

Vinylkationen, 24<sup>1)</sup>

## Eine [1,2]-Hydridwanderung bei der Solvolyse von Phenylvinyl-trifluormethansulfonaten

Klaus-Peter Jäckel und Michael Hanack\*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,  
Lehrstuhl für Organische Chemie II,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 20. April 1976

(*E*- und (*Z*)-1-Methyl-2-phenylvinyl-trifluormethansulfonat (3*E*, 3*Z*) und 1-Benzylvinyl-trifluormethansulfonat (4) wurden dargestellt, ihre Solvolyseprodukte aufgeklärt und die Solvolysegeschwindigkeiten in verschiedenen 2,2,2-Trifluoroethanol/Wasser-Gemischen bestimmt. Bei der Solvolyse von 3*E* und 3*Z* entstand neben anderen Produkten Ethylphenylketon (9), wodurch im zunächst entstehenden Vinylkation 10 eine [1,2]-Hydridwanderung über die Doppelbindung hinweg nachgewiesen wurde. Eine [1,2]-Hydridverschiebung in Richtung auf die Doppelbindung konnte bei der Solvolyse von 4 nicht gefunden werden.

Vinyl Cations, 24<sup>1)</sup>

### A [1,2]-Hydride Shift in the Solvolysis of Phenylvinyl Trifluoromethanesulfonates

(*E*- and (*Z*)-1-methyl-2-phenylvinyl trifluoromethanesulfonate (3*E*, 3*Z*) and 1-benzylvinyl trifluoromethanesulfonate (4) have been synthesized. Their products of solvolysis were identified and their rates of solvolysis determined in various 2,2,2-trifluoroethanol/water mixtures. Solvolysis of 3*E* and 3*Z* leads, besides other products, to ethyl phenyl ketone (9), demonstrating a [1,2]-hydride shift across the double bond in the initially formed vinyl cation 10. In the solvolysis of 4, a [1,2]-hydride shift towards the double bond has not been found.

[1,2]-Hydridwanderungen sind bei der Erzeugung von Carbenium-Ionen durch Solvolysereaktionen schon seit längerer Zeit bekannt und gut untersucht<sup>2)</sup>. Vinylkationen, die als Zwischenstufen bei Solvolysereaktionen geeigneter Vinyllderivate entstehen, unterscheiden sich in vielen Reaktionen nicht von den trisubstituierten (gesättigten) Carbenium-Ionen<sup>3)</sup> und sollten daher ebenfalls Wasserstoffverschiebungen erwarten lassen. So konnten wir kürzlich zum ersten Mal bei der Solvolyse von (*E*- und (*Z*)-2-Cyclopropyl-1-methylvinyl-trifluormethansulfonat (Triflat) (1*E*, 1*Z*)<sup>4,5)</sup> eine [1,2]-Hydridverschiebung über die Doppelbindung und bei der Sol-

<sup>1)</sup> 23. Mitteil.: M. J. Chandy und M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4515.

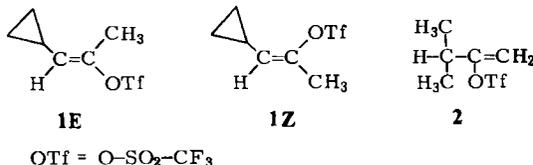
<sup>2)</sup> J. L. Fry und G. J. Karabatsos, *Carbonium Ions* (G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), 1. Aufl., Vol. II, S. 521, Wiley, New York 1970; D. M. Brouwer und H. Hogeveen, *Prog. Phys. Org. Chem.* **9**, 179 (1972).

<sup>3)</sup> M. Hanack, *Acc. Chem. Res.* **3**, 209 (1970); G. Modena und U. Tonellato, *Adv. Phys. Org. Chem.* **9**, 185 (1971); P. J. Stang, *Prog. Phys. Org. Chem.* **10**, 276 (1973); L. R. Subramanian und M. Hanack, *J. Chem. Educ.* **52**, 80 (1975).

<sup>4)</sup> K. P. Jäckel und M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1637.

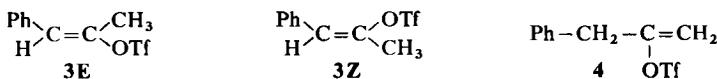
<sup>5)</sup> K. P. Jäckel und M. Hanack, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 2305.

volyse von 1-Isopropylvinyl-trifluormethansulfonat (2)<sup>5,6)</sup> eine [1,2]-Hydridwanderung in Richtung auf die Doppelbindung in den entsprechenden intermediär entstandenen Vinylkationen nachweisen.



