

## Phenylkationen als reaktive Zwischenstufen bei der Solvolyse von Dien-in-yl-triflaten

Walter Holweger 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 10. November 1983

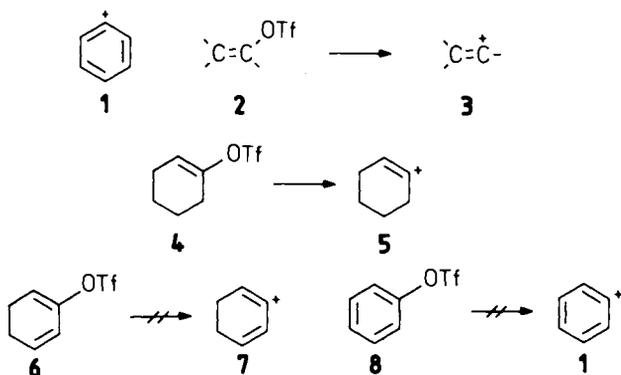
Die Synthese, Trennung und Solvolyse der stereoisomeren 1,4-Dimethyl-1,3-hexadien-5-in-1-yl-triflate **15a–c** in verschiedenen Lösungsmitteln wird beschrieben. Dabei reagieren die (*E*)-Isomeren **15a–c** im Gegensatz zu den (*Z*)-Isomeren **15a–c** bevorzugt über ein intermediäres Phenylkation **16** zu den Phenylethern **17**. Über weitere mechanistische Untersuchungen, die für die Bildung der intermediären Phenylkationen **16** sprechen, wird berichtet. Die Entstehungsweise der Benzyl-derivate **18** wird diskutiert.

### Phenyl Cations as Reactive Intermediates in the Solvolysis of Dien-in-yl Triflates

The synthesis, separation, and solvolysis of the stereoisomeric 1,4-dimethyl-1,3-hexadien-5-yn-1-yl triflates **15a–c** in various solvents are described. In contrast to the (*Z*)-isomers **15a–c**, the (*E*)-isomers **15a–c** react preferably via an intermediate phenyl cation **16** to give the phenyl ethers **17**. Further mechanistic investigations which support the formation of the intermediate phenyl cations **16** are described. The formation of the benzylic derivatives **18** is discussed.

Die Bildung von Phenylkationen **1** bei der Stickstoffabspaltung aus aromatischen Diazoniumsalzen in Lösung wird durch eine Reihe umfangreicher Untersuchungen dokumentiert<sup>1–3</sup>.

Berechnungen zur Struktur und Stabilität ergeben für das unsubstituierte Phenylkation **1** einen Singulett-Grundzustand mit verzerrter Geometrie des  $\sigma$ -Gerüsts<sup>4</sup>. Der Stabilitätsunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Formen des Phenylkations hängt wesentlich von den Substituenten ab<sup>4</sup>.

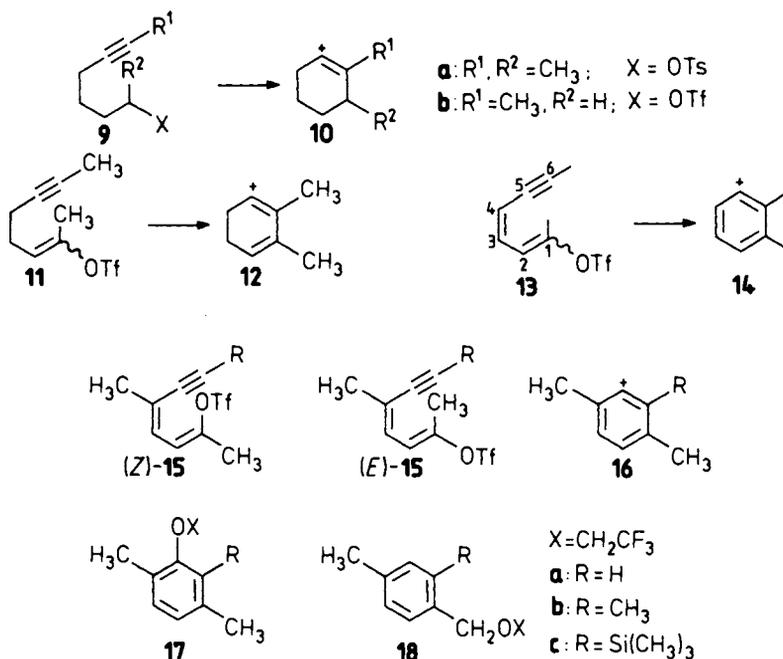


Phenylkationen sind disubstituierte Carbeniumionen, zu denen auch die intensiv untersuchten Vinylkationen **3** gehören<sup>5</sup>. Lineare Vinylkationen **3** entstehen als reaktive Zwischenstufen, z. B. bei der Solvolyse von acyclischen Vinyltriflaten **2**<sup>5,6</sup>. Bei cyclischen Vinyltriflaten wird die Bildungstendenz der Vinylkationen durch die dabei auftretende Spannung bestimmt: Während bei der Solvolyse von 1-Cyclohexen-1-yl-triflat (**4**) ein  $k_c$ -Prozeß unter Bildung des entsprechenden Vinylkations **5** noch möglich ist<sup>7</sup>, reagiert 1,5-Cyclohexadien-1-yl-triflat (**6**) auch in Lösungsmitteln niedriger Nucleophilie schon nicht mehr unter Ausbildung eines Vinylkations **7**, da **7** im Vergleich zu **5** stärker gespannt ist<sup>8</sup>. Erwartungsgemäß entstehen deshalb auch bei Solvolysereaktionen von Phenyltriflaten **8** keine Phenylkationen **9**<sup>9</sup>.

Andererseits gelingt es jedoch, nicht stabilisierte gespannte Vinylkationenzwischenstufen in Ringsystemen durch  $k_A$ -Prozesse, z. B. durch Beteiligung einer Dreifachbindung, zu erzeugen<sup>5</sup>: Die Solvolyse von 1-Methyl-5-heptin-1-yl-tosylat (**9a**)<sup>10</sup> führt ebenso wie die Solvolyse von 5-Heptin-1-yl-triflat (**9b**)<sup>7</sup> zu Produkten mit Sechsringstruktur, die sich von den entsprechenden Vinylkationen-Zwischenstufen **10** ableiten.

Bei der Solvolyse von 1-Methyl-1-hepten-5-in-1-yl-triflat (**11**) konnten wir zeigen<sup>11</sup>, daß auch Vinylkationen mit Dreifachbindungen unter intermediärer Bildung der gespannten Cyclohexadienylkationen **12** reagieren.

Diese Untersuchungen eröffneten erstmals einen prinzipiell neuen Weg, durch Solvolysereaktionen, z. B. von Dien-in-yl-triflaten **13** unter Beteiligung von Dreifachbindungen Phenylkationen **14** als Zwischenstufen zu erzeugen.



Die Realisierung dieses neuen Weges zur Erzeugung von Phenylkationen erfordert die (*Z*)-Konfiguration der 3,4-Doppelbindung, sowie die (*E*)-Konfiguration der 1,2-Doppelbindung im Dien-in-yl-triflat **13**. Die von uns untersuchte Solvolyse von 1,4-Dimethyl-1,3-heptadien-5-in-1-yl-triflat (**15b**), dessen Stereochemie an der 1,2-Doppelbindung jedoch noch unbekannt war, stellte

das erste Beispiel dar, Phenylkationen auf diesem Weg zu erzeugen<sup>12a</sup>). Der Nachweis von (2,2,2-Trifluorethyl)-(2,3,6-trimethylphenyl)-ether (**17b**, X = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) bei der Solvolyse von **15b** in absolutem Trifluorethanol war ein Indiz für die intermediäre Bildung des Phenylkations **16b**<sup>12a</sup>). Bei der Solvolyse wurde auch (2,4-Dimethylbenzyl)-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (**18b**) erhalten<sup>12a</sup>).

Wir berichten jetzt über Solvolysereaktionen der (*Z*)- und (*E*)-Triflate **15a–c**, um die Frage zu klären, wie die Stereochemie am C-Atom 1 und Substituenten an der Dreifachbindung in **15** die intermediäre Bildung eines Phenylkations beeinflussen.

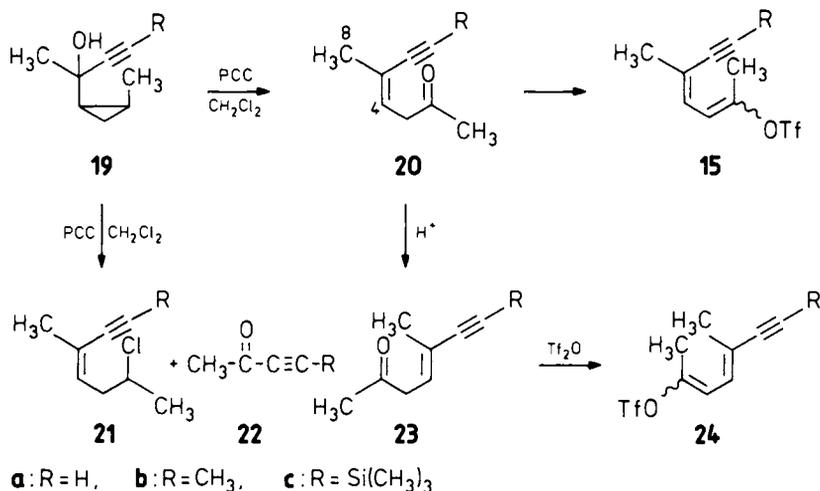
Dazu mußten zunächst die Isomeren (*Z*)-**15a–c** und (*E*)-**15a–c** dargestellt werden<sup>12b</sup>).

