

Vinylkationen, 36¹⁾

Solvolyse von Cycloalkylidenmethyl- und 1-Cyclopenten-1-yl-triflaten

Michael Hanack*, Rainer Märkl und Antonio García Martínez

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

Dep. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas,
Ciudad Universitaria, Universidad Complutense,
Madrid 3/Spainien

Eingegangen am 15. Juni 1981

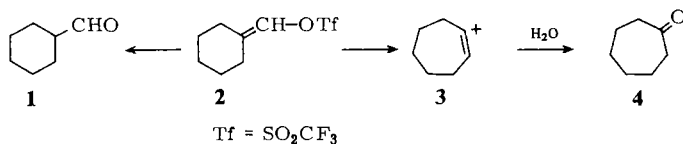
Cyclohexylidenmethyl-triflat (**2**), Cyclobutylidenmethyl-triflat (**5**), 1-Cyclopenten-1-yl-triflat (**7**), Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl-triflat (**9**), 1-Cyclobutylidenethyl-triflat (**19**) und 2-Methyl-1-cyclopenten-1-yl-triflat (**29**) wurden in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke und Nucleophilie solvolysiert und die Solvolyseprodukte aufgeklärt. Die Cyclobutylidenealkyl-triflate solvolysieren über Ionenpaarmechanismen (Vinylkationen) unter Umlagerung zu Cyclopenten- und Cyclopentanon-Derivaten. Die 1-Cyclopenten-1-yl-triflate reagieren nicht über Vinylkationen als Zwischenstufe, sondern unter O–S-Spaltung zu den entsprechenden Ketonen.

Vinyl Cations, 36¹⁾

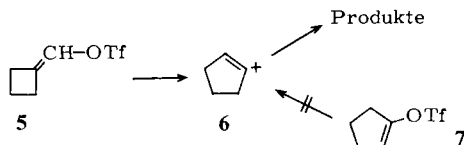
Solvolysis of Cycloalkylidenemethyl and 1-Cyclopenten-1-yl Triflates

Cyclohexylidenemethyl triflate (**2**), cyclobutylidenemethyl triflate (**5**), 1-cyclopenten-1-yl triflate (**7**), bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl triflate (**9**), 1-cyclobutylideneethyl triflate (**19**), and 2-methyl-1-cyclopenten-1-yl triflate (**29**) were solvolyzed in solvents of various ionizing power and nucleophilicity and the solvolysis products were identified. The cyclobutylidenealkyl triflates solvolyze via a vinyl cation mechanism involving ion pairs with rearrangement to cyclopentene and cyclopentanone compounds. The 1-cyclopenten-1-yl triflates do not produce vinyl cation intermediates but give only the corresponding ketones via an O–S bond cleavage of the triflate group.

Bei der Solvolyse cyclischer Vinyl-trifluormethansulfonate (Triflate) werden oft die für einen Vinylkationen-Mechanismus typischen Umlagerungen gefunden²⁾. *Stang* und *Dueber*³⁾ untersuchten die Solvolyse des Cyclohexylidenmethyl-triflats (**2**) in 50% TFE/Wasser bei 130 °C, wobei 95% Cycloheptanon (**4**) und 2.5% Cyclohexancarboxaldehyd (**1**) neben 2.5% nicht identifizierten Produkten gefunden wurden. Die Bildung des ringerweiterten Ketons **4** wird von den Autoren mit einer synchronen Abspaltung der Triflatgruppe und Umlagerung zum Cycloheptenylkation (**3**) erklärt, das zu **4** weiterreagiert³⁾.

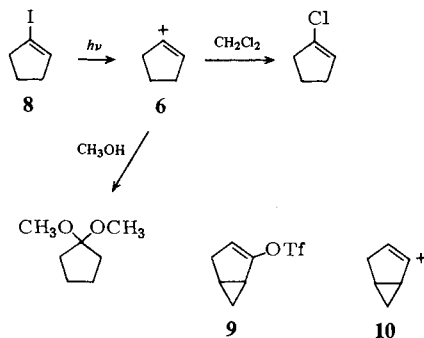


Überträgt man die an Cyclohexylidenmethyl-triflat (2) beobachtete Umlagerung auf Cyclobutylidenmethyl-triflat (5), so sollte als Zwischenstufe das instabile 1-Cyclopenten-1-yl-Kation (6) entstehen.



Das unsubstituierte Kation 6 konnte aus 1-Cyclopenten-1-yl-triflat (7) durch Solvolysereaktion nicht erzeugt werden, während 1-Cyclohexen-1-yl-triflat in geeigneten Lösungsmitteln über das 1-Cyclohexen-1-yl-Kation als Zwischenstufe solvolysiert²⁾. Die Solvolyse von 7 erfolgt ausschließlich über eine Spaltung der Sauerstoff-Schwefel-Bindung der Triflatgruppe. Im Gegensatz zu einem Cyclohexenylkation ist ein Cyclopentenylkation 6 schon so stark gespannt, daß bei Solvolysereaktionen als Alternativreaktion O – S-Spaltung eintritt⁴⁾.

