

Vinylkationen, 35<sup>1)</sup>

## Bildungsmechanismen von Vinyltriflaten bei der Umsetzung von Ketonen mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid

Michael Hanack\* und Jürgen R. Haßdenteufel

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

Eingegangen am 12. Juni 1981

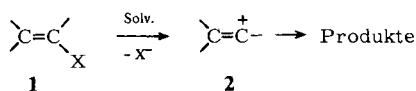
Alkinone (5) werden mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Gegenwart verschiedener Basen zu den 1-(1-Alkynyl)vinyl-triflaten (6) umgesetzt. Die Bildungsmechanismen für Vinyltriflate werden diskutiert.

Vinyl Cations, 35<sup>1)</sup>

### Mechanisms of Formation of Vinyl Triflates on Treatment of Ketones with Trifluoromethanesulfonic Anhydride

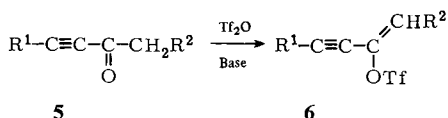
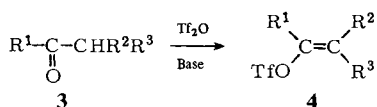
Alkynes (5) are treated with trifluoromethanesulfonic anhydride in the presence of various bases to give 1-(1-alkynyl)vinyl triflates (6). The mechanisms of formation of vinyl triflates are discussed in detail.

Vinylverbindungen 1 reagieren bei Solvolysereaktionen leicht unter Bildung der entsprechenden Vinylkationen 2 als Zwischenstufen, wenn zur Solvolyse Vinyl-trifluormethansulfonate (Triflate) 1a oder Vinyl-nonafluorbutansulfonate (Nonaflate) 1b verwendet werden<sup>2)</sup>.



**1a:** X = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> = OTf

**1b:** X = OSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> = ONf

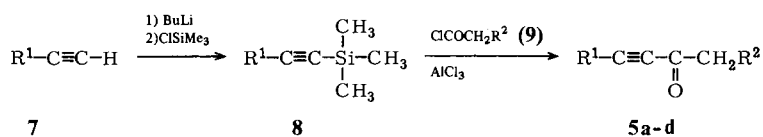


Bei der einfachsten und oft angewandten Methode zur Synthese von Vinyltriflaten werden Ketone **3** bzw. Aldehyde (**3**,  $R^1 = H$ ) in Gegenwart eines Puffers oder einer Base mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ( $Tf_2O$ ) umgesetzt<sup>3-5</sup>.

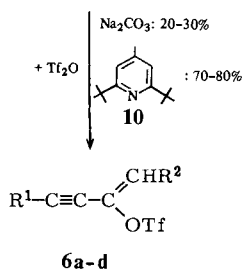
In dieser Arbeit wird der Bildungsmechanismus von Vinyltriflaten bei der Umsetzung von Ketonen mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid am Beispiel der 1-(1-Alkyl)-vinyl-triflate **6** untersucht<sup>6,7</sup>. Die Triflate **6** wurden zur Erzeugung der entsprechenden Vinylkationen bei Solvolysereaktionen benötigt<sup>8</sup>.

## Synthesen und Diskussion der Ergebnisse

**Alkinone 5:** Die Alkine **7** ( $R^1 = Me, Bu$  und  $tBu$ ) wurden mit *n*-Butyllithium in Ether zu den entsprechenden Lithiumacetylidien umgesetzt, woraus man durch Umsetzung mit Chlortrimethylsilan in guten Ausbeuten die (Trimethylsilyl)alkine **8** erhielt. Diese wurden mit den Säurechloriden **9** ( $R^2 = H, n-Pr$ ) zu den entsprechenden Alkinonen **5** acyliert<sup>9</sup>.