Während bei den Triflaten (*Z*)-**15a, b** und (*E*)-**15a, b** kein drastischer Einfluß der Substituenten R auf die Cyclisierungsreaktion zu erwarten ist, könnte für ein intermediär entstehendes Phenylkation **16c** eine β-Stabilisierung der positiven Ladung durch die Trimethylsilylgruppe erfolgen, wie sie bei di- und trisubstituierten Carbeniumionen diskutiert wird<sup>13</sup>).

### Synthesen der Triflate

Die Synthese der Triflate **15** erfolgt ausgehend von den En-in-onen **20**, die nach Standardmethoden in die Vinyltriflate **15** überführbar sind<sup>6,12</sup>).

Die Ketone **20a–c** lassen sich in Analogie zu einem von Nakai und Mitarbeitern beschriebenen Verfahren<sup>14</sup>) durch oxidative Homoallylumlagerung der tertiären Cyclopropylalkinylcarbinole **19a–c** mit Pyridinchlorochromat (PCC) in Methylenechlorid gewinnen<sup>12b</sup>).

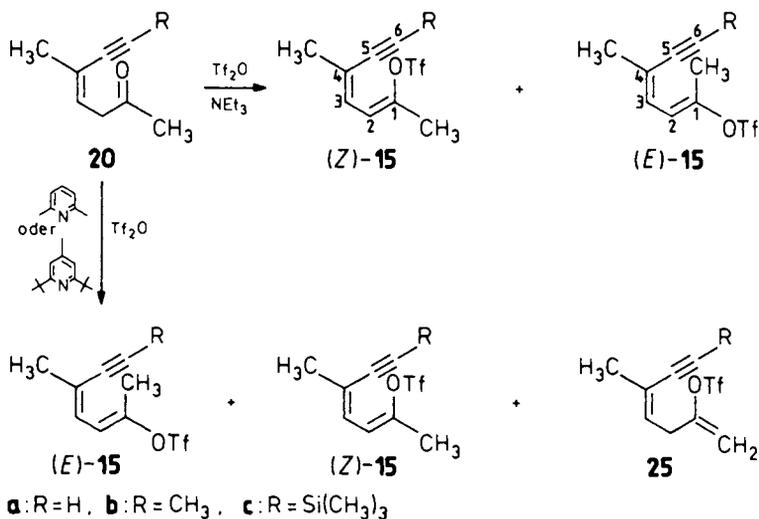


Der stereoselektive Verlauf der Oxidationsreaktion von **19** unter Bildung der (*Z*)-konfigurierten Doppelbindung in **20** wird durch Ermittlung der <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub>-Kopplungskonstanten zwischen C-8 und dem Proton an C-4 sichergestellt<sup>12b,15</sup>). Wie Tab. 1 zeigt, liegen die <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub>-Werte aller Ketone in dem für eine (*Z*)-Konfiguration zwischen C-8 und 4-H zu erwartenden Bereich<sup>15</sup>).

Tab. 1.  $^3J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten der Ketone **20a–c**

Keton	<b>20a</b>	<b>20b</b>	<b>20c</b>
$^3J_{C-8,4-H}$ (Hz)	6.0	6.9	6.3

Nebenprodukte der Pyridinchlorchromatoxidation sind die Homoallylchloride **21** sowie die Alkynylketone **22**. Letztere entstehen durch oxidative Spaltung der 4,5-Doppelbindung in **20**. Unter den sauren Reaktionsbedingungen der Pyridinchlorchromatoxidation isomerisiert die zentrale Doppelbindung von **20** teilweise (10–20%) zu den Ketonen **23**. Die Reinigung und Abtrennung der Ketone **20** von den Nebenprodukten **21**, **22** und **23** erfolgt durch Umkondensation bei Raumtemperatur im Vakuum. Die Ketone **20a–c** sind thermolabile Verbindungen, die sofort weiter umgesetzt werden. Die Überführung in die Dien-in-yl-triflate **15** gelingt mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Gegenwart einer Pufferbase<sup>12b)</sup>.



Der stereochemische Verlauf der Triflatbildung hängt entscheidend von der eingesetzten Pufferbase ab: 5-Methyl-4-hepten-6-in-2-on (**20a**) reagiert mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf<sub>2</sub>O) in Gegenwart von Triethylamin zu einem Gemisch der stereoisomeren Triflate (**Z**)-**15a** und (**E**)-**15a**, während bei 5-Methyl-4-octen-6-in-2-on (**20b**) unter denselben Reaktionsbedingungen ein stereospezifischer Verlauf unter ausschließlicher Bildung des (**Z**)-Isomeren beobachtet wird. 5-Methyl-7-(trimethylsilyl)-4-hepten-6-in-2-on (**20c**) reagiert mit Tf<sub>2</sub>O in Gegenwart von Triethylamin zu einem Gemisch der silylierten und desilylierten Triflate (**Z**)-**15a,c** und (**E**)-**15a,c**, die sich säulenchromatographisch nicht trennen lassen.

Die Triflatbildung in Gegenwart von 2,6-Lutidin oder 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin<sup>6)</sup> führt bei den Ketonen **20b** und **20c** zu einem Gemisch der stereoisomeren Tri-

flate (*Z/E*)-**15b** und (*Z/E*)-**15c** wobei die (*Z*)-Isomeren überwiegen<sup>12b)</sup>. Daneben werden auch die strukturisomeren Triflate **25b** und **25c** erhalten.

Über den unterschiedlichen Verlauf der Triflatbildung bei Verwendung verschiedener Basen haben wir kürzlich ausführlich berichtet<sup>16)</sup>. Während im Fall sterisch gehinderter, nicht enolisierender Basen wie 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin mit Tf<sub>2</sub>O unter kinetischer Steuerung durch Acylierung der Ketogruppe und Eliminierung die Stereoisomeren (*Z/E*)-**15** sowie **25** entstehen, reagieren Basen wie Triethylamin mit den Ketonen **20** zunächst zu einem Gemisch der (*Z/E*)-Enolate, die dann durch Tf<sub>2</sub>O acyliert werden.

Die Reinigung der Triflate **15a** – **c** erfolgt durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>) mit Petrolether/Methylenchlorid-Gemischen (10:1)<sup>12b)</sup>, wobei in jedem Fall die Isomeren (*Z*)-**15** als erste Fraktion isoliert werden, gefolgt von einer Mischfraktion der Isomeren (*E*)-**15** und **25**. Im Nachlauf sind die Isomeren (*E*)-**15** angereichert; eine quantitative Abtrennung von **25** ist bei den Triflaten (*E*)-**15b,c** nicht möglich. Die Trennung der Stereoisomeren gelingt jedoch bei **15a**, da hier (mit Triethylamin als Base) nur (*Z*)-**15a** und (*E*)-**15a** entstehen. Als Verunreinigung von (*E*)-**15a** tritt das aus dem Keton **23** gebildete Triflat **24** auf.

Die Konfigurationszuordnung der Triflate (*Z/E*)-**15** erfolgt an (*Z*)- und (*E*)-1,4-Dimethyl-1,3-hexadien-5-in-1-yl-triflat (**15a**) durch Vergleich der 1-CH<sub>3</sub>/2-H-Kopplungskonstanten beider Isomeren<sup>12b)</sup>. Während (*Z*)-**15a** eine <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub>-Kopplungskonstante von 4.4 Hz zeigt, wird für (*E*)-**15a** 5.6 Hz beobachtet<sup>15)</sup>. Ein weiterer Unterschied besteht im Aufspaltungsmuster der vinyli-schen Protonen der Stereoisomeren (*Z*)- und (*E*)-**15**. Während die Signale der vinyli-schen Protonen in den (*Z*)-Isomeren ein schmales Multiplett bilden, wird bei den (*E*)-Isomeren eine deutliche Aufspaltung zu einem zweifachen Dublett beobachtet.

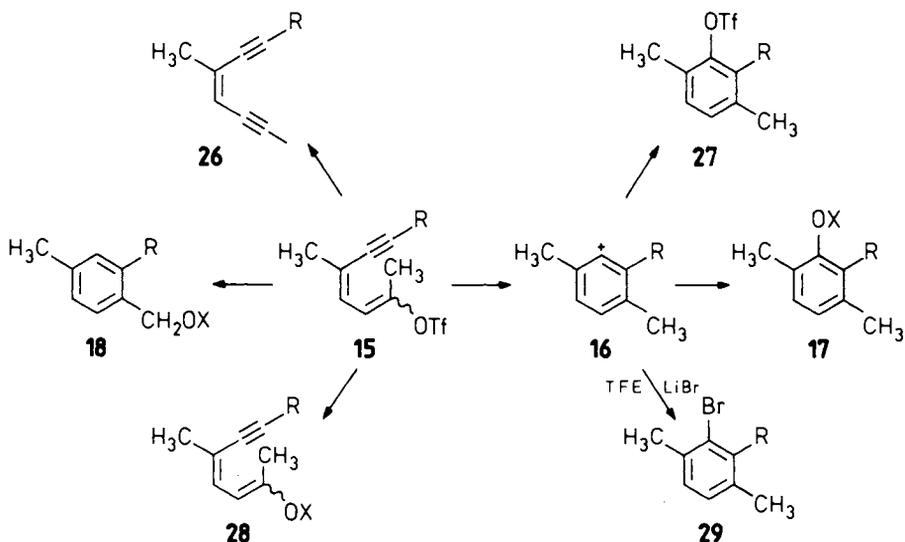
Die Unterschiede im Aufspaltungsbild der vinyli-schen Protonen des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums stellen ein zusätzliches indirektes Kriterium für die Stereochemie der 1,2-Doppelbindung der Triflate **15** dar.

