

- [18] V. Hauptfeld, M. Hauptfeld, J. Klein, *J. Exp. Med.* **141**, 1047 (1975).  
 [19] M. S. Bretscher, *Nature New Biol.* **231**, 229 (1971).  
 [20] J. P. Segrest, I. Kahane, R. L. Jackson, V. T. Marchesi, *Arch. Biochem. Biophys.* **155**, 167 (1973).  
 [21] S. M. Fu, H. G. Kunkel, *J. Exp. Med.* **140**, 895 (1974).  
 [22] B. A. Cunningham, R. Henning, R. J. Milner, K. Reske, J. A. Ziffer, G. M. Edelman, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **41**, 341 (1977).  
 [23] P. A. Peterson, B. A. Cunningham, I. Berggård, G. M. Edelman, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **69**, 1697 (1972).  
 [24] B. A. Cunningham, J. L. Wang, I. Berggård, P. A. Peterson, *Biochemistry* **12**, 4811 (1973).  
 [25] F. M. Burnett, *Nature* **226**, 123 (1970).  
 [26] J. A. Gally, G. M. Edelman, *Annu. Rev. Genet.* **6**, 1 (1972).  
 [27] B. A. Cunningham, I. Berggård, *Science* **187**, 1079 (1975).  
 [28] J. W. Jacobs, B. Kemper, H. D. Niall, J. F. Habener, J. T. Potts Jr., *Nature* **249**, 155 (1974).  
 [29] J. Silver, L. R. Hood, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **73**, 599 (1976).  
 [30] E. S. Vitetta, J. D. Capra, D. G. Klapper, J. Klein, J. W. Uhr, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **73**, 705 (1976).  
 [31] B. M. Ewenstein, J. H. Freed, L. E. Mole, S. G. Nathenson, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **73**, 915 (1976).  
 [32] J. D. Capra, E. S. Vitetta, D. G. Klapper, J. W. Uhr, J. Klein, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **73**, 3661 (1976).  
 [33] C. Terhorst, P. Parham, D. L. Mann, J. L. Strominger, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **73**, 910 (1976).  
 [34] J. Bridgen, D. Snary, M. J. Crumpton, C. Barnstable, P. Goodfellow, W. F. Bodmer, *Nature* **261**, 200 (1976).  
 [35] C. Terhorst, P. Parham, D. L. Mann, J. L. Strominger, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **74**, 4002 (1977).  
 [36] L. Du Pasquier in F. Melchers, K. Rajewsky: *The Immune System*. 27. Mosbacher Colloquium. Springer, Berlin 1976, S. 101.  
 [37] R. Henning, *Blut* **36**, 377 (1978).  
 [38] W. H. Hildeman, R. L. Raison, G. Cheung, C. J. Hull, L. Akaka, J. Okamoto, *Nature* **270**, 219 (1977).  
 [39] P. C. Doherty, R. V. Blanden, R. M. Zinkernagel, *Transplant. Rev.* **29**, 89 (1976).  
 [40] R. V. Blanden, P. C. Doherty, M. B. C. Dunlop, I. D. Gardner, R. M. Zinkernagel, C. S. David, *Nature* **254**, 269 (1975).  
 [41] R. M. Zinkernagel, P. C. Doherty, *Nature* **248**, 701 (1974).  
 [42] P. C. Doherty, R. M. Zinkernagel, *J. Immunol.* **31**, 27 (1976).  
 [43] G. Trinchieri, D. P. Aden, B. B. Knowles, *Nature* **261**, 312 (1976).  
 [44] E. Gomard, V. Duprez, Y. Henin, J. P. Ury, *Nature* **260**, 707 (1976).  
 [45] K. J. Blank, H. A. Freedman, F. Lilly, *Nature* **260**, 250 (1976).  
 [46] U. Koszinowsky, R. Thomssen, *Eur. J. Immunol.* **6**, 679 (1976).  
 [47] G. M. Shearer, *Eur. J. Immunol.* **4**, 527 (1974).  
 [48] J. W. Schrader, B. A. Cunningham, G. M. Edelman, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **72**, 5066 (1975).  
 [49] R. N. Germain, M. E. Dorf, B. Benacerraf, *J. Exp. Med.* **142**, 1023 (1975).  
 [50] J. W. Schrader, G. M. Edelman, *J. Exp. Med.* **143**, 601 (1976).  
 [51] M. J. Bevan, *Nature* **256**, 419 (1975).  
 [52] M. J. Bevan, *J. Exp. Med.* **143**, 1283 (1976).  
 [53] R. D. Gordon, B. J. Mathieson, L. E. Samelson, E. A. Boyse, E. Simpson, *J. Exp. Med.* **144**, 810 (1976).  
 [54] H. S. Lawrence, *Physiol. Rev.* **39**, 811 (1959).  
 [55] B. Kindred, D. C. Shreffler, *J. Immunol.* **109**, 940 (1972).  
 [56] D. H. Katz, B. Benacerraf, *Transplant. Rev.* **22**, 175 (1975).  
 [57] R. M. Zinkernagel, P. C. Doherty, *J. Exp. Med.* **141**, 1427 (1975).  
 [58] J. W. Schrader, G. M. Edelman, *J. Exp. Med.* **145**, 523 (1977).  
 [59] M. C. Raff, *Sci. Am.* **234**, Nr. 5, S. 30 (1976).  
 [60] D. Bernoco, S. Cullen, G. Scudder, G. Trinchieri, R. Cepellini in J. Dausset, J. Colombari: *Histocompatibility Testing*. Munksgaard, Kopenhagen 1973, S. 527.  
 [61] V. Hauptfeld, M. Hauptfeld, J. Klein, *J. Exp. Med.* **141**, 1047 (1975).  
 [62] R. Henning, J. W. Schrader, G. M. Edelman, *Nature* **263**, 689 (1976).  
 [63] R. B. Taylor, W. P. H. Duffus, M. C. Raff, S. de Petris, *Nature New Biol.* **233**, 225 (1971).  
 [64] *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **41** (1977).  
 [65] U. Krawinkel, M. Cramer, C. Berek, G. J. Hämmerling, S. J. Black, K. Rajewsky, K. Eichmann, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **41**, 285 (1977).  
 [66] H. Binz, H. Wigzell, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **41**, 275 (1977).  
 [67] G. M. Edelman, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **41**, 891 (1977).  
 [68] L. Thomas in H. S. Lawrence, J. Y. Hofer: *Cellular and Humoral Aspects of the Hypersensitive States*. Cassell, London 1959, S. 529.  
 [69] G. M. Edelman, *Science* **192**, 218 (1976).  
 [70] O. Smithies, M. D. Poulik, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **69**, 2914 (1972).  
 [71] B. A. Cunningham, I. Berggård, *Science* **187**, 1079 (1975).  
 [72] I. Berggård, B. A. Cunningham, noch unveröffentlicht.  
 [73] E. Appella, N. Tanigaki, T. Natori, D. Pressman, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **70**, 425 (1976).  
 [74] J. D. Capra, E. S. Vitetta, D. G. Klapper, J. W. Uhr, J. Klein, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **73**, 3661 (1976).

## Mechanistische und präparative Aspekte der Chemie der Vinylkationen

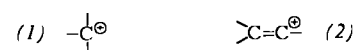
Von Michael Hanack<sup>[\*]</sup>

In den letzten Jahren ist umfangreiches experimentelles Material erschlossen worden, das zwingend auf Vinylkationen als Zwischenstufen deutet. Vinylkationen können durch elektrophile Additionen an Alkine und Allene sowie unter Beteiligung dieser Gruppierungen bei Solvolyse-reaktionen erzeugt werden. Die heterolytische Bindungsspaltung von Vinylverbindungen führt ebenfalls zu Vinylkationen. Beispiele für präparative Anwendungen sind Synthesen von substituierten Indenen, Cyclobutanonen und Cyclopropylketonen.

### 1. Einleitung

Es gibt wohl kaum ein Teilgebiet der organischen Chemie, das über 75 Jahre hinweg so intensiv bearbeitet worden ist wie die Chemie der Carbeniumionen. Dabei verstand man unter Carbeniumionen lange Zeit nur solche Zwischenstufen, bei denen der positiv geladene Kohlenstoff mit drei Substituen-

ten verbunden ist (trisubstituierte oder gesättigte Carbeniumionen) (1).

