

Vinylkationen, 26¹⁾**Synthese und Solvolyse von Vinylfluoriden**

Lothar Eckes und Michael Hanack*

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

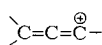
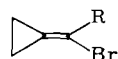
Eingegangen am 24. Juni 1977

Die Vinylfluoride **5–8** wurden durch Umsetzung der entsprechenden Olefine mit BrF und sich anschließende Dehydrobromierung dargestellt und die Solvolysereaktionen in mehreren Lösungsmitteln untersucht. Die Reaktionsprodukte sowie die unter verschiedenen Bedingungen gemessenen Solvolysegeschwindigkeiten deuten auf einen Verlauf der Solvolyse über Vinylkationen.

Vinyl Cations, 26¹⁾**Syntheses and Solvolyses of Vinyl Fluorides**

The vinyl fluorides **5–8** were prepared by treatment of the corresponding olefins with BrF and subsequent dehydrobromination. The solvolysis reactions in various solvents were studied. The products and their rates of solvolysis measured under different conditions point to a vinyl cation mechanism of the solvolysis reactions.

Vinylkationen als reaktive Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen werden seit mehreren Jahren von den Organikern akzeptiert²⁾. Wie trisubstituierte Carbenium-Ionen lassen sie sich durch geeignete Substituenten stabilisieren. Da Vinylkationen disubstituierte Carbenium-Ionen sind, kann der stabilisierende Substituent an das positive Kohlenstoffatom in zwei Arten gebunden sein: Ein einfach gebundener Substituent führt zu einem sekundären Vinylkation (**1**, R ≠ H), ist das β-Kohlenstoffatom der Vinylstruktur **1** ein Teil des Substituenten, so erhält man z. B. das Alkylkation **2**.

**1****2****3****4**

Zur Stabilisierung von Vinylkationen eignen sich alle Substituenten, die auch zur Stabilisierung von gesättigten Carbenium-Ionen verwendet wurden³⁾. In Frage kommen z. B. Aryl- und Vinylgruppen (**1**, R = Aryl, Vinyl), wodurch eine klassische Stabilisierung erreicht wird. Eine besonders hohe Stabilisierung kann durch nichtklassische Wechselwirkung zwischen dem vakanten p-Orbital des Vinylkations und Cyclopropylgruppen erreicht werden. Auch in diesem Fall bestehen zwei Möglichkeiten, den stabilisierenden Effekt des Cyclopropanringes auf die positive Ladung auszunutzen: Cyclopropylvinyl-Kationen (**1**, R = Cyclopropyl) sind Vinylkationen, in denen

¹⁾ 25. Mittel.: L. R. Subramanian und M. Hanack, J. Org. Chem. **42**, 174 (1977).

²⁾ L. R. Subramanian und M. Hanack, J. Chem. Educ. **52**, 80 (1975); M. Hanack, Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Druck.

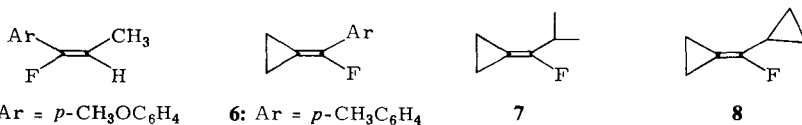
³⁾ M. Hanack, Acc. Chem. Res. **9**, 364 (1976).

der Cyclopropanring durch eine Einfachbindung an das positiv geladene Kohlenstoffatom gebunden ist und wodurch ein sekundäres Vinylkation entsteht. Ist das β -C-Atom der Vinylstruktur ein Teil des Cyclopropanringes, so erhält man Cyclopropylidenmethyl-Kationen (3). Vinylkationen der Struktur 3 besitzen eine hohe Stabilität: der elektronenspendende Cyclopropanring befindet sich infolge des kurzen Doppelbindungsabstandes näher an der positiven Ladung, die Achse des vakanten Orbitals des Vinylkations liegt in der Ebene des Dreiringes. Dadurch ist eine besonders günstige Geometrie für eine Überlappung der sich beteiligenden Orbitale gegeben. Die hohe Stabilität von Cyclopropylidenmethyl-Kationen (3) ist durch eingehende Untersuchungen an Cyclopropylidenmethylbromiden 4 mit R = Cyclopropyl, Aryl, Alkyl und H gesichert⁴⁾. Vinylbromide der Struktur 4 zeichnen sich durch besonders hohe Solvolysesgeschwindigkeiten aus. So gehört z. B. das Cyclopropylcyclopropylidenmethylbromid (4, R = Cyclopropyl) und das Cyclopropyliden(4-methoxyphenyl)methylbromid (4, R = p -CH₃OC₆H₄) zu den am schnellsten solvolysierenden Vinylbromiden, die bisher bekanntgeworden sind^{4, 5)}. Auch die bei den Solvolysen entstehenden Reaktionsprodukte sprechen für die hohe Stabilität der Cyclopropylidenmethyl-Kationen 3, die Produktbildung erfolgt oft ohne Umlagerungsreaktionen.

Aus Cyclopropylidenmethylbromiden 4 können damit anders als aus normalen Vinylbromiden durch einfache Solvolysereaktionen Vinylkationen erzeugt werden. Es lag daher nahe, die Frage zu untersuchen, ob es bei genügend hoher Stabilisierung möglich ist, ein Vinylkation, auch bei Verwendung einer noch schlechteren Abgangsgruppe als es das Brom darstellt, durch eine Solvolysereaktion zu erzeugen.