### Solvolysen und Diskussion der Ergebnisse

Die Triflate (*Z*)- und (*E*)-**15a** wurden in absol. Trifluorethanol und in Ethanol, die Triflate (*Z/E*)-**15b,c** in absol. Trifluorethanol solvolysiert. Trifluorethanol sollte als Lösungsmittel hoher Ionisierungsstärke und niedriger Nucleophilie die gewünschte Umlagerung besonders begünstigen.

Eine notwendige Bedingung für die Beteiligung der Dreifachbindung und damit für die Bildung eines Phenylkations ist die *anti*-Stellung der Triflatgruppe zur Dreifachbindung in **15** ((*E*)-Isomeres). Die Solvolyseprodukte der (*Z/E*)-isomeren Triflate **15a** – **c** unterscheiden sich, wie Tab. 2 zeigt, charakteristisch: Die Phenylether **17a,b** entstehen über ein intermediäres Phenylkation **16** bevorzugt aus den (*E*)-Triflaten **15a** – **c**. Der Einfluß des Substituenten an der Dreifachbindung auf die Cyclisierungsrate ist dagegen nur gering (Tab. 2).

(*Z*)-1,4-Dimethyl-1,3-hexadien-5-in-1-yl-triflat [(*Z*)-**15a**] reagiert in Trifluorethanol überwiegend unter Eliminierung zu **26a** und zum Benzylderivat **18a** (X = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). Von dem über eine Phenylkationen-Zwischenstufe entstehenden Phenylether **17a** (X = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sup>12b)</sup> werden nur 1.4% erhalten.



**a:** R=H. **b:** R=CH<sub>3</sub>. **c:** R=Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

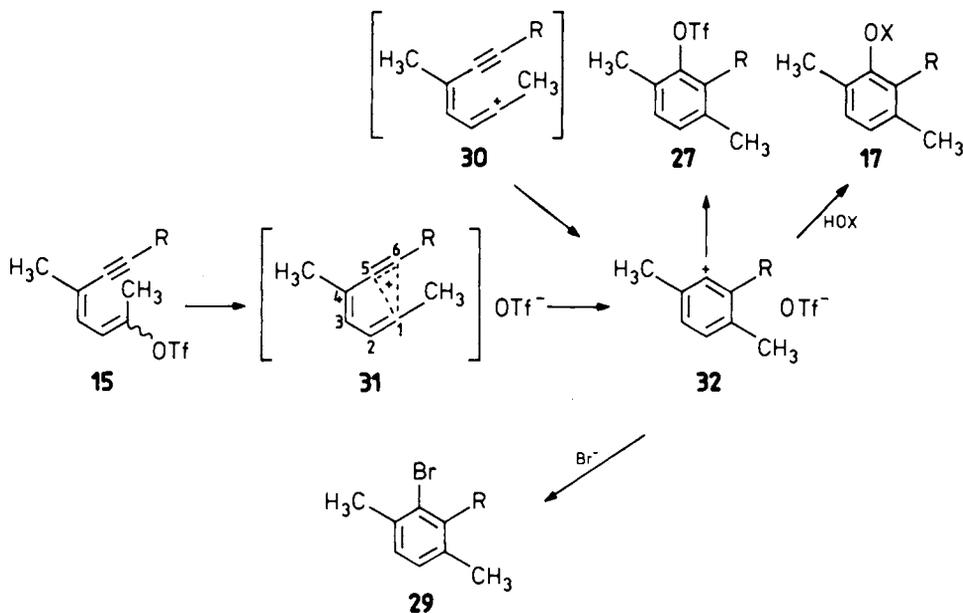
Tab. 2. Solvolysen der Triflate **15a** – **c**; Temp. 120°C, Dauer 5 Tage, 1,3,5-Triisopropylbenzol als innerer Standard

Triflat	Lösungsm./ Puffer	Produkte (%) <sup>a)</sup>						nicht identifi- ziert
		<b>26</b>	<b>28</b>	<b>17</b>	<b>27</b>	<b>18</b>	<b>29</b>	
( <i>Z</i> )- <b>15a</b>	TFE <sup>b)</sup> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29	–	1.4	–	20	–	10
( <i>E</i> )- <b>15a</b>	TFE/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	–	26	2.1	8	–	6
( <i>Z</i> )- <b>15a</b>	EtOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70	–	–	–	1.0	–	5
( <i>E</i> )- <b>15a</b> <sup>c)</sup>	EtOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19	–	6	–	–	–	–
( <i>Z</i> )- <b>15b</b> <sup>d)</sup>	TFE/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	39	10	9	–	23	–	19
( <i>E</i> )- <b>15b</b>	TFE/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29	–	30	2.6	5	–	13
( <i>Z</i> )- <b>15c</b>	TFE/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	31 <sup>e)</sup>	–	–	–	12 <sup>e)</sup>	–	22
( <i>E</i> )- <b>15c</b>	TFE/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	22 <sup>e)</sup>	–	17 <sup>e)</sup>	2.6 <sup>e)</sup>	13 <sup>e)</sup>	–	26
( <i>E</i> )- <b>15a</b>	TFE/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , LiBr <sup>f)</sup>	– <sup>g)</sup>	–	14	–	14	17	–

<sup>a)</sup> Ermittlung vgl. Vorbemerkung zum experimentellen Teil. – <sup>b)</sup> 2,2,2-Trifluorethanol. – <sup>c)</sup> 52.4% (*E*)-**15a** nach Abbruch der Solvolyse zurückerhalten. – <sup>d)</sup> Werte aus Literaturstelle<sup>12a)</sup>. – <sup>e)</sup> Ermittelt als **26a**, **17a**, **27a** und **18a**. – <sup>f)</sup> Genaue Angaben siehe experimenteller Teil. – <sup>g)</sup> Wert nicht angegeben, da Peak vom Lösungsmittel verdeckt wird.

Dagegen entsteht bei der Solvolyse des stereoisomeren (*E*)-**15a** der Phenylether **17a** (X = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) als Hauptprodukt. Als weiteres Solvolyseprodukt von (*E*)-**15a** wird 2,5-Dimethylphenyltriflat (**27a**) gefunden<sup>12b)</sup>. Die Isomeren (*Z*)- und (*E*)-**15b** zeigen das gleiche Solvolysverhalten wie die (*Z*/*E*)-Isomeren **15a**. Auch hier cyclisiert (*E*)-1,4-Dimethyl-1,3-heptadien-5-in-1-yl-triflat [(*E*)-**15b**] überwiegend zum erwarteten

Phenylether **17b** ( $X = \text{CH}_2\text{CF}_3$ ) (Tab. 2)<sup>12b</sup>. (*Z*)-**15b** reagiert dagegen in allen verwendeten Lösungsmitteln hauptsächlich unter Eliminierung zu **26b** und unter Umlagerung zum 2,4-Dimethylbenzylether **18b** ( $X = \text{CH}_2\text{CF}_3$ )<sup>12b</sup>. Die Produktverteilung der Triflate **15c** zeigt (Tab. 2), daß die Trimethylsilylgruppe im Verlauf der Solvolyse abgespalten wird, so daß keine Aussage über einen stabilisierenden Effekt dieser Gruppe auf die  $\beta$ -ständige positive Ladung im Phenylkation **16c** möglich ist. Auch bei **15c** ist die Stereochemie der 1,2-Doppelbindung ausschlaggebend für den Verlauf der Cyclisierungsreaktion: (*E*)-**15c** ergibt wiederum den Phenylether **17a** ( $X = \text{CH}_2\text{CF}_3$ ) und das En-diin **26a** als Hauptprodukte; der Benzylether **18a** ( $X = \text{CH}_2\text{CF}_3$ ) wird zu 13% erhalten. Wie bei den Solvolysen von (*E*)-**15a, b** läßt sich auch hier das umgelagerte 2,5-Dimethylphenyltriflat (**27a**) nachweisen. (*Z*)-**15c** reagiert wie (*Z*)-**15a** und (*Z*)-**15b** überwiegend unter Eliminierung zu **26a** und zu **18a**. Die Solvolyse von (*Z*)-**15a** und (*E*)-**15a** in Ethanol ergibt aufgrund der größeren Nucleophilie des Lösungsmittels die zu erwartende Abnahme an Cyclisierungsprodukten.