	$R^1$	$R^2$	% <b>5</b>
<b>a</b>	<i>n</i> -Bu	H	84
<b>b</b>	<i>t</i> -Bu	H	78
<b>c</b>	Me	H	86
<b>d</b>	Me	<i>n</i> -Pr	82

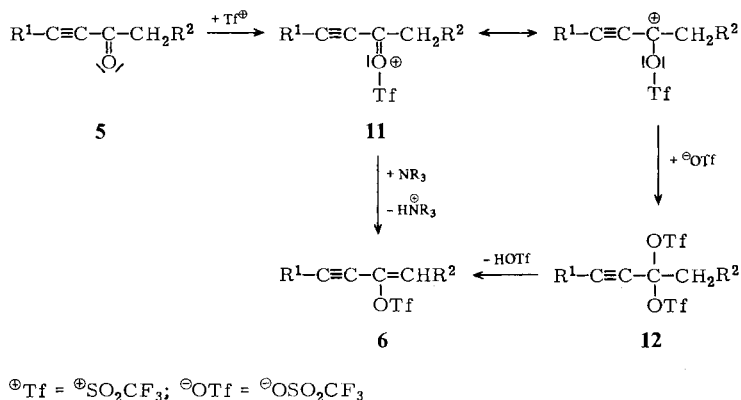


**1-(1-Alkyl)vinyl-triflate 6:** Die Triflate **6** wurden durch Umsetzung der Ketone **5** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ( $Tf_2O$ ) in Dichlormethan in Gegenwart von Natriumcarbonat bzw. 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (**10**) als Base in Ausbeuten zwischen 20 und 30% bzw. 70–80% erhalten<sup>10</sup>. Bei Verwendung anderer tertiärer Basen wie z. B. Triethylamin, Tributylamin, 2,6-Lutidin oder Dicyclohexylethylamin konnten keine Triflate isoliert werden.

Bei der Darstellung der bisher unbekanntenen Triflate **6** üben die Alkylreste  $R^1$  und  $R^2$  in **5** Einfluß auf die Produktbildung aus. So erhält man aus den Alkinonen **5b** und **c**, wie erwartet, nur die Triflate **6b** bzw. **c**. Aus den Ketonen **5a** und **d** wurde jedoch stets ein Gemisch dreier isomerer Triflate erhalten, wie durch Kapillargaschromatographie-Massenspektroskopie und zusätzliche spektroskopische Methoden gezeigt werden konnte. Aus **5a** entstehen als Mittelwert aus verschiedenen Ansätzen neben dem erwarteten Triflat **6a** als Hauptprodukt (70–75%) die umgelagerten Triflate *E/Z*-**6d** (25–30%) im Verhältnis 1 : 1. Aus dem Keton **5d** werden die isomeren Triflate *E/Z*-**6d** – ebenfalls im Verhältnis 1 : 1 – in einer Ausbeute von 85–90% erhalten. Daneben entstehen 10–15% **6a**.