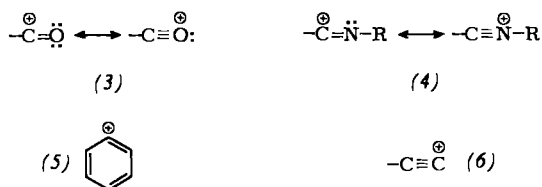


Erst in den letzten Jahren hat man disubstituierte Carbeniumionen, von denen die Vinylkationen (2) eine wichtige Spezies sind, genauer untersucht, so daß W. M. Jones 1969 schreiben konnte: „Vinyl cations have finally become acceptable members of the reactive intermediate community“<sup>[1]</sup>.

Außer den Vinylkationen gehören z.B. die Acylium- (3) und die Nitriliumionen (4) zu den disubstituierten Carbe-

[\*] Prof. Dr. M. Hanack  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Lehrstuhl für Organische Chemie II  
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

niumionen. Ein weiteres disubstituiertes Carbeniumion, das Phenylkation (5), ist bisher nur in wenigen Reaktionen mit Sicherheit nachgewiesen worden.

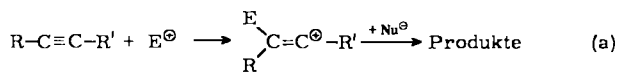


Dem disubstituierten Vinylkation (2) entspricht das monosubstituierte Ethynylkation (6). Rechnungen haben für (6) eine besonders hohe Energie ergeben; experimentelle Anhaltspunkte für seine Existenz liegen aber bisher noch nicht vor<sup>[2,3]</sup>.

Entgegen einer weitverbreiteten Lehrbuchansicht, wonach Vinylkationen (2) wegen ihrer geringen Stabilität als Zwischenstufen nur in seltenen Fällen auftreten, wurde durch neuere Arbeiten eine große Anzahl von Reaktionen gefunden, die über Vinylkationen ablaufen. Vinylkationen zeigen sogar in manchen Reaktionen qualitative Ähnlichkeiten mit den gesättigten Carbeniumionen.

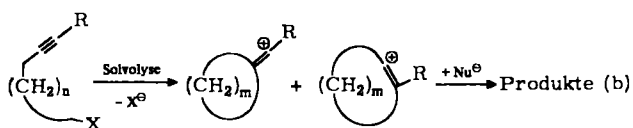
Einer der Gründe, Vinylkationen als Zwischenstufen abzulehnen, wurde in der geringen Reaktivität von Vinylhalogeniden bei Solvolysereaktionen gesehen, d. h. es erschien unwahrscheinlich, daß diese imstande wären, nach einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus zu reagieren. Obwohl man allgemein der Ansicht war, daß z. B. elektrophile Additionen an eine Doppel- und eine Dreifachbindung nach dem gleichen Mechanismus ablaufen sollten, wurden elektrophile Additionen an die Dreifachbindung nur zögernd über Vinylkationen als Zwischenstufen formuliert.

In jüngster Zeit ist die Chemie der Vinylkationen sehr stark in den Vordergrund gerückt. Dies beruht u. a. darauf, daß genauere mechanistische Untersuchungen über elektrophile Additionen an Acetylene und Allene bekannt wurden. Einen Durchbruch in der Vinylkationenchemie brachte aber besonders die Beobachtung, daß man diese Zwischenstufen unter bestimmten Voraussetzungen auch durch einfache Solvolysereaktionen erzeugen kann. Die in der Folgezeit systematisch betriebene Vinylkationenchemie führte auch zu interessanten präparativen Anwendungen. – Es ist auch versucht worden, Vinylkationen direkt durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nachzuweisen<sup>[4]</sup>.



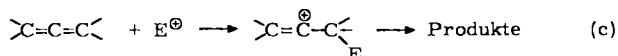
E<sup>⊕</sup> = z. B. H<sup>⊕</sup>, Carbeniumionen; Nu<sup>⊖</sup> = z. B. Halogenid

Vinylkationen treten als Zwischenstufen bei elektrophilen Additionen sowie bei Solvolysereaktionen auf, die unter Betei-

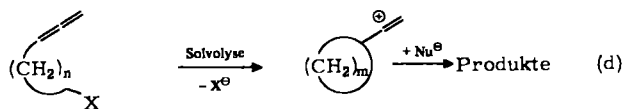


R = H, Alkyl, Aryl; X<sup>⊖</sup> = Halogenid, Sulfonat

ligung einer Nachbargruppe ablaufen. Dazu zählen elektrophile Additionen an CC-Dreifachbindungen [Gl. (a)], Solvolyse-



reaktionen unter Beteiligung dieser Bindungen [Gl. (b)], elektrophile Additionen an Allene [Gl. (c)] und Solvolysereaktio-



nen unter Beteiligung dieser Gruppierung [Gl. (d)]. Die heterolytische Bindungsspaltung von Vinylverbindungen [Gl. (e)]

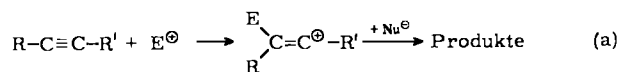


führt ebenfalls zu Vinylkationen. Von den speziellen Verfahren sollen photochemische Reaktionen genannt werden.

Im folgenden werden Beispiele für diese Reaktionen zur Erzeugung von Vinylkationen aus der heutigen mechanistischen Sicht besprochen und präparative Anwendungsmöglichkeiten geschildert. Ausführlichere Zusammenfassungen der Chemie der Vinylkationen sind erschienen<sup>[5]</sup>; auch Teilgebiete, so z. B. die Chemie der stabilisierten Vinylkationen<sup>[6]</sup> oder Solvolysen von α-Arylvinylderivaten<sup>[7]</sup>, wurden zusammenfassend behandelt.

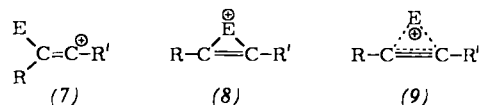
## 2. Elektrophile Additionen sowie Solvolysereaktionen, die unter Beteiligung einer Nachbargruppe ablaufen

### 2.1. Elektrophile Additionen an CC-Dreifachbindungen



E<sup>⊕</sup> = z. B. H<sup>⊕</sup>, Carbeniumionen; Nu<sup>⊖</sup> = z. B. Halogenid

Wie elektrophile Additionen an CC-Doppelbindungen können auch Additionen an CC-Dreifachbindungen in Lösung schrittweise – wie in Gl. (a) gezeigt (A<sub>E</sub>2-Mechanismus) – ablaufen. Das im langsamen Schritt intermediär entstehende lineare Vinylkation (7) wird durch ein Nucleophil N<sup>⊖</sup> von beiden Seiten angegriffen, wodurch sich die Produkte in nicht stereospezifischer Reaktion bilden. Dieses einfache Additionsschema gilt allerdings nur in beschränktem Umfang und bei einfachen Acetylenen<sup>[8,9,17]</sup>. Spätere Arbeiten haben gezeigt, daß die Richtung des nucleophilen Angriffs an das Vinylkation (7) vom Größenverhältnis und vom elektronischen Charakter der β-Substituenten R und E abhängt<sup>[10–12]</sup>. Infolge von Ionenpaarbildung bei der Addition kann das cis-Isomer überwiegen. Das bei der Addition entstehende intermediäre Kation muß auch nicht notwendigerweise ein offenes Vinylkation sein. In Abhängigkeit von der Struktur des Acetylens und vom angreifenden Elektrophil kann auch ein „Onium“-Kation (8) (σ-verbrückt) oder ein π-verbrücktes Kation (9) als Zwischenstufe fungieren. Aus (9) erhielt man beim Angriff des Nucleophils bevorzugt das trans-Produkt. – Außer nach dem

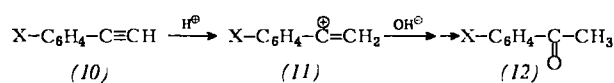


Ad<sub>E</sub>2-Mechanismus kann die elektrophile Addition an Acetylene auch nach einem Ad<sub>E</sub>3-Mechanismus verlaufen.