Die Erzeugung des Cyclopentenylkations 6 gelang ausgehend von 1-Cyclopenten-1-yl-iodid (8) bisher nur auf photochemischem Weg⁵⁾.



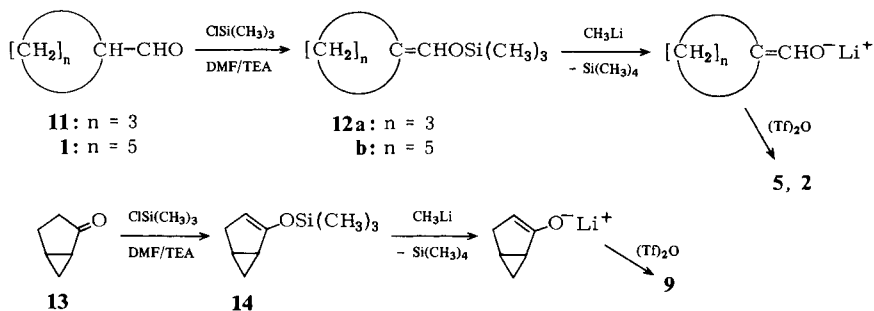
Seit 1969 ist bekannt, daß Vinylkationen durch einen nachbarständigen Cyclopropanring stabilisiert werden können^{2,6,7)}. Die Solvolyse von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl-triflat (9) würde die Möglichkeit eröffnen, ein Cyclopentenylkation 10 zu erzeugen, das durch einen nachbarständigen Cyclopropanring stabilisiert ist.

Wir berichten im folgenden über Solvolysereaktionen von Cyclohexylidenmethyl-triflat (2), Cyclobutylidenmethyl-triflat (5) und Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl-triflat (9) in Lösungsmittelgemischen verschiedener Ionisierungsstärke und Nucleophilie. Außerdem wurden ergänzende Untersuchungen zum Solvolyseverhalten von 1-Cyclopenten-1-yl-triflat (7), 1-Cyclobutylidenethyl-triflat (19) und 2-Methyl-1-cyclopenten-1-yl-triflat (29) durchgeführt.

Synthese der Triflate

Die Triflate **7**, **19** und **29** wurden direkt durch Umsetzung der entsprechenden Ketone mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Natriumcarbonat als Puffer in Methylchlorid gewonnen⁸⁾.

2, **5** und **9** konnten durch direkte Umsetzung von Cyclohexancarboxaldehyd (**1**), Cyclobutancarboxaldehyd (**11**)^{9,10} sowie Bicyclo[3.1.0]hexan-2-on (**13**)^{11,12} mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid nicht erhalten werden. Die Synthese erfolgte hier über die entsprechenden Trimethylsilyl-enoether **12a**, **b** und **14**¹³, die sich durch Reaktion der Carbonylverbindungen mit Chlortrimethylsilan in Dimethylformamid (DMF) und Triethylamin (TEA) darstellen lassen.



Die Silylether **12a**, **b** und **14** reagieren mit Methyllithium in 1,2-Dimethoxyethan zu den entsprechenden Enolaten, die mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid als Triflate **5**, **2** und **9** abgefangen werden.

Solvolyseergebnisse und Diskussion

Cyclohexylidenmethyl-triflat (**2**), Cyclobutylidenmethyl-triflat (**5**), 1-Cyclopenten-1-yl-triflat (**7**), 2-Methyl-1-cyclopenten-1-yl-triflat (**29**) und Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl-triflat (**9**) wurden in verschiedenen Lösungsmittelgemischen zusammen mit 1,2 Mol-äquivalenten 2,6-Lutidin als Puffer und Brombenzol als innerem Standard solvolysiert. Die Analyse der Solvolyseprodukte erfolgte mittels Glaskapillargaschromatographie, Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC/MS) sowie durch Vergleich der Retentionszeiten mit authentischen Proben.

Cyclohexylidenmethyl-triflat (**2**)

2 wurde je 14 Tage bei 140 °C in absol. Methanol, Ethanol, Trifluorethanol (TFE) sowie in den entsprechenden 50proz. Wassergemischen solvolysiert. Die dabei erhaltenen Reaktionsprodukte zeigt Tab. 1.