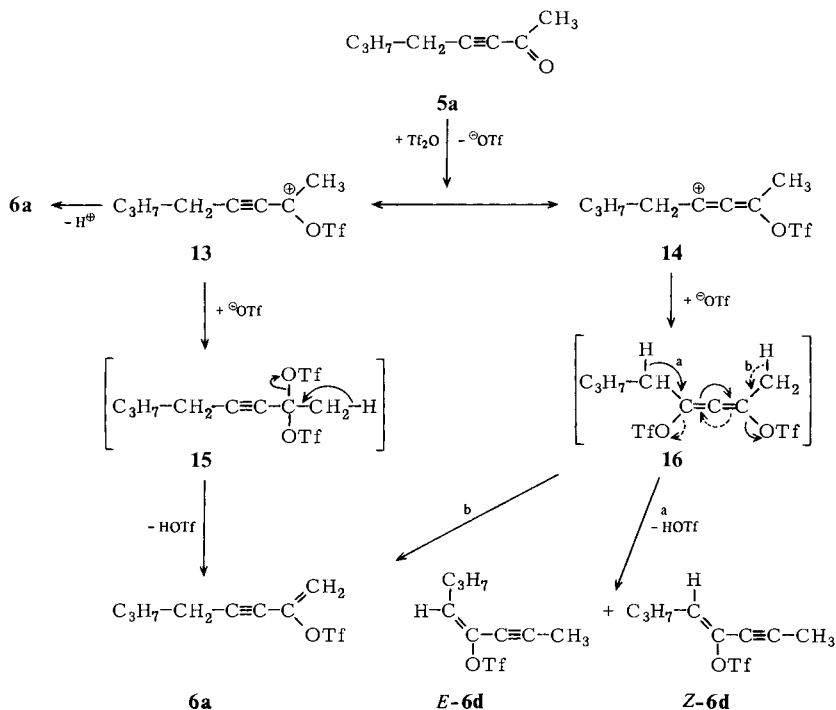
Diese Befunde lassen sich am besten verstehen, wenn als Primärschritt ein elektrophiler Angriff von  $\text{Tf}_2\text{O}$  auf die Carbonylgruppe in **5** angenommen wird (s. Schema 1). Das entstehende Oxonium-Ion **11** stabilisiert sich unter Basenassistentz durch Abspaltung von  $\text{H}^+$  zum Vinyltriflat **6**. Durch Addition eines Triflat-Anions ( $^-\text{OTf}$ ) an das Oxonium-Ion kann aber auch das geminale Ditriflat **12** erhalten werden. Über geminale Ditriflate wurde kürzlich zum erstenmal berichtet<sup>11)</sup>. Sie sind instabil und gehen unter Eliminierung von Trifluormethansulfonsäure in **6** über. Die Reaktivität des Reagenzes ist für den Ablauf der Reaktion entscheidend; z. B. ist  $\text{Tf}_2\text{O}$  reaktiver als das oft verwendete Trifluormethansulfonsäureimidazolid<sup>5)</sup>. Dieser Reaktionsweg tritt bei Verwendung von Basen auf, die nicht in der Lage sind, Ketone zu enolisieren, wie z. B. Natriumcarbonat oder 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (**10**). Die im Reaktionsgemisch vorliegenden Basen Natriumcarbonat bzw. **10** dienen lediglich zur Neutralisation des freierwerdenden Protons, sie sind nicht in der Lage, die Ketone **5** zu enolisieren<sup>12)</sup>. Alle Versuche, aus **5** z. B. über die entsprechenden Trimethylsilylether die entsprechenden Enolate darzustellen und diese mit Trifluormethansulfonsäureimidazolid<sup>13)</sup> oder direkt mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid<sup>14)</sup> zu den Vinyltriflaten **6** umzusetzen, blieben erfolglos. Daraus kann man schließen, daß  $\alpha$ -Alkinylenolate unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht stabil sind.

Schema 1. Mögliche Reaktionswege bei der Umsetzung der Ketone **5** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid



Der bisher diskutierte Mechanismus für die Entstehung der 1-(1-Alkynyl)-1-alkenyltriflate **6** erklärt jedoch nicht, warum aus dem Octinon **5a** nicht nur ein Triflat, und zwar **6a**, sondern zusätzlich die isomeren Triflate *E/Z*-**6d** erhalten werden. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen isomerisiert das Triflat **6a** nicht, ein Eliminierungs-Additionsmechanismus, bei dem die zunächst aus **6a** eliminierte Trifluormethansulfonsäure ( $\text{HOTf}$ ) wieder an das entstandene Diin auf verschiedene Weise addiert wird, konnte ausgeschlossen werden.

Ein Mechanismus, der das Auftreten von drei isomeren Triflaten (**6a** und *E/Z*-**6d**) aus Octinon **5a** und nur eines Triflats (**6c**) aus dem Pentinon **5c** erklärt, ist in Schema 2 dargestellt.

Schema 2. Reaktionsmechanismus zur Bildung der 1-(1-Alkynyl)-1-alkenyl-triflate **6** am Beispiel von 3-Octin-2-on (**5a**)


Aus dem Keton **5a** wird durch Angriff des Trifluormethylsulfonyl-Kations auf die Ketogruppe zunächst das Carbenium-Ion **13** bzw. das mesomere Allenyl-Kation **14** gebildet. Aus **13** kann durch  $\text{H}^+$ -Eliminierung direkt das nicht umgelagerte Triflat **6a** erhalten werden. Durch Addition eines Triflat-Anions ( $\text{TfO}^-$ ) an die mesomeren Kationen **13** und **14** können aber intermediär auch das instabile, geminale Ditriflat **15** und das Allendiylditriflat **16** entstehen. **16** spaltet ein Molekül Trifluormethansulfonsäure (HOTf) ab, wobei je nach Abspaltungsrichtung (Weg a bzw. b in Schema 2) die Triflate *E*- und *Z*-**6d**, aber auch **6a** erhalten werden. Letzteres könnte auch aus dem Alkynyl-ditriflat **15** entstehen, Hinweise auf dessen Bildung liegen aber nicht vor.

