

Vinylkationen, 38<sup>1)</sup>

## Synthese und Solvolyse 3-substituierter 1-Cyclobutenyl-nonaflate

Gerhard Auchter 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 16. Februar 1982

3-Methyl- (**8a**) und 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (**8b**) sowie 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (**12**) und das unsubstituierte 1-Cyclobutenyl-nonaflat (**3**) wurden aus den entsprechenden Cyclobutanonen und Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (**10**) synthetisiert. Die Geschwindigkeitskonstanten und Produktzusammensetzungen der Solvolysen in Trifluorethanol und Trifluorethanol/Wasser-Gemischen wurden ermittelt. Alle 1-Cyclobutenyl-nonaflate solvolysieren nach einem  $S_N1$ -Mechanismus über das nichtklassische 1-Cyclobutenyl-Kation als Zwischenstufe, das durch die Substituenten in 3-Stellung zusätzlich stabilisiert wird.

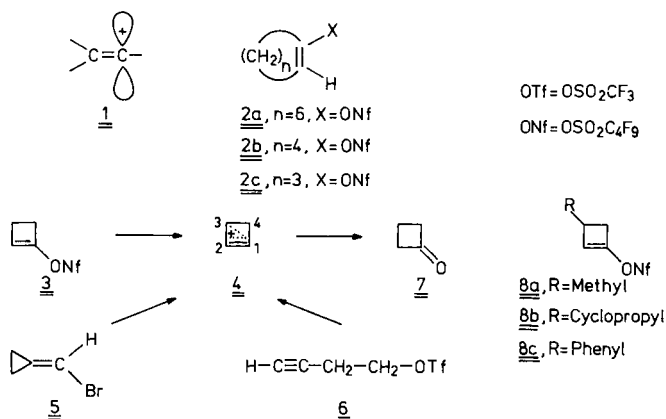
Vinyl Cations, 38<sup>1)</sup>

### Synthesis and Solvolysis of 3-Substituted 1-Cyclobutenyl Nonaflates

3-Methyl- (**8a**) and 3-cyclopropyl-1-cyclobutenyl nonaflate (**8b**) as well as 2-cyclopropyl-1-cyclobutenyl nonaflate (**12**) and the parent 1-cyclobutenyl nonaflate (**3**) were synthesized from the corresponding cyclobutanones and nonafluorobutanesulfonic anhydride (**10**). The solvolysis rates and the product compositions of the solvolyses in trifluoroethanol and trifluoroethanol/water mixtures were determined. All 1-cyclobutenyl nonaflates solvolyse via a  $S_N1$  mechanism involving the intermediate nonclassical 1-cyclobutenyl cation, which is additionally stabilized by the substituents in the 3-position.

Für Vinylkationen ist eine lineare Struktur **1** energetisch am günstigsten<sup>2)</sup>. Die Solvolysegeschwindigkeiten cyclischer Vinylderivate **2**, die nach einem  $S_N1$ -Mechanismus reagieren, nehmen deshalb mit steigender Ringgröße zu, da das intermediäre Vinylkation in einem größeren Ring leichter die lineare Geometrie einnehmen kann. So solvolysiert z. B. 1-Cyclooctenyl-nonafluorbutansulfonat (1-Cyclooctenyl-nonaflat, **2a**) 11000mal schneller als 1-Cyclohexenyl-nonaflat (**2b**), während 1-Cyclopentenyl-nonaflat (**2c**) schon nicht mehr nach einem  $S_N1$ -Mechanismus, sondern unter nucleophilem Angriff des Lösungsmittels auf den Schwefel der Abgangsgruppe (O–S-Spaltung) reagiert<sup>2,3)</sup>. In dieser Reihe überrascht, daß 1-Cyclobutenyl-nonaflat (**3**) 3720mal schneller solvolysiert als **2b**, wobei eindeutig das 1-Cyclobutenyl-Kation (**4**) als Zwischenstufe durchlaufen wird<sup>2,4)</sup>. Das cyclische Vinylkation **4** besitzt demnach trotz einer zu erwartenden hohen Ringspannung eine vergleichsweise hohe Stabilität. Dies wurde mit einer nichtklassischen Wechselwirkung der  $\sigma$ -Bindung C-2/C-3 mit dem vakanten p-Orbital an C-1 und der damit auftretenden Delokalisierung der positiven Ladung über drei Kohlenstoffatome erklärt<sup>4)</sup>. Bei den Solvolysereaktionen von **3**, von Cyclopropylidenmethylbromid (**5**) und von 3-Butinyltriflat (**6**) wurde von uns das Cy-

clobutenylkation **4** als gemeinsame Zwischenstufe vorgeschlagen. In Lösungsmitteln hoher Ionisierungsstärke und niedriger Nucleophilie entsteht aus **3**, **5** und **6** Cyclobutanon (**7**) als Hauptprodukt<sup>2,4,5</sup>. Ab initio- und MINDO/3-Rechnungen ergaben, daß **4** ein verbrücktes, nichtklassisches Kation darstellt, bei dem C-3 etwa gleich weit von C-1 und C-2 entfernt ist<sup>6</sup>. Die Existenz von stabilen 1-Cyclobutenyl-Kationen **4** in der Gasphase konnte mit Hilfe der Kollisions-Aktivierungs-Massenspektroskopie nachgewiesen werden<sup>7</sup>.



Bisher wurden im wesentlichen Solvolysereaktionen von unsubstituierten oder in 2-Stellung substituierten 1-Cyclobutenylderivaten untersucht<sup>4</sup>. Im Hinblick auf die nichtklassische Struktur von **4** sind Substituenteneffekte in 3-Stellung von besonderem Interesse.

