

Über die stereoelektronischen Bedingungen der 1,2-Umlagerungen bei Vinylkationen

Clair J. Collins*^a, Antonio García Martínez*^b, Roberto Martínez Alvarez^b und Juan Arranz Aguirre^b

Chemistry Department, University of Tennessee^a,
Knoxville, Tennessee 37916, U.S.A., und

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense^b,
Ciudad Universitaria, Madrid-3, Spanien

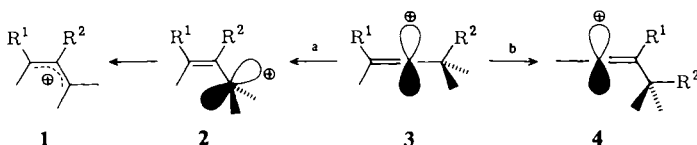
Eingegangen am 3. November 1983

Die Triflate **8**, **9**, **12**, **17**, **19** und **23** wurden synthetisiert, um die Produkte ihrer Solvolyse in absol. 2,2,2-Trifluoroethanol (TFE) zu untersuchen (Tab. 1). Auch die Kinetik der Solvolysen in 50proz. Ethanol wurde bestimmt (Tab. 2). Die Solvolysegeschwindigkeiten ergeben eine Korrelationsgerade bei einer vereinfachten Taftschen Darstellung, woraus abgeleitet wird, daß die Solvolysen nach einem k_c -Mechanismus erfolgen; eine Ausnahme ist **12**, das durch S–O-Spaltung solvolysiert. Wir schließen daraus, daß ρ^* von sterischen Effekten unabhängig ist. Es werden Beziehungen zwischen Struktur und Umlagerung bei Vinylkationen diskutiert und Mechanismen für die Bildung der Reaktionsprodukte vorgeschlagen.

On the Stereoelectronic Requirements of 1,2-Rearrangements of Vinyl Cations

The triflates **8**, **9**, **12**, **17**, **19**, and **23** have been synthesized to investigate their solvolysis products in absol. 2,2,2-trifluoroethanol (TFE) (Table 1). The kinetics of the solvolysis in 50% ethanol have been measured as well. The rate constants give a straight correlation line when we apply an approximate Taft's equation, from which we deduce that the solvolyses take place by a k_c mechanism; one exception is **12**, as it reacts with S–O bond cleavage. We also deduce that the value of ρ^* does not depend on steric factors. Relations between structure and rearrangement of vinyl cations are discussed. Mechanisms for the formation of reaction products are proposed.

1,2-Umlagerungs-Produkte entstehen häufig bei Umsetzungen über Carbokationen. Da Carbokationen-Zwischenstufen sehr häufig sind, wäre es interessant voraussagen zu können, welche Bedingungen Substrat und Reaktionsmedium erfüllen müssen, damit eine bestimmte Umlagerung auftritt. Die Umlagerungen von trisubstituierten, gesättigten Carbokationen sind bereits gut untersucht¹⁾, die durch Topologie und Stabilität stark abweichenden Vinylkationen nur verhältnismäßig wenig²⁾. Bei den sp-hybridisierten Vinylkationen (**3**) sind Umlagerungen in Richtung auf die Doppelbindung (a) und über die Doppelbindung hinweg (b) möglich; in der vorliegenden Arbeit werden wir uns nur mit der ersten Möglichkeit beschäftigen.



Die Umlagerungen in Richtung auf die Doppelbindung ergeben zuerst ein Allylkation in Konformation **2**, das durch den $-I$ -Effekt der Doppelbindung stark destabilisiert ist³⁾. Das ist wahrscheinlich der Grund dafür, daß bei der Solvolyse von acyclischen Vinyltriflaten nur dann Umlagerungen gefunden wurden, wenn das Kation **2** tertiär ist²⁾.

Ergebnisse

Um neue experimentelle Daten über die stereoelektronischen Bedingungen der 1,2-Umlagerungen bei Vinylkationen zu gewinnen, haben wir die Triflate **8**, **9**, **12**, **17**, **19** und **23** (Tab. 1) synthetisiert und solvolysiert. Die Solvolyseprodukte in gepuffertem 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) ohne und mit Zusatz von wasserfreiem Tetraethylammoniumbromid sind in Tab. 1 wiedergegeben. Bei der Solvolysé von **9** entstehen 3% nicht näher identifizierte Produkte.

Die Produkte wurden durch präparative Gaschromatographie (GC) abgetrennt und anhand ihrer Spektren identifiziert. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischungen wurde durch quantitative GC bestimmt. Da die Ketale bei der GC-Analyse teilweise zu Vinylethern zersetzt werden, wurden ihre Anteile durch ¹H-NMR bestimmt.

Die Solvolysegeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen in 50proz. Ethanol wurden mit Hilfe der GC bestimmt; Tab. 2 zeigt die Ergebnisse.