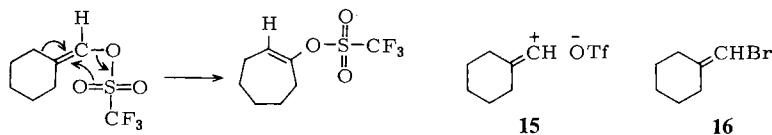
Tab. 1. Solvolyse von Cyclohexylidenmethyl-triflat (**2**) in verschiedenen Lösungsmitteln; Reaktionszeit 14 Tage; Temp. 140 °C

Lösungsmittel	Reaktionsprodukte in %		
	2	4	1
MeOH	100		
EtOH	100		
50proz. MeOH	3	86	11
50proz. EtOH	7	80	13
TFE	93		7
50proz. TFE	11	79	10

In absol. Methanol und Ethanol erfolgt keine Reaktion. Beide Lösungsmittel zeichnen sich durch eine hohe Nucleophilie, aber nur geringe Ionisierungsstärke aus. In 50proz. Methanol/Wasser und 50proz. Ethanol/Wasser tritt eine Solvolysereaktion ein, beide Lösungsmittelgemische haben eine höhere Ionisierungsstärke als die reinen Alkohole. Wie Tab. 1 zeigt, werden nur noch 3 bzw. 7% des Ausgangstriflats **2** gefunden, daneben entsteht umgelagertes Cycloheptanon (**4**) (86 bzw. 80%) sowie Cyclohexancarboxaldehyd (**1**) (11 bzw. 13%). Bei der Solvolyse in absol. TFE wie auch in wäßrigem TFE, die beide eine vergleichsweise hohe Ionisierungsstärke besitzen, sollten ähnliche Ergebnisse wie in 50proz. Methanol und 50proz. Ethanol erzielt werden. Solvolyse mit Umlagerung wird allerdings nur in 50proz. TFE beobachtet, neben unumgesetztem Triflat **2** (11%) werden Cycloheptanon (**4**) und 10% Cyclohexancarboxaldehyd (**1**) gefunden. In absol. TFE entsteht kein **4**. Neben geringen Mengen Aldehyd **1** (7%), dessen Entstehung auf Spuren von Wasser zurückzuführen ist, wird auch nach 14tägiger Reaktionszeit hauptsächlich nicht umgesetztes Triflat **2** (93%) zurückgewonnen.

Für die Bildung des überwiegend in den wäßrigen Lösungsmitteln entstehenden Cycloheptanons (**4**) kommen, wie eingangs erwähnt, grundsätzlich drei Reaktionswege in Frage:

1. Eine synchrone Umlagerung von Cyclohexylidenmethyl-triflat (**2**) in das ringerweiterte Triflat, das dann über einen Vinylkationen-Mechanismus zu **4** reagiert.



2. Eine synchrone Abspaltung der Triflatgruppe aus **2** unter gleichzeitiger Umlagerung zum ringerweiterten Vinylkation **3**, das mit dem Lösungsmittel zu **4** reagiert.

3. Bei der Solvolyse von **2** entsteht ein primäres Vinylkation in Form des Ionenpaares **15**, woraus unter Ringerweiterung zum stabileren Cycloheptenylkation **3** Cycloheptanon (**4**) erhalten wird.

Die in Tab. 1 mitgeteilten Ergebnisse geben bereits den ersten Hinweis darauf, daß die Solvolyse des Cyclohexylidenmethyl-triflats (**2**) über einen Ionenpaarmechanismus abläuft. Darauf deutet das Ausbleiben einer Umlagerungsreaktion in absol. MeOH, EtOH und TFE. Obwohl absol. TFE eine vergleichsweise hohe Ionisierungsstärke aufweist, ist für die Dissoziation in Ionen auch eine hohe Dielektrizitätskonstante (DK) er-

forderlich. Ethanol und TFE mit je 25 und Methanol mit 32 besitzen eine geringe DK. Wäßrige Lösungsmittelgemische weisen infolge der hohen Dielektrizitätskonstante von Wasser (78) eine höhere DK auf als die absoluten Alkohole und sind deshalb eher in der Lage, die Dissoziation zu einem Ionenpaar einzuleiten, das dann unter Umlagerung zum ringerweiterten Triflat reagiert.

Für den Ionenpaarmechanismus spricht ebenfalls die Bildung des Cyclohexancarboxaldehyds (**1**). Dieser kann nicht durch O-Spaltung aus **2** entstanden sein, da in absol. MeOH und in absol. EtOH **1** trotz der hohen Nucleophilie dieser Lösungsmittel nicht erhalten wird.

Um die bei einem Ionenpaarmechanismus entstehenden intermediären Vinylkationen abzufangen, wurden die Solvolysen von **2** in verschiedenen Lösungsmitteln unter Zusatz eines 10-molaren Überschusses von Tetraethylammoniumbromid durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Solvolyse von Cyclohexylidenmethyl-triflat (**2**) in verschiedenen Lösungsmitteln unter Zusatz der 10-molaren Menge NEt_4Br ; Reaktionszeit 14 Tage; Temp. 140 °C

Lösungsmittel	Reaktionsprodukte in %			
	2	4	1	16
50proz. MeOH	5	58	7	30
50proz. EtOH	3	65	6	26
TFE	29	4	1	66
50proz. TFE	10	40	11	39

Bei der Solvolyse von **2** in den 50proz. wäßrigen Alkoholen entstanden in ähnlichen Verhältnissen Cycloheptanon (**4**), Cyclohexancarboxaldehyd (**1**) sowie zusätzlich Cyclohexylidenmethylbromid (**16**)¹⁴.