Das am besten untersuchte Elektrophil ist das Proton, in Frage kommen aber auch andere Spezies, z. B. Carbeniumionen. Von allen elektrophilen Additionen an Alkine ist allerdings die H<sup>+</sup>-Addition am wenigsten einheitlich zu interpretieren; ihr Mechanismus ist eine Funktion der Reaktionsbedingungen. Bei hochpolaren, stark sauren, aber nur schwach nucleophilen Säuren wie Trifluoressigsäure wird bevorzugt ein Vinylkation als Zwischenstufe gebildet, bei weniger polaren und stärker nucleophilen Reaktionspartnern, z. B. Essigsäure, herrschen andere Additionsmechanismen vor<sup>[5c]</sup>. Arylacetylene können nach anderen Mechanismen reagieren als Alkylacetylene. In Abschnitt 2.1.1 sind einige Beispiele zusammengestellt.

### 2.1.1. Addition von Säuren an Aryl- und Alkylacetylene

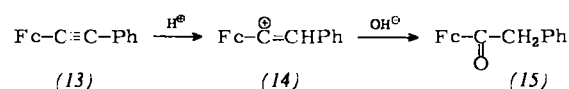
Bei säurekatalysierten Hydratisierungen von verschiedenen substituierten Arylacetylenen (10) entsteht nach Markownikow das durch den α-Aryl-Substituenten stabilisierte Vinylkation (11) als Zwischenstufe<sup>[13]</sup>. Als Produkte werden quantitativ



X = H, *m*- und *p*-Halogen, *m*- und *p*-CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O

tiv nur die Arylmethylketone (12) erhalten. Kinetische Untersuchungen, besonders die gemessenen großen Lösungsmittelisotopeneffekte, bewiesen die Protonierung der Dreifachbindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Phenylacetylen reagiert mit HCl in Eisessig bei 25°C zu α-Chlorstyrol und Acetophenon im Verhältnis 12:1. Eingehende mechanistische Untersuchungen ergaben, daß die Addition unter diesen Bedingungen ausschließlich nach einem Ad<sub>E</sub>2-Mechanismus, d. h. über ein Vinylkation, verläuft<sup>[14]</sup>. Bei anderen Reaktionsbedingungen kann unter dem Einfluß von Lösungsmittel und zugesetzten Katalysatoren der Ad<sub>E</sub>3-Mechanismus überwiegen. So ergibt z. B. die Addition von HCl an deuteriertes Phenylacetylen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit ZnCl<sub>2</sub> als Katalysator überwiegend *syn*-Additionsprodukte<sup>[11, 15]</sup>.

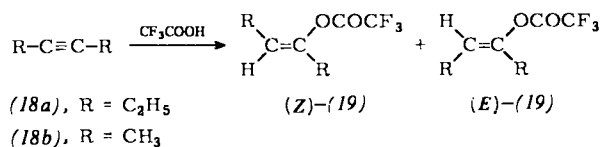


Den stabilisierenden Effekt von α-ständigen Substituenten auf das intermediär entstehende Vinylkation zeigt die säurekatalysierte Hydratisierung von Ferrocenylphenylacetylen (13)<sup>[16]</sup>. Dabei wird quantitativ Benzylferrocenylketon (15) gebildet, wodurch die größere Stabilität des α-Ferrocenylvinylkations (14) gegenüber dem analogen α-Phenylvinylkation direkt angezeigt wird. In Übereinstimmung damit steht die 10<sup>5</sup>mal höhere Reaktionsgeschwindigkeit von (16) im Vergleich zu (17) bei der säurekatalysierten Hydratisierung, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Protonierung der Dreifachbindung ist.



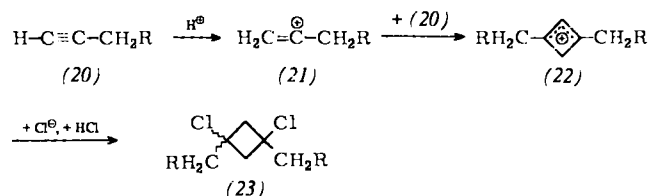
Ausführliche Untersuchungen über die Kinetik und die Produkte bei der Addition von Carbonsäuren, speziell Trifluoressigsäure, an Alkylacetylene beweisen überzeugend, daß bei

diesen Reaktionen intermediäre Vinylkationen auftreten. So reagiert z. B. 3-Hexin (18a) mit Trifluoressigsäure nicht-stereospezifisch zu den Vinyltrifluoracetaten (*Z*)-(19a) und (*E*)-(19a) etwa im Verhältnis 1:1 neben anderen Produkten<sup>[17]</sup>. Dieses Ergebnis wurde neben speziellen Substituenteneffekten als Beweis für die Bildung von Vinylkationen bei der Addition von Trifluoressigsäure gewertet. Bei anderen Dialkylacetylenen, z. B. 2-Butin (18b), entsteht bei der Addition von Trifluor-



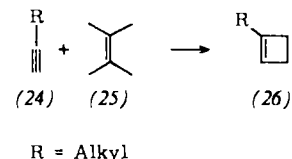
essigsäure bevorzugt das (*Z*)-Isomer (*Z*)-(19b). Die Erklärung dafür wird in einem anziehenden Effekt zwischen der β-Methylgruppe im intermediären Vinylkation und dem angreifenden Nucleophil gefunden<sup>[18]</sup>.

Die Addition von wasserfreiem HCl und HBr in flüssiger Phase an Alkylacetylene (20) führt zu interessanten [<sub>π</sub>2<sub>s</sub> + <sub>π</sub>2<sub>a</sub>]-Cycloadditionsreaktionen, deren Produkte über das Vinylkation (21) formuliert werden<sup>[19]</sup>. Durch Reaktion von (21) mit dem Alkin (20) entstehen, vermutlich über das re-

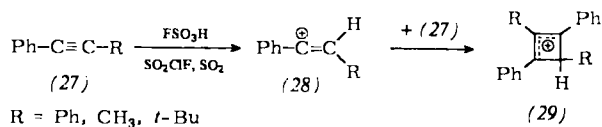


R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

sonanzstabilisierte 1,3-disubstituierte Cyclobutenylkation (22), die stereoisomeren Cyclodimere (23) in guten Ausbeuten. Daneben wurden auch die normalen Mono- und Diaddukte an die Dreifachbindung erhalten. Kürzlich gelang es auch, durch Umsetzung von Mischungen zweier Alkine 1,3-Dialkyl-1,3-dichlorcyclobutane (23) mit ungleichen Alkylgruppen zu gewinnen<sup>[19c]</sup>. Alkylierungscycloadditionen, die über ein Vinylkation als Zwischenstufe ablaufen, treten auch bei der Reaktion von gasförmigem HCl mit Propen und Propin im Molverhältnis 2:1:1 auf<sup>[20]</sup>. In Gegenwart von Lewis-Säuren reagieren 1-Alkine (24) mit Alkenen (25) unter Cycloaddition zu Cyclobutenen (26). Die katalytische Wirkung der Lewis-Säuren beruht hier wahrscheinlich auf einer Komplexbildung des Alkins, die zur Polarisierung in Richtung auf ein Vinylkation führt<sup>[21]</sup>.

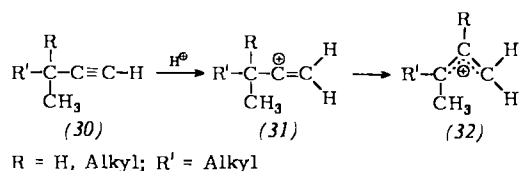


Eine detaillierte Studie der Addition von Fluoroschwefelsäure an Alkine in SO<sub>2</sub>ClF bei -120°C oder in SO<sub>2</sub> bei -78°C erbrachte folgendes Bild<sup>[22]</sup>: Aus endständigen Alkinen, z. B. 1-Butin oder 1-Hexin, werden lösungsmittelgetrennte Ionenpaare erhalten, die bevorzugt unter *syn*-Addition zu Vinylfluorosulfaten reagieren. Bei arylsubstituierten Alkinen (27) führt die Stabilisierung durch den nachbarständigen Arylrest zum Vinylkation (28), das nicht als Ionenpaar vorliegt. (28) rea-



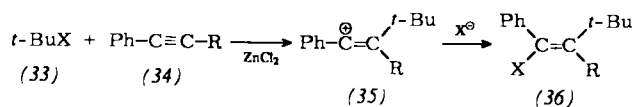
giert mit einem zweiten Alkin (27) zu Cyclobutenylkationen (29), die auf diesem Weg leicht zugänglich sind<sup>[23]</sup>.