Um die k -Werte zu analysieren, haben wir die Methode von Taft⁶⁾ verwendet. Dazu haben wir näherungsweise nur die in den Formeln der Tab. 2 fett gezeichneten C_α-C_β-Bindungen als Substituenten betrachtet, wobei C_γ-Kohlenstoffe durch H-Atome ersetzt wurden. Als Bezug haben wir die Solvolyse von **8** in 50proz. Ethanol bei 100°C ausgewählt. Somit erhält die Taftsche Gleichung die Form (1).

$$\log k/k_0 = (\sigma^* - \sigma_0^*)\rho^* \quad (1)$$

wobei $k_0 = 5.47 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (Lit.⁴⁾) und $\sigma_0 = \sigma_{Et} = -0.100$.

Die graphische Darstellung nach Gleichung (1) führt zu einer Geraden (Abb. 1; Abszisse: $-(\sigma^* - \sigma_0^*)$ mit $\rho^* = -13.51$ ⁵⁾). Der Korrelationskoeffizient ($r = 0.994$) ist als befriedigend zu betrachten (Exnersches $\psi = 0.13$)⁷⁾.

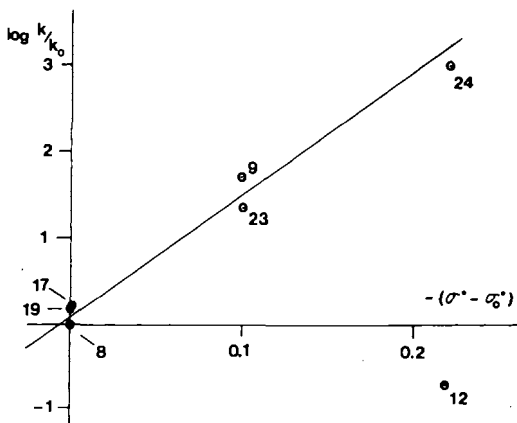
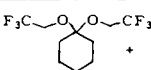




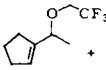

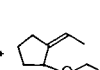


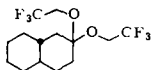

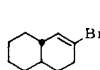
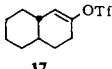


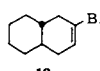
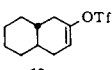
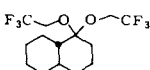












Abb. 1. Graphische Darstellung nach der vereinfachten Taftschen Gleichung (1)

Tab. 1. Solvolyseprodukte in absol. 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) (in %)

Substrat	Bedingungen	Produkte		
				
	TEA ^{a, b)}	93	7	—
	TEA + Br ^{- c)}	10	60	30
				
	TEA ^{d)}	44	36	17
				
	TEA + Br ⁻		100	
				
	TEA	85	15	—
	TEA + Br ⁻	—	76	24
	DTBMP + Br ^{- e)}	38	15	47
				
		71	29	—
	TEA + Br ⁻	—	10	90
	DTBMP + Br ⁻	21	9	70
				
	C ₅ H ₅ N ^{f)}	70	30	—
	C ₅ H ₅ N + Br ^{- g)}	38	49	23

a) Lösung von Et₃N (Molverhältnis zu Triflat 2: 1) in absol. Trifluorethanol. — b) Falls nicht anders angegeben, wurden die Solvolysen 15 Tage bei 135 °C durchgeführt. — c) Lösung von wasserfreiem NEt₄Br (10: 1) in absol. Trifluorethanol. — d) 7 Tage bei 115 °C. — e) Absol. Trifluorethanol unter Zusatz von wasserfreiem NEt₄Br (10: 1) und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (DTBMP) (2: 1). — f) Lösung von absol. Pyridin (2: 1) in Trifluorethanol. 5 Tage. — g) Absol. Trifluorethanol unter Zusatz von wasserfreiem NEt₄Br (10: 1) und absol. Pyridin (2: 1). 5 Tage bei 125 °C.

Tab. 2. Reaktionsgeschwindigkeiten der Solvolysen in 50proz. wäßrigem Ethanol, gepuffert mit Triethylamin

Substrat	$k(s^{-1})$	Temp. (°C)	Substrat	$k(s^{-1})$	Temp. (°C)
	$5,47 \times 10^{-7}$ ^{a)} $8,16 \pm 0,16 \times 10^{-6}$ ^{a)}	100,0 125,15		$1,23 \times 10^{-5}$ ^{b)} $7,20 \pm 0,08 \times 10^{-5}$ $2,40 \pm 0,06 \times 10^{-4}$	100,0 116,0 130,7
	$7,71 \times 10^{-7}$ ^{b)} $1,25 \pm 0,08 \times 10^{-5}$ $3,30 \pm 0,10 \times 10^{-5}$	100,0 128,5 139,3		$1,02 \times 10^{-7}$ ^{b)} $1,72 \pm 0,02 \times 10^{-6}$ $5,56 \pm 0,05 \times 10^{-6}$	100,0 128,5 141,0
	$7,69 \times 10^{-7}$ ^{b)} $1,35 \pm 0,03 \times 10^{-5}$ $3,72 \pm 0,04 \times 10^{-5}$	100,0 128,5 139,3		$5,44 \pm 0,12 \times 10^{-4}$ ^{a)}	100,0
	$2,76 \times 10^{-5}$ ^{c)}	100,0			

