicher Nucleophilie und Ionisierungsstärke solvolysiert und die Reaktionsprodukte gaschromatographisch ermittelt. Die Hydrolyse des Bicyclo[5.3.0]dec-1-en-2-yl-triflats (**6**) in Äthanol/Wasser (1 : 1) mit Lutidin als Puffer ergab ein Gemisch von 51% 1-Decalon (**3**) und 49% Bicyclo[5.3.0]decan-2-on (**5**). Die Solvolyse von **6** in 70proz. Trifluoräthanol führte zu einem noch höheren Anteil an umgelagerten Keton: **3** entstand zu 61%. Das Octalinyltriflat **7** wurde ebenfalls in 50proz. wäbr. Äthanol und 70proz. Trifluoräthanol unter sonst gleichen Bedingungen wie **6** solvolysiert. Neben **3** entstand in geringer Menge **5**. Die genaue Produktzusammensetzung zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Solvolyseprodukte von Bicyclo[5.3.0]dec-1-en-2-yl-triflat (**6**) und $\Delta^{1(8a)}$ -Octalin-1-yl-triflat (**7**). Reaktionszeit 4d; Temperatur 105°C; gepuffert mit 2.0mol 2,6-Lutidin (TFE = Trifluoräthanol)

	Lösungsmittel	Reaktionsprodukte in %			
		3	5	11	10
Triflat 6	50proz. Äthanol	51	49	—	—
	70proz. TFE	61	39	—	—
	absol. TFE	32 ^{*)}	8 ^{*)}	48	12
Triflat 7	50proz. Äthanol	96	4	—	—
	70proz. TFE	98	2	—	—
	absol. TFE	28 ^{*)}	Spuren	71	Spuren

^{*)} Entstanden durch Spuren von Wasser im Lösungsmittel.

Die Analyse der Solvolyseprodukte erwies sich wegen der Ähnlichkeit der isomeren Ketone **3** und **5** als besonders schwierig. **3** und **5** unterscheiden sich praktisch nicht in ihren NMR-Spektren, auch die IR-Spektren sind sehr ähnlich. Da beide als *cis-trans*-

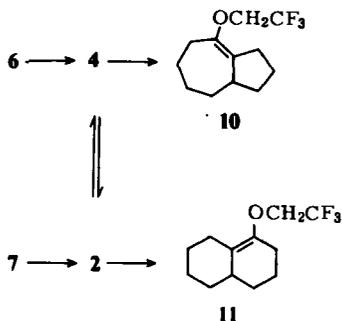
⁷⁾ Th. E. Dueber, P. J. Stang, W. D. Pfeifer, R. H. Summerville, M. A. Imhoff, P. v. R. Schleyer, K. Hummel, S. Bocher, Ch. E. Harding und M. Hanack, *Angew. Chem.* **82**, 517 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 521 (1970).

⁸⁾ K. Adam und M. Hanack, unveröffentlichte Versuche.

⁹⁾ H. O. House, L. J. Czuba und H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **34**, 2324 (1969).

Gemische anfallen, wobei sich *trans*-3 und *cis*-5 bzw. *cis*-3 und *trans*-5 in ihren Retentionszeiten nur sehr geringfügig unterscheiden, war auch eine saubere gaschromatographische Trennung trotz Kombination verschiedener Säulen nicht möglich. Zur Identifizierung wurden 3 und 5 deshalb durch präparative Gaschromatographie soweit wie möglich angereichert und mit Hilfe ihrer Massenspektren anhand der authentischen Vergleichspräparate identifiziert. 3 und 5 unterscheiden sich charakteristisch in ihrem Fragmentierungsverhalten. Eine gaschromatographische Trennung der *cis-trans*-isomeren Ketone 3 und 5 gelang dagegen auf einer 50 m langen Äthylenglycol-Succinat-Kapillarsäule, wodurch die quantitative Zusammensetzung der Solvolyseprodukte ermittelt werden konnte.

Die Solvolysen der Triflate 6 und 7 in absol. Trifluoräthanol führten zu einem Gemisch der Trifluoräthyl-enoläther 10 und 11, die nicht getrennt, aber durch ihre IR-, NMR- und Massenspektren identifiziert wurden. Die Enoläther werden bereits bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min durch verdünnte Salzsäure quantitativ in die Ketone 5 und 3 übergeführt.