Mit Fluor als der schlechtesten Abgangsgruppe in der Reihe der Sulfonate und Halogenide werden Vinylmonofluoride zu einem interessanten Gegenstand mechanistischer Untersuchungen: Über Solvolysen von Vinylfluoriden ist bisher nur sehr wenig⁶⁾, über einen S_N1-Mechanismus bei solchen Reaktionen nichts bekannt.

Wir berichten im folgenden über die Synthese der Vinylmonofluoride 5–8 und die Untersuchung ihrer Solvolysereaktionen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen.



Synthesen der Vinylfluoride

Vinylmonofluoride sind bisher nur vereinzelt beschrieben worden⁷⁾. Eine allgemeine Methode zu ihrer Synthese existiert bisher nicht. Wir haben eine Darstellungsmethode beginnend mit der Addition von BrF an Olefine ausgearbeitet und so eine große Anzahl von Vinylmonofluoriden erhalten können⁸⁾.

Nach dieser Methode wurden die Vinylmonofluoride 5–8 auf folgendem Wege gewonnen: Wegen seiner Instabilität⁹⁾ kann Bromfluorid nicht direkt zur Synthese eingesetzt

⁴⁾ M. Hanack, T. Bässler, W. Eymann, W. E. Heyd und R. Kopp, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6686 (1974).

⁵⁾ J. Salaun und M. Hanack, J. Org. Chem. **40**, 1994 (1975).

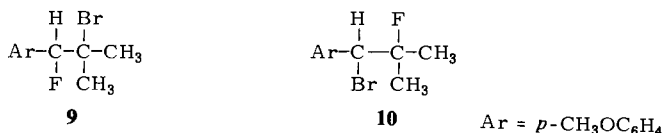
⁶⁾ P. E. Peterson und R. J. Bopp, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1284 (1967).

⁷⁾ D. H. R. Barton, R. H. Hesse, G. P. Jackman, L. Ogunkoya und M. M. Pechet, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 739; M. Schlosser, B. Spahic, C. Tarchini und Le Van Chau, Angew. Chem. **87**, 346 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 365 (1975); Z. Rappoport und N. Ronen, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1972**, 955.

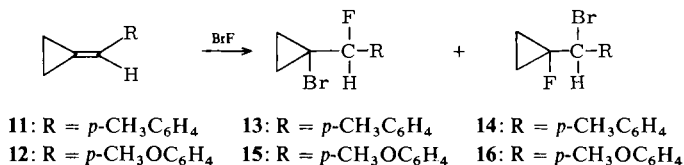
⁸⁾ L. Eckes und M. Hanack, Synthesis, im Druck.

⁹⁾ O. Ruff und A. Braida, Z. Anorg. Chem. **214**, 81 (1933).

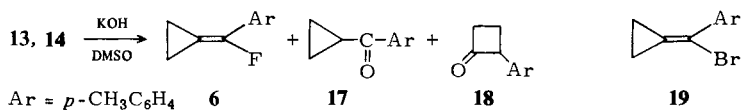
werden, es läßt sich aber aus *N*-Bromacetamid und Fluorwasserstoff in absolutem Ether in situ erzeugen¹⁰⁾. In einem typischen Experiment wird eine etherische Lösung des Olefins, z. B. 1-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen bei -78°C zu einer Lösung von *N*-Bromacetamid und Fluorwasserstoff in absolutem Ether getropft. Nach mehrstündigem Rühren, zuletzt bei Raumtemperatur, fällt nach Aufarbeiten das BrF-Addukt **9** als orange-farbenes Öl in hoher Ausbeute an¹¹⁾. Das Addukt **10** wird nur zu etwa 5% erhalten.



Im Gegensatz zu dem praktisch einheitlich entstehenden Addukt **9** aus dem entsprechenden Olefin verläuft die Addition an die Olefine **11** und **12** nicht mehr einheitlich. Es entsteht ein Gemisch der Addukte **13** und **14** bzw. **15** und **16**.



Die Konstitution der Verbindungen **13**–**16** ist einmal ¹H-NMR-spektroskopisch über das Dublett des α -Protons bei $\delta = 5.2$ mit der geminalen Kopplungskonstante ²J_{HF} von 46 Hz für die Verbindungen **13** und **15** und das Dublett bei $\delta = 4.65$ mit der vicinalen Kopplungskonstante ³J_{HF} von 9.5 Hz für die BrF-Addukte **14** und **16** gesichert¹²⁾. Zum anderen liefert die Eliminierungsreaktion des Gemisches **13** und **14** einen indirekten chemischen Beweis. Die Abspaltung mit KOH in DMSO führt neben wenig 2-(*p*-Tolyl)-1-cyclobutanon (**18**) zu etwa gleichen Mengen an Fluorid **6** und Keton **17**¹³⁾.



Das Fluorid **6** ist unter den angewandten Abspaltungsbedingungen stabil, während das aus **14** durch HF-Abspaltung entstehende Cyclopropyliden(*p*-tolyl)methylbromid (**19**) unter gleichen Bedingungen zu dem Keton **17** solvolysiert⁵⁾.

Untersuchungen über den Mechanismus der BrF-Addition sind nicht beschrieben. Aufgrund experimenteller Ergebnisse wird aber ein ionischer Prozeß analog zur elektrophilen Addition von Halogenen an Olefine angenommen¹⁴⁾. Ein ionischer Mechanismus wird durch folgende Beobach-

¹⁰⁾ A. Bowers, L. C. Ibanez, E. Denot und R. Becerra, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4001 (1960).

