

Vinylkationen 1a<sup>1)</sup>

SOLVOLYSE DES VINYLNONAFLUORBUTANSULFONATES.

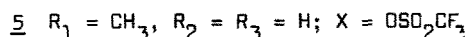
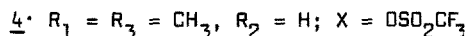
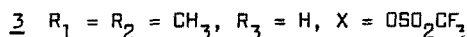
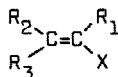
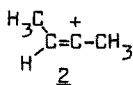
Lothar Eckes, L. R. Subramanian und Michael Henack

Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes

66 Saarbrücken/Germany

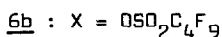
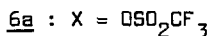
(Received in Germany 23 March 1973; received in UK for publication 19 April 1973)

Bei Solvolysereaktionen einfacher Alkylverbindungen treten Vinylkationen (1) als Zwischenstufen auf, wenn bei diesen Verbindungen eine besonders gute Abgangsgruppe, z.B. das Trifluormethansulfonat-Anion,  $\text{CF}_3\text{-SO}_3^-$  (Triflat) verwendet wird<sup>2)</sup>. Das bisher einfachste Vinylkation, das But-2-en-2-yl-kation (2)<sup>3)</sup>, entsteht bei der Solvolyse des cis-But-2-en-2-trifluormethansulfonates (3), während die Solvolyseergebnisse der entsprechenden trans-



Verbindung 4 und des Isopropenyltrifluormethansulfonates (5) auf einen Synchron-Eliminierungs-Mechanismus deuten<sup>3)</sup>. Anscheinend ist der stabilisierende Effekt der  $\alpha$ -Methylgruppe sehr gering und die Bildung des Vinylkations 2 aus dem cis-But-2-en-2-yltriflat (3) im wesentlichen wegen des Fehlens eines trans-standigen Wasserstoffatoms gegenüber einer synchronen Eliminierung begünstigt. Bei den erwähnten Vinylderivaten mit trans-standigem Wasserstoff ist auch das Trifluormethansulfonat-Anion als Abgangsgruppe noch nicht in der Lage die Bildung eines Vinylkations bei einer Solvolysereaktion zu ermöglichen.

Wie sich das Vinyltrifluormethansulfonat (6a), das einfachste System in dieser Reihe, verhält, konnte bisher nicht untersucht werden die Synthese des Triflates 6a ist wegen seiner hohen Flüchtigkeit und der Polymerisationsneigung nicht gelungen. Die Möglichkeit der Bildung des Vinylkations 7 lässt sich aus vergleichenden theoretischen Aussagen abschätzen. NDDO-Berechnungen<sup>4)</sup> zufolge sollte das Kation 7 das instabilste der hier betrachteten Kationen sein. Nach abinitio-MO-Berechnungen<sup>5)</sup> liegt seine totale Energie zwischen der des



Äthyl- und Methylkations. Mit dem Kation 7 wäre erstmals ein primäres Vinylkation ohne besondere Stabilisierung gegeben: Bisher sind primäre Vinylkationen nur durch das Cyclopropylidenyl-<sup>6)</sup> und Allenylkation<sup>7)</sup> bekannt, die spezielle Stabilisierungsmöglichkeiten besitzen.

Da mit dem Nonafluorbutansulfonat-Anion (Nonafolat) eine noch bessere Abgangsgruppe als das Triflat-Anion bekannt geworden ist<sup>8)</sup>, sollte untersucht werden, ob bei der Solvolyse des Vinylnonaflates 6b das unsubstituierte Vinylkation ("parent"-Vinylkation) (7)<sup>3,5,9)</sup> entsteht.

Zur Darstellung von Vinylnonafolat (6b) konnten die bekannten Methoden<sup>10)</sup> nicht angewendet werden: Bei der Umsetzung von Acetaldehyd mit dem Anhydrid der Nonafluor-n-butansulfonsäure in Tri-n-butylamin wurden als einzige Produkte Croton- und Paraldehyd gefunden. Die Versuche einer Addition der Säure an Acetylen in Acetonitril, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid oder Pentan als Lösungsmittel bzw. in Methylenchlorid mit Quecksilberbromid oder in Tetrachlorkohlenstoff mit Aktivkohle bei verschiedenen Temperaturen, scheiterten. Die Synthese von 6b gelang schliesslich durch Addition der Nonafluorbutansulfonsäure an Acetylen mittels Quecksilberoxid als Katalysator: Dazu wurde in eine Suspension von gelbem Quecksilberoxid<sup>11)</sup> in Nonafluorbutansulfonsäure bei Zimmertemperatur durch eine Siedekapillare Acetylen eingeleitet. Das entstehende Vinylnonafolat (6b) wurde bei 30 Torr direkt in einer Kühlfalle bei -78<sup>0</sup> aufgefangen und durch präparative Gaschromatographie (3 m-Säule, Diäthylenglykolsuccinat) gereinigt. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum:  $\tau=4.73-5.27$  (m 2H,  $\beta$ -Vinylprotonen)  $\tau=3.12-3.47$  (d von d, 1H,  $\alpha$ -Vinylproton). IR-Spektrum: 1645 (Doppelbindung), 1145, 1210, 1240, 1435  $\text{cm}^{-1}$  (O-SO<sub>2</sub>-Schwingung). Massenspektrum: Molekülpeak 326.

