

VINYLKATIONEN, 13¹⁾

Solvolyse von 2-Methylcyclobutenylnonafluorbutansulfonat

Karina Subramanian und Michael Hanack

Fachbereich 14, Organische Chemie, Universität des Saarlandes,

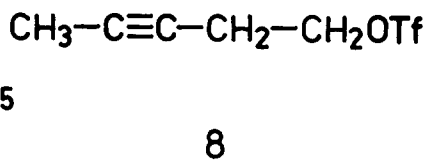
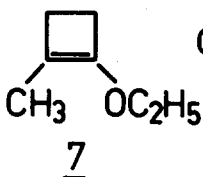
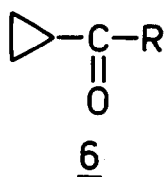
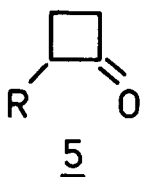
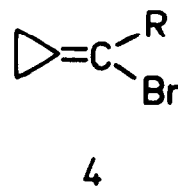
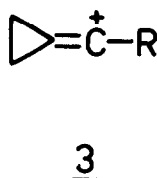
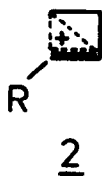
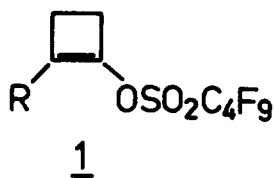
66 Saarbrücken/Germany

(Received in Germany 27 June 1973; received in UK for publication 17 July 1973)

Wie wir vor kurzem gezeigt haben, ist das bei der Solvolyse von 1-Cyclobutenylnonafluor-n-butansulfonat (1a) (1-Cyclobutenylnonaflat) entstehende Cyclobutenylkation (2a) durch nichtklassische Wechselwirkung zwischen dem vakanten p-Orbital und der C₂-C₃-Bindung stabilisiert, obwohl in 2a die für ein Vinylkation energetisch günstige lineare Geometrie besonders stark verzerrt wird²⁾. M.O.-Rechnungen haben ergeben, dass das Cyclobutenylkation 2a stabiler ist als das ebenfalls durch nichtklassische Wechselwirkung stabilisierte Cyclopropylidenmethylkation (3a)³⁾. In Übereinstimmung damit liefern sowohl das 1-Cyclobutenylnonaflat (1a) als auch das Brommethylencyclopropan (4a) bei der Solvolyse über die entsprechenden Vinylkationen 2a und 3a Cyclobutanon (5a) als einziges nachweisbares Reaktionsprodukt^{2,4)}. Wird das Cyclopropylidenmethylkation 3 durch Substitution mit einer Phenyl- (3c) oder Cyclopropylgruppe (3d) zusätzlich stabilisiert, so überwiegen die Solvolyseprodukte, die sich vom Cyclopropylidenmethylkation 3 ableiten^{5,6)}. Die Vinylbromide 4c und 4d sowie das 2-Phenylcyclobutenylbromid ergeben bei der Solvolyse die Cyclopropylketone 6c und 6d^{5,6)}, während 4b noch bevorzugt unter Umlagerung zum 2-Methylcyclobutanon 5b reagiert⁷⁾.

Zur weiteren Untersuchung des Cyclobutenylsystems 1 bzw. 2 haben wir das 2-Methylcyclobutenylnonaflat (1b) synthetisiert und die Solvolysen von 1b in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Produkte untersucht.

Das instabile und extrem flüchtige 2-Methylcyclobutenylnonaflat 1b wurde nach der für das 1-Cyclobutenylnonaflat (1a) beschriebenen Methode²⁾ aus 2-Methylcyclobutanon und Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid in geringer Ausbeute hergestellt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie bzw. Tieftemperatur-Säulenchromatographie über Kieselgel mit n-Pentan oder n-Butan als Elutionsmittel und sich anschließende Kurzwegdestillation. IR-Spek-



a) R = H

b) R = CH₃

c) R = Phenyl

d) R = Cyclopropyl

trum (CCl₄): 1640(C=C), 1435, 1250, 1215, 1150 cm⁻¹ (-SO₂-O-); NMR-Spektrum (CCl₄): δ = 2.8 (m, 2H neben Nonaflatgruppe), δ = 2.2 (m, 2H), δ = 1.8 (m, 3H, Methylgruppe). Die Elementaranalyse ergab befriedigende Werte.

1b wurde in 50 proz. Äthanol mit 2 Moläquivalenten Triäthylamin als Puffer 64 Stunden lang bei 50°C solvolysiert. Die gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte ergab 94.5% 2-Methylcyclobutanon (5b) (zusätzlich identifiziert durch das Massenspektrum) neben 1% Methylcyclopropylketon (6b) und 4.5% einer Komponente, der wir die Struktur 7 zuzuordnen. Wird das Gemisch der Solvolyseprodukte 24 Stunden lang bei 25°C mit 1nHCl behandelt, so verschwindet der Enoläther 7, wobei der Anteil an Methylcyclobutanon (5b) zunimmt.