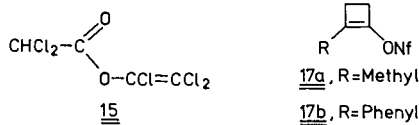
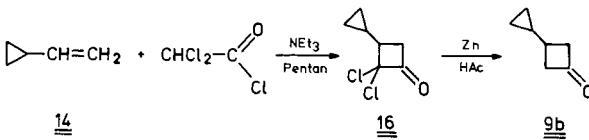
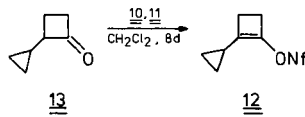
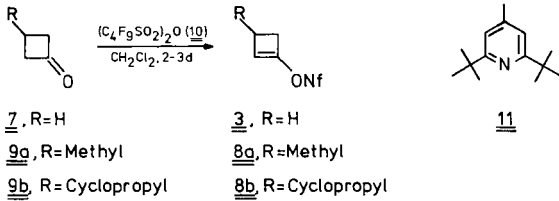
Zur solvolytischen Erzeugung des 1-Cyclobutenyl-Kations **4** wird eine gute Abgangsgruppe benötigt. Hierbei hat sich der Nonafluorbutansulfonat-(Nonaflat-)Rest als noch günstiger erwiesen als der Trifluormethansulfonat-(Triflat-)Rest. Bisher konnten jedoch nur die 3-substituierten Nonaflate **8a** und **8c** in geringen Mengen und nicht befriedigender Reinheit erhalten werden<sup>4</sup>. 3-Phenyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (**8c**) ist zudem für die Untersuchung von Substituenteneffekten in 3-Stellung von **4** wenig geeignet, da hier durch die Konjugationsmöglichkeit mit dem aromatischen Ring die Geschwindigkeit der thermischen Ringöffnung zu einem Dienylnonaflat größer ist als die Solvolysesgeschwindigkeit von **8c**<sup>4</sup>. Als ein weiterer, eine positive Ladung stabilisierender Substituent wurde neben der Methylgruppe deshalb der Cyclopropylrest gewählt.

Wir berichten im folgenden über die Synthese von 3-Methyl- (**8a**) und 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (**8b**) und deren Solvolysereaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln. Untersucht wurde die Produktverteilung und die Kinetik der Reaktionen.

### Synthese der Nonaflate

Nachdem wir in jüngster Zeit den Mechanismus der Reaktion von Ketonen mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid genauer untersucht haben<sup>8</sup>, konnten auch für die Darstellung der 3-substituierten 1-Cyclobutenyl-nonaflate **8** geeignete Bedingungen gewählt werden. Die Nonaflate **8a** und **8b** sowie das zum Vergleich benötigte unsubstituierte Cyclobutenyl-nonaflat **3** wurden aus den entsprechenden Ketonen **9** bzw. **7** durch

Umsetzung mit Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (**10**) dargestellt<sup>9,10</sup>. Entscheidend für die Erzielung brauchbarer Ausbeuten ist dabei die Verwendung der sterisch stark gehinderten Base 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (**11**), die nur zur Neutralisation der bei der Reaktion freiwerdenden Nonafluorbutansulfonsäure dient und keine Enolisierung des Ketons bewirkt<sup>8-10</sup>. Durch Einsatz eines großen Überschusses des Anhydrids **10** und der Base **11** konnte auch 2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (**12**) aus 2-Cyclopropylcyclobutanon (**13**), das noch von früheren Arbeiten<sup>4</sup> zur Verfügung stand, synthetisiert werden.



3-Methylcyclobutanon (**9a**) wurde nach der Methode von *Van Leusen* dargestellt<sup>11</sup>, das bisher noch nicht beschriebene 3-Cyclopropylcyclobutanon (**9b**) wurde durch Cycloaddition von Vinylcyclopropan (**14**) und Dichlorketen und sich anschließende Dehalogenierung erhalten.

Dichlorketen wird dabei durch Dehydrohalogenierung von Dichloracetylchlorid mit Triethylamin erzeugt. Der Verlauf der Cycloaddition ist stark von der Reihenfolge der Zugabe und dem Mengenverhältnis der verwendeten Reagenzien abhängig. Bei reaktiven, d. h. nucleophilen Olefinen tropft man gewöhnlich das Säurechlorid im Unterschuß zum vorgelegten Olefin-Amin-Gemisch. Bei weniger reaktiven Olefinen ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Cycloaddition zu gering, die vom überschüssigen Triethylamin verursachte Polymerisation tritt in den Vordergrund und die Ausbeuten

sinken<sup>12)</sup>. Dies wurde auch im vorliegenden Fall beobachtet. Die Reaktion wurde deshalb invers durchgeführt, d. h. zur Ketenerzeugung wurde Triethylamin zu einem Überschuß an Säurechlorid getropft. Bei dieser Art der Reaktionsführung entsteht jedoch andererseits in einer Konkurrenzreaktion Dichloressigsäure-trichlorvinylester (**15**)<sup>13)</sup>. Bei Temperaturen um oder unter Raumtemperatur ist die Bildung von **15** besonders begünstigt und fällt deshalb auch hier erheblich ins Gewicht: Das Cycloaddukt 2,2-Dichlor-3-cyclopropylcyclobutanon (**16**) und der Vinylester **15** entstehen etwa im Verhältnis 5:3. **15** läßt sich nur schlecht abtrennen, wird jedoch bei der gemeinsamen Reduktion von **16** und **15** mit Zink in Essigsäure vollständig zu flüchtigen Produkten abgebaut und stört deshalb bei der Synthese von **9b** nicht.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Solvolysesgeschwindigkeiten der Nonaflate in 80proz. wäßrigem Trifluorethanol (80% TFE) wurden durch automatische potentiometrische Titration bestimmt. In Tab. 1 sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zusammengefaßt.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Solvolysen von **3**, **8a**, **8b** und **12** in 80% TFE