Das Vinylnonafolat (6b) wurde einmal in 50proz. Äthanol mit 2 Äquivalenten Triäthylamin als Puffer 6 Tage bei 150<sup>0</sup>, zum anderen in O-Deuteroessigsäure mit 1,2 Äquivalenten Natriumacetat 2 Monate bei 150<sup>0</sup> solvolysiert. Beide Male konnte als Reaktionsprodukt nur Acetylen gefunden werden<sup>12)</sup>.

Die Solvolysen des Vinylnonaflates (6b) in 50proz. und 80proz. Äthanol bei 125<sup>0</sup> und 150<sup>0</sup>

unter Zusatz von 1,2 bzw. 4 Äquivalenten 2,6-Lutidin ergaben bis zu einem Umsatz von 10% eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) pseudo-erster-Ordnung. Die Konstanten waren dabei abhängig von der Konzentration an zugesetzter Base. Es ergaben sich folgende Werte (diskontinuierliche Ampullenmethode, potentiometrische Titration):

Temp. °C	Lsgmittel (Proz. Äthanol)	Basenzusatz (Moläquivalente)	k, sec <sup>-1</sup>
150	50	4	$2,87 \pm 0,27 \cdot 10^{-5}$
150	50	1,2	$0,94 \pm 0,05 \cdot 10^{-5}$
150	50	0	$0,95 \pm 0,05 \cdot 10^{-5}$
150	80	4	$1,29 \pm 0,06 \cdot 10^{-5}$
125	50	4	$3,67 \pm 0,26 \cdot 10^{-6}$
125	50	1,2	$1,35 \pm 0,05 \cdot 10^{-6}$

Die Steigerung der RGK bei Erhöhung des Basenzusatzes von 1,2 auf 4 Äquivalente ( $\Delta \text{pH}=0,4$ ) um den Faktor 3 schliesst einen  $S_N1$ -Mechanismus und damit die Bildung des Vinylkations 7 aus<sup>13)</sup>. Auch der m-Wert<sup>14)</sup> von 0,22 spricht klar gegen einen solchen Mechanismus. Dagegen lassen sich die Ergebnisse der Produktanalysen und kinetischen Messungen zwanglos mit einem Synchron-Eliminierungs-Mechanismus interpretieren.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der VW-Stiftung unterstützt. Den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen danken wir für die Überlassung von Nonafluorbutan-sulfonsäurefluorid.

#### Literatur

- 1) 9. Mitteil. J.-L. Derocque, F. B. Sundermann, N. Youssif und M. Hanack, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 2) M. Hanack, Accounts Chem. Res. 3, 209 (1970).
- 3) P. J. Stang und R. H. Summerville, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4600 (1969).
- 4) R. Sustmann, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen und P.v.R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5350 (1969).
- 5) W. A. Lathan, W. J. Hehre und J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc., 93, 808 (1971).
- 6) T. Bässler und M. Hanack, Tetrahedron Letters, 1971, 2171.
- 7) L. V. Lee, R. J. Hargrove, T. E. Dueber und P. J. Stang, Tetrahedron Letters, 27, 2519 (1971).

- 8) L. R. Subramanian und M. Hanack, Chem. Ber., 105, 1465 (1972).
- 9) A. C. Hopkinson, K. Yates und J. G. Csizmada, J. Chem. Physics, 55, (1971).
- 10) T. E. Dueber, P. J. Stang, W. D. Pfeiffer, R. H. Summerville, M. A. Imhoff, P.v.R. Schleyer, K. Hummel, S. Bocher, C. E. Harding und M. Hanack, Angew. Chem., 82, 517 (1970).
- 11) R. H. Wiley, Org. Syntheses, 28, 94 (1948).
- 12) H. Kienitz in Methoden der Organischen Chemie, (Houben-Weyl-Müller) Bd. 2, S. 775 Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1953.
- 13) Z. Rappoport, T. Bässler und M. Hanack, J. Amer. Chem. Soc., 92, 4985 (1970).
- 14) A. H. Fainberg und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2770 (1956).