

resultierenden Estergemisches 0.41 g des Dinitrobenzoates (5) (Fp = 105 bis 110°C), dessen Verseifung mit 2 n äthanolischer KOH bei 25°C in 20 min 0.23 g des öligen Photoproduktes (3) liefert.

Eingegangen am 9. Juni 1972 [Z 658]

[1] W. Oppolzer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3833, 3834 (1971); W. Oppolzer u. K. Keller, *ibid.*, 3836.

[2] A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber. 89, 1254 (1956).

[3] Die Überführung des 2-(2-Bromäthyl)benzaldehyds in den öligen Aldehyd (1) gelang mit 70% Ausbeute durch die Operationsfolge: a) Acetalisierung mit Orthoameisensäuretriäthylester/Äthanol/Toluolsulfonsäure, 18 Std., 25°C; b) Erwärmen mit 20 Äquivalenten Allylamin unter Rückfluß, 7 Std.; c) Acylierung mit 1.1 Äquivalent Chlorameisensäureäthylester + 2 Äquivalente Pyridin in Methylenchlorid und d) Acetalspaltung mit 2 n HCl in Dioxan/Wasser (1:1), 30 min, 25°C. – Wir danken Dr. G. Wersin für die Herstellung des 2-(2-Bromäthyl)benzaldehyd-diäthylacetals.

[4] Das *trans*-Lactam (8) epimerisiert in siedendem Dichlorbenzol zum thermodynamisch stabileren *cis*-Lactam (7). Dieser Prozeß wird durch Säurespuren beschleunigt und ist offenbar dafür verantwortlich, daß nach der Thermolyse des Benzocyclobutens (6) in einem Stahl-Autoklaven bei 190°C ausschließlich das *cis*-Lactam (7) isoliert wurde; vgl. [1], S. 3833.

[5] N. M. Yoon u. H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2927 (1968).

[6] Die Identität der auf unabhängigen Wegen hergestellten Präparate des öligen Urethans (9) wurde NMR- und IR-spektroskopisch belegt.

[7] N. C. Yang u. C. Rivas, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2213 (1961); F. Nerdel u. W. Brodowski, Chem. Ber. 101, 1398 (1968); G. Porter u. M. F. Tchir, Chem. Commun. 1970, 1372; S. M. Mellows u. P. G. Sammes, *ibid.* 1971, 21; B. J. Arnold u. P. G. Sammes, *ibid.* 1972, 30.

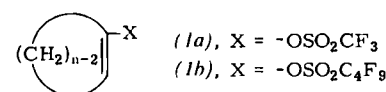
[8] In Konkurrenz zum *trans,trans*-Chinodimethan (11) kommt ein stereoisomeres *trans*-Alkyl-*cis*-hydroxy-chinodimethan infolge seiner kürzeren Lebensdauer sowie aus sterischen Gründen als Cycloadditionspartner kaum in Betracht. Vgl. [7].

[9] Nach Beobachtungen von F. Nerdel u. W. Brodowski [7] verläuft die Photoaddition von *o*-Methylbenzophenon an Malein- und Fumarsäure stereospezifisch unter Erhaltung der olefinischen Konfiguration.

Solvolyse von 1-Cyclobutenyl-nonafluorbutansulfonat^{[1][**]}

Von L. R. Subramanian und Michael Hanack^[*]

Cyclische Vinyl-trifluormethansulfonate (Triflate) und cyclische Vinyl-nonafluorbutansulfonate (Nonaflate) der Struktur (1), $n = 5$ bis 8, solvolysieren in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke unter Bildung der ent-

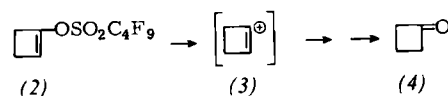


sprechenden Ketone^[2]. Vom sehr langsam reagierenden 1-Cyclopentenyl-triflat (oder Nonaflat) an wurden mit steigender Ringgröße zunehmende Solvolysegeschwindigkeiten gemessen. Das Maximum lag beim Cyclononenyl-(1a), $n=9$, und *cis*-Cyclodecenyl-triflat (1a), $n=10$ ^[1]. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ringgröße beweist die intermediäre Bildung von Vinyl-Kationen und die Tatsache, daß diese eine lineare Geometrie einzunehmen versuchen^[2, 3].