Die Protonierung von Alkinen, z. B. (30), mit magischer Säure ( $\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5$ ) in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  oder  $\text{SO}_2$  führt bei  $-78^\circ\text{C}$  nur zu Oligomeren, d. h. das intermediäre Vinylkation (31) ist auch unter diesen Bedingungen für einen direkten Nachweis nicht stabil genug. Bei höheren Temperaturen, z. B.  $-20^\circ\text{C}$ , lagert es sich zum Allynkation (32) um<sup>[24]</sup>.



### 2.1.2. Addition von Carbeniumionen an Aryl- und Alkylacetylene

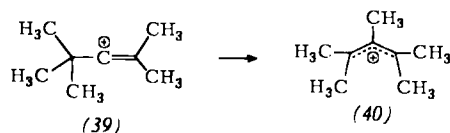
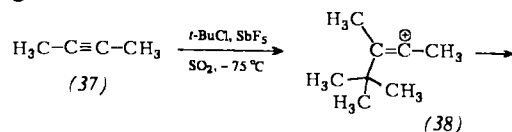
Ein  $\text{A}_{\text{E}2}$ -Mechanismus, d. h. die Bildung eines Vinylkations, ist auch bei Additionen von *tert*-Butylhalogeniden (33) an Phenylacetylene (34) nachgewiesen worden<sup>[12, 15, 25]</sup>.



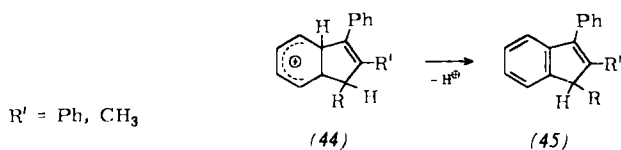
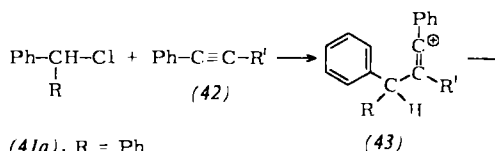
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{Alkyl}$

Als elektrophiles Reagens fungiert das durch Einwirkung der Lewis-Säure auf (33) entstehende *tert*-Butylkation. Intermediär bildet sich ein lineares Vinylkation (35); dieses wird durch das Nucleophil  $\text{X}^-$  bevorzugt von der weniger gehinderten Seite angegriffen, wobei in hoher Stereoselektivität die Produkte (36) entstehen.

Die gleichen Additionen an mono- und disubstituierte Alkylacetylene verlaufen weniger einheitlich. Die Reaktionsprodukte können außer über ein Vinylkation auch auf anderen Wegen gebildet werden<sup>[26]</sup>.

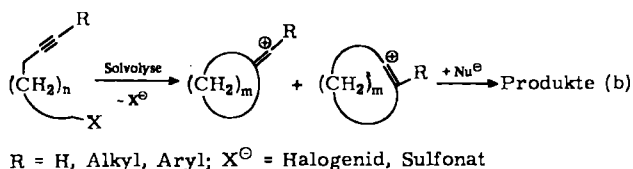


Die Addition des *tert*-Butylkations an 2-Butin (37) führt zu einer interessanten Umlagerungsreaktion, die als doppelte 1,2-Methyl-Verschiebung gedeutet wurde<sup>[27]</sup>. Das zuerst entstehende Vinylkation (38) geht durch Methyl-Verschiebung über die Doppelbindung hinweg in das Vinylkation (39) über, das durch die zweite Methyl-Verschiebung in Richtung auf die Doppelbindung das Allynkation (40) bildet. (40) wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen, eine 1,3-Methyl-Verschiebung durch D-Markierung ausgeschlossen.

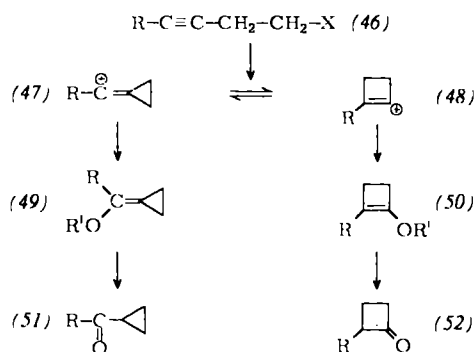


Eine präparative Anwendung der elektrophilen Addition von Carbeniumionen an Dreifachbindungen wurde bei der Umsetzung von Diphenylmethylchlorid (41a) und Benzylchlorid (41b) mit Phenylacetylenen (42) in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gefunden<sup>[28]</sup>. Hierbei werden substituierte Indene (45) erhalten. Das sich zunächst bildende Vinylkation (43) cyclisiert zu (44) und ergibt nach Protonenabspaltung (45). Neben (45) entstehen auch die normalen Additionsprodukte an die Dreifachbindung.

### 2.2. Beteiligung von CC-Dreifachbindungen bei Solvolysereaktionen



Reaktionen von Carbeniumionen unter Beteiligung von CC-Doppelbindungen sind seit mehreren Jahrzehnten bekannt; die dabei eintretenden Cyclisierungen und kinetischen Effekte sind mit einer Fülle von experimentellem Material belegt worden<sup>[29]</sup>. Die CC-Dreifachbindung wurde zum ersten Mal 1965 von uns als Nachbargruppe verwendet [siehe Gl. (b)]<sup>[30]</sup>. Bei der Solvolyse von reaktiven Homopropargylderivaten (46) in Lösungsmitteln hoher Ionisierungsstärke und niedriger Nucleophilie werden Cyclopropylketone (51) und Cyclobutanone (52) erhalten. Eingehende mechanistische Untersuchungen zeigten, daß als Zwischenstufen die stabilisierten Vinylkationen (47) und (48) entstehen, die über die Enoether (49) und (50) zu den Ketonen (51) und (52) reagieren<sup>[31]</sup>.



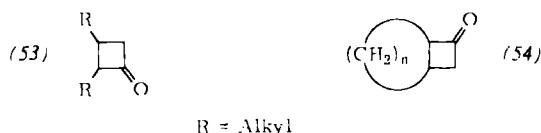
(a),  $\text{R} = \text{H}$ ; (b),  $\text{R} = \text{Alkyl}$ ; (c),  $\text{R} = \text{Aryl}$ ;

(d),  $\text{R} = \text{Cyclopropyl}$

$\text{X} = -\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3(\text{OTs}), -\text{O}-\text{SO}_2-\text{CF}_3(\text{OTf})$

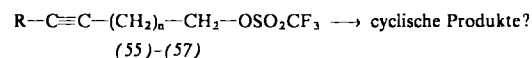
Bei der als Homopropargylumlagerung bezeichneten Reaktion hängt die Produktzusammensetzung vom Substituenten R in (46) ab. Aus (46a), R=H, und (46b), R=Alkyl, werden überwiegend die Vierringe (50a) und (52a) bzw. (50b) und (52b) erhalten. Aus (46c), R=Aryl, und (46d), R=Cyclopropyl, entstehen infolge des stabilisierenden Effektes dieser Substituenten auf das intermediäre Cyclopropylenmethylkation (47c) bzw. (47d) bevorzugt die Dreiringderivate (49c) und (51c) bzw. (49d) und (51d)<sup>[31]</sup>.

Die Homopropargylumlagerung besitzt präparative Bedeutung als einfache Methode zur Synthese von Cyclobutanonen, wie an einem Beispiel erläutert sei. Das leicht zugängliche 3-Butyltriflat (46a), X=OTf, wird in Trifluoressigsäure 24 Stunden auf 50°C erwärmt, wobei wegen der höheren Stabilität von (48a) im Vergleich zum primären Vinylkation (47a) praktisch reines Cyclobutanon (52a) (Ausbeute 60%) entsteht<sup>[32]</sup>. 2-Alkylcyclobutanone (52b) werden auf die gleiche Weise ausgehend von (46b) leicht und in hohen Ausbeuten erhalten<sup>[31a, 32]</sup>. Die relativ hohe Stabilität der Cyclobutenylkationen (48) verschafft der Homopropargylumlagerung für die Synthese von Cyclobutanonen eine große Anwendungsbreite. So sind, ausgehend von den Homopropargylderivaten, auch disubstituierte Cyclobutanone (53) sowie z. B. auch kondensierte Cyclobutanone (54) zugänglich<sup>[31a, 33]</sup>.