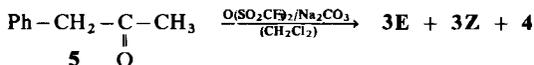
Die Triebkraft der Isomerisierungen ist in beiden Fällen die Bildung des jeweils stabileren Kations. Bei cyclischen Vinylderivaten besteht die Triebkraft einer Umlagerung über die Doppelbindung auch in der dabei eintretenden Linearisierung des Vinylkations<sup>7)</sup>.

Wir berichten im folgenden über weitere Solvolysereaktionen von Vinyl-triflaten, wobei es ebenfalls zu Hydridverschiebungen über die Doppelbindung kommt. Solvolysiert wurden (*E*)- und (*Z*)-1-Methyl-2-phenylvinyl-triflat (3E bzw. 3Z) und 1-Benzylvinyl-triflat (4) in Lösungsmitteln unterschiedlicher Ionisierungsstärke. Die Reaktionsprodukte wurden identifiziert und die Solvolysengeschwindigkeiten gemessen.



## Synthese

Zur Darstellung der isomeren Triflate 3E, 3Z und 4 wurde Phenylaceton (5) 5 Tage mit Trifluormethansulfonsäure-anhydrid in absol. Methylendichlorid und Natriumcarbonat<sup>8)</sup> umgesetzt. Das entstehende Isomerengemisch 3E, 3Z und 4 wurde säulenchromatographisch von den nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen und entstandenen Polymeren gereinigt.



Die Triflate 3E, 3Z und 4 entstanden im Verhältnis 1:2,3:2,3 und wurden durch zweimalige präparative Gaschromatographie (PGC) getrennt.

Die Konfigurationszuordnung der Stereoisomeren 3E und 3Z erfolgte aufgrund der unterschiedlichen Lage der Signale ihrer Vinylprotonen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Wie an ähnlichen Verbindungen gezeigt wurde<sup>9,10)</sup>, tritt das Vinylprotonensignal des *E*-Isomeren ( $\tau = 3.33$ ), infolge des Anisotropieeffektes der SO<sub>3</sub>-Gruppe analog der

<sup>6)</sup> K. P. Jäckel und M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4295.

<sup>7)</sup> 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).

<sup>8)</sup> 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).

<sup>9)</sup> P. J. Stang und R. H. Summerville, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4600 (1969).

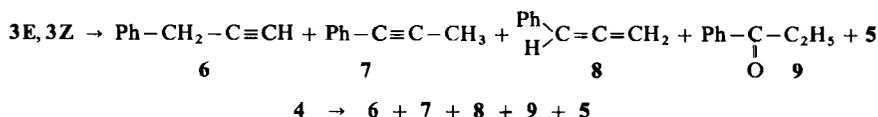
<sup>10)</sup> E. Lamparter und M. Hanack, *Chem. Ber.* **105**, 3789 (1972); E. W. Garbisch jr. und J. Wohllebe, *Chem. Commun.* **1968**, 306; C. Pasqual, J. Meier und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **49**, 164 (1966).

SO<sub>2</sub>-Gruppe<sup>11)</sup>, bei tieferem Magnetfeld auf als das des *Z*-Isomeren ( $\tau = 3.87$ ). Die SO<sub>3</sub>-Gruppe wirkt beim *E*-Isomeren **3E** durch ihre räumliche Anordnung im Gegensatz zum Isomeren **3Z** entschirmend auf das Vinylproton. Die Struktur des Isomeren **4** wurde durch das <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und Massenspektrum gesichert.

## Ergebnisse und Diskussion

Die isomeren Triflate **3E**, **3Z** und **4** wurden in 60 und 80proz. wäßrigem 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) und in absol. TFE mit Pyridin als Puffer bei 80°C und 90°C solvolysiert. Dabei entstanden die im Schema 1 angegebenen Reaktionsprodukte, deren relative Zusammensetzung gaschromatographisch ermittelt wurde. Die Solvolyseprodukte und die Reaktionsdauer sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Schema 1



Tab. 1. Solvolyseprodukte von (*E*)- und (*Z*)-1-Methyl-2-phenylvinyl-triflat (**3E** bzw. **3Z**) und 1-Benzylvinyl-triflat (**4**) in 60 und 80proz. wäßrigem 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) und in absol. TFE, gepuffert mit 1.2 bzw. 2.4 Moläquivv. Pyridin bei 80°C und 90°C