Im Falle des Pentinons **5c** ist, wie aus Schema 2 hervorgeht, dieser Mechanismus entartet. Es bildet sich stets das gewünschte Triflat **6c** als einziges Produkt.

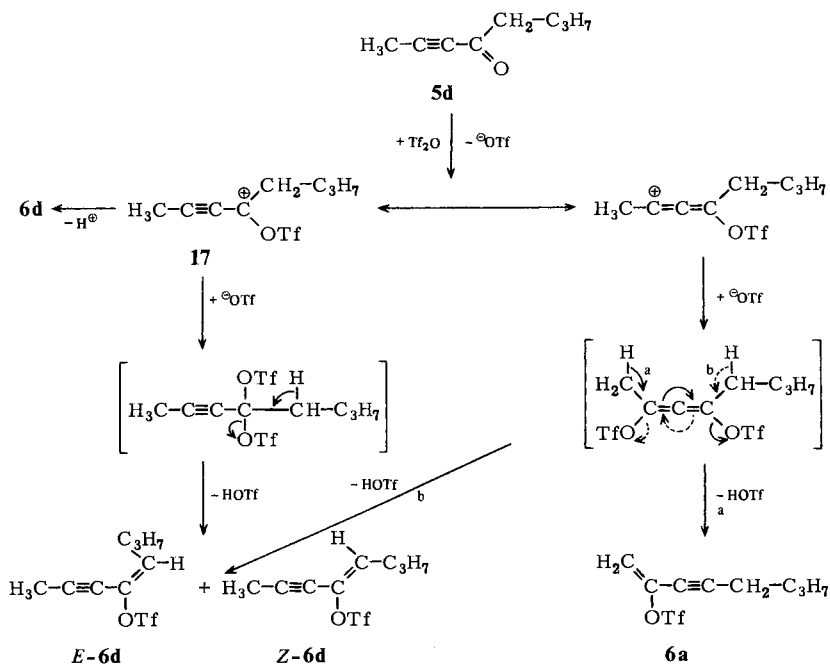
Zum Beweis für den in Schema 2 dargestellten Mechanismus wurde 2-Octin-4-on (**5d**), das nach Vertauschen der beiden Alkylreste dem 3-Octin-2-on (**5a**) entspricht, mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter den gleichen Bedingungen wie **5a** umgesetzt. Der erwartete Reaktionsweg ist in Schema 3 dargestellt.

Der in Schema 2 und 3 postulierte Mechanismus erfordert für die Umsetzung der Ketone **5a** und **d** die Bildung der gleichen Triflate, allerdings im umgekehrten prozentu-

alen Anteil, da der Reaktionsweg über die Carbenium-Ionen **13** bzw. **17** begünstigt sein wird.

Durch Kapillargaschromatographie konnte bestätigt werden, daß 2-Octin-4-on (**5d**) mit  $\text{Trf}_2\text{O}$  ebenfalls unter Bildung der drei Triflate **6a** (15%), *E*- und *Z*-**6d** (85%) im Verhältnis 1:1 reagiert, diese sind identisch mit den aus **5a** erhaltenen.

Schema 3. Reaktionsmechanismus der Bildung der 1-(1-Alkynyl)-1-alkenyl-triflate **6** am Beispiel von 2-Octin-4-on (**5d**)



Der angegebene Mechanismus wird durch ein zusätzliches unabhängiges Experiment gestützt. 5,5-Dimethyl-3-hexin-2-on (**5b**), ein weiteres Strukturisomeres von **5a** und **d**, wurde mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter den gleichen Bedingungen umgesetzt. Als einziges Triflat wurde hier **6b** erhalten.

Da **5b** an C-5 kein absplittbares H-Atom besitzt, ist zwar nach Schema 2 intermediär die Bildung eines **16** analogen Allendiylditriflats möglich, dieses kann sich jedoch nur zu dem Triflat **6b** (Weg b in Schema 2) stabilisieren.