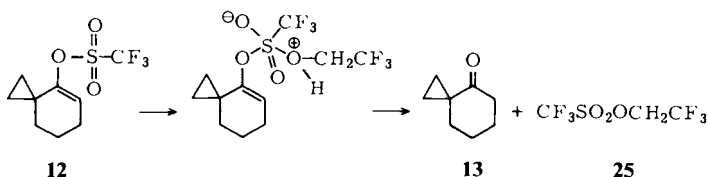
a) Aus Lit. 4). – b) Berechnet aus Daten bei anderen Temperaturen. – c) Aus Lit. 5).

Diskussion

Die Solvolyse von Vinyltriflaten kann durch S–O-Spaltung sowie nach einem k_c - oder k_Δ -Mechanismus verlaufen; weniger begünstigt ist der k_s -Mechanismus²⁾. Da solvolytische Umlagerungen nur bei k_c - oder k_Δ -Prozessen eintreten können, muß der von einem Substrat befolgte Mechanismus bestimmt werden, bevor Beziehungen zwischen Struktur und Umlagerungsfähigkeit hergestellt werden können.

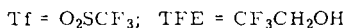
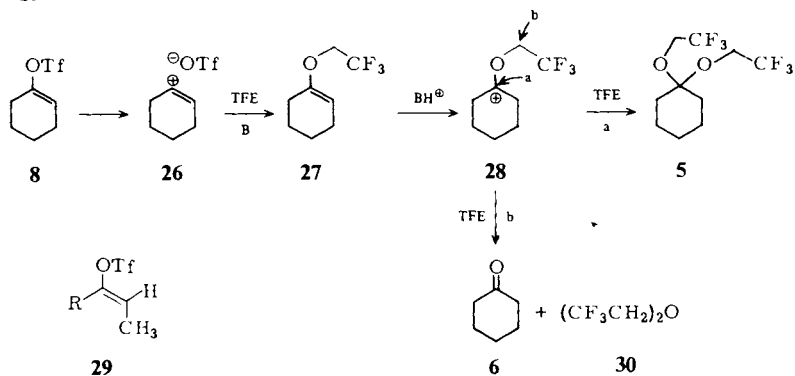
Abgesehen davon, daß Vinyltriflate nicht zu S_N2 -artigen Reaktionen neigen⁸⁾, erlaubt die cyclische Struktur unserer Triflate weder eine nucleophile Beteiligung des Lösungsmittels (k_s -Mechanismus) noch anwesender Nucleophile. Um zwischen der S–O-Spaltung und den unimolekularen Mechanismen zu unterscheiden, wurden die Solvolysen in TFE unter Zusatz eines Überschusses von Tetraethylammoniumbromid durchgeführt. Die Bildung von Vinylbromiden zeigt, daß die Solvolysen über Vinylkationen erfolgen, d. h. daß es sich um k_c - oder k_Δ -Prozesse handelt⁹⁾. Das ist nicht der Fall bei der Solvolyse von **12**, da kein Bromid entsteht, was auf S–O-Spaltung hinweist (Schema 1). Die S–O-Spaltung sollte mit etwa 20% auch zu den Solvolysen von **8**, **17** und **19** beitragen, denn deren Reaktionsgeschwindigkeit ist nur etwa 5mal größer als die von **12**.

Schema 1



Hauptprodukte bei den von uns untersuchten Solvolysen in absol. TFE sind Ketal- und Ketone. Schema 2 zeigt einen möglichen Reaktionsweg am Beispiel des Triflats **8**. Die Bildung von Ionenpaaren als Zwischenstufen bei der Solvolyse von cyclischen Vinyltriflats wurde schon⁹⁾ nachgewiesen. Weder der Vinylether **27** noch der flüchtige Bis(trifluorethyl)ether **30** wurden unter den Reaktionsprodukten identifiziert.

Schema 2



Die Bromidzugabe bewirkt eine Zunahme des Verhältnisses Keton/Ketal; dieser Effekt ist auf die Erschwerung des nucleophilen Angriffs am geladenen Kohlenstoff (Weg a) durch Koordinierung mit dem Bromid-Ion zurückzuführen. Bei den Triflats **17** und **19** bleibt in Anwesenheit der sperrigen Base 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (DTBMP) die Bromid-Koordinierung offenbar aus, da das Verhältnis Keton/Ketal kaum zunimmt (Tab. 1).