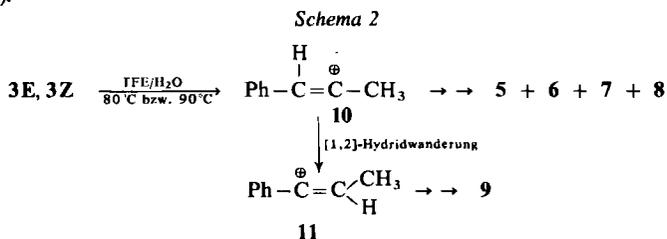
Verb.	Lösungs- mittel %TFE in H <sub>2</sub> O	Temp. [°C]	Moläquivv. Pyridin	Zeit in d	Solvolyseprodukte in % <sup>*)</sup>			
					<b>6</b>	<b>7 und 8</b>	<b>5</b>	<b>9</b>
<b>3E</b>	60	80	1.2	11.5	5.0	84.5	4.6	5.9
	80	80	1.2	11.5	3.3	87.3	3.6	5.8
	100	80	1.2	21.0	4.4	76.9	5.0	13.7
	60	90	1.2	5.0	7.3	82.7	2.6	7.4
	80	90	1.2	5.0	3.4	84.7	5.5	6.4
	60	90	2.4	4.0	2.1	80.3	8.3	9.3
<b>3Z</b>	60	80	1.2	7.0	Spuren	95.3	Spuren	4.7
	80	80	1.2	6.0	Spuren	95.0	Spuren	5.0
	100	80	1.2	21.0	Spuren	80.9	2.3	16.8
	60	90	1.2	1.0	Spuren	93.5	2.7	3.8
	80	90	1.2	6.0	Spuren	92.8	Spuren	7.2
	60	90	2.4	1.0	Spuren	94.1	2.5	3.4
<b>4</b>	60	80	1.2	3.0	19.3	41.9	37.2	1.6
	80	80	1.2	3.5	29.1	31.4	34.2	5.3
	60	90	1.2	1.0	21.4	38.9	33.5	3.2
	80	90	1.2	3.0	30.1	34.0	31.5	4.6
	60	90	2.4	1.0	21.3	42.9	32.5	3.3

<sup>\*)</sup> Gaschromatographisch bestimmt.

<sup>11)</sup> A. L. Ternay und D. W. Chasar, J. Org. Chem. **33**, 2237 (1968).

Die Trennung der Kohlenwasserstoffe **6** sowie **7** und **8** von den Ketonen **5** und **9** erfolgte durch PGC; ihre Konstitutionen wurden durch  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie eindeutig festgelegt. **5** und **9** wurden gaschromatographisch durch authentische Proben bestimmt.

Tab. 1 zeigt, daß bei der Solvolyse von **3E** bzw. **3Z** Ethylphenylketon (**9**) in einer Ausbeute von 3–17% entsteht. Die Bildung von **9** kann nur dadurch erklärt werden, daß das intermediär gebildete Vinylkation **10** durch eine [1,2]-Hydridwanderung in das Vinylkation **11** umgelagert wird, das mit dem Lösungsmittel zu **9** weiterreagiert (Schema 2).



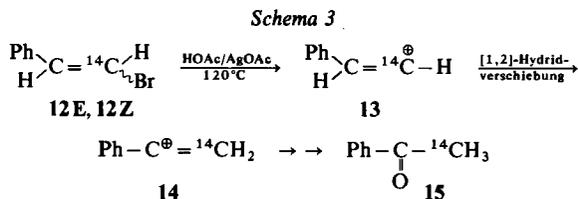
Die Triebkraft dieser [1,2]-Wasserstoffwanderung ist die Bildung des im Vergleich zu **10** stabileren Vinylkations **11**. Ein Vergleich der Ausbeuten von **9** in 60 und 80proz. wäßrigem TFE bei  $80^\circ\text{C}$  (4,7–5,9%, s. Tab. 1) mit der Menge an entstandenem Cyclopropylethylketon bei der Solvolyse von **1E** bzw. **1Z**<sup>4,5</sup> unter gleichen Bedingungen (11,1–16,9%) zeigt, daß bei der Solvolyse von **3E** bzw. **3Z** bei gleichem Umsatz weniger Wasserstoffverschiebung im primär entstehenden Vinylkation erfolgt als bei den entsprechenden Dreiringderivaten. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß der Dreiring besser eine positive Ladung zu stabilisieren vermag als ein Phenylrest<sup>12</sup>. Die relativ hohen Anteile an **9** bei der Solvolyse von **3E** bzw. **3Z** in absol. TFE (13,7 bzw. 16,8%, s. Tab. 1) zeigen, daß wegen der hohen Ionisierungsstärke und der geringen Nucleophilie des TFE<sup>13</sup> die [1,2]-Wasserstoffumlagerung bevorzugt vor der direkten Substitution durch das Lösungsmittel abläuft. Ähnliche Ergebnisse fanden wir auch bei der Solvolyse von **2** in absol. TFE<sup>5,6</sup>. Die Ketone **5** und **9** entstehen vermutlich unter den Reaktionsbedingungen oder bei der gaschromatographischen Analyse als Folgeprodukte der primär gebildeten korrespondierenden Enoether. Wie Tab. 1 zeigt, differieren die Ausbeuten an Keton **9** bei den Solvolysen sowohl des **3E**- als auch des **3Z**-Isomeren kaum. Diese Tatsache ist wiederum ein Hinweis für den postulierten kationischen Mechanismus.