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

## Experimenteller Teil

**Geräte und Betriebsbedingungen:** IR-Spektren: Philips Pye Unicam SP 1000. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (TMS als interner Standard): Varian EM 360, Bruker WP 80, Bruker HFX 90. – Massenspektren (70 eV): Varian MAT 711. – GC/MS-Kopplungen: Carlo Erba Fractovap 2900/Varian MAT 112 S. – Analytische Gaschromatographie (AGC): Hewlett-Packard HP 5720 A mit FID, 2-m-Stahlsäulen mit 2 mm Innendurchmesser, Trägermaterial: Gas-Chrom Q 80/100, Trennphasen: Silicon UCC W 982, Silicon OV 101, Carbowax 20M TPA, jeweils 10% Belegung, Trägergas: 30 ml Stickstoff/min. – Carlo Erba FTV 2150 AC mit Splitsystem nach GROB sowie mit Splitsystem und Septumspülung, FID, Duranglas WCOT Kapillarsäulen mit 0.3 mm Innendurchmesser, Länge 20–30 m, Trennphasen: Silicon UCC W 982, Silicon SE 30, Carbowax 20M, Trägergas: Stickstoff, 0.3–0.4 bar je nach Säulenlänge. Die Auswertung erfolgte mittels des Hewlett-Packard Integrators HP 3385 A, analysenspezifisch programmiert. – Präparative Gaschromatographie: Hewlett-Packard HP 5720 A mit WLD, 2-m-Stahlsäulen mit 4 mm Innendurchmesser, Trägermaterial: Gas-Chrom Q 60/80, Varaport 30, Chromosorb A, Trennphasen: Silicon UCC W 982, Carbowax 20M TPA, Trägergas: 60 ml Helium/min.

### Synthese der Vorstufen

**Synthese der 1-(Trimethylsilyl)-1-alkine 8<sup>15</sup>, allgemeine Arbeitsvorschrift:** Zu 0.50 mol *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) im gleichen Volumen trockenem Ether gibt man unter Stickstoff und bei 0 °C oder tieferer Temp. langsam 0.5 mol Alkin (1-Hexin, 3,3-Dimethyl-1-butin). Bei gasförmigen Acetylenen (Propin) erfolgt die dosierte Einleitung in der üblichen Verfahrensweise. Nach Entfernen des Kühlbades läßt man die weiße Suspension noch ca.  $\frac{1}{2}$  h bei Raumtemp. rühren. Dann wird auf 0 °C gekühlt, und 54.3 g (0.50 mol) Chlortrimethylsilan werden zugetropft. Es wird noch 3 h bei Raumtemp. gerührt. Bei weniger reaktiven Li-Acetyliden (z. B. von Propin) ist 4–8 stdg. Erwärmen zur Vervollständigung der Umsetzung nötig. Zur Aufarbeitung gießt man in Eiswasser und extrahiert mehrfach mit Ether. Die mit Wasser gewaschenen organischen Extrakte werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Einengen wird das Rohprodukt bei Normaldruck bzw. Wasserstrahlvakuum fraktionierend destilliert.

**1-(Trimethylsilyl)-1-hexin (8, R<sup>1</sup> = *n*-Bu):** Ausb. 72%, Sdp. 43–45 °C/13 mbar. – IR (Film): 2200 (C≡C), 1255, 850, 760 cm<sup>-1</sup> (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.1 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.7–1.2 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.2–1.8 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.9–2.5 (m, 2H, CH<sub>2</sub>C≡).

**3,3-Dimethyl-1-(trimethylsilyl)-1-butin (8, R<sup>1</sup> = *t*-Bu):** Ausb. 67%, Sdp. 40–42 °C/40 mbar. – IR (Film): 2150 (C≡C), 1250, 840, 760 cm<sup>-1</sup> (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.1 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.13 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**1-(Trimethylsilyl)-1-propin (8, R<sup>1</sup> = Me):** Ausb. 70%, Sdp. 95–98 °C/1 bar. – IR (Film): 2200 (C≡C), 1030 (≡C–CH<sub>3</sub>), 1250, 840, 760 cm<sup>-1</sup> (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.1 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.8 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**Synthese der 3-Alkin-2-one 5, allgemeine Arbeitsvorschrift:** Zu einer Suspension aus 66.7 g (0.50 mol) AlCl<sub>3</sub> und 750 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropft man bei 0 °C unter starkem Rühren ein Gemisch aus 0.50 mol 1-(Trimethylsilyl)-1-alkin **8** und 0.50 mol Säurechlorid **9** in 250 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll hierbei 10 °C nicht übersteigen. Die anfangs gelbe Reaktionsmischung wird nach und nach dunkelbraun. Man entfernt das Kühlbad, rührt noch 1 h, schüttet dann in ca. 1 l Eiswasser, extrahiert die wäßrige Phase noch mehrfach mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und trocknet die organischen Extrakte über MgSO<sub>4</sub>. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird i. Wasserstrahlvak. fraktionierend destilliert.