Ein Vergleich der in Tab. 1 aufgeführten Produktzusammensetzungen zeigt deutlich, daß bei der Solvolyse des Bicyclo[5.3.0]dec-1-en-2-yl-triflats (6) über die Vinyl-Kationen 4 und 2 weitgehend Umlagerung unter Bildung des Octalinylnyl- bzw. Decalinylnylsystems eintritt. Bei der Solvolyse von Octalinylnyl-triflat 7 wird dagegen eine Umlagerung in das Bicyclo[5.3.0]decenyl-System nur in sehr geringem Maße beobachtet. Schon die Produktzusammensetzung läßt daher auf eine höhere Stabilität des sich intermediär bildenden Vinyl-Kations 2 schließen.

Wie aus Tab. 1 weiter hervorgeht, ist der Anteil am umgelagerten Keton 3 bei der Solvolyse des Triflats 6 deutlich von der Nucleophilie des Lösungsmittels abhängig. 3 entsteht um so mehr, je geringer die Nucleophilie des verwendeten Lösungsmittelgemisches ist. In dem besonders wenig nucleophilen absol. Trifluoräthanol¹⁰⁾ werden bis zu 80% umgelagerte Produkte (3 und 11) erhalten. Die deutliche Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Nucleophilie und der Ionisierungsstärke des verwendeten Lösungsmittels ist ein weiterer Hinweis auf den Ablauf der Umlagerungsreaktion über Vinyl-Kationen (2 bzw. 4).

Die Solvolysesgeschwindigkeiten des Triflats 6 wurden in 50proz. Äthanol durch kontinuierliche potentiometrische Titration bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

¹⁰⁾ J. M. Harris, D. J. Raber, W. C. Neal jr. und M. D. Dukes, Tetrahedron Lett. 1974, 2331.

Tab. 2 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Vergleich mit dem Octalinyltriflat **7** sowie dem Cyclohex-1-enyl- (**12**) und Cyclohept-1-enyl-triflat (**13**)¹¹⁾. Aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten geht hervor, daß das Bicyclodecenyiltriflat **6** 343mal schneller als das Octalinyltriflat **7** und 52mal schneller als das Cycloheptenyiltriflat **13** solvolysiert. **7** reagiert 157mal schneller als das Cyclohexenyl-triflat **12**.

Tab. 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Solvolyse von Bicyclo[5.3.0]-dec-1-en-2-yl-triflat (**6**)

	Temp. (°C)	$k(s^{-1})$	$\Delta H(kcal/mol)$
 6	51.4 ^{a)}	$(1.09 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$	27.1
	75.2 ^{a)}	$(2.08 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	
	99.82 ^{b)}	$(2.87 \cdot 10^{-2})$	
	100. ^{b)}	$(2.95 \cdot 10^{-2})$	
	100.45 ^{b)}	$(3.08 \cdot 10^{-2})$	
 7	100.07 ¹¹⁾	$(8.60 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$	25.9
	125.4	$(8.41 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$	
 12	100.0 ¹¹⁾	$(5.47 \cdot 10^{-7})$	31.2
	125.15 ¹¹⁾	$(8.16 \pm 0.16) \cdot 10^{-6}$	
 13	99.82 ¹¹⁾	$(5.72 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$	26.3
	100.45 ¹¹⁾	$(5.83 \pm 0.07) \cdot 10^{-4}$	

^{a)} Nicht gepuffert.

^{b)} Extrapoliert.

Die Interpretation der Solvolysengeschwindigkeiten von **6** und **7** muß im Zusammenhang mit den Produktanalysen, d. h. unter Berücksichtigung der relativen Stabilitäten der sich intermediär bildenden Vinyl-Kationen **2** und **4** erfolgen.

Aus der Produktanalyse der isomeren Triflate **6** und **7** konnte gefolgert werden, daß sich das aus **6** bildende Vinyl-Kation **4** zumindest teilweise in das stabilere Vinyl-Kation **2** umlagert. Obwohl das zunächst entstehende **4** einen 7-Ring enthält, in dem das Vinyl-Kation leichter die energetisch stabilere lineare Form einnehmen kann, besitzt **2** insgesamt gesehen eine geringere Spannungsenergie und ist damit das stabilere Vinyl-Kation. Dieses resultiert aus der Gesamtspannung von **4** gegenüber **2**. In **4** wird die etwas günstigere Anordnung für das Vinyl-Kation durch die höhere Energie der Doppelbindung an einem Cyclopentanring überkompensiert. Legen wir für **4** als Modell das Methylencyclopentan, für **2** als Modell das 1-Methyl-1-cyclohexen zugrunde, so wird dieser Unterschied verständlich, Methylencyclopentan besitzt eine um 5 kcal/mol (Enthalpie) höhere Ringspannung als das 1-Methyl-1-cyclohexen¹²⁾.