Bei der Solvolyse von **3E** bzw. **3Z** entstehen als Hauptprodukte 1-Phenyl-1-propin (**7**) und Phenylallen (**8**), die gaschromatographisch nicht getrennt, sondern zusammen durch ihre NMR- und IR-Spektren identifiziert wurden. **7** und **8** können sowohl über das intermediär gebildete Vinylkation **10** als auch über eine synchrone  $\beta$ -Eliminierung entstanden sein. Die geringe Abhängigkeit der Solvolysengeschwindigkeit von der Menge an zugesetzter Base (s. Tab. 2) deutet jedoch auf einen kleinen Anteil an synchronem  $\beta$ -Eliminierungsmechanismus hin.

<sup>12</sup> M. Hanack, Acc. Chem. Res., im Druck.

<sup>13</sup> J. M. Harris, D. J. Raber, W. C. Neal jr. und M. D. Dukes, Tetrahedron Lett. 1974, 2331; D. J. Raber, M. D. Dukes und J. Gregory, ebenda 1974, 667.

Lee und Ko<sup>14)</sup> berichteten über die Solvolyse von (*E*)- und (*Z*)-[β-<sup>14</sup>C]β-Bromstyrol (12*E* bzw. 12*Z*) in Essigsäure/Silberacetat bei 120°C, bei der neben geringen Mengen Phenylacetylen (18) ausschließlich Acetophenon (15) als Solvolyseprodukt entstanden ist. Die Solvolyse soll dabei zunächst über das primäre Vinylkation 13 verlaufen, das sich durch eine [1,2]-Wasserstoffverschiebung in das stabilere Kation 14 umlagert (Schema 3).

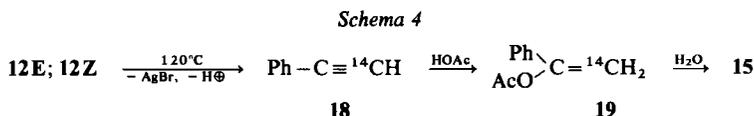


Energieberechnungen des primären Vinylkations 16<sup>15)</sup> in der Gasphase zeigten, daß 16 um 16 kcal/mol energiereicher ist als 17.



Die Bildung eines primären Vinylkations unter Solvolysebedingungen erscheint aus diesem Grund sehr unwahrscheinlich und ist bisher, von Ausnahmefällen abgesehen<sup>16)</sup>, nicht beobachtet worden<sup>17)</sup>.

Aufgrund der Reaktionsbedingungen (saurer Lösungsmittel, 120°C, lange Reaktionsdauer, wäßrige Aufarbeitung) erscheint uns eher ein Eliminierungs-Additionsmechanismus wahrscheinlich, bei dem zunächst durch Eliminierung von Bromwasserstoff Phenylacetylen (18) gebildet wird und dieses anschließend Essigsäure anlagert. Das dabei entstehende Vinylacetat 19 wird danach zu 15 hydrolysiert (Schema 4).



Ähnliche Protonierungen sind in sauren Medien bei 25°C und 45°C schon seit längerer Zeit bekannt<sup>18)</sup>. Unter den oben angeführten Reaktionsbedingungen erscheint eine Protonierung auch in Essigsäure wahrscheinlich. Die Tatsache, daß nur bei Zusatz von Silberacetat, nicht aber mit Natriumacetat Acetophenon (15) entsteht, kann mit der wesentlich größeren Bildungstendenz und der damit verbundenen hohen Gitterenergie des schwerlöslichen Silberbromids gegenüber dem Natriumbromid erklärt werden. Ob die Silber-Ionen ähnlich wie Quecksilber- und Kupfer-Ionen die Anlagerung der

<sup>14)</sup> C. C. Lee und E. C. F. Ko, *J. Org. Chem.* **40**, 2132 (1975).

<sup>15)</sup> L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 6531 (1973).

<sup>16)</sup> T. Bässler und M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2171; M. Hanack, T. Bässler, W. Eymann, W. E. Heyd und R. Kopp, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 6686 (1974).

<sup>17)</sup> L. Eckes, L. R. Subramanian und M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1967.