	50°C $k \cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	70°C $k \cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$k_{\text{rel.}} \text{ (70°C)}$
<b>3</b>	—	$0.152 \pm 0.02$	23.6 <sup>a)</sup>	1
<b>8a</b>	$0.301 \pm 0.02$	$2.52 \pm 0.04$	22.8	17
<b>8b</b>	$0.281 \pm 0.01$	$2.09 \pm 0.04$	21.8	14
<b>12</b>	$8.74 \pm 0.02$	—	—	ca. 450


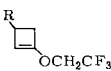

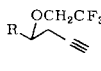
<sup>a)</sup> Dieser Wert wurde aus Messungen in Ethanol/Wasser ermittelt<sup>4)</sup>; er ist daher nicht direkt vergleichbar.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, bewirkt die Methyl- bzw. Cyclopropylgruppe in 3-Stellung des Cyclobutenyl-nonaflates eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 17 bzw. 14 gegenüber dem nichtsubstituierten Cyclobutenyl-nonaflat **3**. Die höhere Solvolysesgeschwindigkeit der substituierten Nonaflate zeigt, daß diese 3-Substituenten das 1-Cyclobutenyl-Kation zusätzlich stabilisieren, d. h. ein Teil der positiven Ladung befindet sich, wie erwartet, am Kohlenstoffatom 3. Überraschend ist, daß 3-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (**8a**) etwa gleich schnell wie 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (**8b**) solvolysiert, was darauf hindeutet, daß sich beim Cyclopropylrest nur dessen induktiver Effekt auf die Stabilisierung der positiven Ladung auswirkt<sup>14)</sup>. Würde auch der mesomere Effekt des Cyclopropylrestes bei der Solvolyse von **8b** eine wesentliche Rolle spielen, wäre eine gegenüber **8a** höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Der Substituenteneffekt der Methylgruppe in 3-Stellung des Cyclobutenyl-nonaflates ist damit geringer als der einer Methylgruppe in 2-Stellung. 2-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (**17a**) solvolysiert in 50proz. Ethanol 130mal schneller als **3** im gleichen Lösungsmittel, wodurch der stabilisierende Effekt der Methylgruppe in 2-Stellung auf das sich ausbildende Cyclobutenyl-Kation angezeigt wird<sup>4)</sup>. Ein sterischer Effekt der Methylgruppe in 2-Stellung läßt sich nicht ausschließen und könnte deren vergleichsweise stärkeren Einfluß erklären.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist auch beim Cyclopropylrest der Substituenteneffekt in 2-Stellung stärker ausgeprägt als in 3-Stellung. Für das 2-cyclopropylsubstituierte Nonaflat **12** ergibt sich ein relativer Geschwindigkeitsfaktor von ca. 450 gegenüber dem unsubstituierten Nonaflat **3**. Dieser Wert liegt etwas höher als der entsprechende der Methylgruppe im Nonaflat **17a**, obwohl der sterische Effekt bei beiden Substituenten etwa gleich groß sein dürfte. Der Unterschied ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die beiden Werte in verschiedenen Solventien ermittelt wurden.

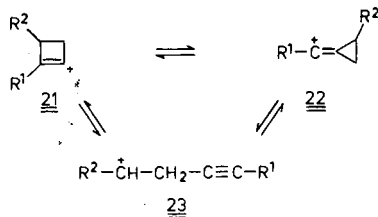
In Tab. 2 ist die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei der Solvolyse der Nonaflate **3**, **8a** und **8b** in absolutem TFE und TFE/Wasser-Gemischen aufgeführt.

Tab. 2. Solvolyseprodukte von **3**, **8a** und **8b**

Solvens, solvolysiertes Nonaflat	Reaktionsprodukte in %				nicht identi- fiziert
	 7 bzw. 9	 18	 19	 20	
100% TFE,					
<b>3</b> , R = H	—	90 <sup>a)</sup>	—	—	—
<b>8a</b> , R = Methyl	<1	34	<1	63	1.5
<b>8b</b> , R = Cyclopropyl	—	—	<1	87	12
80% TFE,					
<b>3</b>	47	52	—	—	1
<b>8a</b>	17	12	51	20	—
<b>8b</b>	2	—	75	21	2
50% TFE,					
<b>8a</b>	24	6	57	13	—
<b>8b</b>	2	—	86	11	1

<sup>a)</sup> Daneben entstehen 10% 1,1-Bis(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobutan<sup>4)</sup>.

An Hand der Reaktionsprodukte erkennt man zunächst, daß, wie schon früher im einzelnen nachgewiesen, die Solvolyse der 1-Cyclobutenyl-nonaflate über einen Vinylkationenmechanismus abläuft<sup>4,5)</sup>. Die erhaltenen Produkte **7** bzw. **9**, **18** sowie **19** und **20** entstehen dabei formal durch Substitution der entsprechenden 1-Cyclobutenylkationen (**21**) bzw. der isomeren Homopropargyl-Kationen **23**.



Bei den Solvolysen 2-substituierter 1-Cyclobutenylderivate wurden Produkte gefunden, die sich von allen drei im Gleichgewicht stehenden  $C_4H_5^+$ -Isomeren, dem

Cyclobutenyl-Kation (**21**), dem Cyclopropylidenmethyl-Kation (**22**) und dem Homopropargyl-Kation (**23**) ableiten<sup>2,4</sup>.