[*] Dr. L. R. Subramanian und Prof. Dr. Michael Hanack
Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. L. R. S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Für das 1-Cyclobutenyl-nonaflat (2), das bisher niedrigste Homologe der cyclischen Vinyl-fluoralkylsulfonate, war eine noch geringere Solvolysegeschwindigkeit als für das 1-Cyclopentenyl-nonaflat (1b), $n=5$, zu erwarten, da sich ein intermediär entstehendes 1-Cyclobutenyl-Kation (3) durch eine besonders hohe Spannung auszeichnen sollte.



Versuche, 1-Cyclobutenyl-triflat (1a), $n=4$, herzustellen, waren erfolglos, vermutlich wegen der großen Flüchtigkeit dieses Triflates. 1-Cyclobutenyl-nonaflat (2) konnten wir durch Umsetzen von Cyclobutanon mit Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid^[3] in Gegenwart von Tributylamin bei 0°C erhalten (Ausbeute 15%). Die Reinigung von (2) gelang durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Eluiermittel: Petroläther, $K_p=40$ bis 60°C). IR-Spektrum (Kapillar): 1643 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1445, 1225, 1150 cm^{-1} ($\nu_{\text{SO}_2-\text{O}-}$); NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau=4.58$ (breites s, 1 H, Vinylproton), 7.02 (m, 2 H, neben Nf), 7.7 (m, 2 H).

1 mmol 1-Cyclobutenyl-nonaflat (2) wurde zwei Tage bei 100°C in 5 ml 50-proz. wäbrigem Äthanol, gepuffert mit 2 mmol Triäthylamin, solvolysiert. Als einziges identifizierbares Produkt entstand Cyclobutanon (4).

Tabelle 1. Solvolysegeschwindigkeiten von Cyclobutenyl-nonaflat (2) [a]

Lösungsm.	Temp. (°C)	k_1 (s^{-1})	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger
50-proz. Äthanol	51.2	$(2.57 \pm 0.02) \times 10^{-5}$	23.6	-7.2
	74.8	$(3.27 \pm 0.08) \times 10^{-4}$		
80-proz. Äthanol	74.8	$(3.23 \pm 0.04) \times 10^{-5}$		

[a] Bestimmt nach dem kontinuierlichen Verfahren [4].

Tabelle 1 zeigt die Solvolysegeschwindigkeiten des Cyclobutenyl-nonaflates (2) in Äthanol/Wassermischungen verschiedener Ionisierungsstärke, Tabelle 2 die Solvolysegeschwindigkeit von (2) im Vergleich zu denen anderer cyclischer Vinyl-nonaflate. Obwohl aus (2) das stark ge-

Tabelle 2. Solvolysegeschwindigkeiten cyclischer Vinyl-nonaflate in 50-proz. Äthanol bei 100°C [a].

Nonaflat	k (s^{-1})	k_{rel}
Cyclobutenyl-	3.5×10^{-3}	73 400
Cyclopentenyl-	4.7×10^{-8}	1
Cyclohexenyl-	9.4×10^{-7}	20
Cyclooctenyl-	10.5×10^{-3}	222 500

[a] Extrapoliert aus Messungen bei anderen Temperaturen [3].

spannte Vinyl-Kation (3) entstehen sollte, zeichnet sich Cyclobutenyl-nonaflat durch eine vergleichsweise sehr hohe Solvolysegeschwindigkeit aus. Es reagiert wesentlich schneller als das Cyclopentenyl- und etwa gleich schnell wie das Cyclooctenyl-nonaflat, bei dem die lineare Geometrie des Vinyl-Kations leicht erreicht werden kann.