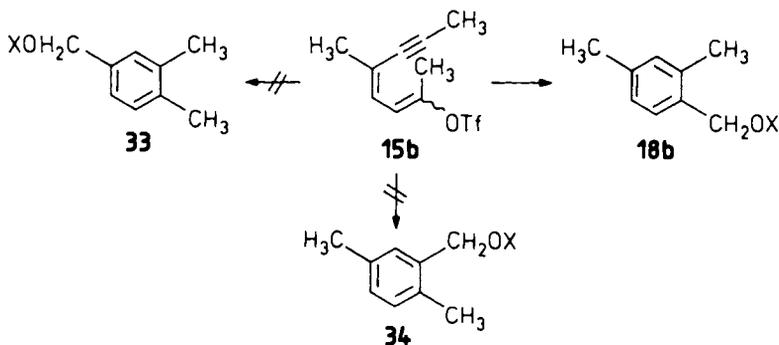
Die Entstehung der Phenylether **17** bei den Solvolysen der Triflate **15a – c** und ihre bevorzugte Bildung aus den Triflaten (*E*)-**15a – c** ist ein entscheidender Hinweis für den Ablauf der Reaktion über ein intermediäres Phenylkation **16a, b**. Die unterschiedlichen Cyclisierungsraten für die (*Z*/*E*)-Triflate sind in Übereinstimmung mit den Solvolysenergebnissen von (*Z*)- und (*E*)-1,2-Dimethyl-1,5-hexadien-1-yl-triflat: das (*Z*)-Isomere cyclisiert nur zu 27%, das (*E*)-Isomere dagegen zu 43%<sup>17)</sup>. Durch die Bildung der umgelagerten Phenyltriflate **27** aus den (*E*)-Triflaten **15** wird direkt eine Ionenpaar-Rückkehr angezeigt, die nur über ein Phenylkation-Triflatanion-Paar **32** erfolgen kann. Um andere Mechanismen für die Entstehung der Produkte **17** auszuschließen,

wurde die Solvolyse von (*E*)-**15a** in Trifluorethanol in Gegenwart von Bromidionen als externem Nucleophil durchgeführt, um das intermediäre Phenylkation **16** direkt abzufangen. Wie Tab. 2 zeigt, entsteht bis zu 17% das erwartete Brom-*p*-xylo**l** **29**<sup>12b)</sup>.

Die Abhängigkeit der Verteilung der Solvolyseprodukte von der Stereochemie der 1,2-Doppelbindung in den Triflaten **15** spricht gegen die primäre Entstehung eines freien Vinylkations **30**, das sich dann unter Beteiligung der Dreifachbindung in ein Phenylkation umlagert. Eine plausible Zwischenstufe ist die verbrückte Struktur **31**, mit einer Verteilung der positiven Ladung über die C-Atome 1, 5 und 6 wie sie auch bei den Solvolysen von 1-Methyl-5-heptin-1-yl-tosylat (**9a**) diskutiert wurde<sup>7,10)</sup>. Gegen ein freies Vinylkation **30** mit lokalisierter Ladung an C-1 spricht auch, daß keine gegenseitige Umwandlung der (*Z/E*)-isomeren Triflate **15a–c** ineinander beobachtet wird.

Der unterschiedliche Cyclisierungsverlauf bei der Solvolyse der (*Z/E*)-isomeren Triflate **15a–c** weist auf Unterschiede bei der Bildung der inneren Ionenpaare **31** hin. Bei (*E*)-**15a–c** ist eine direkte Wechselwirkung des freiwerdenden Orbitals an C-1 mit der Dreifachbindung möglich, wodurch primär die verbrückte Struktur **31** erhalten wird, die sich praktisch ohne weitere Aktivierungsenergie in ein Phenylkation **32** umlagert. Bei den (*Z*)-Isomeren **15** wird die Umlagerung einer verbrückten Struktur in ein Phenylkation durch die Wechselwirkung der positiven Teilladungen an C-1, C-5 und C-6 mit der Abgangsgruppe behindert.

Ungeklärt ist noch der Reaktionsweg zu den Benzylderivaten **18**: Eigene Untersuchungen am 1,4-Dimethyl-1,3-heptadien-5-in-1-yl-triflat (**15b**)<sup>12a)</sup> haben gezeigt, daß die benzyliche CH<sub>2</sub>-Gruppe in **18** stets aus der 1-ständigen Methylgruppe der Triflate **15** entsteht, da von den möglichen strukturisomeren Benzylethern **18b**, **33** und **34** immer nur das 2,4-Dimethylbenzylderivat **18b** gebildet wird.



Daraus folgt, daß im Laufe der Umlagerung des Triflats **15b** zum Benzylether **18b** keine Änderung der Reihenfolge der Kohlenstoffatome eingetreten ist. Um weiteren Einblick in den Umlagerungsmechanismus zu den Produkten **18** zu bekommen, wurden die Solvolysen der Triflate **15a** und **15b** in deuteriertem Trifluorethanol (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OD) durchgeführt. Die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchungen der Solvolyseprodukte (GC/MS-Kopplung) zeigen charakteristische Unterschiede bei der Deuteriuminkorporation.

Tab. 3. Massenspektren der Solvolyseprodukte von **15a** und **15b**

nichtdeutertes TFE ( <i>m/e</i> ‰)	deutertes TFE (50% D-Gehalt <i>m/e</i> ‰)	nichtdeutertes TFE ( <i>m/e</i> ‰)	deutertes TFE (50% D-Gehalt <i>m/e</i> ‰)
<b>17a</b>		<b>17b</b>	
204 (100, M <sup>+</sup> )	205 (100, M <sup>+</sup> ), 204 (27)	218 (100, M <sup>+</sup> )	
189 (25)	190 (41)	203 (20)	
121 (49)	122 (62), 121 (48)	135 (92)	
105 (29)	106 (48), 105 (20), 104 (7)	91 (40)	
91 (43)	92 (55), 91 (24)	79 (15)	
77 (34)	78 (38), 77 (24)	77 (10)	
65 (10)		51 (8)	
51 (10)			
<b>18a</b>		<b>18b</b>	
204 (50, M <sup>+</sup> )	206 (39, M <sup>+</sup> ), 205 (19), 204 (7)	218 (43, M <sup>+</sup> )	219 (34, M <sup>+</sup> )
189 (91)	191 (59)	203 (56)	204 (48)
105 (100)	107 (100)	119 (100)	120 (100)
91 (20)	93 (17)	105 (15)	106 (20)
79 (13)	79 (16), 78 (16)	91 (25)	92 (18)
77 (20)	77 (9)	77 (15)	78 (10)
65 (6)	67 (9)	65 (8)	66 (3)
51 (7)	51 (11)	51 (10)	51 (8)
<b>26a</b>		<b>26b</b>	
104 (100, M <sup>+</sup> )	105 (100, M <sup>+</sup> ), 104 (81)	118 (100, M <sup>+</sup> )	118 (100, M <sup>+</sup> )
	78 (74)	91 (20)	91 (20)
	77 (51)	77 (22)	77 (22)
		65 (12)	65 (12)
		51 (14)	51 (14)

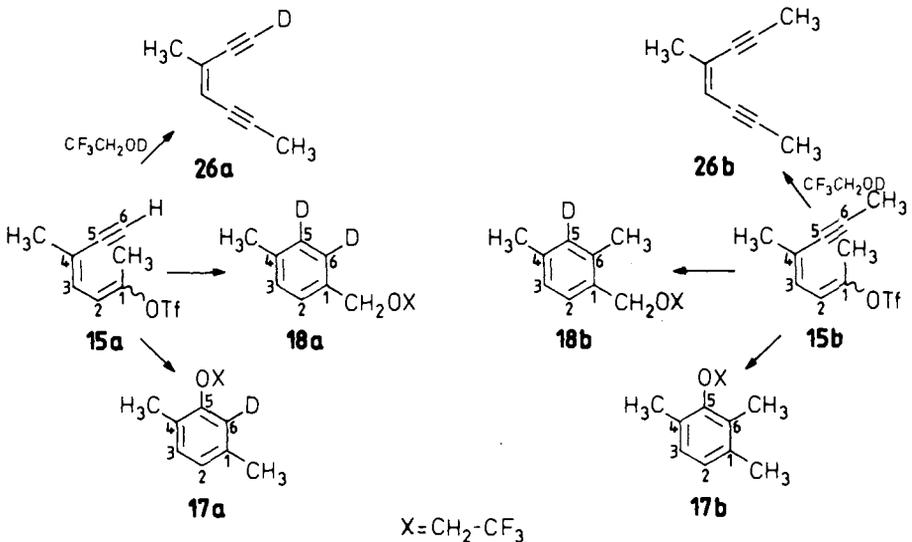
Wie aus Tab. 3 hervorgeht, ist der Phenylether **17a** bei der Solvolyse der (*E/Z*)-isomeren Triflate **15a** in CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OD monodeutert. Dagegen entsteht bei der Solvolyse von **15b** in CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OD der Phenylether **17b** (X = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) ohne Deuteriuminkorporation. Daraus folgt, daß durch die Einführung eines Substituenten an C-6 der Triflate **15** ein Deuteriumatom weniger eingebaut wird, d. h., daß im Fall des monodeuterten Produkts **17a** das Deuteriumatom die Position 6 im Aromaten **17a** einnehmen muß. Der Austausch des aciden Acetylenprotons erfolgt auf der Stufe des Ausgangstriflats **15a**, ein vorzeitiger Abbruch der Solvolyse in CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OD zeigt, daß **15a** monodeutert ist. Tab. 3 zeigt auch, daß der bei der Solvolyse von **15a** in CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OD entstehende Benzylether **18a** zwei Deuteriumatome enthält, während aus **15b** nur ein monodeutertes Produkt **18b** entsteht. Offensichtlich wird auch bei der Bildung der Benzylether zunächst das acide Acetylenproton des Triflats **15a** gegen Deuterium ausgetauscht und anschließend ein zweites Deuteriumatom eingebaut, während die Blockierung der Position 6 im Triflat **15b** durch eine Methylgruppe nur zum monodeuterten Produkt **18b** führt.

Das Eliminierungsprodukt **26a** enthält im Fall der Solvolyse des Triflats **15a** nur ein Deuteriumatom, während das homologe En-diin **26b** keine Deuteriuminkorporation zeigt.