¹¹⁾ Vgl. auch G. A. Olah, M. Nojima und J. Kerekes, Synthesis **1973**, 780.

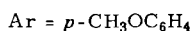
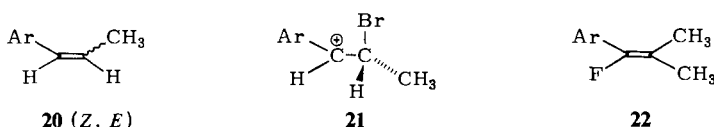
¹²⁾ J. B. Stothers, J. D. Talman und R. Fraser, Can. J. Chem. **42**, 1530 (1964).

¹³⁾ W. J. Close, J. Am. Chem. Soc. **79**, 1455 (1957).

¹⁴⁾ C. M. Sharts und W. A. Sheppard, in: Organic Reactions, Bd. 21, S. 147, John Wiley and Sons, New York 1974.

tungen gestützt: die besten Ausbeuten an Additionsprodukten werden in Lösungsmitteln hoher Ionisierungsstärke mit Reagenzien erzielt, die besonders leicht Br^\oplus bilden¹⁴⁾. Bei der Addition an geeignete Olefine werden Umlagerungsprodukte gefunden, die nur über einen kationischen Zwischenzustand gedeutet werden können¹⁵⁾. Die Addition erfolgt stereospezifisch *trans*, die Richtung der Addition an unsymmetrische Olefine entspricht der Polarität der Doppelbindung, so daß das elektronegative Fluor sich an das Kohlenstoffatom mit der geringeren Elektronendichte addiert¹⁴⁾.

Entsprechend den Vorstellungen über die Stereochemie der Additionsreaktion sollte auch die BrF -Addition an (*Z*)- und (*E*)-Anethol (**20**) zu verschiedenen Addukten führen. Die Addition lieferte jedoch mit *N*-Bromacetamid in absolutem Ether-Fluorwasserstoff sowie in 70proz. HF -Pyridin in absolutem Ether¹¹⁾ für beide Isomere entsprechend den ¹H-NMR-Spektren identische Produkte, die anschließende Dehydrobromierung nur das *Z*-Isomere **5**.



In einem Kontrollversuch in 70proz. HF -Pyridin in absolutem Ether unter sonst der BrF -Addition vergleichbaren Bedingungen läßt sich gaschromatographisch keine Isomerisierung des (*Z*)- zum (*E*)-Anethol beobachten. Schließt man damit eine der BrF -Addition an das (*Z*)-Anethol vorgelagerte Isomerisierung aus, so läßt sich das Ergebnis mit einer Rotation im intermediären Kation **21** erklären. Die Synthese des **5** entsprechenden *E*-Isomeren ist nach dieser hier verwendeten Methode damit nicht möglich.

Die Dehydrobromierung der BrF -Addukte zu den Vinylfluoriden **5–8** wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, wobei die Basen und die Lösungsmittel variiert wurden. Als beste zur Darstellung der hier beschriebenen Fluoride geeignete Methode hat sich die Abspaltung in einer Mischung aus Kaliumhydroxid und Dimethylsulfoxid erwiesen.

Die Strukturzuordnung der Vinylfluoride erfolgte mit Hilfe der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, wie an einem Beispiel erläutert sei: Im ¹H-NMR-Spektrum von **5** beträgt die vicinale *cis*-³ J_{HF} -Kopplungskonstante 22 Hz, während für das *E*-Isomere ein Wert von 40 Hz für die entsprechende *trans*-Kopplungskonstante erwartet werden kann¹⁶⁾. Neben der für *Z*-Methylgruppen charakteristischen Tieffeldverschiebung der aromatischen Kohlenstoffatome 2 und 6 um etwa 3 ppm ist die vicinale *trans*-¹³C-¹⁹F-Kopplungskonstante von jeweils 8.8 Hz im ¹³C-NMR-Spektrum von **5** ein klarer Strukturbeweis, da bei dem vergleichbaren Fluorid **22** die *cis*-Kopplung mit 4.4 Hz deutlich kleiner ist als die *trans*-Kopplung mit 8.8 Hz.

Die Reinigung der Vinylfluoride erfolgte mit Hilfe der Säulenchromatographie, über präparative Gaschromatographie, durch Destillation oder durch Umkondensation bei etwa 10^{-4} Torr.

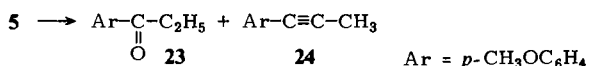
¹⁵⁾ F. H. Dean, D. R. Marshall, E. W. Warnhoff und F. L. M. Pattison, Can. J. Chem. **45**, 2279 (1967).

¹⁶⁾ R. F. Merritt, J. Am. Chem. Soc. **89**, 609 (1967).

Solvolyse

Zur Solvolyse pufferte man eine definierte Menge des Vinylfluorids in einem 50- bis 60-fachen Lösungsmittelüberschuß mit aliquoten Mengen an Triethylamin. In Glasampullen wurde je nach eingesetztem Vinylfluorid zwischen 1 und 20 Tagen mit Temperaturen zwischen 140 und 170°C unter Bedingungen solvolysiert, die den jeweiligen Bedingungen der Kinetik entsprachen. Die Produktanalysen erfolgten direkt aus dem Solvolysgemisch über analytische Gaschromatographie, zum Teil kombiniert mit Massenspektroskopie und/oder nach Aufarbeitung der Solvolysen über die IR- und ¹H-NMR-Spektren der mit Hilfe der Säulenchromatographie oder präparativen Gaschromatographie getrennten Produkte.