**3-Octin-2-on (5a):** Ausb. 84%, Sdp. 65 °C/13 mbar. – IR (Film): 2220 (C≡C), 1675 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.7–1.2 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.2–1.8 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 2.2–2.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>C≡).

*5,5-Dimethyl-3-hexin-2-on (5b)*: Ausb. 78%, Sdp. 42 °C/13 mbar. – IR (Film): 2220, 2180 (C≡C), 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO).

*3-Pentin-2-on (5c)*: Ausb. 86%, Sdp. 73 °C/133 mbar. – IR (Film): 2260, 2200 (C≡C), 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C≡), 2.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO).

*2-Octin-4-on (5d)*: Ausb. 82%, Sdp. 65 °C/13 mbar. – IR (Film): 2220 (C≡C), 1685 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.7–1.1 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.1–1.8 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C≡), 2.47 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CO).

### Synthesen der Triflate

#### Synthese der 1-(1-Alkynyl)vinyl-triflate **6**

a) *Anhydrid/Amin-Methode, allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zu einer Lösung aus 6.4 g (31 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (**10**) in 250 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> spritzt man 10.5 g (37 mmol) frisch destilliertes Trifluormethansulfonsäureanhydrid. Zu der klaren Lösung tropft man unter Rühren langsam 25 mmol des Alkinons **5**. Die Reaktionsdauer beträgt in Abhängigkeit vom eingesetzten Keton zwischen 4 und 24 h. Es empfiehlt sich, zur Erzielung einer optimalen Ausbeute durch IR- und/oder GC-Untersuchung die Abnahme des Ketons **5** zu verfolgen. Der Fortgang der Umsetzung deutet sich auch durch Ausfallen des gebildeten Pyridiniumtriflats sowie durch Farbintensivierung an. Bei der nichtwäßrigen Aufarbeitung wird im Rotationsverdampfer das überschüssige Anhydrid zusammen mit dem Lösungsmittel entfernt. Dabei ist die hohe Flüchtigkeit mancher Triflate zu berücksichtigen. Zu dem Rückstand wird nun trockener Petrolether (30–50 °C) gegeben und das darin unlösliche Pyridiniumsalz schnell über eine Glasfritte abgesaugt. Die klare Lösung, die das Triflat enthält, wird nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> im Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohtriflat, das meist noch geringe Mengen Restketon enthält, wird bei Raumtemp. unter Kühlung der Vorlage (ca. –25 °C) i. Vak. fraktionierend destilliert, wobei das Triflat in reiner Form erhalten wird. Als Vorfraktion fällt das niedriger siedende Keton und etwas Triflat an. Die Ausbeuten liegen generell zwischen 70 und 80%, vielfach darüber.

*1-(1-Hexinyl)vinyl-triflat (6a)*: Sdp. 26 °C/0.07 mbar. – IR (Film): 2220 (C≡C), 1640 (C=C), 1435, 1150 (OSO<sub>2</sub>), 1260, 1225 cm<sup>-1</sup> (CF<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.7–1.2 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.2–2.0 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.0–2.7 (m, 2H, CH<sub>2</sub>C≡), 5.35 (d, 1H, HC=), 5.41 (d, 1H, HC=).

*1-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)vinyl-triflat (6b)*: Sdp. 23 °C/0.4 mbar. – IR (Film): 2230 (C≡C), 1645 (C=C), 1435, 1255, 1225, 1145 cm<sup>-1</sup> (OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.33 (d, 1H, HC=), 5.40 (d, 1H, HC=).