Im Verlauf der Solvolyse der Triflate **15** kann deshalb nur an den C-Atomen 5 und 6 ein elektrophiler Angriff des Protons erfolgt sein, da sonst das Eliminierungsprodukt

**26a** und der Phenylether **17a** mehrfach deuteriert bzw. die Produkte **17b** und **26b** monodeuteriert sein müßten.

Die Deuteriuminkorporation zeigt, daß das Proton an C-5 der Benzyllderivate **18** aus dem Lösungsmittel stammt, so daß für die Bildung dieser Produkte ein Additions-Eliminierungsmechanismus wahrscheinlich ist.

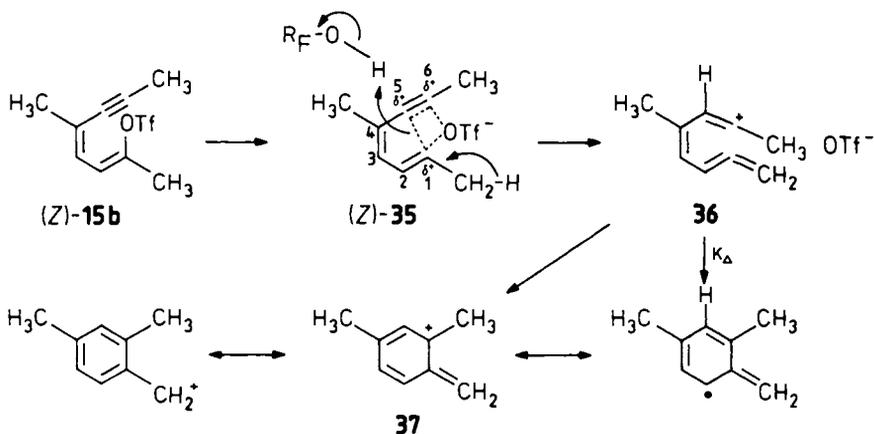


Eine direkte Lösungsmitteladdition an die Dreifachbindung der Triflate **15** ist wenig wahrscheinlich, wie die beobachtete Lösungsmittelabhängigkeit der Cyclisierungsrate, die im wenig nucleophilen Trifluorethanol besonders hoch und im stärker nucleophilen Ethanol vergleichsweise gering ist, zeigt. Außerdem muß die Abhängigkeit der Produktbildung von der Stereochemie an C-1 der Triflate **15** erklärt werden. Wie die Lösungsmittelabhängigkeit der Cyclisierungsrate zeigt, muß der Primärschritt in jedem Fall die Heterolyse der O-C-Bindung der Triflat-Abgangsgruppe sein.

Eine Addition primär entstehender Trifluormethansulfonsäure an die Dreifachbindung ist ebenfalls auszuschließen, da ungepufferte Solvolysen nur zu polymeren Produkten führen.

Für die Entstehung der Benzylether **18** schlagen wir deshalb den folgenden Mechanismus vor: Die (Z)-Isomeren **15** solvolysieren zunächst unter Bildung der verbrückten Struktur (Z)-**35**, in der eine direkte Wechselwirkung der Abgangsgruppe mit den positionierten Kohlenstoffatomen 1, 5 und 6 möglich ist, wobei sich die positive Ladung bevorzugt an C-6 befindet.

Dies geht aus vergleichbaren Untersuchungen der Solvolyse von 5-Heptin-1-yl-triflat hervor<sup>7)</sup>. Die Anwesenheit der Triflatgruppe im inneren Ionenpaar (Z)-**35** stabilisiert die positive Teilladung an C-6 zusätzlich. Im nächsten Schritt erfolgt die Eliminierung eines Protons aus der 1-ständigen Methylgruppe in (Z)-**35**, wodurch eine Protonierung bzw. Deuterierung an C-5 durch das Lösungsmittel ermöglicht wird.



Das entstehende Allen-dien-yl-Kation **36** kann entweder in einem  $k_{\Delta}$ -Prozeß oder electrocyclisch direkt in das Benzylkation **37** übergehen.

Ein zwingender experimenteller Nachweis der Zwischenstufe **36** steht bisher noch aus.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Geräte und Betriebsbedingungen: IR-Spektren: Philips Pye Unicam SP 1000. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (TMS als innerer Standard): Varian EM 360, Bruker WP 80, Bruker HFX 90. – Massenspektren (70 eV): Varian MAT 711. – GC/MS-Kopplungen: Carlo Erba Fractovap 2900/Varian MAT 112 S. – Analytische Gaschromatographie: Hewlett-Packard HP 5720/A mit FID, 2-m-Stahlsäulen mit 2 mm Innendurchmesser, Trägermaterial: Gas-Chrom Q 80/100, Trennphasen: Silicon SE 30, Carbowax 20 M, jeweils 10% Belegung, Trägergas: Stickstoff 30 ml/min. – Carlo Erba FTV 2150 AC mit Splitsystem nach Grob sowie mit Splitsystem und Septumspülung, FID, Duranglas-WCOT-Kapillarsäulen mit 0.3 mm Innendurchmesser, Länge 15–20 m, Trennphasen: Silicon SE 30, Silicon SE 52, Carbowax 20 M, Trägergas: Stickstoff, 0.3–0.4 bar je nach Säulenlänge. Die Auswertung erfolgte mittels des Hewlett-Packard-Integrators HP 3385 A. Alle Werte sind in bezug auf ihre Wiedergabefaktoren unkorrigiert. – Das Einengen von Reaktionslösungen wurde im Rotationsverdampfer vorgenommen.

*2-(2-Methylcyclopropyl)-3-butin-2-ol (19a)*: 55 g (0.60 mol) Lithiumacetylid-Ethylendiamin-komplex werden unter Stickstoff in 250 ml absol. THF suspendiert und auf  $10^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dann werden 44 g (0.45 mol) Methyl-(2-methylcyclopropyl)-keton, gelöst in 100 ml absol. THF, langsam zugetropft. Der Ansatz wird unter Stickstoff 12 h stehengelassen. Zur Aufarbeitung wird mit 20 g Eis hydrolysiert und anschließend mit gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die Wasserphase mit Ether ( $3 \times 100$  ml) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Einengen i. Vak. bei Raumtemp. destilliert. Ausb. 45 g (80%), Sdp.  $48\text{--}50^{\circ}\text{C}/15$  Torr (1995 Pa). – IR (Film): 3650–3350 (OH), 3320 (Acetylen-CH), 2110  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.0\text{--}1.23$  (m; 4H, Cyclopropyl-H), 1.0 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.45 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{--C(OH)}$ ), 1.83–2.08 (br s; 1H, OH), 2.17 (s; 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

*2-(2-Methylcyclopropyl)-3-pentin-2-ol (19b)*: Aus 12 g (0.50 mol) Magnesium und 60 g (0.55 mol) Ethylbromid in 500 ml absol. THF wird eine 0.5 M Lösung von Ethylmagnesiumbromid hergestellt. In diese Lösung werden bei 10°C 20 g (0.50 mol) Propin eingeleitet. Überschüssiges Propin wird in einer Kühlfalle aufgefangen und gegen Ende der Reaktion noch einmal durch die Lösung geleitet. Zu der entstandenen weiß-grauen Suspension tropft man bei 10°C 40 g (0.41 mol) Methyl-(2-methylcyclopropyl)-keton in 100 ml absol. THF und rührt über Nacht. Aufarbeitung wie bei **19a** ergibt 45 g (80%), Sdp. 69–75°C/10 Torr (1313 Pa). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0–1.5 (m; 10H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>C(OH), Cyclopropyl-H), 1.8 (s; CH<sub>3</sub>C≡C), 2.1–2.6 (br s; 1H, OH).

*2-(2-Methylcyclopropyl)-4-(trimethylsilyl)-3-butin-2-ol (19c)*: Aus 3.0 g (0.125 mol) Magnesium und 15 g (0.14 mol) Ethylbromid wird in 100 ml absol. Ether Ethylmagnesiumbromid hergestellt. Dann werden 7.0 g (0.056 mol) 2-(2-Methylcyclopropyl)-3-butin-2-ol (**19a**) langsam zuge tropft. Zu der entstehenden Suspension tropft man 13 g (0.12 mol) Chlortrimethylsilan und läßt das Gemisch über Nacht stehen. Der Ansatz wird zu einer Eis/Kaliumcarbonat-Mischung gegeben und dann mit Ether extrahiert. Die gesammelten Etherphasen werden einmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Eindampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Produkt destilliert. Ausb. 5.0 g (46%), Sdp. 90°C/10 Torr (1330 Pa). – IR (Film): 3040–2990 (Cyclopropyl-CH), 2190 (C≡C), 850, 765 cm<sup>-1</sup> (Si–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.1 (s; 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.13–1.2 (m; 7H, CH<sub>3</sub>, Cyclopropyl-H), 1.46 (s; 3H, CH<sub>3</sub>–C(OH)), 2.1 (br s; 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.02 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 9.5–12.4 (Cyclopropyl-C), 18.15, 18.25 (Cyclopropyl-CH<sub>3</sub>), 26.7, 29.7, 30.0, 32.1 (CH<sub>3</sub>–C(OH)), 69.6–69.9 (C–OH), 87.3, 107.2 (C≡C). – MS (70 eV): *m/e* = 196 (M<sup>+</sup>, fehlt), 181 (23%, M – CH<sub>3</sub>), 139 (100%, M – 57), 73 (96%, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>OSi (196.4) Ber. C 67.35 H 10.20 Gef. C 67.13 H 10.49

*Oxidation der Alkohole 19a–c zu den Ketonen 20a–c. Allgemeine Vorschrift*: 0.50 mol (107 g) Pyridinchlorochromat und 1.0 mol Wasser werden in 200 ml Methylenchlorid suspendiert. Zu dieser Suspension gibt man eine Lösung des entsprechenden (2-Methylcyclopropyl)alkinylcarbinols (0.1 mol in 50 ml Methylenchlorid) auf einmal dazu und rührt 2 h bei Raumtemp., wobei sich die Mischung allmählich braun bis schwarz verfärbt. Die erhaltene Suspension wird in 1 l Ether eingegossen, wobei ein orangegelber Niederschlag ausfällt. Die organische Phase wird in einem Scheidetrichter mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser nur noch schwach gelb gefärbt ist. Die erhaltene klare organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer eingengt und dann das Rohprodukt destilliert. Die Ketone sind spektroskopisch rein und werden in dieser Form sofort weiter umgesetzt. Ausb. ca. 60%.