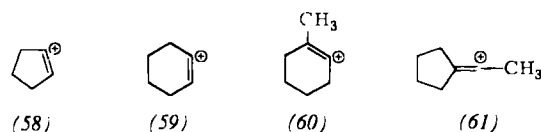
Cyclisierungsreaktionen unter Beteiligung weiter entfernter Dreifachbindungen sind ebenfalls möglich. Tabelle 1 zeigt die Solvolysenprodukte einiger acyclischer Alkyltriflate in Abhängigkeit von der Lage der Dreifachbindung zum funktionellen Kohlenstoffatom<sup>[34]</sup>.

Tabelle 1. Solvolyse von Alkyltriflaten (55)–(57) in wasserfreiem Trifluor-ethanol.



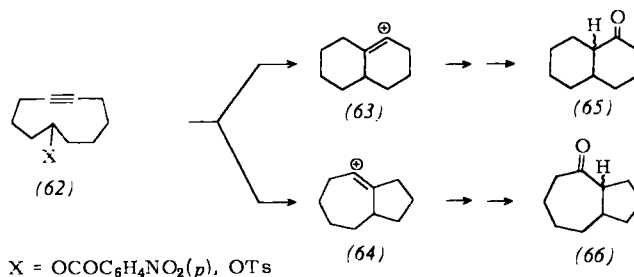
Verb.	R	n	cyclische Produkte [%]
(55a)	H	2	0
(55b)	CH <sub>3</sub>	2	0
(56a)	H	3	50 (Sechsringe, z. B. 1-Cyclohexenyl-trifluorethylether)
(56b)	CH <sub>3</sub>	3	15 (Sechsringe)
(57)	H	4	72 (Fünfringe)
			22 (Siebenringe)

Die Triflate (55a) und (55b) solvolysieren ohne Cyclisierung. Eine Beteiligung der Dreifachbindung würde zu einem Cyclopentenylkation (58) führen, dessen Bildung bei Solvolysereaktionen unwahrscheinlich ist. Dagegen entstehen über das Cyclohexenylkation (59) aus dem Triflat (56a) Sechsringerivate; (56b) solvolysiert zu einem Gemisch von Sechs- und Fünfringverbindungen, die sich aus den Vinylkationen



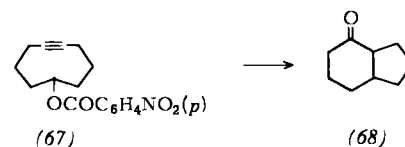
(60) bzw. (61) bilden. Die höhere Stabilität des linearen Vinylkations (61) gegenüber dem cyclischen Vinylkation (60) führt zur bevorzugten Entstehung von Produkten, die sich von (61) ableiten. (57) solvolysiert wohl noch unter Beteiligung der Dreifachbindung, infolge der längeren Kette werden aber nur noch 22% Siebenringderivate gebildet<sup>[35]</sup>.

Die transannulare Beteiligung einer Dreifachbindung in mittleren Ringen wurde von uns zum erstenmal bei der Solvolyse von 5-Cyclodecyliden (62) gefunden<sup>[36]</sup>. Die Ester

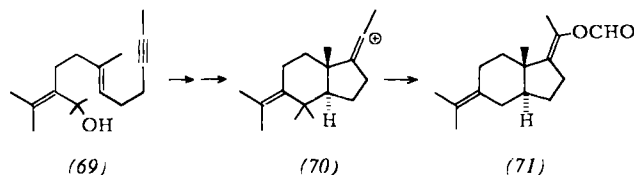


(62) lagern sich auch bei der Solvolyse in vergleichsweise stark nucleophilen Lösungsmitteln, z. B. in Ethanol/Wasser-Gemischen, hauptsächlich in *cis*- und *trans*-1-Dekalon (65) um, während Bicyclo[5.3.0]decan-2-on (66) nur in geringer Menge entsteht. Die überwiegende Bildung von (65) wird durch die höhere Stabilität des Vinylkations (63) gegenüber (64) erklärt<sup>[37]</sup>.

Die Bereitschaft der Dreifachbindung zur Beteiligung erhöht sich drastisch im 5-Cyclononyliden (67), das in 75proz. wäbrigem Ethanol 100mal schneller solvolysiert als (62) und sich dabei trotz der hohen Nucleophilie des Lösungsmittels quantitativ in *cis*-4-Hydrindanon (68) umlagert<sup>[38]</sup>.

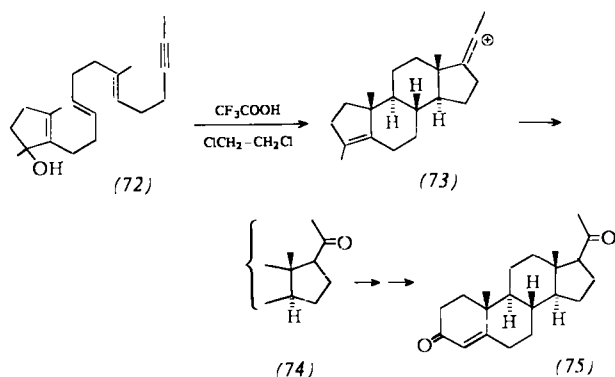


Synthesen von Steroiden und Triterpenen durch biomimetische Cyclisierungen<sup>[39]</sup> sind in neuerer Zeit auch mit Systemen ausgeführt worden, bei denen Dreifachbindungen beteiligt sind und Vinylkationen als Zwischenstufen auftreten. So erhält man z. B. aus dem Dieninol (69) mit Ameisensäure in Pentan das Enolformiat (71) in 90% Ausbeute<sup>[40]</sup>. Die Säure greift



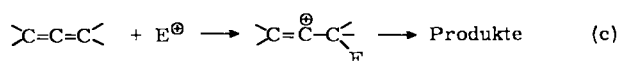
an der tertiären OH-Gruppe von (69) an; das sich bildende Carbeniumion cyclisiert unter Beteiligung der Doppelbindung, wobei unter Bildung eines Sechsrings ein neues Carbeniumion entsteht. Dieses wird nunmehr unter Beteiligung der Dreifachbindung in das lineare Vinylkation (70) überführt.

Bei der Darstellung von DL-Progesteron (75) wird das Trieninol (72) im letzten Cyclisierungsschritt unter Beteiligung der Dreifachbindung in das Vinylkation (73) überführt, das zum Keton (74) reagiert<sup>[40]</sup>. Aus (74) konnte Progesteron (75) über zwei weitere Stufen erhalten werden.

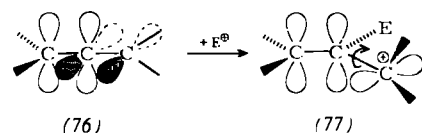


Andere vergleichbare Cyclisierungsreaktionen, bei denen Vinylkationen auftreten, haben Testosteronbenzoat<sup>[41]</sup>, aber auch Longifolen<sup>[42]</sup> zugänglich gemacht. Die hohe Stereospezifität der Cyclisierungsreaktionen ist auch schon für asymmetrische Synthesen ausgenutzt worden<sup>[39]</sup>.