Bei den Solvolysen von **9** in TFE (Tab. 1) sowie von **24** in 50proz. Ethanol (Tab. 3) wurden umgelagerte Produkte gefunden, was einen k_A -Mechanismus nahelegt. Ein solcher Mechanismus ist jedoch bei den Solvolysen in 50proz. Ethanol auszuschließen, da sie ohne anchimere Beschleunigung verlaufen, wie aus der *Taft*schen Korrelation zu entnehmen ist.

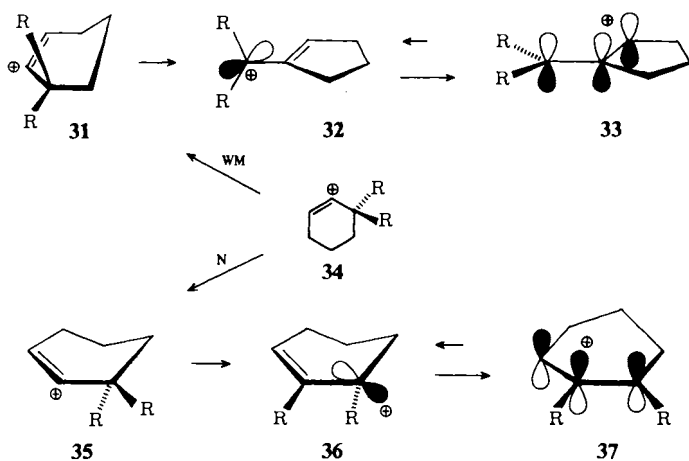
Das von uns gefundene ρ^* zeigt, daß cyclische Vinyltriflate empfindlicher gegenüber Alkylsubstituenten sind als vergleichbare acyclische Vinyltriflate (**29**, Schema 2), bei denen $\rho^* = -8.6$ gefunden wurde⁸⁾. Der Grund dafür liegt möglicherweise in der Beteiligung eines k_s -Mechanismus bei **29** und in von innerer Rückkehr abhängigen Faktoren⁸⁾.

Da die Korrelation Substrate mit unterschiedlichen Gerüsten einschließt, sollte die Grundzustandsenergie nicht zu ρ^* beitragen, wie es bei **29** der Fall ist⁸⁾. Auch die Tatsache, daß **9** und **19** mit vergleichbaren Geschwindigkeiten solvolysieren, weist darauf hin, daß sterische Effekte nicht wesentlich zu ρ^* beitragen, da die sterische Hinderung in beiden Substraten gegenüber der Austrittsgruppe verschieden ist. Damit scheinen polare Effekte die Hauptursache der Korrelation zu sein⁵⁾. Die im Verhältnis zu **29** untergeordnete Rolle der sterischen Effekte ist auf die starre Struktur der cyclischen Triflate zurückzuführen, die eine beträchtliche Einebnung des Übergangszustandes verhindert.

Die Triflate **12** und **24** weisen die gleiche Zahl von $C_\alpha - C_\beta$ -Bindungen auf; trotzdem solvolysiert **12** etwa 5000mal langsamer als **24** und durch S-O-Spaltung (s. oben). Der Unterschied ist auf den -I-Effekt des Cyclopropanrings zurückzuführen¹⁰, der offensichtlich nicht die richtige Lage einnehmen kann, um das Vinylkation durch σ -Konjugation zu stabilisieren.

Bei den cyclischen Vinyltriflaten können zwei Arten von Umlagerungen eintreten: die *Wagner-Meerwein*-Umlagerung, die unter Ringverengung und Inversion der Konfiguration am Endpunkt verläuft und die *Nametkin*-Umlagerung, die durch Erhaltung der Ringgröße und Konfiguration gekennzeichnet ist (Schema 3). Obschon alle von uns untersuchten Triflate mit Ausnahme von **12** nach einem k_c -Mechanismus, d. h. über einen unverbrückten Übergangszustand, solvolysieren, ist zu erwarten, daß die *Wagner-Meerwein*-Umlagerung bevorzugt wird, da die wandernde C-C-Bindung bei der *Nametkin*-Umlagerung die Austrittsgruppe bzw. Lösungsmittelmoleküle verdrängen muß. Auch die $\sigma(C-C)-\sigma^*(C-O)$ -Orbitalwechselwirkung soll bekanntlich die *anti*-Umlagerung begünstigen. Dazu kommt, daß der Übergangszustand der *Wagner-Meerwein*-Umlagerung eine Halbsessel-Konformation einnehmen muß, während die *Nametkin*-Umlagerung eine energiereichere, bootartige Konformation verlangt (Schema 3).