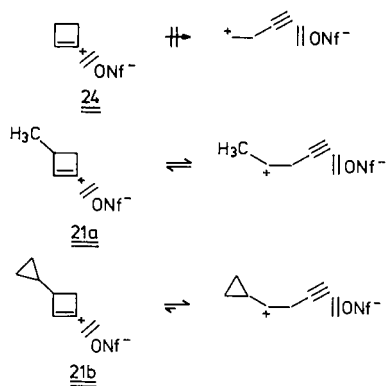
Wie die Berechnungen ergeben haben<sup>6</sup>, handelt es sich bei dem Cyclobutenyl-Kation **21** ( $R^1 = R^2 = H$ ) und dem Cyclopropylidenmethyl-Kation **22** ( $R^1 = R^2 = H$ ) um vergleichsweise stabile nichtklassische Vinylkationen, wobei **21** um ca. 8 kcal/mol stabiler ist als **22**. Für das Homopropargyl-Kation **23** ( $R^1 = R^2 = H$ ) wurde kein Energieminimum gefunden. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Gasphasenexperimenten<sup>7</sup>.

Bei den Solvolysereaktionen von Cyclobutenyl-nonaflaten erfolgt eine Umlagerung des sich intermediär ausbildenden Cyclobutenyl-Kations **21** zum Cyclopropylidenmethyl-Kation **22** nur dann, wenn **22** durch einen geeigneten Substituenten  $R^1$  stabilisiert wird. So entstehen z. B. bei der Solvolyse von 2-Phenylcyclobutenyl-nonaflat (**17b**) in 50proz. wäßrigem Ethanol bis zu 31% Cyclopropylphenylketon<sup>4</sup>.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, werden auch bei der Solvolyse von **8a** und **8b** keine Produkte gefunden, die sich von **22** ableiten, d. h. die relativen Stabilitäten der Vinylkationen **21** und **22** werden durch die Substituenten  $R^2$  nicht wesentlich beeinflusst.

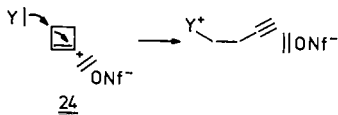
Dagegen zeigen die Solvolyseprodukte von **8a** und **8b**, daß Substituenten  $R^2$  in 3-Stellung des Cyclobutenyl-Kations **21** die durch die nichtklassische Struktur vorgezeichnete Umlagerung zu den Homopropargyl-Kationen **23** begünstigen. Dies wird besonders deutlich bei der Solvolyse des Nonaflates **8b**, bei dem durch Umlagerung ein stabiles Cyclopropylmethyl-Kation entstehen kann. Während bei **8a** in allen untersuchten Lösungsmitteln noch zu etwa 30% die nicht umgelagerten Produkte **9** und **18** entstehen, wird bei **8b** praktisch quantitativ Umlagerung zum Homopropargylalkohol **19** ( $R = \text{Cyclopropyl}$ ) bzw. dem entsprechenden Trifluorethylether **20** ( $R = \text{Cyclopropyl}$ ) gefunden. Diese verschiedene Tendenz zur Umlagerung bei den Ionenpaaren **24**, **21a** und **21b** wird in Schema 1 veranschaulicht.

Schema 1



Die in Tab. 2 aufgeführten Solvolysen wurden in Lösungsmitteln vergleichsweise hoher Ionisierungsstärke und niedriger Nucleophilie, d. h. unter Bedingungen durchgeführt, die einen  $S_N1$ -Mechanismus begünstigen. Nucleophile Lösungsmittel können die Produktverteilung stark beeinflussen: Während das unsubstituierte 1-Cyclobutenyl-nonaflat (**3**) in Trifluorethanol oder Trifluorethanol/Wasser-Gemischen keine Homo-

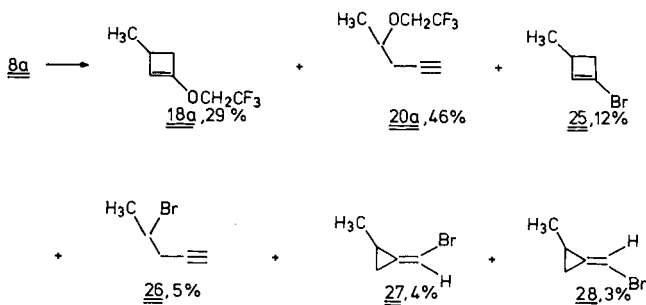
propargylprodukte ergibt, wird bei der Solvolyse von **3** in 50proz. wäßrigen Ethanol bis zu 30% Butinol **19** ( $R = H$ ) erhalten<sup>4)</sup>. Dies läßt darauf schließen, daß die Bildung des Butinols in diesem Fall nicht aus dem durch Umlagerung entstandenen Homopropargyl-Kation erfolgt: **19** ( $R = H$ ) kann nur durch nucleophilen Angriff des Lösungsmittels  $Y$  an C-3 des zunächst gebildeten Cyclobutenyl-Kation-Ionenpaars **24** entstehen.



Um den Einfluß eines zugesetzten Nucleophils auf die Produktverteilung bei der Solvolyse von **8a** und **8b** zu untersuchen, wurden beide Nonaflate unter Zusatz von Tetraethylammoniumbromid in Trifluorethanol solvolysiert. Bei beiden Nonaflaten werden in Abhängigkeit von der Bromidionenkonzentration bis zu 30% Gemische verschiedener Enine gebildet. Bei den in Schema 2 und 3 angegebenen Produktzusammensetzungen werden diese Eliminierungsprodukte nicht berücksichtigt.

Schema 2 zeigt die Produktzusammensetzung der Solvolyse von **8a** in Gegenwart von Tetraethylammoniumbromid.