1-Fluor-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (5): Die Solvolyse von **5** erfolgte 20 Tage lang bei 160°C in 50proz. Ethanol/Wasser, gepuffert mit 1.2 Moläquivalenten Triethylamin. Die gaschromatographische Untersuchung ergab neben etwa 2% nicht umgesetztem Fluorid **5** 33% 1-(4-Methoxyphenyl)-1-propanon (**23**) und 65% des Acetylens **24**.

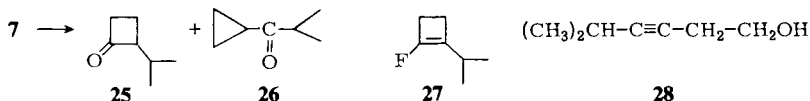


Cyclopropyliden(p-tolyl)methylfluorid (6): **6** solvolysierte wesentlich schneller als das Fluorid **5**. In Ethanol-Wassergemischen verschiedener Zusammensetzung mit und ohne Puffer war **6** schon nach 30 Stunden bei 140°C vollständig umgesetzt (Tab. 1). Im Gegensatz zur ungepufferten Solvolyse (Nr. 3 in Tab. 1) bilden bei den gepufferten Solvolysen Polymere mit etwa 90% das Hauptprodukt. Neben drei nicht identifizierten Produkten, die in allen drei Solvolysen gaschromatographisch beobachtet werden, entsteht Cyclopropyl-(*p*-tolyl)keton (**17**) und 2-(*p*-Tolyl)-1-cyclobutanon (**18**).

Tab. 1. Solvolysen von Cyclopropyliden(*p*-tolyl)methylfluorid (**6**), 30 h, 140°C

Nr.	Lösungs- mittel % EtOH	Moläquivv. Triethyl- amin	Produkte in %				
			6	17	18	nicht identifiziert	Polymere
1	50	1.1	—	2	Spuren	7	90
2	80	1.1	1	3	Spuren	6	90
3	80	—	—	84	—	16	—

1-Cyclopropyliden-2-methylpropylfluorid (7): Deutlicher als bei **6** tritt bei der Solvolyse von **7** der Effekt der Pufferbase zutage (Tab. 2). Während ohne Basenzusatz in 50proz. Ethanol bzw. Trifluorethanol (Nr. 2 und 3, Tab. 2) nach 12 Stunden bei 140°C das Fluorid **7** quantitativ zu Cyclopropylisopropylketon (**26**) abreagiert, ist bei Zusatz von Triethylamin das Fluorid **7** erst nach 14 Tagen bei 160°C vollständig umgesetzt. Als Hauptprodukt wird das 2-Isopropyl-1-cyclobutanon (**25**) neben wenig **26** identifiziert. Weitere vier Verbindungen (Tab. 2) konnten wegen der geringen Substanzmengen nur über GC-MS erfaßt werden: Zwei sind isomere Fluoride, wobei es sich bei einem Fluorid wahrscheinlich um das 2-Isopropyl-1-cyclobuten-1-ylfluorid (**27**), bei einer weiteren Verbindung um das 5-Methyl-3-hexin-1-ol (**28**) handeln dürfte.

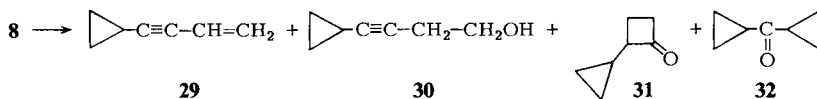


Tab. 2. Solvolysen von 1-Cyclopropyliden-2-methylpropylfluorid (7)

Nr.	Lösungs- mittel ^{a)}	Mol- äquiv. Triethyl- amin	Temp. (°C)	Zeit	Produkte in %					
					25	26	27	28	nicht identi- fiziert	nicht identi- fiziert
1	50proz. EtOH	3	160	14 d	66	6	13	3	5	7
2	50proz. EtOH	—	140	12 h	—	100	—	—	—	—
3	50proz. TFE	—	140	12 h	—	100	—	—	—	—
4	98proz. TFE	—	140	12 h	Polymerisation					

^{a)} TFE = 2,2,2-Trifluorethanol.

Cyclopropylcyclopropylidenmethylfluorid (8): Bis auf die Solvolyse in 98proz. Trifluorethanol (Tab. 3, Nr. 4), bei welcher vier Produkte mit zusammen 26% nicht identifiziert werden konnten, wurden bei der Solvolyse des Fluorids **8** sämtliche Produkte **29–32** eindeutig zugeordnet.



Tab. 3. Solvolysen von Cyclopropylcyclopropylidenmethylfluorid (8), 20 h, 150 °C

Nr.	Lösungs- mittel ^{a)}	Moläquiv. Triethylamin	Produkte in %			
			29	30	31	32
1	50proz. TFE	2	2	7	12	78
2	50proz. TFE	3	2	7	12	79
3	50proz. EtOH	3	—	4	8	87
4	98proz. TFE	3	6	—	—	68

^{a)} TFE = 2,2,2-Trifluorethanol.