Von den drei verwendeten wäßrigen Lösungsmitteln ist die Ionisierungsstärke von 50proz. TFE am größten, der Anteil an Bromid **16** ist mit 39% auch relativ am höchsten. In absol. TFE steigt der Anteil an **16** auf 66% an, Cycloheptanon (**4**) wird nur zu 4% gefunden. Dies ist in Übereinstimmung mit der höheren Nucleophilie des Bromid-Ions, im Vergleich zu TFE, so daß keine (Trifluorethyl)vinylother entstehen. Die Tatsache, daß im Gegensatz zur Solvolyse ohne Salzzusatz in absol. TFE überhaupt eine Reaktion eintritt (Tab. 1), beruht darauf, daß durch Salzzusatz die Ionisierungsstärke und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels heraufgesetzt wird.

Die Bildung von Cyclohexylidenmethylbromid (**16**) bei allen Solvolysen unter Zusatz von Tetraethylammoniumbromid zeigt, daß die Solvolysereaktion über ein primäres Vinylkation erfolgt, das als Ionenpaar vorliegt. Dieses reagiert in den wäßrigen Lösungsmittelgemischen in einem k_s -Prozeß zu den Endprodukten **1** und **4** oder mit den nucleophilen Bromid-Ionen zu **16**.

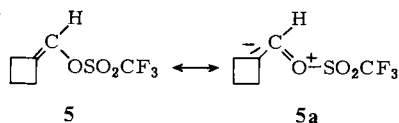
Cyclobutylidenmethyl-triflat (**5**)

Die Solvolyse von **5** in verschiedenen Lösungsmitteln führte zu den in Tab. 3 angegebenen Produkten.

Tab. 3. Solvolyse von Cyclobutylidenmethyl-triflat (**5**); Reaktionszeit 7 Tage; Temp. 120 °C

Lösungsmittel	Reaktionsprodukte in %		
	5	7	11
EtOH	47	2	51
50proz. EtOH		16	84
TFE	98	2	
50proz. TFE	41	32	27

Bei der Solvolyse in absol. Ethanol werden 51% Cyclobutancarboxaldehyd (**11**), 2% umgelagertes 1-Cyclopenten-1-yl-triflat (**7**) sowie 47% nicht umgesetztes Triflat **5** gefunden. Der Aldehyd **11** kann nur durch nucleophilen Angriff des Lösungsmittels an den Schwefel der Triflatgruppe, d. h. durch O-Spaltung, entstanden sein. Die Tatsache, daß bei **5** eine O-Spaltung viel leichter erfolgt als bei Cyclohexylidenmethyl-triflat (**2**) deutet auf eine erhöhte Beteiligung der mesomeren Grenzform **5a**, wodurch die Spannung im Triflat **5** erniedrigt wird.



Die Dielektrizitätskonstante von absol. Ethanol ist zu klein, um einen größeren Anteil an Umlagerungsprodukt, z. B. 1-Cyclopenten-1-yl-triflat (**7**) zu erhalten. Auch in absol. TFE reagiert **5** nur sehr langsam. In den wäßrigen Lösungsmitteln steigt der Umsatz stark an, wodurch ein kationischer Mechanismus nahegelegt wird. Die Bildung von **7** zeigt unmittelbar, daß es bei der Solvolyse von **5** zu einer Ionenpaarbildung kommen muß, aus der die Umlagerung unter Ionenpaarrückkehr zu **7** erfolgt. Wie wir früher gezeigt haben, ist **7** unter den hier verwendeten Solvolysebedingungen stabil⁴⁾. Der hohe Anteil an Cyclobutancarboxaldehyd (**11**) in 50proz. Ethanol deutet daraufhin, daß **11** nicht nur über einen Ionenpaarmechanismus, sondern zum Teil auch über eine O-Spaltung der Triflatgruppe erhalten wird.

Bei Durchführung der Versuche in Tab. 3 unter Zusatz eines 10-molaren Überschusses von Tetraethylammoniumbromid (7 Tage bei 120 °C) trat stets vollständiger Umsatz ein; als einziges Solvolyseprodukt entstand Cyclobutylidenmethylbromid (**17**)¹⁵⁾.