Schema 2. Solvolyse von **8a** in Trifluorethanol mit 20fachem Überschuß an Tetraethylammoniumbromid bei 65 °C

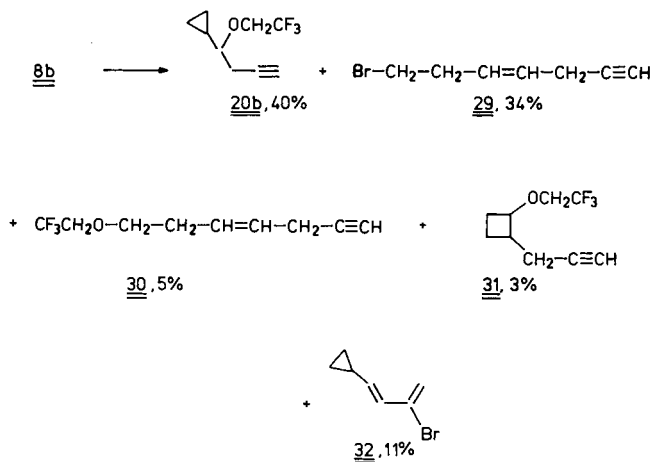


Wie Schema 2 zeigt, wird bei der Solvolyse von 3-Methylcyclobutenyl-nonaflat (**8a**) in absolutem TFE unter Zusatz von Tetraethylammoniumbromid zusätzlich zu den Trifluorethythern **18a** und **20a** das Cyclobutenylbromid **25** und das Homopropargylbromid **26** gebildet. Es entstehen jedoch auch Cyclopropylidenmethylderivate, und zwar die stereoisomeren Brommethylencyclopropane **27** und **28**. Die Tatsache, daß kein entsprechender Trifluorethylether gebildet wird, spricht dafür, daß die Bromide **27** und **28** nicht aus dem umgelagerten Cyclopropylidenmethyl-Kation **22** ( $R^1 = H$ ,  $R^2 = \text{Methyl}$ ), sondern durch einen nucleophilen Angriff des Bromid-Ions auf C-2 des Ionenpaars **21a** (Schema 1) erhalten werden.

Der Anteil an 4-Brom-1-pentin (**26**) ändert sich im Verlauf der Solvolyse. **26** ist unter den Solvolysebedingungen nicht stabil, sein Anteil nimmt nach und nach ab, wenn das Solvolysegemisch nach vollständigem Umsatz weiter erwärmt oder bei Raumtemperatur aufbewahrt wird.

Eine Änderung der relativen Produktzusammensetzung bei Solvolysen unter Zusatz von Tetraethylammoniumbromid wurde auch schon früher bei der Solvolyse des Cyclobutenyl-nonaflates **3** beobachtet, wobei neben dem Hauptprodukt 1-(2,2,2-Trifluorethoxy)-1-cyclobuten 15% 1-Brom-1-cyclobuten erhalten wurden<sup>4)</sup>.

Schema 3. Solvolyse von **8b** in Trifluorethanol mit 20fachem Überschuß an Tetraethylammoniumbromid bei 65 °C



Bei der Solvolyse von 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (**8b**) entstehen die in Schema 3 aufgeführten Reaktionsprodukte. Bei der Solvolyse von **8b** werden somit auch bei Bromidzusatz keine Produkte gefunden, die sich von dem entsprechenden Cyclobutenyl-Kation **21** ( $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Cyclopropyl}$ ) oder vom Cyclopropylidenmethyl-Kation **22** ( $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Cyclopropyl}$ ) ableiten. Es bilden sich überwiegend Produkte, die aus dem stabilen Homopropargyl-Kation **23** ( $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Cyclopropyl}$ ) durch direkte Substitution oder durch Folgereaktionen entstehen. Hauptprodukt bleibt der Trifluorethylether **20b**. Das Bromid **29** bzw. der Trifluorethylether **30** sind Folgeprodukte des Homopropargyl-Kations **23** ( $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Cyclopropyl}$ ). **29** wird dabei vermutlich über eine thermodynamisch kontrollierte Reaktion aus dem **20b** entsprechenden instabilen Bromid durch Homoallylumlagerung gebildet, das intermediäre Homoallyl-Kation kann aber auch mit dem Lösungsmittel zu geringem Teil zu **30** ablagieren. Als Nebenprodukt dieser Homoallylumlagerung entsteht noch der Trifluorethylether **31**. Das entsprechende Bromid wird nicht gefunden, vermutlich ist es wie das zu **20b** analoge Bromid unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht stabil.

Schwer zu erklären ist die Bildung des substituierten Butadiens **32**, das durch electrocyclische Öffnung des Vierrings entstehen kann. Da diese Reaktion bei den Solvolysen ohne Bromidzusatz unter sonst gleichen Bedingungen nicht auftritt, kann eine electrocyclische Ringöffnung des Nonaflats **8b** ausgeschlossen werden. Aus dem Vergleich mit ähnlich substituierten Verbindungen<sup>15)</sup> ergibt sich, daß auch ein intermediär gebildetes 1-Brom-3-cyclopropyl-1-cyclobuten keine größere Tendenz zur Ringöffnung aufweisen würde. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Ringöffnung im Stadium des Ionenpaars



**21b** (vgl. Schema 1) unter Mitwirkung des Bromid-Ions erfolgt. Die allgemeine Tendenz zur Bildung der thermodynamisch stabileren Produkte bei Solvolysen unter Bromidzusatz zeigt sich bereits bei **29** und **30**.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Zur Analyse wurden folgende Geräte verwendet: IR: Pye Unicam SP 1000. –  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker HFX 90 bzw. WM 400, Messung in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.24$ . –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Bruker WP 80,  $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.0$ . – GC-Analytik: Carlo Erba FTV 2150 mit FID, Duranglas-WCOT-Kapillarsäulen mit Trennphasen UCC W 982, SE 52 bzw. Carbowax 20 M, Integration mit Hewlett-Packard HP 3385 A. – GC-Trennungen: Hewlett-Packard HP 5720 A, gepackte Stahlsäulen mit 4 mm Innendurchmesser, Trennphasen UCC W 982 oder Carbowax 20 M-TPA. – C,H-Analysen: Carlo Erba Elemental Analyzer 1105. – Kinetik: Metrohm Combi-Titratör 3 D. – MS: Varian MAT 711 (70 eV). – GC/MS: Carlo Erba Fractovap 2900 mit Varian MAT 1125 (70 eV).

Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: Vinylcyclopropan (**14**)<sup>16</sup>, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (**11**)<sup>17</sup> und Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (**10**)<sup>18</sup>.

*3-Cyclopropyl-1-cyclobutanon (9b)*: Zu einer Lösung von 8.5 g (0.125 mol) Vinylcyclopropan und 55.3 g (0.375 mol) Dichloracetylchlorid in 500 ml trockenem Pentan tropft man unter intensivem Rühren langsam 25.3 g (0.25 mol) Triethylamin in 100 ml Pentan. Dann wird 24 h unter Rückfluß erhitzt (Kühlertemp.  $-20^\circ\text{C}$ ), in Eiswasser gegossen, extrahiert, mit konz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und konz.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeengt. Man nimmt das Rohprodukt (34 g) in 50 ml Eisessig auf und tropft diese Mischung im Verlauf von 2 h zu einer heftig gerührten Suspension von 50 g Zink in 130 ml Eisessig. Anschließend wird 4 h bei  $65^\circ\text{C}$  und über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt. Man saugt ab, versetzt das Filtrat mit ca. 300 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit Ether. Die vereinigten Extrakte werden mit konz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung bis zur Neutralität, dann mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Einengen wird an einer kleinen Spaltrohrkolonne destilliert. Sdp.  $81^\circ\text{C}/38$  Torr. Ausb. 4.9 g (36%). – IR (Film): 3080, 3000, 2930, 1788 ( $\text{C}=\text{O}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.05-0.65$  (m; 4H, Dreiring- $\text{CH}_2$ ), 0.75–1.15 (m; 1H, Dreiring-CH), 1.95–2.35 (m; 1H, Vierring-CH), 2.50–3.25 (m, 4H, Vierring- $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 2.6$  (t), 15.0 (d), 26.6 (d), 51.0 (t), 207.1 (s). – MS:  $m/e = 110$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 87 (14), 82 (11), 68 (100), 67 (100), 53 (50), 43 (100).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$  (110.2) Ber. C 76.33 H 9.15 Gef. C 76.17 H 8.96

*Darstellung der Nonaflate 3, 8a und 8b*: Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 6 g (29.2 mmol) **11** in 80 ml trockenem Methylenchlorid gibt man bei Raumtemp. unter Stickstoff mit einer Spritze 13.3 g (22.8 mmol) Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (**10**) und nach 5 min ebenso 20 mmol des betreffenden Ketons. Das Fortschreiten der Reaktion kann gaschromatographisch verfolgt werden. Die Reaktionszeit beträgt 2–3 d, wobei sich die zunächst farblose Mischung durch teilweise Polymerisation nach und nach dunkel färbt. Zur Aufarbeitung zieht man das Methylenchlorid im Rotationsverdampfer ab und versetzt den Rückstand mit trockenem Pentan. Das unlösliche Pyridiniumnonaflat wird über eine Glasfritte abgesaugt, das Filtrat eingeengt und mit Pentan als Fließmittel über eine kurze Kieselsäule chromatographiert, wobei man das Nonaflat mit kurzer Retentionszeit erhält. Nach Abziehen des Fließmittels wird bei Raumtemp./0.001 Torr umkondensiert. Bei allen Nonaflaten handelt es sich um farblose Flüssigkeiten. Die Ausbeuten betragen 16–22%.

**3-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (8a):** IR (Film): 2950, 2930, 2870, 1630 (C=C), 1425, 1360, 1250, 1215, 1150, 930  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.17$  (d; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.35 (dd; 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.51–2.78 (m; 1H, CH), 3.04 (dd; 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.43 (s breit; 1H, Vinylproton). – MS:  $m/e = 366$  (14%,  $\text{M}^+$ ), 219 (6%,  $\text{C}_4\text{F}_9^+$ ), 131 (20), 83 (69%,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^+$ ), 69 (92), 67 (83%,  $\text{C}_5\text{H}_7^+$ ), 66 (81), 55 (100).  
 $\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_9\text{O}_3\text{S}$  (366.2) Ber. C 29.52 H 1.93 Gef. C 29.70 H 2.13

**3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (8b):** IR (Film): 3090, 3020, 2940, 1635 (C=C), 1435, 1360, 1250, 1215, 1150, 1040, 930  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.05$ –0.53 (m; 4H, Dreiring- $\text{CH}_2$ ), 0.67–0.97 (m; 1H, Dreiring-CH), 2.31–2.58 (m; 2H, Vierring-CH und  $-\text{CH}_2$ ), 3.00 (dd; 1H, Vierring- $\text{CH}_2$ ), 5.34 (s breit; 1H, Vinylproton). – MS:  $m/e = 392$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 219 (10), 109 (85), 91 (59%,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ), 81 (100), 69 (49%,  $\text{CF}_3^+$ ), 53 (38).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_9\text{O}_3\text{S}$  (392.2) Ber. C 33.68 H 2.31 Gef. C 33.71 H 2.51