Kinetische Messungen

Wegen der notwendigen hohen Solvolysotemperaturen ($\geq 140^\circ\text{C}$) wurden die kinetischen Messungen nach der diskontinuierlichen Ampullen-Methode über analytische Gaschromatographie durchgeführt. Die Solvolysen sind danach Reaktionen erster Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) ist unabhängig von der Menge an zugesetzter Base (Tab. 4).

Die Aktivierungsparameter sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Der *m*-Wert der *Winstein-Grunwald-Gleichung*¹⁷⁾ beträgt für 1-Cyclopropyliden-2-methylpropylfluorid (**7**) 0.53 ($T = 170^\circ\text{C}$) und für Cyclopropylcyclopropylidenmethylfluorid (**8**) 0.86 (gemittelter Wert, $T = 150^\circ\text{C}$).

¹⁷⁾ A. H. Fainberg und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2770 (1956).

Tab. 4. Solvolysengeschwindigkeiten der Fluoride 5, 7 und 8

Nr.	Fluorid	Standard	Lösungs- mittel % EtOH	Temp. (°C)	Moläquivv. Triethyl- amin	RGK $\times 10^6$ (s ⁻¹)
1	5	Chlorbenzol	50	160	1.2	1.75 \pm 0.02
2	7	Toluol	50	170	1.3	2.55 \pm 0.08
3	7	Toluol	50	170	3.0	2.31 \pm 0.07
4	7	Toluol	50	160	1.3	1.26 \pm 0.03
5	7	Toluol	50	160	3.0	1.16 \pm 0.03
6	7	Toluol	60	170	3.0	1.28 \pm 0.02
7	8	Toluol	50	140	1.3	73.2 \pm 3.3
8	8	Toluol	50	140	1.7	75.0 \pm 3.6
9	8	Toluol	50	140	2.8	66.1 \pm 1.2
10	8	Toluol	50	150	1.7	139 \pm 1.4
11	8	Toluol	50	150	1.6	112 \pm 5
12	8	Toluol	50	150	4.0	106 \pm 1.8
13	8	Toluol	60	150	1.7	50.2 \pm 5
14	8	Toluol	60	150	1.8	47.1 \pm 2

Tab. 5. Aktivierungsparameter

Fluorid	aus Solvolyse Nr. (Tab. 4)	E _A (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (e. u.)
7	2/4	26.9 \pm 1.4	26.0 \pm 1.4	-26.2 \pm 3.5
7	3/5	26.3 \pm 1.4	25.4 \pm 1.4	-27.8 \pm 3.5

Diskussion der Ergebnisse

Wegen der starken Polarisierung der Doppelbindung treten bei Solvolysereaktionen von Vinylfluoriden bevorzugt elektrophile oder nucleophile Additionsreaktionen des Lösungsmittels ein¹⁸⁾. S_N1- oder E₁-Reaktionen, die über ein intermediäres Vinylkation ablaufen, sind bisher bei Solvolysen von Vinylfluoriden noch nicht beobachtet worden.

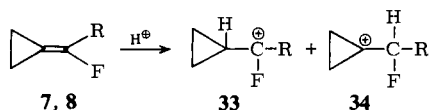
Die hier erhaltenen Ergebnisse der Solvolysen der Vinylfluoride 5–8 müssen daher besonders unter dem Aspekt von Konkurrenzmechanismen betrachtet werden, wobei die verschiedenen möglichen Reaktionswege einem Vinylkationenmechanismus gegenübergestellt werden sollen.

Als Konkurrenzmechanismen zu einer S_N1-Reaktion (Vinylkationenmechanismus) kommen prinzipiell eine elektrophile oder nucleophile Addition des Lösungsmittels an die Doppelbindung des Vinylfluorids, eine synchrone Eliminierungsreaktion, eine synchrone Umlagerung oder ein synchroner Fragmentierungsmechanismus für die Produktbildung in Frage.

In den verwendeten Alkohol-Wassergemischen als Lösungsmittel kann als Elektrophil nur ein Proton an die Doppelbindung der solvolysierten Vinylfluoride addieren. Ausgehend von den Vinylfluoriden 7 oder 8 sollte dies bevorzugt zu dem intermediären

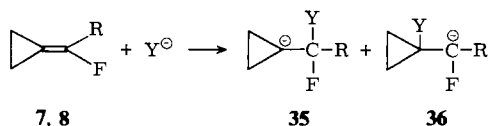
¹⁸⁾ R. D. Chambers, Fluorine in Organic Chemistry, S. 7, John Wiley and Sons, New York 1973.

Kation **33** führen, da dieses als Cyclopropylmethyl-Kation durch das geminale Fluoratom besonders stabilisiert ist¹⁹⁾, während das gleichfalls mögliche Kation **34**, durch das vicinale Fluoratom destabilisiert, unter Ringöffnung abreagieren sollte.