Die Solvolysengeschwindigkeit von 1b wurde in 50 und 80 proz. Äthanol bei pH 6.2 durch automatische potentiometrische Titration bestimmt⁸⁾. (Tabelle). Wie aus der Tabelle hervorgeht, solvolysiert das 2-Methylcyclobutenylnonaflat (1b) etwa 140 mal schneller als das unsubstituierte 1-Cyclobutenylnonaflat 1a, das seinerseits ~10⁵ mal schneller reagiert als das 1-Cyclopentenylnonaflat²⁾.

Der Winstein-Grunwald m-Wert wurde zu 0.67 bei 28.8°C bestimmt (1a: m = 0.61 bei 74.8°C). Bemerkenswert ist die im Vergleich zu 1a beträchtliche Erhöhung der Solvolysengeschwindigkeit von 1b infolge der Methylgruppe in 2-Stellung, die bei anderen cyclischen Vinylderivaten nicht so ausgeprägt ist. So reagiert beispielsweise das 2-Methylcyclohexenyltriflu-

Tabelle

Solvolysegeschwindigkeiten von 2-Methylcyclobutenylnonaflat (1b) und

 1-Cyclobutenylnonaflat (1a)

Nonaflat	Temperatur (°C)	Lösungsmittel	k(sec ⁻¹) ^{a)}	ΔH [‡] (kcal/Mol)	ΔS [‡] (e.u.)
<u>1b</u>	28.8	50% Äthanol	3.01x10 ⁻⁴	20.2	-7.8
<u>1b</u>	28.8	80% Äthanol	2.38x10 ⁻⁵		
<u>1b</u>	50.8	50% Äthanol	3.20x10 ⁻³		
<u>1b</u>	50.8	80% Äthanol	3.50x10 ⁻⁴		
<u>1a</u>	51.2	50% Äthanol	2.57x10 ⁻⁵ ³⁾	23.6	-7.2

a) Mittlere Fehler 2%

ormethansulfonat (Triflat) nur etwa 10 mal schneller wie das unsubstituierte Cyclohexenyltriflat⁹⁾. Der reaktionsfördernde Einfluss der Methylgruppe im Cyclobutenylsystem 1b lässt sich zunächst dadurch erklären, dass die Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe und der Nonaflatgruppe bei der Solvolyse vermindert wird (Verminderung der sterischen Spannung im Übergangszustand), er deutet aber auch darauf hin, dass sich im Übergangszustand der Solvolyse ein verbrücktes Vinylkation der Struktur 2b ausbildet, dass durch die Methylgruppe zusätzlich stabilisiert wird.

Aufgrund der pH-unabhängigen Solvolysegeschwindigkeit des 1-Cyclobutenylnonaflates (1a)²⁾ und der am 2-Methylcyclobutenylnonaflat (1b) erhaltenen kinetischen Daten und der Produktzusammensetzung schliessen wir einen Additions-Eliminierungsmechanismus für die Solvolyse von 1b aus.

Die bevorzugte Bildung des 2-Methylcyclobutanons (5b) bei der Solvolyse des 2-Methylcyclobutenylnonaflates (1b) entspricht den Ergebnissen, die bei der Solvolyse des Bromäthyliden-cyclopropans 4d und bei der Homopropargylumlagerung des Pentinyltriflates 8 erhalten wurden¹⁰⁾. In beiden Fällen besteht das Reaktionsprodukt überwiegend aus dem 2-Methylcyclobutanon (5b) mit nur geringen Anteilen an Methylcyclopropylketon (6b).

Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

LITERATUR.

- 1.) 12. Mitteilung: E. Lamparter und M. Hanack, Chem. Ber. im Druck.
- 2.) L. R. Subramanian und M. Hanack, Angew. Chem., 84, 714 (1972).
- 3.) H. Fischer, K. Hummel und M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1969, 2169.
- 4.) T. Bäßler und M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1971, 2171.
- 5.) J.-L. Derocque, F.-B. Sundermann, N. Youssef und M. Hanack, Liebigs Ann. Chem. 1973, 419.
- 6.) W. E. Heyd und M. Hanack, Angew. Chem. 85, 309 (1973).
- 7.) W. Eymann und M. Hanack, unveröffentlichte Versuche.
- 8.) H.-J. Schneider, H. Schneider-Bernlöhr und M. Hanack, Liebigs Ann. Chem. 722, 234 (1969).
- 9.) W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack und P. J. Stang, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1513 (1971).
- 10.) M. Hanack, S. Bocher, I. Herterich, K. Hummel und V. Vögtl, Liebigs Ann. Chem. 733, 5 (1970).