<sup>18)</sup> D. S. Noyce und M. D. Schiavelli, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1020 (1968); D. A. Kaufman und L. L. Miller, *J. Org. Chem.* **34**, 1495 (1969).

Essigsäure an **18** katalysieren, ist nicht bekannt. Die angeführten Gründe lassen daher keinen Vinylkationen-Mechanismus und somit auch keine [1,2]-Hydridverschiebung bei der Solvolyse von **12E** bzw. **12Z** vermuten.

Um obigen Mechanismus (s. Schema 4) bei der Solvolyse von **3E** bzw. **3Z** auszuschließen, wurde das Acetylen **7** 3 Tage lang in 80proz. wäßrigem TFE und in absol. TFE mit Pyridin als Puffer behandelt. Hierbei blieb **7** unverändert und bildete keine Ketone **5** und **9**.

Die Solvolysengeschwindigkeiten der Triflate **3E**, **3Z** und **4** wurden in 60 und 80proz. wäßrigem TFE und in absol. TFE unter Zusatz von 1.2 bzw. 2.4 Moläquiv. Pyridin bei 80°C und 90°C gaschromatographisch bestimmt. Die Kinetik gehorchte dem Zeitgesetz 1. Ordnung (Tab. 2).

Tab. 2. Solvolysengeschwindigkeiten von (*E*)- und (*Z*)-1-Methyl-2-phenylvinyl-triflat (**3E** bzw. **3Z**) und 1-Benzylvinyl-triflat (**4**) in 60 und 80proz. wäßrigem TFE und in absol. TFE, gepuffert mit 1.2 bzw. 2.4 Moläquiv. Pyridin

Verbindung	Lösungs- mittel % TFE in Wasser	Temp. [°C]	Moläquiv. Pyridin	$k$ [s <sup>-1</sup> ]
<b>3E</b>	60	80.7	1.2	$9.63 \pm 0.30 \times 10^{-6}$
	80	80.7	1.2	$5.47 \pm 0.15 \times 10^{-6}$
	100	80.7	1.2	$2.58 \pm 0.04 \times 10^{-6}$
	60	90.3	1.2	$2.68 \pm 0.10 \times 10^{-5}$
	80	90.3	1.2	$1.44 \pm 0.04 \times 10^{-5}$
	60	90.7	2.4	$3.10 \pm 0.03 \times 10^{-5}$
<b>3Z</b>	60	80.2	1.2	$9.29 \pm 0.18 \times 10^{-5}$
	80	80.2	1.2	$4.74 \pm 0.09 \times 10^{-5}$
	100	80.2	1.2	$8.09 \pm 0.07 \times 10^{-6}$
	60	90.9	1.2	$2.74 \pm 0.08 \times 10^{-4}$
	80	90.9	1.2	$1.30 \pm 0.02 \times 10^{-4}$
	60	90.7	2.4	$2.81 \pm 0.04 \times 10^{-4}$
<b>4</b>	60	80.4	1.2	$5.36 \pm 0.16 \times 10^{-5}$
	80	80.4	1.2	$2.59 \pm 0.03 \times 10^{-5}$
	60	90.3	1.2	$1.54 \pm 0.02 \times 10^{-4}$
	80	90.3	1.2	$6.93 \pm 0.04 \times 10^{-5}$
	60	90.7	2.4	$1.62 \pm 0.02 \times 10^{-4}$

Ein Vergleich der Solvolysengeschwindigkeiten von **3E** und **3Z** ergibt, daß das *Z*-Isomere 3mal (absol. TFE) bis 10mal (60proz. wäßriges TFE) schneller als das *E*-Isomere reagiert. Die höhere Geschwindigkeit von **3Z** deutet auf einen teilweisen Synchronmechanismus hin, bei dem das *trans*-ständige Wasserstoffatom am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Der Vergleich mit den *E*- und *Z*-Isomeren der Cyclopropylvinyl-triflate **1E** bzw. **1Z** ( $k_Z/k_E = 7$  in 60proz. wäßrigem TFE)<sup>4,5</sup> läßt bei der Solvolyse von **3Z** auf einen höheren Anteil an synchroner  $\beta$ -Eliminierung schließen.

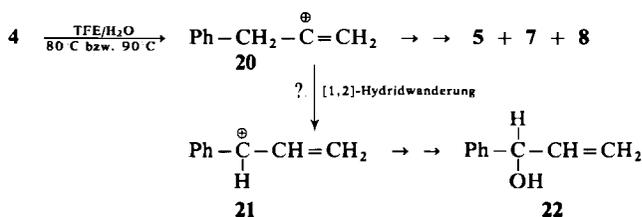
Die kinetischen Messungen (s. Tab. 2) zeigen außerdem, daß der Phenylring am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter Ausbildung eines Vinylidenphenonium-

Ions, wie *Stang* und *Dueber*<sup>19)</sup> es bei ähnlichen Phenylvinylderivaten postulierten, nicht beteiligt ist. Andernfalls müßte das *E*-Isomere durch die bessere Beteiligungsmöglichkeit des Phenylrestes schneller reagieren als das *Z*-Isomere.