**2-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (12):** Die Reaktion wurde analog zur Darstellung der übrigen Nonaflate, ausgehend von 140 mg (1.27 mmol) 2-Cyclopropyl-1-cyclobutanon (**13**), 1.00 g (1.72 mmol) Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (**10**) und 410 mg (2 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (**11**) in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , durchgeführt. Nach jeweils 2 Tagen wurde unter  $\text{N}_2$  nochmals die Hälfte der ursprünglich eingesetzten Menge an **10** und **11** zugegeben, die Aufarbeitung erfolgte nach 8 Tagen. Zur Abtrennung der überschüssigen Base **11** wurde bei der Chromatographie partiell mit Essigsäure belegtes Kieselgel verwendet. Ausb. 30 mg (6%). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.51$ –1.16 (m; 5H, Dreiring), 1.92 und 2.74 (2 t; 4H, Vierring).

#### Solvolysen

**Kinetische Messungen:** In einem thermostatisierten Gefäß mit Magnetrührer, Motorkolbenbürette und Einstabmeßkette mit eingebauter Elektrolytbrücke werden 35 ml 80proz. TFE mit jeweils 5  $\mu\text{l}$  Nonaflat versetzt. Die bei der Solvolyse freigesetzte Nonafluorbutansulfonsäure wird automatisch bei  $\text{pH} = 5$  mit einer Lösung von  $\text{NaOH}$  ( $c = 0.015$  mol/l) in 80proz. TFE titriert (siehe Tab. 1).

**Produktanalysen:** Sämtliche Nonaflate wurden im 50fachen Solvensvolumen bei  $65^\circ\text{C}$  unter Zusatz eines 1.1–1.5fachen Überschusses an Triethylamin im geschlossenen Gefäß solvolysiert. Reaktionsverlauf und Produktverteilung wurden gaschromatographisch ermittelt (automatische Integration der Peakflächen). Die Solvolyseprodukte wurden durch präparative Gaschromatographie, z. T. sukzessive, auf Säulen verschiedener Belegung, getrennt. Dazu wurde wie folgt aufgearbeitet: Das Solvolysgemisch wird mit Wasser versetzt und mehrfach mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Etherphasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  werden Ether und TFE weitgehend abdestilliert. Im Fall der Solvolyse von **8a** wird das TFE durch Chromatographie über Kieselgel (Eluens Pentan/Ether = 8:1) vollständig entfernt.

Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC/MS-Kopplung. Die einzelnen Verbindungen sind mit ihren spektroskopischen Daten im folgenden aufgeführt. Bei Produkten ohne diese Angaben wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und GC-Retentionszeiten mit denen authentischer Verbindungen<sup>4,19</sup> verglichen.

4-Brom-1-pentin (**26**) zersetzte sich beim Aufarbeiten der Solvolyse und konnte daher nur durch GC/MS-Kopplung identifiziert werden: Die Peaks  $\text{M}^+ - 39$  ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}\equiv\text{CH}$ ) im MS sind für diese Struktur typisch.

#### Solvolysen von 3-Methyl-1-cyclobutenyl-nonaflat (8a)

##### 3-Methyl-1-cyclobutanon (9a).

**3-Methyl-1-(2,2,2-trifluorethoxy)-1-cyclobuten (18a):**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.11$  (d; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.00–2.89 (m; 3H, Vierring), 4.06 (q; 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ), 4.67 (s breit; 1H, Vinylproton). – GC/MS:  $m/e = 166$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 151 (84%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ).

**4-Pentin-2-ol (19a):**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.25$  (d; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.76 (s; 1H, OH), 2.04 (t; 1H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.29–2.40 (m; 2H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3.96 (mc; 1H, 2-H). – GC/MS:  $m/e = 84$  (fehlt,  $\text{M}^+$ ), 69 (4%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 45 (100%,  $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$ ).

**4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-1-pentin (20a):**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.29$  (d; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.00 (t; 1H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.40 (mc; 2H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3.64–4.01 (2 m; 2 + 1H,  $\text{CH}_2\text{CF}_3 + 4\text{H}$ ). – GC/MS:  $m/e = 166$  (fehlt,  $\text{M}^+$ ), 127 (100%,  $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$ ), 83 (17%,  $\text{CH}_2\text{CF}_3^+$ ), 67 (5%,  $\text{C}_5\text{H}_7^+$ ), 44 (50%,  $\text{CH}_3\text{CHO}^+$ ).

**1-Brom-3-methyl-1-cyclobuten (25):**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.15$  (d; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.24–2.43 (m; 1H, Vierring), 2.84–3.10 (m; 2H, Vierring), 6.14 (s breit; 1H, Vinylproton). – GC/MS:  $m/e = 146/148$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 131/133 (2%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 67 (100%,  $\text{C}_5\text{H}_7^+$ ).

**4-Brom-1-pentin (26):** GC/MS:  $m/e = 146/148$  (fehlt,  $\text{M}^+$ ), 107/109 (8%,  $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$ ), 67 (100%,  $\text{C}_5\text{H}_7^+$ ).

**1-Brommethylen-2-methylcyclopropan (Z und E, 27 und 28).**

**Solvolysen von 3-Cyclopropyl-1-cyclobutenyl-nonaftal (8b)**

**1-Cyclopropyl-3-buten-1-ol (19b):**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.16-0.65$  (m; 4H, Dreiring- $\text{CH}_2$ ), 0.83–1.25 (m; 1H, Dreiring-CH), 1.88 (s; 1H, OH), 2.04 (t, 1H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.43–2.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3.05 (mc; 1H, 1-H). – GC/MS:  $m/e = 110$  (fehlt,  $\text{M}^+$ ), 91 (3%,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ), 71 (100%,  $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$ ), 53 (13%,  $\text{C}_4\text{H}_5^+$ ).