Über das Kation **33** ließe sich zumindest die Bildung der Produkte **25**, **26**, **27** bzw. **31** und **32** bei der Solvolyse der Vinylfluoride **7** und **8** erklären. Gegen einen elektrophilen Additionsmechanismus sprechen aber folgende Gründe: Die Bildung des En-ins **29** bzw. des Cyclopropylbutinols **30** bei der Solvolyse des Vinylfluorids **8** ist über eine elektrophile Additionsreaktion im Primärschritt nicht möglich. Bei den gepufferten Solvolysen von **7** und **8** ist die RGK praktisch unabhängig von der Menge an zugesetzter Base (Tab. 4). Damit kann eine Protonierung der Doppelbindung der Vinylfluoride **7** und **8** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgeschlossen werden. Bei den Solvolysen ohne Basenzusatz, z. B. des Fluorids **7**, wird dagegen in einer wesentlich schnelleren Reaktion (Faktor $\geq 10^3$) als einziges Produkt das Keton **26** gebildet (Tab. 2). Dies deutet darauf hin, daß Solvolysen ohne Basenpufferung nach einem anderen Mechanismus ablaufen. Nimmt man unter diesen Bedingungen einen elektrophilen Additionsmechanismus an, bei dem sich das Keton **26** aus dem zunächst durch Protonierung erhaltenen Kation **33** bildet, so folgt zwingend, daß ein solcher Mechanismus für basengepufferte Solvolysen ausgeschlossen werden muß.

Die Produktbildung über einen nucleophilen Additionsmechanismus sollte sich im wesentlichen von dem Anion **35** ableiten lassen, da einmal die Elektronendichte am α -C-Atom durch Fluor stark erniedrigt wird²⁰⁾ und damit der Angriff des Nucleophils an dieser Stelle begünstigt ist, zum anderen das vicinale Fluoratom negative Ladung sehr gut stabilisieren kann¹⁸⁾.



Da eine Dreiring-Vierring-Umlagerung über die Anionen **35** oder **36** ausgeschlossen werden kann, steht auch dieser Mechanismus nicht im Einklang mit den bei der Solvolyse von **7** bzw. **8** erhaltenen Reaktionsprodukten. Darüber hinaus ist die RGK unabhängig von der Menge an zugesetzter Base. Die RGK nimmt mit steigender Nucleophilie des Lösungsmittels deutlich ab (Tab. 4), was gegen eine nucleophile Addition spricht. Aus den selben Gründen ist die energetisch ungünstige Substitution am vinylichen funktionellen Kohlenstoffatom nach S_N2 unwahrscheinlich^{21, 22)} und wird durch den *m*-Wert (> 0.5) widerlegt.

¹⁹⁾ N. C. Baird und R. K. Datta, Can. J. Chem. **49**, 3708 (1971).

²⁰⁾ L. Eckes und K.-A. Fuchs, unveröffentlichte CNDO/2-Rechnungen.

²¹⁾ D. R. Kelsey und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1953 (1971).

²²⁾ W. D. Stohrer, Tetrahedron Lett. **1975**, 207.

Eine synchrone Umlagerung, wodurch z. B. die Bildung des Cyclobutenylfluorids **27** erklärt werden könnte, und ein synchroner Fragmentierungsmechanismus, der die Bildung der Reaktionsprodukte **28** bzw. **30** erklären könnte, lassen sich ebenfalls mit Sicherheit ausschließen. Gegen eine synchrone Umlagerung sprechen die stark negativen Aktivierungsentropien (Tab. 5), das Vinylfluorid **7** lagert auch bei Temperaturen von 100 und 150°C nicht in das entsprechende Cyclobutenylfluorid **27** um. Ein synchroner Fragmentierungsmechanismus, ausgehend von **7** oder **8**, würde zu einem primären Kation führen und wurde bereits im Fall des (*E*)-(2-Methylcyclopropyliden)methylbromids, bei dem sich ein sekundäres Carbenium-Ion bilden kann, ausgeschlossen²³⁾.

Mit der Annahme der Bildung eines Vinylkations im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt können dagegen die hier beobachteten Phänomene bei der Solvolyse der Vinylfluoride besser gedeutet werden: die Solvolysereaktionen verlaufen nach 1. Ordnung, und die Solvolysengeschwindigkeiten sind basenunabhängig, aber abhängig von der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels. Die bei der Solvolyse der Vinylfluoride **7** und **8** beobachtete Dreiring-Vierring-Umlagerung setzt ein Kation als Zwischenstufe voraus. Die stark negative Aktivierungsentropie entspricht der Bildung eines Vinylkations. Schließlich entspricht der gefundene *Winstein-Grunwald-m*-Wert mit 0.53 für die Solvolyse des Fluorids **7** und $m = 0.86$ für die Solvolyse des Fluorids **8** den Werten, die für einen Vinylkationenmechanismus typisch sind²⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Synthesen

Bromfluoride

In einer 500-ml-Polyethylenweithalsflasche werden 28 g (0.2 mol) *N*-Bromacetamid in 200 ml absol. Ether suspendiert und auf -78°C abgekühlt. Unter magnetischem Rühren werden innerhalb von 40 min 20 ml (1 mol) Fluorwasserstoff einkondensiert, wonach das *N*-Bromacetamid vollständig gelöst ist. Zu der farblosen Lösung werden 0.18 mol des Olefins, in 100 ml absol. Ether gelöst, unter starkem Rühren innerhalb von 2 h zugetropft. Es wird zunächst bei -78°C , danach bei Raumtemp. weitergerührt. Zur Aufarbeitung wird die orangefarbene Lösung vorsichtig auf eine mit 300 ml Ether überschichtete Lösung von 300 g Kaliumcarbonat in 1 l Eis/Wasser gegeben, die organische Phase abgetrennt und die alkalische wäßrige Phase dreimal ausgeethert. Die vereinigten Etherphasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Ethers fällt das BrF -Addukt als orangefarbenes Öl an und wird direkt weiterverarbeitet.

