

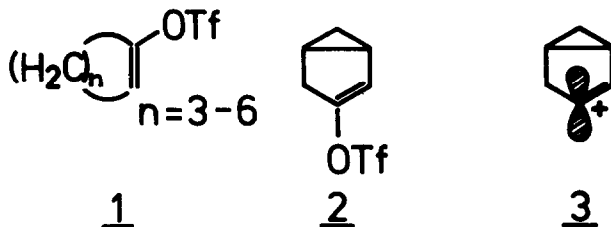
SOLVOLYSE VON BICYCLO[3.1.0]HEX - 2-EN-3-YLTRIFLAT

Wolfgang Eymann und Michael Hanack<sup>x</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,  
Lehrstuhl für Organische Chemie II, 74 Tübingen/Germany

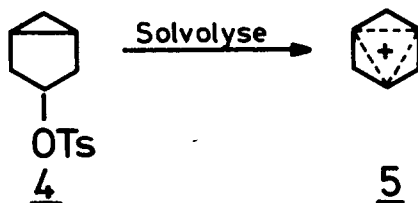
(Received in Germany 20 July 1976; received in UK for publication 5 August 1976)

Cyclische Vinyltriflate 1 solvolysieren mit wachsender Ringgröße deutlich schneller, da sich bei höherer Ringgliederzahl die angestrebte lineare Geometrie von



Vinylkationen leichter ausbilden kann<sup>1)</sup>. Neuere Ergebnisse<sup>2)</sup> lassen es jedoch zweifelhaft erscheinen, ob Cyclopentenyltriflat 1 (n=3) ebenfalls über einen Vinylkationenmechanismus solvolysiert, der für die Homologen 1 (n ≥ 4) als gesichert anzusehen ist.

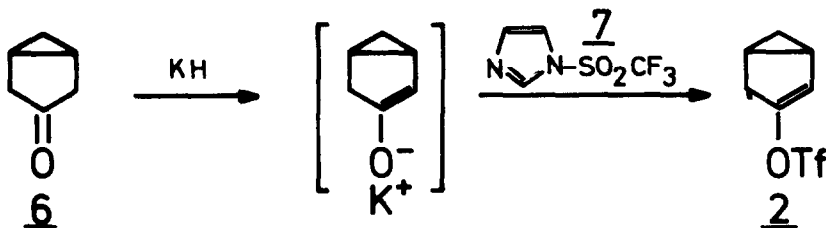
Nachdem besonders von Winstein in zahlreichen Arbeiten<sup>3)</sup> die Beteiligung des Dreirings bei der Solvolyse von Bicyclo[3.1.0]hex-3-yltosylat 4 und die Bildung des stabilisierten Trishomocyclopropenylkations 5 nachgewiesen wurde, bestand



die Möglichkeit, daß auch das bicyclische Triflat 2 ein stabiles Vinylkation 3 ausbilden könnte. Da die Spannungsverhältnisse und die Überlappungsmöglichkeiten des vakanten p-Orbitals mit dem Cyclopropanring in 3 nur schwer abzuschätzen sind, versuchten wir, die Frage nach der Existenz des Vinylkations 3 experimentell zu lösen.

Die Synthese des Triflates 2 gelang ausgehend von Bicyclo[3.1.0]hexan-3-on<sup>4)</sup> (6), das mit Kaliumhydrid<sup>5)</sup> in THF in das Kaliumenolat überführt wurde. Dieses ließ sich mit Imidazolidtriflat 7<sup>6)</sup> zum Triflat 2 acylieren. IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1645$  (s), 1425 (s), 1248 (s), 1215 (s), 1143 (s), 1123 (s); NMR:  $\delta$  [ppm] = 5,9 (m, 1H);

2,6 (m, 2H); 0,9 (m, 2H); 0,2 (m, 2H).



Zunächst versuchten wir, 2 in 50% wässrigem Äthanol bei 93°C mit Triäthylamin als Puffer zu solvolysieren. Nach 24 Stunden waren 50% umgesetzt, wobei sich Bicyclo [3.1.0]hexan-3-on (6) als einziges Produkt gebildet hatte. 2 solvolysierte dabei etwa fünfmal schneller als Cyclohexenyltriflat (1) (n=4) und etwa 20-30 mal schneller als Cyclopentenyltriflat 1 (n=3). Beim Versuch, 2 unter ähnlichen Bedingungen in absolutem Trifluoräthanol mit Pyridin als Puffer zu solvolysieren, trat keine Reaktion ein. Auch nach zwei Tagen bei 155°C wurden keine Solvolysenprodukte gefunden, jedoch hatte sich 2 zu ca. 70% zersetzt (Polymerisation). Wir vermuteten daher, daß 2 nicht über einen Vinylkationenmechanismus solvolysiert. Dies konnte durch die gaschromatographisch ermittelte Kinetik bei 120°C in 60% Äthanol mit Triäthylamin als Puffer bestätigt werden, wo wir eine Reaktion 2.Ordnung fanden.

Aufgrund der vorliegenden Versuchsergebnisse schließen wir die Bildung eines Vinylkations 3 bei der Solvolyse von 2 aus. Dagegen nehmen wir in Anlehnung an Arbeiten<sup>7)</sup> über Aryltriflate an, daß die Solvolyse von 2 über eine S-O-Spaltung verläuft, da nur in nucleophilen Lösungsmitteln eine Reaktion zu beobachten ist.

#### L i t e r a t u r

- 1) 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., 93, 1513 (1971).
- 2) M.Hanack, L.R.Subramanian und W.Eymann, unveröffentlichte Versuche.
- 3) S.Winstein, Quart.Rev., Chem.Soc. 23, 141 (1969) und Literatur ebendort.
- 4) S.Winstein, E.C.Friedrich, R.Baker und Yang-I lin, Tetrahedron, Supp.8, Part II, 1966, 621 und ebendort Literatur 1.
- 5) C.A.Brown, J.Org.Chem. 39, 1324 (1974).
- 6) F.Effenberger und K.E.Mack, Tetrahedron Lett. 1970, 3947.
- 7) M.Hanack, L.R.Subramanian, P.v.R.Schleyer, L.W.K.Chang, F.Effenberger, W.Kurtz, P.J.Stang und T.E.Dueber, J.Org.Chem., im Druck.