### 2.3. Elektrophile Additionen an Allene

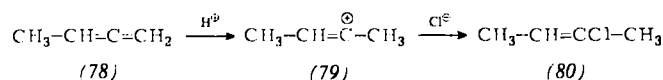


Die kumulierten Doppelbindungen der Allene lassen für elektrophile Additionen mehrere Reaktionswege zu. Dabei können Additionen an Allen selbst und an substituierte Allene verschieden ablaufen: Die Addition an Allen kann entsprechend Gl. (c) ein Vinylkation ergeben, das das Elektrophil am terminalen Kohlenstoffatom aufgenommen hat. Der Angriff auf das zentrale Kohlenstoffatom des Allens (76) würde dagegen zu einem Carbeniumion (77) führen, das formal

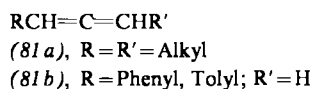


ein Allylkation ist und deshalb bevorzugt erscheint. Das Carbeniumion (77) ist aber kein mesomeriestabilisiertes Allylkation. Nach dem Angriff des Elektrophils  $\text{E}^{\oplus}$  auf das zentrale Kohlenstoffatom steht ein vakantes p-Orbital, wie in (77) angedeutet, senkrecht auf der noch verbleibenden Doppelbindung. Erst nach einer 90°-Rotation um die Einfachbindung in (77) tritt Mesomeriestabilisierung ein. Die Additionen an unsubstituiertes Allen erfolgen deshalb ausschließlich nach Gl. (c)<sup>[43]</sup>. So ergibt die säurekatalysierte Hydratisierung von Allen nur Aceton, und die Addition von HCl und HBr an Allen führt einschließlich der Cyclobutanderivate zu den gleichen Produkten, die bei der Umsetzung von Propin mit HCl unter den gleichen Bedingungen erhalten werden. Dies deutet auf die Bildung des Vinylkations [Gl. (c)]<sup>[44–46]</sup>.

Bei substituierten Allenen ist die elektrophile Addition weniger einheitlich; die Bildung von Vinylkationen als Zwischenstufen hängt von Zahl und Art der Substituenten sowie vom Elektrophil ab. Dazu nur einige Beispiele, erläutert an der Umsetzung von Allenen mit HCl: 1,2-Butadien (78) reagiert bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit HCl noch unter intermediärer Bildung des Vinylkations (79)<sup>[46]</sup>, wobei ausschließlich (Z)- und (E)-2-Chlor-2-buten (80) entstehen. Dagegen setzen sich 1,3-Dialkylallene (81a) nur noch teilweise unter Protonierung des end-

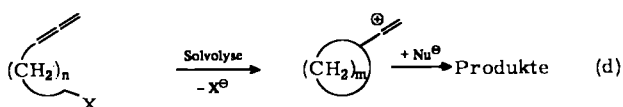


ständigen Kohlenstoffatoms um. Das Verhältnis der Protonierung des endständigen Kohlenstoffatoms zum mittleren Kohlenstoffatom hängt hier von den Reaktionsbedingungen ab<sup>[47]</sup>. Tetramethylallen reagiert nicht mehr unter Vinylkationenbildung, sondern, wie zu erwarten, unter Protonierung des mittleren Kohlenstoffatoms, wobei ein tertiäres Carbeniumion entsteht<sup>[48]</sup>.

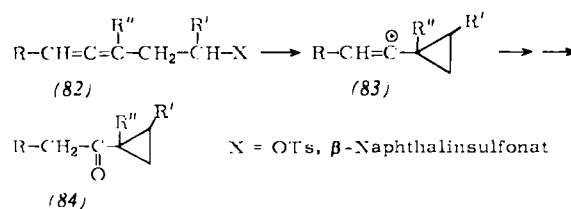


Auch die Addition von HCl in Eisessig an Aryllallene (81b) führt unter Protonierung des mittleren Kohlenstoffatoms zum stabileren Benzylkation<sup>[49]</sup>.

### 2.4. Beteiligung von Allengruppierungen bei Solvolysereaktionen



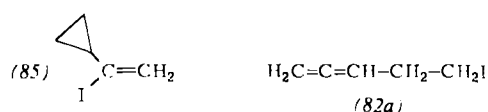
Gleichung (d) zeigt die Beteiligung von Allengruppierungen bei der Erzeugung eines Carbeniumions. Diese Reaktion wurde von uns<sup>[50]</sup> und unabhängig von Bertrand und Santelli<sup>[51]</sup> zuerst bei der Solvolyse von Homoallyl-derivaten (82) gefunden. Dabei entstehen z. B. aus (82),  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ , in mehreren Lösungsmitteln überwiegend Alkylcyclopropylketone (84). Die bevorzugte Cyclisierung zu den Ketonen wurde mit der intermediären Bildung des stabilisierten Cyclopropylvinylkations (83) als Folge einer Beteiligung der Allenbindung bei der Solvolyse von (82) erklärt. Wegen der Ähnlichkeit mit der Homoallylumlagerung spricht man hier von einer Homoallylumlagerung.



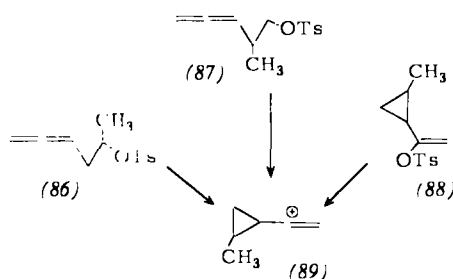
Spätere systematische Untersuchungen der Homoallylumlagerung zeigten, daß die Produktbildung von der Struktur der Homoallylverbindung abhängt. Während eine Alkylgruppe am funktionellen Kohlenstoffatom in (82),  $\text{R}'=\text{Alkyl}$ ,  $\text{R}''=\text{H}$ , noch zu Solvolyseprodukten führt, bei denen das Cyclopropylalkylketon (84) überwiegt, solvolysieren doppelt substituierte Homoallyl-derivate (82),  $\text{R}'=\text{R}''=\text{Alkyl}$ , bevorzugt zu Cyclobutanderivaten<sup>[52]</sup>. Die Homoallylumlagerung zu Cyclopropylketonen (84) ist auch präparativ verwendet worden<sup>[53]</sup>.

Der Vergleich von Kinetik und Produkten der Solvolyse von Cyclopropylvinyl-derivaten (Halogeniden und Tosylaten) und den isomeren Homoallyl-derivaten ließ den Schluß zu, daß stabilisierte Cyclopropylvinylkationen die erste Zwischen-

stufe bei der Solvolyse von Homoallenylderivaten sind. So reagieren Cyclopropylvinyljodid (85) und das isomere Ho-

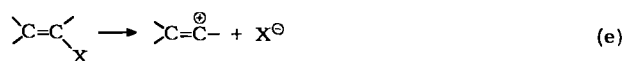


moallenyljodid (82a) unter den gleichen Bedingungen zu den gleichen Solvolysenprodukten, unter denen sich mehr als 65 % Cyclopropylderivate befinden<sup>[54]</sup>. Die Solvolysen der Tosylate (86), (87) und (88) in Essigsäure ergeben Produkte, deren Zusammensetzung und Stereochemie sehr ähnlich sind und deren Entstehung sich am besten über das Cyclopropylvinylkation (89) erklären läßt<sup>[55]</sup>.



Auch die Beteiligung weiter entfernter Allengruppierungen bei Solvolysereaktionen führt zu cyclischen Produkten, die aber nicht über Vinylkationen als Zwischenstufen erhalten werden<sup>[56]</sup>.

### 3. Bildung von Vinylkationen durch heterolytische Bindungsspaltung

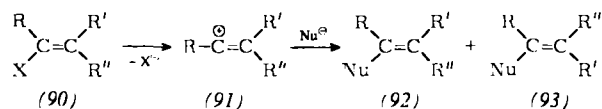


Für die geringe Bereitschaft von Vinylhalogeniden, nach einem S<sub>N</sub>1-Prozeß zu reagieren, wird nicht nur die vergleichsweise geringe Stabilität von Vinylkationen, sondern auch die Grundzustandsstabilisierung der Vinylhalogenide verantwortlich gemacht. Die Stabilisierung des Grundzustandes ist eine Folge der Tatsache, daß die Kohlenstoff-Halogen-Bindung in den Vinylhalogeniden (sp<sup>2</sup>-Bindung) einen höheren s-Charakter als in den Alkylhalogeniden (sp<sup>3</sup>-Bindung) aufweist<sup>[57, 58]</sup>.

Solvolytisch lassen sich Vinylkationen nur erzeugen [siehe Gl. (e)], wenn eine der beiden folgenden Voraussetzungen erfüllt ist: 1. Zur Solvolyse müssen besonders gute Abgangsgruppen, z. B. die „Superabgangsgruppen“ Trifluormethansulfonat (Triflat)<sup>[59]</sup> oder das noch schneller reagierende Nonafluorbutansulfonat (Nonaflat)<sup>[59]</sup>, verwendet werden. 2. Werden weniger zu S<sub>N</sub>1-Reaktionen geeignete Abgangsgruppen, z. B. Halogenide, eingesetzt, dann bilden sich Vinylkationen nur, wenn sie durch eine Nachbargruppe mit Elektronendonorkraft stabilisiert werden.