Um einen möglichen Additions-Eliminierungsmechanismus^[5] bei der Solvolyse des 1-Cyclobutenyl-nonaflates auszuschließen, wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von (2) in einem pH-Bereich von 3.2 bis 9.2 gemessen. Wie Tabelle 3 zeigt, ist die Solvolysengeschwindigkeit praktisch unabhängig vom pH^[6].

Tabelle 3. Solvolysengeschwindigkeit von (2) in Abhängigkeit vom pH in 50-proz. Äthanol bei 52.2°C [a].

pH	$k_1 \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{) [b]}$
3.2	2.66
4.2	2.55
5.2	2.69
6.2	2.57
7.2	2.74
8.2	2.86
9.2	2.83

[a] Bestimmt nach dem kontinuierlichen Verfahren [4].

[b] Mittlerer Fehler: 1.7%.

Für die Bildung eines Vinyl-Kations bei der Solvolyse von (2) spricht auch die mit der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels steigende Solvolysengeschwindigkeit (Tabelle 1). Der berechnete m -Wert (Winstein-Grunwald) von 0.61 ist in guter Übereinstimmung mit Werten, die für einen S_N1 -Prozeß bei Vinyl-Derivaten zu erwarten sind^[5,7].

Die hohe Solvolysengeschwindigkeit des 1-Cyclobutenyl-nonaflates (2) deutet auf eine Stabilisierung des intermediär entstehenden Vinyl-Kations. Ein stabilisiertes 1-Cyclobutenyl-Kation wurde von uns bereits bei der Umlagerung von Homopropargyl-Verbindungen zu Cyclobutanonen und Cyclopropylketonen vorgeschlagen^[5,8]. CNDO-Berechnungen für das 1-Cyclobutenyl-Kation (3) haben gezeigt^[9], daß eine verbrückte Form (5) stabiler



als (3) sein sollte. Die hohe Reaktivität von (2) deutet deshalb auf die Bildung eines nichtklassischen Vinyl-Kations (5), in dem die Bedingungen für die Überlappung der Orbitale besonders günstig sind^[9].

Eingegangen am 12. Juni 1972 [Z 659]

[1] Vinylkationen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: E. Lamparter u. M. Hanack, Chem. Ber., im Druck.

[2] W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack u. P. J. Stang, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1513 (1971).

[3] L. R. Subramanian u. M. Hanack, Chem. Ber. 105, 1465 (1972).

[4] H. J. Schneider, H. Schneider-Bernlöhr u. M. Hanack, Liebigs Ann. Chem. 722, 234 (1969).

[5] M. Hanack, Accounts Chem. Res. 3, 209 (1970).

[6] Z. Rappoport, T. Bäßler u. M. Hanack, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4985 (1970); C. A. Grob u. H. R. Pfaendler, Helv. Chim. Acta 54, 2060 (1971).

[7] Z. Rappoport u. A. Gal, J. Org. Chem. 37, 1174 (1972).

[8] M. Hanack, V. Vött u. H. Ehrhardt, Tetrahedron Lett. 1968, 4617; M. Hanack, S. Bocher, I. Herterich, K. Hummel u. V. Vött, Liebigs Ann. Chem. 733, 5 (1970).

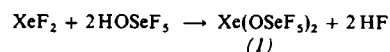
[9] H. Fischer, K. Hummel u. M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1969, 2169.

Xenon-bis(pentafluororthoselenat) und Xenon-fluorid-pentafluororthoselenat

Von Konrad Seppelt^[*]

Zieht man die thermodynamische Stabilität des Xenondifluorids nicht in Betracht, so sind alle anderen Xenon(II)-Verbindungen instabil – mit Ausnahme der Pentafluororthotellurate^[1]. Eine Erklärung dieses Verhaltens steht noch aus. Die vor kurzem entdeckte Pentafluororthoselensäure^[2] sollte aufgrund ihrer höheren Säurestärke besser zur Darstellung beständiger Verbindungen hoher Valenz geeignet sein.