*5-Methyl-4-hepten-6-in-2-on (20a)*: Sdp. 30°C/0.4 Torr (53.2 Pa). – IR (Film): 3320 (Acetylen-CH), 2100 (C≡C), 1730 (C=O), 1650–1630 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.8–1.84 (m, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>C=CH), 2.1 (s; 3H, CH<sub>3</sub>C=O), 3.1 (s; 1H, C≡CH), 3.35 (d; 2H, CH<sub>2</sub>C=O), 5.7–5.9 (m, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz; 1H, CH<sub>3</sub>C=CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.0 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz; CH<sub>3</sub>C=CH), 28.8 (CH<sub>3</sub>C=O), 44.4 (CH<sub>2</sub>), 81.6 (C≡CH), 85.3 (C≡CH), 119.8 (C=C–CH<sub>3</sub>), 129.97 (m, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz; CH<sub>3</sub>C=CH), 204.5 (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 122 (82%, M<sup>+</sup>), 107 (12%, M – CH<sub>3</sub>), 77 (100).

*5-Methyl-4-octen-6-in-2-on (20b)*: Sdp. 35°C/0.5 Torr (66.5 Pa). – IR (Film): 2220 (C≡C), 1715 (C=O), 1670 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.93 (m; 3H, CH<sub>3</sub>C=C), 2.03 (s; 3H, CH<sub>3</sub>C=O), 2.15 (s; 3H, CH<sub>3</sub>C≡C), 3.34 (d; 2H, CH<sub>2</sub>C=O), 5.72 (t; 1H, C=CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.0 (CH<sub>3</sub>C≡C), 22.4 (m, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz; CH<sub>3</sub>C=CH), 28.3 (CH<sub>3</sub>C=O), 44.5 (CH<sub>2</sub>), 78.0 (C≡CH), 89.9 (C≡CH), 121.1 (CH<sub>3</sub>C=CH), 127.2 (C=CH), 204.5 (C=O).

**5-Methyl-7-(trimethylsilyl)-4-hepten-6-in-2-on (20c):** Sdp. 39°C/0.2 Torr (26.6 Pa). – IR (Film): 2140 (C≡C), 1730 (C=O), 1700–1670 (C=C), 895, 845 cm<sup>-1</sup> (Si–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.18 (s; 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.86 (m, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>C=CH), 2.14 (s; 3H, CH<sub>3</sub>C=O), 3.35 (d; 2H, CH<sub>2</sub>), 5.81 (m, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz; 1H, CH<sub>3</sub>C=CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.24 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 22.44 (m, <sup>3</sup>J = 6.25 Hz; CH<sub>3</sub>C=CH), 29.26 (CH<sub>3</sub>C=O), 54.2 (CH<sub>2</sub>), 98.6 (C≡C–Si), 103.54 (C≡C–Si), 121.45 (CH<sub>3</sub>–C=CH), 129.63 (CH=C–CH<sub>3</sub>), 204.94 (C=O). – MS (70 eV): m/e = 194 (74%, M<sup>+</sup>), 179 (39%, M – CH<sub>3</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>Si</sub> (194.4) Ber. C 68.04 H 9.27 Gef. C 67.92 H 9.09

**Synthese der Triflate 15a–c. Allgemeine Vorschrift:** A: mit Triethylamin als Pufferbase: 20 mmol Keton **20** werden in 20 ml absol. Methylenchlorid unter Stickstoff gelöst und auf –78°C abgekühlt, dann gibt man durch ein Septum 2.5 ml (25 mmol) Triethylamin zu. Anschließend werden 3.4 ml frisch über Phosphorpentoxid destilliertes Trifluormethansulfonsäureanhydrid, gelöst in 10 ml absol. Methylenchlorid, langsam zugetropft. Es wird noch 12 h gerührt und langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei sich der Ansatz tiefrot färbt. Zur Aufarbeitung wird überschüssiges Methylenchlorid im Wasserstrahlvak. abgezogen, der schwarze Rückstand viermal mit je 50 ml Petrolether (30–50°C) extrahiert und die Petroletherextrakte auf 10 ml eingengt. Das Rohprodukt (ca. 40%) wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit einer Petrolether (30–50°C)/Methylenchlorid-Mischung (10:1) in die stereoisomeren Triflate **15** getrennt, wobei in allen Fällen die (Z)-Isomeren zuerst isoliert werden.

B: mit 2,6-Lutidin oder 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin als Pufferbase: 20 mmol Keton werden zusammen mit 25 mmol 2,6-Lutidin oder 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin<sup>18)</sup> in 20 ml absol. Methylenchlorid auf –78°C gekühlt und 3.4 ml Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugegeben. Sodann wird weiter verfahren wie unter A beschrieben.

Bei dieser Methode isoliert man zuerst die Triflate (Z)-**15a–c**, gefolgt von einer Mischfraktion der isomeren Triflate (Z/E)-**15** und **25**. Im Nachlauf der Mischfraktion sind die (E)-Isomeren **15a–c** angereichert.

**(Z)-1,4-Dimethyl-1,3-hexadien-5-in-1-yl-triflat [(Z)-15a]:** Aus **20a** nach Methode A. – IR (Film): 3300 (Acetylen-CH), 2090 (C≡C), 1670, 1595 (C=C), 1420 (CF<sub>3</sub>), 1245, 1220, 1145 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.95–1.97 (m, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>C=CH), 2.15 (m, <sup>4</sup>J = 0.6 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>C(OTf)=CH), 3.32 (s; 1H, C≡CH), 6.22–6.4 (m; 2H, =CH–CH=). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.71 (m, <sup>3</sup>J = 1.0 Hz; CH<sub>3</sub>C=CH), 23.06 (m, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz; CH<sub>3</sub>C(OTf)=CH), 81.95 (C≡CH), 84.37 (C≡CH), 118.87 (=CH–C=), 122.46 (C=C–CH<sub>3</sub>), 127.98 (C=C(OTf)), 94.64, 110.56, 126.5, 142.43 (q; CF<sub>3</sub>). – MS (70 eV): m/e = 254 (63%, M<sup>+</sup>), 58 (100), 51 (24).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (254.2) Ber. C 42.50 H 3.50 S 12.60 Gef. C 42.77 H 3.73 S 12.41

**(E)-1,4-Dimethyl-1,3-hexadien-5-in-1-yl-triflat [(E)-15a]:** Aus **20a** nach Methode A. – IR (Film): 3300 (Acetylen-CH), 2090 (C≡C), 1655, 1590 (C=C), 1420 (CF<sub>3</sub>), 1250, 1215, 1145 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.97 (m, <sup>4</sup>J = 1.52 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>C=CH), 2.15 (m, <sup>4</sup>J = 1.08 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>C(OTf)=CH), 3.36 (s; 1H, C≡CH), 6.13–6.65 (dd; 2H, =CH–CH=). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.81 (m, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz; CH<sub>3</sub>C=CH), 23.06 (m, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, CH<sub>3</sub>C(OTf)=CH), 78.43 (C≡CH), 85.06 (C≡CH), 120.03 (CH<sub>3</sub>C=CH–), 123.41 (CH<sub>3</sub>C=CH), 148.5 (=C(OTf)), 97.28, 111.45, 125.62, 139.79, (q; CF<sub>3</sub>). – MS (70 eV): m/e = 254 (38%, M<sup>+</sup>), 121 (58), 91 (36), 77 (58).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (254.2) Ber. C 42.50 H 3.50 S 12.60 Gef. C 42.77 H 3.73 S 12.41

**(Z)-1,4-Dimethyl-1,3-heptadien-5-in-1-yl-triflat [(Z)-15b]:** Aus **20b** nach Methode A und B. – IR (Film): 2210 (C≡C), 1415 (CF<sub>3</sub>), 1245, 1210, 1150 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>–O). – <sup>1</sup>H-NMR

( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.93$  (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 2.03 (s; 3H,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 2.15 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OTf})=$ ), 6.31 (s; 2H,  $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.4$  ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 19.8 ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 23.8 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{OTf})=$ ), 77.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 93.6 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 119.3 ( $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ ), 124.3 ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 125.1 ( $\text{CH}=\text{C}(\text{OTf})$ ), 144.5 ( $=\text{C}(\text{OTf})$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$  (268.2) Ber. C 44.7 H 4.1 S 11.9 F 21.6 Gef. C 45.2 H 4.4 S 10.9 F 21.4

(*E*)-1,4-Dimethyl-1,3-heptadien-5-in-1-yl-triflat [(*E*)-15b] (im Gemisch mit 25b): Aus 20b nach Methode B. – IR (Film): vgl. (*Z*)-15b<sup>12b</sup>). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.92$  (m; 3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 2.02 (s; 3H,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 2.12 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.97–6.61 (m; 2H,  $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ ). MS (70 eV):  $m/e = 268$  (18%,  $\text{M}^+$ ), 135 (48), 105 (14), 91 (47), 69 (15).