Die ausschließliche Bildung von **17** zeigt unmittelbar, daß die Solvolyse von **5** über einen Ionenpaarmechanismus ablaufen muß. Das Triflat-Anion im inneren Ionenpaar **18** wird durch das nucleophilere Bromid-Ion verdrängt. Das entstandene Bromid **17** ist unter den Reaktionsbedingungen stabil, da Br⁻ eine zu schlechte Abgangsgruppe ist¹⁶⁾. Wie aus den angegebenen Reaktionsbedingungen zu ersehen ist, solvolysiert Cyclobutylidenmethyl-triflat (**5**) schneller als Cyclohexylidenmethyl-triflat (**2**). Dies deutet

auf einen gewissen Stabilisierungseffekt des Cyclobutanringes hin, ein Effekt, der an Cyclopropylidenmethyl-Verbindungen in verstärktem Maße beobachtet worden ist¹⁶.

Die Solvolyseergebnisse von **5** in trockenem und 50proz. TFE bei einem Zusatz von 0.1 mol Tetraethylammoniumbromid zeigt Tab. 4.

Tab. 4. Solvolyse von Cyclobutylidenmethyl-triflat (**5**) unter Zusatz der 0.1-molaren Menge NEt_4Br ; Reaktionszeit 7 Tage; Temp. 120°C

Lösungsmittel	Reaktionsprodukte in %			
	5	7	11	17
TFE	3	88	1	8
50proz. TFE	3	75	16	6

Bei Zusatz von 0.1 mol Tetraethylammoniumbromid (Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante der Solvolysenmischung) werden nur noch 3% Ausgangstriflat **5** gefunden (ohne NEt_4Br 98 bzw. 41%, s. Tab. 3). Bei einem großen Überschuß von Tetraethylammoniumbromid entsteht Cyclobutylidenmethyl-bromid (**17**) als einziges Produkt, werden jedoch nur 10% des Bromids zugegeben, entstehen 8 bzw. 6% **17**. In wäßrigem TFE entstehen durch Reaktion des primären Vinylkationenpaares mit Wasser noch 16% des Aldehyds **11**. Der überwiegende Teil von **5** lagert sich jedoch in das isomere **7** um.

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl-triflat (**9**)

Die Ergebnisse der Solvolyse von **9** sind in Tab. 5 zusammengefaßt. In wäßrigen Lösungsmittelgemischen entsteht Bicyclo[3.1.0]hexan-2-on (**13**).

Tab. 5. Solvolyse von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl-triflat (**9**); Reaktionszeit 7 Tage; Temp. 160°C

Lösungsmittel	Reaktionsprodukte in %	
	9	13
EtOH	100	
TFE	100	
50proz. EtOH	70	30
50proz. TFE	67	33

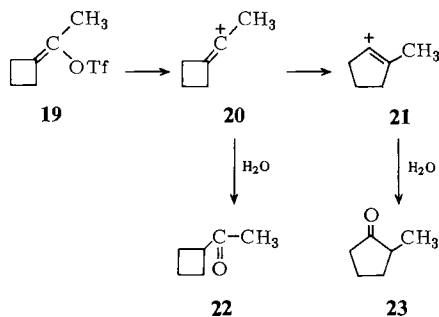
Um intermediär auftretende Kationen als Bromide abzufangen, wurden die Solvolysen unter Zusatz der 10-molaren Menge Tetraethylammoniumbromid wiederholt. Die Ergebnisse sind mit denen ohne Salzzusatz identisch. Es konnte keine organische Bromverbindung, wie z. B. Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-ylbromid, nachgewiesen werden.

Damit ist der Mechanismus der Solvolyse von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl-triflat (**9**) geklärt. Die Solvolyse verläuft analog dem 1-Cyclopenten-1-yl-triflat (**7**) nicht über ein Vinylkation, sondern über Spaltung der Sauerstoff-Schwefel-Bindung der Triflatgruppe.

Das Ausbleiben einer Vinylkationenreaktion zeigt, daß der Cyclopropanring in **9** keine stabilisierende Wirkung ausübt, da eine bisektionale Geometrie²⁾ des Cyclopropanrings relativ zum sich ausbildenden Vinylkation im starren Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl-triflat (**9**) nicht möglich ist.

Solvolyse von 1-Cyclopenten-1-yl-triflat (7), 1-Cyclobutylidenethyl-triflat (19) und 2-Methyl-1-cyclopenten-1-yl-triflat (29)

Die Solvolyse von **19** in 40% Ethanol/Wasser bei 80 °C in Gegenwart von Pyridin als Pufferbase wurde von uns bereits früher untersucht und ergab zu je 50% Cyclobutylmethylketon (**22**) und 2-Methylcyclopentanon (**23**)¹⁷. Es wurde angenommen, daß das umgelagerte Keton **23** über die Vinylkationen **20** und **21** entsteht.



Offen bleibt, warum aus **19** das Cyclopentanon **23** gebildet wird¹⁷, während bei der Solvolyse von Cyclobutylidenmethyl-triflat (**5**) kein Cyclopentanon nachzuweisen war. Zur Klärung dieser Frage wurden Solvolysen von **7**, **19** und **29** in zusätzlichen Lösungsmitteln durchgeführt, um die Ergebnisse der teilweise bereits früher untersuchten Solvolysereaktionen^{4,17} zu ergänzen.