*1-(1-Propinyl)vinyl-triflat (6c)*: Sdp. 25 °C/3 mbar. – IR (Film): 2260, 2230 (C≡C), 1640 (C=C), 1430, 1260, 1215, 1140 cm<sup>-1</sup> (OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.36 (d, 1H, HC=), 5.42 (d, 1H, HC=).

*1-(1-Propinyl)-1-pentenyl-triflat (6d)*: Sdp. 25 °C/0.06 mbar. – IR (Film): 2220 (C≡C), 1435, 1260, 1225, 1150 cm<sup>-1</sup> (OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.7–1.2 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.2–1.8 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.8–2.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>C=), 2.00 bzw. 2.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C), 5.67 bzw. 5.87 (t, 1H, HC=).

Die Triflate **6a** und **d** bilden laut Kapillar-GC-Untersuchung stets ein Gemisch ihrer *E/Z*-Isomeren (s. Diskussionsteil).

b) *Anhydrid/Carbonat-Methode, allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zu einem Gemisch von 10.6 g (0.10 mol) geglühtem und fein pulverisiertem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 0.020 mol Alkinon **5** in 40 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropft man unter Stickstoff und Eiskühlung bei intensivem Rühren langsam 7.0 g

(0.025 mol) frisch destilliertes Trifluormethansulfonsäureanhydrid. Bereits während der Anhydridzugabe kann sich das Reaktionsgemisch gelb bis rötlich färben und geht letztlich in eine dunkelbraune Farbe über. Man entfernt das Kühlbad und rührt je nach Reaktivität des Triflats noch  $\frac{1}{2}$  – 2 h bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird nichtwäßrig aufgearbeitet. Dazu destilliert man unter leichtem Vakuum das überschüssige Anhydrid zusammen mit dem Lösungsmittel ab, der Rückstand wird fraktionierend destilliert. Ausbeuten zwischen 20 und 30%.

- 
- <sup>1)</sup> 34. Mitteil.: *M. Hanack, C. J. Collins, H. Stutz und B. M. Benjamin*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2356 (1981).
- <sup>2)</sup> *P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian*, Vinyl Cations, Academic Press, New York, N.Y. 1979.
- <sup>3)</sup> *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).
- <sup>4)</sup> *P. J. Stang, M. Hanack und L. R. Subramanian*, Synthesis, im Druck.
- <sup>5)</sup> *E. Effenberger und K. E. Mack*, Tetrahedron Lett. **1970**, 3947.
- <sup>6)</sup> S. auch *H. Bentz, L. R. Subramanian, M. Hanack, A. García Martínez, M. G. Marin und R. Perez-Ossorio*, Tetrahedron Lett. **1977**, 9.
- <sup>7)</sup> Vgl. auch *W. Kraus und G. Zartner*, Tetrahedron Lett. **1977**, 13.
- <sup>8)</sup> *J. R. Haßdenteufel und M. Hanack*, Tetrahedron Lett. **1980**, 503.
- <sup>9)</sup> *L. Birkofer, A. Ritter und H. Uhlenbrauck*, Chem. Ber. **96**, 3280 (1963).
- <sup>10)</sup> *J. R. Haßdenteufel*, Dissertation, Univ. Tübingen 1980.
- <sup>11)</sup> *A. García Martínez, I. E. Ríos und E. T. Vilar*, Synthesis **1979**, 382.
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> *M. J. Chandy, L. R. Subramanian und M. Hanack*, Chem. Ber. **108**, 2212 (1975). – <sup>12b)</sup> *L. R. Subramanian, H. Bentz und M. Hanack*, Synthesis **1973**, 293. – <sup>12c)</sup> *M. J. Chandy und M. Hanack*, Tetrahedron Lett. **1975**, 4515. – <sup>12d)</sup> *W. Eymann und M. Hanack*, Tetrahedron Lett. **1976**, 3507.
- <sup>13)</sup> *T. C. Clarke und R. G. Bergman*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7934 (1974).
- <sup>14)</sup> *P. J. Stang, M. G. Mangum, D. P. Fox und P. Haak*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4562 (1974).
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> *V. Jäger* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. V/2a, S. 389ff., Thieme, Stuttgart 1977. – <sup>15b)</sup> *H. G. Viehe*, Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York, N.Y. 1969. – <sup>15c)</sup> *L. Brandsma*, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1971.

[228/81]