Umsetzung von Xenondifluorid^[3] mit einem geringen Überschuß an HOSeF₅ in einer Ganz-Teflon-Destillationsapparatur führt sofort zu Xenon-bis(pentafluororthoselenat) (1).



(1) ist ein stabiler, kristalliner Festkörper, der sich wegen seines hohen Schmelzpunktes ($T_p = 69^\circ\text{C}$) sowie Dampfdrucks (0°C : 0.05 Torr, 25°C : 0.35 Torr) sehr gut durch Vakuumsublimation reinigen läßt. Man erhält die Verbindung so in Form gelber, größerer Kristalle. Sie wurde durch das Massenspektrum [$m/e = 316\text{--}329$ (XeOSeF_5 , 100%), 171–177 (SeF_5 , 8%), 168–174 (OSeF_4 , 3%), 149–155 (OSeF_3 , 17%), 141–148 (XeF , 22%), 133–139 (SeF_3 , 37%), 130–136 (OSeF_2 , 27%), 129–136 (Xe , 59%) sowie SeF_2 , OSeF , SeF , SeO , Se ; 75eV], IR-Spektrum [Suspension in Kel-F-Öl (cm^{-1}): 787 m, 725 sst, 700 st, 612 st, 550 m, 430 st, 402 s, 307 m, 270 s, 249 m], Raman-Spektrum [Lösung in CFCl_3 (cm^{-1}): 750 s dp, 725 m p, 692 m p, 639 st p, 613 s dp (νSeF und νSeO), 510 st p, 493 m dp (νXeO), 429 s p, 412 s p, 375 s dp, 299 st p (δSeF und δSeO), 197 s dp, 157 sst p, 130 st p, 77 m dp (δXeO und τ)], ^{19}F -NMR-Spektrum [Lösung in CFCl_3 , intern; 56.4 MHz: Multiplett mit AB_4 -Charakter, $\delta_A = -80.5$, $\delta_B = -69.4$ ppm; $J_{F_A - F_B} = 234$ Hz, $R = J/\Delta\delta = 0.346$, $J_{\text{Se} - F_A} = 1323$, $J_{\text{Se} - F_B} = 1318$ Hz] und die Elementaranalyse (F, Se, Xe) charakterisiert.

(1) ist hydrolyseempfindlich und reagiert mit oxidierbaren Stoffen unter Explosion. Lösungen in Frigenen sind stabil, temporär auch solche in CCl_4 und CH_3CN . Die hohe Löslichkeit in unpolaren Solventen weist (1) als eine im wesentlichen kovalente Verbindung aus. Die Schmelze von (1) ist im trockenen Glasröhrchen bis 100°C beständig, oberhalb 130°C erfolgt rascher Zerfall unter Xenonaustritt und starkem Angriff der Glasoberfläche. Auffallend an (1) ist seine gelbe Farbe, besonders in konzentrierten Lösungen. Sie läßt sich nach dem UV-Spektrum auf eine Absorption bei 3630 \AA zurückführen, die als schwächster Ausläufer einer Kaskade von Absorptionen beobachtet wird (2320, 2420, 2530, 2770, 3130, 3630 \AA ; Lösung in CH_3CN). Die längerwelligen Absorptionen müssen vom gebundenen Xenon herrühren, da bisher alle die F_2SeO -Gruppe enthaltenden Verbindungen keine solchen Absorptionen zeigten.

Eine äquimolare Mischung von Xenondifluorid und (1) verflüssigt sich im Teflonröhrchen innerhalb weniger Stunden vollständig. Der Reaktionsverlauf konnte anhand des ^{19}F -NMR-Spektrums verfolgt werden. Es bildet sich

[*] Dr. K. Seppelt [**]

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Herrn Dr. R. Geist danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.