Die höhere Solvolysengeschwindigkeit von **6** gegenüber **7** dürfte auf eine aus den gleichen Gründen erhöhte Grundzustandsenergie von **6** gegenüber **7** zurückzuführen sein. Ver-

¹¹⁾ 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).

¹²⁾ P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2377 (1970).

mutlich spielt eine Beteiligung des über die Doppelbindung wandernden Kohlenstoffs im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nur eine geringe Rolle¹¹⁾.

Die Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. M. J. Chandy dankt dem *Ökumenischen Studienwerk Bochum* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Bicyclo[5.3.0]dec-1-en-2-yl-trimethylsilyl-äther (9): Zu einer Lösung von 6.52 g (0.06 mol) frisch dest. Trimethylchlorsilan und 12.12 g (0.12 mol) Triäthylamin in 22 ml Dimethylformamid tropfte man 7.6 g (0.05 mol) *Bicyclo[5.3.0]decan-2-on* (5) (dargestellt nach Lit.¹³⁾), wobei sich allmählich ein brauner Niederschlag bildete⁹⁾. Man rührte 44 h bei 120–130°C, extrahierte viermal mit Pentan und trocknete die Pentanlösung nach Waschen mit verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung über Natriumsulfat. Nach Abdampfen des Pentans wurden 9.5 g (76%) 9 vom Sdp. 120–125°C/15 Torr erhalten. Die gaschromatographische Analyse (3-m-Säule, 10% Carbowax 20 m, 175°C, 45 ml N₂/min) zeigte neben 9 (80%) 20% nicht umgesetztes 5. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte kein Vinylproton an. 5 ließ sich leicht durch Chromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel: Petroläther, Sdp. 40–70°C) abtrennen. Nach Destillation erhielt man 4.8 g (48%) reines 9 vom Sdp. 123°C/15 Torr.

IR (Film): 1680 cm⁻¹ (ν_{C=C}). – NMR (CCl₄): δ = 0.15 (s, CH₃, 9H); 0.9–2 (m, 10H, CH₂); 2.1–2.7 ppm (m, 5H, Allyl-H).

C₁₈H₂₄O_{Si} (222.4) Ber. C 69.60 H 10.07 Gef. C 69.92 H 10.12

Bicyclo[5.3.0]dec-1-en-2-yl-triflat (6): Zu einer Lösung vom 1.43 g (5 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 20 ml Methylchlorid gab man 0.65 g wasserfreies Natriumcarbonat und rührte 15 min bei –15°C⁷⁾. Zu der Mischung tropfte man 1.12 g 9, rührte noch 2 h bei –15°C und anschließend noch 22 h bei Raumtemp. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen und Abdampfen des Methylchlorids wurde das rohe Triflat durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Elutionsmittel Petroläther, Sdp. 40–70°C) gereinigt. Durch Kurzwegdestillation bei 135°C Badtemperatur/15 Torr erhielt man 0.85 g (60%) gaschromatographisch reines Triflat 6 (3-m-Säule, 10% Carbowax 20 m, 180°C, 45 ml N₂/min).

IR (Film): 1695 (ν_{C=C}); 1420, 1250, 1215, 1145 cm⁻¹ (SO₂CF₃). – NMR (CCl₄): δ = 2.45 (m, 5H, Allyl-H); 1.2–2.25 ppm (m, 10H, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 141.52, 132.49 (olef. C-Atome); 38.03, 34.78, 29.90, 28.27, 27.17, 26.39, 25.80, 21.58 ppm (alicyclische C-Atome). – MS: m/e = 284 (M⁺), 91 (100%), 135 (45%, M⁺ – CF₃SO₃).

C₁₁H₁₅F₃O₃S (284.3) Ber. C 46.46 H 5.32 S 11.28 Gef. C 46.52 H 5.27 S 11.45

Δ^{1(8a)}-Octalin-1-yl-triflat (7)⁷⁾: Zu einer Lösung von 2.82 g (0.01 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 15 ml Methylchlorid gab man 1.03 g (0.01 mol) wasserfreies Natriumcarbonat, rührte 15 min bei –15°C, tropfte anschließend 1.52 g (0.01 mol) 1-Decalon (3) zu und rührte noch 2 d bei 15°C. 7 wurde wie beschrieben aufgearbeitet und durch Säulenchromatographie gereinigt. Nach Kurzwegdestillation bei 135°C Badtemperatur/15 Torr Ausb. 1.2 g,

IR (Film): 1695 (ν_{C=C}); 1415, 1240, 1215, 1145 cm⁻¹ (SO₂CF₃). – NMR (CCl₄): δ = 1.75 (m, 10H, CH₂); 2.3 ppm (m, 5H, Allyl-H).