Schema 3




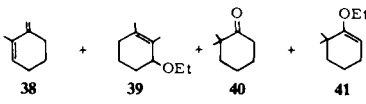

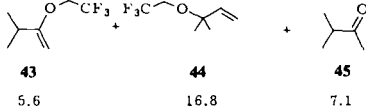

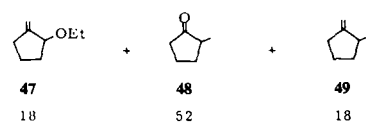


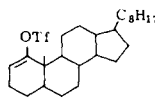
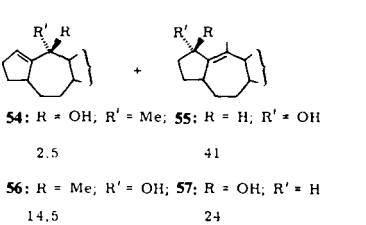
WM = Wagner-Meerwein; N = Nametkin

Daraus läßt sich leicht erklären, daß die bei dem acyclischen Triflat **42** (Tab. 3) durch die Stabilität des entstandenen Kations begünstigte C-H-Wanderung bei dem analog substituierten, jedoch cyclischen Triflat **9** durch die *Wagner-Meerwein*-Umlagerung ersetzt wird. Der verhältnismäßig kleine Umlagerungsanteil bei **42** weist auf die Beteiligung eines k_s -Mechanismus hin. Im Gegensatz zu **42** solvolysiert **46** unter C-C-Wanderung, was auf die Spannung des Cyclobutanrings zurückzuführen ist¹².

Das Fehlen von umgelagerten Produkten bei der Solvolyse von **23** läßt sich dadurch erklären, daß die nötige Abnahme des Winkels $C^2-C^1-C^6-C^5$ im Übergangszustand der *Wagner-Meerwein*-Umlagerung durch die *trans*-Verknüpfung beider Cyclohexanringe

erschwert ist. Wenn die Umlagerung durch Substitution an C-1 elektronisch stark begünstigt wird, kann diese sterische Hinderung überwunden werden, so daß wieder Umlagerung eintritt, wie bei **53** beobachtet wurde.

Tab. 3. Beispiele von Umlagerungen über Vinylkationen

Substrat	Bedingungen	Produkte (%)	Lit.
 24	50% EtOH ^{a)}	 38 + 39 + 40 + 41	4)
 42	TFE ^{b)}	 43 + 44 + 45 5.6 16.8 7.1	11)
 46	80% EtOH ^{c)}	 47 + 48 + 49 18 52 18	12)
 50	60% EtOH ^{d)}	 51 + 52 90 4.5	13)
 53	90% Me ₂ CO ^{e)}	 54 : R = OH, R' = Me; 55 : R = H, R' = OH 56 : R = Me, R' = OH; 57 : R = OH, R' = H 2.5 41 14.5 24	14)

a) Mit Triethylamin gepuffertes, 50proz. wäßriges Ethanol, 125°C. – b) 1.1 M Lösung von Pyridin in absol. TFE, 2 Tage bei 80°C. – c) Mit Pyridin gepuffertes, 80proz. wäßriges Ethanol, 5 Tage bei 80°C. – d) Mit Pyridin gepuffertes, 60proz. wäßriges Ethanol, 130°C – e) Mit AcONa gepuffertes, 90proz. wäßriges Aceton, 89 h bei 65°C.

Da die Triflate **9**, **50** und **53** solvolytische Produkte ergeben, die durch *Wagner-Meerwein*-Umlagerung entstehen, ist es erstaunlich, daß die Solvolyse von **24** unter *Nametskin*-Umlagerung verläuft ⁴⁾; diese Ausnahme zeigt, daß weitere experimentelle Versuche zu diesem Thema nötig sind.

Wir danken Herrn Prof. *M. Hanack* (Universität Tübingen) für die zur Verfügung gestellte Trifluormethansulfonsäure.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorschrift zur Gewinnung der Triflate¹⁵⁾: Zu einer Lösung von 10 mmol Keton in 15 ml absol. Methylenchlorid gibt man 1.7 g wasserfreies Natriumcarbonat und läßt unter starkem Rühren bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 20 mmol Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 15 ml absol. Methylenchlorid zutropfen. Anschließend rührt man so lange bei Raumtemp. weiter, bis im IR-Spektrum die Carbonyl-Bande verschwunden ist (ca. 24 h). Dann filtriert man von Salz ab und wäscht mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 2 × 100 ml Eiswasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat zieht man das Solvens ab und reinigt den Rückstand durch Säulenchromatographie (SC) (Silicagel, *n*-Hexan). Die Analyse der Reaktionsprodukte wurde durch GC durchgeführt (10% Carbowax 20M, Chromosorb W-AW-DMCS, 80–100 mesh, 2 m × 1/4').

1-Cyclohexen-1-yl-trifluormethansulfonat (8): Ausb. 89% (Lit.¹⁶⁾ 50%). Die Substanz stimmt laut ¹H-NMR- und IR-Spektrum überein mit der in Lit.¹⁶⁾ beschriebenen.