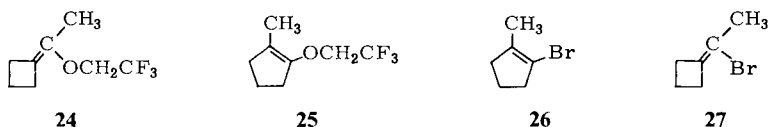
1-Cyclopenten-1-yl-triflat (**7**) und 2-Methyl-1-cyclopenten-1-yl-triflat (**29**) liefern bei 160 °C innerhalb von 7 Tagen in 50proz. TFE und 50proz. Ethanol zwischen 5 und 10% Cyclopentanon bzw. 2-Methylcyclopentanon (**23**). Es findet keine Ringverengung zu Cyclobutancarboxaldehyd (**11**) bzw. Cyclobutylmethylketon (**22**) statt. Die Solvolysen unter Zusatz von 10 Moläquivalenten Tetraethylammoniumbromid lieferten keine organischen Bromide.

Damit wurden die bereits bekannten Solvolyseergebnisse erhärtet^{4,17}. Die Solvolyse von **7** und **29** verläuft wie die von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl-triflat (**9**) nicht nach einem Vinylkationenmechanismus, sondern über O – S-Spaltung der Triflatgruppe.

Die Solvolyse von 1-Cyclobutylidenethyl-triflat (**19**) wurde in Gegenwart der 10-molaren Menge Tetraethylammoniumbromid vorgenommen (Tab. 6).

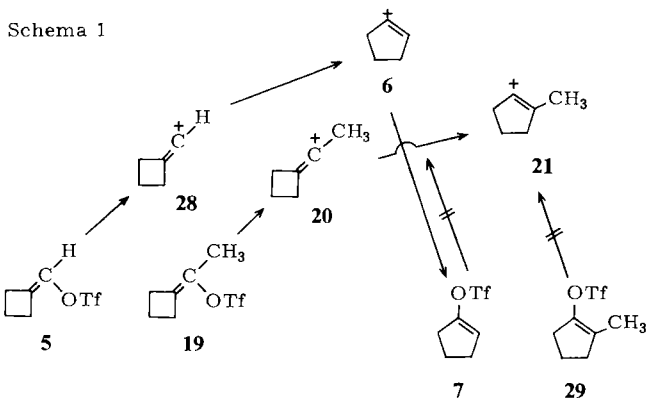
Tab. 6. Solvolyse von 1-Cyclobutylidenethyl-triflat (**19**) unter Zusatz der 10-molaren Menge NEt_4Br ; Reaktionszeit 5 Tage; Temp. 80 °C

Lösungsmittel	Reaktionsprodukte in %					
	24	22	23	25	26	27
TFE + (Spuren H_2O)	10	22	19	3	5	41
50proz. EtOH		53	14			33



Das aus **19** entstehende, das Vinylkation **20** enthaltende Ionenpaar ist als sekundäres Kation stabiler als das primäre Ionenpaar **28**. Das Ionenpaar aus **19** ist deshalb etwas lockerer, d. h. das Lösungsmittel kann zu einem kleinen Teil an dem positiven Zentrum angreifen, wodurch bei der Solvolyse in TFE die Enolether und in 50proz. Ethanol die Ketone erhalten werden. Aus diesem Grund kann das dem Vinylkation **20** entsprechende Ionenpaar gegenüber dem primären Ionenpaar **28** auch vermehrt umlagern. Auch das umgelagerte Ionenpaar **21** ist deshalb etwas weniger eng als das dem Vinylkation **6** entsprechende Ionenpaar. Bei der Solvolyse von **5** erfolgt nach der Umlagerung zu **6** sofort innere Rückkehr, es wird nur das umgelagerte Triflat **7**, aber kein Enolether oder Cyclopentanon erhalten. Bei der Solvolyse von **19** entsteht dagegen auch umgelagerter Enolether (**25**) und umgelagertes 2-Methylcyclopentanon (**23**) sowie bei Salzzusatz umgelagertes 1-Brom-2-methyl-1-cyclopenten (**26**). Durch Zusatz des stark hygroskopischen Tetraethylammoniumbromids gelangen Spuren von Wasser in die Solvolyse, worauf die Bildung von **22** und **23** zurückzuführen ist.