(*Z*)-1,4-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)-1,3-hexadien-5-in-1-yl-triflat [(*Z*)-15c]: Aus 20c nach Methode B. – IR (Film): 2140 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1675, 1590 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1420 ( $\text{CF}_3$ ), 1250, 1215, 1145  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2-\text{O}$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.2$  (s; 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.92 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 2.15 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OTf})=$ ), 6.32–6.35 (m; 2H,  $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 326$  (29%,  $\text{M}^+$ ), 204 (5), 193 (95), 178 (41), 163 (32), 149 (7), 135 (9), 119 (51), 107 (7), 97 (28), 73 (100), 53 (6).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{O}_3\text{Si}$  (326.3) Ber. C 44.17 H 5.21 F 17.50 S 9.80  
Gef. C 43.97 H 5.64 F 17.03 S 9.49

(*E*)-1,4-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)-1,3-hexadien-5-in-1-yl-triflat [(*E*)-15c] (im Gemisch mit 25c): Aus 20c nach Methode B. – IR (Film): 2140 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1660, 1590 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1425 ( $\text{CF}_3$ ), 1255, 1215, 1145  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2-\text{O}$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.2$  (s; 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.95 (m; 3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 2.2 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OTf})=$ ), 6.7–7.1 (m; 2H,  $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ ).

4-Methyl-1-methylen-3-hepten-5-in-1-yl-triflat (25b) [im Gemisch mit (*E*)-15b]: Aus 20b nach Methode B. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.0$  (s; 3H,  $\text{HC}=\text{CH}_3$ ), 2.14 (s; 3H,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 3.1 (d; 2H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OTf})=$ ), 4.9 (m; 2H,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OTf})$ ), 5.4 (t; 1H,  $=\text{CH}-\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 268$  (17%,  $\text{M}^+$ ), 135 (48), 105 (12), 91 (42), 79 (12).

4-Methyl-1-methylen-6-(trimethylsilyl)-3-hexen-5-in-1-yl-triflat (25c) [im Gemisch mit (*E*)-15c]:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.2$  (s; 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.9 (m; 3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 3.4 (d; 2H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OTf})=$ ), 5.5 (m; 2H,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OTf})$ ), 6.2 (m; 1H,  $=\text{CH}-\text{CH}_2$ ).

#### Synthesen der Vergleichspräparate

(2,5-Dimethylphenyl)-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (17a, X =  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ): 9.8 g (0.10 mol) konz. Schwefelsäure, in 20 ml Wasser gelöst, läßt man bei 5 °C zu 5.5 g (50 mmol) 2,5-Dimethylanilin zufließen und tropft dann bei Eisbadtemp. eine Lösung von 3.56 g (0.05 mol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser langsam zu, wobei die Suspension homogen wird. Die erhaltene Lösung läßt man aus einem gekühlten Tropftrichter so langsam zu 50 ml siedendem 2,2,2-Trifluorethanol tropfen, daß die Stickstoffentwicklung nicht zu stark wird.

Nach Beendigung der Reaktion gießt man in 300 ml Eiswasser und extrahiert zweimal mit 100 ml Petrolether (30–50 °C). Die Petroletherphase wird zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt über eine Mikrokolonne destilliert. Das Destillat wird anschließend durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether 30–50 °C) gereinigt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 1630–1350 (Aromat), 1290 (C–F). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.29$  (s; 3H,  $\text{CH}_3$ -Aromat), 2.38 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ -Aromat), 4.23–4.50 (q; 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ), 6.66–7.16 (m; 3H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.16$  ( $\text{CH}_3$ -Aromat), 20.56 ( $\text{CH}_3$ -Aromat), 63.63, 65.39, 67.15, 68.92 (q;  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ), 102.94, 116.76, 130.59, 144.41 (q;  $\text{CF}_3$ ), 113.01, 122.97, 124.50, 131.0, 136.85, 155.74 (Aromaten-C). – MS (70 eV):  $m/e = 204$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 189 (25%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 121 (49), 105 (29), 91 (43), 77 (34), 65 (10), 51 (10).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}$  (204.2) Ber. C 58.80 H 5.40 F 27.9 Gef. C 58.96 H 5.30 F 24.5

(4-Methylbenzyl)-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (**18a**, X = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>): 2.3 g (0.10 mol) Natrium werden in 50 ml 2,2,2-Trifluorethanol gelöst. Dann gibt man 10 g (70 mol) 4-Methylbenzylchlorid hinzu und kocht 2 h unter Rückfluß. Anschließend wird der Ansatz zu 100 ml Wasser gegeben und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die gesammelten Etherextrakte werden zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels wird destilliert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit. Sdp. 94 °C/15 Torr (1995 Pa). – IR (Film): 1530 (Aromat), 1285 (C–F), 1170 cm<sup>-1</sup> (C–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.5 (s; 3H, CH<sub>3</sub>-Aromat), 3.92 (q; 2H, <sup>3</sup>J = 9 Hz; CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 4.74 (s; 2H, CH<sub>2</sub>-Aromat), 7.26–7.46 (m; 4H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.84 (CH<sub>3</sub>-Aromat), 64.59, 66.08, 67.64, 69.14, (q; CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 73.88 (CH<sub>2</sub>), 105.73, 118.08, 130.43, 142.78 (q; CF<sub>3</sub>), 127.96, 129.26, 133.61, 138.03 (Aromaten-C). – MS (70 eV): m/e = 204 (50%, M<sup>+</sup>), 189 (91), 105 (100), 91 (20), 77 (20), 65 (6), 51 (7).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>O (204.2) Ber. C 58.80 H 5.40 Gef. C 58.70 H 5.24

2,5-Dimethylphenyl-triflat (**27a**): Zu einer Lösung von 12.2 g (0.10 mol) 2,5-Dimethylphenol in 100 ml absol. Methylchlorid gibt man 10.1 g (0.10 mol) absol. Triethylamin und läßt in diese Lösung 28.2 g (16.8 ml, 0.10 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 50 ml absol. Methylchlorid eintropfen. Man rührt 3 h bei Raumtemp. und gießt dann unter Rühren den Ansatz in 200 ml Petrolether (30–50 °C), der mit 100 ml Eiswasser unterschichtet ist. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 20 ml 10proz. Salzsäure und anschließend mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingedampft.

Ein Teil des Rückstandes wird zur Reinigung mit Petrolether (30–50 °C) über Kieselgel chromatographiert. Man isoliert klares flüssiges Produkt. – IR (Film): 1635, 1520 (Aromaten), 1430 (S=O), 1225 (C–F), 1080, 845 cm<sup>-1</sup> (COSO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.34 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-Aromat), 7.1–7.2 (m, 3H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.58 (CH<sub>3</sub>-Aromat), 20.45 (CH<sub>3</sub>-Aromat), 98.35, 111.70, 125.81, 139.57 (q; CF<sub>3</sub>), 121.59, 127.44, 128.93, 131.73, 137.97, 148.37 (Aromaten-C). – MS (70 eV): m/e = 254 (62%, M<sup>+</sup>), 175 (6), 143 (1), 121 (100%, M – SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 105 (6), 91 (32), 77 (38), 69 (11), 65 (10), 51 (7).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (254.2) Ber. C 42.50 H 3.50 S 12.60 Gef. C 42.52 H 3.68 S 12.74

(2,5-Dimethylphenyl)-ethyl-ether (**17a**, X = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>): Zu 2.3 g (0.10 mol) Natrium, in 100 ml absol. Ethanol gelöst, gibt man eine Lösung von 12.2 g (0.10 mol) 2,5-Dimethylphenol in 20 ml absol. Ethanol. Nach Zusatz von 18.6 g (0.12 mol) Diethylsulfat wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung destilliert man etwa 60 ml Ethanol vorsichtig ab (Temperaturkontrolle). Der Rückstand wird mit 300 ml Wasser versetzt und viermal mit je 50 ml Petrolether (30–50 °C) extrahiert. Die Petroletherextrakte werden einmal mit 50proz. Natronlauge, dann zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Die Destillation ergibt eine farblose Flüssigkeit. Sdp. 90 °C/10 Torr (1330 Pa). – IR (Film): 1620, 1590, 1520, 1510 (Aromaten), 1270 cm<sup>-1</sup> (C–O–C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.29, 2.40 (s; 6H, CH<sub>3</sub>-Aromat), 4.06–4.21 (q; 2H, CH<sub>2</sub>O), 6.71–7.24 (m; 3H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.82 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 15.5 (CH<sub>3</sub>-Aromat), 21.19 (CH<sub>3</sub>-Aromat), 63.35 (OCH<sub>2</sub>), 112.16, 120.7, 123.6, 130.3, 136.28, 157.05 (Aromaten-C). – MS (70 eV): m/e = 150 (81%, M<sup>+</sup>), 122 (100), 104 (6), 77 (20).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150.2) Ber. C 80.00 H 9.30 Gef. C 80.60 H 9.57

Ethyl-(4-methylbenzyl)-ether (**18a**, X = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>): Die Lösung von 2.3 g (0.10 mol) Natrium in 50 ml absol. Ethanol wird mit 14 g (0.1 mol) 4-Methylbenzylchlorid 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung gießt man in 300 ml Wasser, extrahiert viermal mit jeweils 50 ml Petrolether (30–50 °C), wäscht dreimal mit je 50 ml Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert. Sdp. 85–87 °C/10 Torr (1330 Pa). – IR (Film): 1650–1580 (Aromaten), 1110 (C–O–C), 810 cm<sup>-1</sup> (Aromaten). –