C₁₁H₁₅F₃O₃S (284.3) Ber. C 46.46 H 5.32 S 11.28 Gef. C 46.79 H 5.30 S 10.99

¹³⁾ H. L. Goering, A. C. Olson und H. H. Espy, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5371 (1956).

*Solvolysen**Bicyclo[5.3.0]decenyl-triflat 6*

In 50proz. Äthanol: 0.425 g (1.5 mmol) **6** wurden unter Zusatz von 0.214 g (2 mmol) 2,6-Lutidin in 10 ml 50proz. wäbr. Äthanol gelöst und in einer Ampulle 4 d auf 105°C erhitzt. Die Lösung wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach Waschen mit verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung trocknete man über Na₂SO₄. Die gaschromatographische Analyse (50-m-EGS-Kapillarsäule, 130°C, Trägergas N₂) zeigte, daß 51% 1-Decalon (**3**) und 49% Bicyclo[5.3.0]decan-2-on (**5**) entstanden waren. Die beiden Ketone wurden durch präparative Gaschromatographie angereichert und ihre Identität mit authent. Proben durch ihre Massenspektren sichergestellt. Peak 1 (**3**): $m/e = 152$ (M^+), 109 (100%), 67 (98), 97 (73). Peak 2 (**5**): $m/e = 152$ (M^+), 95 (100%), 67 (90), 111 (56).

In 70proz. Trifluoräthanol: Wie vorstehend mit 0.2 g **6** in 10 ml Lösungsmittel mit 2 mmol 2,6-Lutidin. Die gaschromatographische Analyse (Kapillarsäule) ergab 61% **3** und 39% **5**.

In absol. Trifluoräthanol: Wie oben in 10 ml absol. Trifluoräthanol. Die direkte gaschromatographische Analyse zeigte, daß neben **3** und **5** ein Gemisch der Enoläther **10** (12%) und **11** (48%) entstanden waren. **10** und **11** wurden zusammen von den Ketonen **3** und **5** durch präparative Gaschromatographie abgetrennt.

Das Gemisch **10/11** wurde mit sehr verdünnter Salzsäure bei Raumtemp. 5 min gerührt, wobei man die Ketone **3** und **5** erhielt. **11** war identisch mit dem Enoläther¹⁴⁾, der bei einer Trifluoräthanololyse von 5-Cyclodecynyl-*p*-nitrobenzoat (**1a**) entstanden war. Dieser Enoläther ergab bei der Reaktion mit verdünnter Salzsäure **3**. — **11**: IR (CCl₄) 1680 cm⁻¹ ($\nu_{C=C}$). — NMR (CCl₄): $\delta = 1-2.6$ (m, 15H, Ringprotonen), 3.6–4.2 ppm (m, 2H, CH₂CF₃). — MS: $m/e = 234$ (M^+), 107 (100%), 79 (99).

Octalinylnyl-triflat 7

In 50proz. Äthanol: 0.2 g **7** wurden in 10 ml 50proz. wäbr. Äthanol unter Zusatz von 2 mmol 2,6-Lutidin bei 105°C 4 d solvolysiert. Die gaschromatographische Analyse (Kapillarsäule) zeigte, daß **3** (96%) und **5** (4%) entstanden waren.

In 70proz. Trifluoräthanol: Wie vorstehend. Die gaschromatographische Untersuchung (Kapillarsäule) zeigte, daß neben **3** (98%) nur geringe Mengen von **5** (2%) entstanden waren.

In absol. Trifluoräthanol: Wie oben. Die direkte gaschromatographische Analyse (Kapillarsäule) zeigte, daß neben dem Keton **3** und Spuren des Ketons **5** und des Enoläthers **10** überwiegend (71%) der Enoläther **11** entstanden war.

Kinetik: Die Solvolyse des Triflats **6** wurde durch automatische potentiometrische Titration verfolgt¹⁴⁾. Dazu wurden die thermostatisierten 0.01 M Lösungen des Triflats in dem verwendeten Lösungsmittel mit 0.015 M NaOH kontinuierlich titriert.

¹⁴⁾ H. J. Schneider, H. Schneider-Bernlöhner und M. Hanack, Liebigs Ann. Chem. **722**, 234 (1969).