Vergleicht man in Tab. 2 die Geschwindigkeitskonstanten der Solvolysen von **3E** bzw. **3Z** in 60, 80 und 100proz. TFE, so stellt man eine geringe Geschwindigkeitserhöhung proportional zum Wassergehalt des TFE fest (*E*-Isomere:  $k_{60\%}/k_{80\%} = 1.8$ ,  $k_{80\%}/k_{100\%} = 2.1$  bei 80°C. *Z*-Isomere:  $k_{60\%}/k_{80\%} = 2.0$ ,  $k_{80\%}/k_{100\%} = 5.9$  bei 80°C). *Rappoport* und *Kaspi*<sup>20)</sup> fanden jedoch bei den Solvolysen verschiedener (*o*- und *p*-Methoxyphenyl)vinyl-tosylate in absol. und wäßrigem TFE, daß mit Erhöhung des Wassergehaltes im TFE die Reaktionsgeschwindigkeiten sich zunächst verringerten und erst bei weiterer Wasserzugabe (Wassergehalt > 50%) zum Teil stark stiegen. Durch Erhöhung des Wasseranteils wird die Dielektrizitätskonstante des TFE/Wasser-Gemisches vergrößert. Dies sollte bei einem ionisch ablaufenden Prozeß zu einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit führen. Gleichzeitig aber wird durch den Wasseranteil der  $pK_a$ -Wert des TFE vergrößert und damit die Solvatationsfähigkeit der Abgangsgruppe verringert, woraus eine Erniedrigung der Solvolysegeschwindigkeiten resultiert. Die Kombination beider gegenläufiger Effekte verursacht die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeiten in TFE/Wasser-Mischungen bis etwa 50% Wasseranteil. Die geringen Erhöhungen der Solvolysegeschwindigkeiten von **3E** und **3Z** proportional zur Vergrößerung des Wasseranteils im TFE stehen hierzu im Widerspruch und können dadurch erklärt werden, daß durch Wasserzugabe die Nucleophilie des TFE steigt und damit ein synchroner Eliminierungsmechanismus, zumindest bei **3Z**, begünstigt wird, worauf auch der höhere Kohlenwasserstoffanteil **7 + 8** beim Übergang von 100 auf 80proz. TFE hinweist (s. Tab. 1). Die sehr geringe pH-Abhängigkeit der Solvolysegeschwindigkeit von **3E** und **3Z** (s. Tab. 2) deutet jedoch auf einen bevorzugten Verlauf der Solvolyse über Vinylkationen (s. Schema 2) hin und schließt einen Additions-Eliminierungsmechanismus aus<sup>21)</sup>.

1-Benzylvinyl-triflat (**4**), das ebenfalls bei der Synthese von **3E** und **3Z** aus dem Keton **5** entsteht, wurde unter den gleichen Bedingungen solvolysiert (s. Tab. 1). Der relativ hohe Anteil an **5** sowie die kinetischen Daten (s. Tab. 2) lassen einen Vinylkationen-Mechanismus vermuten. Eine [1,2]-Hydridwanderung zur Doppelbindung hin konnte durch die Produktanalyse nicht nachgewiesen werden (s. Schema 5). Der bei einer Hydridwanderung **20** → **21** zu erwartende Alkohole **22** wurde nicht gefunden. **22** ist jedoch unter den Solvo-

Schema 5

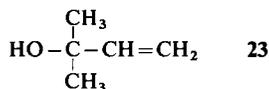


<sup>19)</sup> P. J. Stang und T. E. Dueber, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2683 (1973).

<sup>20)</sup> Z. Rappoport und J. Kaspi, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4518 (1974).

<sup>21)</sup> Z. Rappoport, T. Bäßler und M. Hanack, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4985 (1970).

lysebedingungen instabil und zersetzt sich wie auch am 2-Methyl-3-buten-2-ol (23) gezeigt wurde<sup>5,6</sup>, durch Säurekatalyse zu den Kohlenwasserstoffen 7 und/oder 8. Die Produktanalyse (s. Tab. 1) ergibt neben den Kohlenwasserstoffen 6, 7 und 8 sowie dem Keton 5 noch 2–5% Ethylphenylketon (9), das man als Solvolyseprodukt nur von den *E*- und *Z*-Isomeren 3E bzw. 3Z erwarten kann. Da 4 laut GC-Analyse nicht durch 3E und 3Z verunreinigt war, vermuten wir eine Isomerisierung von 4 in 3E und/oder 3Z unter den Solvolysebedingungen.