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.2$  (t; 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2.35 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ -Aromat), 3.41–3.61 (q; 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.47 (s; 2H,  $\text{CH}_2$ -Aromat), 7.09–7.30 (m; 4H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.9$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 20.8 ( $\text{CH}_3$ -Aromat), 65.10 ( $\text{OCH}_2$ ), 72.2 ( $\text{CH}_2$ -Aromat), 127.4, 135.4, 136.7 (Aromaten-C). – MS (70 eV):  $m/e = 150$  (81%,  $\text{M}^+$ ), 122 (100), 105 (6), 77 (20).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  (150.2) Ber. C 80.00 H 9.30 Gef. C 80.72 H 9.92

2,3,6-Trimethylphenyl-triflat (27b): Darstellung wie bei 27a aus 13.6 g (0.10 mol) 2,3,6-Trimethylphenol und 28.8 g (0.10 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid. Farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 1500 (Aromaten), 1420 (S=O), 1225 (C–F);  $1050\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COSO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.32$  (s; 6H,  $\text{CH}_3$ -Aromat), 2.40 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ -Aromat), 7.07–7.26 (m; 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.63$ , 16.80, 19.82 ( $\text{CH}_3$ -Aromat), 95.55, 111.0, 126.82, 142.09 (q;  $\text{CF}_3$ ), 128.89, 128.892, 129.290, 129.972, 137.134, 146.97 (Aromaten-C). – MS (70 eV):  $m/e = 268$  (16%,  $\text{M}^+$ ), 135 (100), 105 (9), 91 (46), 79 (17), 69 (12), 53 (5).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$  (268.3) Ber. C 47.7 H 4.1 S 11.9 Gef. C 46.0 H 4.6 S 12.3

#### Solvolysen und Identifizierung der Produkte

Zur Solvolyse werden 10  $\mu\text{l}$  Triflat in 1 ml Lösungsmittel gelöst und mit 100 mg getrocknetem Natriumcarbonat in einer Ampulle mit Magnetkern abgeschmolzen. Dem Solvolyseansatz werden 5  $\mu\text{l}$  1,3,5-Triisopropylbenzol als innerer Standard zugefügt.

Die prozentuale Zusammensetzung des Produktgemisches im Gaschromatogramm wird mit einem Integrator (Hewlett-Packard HP 3385 A) ermittelt. Alle Werte sind unkorrigiert in bezug auf ihre Wiedergabefaktoren. Die Solvolysedauer liegt zwischen vier und zehn Tagen. Die Solvolysetemperatur beträgt  $120^\circ\text{C}$ .

Zur Aufklärung der Produkte wird die Solvolyselösung direkt auf Glas-Kapillarsäulen unter Verwendung von Trennphasen unterschiedlicher Polarität analysiert. Die Identifizierung der Produkte erfolgt durch Mischspritzen mit authentischen Vergleichspräparaten und durch GC/MS-Kopplung. In Einzelfällen werden die Solvolyseprodukte durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Petrolether  $30-50^\circ\text{C}$ ) oder präparative Gaschromatographie getrennt und über ihre  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert.

In einzelnen Fällen wurden die Solvolysen aufgearbeitet: Die Solvolyselösung (1–5 ml) wird in der 10fachen Menge Wasser gelöst und mehrmals mit je 10–20 ml Petrolether ( $30-50^\circ\text{C}$ ) extrahiert. Die Petroletherextrakte werden zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und auf etwa 10 ml eingengt. Danach werden die Produkte entweder durch präparative Gaschromatographie oder durch präparative Dünnschichtchromatographie aufgetrennt.

#### Solvolysen in deuteriertem 2,2,2-Trifluorethanol

Darstellung von  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OD}$ : 2.3 g (0.10 mol) Natrium werden in 50 ml absol. 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) gelöst. Überschüssiges TFE wird im Stickstoffstrom abdestilliert, wobei eine weiße Masse ausfällt. Durch ein Septum gibt man 2.0 g (0.10 mol)  $\text{D}_2\text{O}$  langsam zu. Anschließend wird destilliert, wobei die Fraktion bei  $77^\circ\text{C}$  aufgefangen wird. Das so erhaltene Produkt wird auf dieselbe Art noch einmal deuteriert. Deuterierungsgrad (massenspektroskopisch) etwa 50%.

#### Durchführung der Solvolysen

A (in deuteriertem TFE, Deuterierungsgrad 50%): 10  $\mu\text{l}$  Triflat werden in 1 ml deuteriertem TFE zusammen mit 100 mg getrocknetem Natriumcarbonat gelöst und in einer Glasampulle mit Magnetprüfer abgeschmolzen. Die Mischung wird vier bis fünf Tage bei  $120^\circ\text{C}$  solvolysiert und anschließend direkt gaschromatographisch analysiert. Durch GC/MS-Kopplung und Retentionszeitvergleich mit authentischen, nichtdeuterten Vergleichsubstanzen wird die Zuordnung getroffen. Der Vergleich der Massenspektren der nichtdeuterten Probe und des Solvolyseproduktes unter Berücksichtigung des Deuterierungsgrades von TFE ermöglicht die Bestimmung des Deuterierungsgrades der untersuchten Probe.

*B (in zu 50% deuteriertem TFE unter Zusatz von D<sub>2</sub>O):* 10 µl Triflat werden in 0.5 ml zu 50% deuteriertem TFE gelöst und 0.5 ml D<sub>2</sub>O zugesetzt. Anschließend wird wie unter A beschrieben solvolysiert. Zur Aufarbeitung wird mit 10 ml Wasser verdünnt und dreimal mit Ether (5 ml) extrahiert. Die Etherextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und dann auf 1 ml eingengt. Anschließend wird die Zusammensetzung wie unter A beschrieben ermittelt.

*Solvolyse unter Zusatz von Lithiumbromid:* 0.5 ml einer gesättigten wäbr. Lösung von Lithiumbromid werden mit 0.5 ml TFE versetzt und durch Zugabe von peroxidfreiem 1,4-Dioxan homogenisiert, wobei teilweise Lithiumbromid ausfällt, das jedoch mit wenig Wasser wieder aufgelöst werden kann. 1 ml dieser Lösung wird mit 10 µl Triflat versetzt und unter Zusatz von 50 mg Natriumcarbonat vier bis fünf Tage bei 120 °C in einer abgeschmolzenen Ampulle mit Magnetrührer solvolysiert. Zur Aufarbeitung gießt man die Solvolyselösung in 10 ml Wasser, extrahiert dreimal mit je 5 ml Ether, trocknet die Etherphasen über Natriumsulfat und engt dann auf 1–2 ml ein. Die erhaltene Lösung kann direkt durch Gaschromatographie analysiert werden.

- 1) H. Zollinger, *Angew. Chem.* **90**, 151 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 141 (1978).
- 2) <sup>2a)</sup> C. G. Swain, J. E. Sheats und K. G. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 783, 796 (1975). – <sup>2b)</sup> C. G. Swain, J. E. Sheats, K. G. Harbison und D. G. Gorenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 791 (1975). – <sup>2c)</sup> C. G. Swain und R. J. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 799 (1975).
- 3) E. S. Lewis, L. D. Hartung und B. M. McKay, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 419 (1969), und frühere Arbeiten.
- 4) <sup>4a)</sup> J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople und E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5428 (1976). – <sup>4b)</sup> J. D. Dill, P. v. R. Schleyer und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1 (1977).
- 5) P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, *Vinyl Cations*, Academic Press, New York 1979.
- 6) P. J. Stang, M. Hanack und L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85.
- 7) M. Hanack, K.-A. Fuchs und C. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4008 (1983).
- 8) M. Hanack, H. Benz, R. Märkl und L. R. Subramanian, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1894.
- 9) L. R. Subramanian, M. Hanack, L. W. Chang, M. A. Imhoff, P. v. R. Schleyer, F. Effenberger, W. Kurtz, P. J. Stang und T. E. Dueber, *J. Org. Chem.* **41**, 4099 (1976).
- 10) P. E. Peterson und R. J. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3152 (1966).
- 11) M. Hanack und M. J. Chandy, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4515.
- 12) <sup>12a)</sup> M. Hanack und U. Michel, *Angew. Chem.* **91**, 928 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 870 (1979). – <sup>12b)</sup> M. Hanack und W. Holweger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 713.
- 13) <sup>13a)</sup> A. R. Basindale, C. E. Eaborn, D. R. M. Walton und D. J. Young, *J. Organomet. Chem.* **20**, 49 (1969). – <sup>13b)</sup> M. A. Cook, C. E. Eaborn und D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **24**, 293 (1970). – <sup>13c)</sup> M. A. Cook, C. E. Eaborn und D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **29**, 389 (1971). – <sup>13d)</sup> W. S. Johnson, T. M. Yarnell, R. F. Myers und D. R. Morton, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2549.
- 14) E. Wada, M. Okawara und T. Nakai, *J. Org. Chem.* **44**, 2952 (1979).
- 15) U. Vogeli und W. v. Philipsborn, *Org. Magn. Reson.* **7**, 617 (1975).
- 16) M. Hanack und J. Haßdenteufel, *Chem. Ber.* **115**, 764 (1982).
- 17) T. C. Clarke und R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7934 (1974).
- 18) A. G. Anderson und P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **41**, 3034 (1976).

[361/83]