In jedem Fall muß aber sichergestellt sein, daß die Solvolysen der untersuchten Vinylverbindungen (90) über Vinylkationen ablaufen. Die mechanistischen Kriterien dafür lassen sich kurz zusammenfassen<sup>[60]</sup>: Wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Solvolyse von (90) ein Vinylkation gebildet, so muß die Solvolyse dem Geschwindigkeitsgesetz erster

Ordnung gehorchen. Die Solvolysengeschwindigkeit ist unabhängig vom pH-Wert des Lösungsmittels und von der Konzentration einer zugesetzten Base, aber abhängig von der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels. Der Winstein-Grunwald-m-Wert<sup>[61]</sup> soll zwischen 0.5 und 1.0 liegen. Wird die Solvolyse

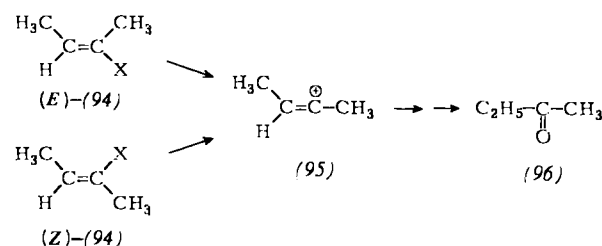


in deuterierten Lösungsmitteln ausgeführt, so ist kein oder ein nur sehr geringer Lösungsmittelisotopeneffekt zu erwarten. Zusätzlich sind die für Carbeniumionenmechanismen charakteristischen Salzeffekte, die Bildung von Ionenpaaren und die Phänomene der inneren Rückkehr beobachtet worden. Die lineare Geometrie des intermediären Vinylkations (91) läßt erwarten, daß die Reaktionsprodukte (92) und (93) in gleichen Anteilen entstehen. Schließlich ist die Bildung von umgelagerten Produkten ein gutes mechanistisches Kriterium für den Verlauf der Solvolysereaktion über Vinylkationen.

Als Alternative können die Solvolysenprodukte z. B. über Additions-Eliminierungsmechanismen gebildet werden, bei denen es im Primärschritt zu einer elektrophilen, aber auch zu einer nucleophilen Addition des Lösungsmittels an die Doppelbindung kommen kann<sup>[60]</sup>. Bei der Solvolyse eines Vinylsulfonats kann das Produkt auch durch nucleophilen Angriff des Lösungsmittels an den Schwefel der Sulfonyloxygruppe entstehen. Ist im Vinylderivat (90) R' oder R''=H, so bildet sich oft unter synchroner β-Eliminierung das Alkin.

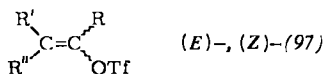
#### 3.1. Solvolyse einfacher Vinylderivate mit besonders guten Abgangsgruppen

Durch den Ersatz von Halogenid als Abgangsgruppe durch die in der Chemie der gesättigten Carbeniumionen gut untersuchte Tosyloxygruppe kann schon bei der Solvolyse einfacher alkylsubstituierter Vinylderivate die intermediäre Bildung eines Vinylkations erreicht werden. So solvolysiert z. B. (E)-1-Methyl-1-propenyltosylat (E)-(94), X=OTs, in 50proz. wäßrigem Methanol über das Vinylkation (95) zu einem Gemisch von 2-Butin und 2-Butanon (96); in anderen Lösungsmitteln, z. B. in Essigsäure oder Ameisensäure, kommt ein anderer Mechanismus zum Zuge<sup>[62]</sup>.



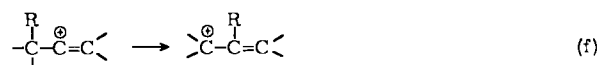
Die Suche nach einer noch besseren Abgangsgruppe führte zu den etwa 10<sup>4</sup>mal schneller als Tosylate reagierenden Triflats<sup>[63]</sup> und Nonaflats<sup>[59]</sup>. Acyclische sekundäre alkylsubstituierte Vinyltriflate und -nonaflate solvolysieren, von wenigen Ausnahmen abgesehen, unter intermediärer Vinylkationenbildung: So reagieren z. B. die Vinyltriflate (E)-(94) und (Z)-(94), X=OTf, in Ethanol/Wasser-Gemischen schon bei relativ niedrigen Temperaturen (76°C) wesentlich schneller als die Tosylate über (95) zu den Produkten [z. B. zum Keton (96)]<sup>[64]</sup>.

Systematische Untersuchungen der Solvolysereaktionen der Triflate (97) in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke und Nucleophilie ergaben einen hohen Carbeniumionencharakter und keine Anzeichen für eine  $S_N2$ -Reaktion. Die Triflate (97) können unter Ionenpaarbildung solvolysieren. Dies kann dazu führen, daß trotz der erwarteten intermediären Bildung eines linearen Vinylkations bevorzugt ein Stereoisomer entsteht<sup>[65]</sup>.



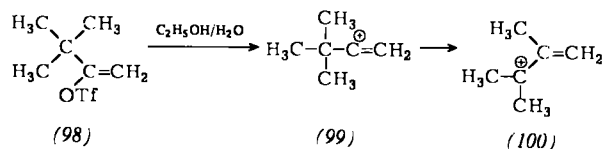
$\text{R} = \text{CH}_3, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}; \text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3; \text{R}'' = \text{H}, \text{CH}_3$

Wie bei der Solvolyse zu gesättigten Carbeniumionen treten bei der Solvolyse von Vinylderivaten Umlagerungen ein, die als Nachweis für ein intermediäres Vinylkation dienen können (siehe Abschnitt 3). Dabei sind Umlagerungen in Richtung auf die Doppelbindung [Gl. (f)] und Umlagerungen über die Doppelbindung hinweg möglich [Gl. (g)].

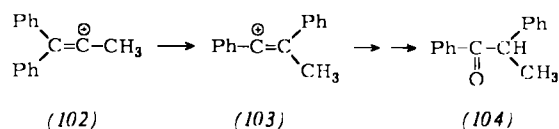
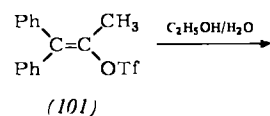


Die Triebkraft der Umlagerungen besteht in der Bildung stabilerer Carbeniumionen. Die Umlagerungen können unter Verschiebung von Alkyl- und Arylgruppen ablaufen, auch Hydridverschiebungen sind beobachtet worden. Von den vielen bisher gefundenen Umlagerungen seien einige charakteristische Beispiele herausgegriffen:

Das Vinyltriflat (98) solvolysiert in wäßrigem Ethanol zum Vinylkation (99). Daraus entsteht durch Verschiebung einer Methylgruppe in Richtung auf die Doppelbindung das gesättigte Carbeniumion (100). Die Solvolyseprodukte werden überwiegend aus (100) und nur zum geringen Teil aus dem Vinylkation (99) erhalten<sup>[66]</sup>.

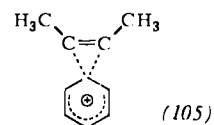


Eine Umlagerung über die Doppelbindung hinweg wurde bei der Solvolyse des Vinyltriflats (101) gefunden. Aus dem zuerst entstehenden Vinylkation (102) bildet sich durch Verschiebung einer Phenylgruppe praktisch quantitativ das Vinylkation (103). Die positive Ladung in (103) ist durch die nachbarständige Phenylgruppe stabilisiert; nach Reaktion mit

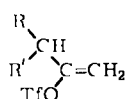


dem Lösungsmittel wird das Keton (104) erhalten<sup>[67]</sup>. An der Umlagerung beteiligt sich die  $\beta$ -Arylgruppe, wobei sich unter

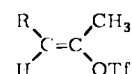
bestimmten strukturellen Voraussetzungen Vinylbenzeniumionen (105) bilden können, die den Benzeniumionen in der Chemie der gesättigten Carbeniumionen entsprechen<sup>[68]</sup>.