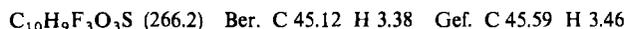
## Experimenteller Teil

(*E*)- und (*Z*)-1-Methyl-2-phenylvinyl-triflat (3E bzw. 3Z), 1-Benzylvinyl-triflat (4): Zu einem Gemisch aus 63.0 g (0.223 mol) Trifluormethansulfonsäure-anhydrid<sup>22)</sup> und 120.0 g (1.132 mol) wasserfreiem Natriumcarbonat in 150 ml absol. Methylenchlorid tropfte man während 3 h 25.0 g (0.186 mol) Phenylaceton (5) in 150 ml absol. Methylenchlorid und ließ die Reaktionsmischung 5 d bei Raumtemp. unter magnet. Rühren reagieren. Danach wurde das überschüssige Natriumcarbonat abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der rotviolette Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel mit Petrolether (Sdp. 40–60°C) gereinigt. Nach Abdestillieren des Petrolethers erhielt man 8.14 g (16%) des Isomerengemisches 3E, 3Z und 4. Laut GC-Analyse setzte sich nur 20% des Ketons 5 zu den Isomeren 3E, 3Z und 4 um. Längere Reaktionszeit und Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß erbrachten keine Ausbeutesteigerung. Wie die Gaschromatographie zeigt, waren 3E, 3Z und 4 im Verhältnis 1:2.3:2.3 entstanden [3-m-Säule, 10% Ethylenglycolsuccinat (EGS), 140°C, 30 ml N<sub>2</sub>/min]. Die Trennung der Isomeren erfolgte durch zweimalige präparative GC, wobei zunächst das Isomere 4 von 3E und 3Z getrennt wurde (3-m-Säule, 15% SF 96, 150°C, 60 ml He/min) und anschließend Trennung von 3E und 3Z erfolgte (3-m-Säule, 20% EGS, 150°C, 60 ml He/min). Die Trennungen erwiesen sich als besonders schwierig, da sich die Isomeren 3Z und 4 unter den gaschromatographischen Bedingungen langsam zersetzen.

3E: IR (Film): 762 (monosubst. Aromat), 1150, 1220, 1255, 1425 (OSO<sub>2</sub>), 1685 cm<sup>-1</sup> (Doppelbindung). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 2.70 (m, 5H, Phenylprotonen), 3.39 (breites s, 1H, Vinylproton), 7.72 (d, *J* = 1 Hz, 3H, Methylprotonen).

3Z: IR (Film): 762 (monosubst. Aromat), 1148, 1225, 1248, 1425 (OSO<sub>2</sub>), 1700 cm<sup>-1</sup> (Doppelbindung). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 2.71 (m, 5H, Phenylprotonen), 3.87 (breites s, 1H, Vinylproton), 7.74 (s, 3H, Methylprotonen).

4: IR (CCl<sub>4</sub>): 762 (monosubst. Aromat), 1152, 1222, 1260, 1430 (OSO<sub>2</sub>), 1680 cm<sup>-1</sup> (Doppelbindung). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 2.68 (m, 5H, Phenylprotonen), 4.84 (m, 1H, Vinylproton *cis*-ständig zur Triflatgruppe), 5.15 (m, 1H, Vinylproton *trans*-ständig zur Triflatgruppe), 6.37 (m, 2H, Methylenprotonen).



### Solvolyse von 3E, 3Z und 4

Zur Produktaufklärung der Solvolyse von 3E, 3Z und 4 wurden 1.50 g (5.64 mmol) des Isomerengemisches in 8 ml 80proz. wäbrigem 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) unter Zusatz von 0.48 g (6.0 mmol) Pyridin 12 d bei 80°C solvolysiert. Durch präparative GC (3-m-Säule, 10% SE 30, 150°C, 60 ml He/min) konnten 1-Phenyl-1-propin (7) und Phenylallen (8) zusammen von 3-Phenyl-1-propin

<sup>22)</sup> T. Gramstad und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1957, 4069.

(6) getrennt werden. Sie wurden durch IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eindeutig identifiziert. Da wegen der geringen Menge an eingesetzten Triflat-Isomeren eine Trennung der Kohlenwasserstoffe 6 bzw. 7 und 8 bei jeder durchgeführten Solvolyse nicht möglich war, konnten 7 und 8 nur als Summe bestimmt werden. Die Ketone 5 und 9 wurden durch authent. Proben eindeutig identifiziert.