2-Brom-1-fluor-1-(4-methoxyphenyl)-2-methylpropan (9): Aus 1-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen. Ausb. 63%. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $^2J_{\text{HF}} = 46$ Hz; $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz.

(1-Bromcyclopropyl)(p-tolyl)methylfluorid (13) und (1-Fluorcyclopropyl)(p-tolyl)methylbromid (14): Aus Cyclopropyliden(*p*-tolyl)methan (**11**)⁵⁾. Ausb. 32%. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.65$ (d), 5.2 (d), $^2J_{\text{HF}} = 46$ Hz (α -Proton).

²³⁾ G. Hammen, T. Bäßler und M. Hanack, Chem. Ber. **107**, 1676 (1974).

1-Cyclopropyliden-2-methylpropan: Zu 100 g (0.22 mol) (3-Brompropyl)triphenylphosphoniumbromid²⁴⁾ werden 50 g (0.45 mol) Kalium-*tert*-butylat in 450 ml absol. DMSO unter Stickstoff bei mechanischem Rühren und Kühlung innerhalb von 30 min getropft. Die orangefarbene Suspension wird 40 min bei Raumtemp. weitergerührt, bevor 14.4 g (0.2 mol) Isobutyraldehyd zugetropft werden. Nach 6 h bei Raumtemp. wird 3 h bei 70°C, dann 20 h wiederum bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wird auf Eis/Wasser gegeben, mit Pentan extrahiert, mit Wasser dreimal gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Ausb. 11.3 g (59%) vom Sdp. 93°C/760 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.03 (d; 10H, 4 Cyclopropan-H, 6 Methyl-H). — IR (CCl₄): 3045, 2950, 2830, 1675, 1460, 1060 cm⁻¹.

BrF-Addukt aus 1-Cyclopropyliden-2-methylpropan: Ausb. 20%. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.25 (d, d; α-Proton); ²J_{HF} = 47 Hz, ³J_{HH} = 8 Hz.

Vinylfluoride

4.96 g (90 mmol) KOH werden in 100 ml absol. DMSO gelöst, und 30 mmol des Bromfluorids, gelöst in 50 ml absol. DMSO, unter Kühlung und Stickstoff langsam zugetropft. Es wird 14 h bei Raumtemp. gerührt, auf Eis/Wasser gegeben und mehrmals mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Vinylfluorid wird dann, wie angegeben, gereinigt.

(*Z*)-1-Fluor-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (**5**): **5** wurde durch Destillation gereinigt; Sdp. 56–58°C/0.1 Torr; Ausb. 45%; C₁₀H₁₁FO: ber. 166.2, gef. 166 (40%) (massenspektrometr.). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.75 (dd; 3H, Methyl-H, ³J_{HH} = 7.55 Hz, ⁴J_{HF} = 2.5 Hz); 3.78 (s, 3H, CH₃O); 4.95–5.70 (dq, 1H, Vinyl-H; ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HF} = 22 Hz); 6.77–7.48 (m, 4H, Aryl-H). — ¹⁹F-NMR: δ = 101.3 (m). — IR (CCl₄): 1680 (FC=C), 2950, 1630, 1545, 1380 cm⁻¹.

Cyclopropyliden(p-tolyl)methylfluorid (**6**): **6** wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel (0.05–0.2 mm) mit absol. Benzol/absol. Petrolether (Sdp. 60–80°C) (1:1) gereinigt; Ausb. 25%; C₁₁H₁₁F: ber. 162.2, gef. 162 (38%) (massenspektrometr.). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.20–1.78 (m, 4H, Cyclopropan-H); 2.35 (s, 3H, CH₃); 6.97–7.70 (m, 4H, Aryl-H). — IR (CCl₄): 1795 (FC=C), 2950, 1625, 1535, 1310 cm⁻¹.

1-Cyclopropyliden-2-methylpropylfluorid (**7**): **7** wurde durch Destillation und sich anschließende präparative Gaschromatographie gereinigt; 2-m-Säule Carbowax 20 M, 10% auf Chromosorb PAW, $\frac{1}{4}$ Zoll, 90°C, 10 ml He/13 s; Sdp. 40–41°C/55 Torr; Ausb. 22%; C₇H₁₁F: ber. 114.2, gef. 114 (57%) (massenspektrometr.). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.05–1.30 (m, 10H, 4 Cyclopropan-H, 6-Methyl-H); 2.2–3.0 (m, 1H, Methin-H). — IR (CCl₄): 1850 (FC=C), 3000, 1495, 1400, 1110 cm⁻¹.

Cyclopropylcyclopropylidenmethylfluorid (**8**) (aus Cyclopropylcyclopropylidenmethan⁴⁾): **8** wurde durch Destillation gereinigt; Sdp. 40°C/17 Torr; Ausb. 50%; C₇H₉F: ber. 112.2, gef. 112 (36%) (massenspektrometr.). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.56–0.83 (m, 4H, Cyclopropyl-H); 1.13–1.30 (m, 4H, Cyclopropan-H); 1.30–1.90 (m, 1H, tert. Cyclopropyl-H). — IR (CCl₄): 1805 (FC=C), 2970, 1385, 1190, 920 cm⁻¹.