6-Methyl-1-cyclohexen-1-yl-trifluormethansulfonat (9): Aus 2.0 g (18 mmol) 2-Methylcyclohexanon und 7.6 g (27 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid gewinnt man nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.7 g (Ausb. 85%) einer Mischung von 25% **9** und 75% 2-Methyl-1-cyclohexen-1-yl-trifluormethansulfonat¹⁶⁾, die durch präparative GC abgetrennt wurden (10% Carbowax 20M, Chromosorb P-AW-DMCS, 60–80 mesh, 2 m × 1/4', 120 °C). Die Substanz stimmt laut ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren überein mit der in Lit.⁵⁾ beschriebenen.

Spiro[2.5]dec-4-en-4-yl-trifluormethansulfonat (12): Ausb. 36% (Lit.¹⁷⁾ 37%). Die Substanz stimmt laut ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren überein mit der in Lit.¹⁷⁾ beschriebenen.

trans-3,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-2-naphthalinyl-trifluormethansulfonat (17) und trans-1,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-2-naphthalinyl-trifluormethansulfonat (19): Aus dem nach der allgemeinen Vorschrift aus 2.0 g (13 mmol) β -*trans*-Decalon und 5.6 g (20 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid gewonnenen Rohprodukt (3.5 g, 95%), das aus 35% **17** und 65% **19** besteht, werden **17** und **19** durch präparative GC abgetrennt (wie bei **9**, 130 °C).

17: IR (CCl₄): 3060 (C=C-H), 1680 (C=C), 1415, 1215, 1145 (OTf) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.95–2.00 (m; 12H, Ring-CH₂), 2.15–2.50 (m; 2H, CH), 5.35 (m; 1H, C=CH). – MS (100 eV): m/z = 284 (9%, M⁺), 151 (100, M⁺ – Tf), 133 (70, M⁺ – TfOH). – C₁₁H₁₅F₃O₃S: Ber. 284.0694, gef. 284.0691 (MS).

19: IR (CCl₄): 3060 (C=C-H), 1690 (C=C), 1415, 1210, 1140 (OTf) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.95–2.35 (m; 14H, Ring-CH₂, CH), 5.40–5.70 (m; 1H, C=CH). – MS (100 eV): m/z = 284 (6%, M⁺), 151 (26, M⁺ – Tf), 134 (37, M⁺ – TfO), 133 (30, M⁺ – TfOH), 67 (100). – C₁₁H₁₅F₃O₃S: Ber. 284.0694, gef. 284.0691 (MS).

trans-3,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-1-naphthalinyl-trifluormethansulfonat (23): Aus 2.0 g (13 mmol) α -*trans*-Decalon und 5.6 g (20 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid gewinnt man nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.6 g (98%) einer Mischung von 66% 2,3,4,4a,5,6,7,8-Octahydro-1-naphthalinyl-trifluormethansulfonat¹⁸⁾ und 33% **23**, die durch präparative GC abgetrennt wurden (wie bei **17** und **19**). – IR (CCl₄): 1670 (C=C), 1415, 1210, 1145 (OTf) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.00–2.25 (m; 14H, Ring-CH₂, CH), 5.50 (m; 1H, C=CH). – MS (100 eV): m/z = 284 (9%, M⁺), 151 (15, M⁺ – Tf), 135 (29, M⁺ – TfO), 134 (96, M⁺ – TfOH), 81 (100). – C₁₁H₁₅F₃O₃S: Ber. 284.0694, gef. 284.0691 (MS).

Allgemeine Vorschrift zur Solvolyse der Triflate (Einzelheiten in Tab. 1): Eine 0.34 M Lösung aus 4.0 mmol Triflat und 11 ml Lösungsmittel wird unter Zusatz von Base und gegebenenfalls Tetraethylammoniumbromid in einer dickwandigen, mit Stickstoff gefüllten Pyrexglas-Ampulle in einem thermostatisierten (± 1 °C) Ölbad erhitzt. Dann kühlt man ab, versetzt mit 25 ml Wasser,

sättigt mit Natriumchlorid und extrahiert mit 2×25 ml Ether. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird eingengt und durch GC analysiert. Die Abtrennung der Reaktionsprodukte erfolgt durch präparative GC.

Solvolyseprodukte aus 8: 6 und 7 wurden durch GC/MS mit Hilfe authentischer Proben identifiziert. Da **5** sich teilweise unter GC-Bedingungen zum entsprechenden Vinylether zersetzt, wurde es durch SC (Silicagel, *n*-Pentan) abgetrennt und die Analyse durch $^1\text{H-NMR}$ durchgeführt.

1,1-Bis(2,2,2-trifluoroethoxy)cyclohexan (5): IR (CCl_4): 1415, 1275, 1210, 1170, 1120 ($\text{C}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.60$ (m; 6H, CH_2), 2.20 (m; 4H, CH_2), 3.72 (q, $J = 9$ Hz; 4H, OCH_2CF_3). – MS (100 eV): $m/z = 280$ (8%, M^+), 237 (100, $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}^+ - \text{CH} = \text{CH}_2$), 181 (30, $\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{CF}_3$), 81 (41, 181 – $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$). – $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_2$: Ber. 280.0898, gef. 280.0912 (MS).