#### Solvolysen bei 80°C

a) *In 60proz. wäßrigem TFE*: Je 17.0 mg (0.064 mmol) der reinen Isomeren 3E, 3Z und 4 und 6.08 mg (0.077 mmol) Pyridin wurden in 1 ml 60proz. TFE gelöst und in je einer Ampulle in einem Thermostaten auf 80°C erhitzt. Die Produktanalyse erfolgte mit Hilfe der analytischen GC (3-m-Säule, 10% SE 30, 150°C, 60 ml  $\text{N}_2/\text{min}$ ).

*Solvolyseprodukte von 3E*: 5.0% 3-Phenyl-1-propin (6). IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3340, 2140  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.72$  (m, 5H, Phenylprotonen), 6.43 (d,  $J = 3$  Hz, 2H, Methylenprotonen), 7.94 (t,  $J = 3$  Hz, 1H, Methinproton). – 84.5% 1-Phenyl-1-propin (7) und Phenylallen (8); 7: IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2260  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.75$  (m, 5H, Phenylprotonen), 7.98 (s, 3H, Methylprotonen). 8: IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1955  $\text{cm}^{-1}$  (Allen);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.75$  (m, 5H, Phenylprotonen), 3.91 (t,  $J = 8$  Hz, 1H, Vinylproton), 4.95 (d,  $J = 8$  Hz, 2H, Vinylprotonen). – 4.6% Phenylacetat (5). IR (Film): 1710  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.75$  (m, 5H, Phenylprotonen), 6.42 (s, 2H, Methylenprotonen), 7.98 (s, 3H, Methylprotonen). – 5.9% Ethylphenylketon (9). IR (Film): 1700  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.93$ –2.14 (m, 2H, o-ständige Phenylprotonen), 2.41–2.67 (m, 3H, Phenylprotonen), 7.05 (q,  $J = 7$  Hz, 2H, Methylenprotonen), 8.82 (t,  $J = 7$  Hz, 3H, Methylprotonen), Solvolysedauer 11.5 d.

*Solvolyseprodukte von 3Z*: s. Tab. 1.

*Solvolyseprodukte von 4*: s. Tab. 1.

b) *In 80proz. wäßrigem TFE*: Je 17.0 mg (0.064 mmol) 3E, 3Z und 4 wurden wie unter a) beschrieben in 80proz. TFE solvolysiert und die Reaktionsprodukte entsprechend ermittelt (s. Tab. 1).

c) *In absol. TFE*: Je 17.0 mg (0.064 mmol) 3E und 3Z wurden wie unter a) beschrieben in absol. TFE solvolysiert und die Reaktionsprodukte entsprechend ermittelt (s. Tab. 1).

#### Solvolysen bei 90°C

a) *In 60proz. wäßrigem TFE*: Je 17.0 mg (0.064 mmol) 3E, 3Z und 4 und 6.08 mg (0.077 mmol) Pyridin wurden in 1 ml 60proz. TFE gelöst und in je einer Ampulle in einem Thermostaten auf 90°C erhitzt. Die Produktanalyse erfolgte wie bei den Solvolysen bei 80°C (s. Tab. 1).

b) *In 80proz. wäßrigem TFE*: Je 17.0 mg (0.064 mmol) 3E, 3Z und 4 wurden wie unter a) beschrieben in 80proz. TFE solvolysiert (s. Tab. 1).

c) *pH-Abhängige Solvolyse in 60proz. wäßrigem TFE*: Je 17.0 mg (0.064 mmol) 3E, 3Z und 4 und 12.16 mg (0.154 mmol) Pyridin wurden wie unter a) beschrieben solvolysiert (s. Tab. 1).

*Kinetik der Solvolysen von 3E, 3Z und 4 (s. Tab. 2)*: 17.0 mg (0.064 mmol) der Isomeren 3E, 3Z und 4 wurden in je 1 ml des angegebenen TFE/Wasser-Gemisches unter Zusatz von 6.08 mg (0.077 mmol) bzw. 12.16 mg (0.154 mmol) Pyridin und 5.9 mg 1-Methylnaphthalin als innerem Standard gelöst. Die Lösungen wurden auf 12 Ampullen verteilt und in einem auf die angegebene Temperatur (s. Tab. 2) eingestellten Thermostaten (mittlere Temperaturabweichung  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) gebracht. In bestimmten Zeitabständen wurden die Ampullen aus dem Thermostaten genommen, auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und gaschromatographisch analysiert (3-m-Säule, 10% SE 30, 150°C, 60 ml  $\text{N}_2/\text{min}$ ). Gemessen wurde die Konzentrationsabnahme der Triflate 3E, 3Z und 4.