**4-Cyclopropyl-4-(2,2,2-trifluorethoxy)-1-buten (20b):**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.03-1.24$  (m; 5H, Dreiring), 2.00 (t; 1H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.53 (dd; 2H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.98 (dt; 1H, 4-H), 3.97 (mc; 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ). – GC/MS:  $m/e = 192$  (fehlt,  $\text{M}^+$ ), 153 (100%,  $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$ ), 113 (12), 91 (5), 83 (5%,  $\text{CH}_2\text{CF}_3^+$ ), 77 (5), 53 (26).

**7-Brom-4-hepten-1-in (29):**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.97-2.18$  (m; 1H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.41–2.69 (m; 2H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ ), 2.88–2.99 (m; 2H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3.27–3.97 (m; 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 5.36–5.82 (m; 2H, Vinylprotonen). –  $m/e = 172/174$  (10%,  $\text{M}^+$ ), 93 (10%,  $\text{M}^+ - \text{Br}$ ), 91 (100), 77 (90).

**7-(2,2,2-Trifluorethoxy)-4-hepten-1-in (30):**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.07$  (t; 1H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.25–2.55 (m; 2H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ), 2.84–2.95 (m; 2H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3.35–3.94 (2 m; 2 + 2H,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 5.48–5.64 (m; 2H, Vinylprotonen). – GC/MS:  $m/e = 192$  (fehlt,  $\text{M}^+$ ), 191 (2%,  $\text{M}^+ - \text{H}$ ), 153 (2%,  $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$ ), 113 (50), 91 (100), 77 (79).

**1-(2-Propinyl)-2-(2,2,2-trifluorethoxy)cyclobutan (31):**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.00$  (t; 1H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.64–2.92 (m; 6H, Vierring), 2.34 (dd; 2H,  $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 4.11–4.38 (m; 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ). – GC/MS:  $m/e = 192$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 93 (45%,  $\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{CF}_3$ ), 91 (93), 77 (100).

**E-3-Brom-1-cyclopropyl-1,3-butadien (32):**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz):  $\delta = 0.48-0.52$  (m; 2H, Dreiring-HCH), 0.79–0.84 (m; 2H, Dreiring-HCH), 1.47–1.54 (m; 1H, Dreiring-CH), 5.42 (d; 1H,  $J = 1.5$  Hz,  $\text{HCH}=\text{CBr}$ ), 5.56 (dd; 1H, 1-H), 5.63 (s; 1H,  $\text{HCH}=\text{CBr}$ ), 6.10 (d; 1H,  $J = 14.7$  Hz, 2-H). – GC/MS:  $m/e = 172/174$  (14%,  $\text{M}^+$ ), 93 (66%,  $\text{M}^+ - \text{Br}$ ), 91 (71), 77 (100).

<sup>1)</sup> Vinylkationen, 37: M. Hanack, W. Schumacher und E. Kunzmann, Chem. Ber. **115**, 1467 (1982).

<sup>2)</sup> P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, New York 1979.

<sup>3)</sup> M. Hanack, H. Bentz, R. Märkl und L. R. Subramanian, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1894.

<sup>4)</sup> M. Hanack, E. J. Carnahan, A. Krowczynski, W. Schobert, L. R. Subramanian und K. Subramanian, J. Am. Chem. Soc. **101**, 100 (1979).

<sup>5)</sup> M. Hanack, C. J. Collins, H. Stutz und B. M. Benjamin, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2356 (1981).

- 6) *H. Fischer, K. Hummel und M. Hanack*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2169; *Y. Apeloig, J. B. Collins, D. Cremer, T. Bally, E. Haselbach, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer*, *J. Org. Chem.* **45**, 3496 (1980).
- 7) *W. Franke, H. Schwarz und D. Stahl*, *J. Org. Chem.* **45**, 3493 (1980); *W. Franke und H. Schwarz*, *J. Org. Chem.* **46**, 2806 (1981).
- 8) *M. Hanack und J. R. Haßdenteufel*, *Chem. Ber.* **115**, 764 (1982).
- 9) *P. J. Stang, M. Hanack und L. R. Subramanian*, *Synthesis* **1982**, 85.
- 10) *P. J. Stang und W. Treptow*, *Synthesis* **1980**, 283.
- 11) *D. van Leusen und A. M. van Leusen*, *Synthesis* **1980**, 325.
- 12) *W. T. Brady*, *Synthesis* **1971**, 415; *W. T. Brady, J. D. Stockton und A. D. Patel*, *J. Org. Chem.* **39**, 236 (1974).
- 13) *R. Giger, M. Rey und A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **51**, 1466 (1968); *W. T. Brady, F. H. Parry III, R. Roe jr., E. F. Hoff und L. Smith*, *J. Org. Chem.* **35**, 1515 (1970).
- 14) *H. C. Brown und J. D. Cleveland*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2051 (1966).
- 15) *E. W. Mavell*, *Thermal Electrocyclic Reactions*, Academic Press, New York 1980.
- 16) *W. Kirmse, B.-G. v. Bülow und H. Schepp*, *Liebigs Ann. Chem.* **691**, 41 (1966).
- 17) *A. G. Anderson und P. J. Stang*, *J. Org. Chem.* **41**, 3034 (1976).
- 18) *L. R. Subramanian und M. Hanack*, *Chem. Ber.* **105**, 1465 (1972).
- 19) *G. Hammen, T. Bäßler und M. Hanack*, *Chem. Ber.* **107**, 1676 (1974).

[44/82]