Die Cyclobutylidenalkyl-Kationen **28** und **20** sowie die Cyclopentenyl-Kationen **6** und **21** besitzen eine ähnliche Energie, sonst würde die Umlagerung entweder gar nicht oder aber vollständig ablaufen (Schema 1). Die Cyclobutylidenalkyl-triflate (**5** und **19**) besitzen wegen ihrer Methylencyclobutanstruktur eine höhere Grundzustandsenergie als die 1-Cyclopenten-1-yl-triflate (**7** und **29**). **5** und **19** sind deshalb in der Lage, solvolytisch Vinylkationen zu bilden, die dann zu **6** und **21** umlagern können. Die 1-Triflate **7** und **29** liegen energetisch wesentlich tiefer (Ringspannung Cyclopenten 6.8 kcal/mol¹⁸⁾ als **5** und **19** (Ringspannung Methylencyclobutan 28.8 kcal/mol¹⁸⁾). Bei einer Solvolyse von **7** und **29** kann die vergleichsweise große Energiedifferenz zu den gespannten 1-Cyclopenten-1-yl-Kationen **6** und **21** nicht überwunden werden, es erfolgt keine Vinylkationenbildung, sondern O – S-Spaltung.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung. A. G. M. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Reisestipendium.

Experimenteller Teil

Geräte und Arbeitsbedingungen wie vorstehend¹⁾.

Synthesen

Trimethylsilylether 12a, b und 14: Zu einer Lösung von 5 ml trockenem Dimethylformamid (über Calciumhydrid getrocknet) und 3.0 g trockenem Triethylamin (über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet) wurden unter Rühren 1.5 g frisch destilliertes Chlortrimethylsilan (14 mmol) und 12 mmol Aldehyd **1**, **11** bzw. **13** gegeben. Dabei bildete sich ein hellgelber Niederschlag. Es wurde über Nacht unter Rückfluß gerührt. Zu der abgekühlten Reaktionsmischung wurden 10 ml Pentan gegeben, dann wurde schnell mit drei 15-ml-Portionen kalter gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die NaHCO₃-Phasen wurden mit 2 × 10 ml Pentan extrahiert. Die Pentanphasen wurden kombiniert und zweimal mit je 5 ml kalter 1.5 N HCl und dann mit 5 ml kalter gesättigter NaHCO₃-Lösung schnell gewaschen. Die Pentanmischung wurde über MgSO₄ getrocknet und das Pentan über eine kurze Kolonne abdestilliert.

(Cyclobutylidenmethyl)(trimethylsilyl)ether (12a), Sdp. 59°C/20 Torr, Ausb. 1.5 g (80%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.4 (s, 9H, SiMe₃), 1.8 (m, 2H), 2.3 (m, 4H), 5.9 (m, 1H, HC=C). – IR (Film): 1680 cm⁻¹ (Enol-C=C).

(Cyclohexylidenmethyl)(trimethylsilyl)ether (12b), Sdp. 75–76°C/12 Torr, Ausb. 1.76 g (80%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.4 (s, 9H, SiMe₃), 1.8 (m, 6H), 2.3 (m, 4H), 5.9 (m, 1H, HC=C). – IR (Film): 1680 cm⁻¹ (Enol-C=C).

(Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl)(trimethylsilyl)ether (14): Aus 1.92 g (20 mmol) Bicyclo[3.1.0]hexan-2-on (**13**). Sdp. 67–70°C/13 Torr, Ausb. 1.7 g (50%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.2 (s, 9H, SiMe₃), 0.8–2.2 (m, 6H), 4.2 (t, 1H, HC=C). – ¹³C-NMR (CDCl₃): Si(CH₃)₃ δ = 0.0 q, C-6 13.9 d, C-1 15.1 t, C-2 22.7 d, C-5 31.1 t, C-4 97.5 d, C-3 158.8 s. – IR (Film): 1640 cm⁻¹ (Enol-C=C).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Triflaten, ausgehend von Silylethern: Durch eine 5proz. Lösung von Methylolithium in Ether wurde Stickstoff geleitet und der Ether abgedampft. Zum weißen Rückstand wurde trockenes 1,2-Dimethoxyethan mit einigen Körnchen Triphenylmethan als Indikator gegeben. Die entstehende rote Lösung wurde auf –60°C gekühlt und der jeweilige Silylether **12a, b** bzw. **14** in der äquivalenten Menge 1,2-Dimethoxyethan zugetropft. Die Reaktionen wurden gaschromatographisch verfolgt, bis kein Silylether mehr nachzuweisen war. Die Temp. der Reaktionsmischung betrug dann 0–10°C. Es wurde wieder auf –75°C gekühlt und tropfenweise Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugegeben, wobei die Lösung leicht gelblich wurde. Das Kältebad wurde entfernt und über Nacht auf Raumtemp. erwärmt. Man gab 12.5 ml Pentan zu, extrahierte mit 5 ml 20proz. NaHSO₃-Lösung, dann die wäßrige Phase wieder mit 2 × 7.5 ml Pentan, trocknete die organischen Phasen über MgSO₄, destillierte das Lösungsmittel ab und fraktionierte den Rest.