Solvolysen

Produktanalysen

(*Z*)-1-Fluor-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (**5**): Eine 25-ml-Ampulle aus dickwandigem Pyrex-Glas mit 498 mg (3 mmol) **5**, 5 ml Ethanol (p. a.), 5 ml dest. Wasser (= 50proz. Ethanol) und 364 mg (3.6 mmol) Triethylamin wurde nach Spülen mit Stickstoff zugeschmolzen und die Lösung 20 d bei 160 ± 1°C magnetisch gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit NaCl gesättigt und mit Ether

²⁴⁾ K. Utimoto, M. Tamura und K. Sisido, Tetrahedron **29**, 1169 (1973).

extrahiert. Die Etherphase wurde mit gesättigter, wäßriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Der Vergleich der Retentionszeiten mit authent. Proben, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und die GC-Massenspektren zeigten neben 2% **5**, 33% 1-(4-Methoxyphenyl)-1-propanon (**23**) und 65% 1-(4-Methoxyphenyl)-1-propin (**24**) (2-m-Säule Carbowax 20 M, 10% auf Chromosorb PAW, $\frac{1}{4}$ Zoll, 190°C, 25 ml N_2/min).

Cyclopropyliden(p-tolyl)methylfluorid (6): In einem typischen Ansatz wurde eine Lösung aus 324 mg (2 mmol) **6**, 222 mg (2.2 mmol) Triethylamin und 10 ml 50proz. Ethanol in einer Pyrex-Glas-Ampulle unter Stickstoff 30 h bei $140 \pm 1^\circ\text{C}$ gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit NaCl gesättigt und ausgeethert. Nach Trocknen und Abrotieren des Ethers wurden 218 mg Rohprodukt erhalten. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Vergleich der präp.-gaschromatographisch abgetrennten Produkte über IR-, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Retentionszeit mit denen authent. Verbindungen, sowie durch GC-MS (3-m-Säule Carbowax 20 M, 10% auf Chromosorb PAW, $\frac{1}{4}$ Zoll, 190°C, 30 ml N_2/min). Produkte s. Tab. 1.

1-Cyclopropyliden-2-methylpropylfluorid (7): Solvolyse ohne Basenzusatz: In einer typischen Solvolyse wurden 5.7 mg (0.05 mmol) **7** in 50 μl 50proz. Ethanol gelöst und 12 h in einer Glasampulle unter Stickstoff bei $(140 \pm 1)^\circ\text{C}$ thermostatisiert. Die direkte GC-MS-Untersuchung der Lösung indizierte (Retentionszeitvergleich mit authent. Probe) Cyclopropylisopropylketon (**26**) als einziges Produkt.

Solvolyse mit Basenzusatz: 455 mg (3.99 mmol) **7**, 1.21 g (12 mmol) Triethylamin und 10 ml 50proz. Ethanol wurden unter Stickstoff in einer 25-ml-Ampulle 14 d bei $(160 \pm 1)^\circ\text{C}$ magnetisch gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit NaCl gesättigt und mit Ether extrahiert. Die Etherphase wurde mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und eingengt. Das Hauptprodukt wurde über präp. GC (3-m-Säule, Carbowax 20M, 10% auf Chromosorb PAW, $\frac{1}{4}$ Zoll, Temperaturprogramm: 90–160°C, 4°C/min; N_2 , 60 ml/min) abgetrennt: Nach seinem $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektrum im Vergleich zu den Spektren einer authent. Probe: 2-Isopropyl-1-cyclobutanon (**25**). Cyclopropylisopropylketon (**26**) wurde nach GC über Retentionszeitvergleich mit einer authent. Probe identifiziert. Für die isomeren Fluoride (**27**) und Alkohole (**28**) liegen nur Massenspektren vor. Produktzusammensetzung s. Tab. 2.

Cyclopropylcyclopropylidenmethylfluorid (8): In einem typischen Ansatz wurden 4.5 mg (≈ 0.04 mmol) **8**, 8.1 mg (≈ 0.08 mmol) Triethylamin und 50 μl 50proz. Ethanol unter Stickstoff 20 h bei $(150 \pm 1)^\circ\text{C}$ in einer Glasampulle solvolysiert. Durch GC-MS und Retentionszeitvergleich mit authent. Proben wurden die Verbindungen **29–32** identifiziert (Tab. 3).

Kinetik

In einem typischen Experiment wurden 22.8 mg (0.2 mmol) **8** in 2 ml 60proz. Ethanol mit 36.6 mg (0.36 mmol) Triethylamin gepuffert und mit 10 μl absol. Toluol als internem Standard versetzt. Von dieser Lösung wurden je 50 μl auf 10 Ampullen verteilt und im Ölbad bei $(150 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ thermostatisiert. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts (3 min) markierte die erste Probe über das Verhältnis von Fluorid zum internen Standard den Nullpunkt ($t = 0$).

Gaschromatographische Arbeitsbedingungen: **5**: 2-m-Säule, Carbowax 20M, 10% auf Chromosorb PAW, $\frac{1}{4}$ Zoll, Temperaturprogramm: 150–200°C, 3°C/min, 30 ml N_2/min ; Fluorid-Standard-Verhältnis über Peakhöhe. – **7**: 6-m-Säule, DEGS, 10% auf Chromosorb PAW, $\frac{1}{4}$ Zoll, 110°C, 35 ml/min; Fluorid-Standard-Verhältnis über Peakfläche. – **8**: 5-m-Säule, DEGS, 10% auf Chromosorb PAW, $\frac{1}{8}$ Zoll, 140°C, 30 ml N_2/min ; Fluorid-Standard-Verhältnis über Peakhöhe.