Solvolyseprodukte aus 9 wurden mit folgenden GC-Säulen analysiert bzw. abgetrennt: analytische GC-Säule: 10%, UCON LB-550-X, Chromosorb W-AW, 80–100 mesh, $2\text{m} \times 1/4''$, 120°C ; präparative Säule: 10% UCON LB-550-X, Chromosorb P-AW-DMCS, 60–80 mesh, $2\text{m} \times 1/4''$, 90°C .

1-[(2,2,2-Trifluoroethoxy)ethyl]cyclopenten (10): IR (CCl_4): 1650 ($\text{C} = \text{C}$), 1280, 1165, 1130 (OCH_2CF_3) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.30$ (d, $J = 6$ Hz; 3H, CH_3), 1.95–2.30 (m; 6H, Ring- CH_2), 3.70 (q, $J = 9$ Hz; 2H, OCH_2CF_3), 4.2 (q, $J = 6$ Hz; 1H, $\text{CH} - \text{CH}_3$), 5.65 (s; 1H, $\text{C} = \text{CH}$). – MS (100 eV): $m/z = 194$ (84%, M^+), 179 (96, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 127 (42, $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_7$), 95 (54, $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$), 79 (100, 179 – $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 67 (46, C_5H_7^+). – $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}$: Ber. 194.0918, gef. 194.0908 (MS).

(E)- und (Z)-1-Ethyliden-2-(2,2,2-trifluoroethoxy)cyclopentan ((E)- und (Z)-11): IR (CCl_4): 3040 ($\text{C} = \text{C} - \text{H}$), 1670 ($\text{C} = \text{C}$), 1280, 1160, 1170 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.65$ (d, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 1.76–2.25 (m; 6H, Ring- CH_2), 3.77 (q, $J = 9$ Hz; 2H, CH_2O), 4.13 (m; 0.68H, CHO , (E)-Isomeres), 4.56 (m; 0.32H, CHO , (Z)-Isomeres), 5.59 (m; 0.32H, $\text{C} = \text{CH}$, (Z)), 5.68 (m; 0.68H, $\text{C} = \text{CH}$, (E)). – MS (100 eV): $m/z = 194$ (76%, M^+), 179 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 166 (28, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 165 (60, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3$), 95 (40, $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$), 79 (76, 179 – $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 67 (40, C_5H_7^+). – Das Verhältnis E/Z = 68:32 wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Lit.¹⁹⁾ berechnet. – $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}$: Ber. 194.0918, gef. 194.0908 (MS).

Das Solvolyseprodukt aus 12 wurde durch die GC/MS-Technik mit Hilfe einer authentischen Probe identifiziert (GC-Säule wie bei **8**).

Solvolyseprodukte aus 17 und 19: Die Analyse der Produktmischungen wurde anhand GC (wie bei **8**, 120°C) und $^1\text{H-NMR}$ durchgeführt. Bei der präparativen GC-Abtrennung (wie bei **9**) zersetzt sich **14**, es entsteht der Vinylether. Reines **14** wurde durch SC (wie bei **8**) isoliert.

Decahydro-2,2-bis(2,2,2-trifluoroethoxy)naphthalin (14): IR (CCl_4): 1420, 1290, 1270, 1170, 1120, 1090 ($\text{C}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.90$ –2.10 (m; 16H, Ring- CH_2 , CH), 3.60 (q, $J = 10$ Hz; 2H, CH_2O), 3.70 (q, $J = 10$ Hz; 2H, CH_2O). – MS (100 eV): $m/z = 334$ (26%, M^+), 263 (44, $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{CH}_2$), 237 (100, $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}^+ - \text{CH} = \text{CH}_2$), 235 (27, $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$), 234 (34, $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$). – $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{O}_2$: Ber. 334.1367, gef. 334.1361 (MS).

trans-3-Brom-1,2,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin (16): IR (CCl_4): 1650 ($\text{C} = \text{C}$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.80$ –2.20 (m; 14H, Ring- CH_2 , CH), 5.60 (m; 1H, $\text{C} = \text{CH}$). – MS (100 eV): $m/z = 135$ (100%, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 134 (27, $\text{M}^+ - \text{BrH}$). – $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ ($\text{M}^+ - \text{Br}$): Ber. 135.1173, gef. 135.1172 (MS).

trans-2-Brom-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin (18): IR (CCl_4): 3050 ($\text{C} = \text{CH}$), 1645 ($\text{C} = \text{C}$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.80$ –2.20 (m; 14H, Ring- CH_2 , CH), 5.80 (m; 1H,

C=CH). – MS (100 eV): $m/z = 214$ (16%, M^+), 135 (100, $M^+ - Br$). – $C_{10}H_{15}$ ($M^+ - Br$): Ber. 135.1173, gef. 135.1172 (MS).