Cyclobutylidenmethyl-triflat (5): Ansatz 0.78 g **12a** (6.4 mmol), 2.3 ml 5proz. Methylolithiumlösung (5.3 mmol), 1.6 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid (5.6 mmol); Sdp. 65°C/13 Torr, Ausb. 350 mg (25%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.6 (m, 2H), 2.2 (m, 4H), 6.4 (m, 1H, HC=C). – IR (Film): 1690 (Enol-C=C), 1420, 1205, 1145, 1005 cm⁻¹.

Cyclohexylidenmethyl-triflat (2): Ansatz 0.92 g **12b** (5.0 mmol), andere Reagentien siehe oben; Sdp. 83–86°C/18 Torr, Ausb. 670 mg (55%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.6 (m, 6H), 2.2 (m, 4H), 6.5 (m, 1H, HC=C). – IR (Film): 1690 (Enol-C=C), 1420, 1205, 1145, 1005 cm⁻¹.

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-2-yl-triflat (9): Die Spaltung von **14** nach der oben aufgeführten Vorschrift wurde gaschromatographisch verfolgt, sie tritt mit Methylolithium erst bei Temperaturen

um 40 °C ein. Sdp. 30 °C/1 Torr, Ausb. 204 mg (15%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.0–2.4 (m, 6H), 5.1 (t, 1H, CH=C). – ¹³C-NMR (CDCl₃): C-6 δ = 14.4 d, C-1 15.1 t, C-2 20.4 d, C-5 30.6 t, C-4 113.0 d, CF₃ 118.5 q, C-3 153.2 s. – IR (Film): 1650 (Enol-C=C), 1420, 1205, 1145, 1005 cm⁻¹.

1-Cyclobutylidenethyl-triflat (**19**): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.9 (s, 3H), 2.2–1.9 (m, 6H). – IR (Film): 3000, 1710, 1410, 1210, 1140 cm⁻¹.

2-Methyl-1-cyclopenten-1-yl-triflat (**29**): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.7 (s, 3H), 2.8–1.9 (m, 6H). – IR (Film): 3000, 1700, 1420, 1210, 1140 cm⁻¹.

Solvolyse (Einzelheiten im allgemeinen Teil, speziell in Tabellen): Die Solvolyse wurden in dickwandigen Pyrexglas-Ampullen in einem thermostatisierten Ölbad durchgeführt. Eine abgewogene Menge des Vinyltriflats wurde in einem 20–30fachen Lösungsmittelüberschuß gelöst, und 1.2 Moläquivalente 2,6-Lutidin wurden zugesetzt. Aus den Solvolyseelösungen wurde direkt gaschromatographisch mit Hilfe von authentischen Proben, sowie zusätzlich durch GC/MS analysiert¹⁹). Die Analysen wurden mit zwei verschiedenen Glaskapillarsäulen (Carbowax 20 M, 23.6 m und Silicon SE 30, 21.8 m) durchgeführt.

- ¹) 35. Mitteil.: M. Hanack und J. R. Haßdenteufel, Chem. Ber. **115**, 764 (1982), vorstehend.
- ²) M. Hanack, Angew. Chem. **90**, 346 (1978); P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, San Francisco 1979.
- ³) P. J. Stang und T. E. Dueber, Tetrahedron Lett. **1977**, 563.
- ⁴) M. Hanack, H. Bentz, R. Märkl und L. R. Subramanian, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1894.
- ⁵) S. A. McNeely und P. J. Kropp, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4319 (1976).
- ⁶) S. A. Sherrod und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2115 (1969); T. Bässler und M. Hanack, ebenda **91**, 2117 (1969).
- ⁷) D. R. Kelsey und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1953 (1971).
- ⁸) 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).
- ⁹) J. Cason und C. F. Allen, J. Org. Chem. **14**, 1036 (1949).
- ¹⁰) K. L. Erickson, J. Org. Chem. **38**, 1463 (1973).
- ¹¹) K. Alder und F. H. Flock, Chem. Ber. **89**, 1732 (1956).
- ¹²) W. G. Dauben und G. H. Berezin, J. Am. Chem. Soc. **85**, 468 (1963).
- ¹³) P. J. Stang, M. G. Mangum, D. P. Fox und P. Haak, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4562 (1974).
- ¹⁴) J. Wolinsky und K. L. Erickson, J. Org. Chem. **30**, 2208 (1965).
- ¹⁵) K. L. Erickson, J. Markstein und K. Kim, J. Org. Chem. **36**, 1024 (1971).
- ¹⁶) M. Hanack, T. Bässler, W. Eymann, W. E. Heyd und R. Kopp, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6686 (1974).
- ¹⁷) M. Hanack, P. v. R. Schleyer und A. García Martínez, An. Quim. **70**, 941 (1974).
- ¹⁸) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams jr. und K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970).
- ¹⁹) A. García Martínez und R. Märkl, An. Quim., im Druck.

[229/81]