Solvolyseprodukte aus 23: Die Produktmischung wurde wie bei 17 und 19 angegeben analysiert.

trans-Decahydro-1,1-bis(2,2,2-trifluoroethoxy)naphthalin (20): IR (CCl_4): 1410, 1280, 1160, 1110 ($(CF_3CH_2O)_2$) cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 0.80 - 2.20$ (m; 16H, Ring- CH_2 , CH), 3.65 (q, $J = 9$ Hz; 2H, CH_2O), 3.70 (q, $J = 9$ Hz; 2H, CH_2O). – MS (100 eV): $m/z = 334$ (3%, M^+), 237 (100, $(CF_3CH_2O)_2C^+CH=CH_2$), 234 (32, $M^+ - CF_3CH_2OH$), 135 (49, 234 – CF_3CH_2O), 134 (71, 234 – CF_3CH_2OH). – $C_{14}H_{20}F_6O_2$: Ber. 334.1367, gef. 334.1361 (MS).

trans-8-Brom-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydronaphthalin (22): IR (CCl_4): 3045 (C=CH), 1640 (C=C) cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.25 - 2.00$ (m; 14H, Ring- CH_2 , CH), 5.30 (m; 1H, C=CH). – MS (100 eV): $m/z = 214$ (7%, M^+), 135 (100, $M^+ - Br$), 134 (25, $M^+ - Br - H$). – $C_{10}H_{15}$ ($M^+ - Br$): Ber. 135.1173, gef. 135.1172 (MS).

*Allgemeine Vorschrift zur Kinetik der Solvolysen*²⁰: Die Lösung von etwa 30 mg reinem Triflat in 1 ml 50proz. (in Vol.) wäßrigem Ethanol wird mit 13 mg Triethylamin versetzt. Um die Reaktion durch GC (10% Carbowax 20M, Chromosorb W-AW-DMCS, 80–100 mesh, 2m \times 1/4", 120°C) zu verfolgen, setzte man als inneren Standard 15 mg Brombenzol zu. Die Lösung wurde auf 10 Ampullen verteilt und in einem Thermostaten auf die angegebene Temp. ($\pm 0.1^\circ C$) erhitzt. Nach bestimmten Zeitabständen wurde die Solvolyse durch Ausmessung der Peakfläche gegenüber der des inneren Standards verfolgt. Die Kinetik wurde bis zu 50% Umsatz gemessen. Die k -Werte wurden aus je 10 Meßpunkten, die Fehlergrenzen aus drei k -Werten bei jeder Temperatur berechnet.

1) W. Kirmse, Topics in Current Chemistry **80**, 127 (1979).

2) P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, Vinyl Cations, 1. Aufl., Academic Press, San Francisco 1979.

3) V. Buss, R. Gleiter und P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3927 (1971).

4) W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. von R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack und P. J. Stang, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1513 (1971).

5) A. García Martínez, A. Herrera Fernández und R. Martínez Alvarez, An. Quím. **76C**, 87 (1980). Aus einer logarithmischen Darstellung zur Basis 2 bei 8, 9 und 24 wurde eine Neigung von 5.84 gefunden, die $p^* = -13.4$ entspricht.

6) R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4231 (1953).

7) O. Exner, Collect. Czech. Commun. **31**, 3222 (1966).

8) R. H. Summerville, C. A. Senkler, P. von R. Schleyer, Th. E. Dueber und P. J. Stang, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1100 (1974).

9) M. Hanack, R. Märkl und A. García Martínez, Chem. Ber. **115**, 772 (1982).

10) V. Buss, R. Gleiter und P. von R.-Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3927 (1971).

11) K.-P. Jäckel und M. Hanack, Tetrahedron Lett. **1975**, 4295.

12) M. Hanack, P. von R.-Schleyer und A. García Martínez, An. Quím. **70**, 941 (1974).

13) P. J. Stang und Th. E. Dueber, Tetrahedron Lett. **1977**, 563.

14) G. Ortig und E. Morera, Tetrahedron Lett. **1979**, 4881.

15) A. García Martínez, A. Herrera Fernández, R. Martínez Alvarez und G. Sánchez Muñoz, An. Quím. **77C**, 28 (1981).

16) Th. E. Dueber, P. J. Stang, W. D. Pfeifer, R. H. Summerville, M. A. Imhoff, P. von 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).

17) A. García Martínez, A. García Fraile, A. Herrera Fernández und J. M. Sánchez García, An. Quím. **75C**, 723 (1979).

18) M. J. Chandy, L. R. Subramanian und M. Hanack, Chem. Ber. **108**, 2212 (1975).

19) P. C. Traas, H. Boelens und H. J. Takken, J. Royal Netherlands Chem. Soc. **95**, 308 (1975).

20) M. Hanack, H. Bentz, R. Märkl und L. R. Subramanian, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1894.