Hydridverschiebungen in Richtung auf die Doppelbindung sind bei Solvolysereaktionen von Vinyltriflats (106) über die Doppelbindung hinweg bei Vinyltriflats (107) gefunden worden. Durch diese Prozesse entsteht ein stabileres gesättigtes Carbeniumion bzw. ein stabileres Vinylkation<sup>[69]</sup>.



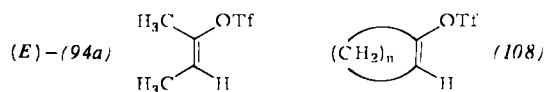
$\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$



$\text{R} = \text{Ph}, \text{Cyclopropyl}$

Auch cyclische Vinyltriflate solvolysieren unter Bildung der Vinylkationen. Tabelle 2 zeigt Beispiele für die Solvolysengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Ringgröße<sup>[70]</sup>. Die cyclischen Vinyltriflate (108) solvolysieren mit wachsender Ringgröße schneller, wobei das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit beim neungliedrigen Ring erreicht wird. Die vergleichsweise geringe Reaktionsgeschwindigkeit des 1-Cyclohexenyltriflats ist darauf zurückzuführen, daß die für ein Vinylkation notwendige lineare Geometrie im Übergangszustand bei dieser Ringgröße nicht erreicht werden kann. Das 1-Cyclooctenylkation und cyclische Vinylkationen mit noch mehr Ringgliedern können dagegen eine lineare Geometrie wie im Vinylkation einnehmen, das aus (E)-(94a) entsteht. Daß die Reaktionsgeschwindigkeiten der cyclischen Vinyltriflate mit mehr als acht Ringgliedern höher sind als diejenige von (E)-(94a), ist vermutlich auf die Erniedrigung der I-Spannung im Übergangszustand bei der Bildung des Vinylkations zurückzuführen. Hier liegt ein qualitativer Vergleich mit den Solvolysengeschwindigkeiten der 1-Methylcycloalkylchloride nahe<sup>[71]</sup>, bei denen ebenfalls im Bereich mittlerer Ringgrößen ein Maximum der Solvolysengeschwindigkeiten gefunden wur-

Tabelle 2. Solvolysengeschwindigkeiten von 1-Cycloalkenyltriflats (108) in 50proz. wäßrigem Ethanol bei 75°C und von (E)-1-Methyl-1-propenyltriflat (E)-(94a) [70].

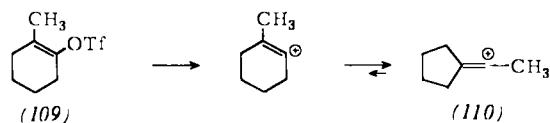


Verb.	n	k [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>rel</sub>
(E)-(94a)		1.7 · 10 <sup>-4</sup>	1
(108)	4	1.2 · 10 <sup>-8</sup>	7.1 · 10 <sup>-5</sup>
(108)	5	4.2 · 10 <sup>-5</sup>	2.5 · 10 <sup>-1</sup>
(108)	6	4.5 · 10 <sup>-4</sup>	2.6
(108)	7	2.3 · 10 <sup>-2</sup>	135
(108)	8	3.3 · 10 <sup>-3</sup>	19
(108)	9	1.1 · 10 <sup>-2</sup>	65
(108)	10	6.8 · 10 <sup>-3</sup>	40

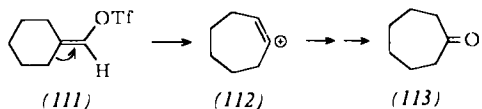


de, das mit der Spannungsenergie der mittleren Ringe zu korrelieren war.

Auch bei der Solvolyse cyclischer Vinyltriflate werden die für einen Vinylkationenmechanismus typischen Umlagerungen gefunden: 2-Methyl-1-cyclohexenyltriflat (109) solvolysiert in wäßrigem Trifluorethanol überwiegend zum ringverengten Cyclopentylmethylketon, wobei sich das zunächst entstehende cyclische Vinylkation in das stabilere lineare Vinylkation (110) umlagert<sup>[72]</sup>.

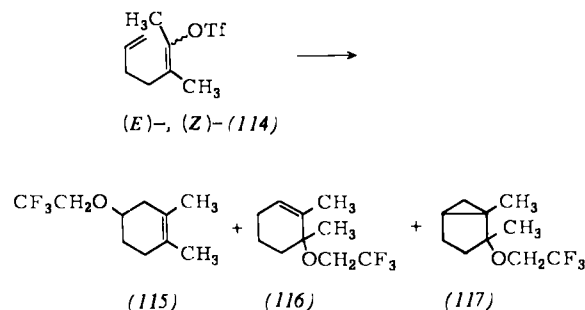


Cyclische Vinylkationen sind stabiler als primäre lineare Vinylkationen, wie das Beispiel der Solvolyse des Vinyltriflats (111) in wäßrigem Trifluorethanol zeigt. Dabei entsteht praktisch quantitativ über das Cycloheptenylkation (112) Cycloheptanon (113); die Umlagerung in das cyclische Vinylkation (112) läuft über eine synchrone Ionisierungs-Alkylverschiebung ohne Bildung eines primären Vinylkations ab<sup>[73]</sup>.



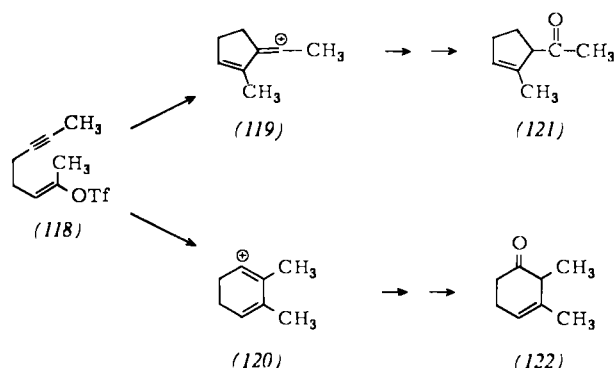
Im Gegensatz zu Cyclohexenyltriflat (108),  $n=4$ , reagiert Cyclopentenyltriflat auch in Lösungsmitteln hoher Ionisierungsstärke, z. B. Trifluorethanol, nicht mehr nach einem Vinylkationenmechanismus<sup>[74]</sup>. Ein Cyclopentenylkation (58) wäre stark gespannt; die Abweichungen von der linearen Geometrie erlauben eine solvolytische Erzeugung dieser Zwischenstufe offensichtlich nicht mehr.

Die bisher geschilderten Reaktionen der einfachen Vinyltriflate erinnern qualitativ an das Verhalten gesättigter Carbeniumionen. Zwei weitere, für gesättigte Carbeniumionen typische Reaktionen wurden ebenfalls bei der Solvolyse von Vinyltriflats beobachtet: So entstehen bei der Solvolyse des (Z)- und (E)-Dienyltriflats (114) in Trifluorethanol neben acyclischen Produkten durch Beteiligung der Doppelbindung und Bildung der Homoallyl-, Allyl- bzw. Cyclopropylmethylkationen zwischen 20 und 35 % der cyclischen Trifluorethylether (115), (116) und (117)<sup>[75]</sup>.



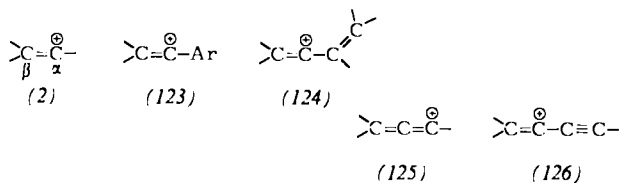
Das Eninyltriflat (118) solvolysiert in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke unter Beteiligung der Dreifachbindung über das lineare Vinylkation (119) überwiegend zum Keton (121). Das cyclische Vinylkation (120) wird nur in

untergeordnetem Maße gebildet, worauf das nur in geringer Menge entstehende Keton (122) hinweist<sup>[76]</sup>.



### 3.2. Stabilisierte Vinylkationen

Vinylkationen (2) sind disubstituierte Carbeniumionen. Stabilisierende, über Kohlenstoff verknüpfte Substituenten können an  $C_\alpha$  oder  $C_\beta$  gebunden sein. Substituenten an  $C_\alpha$  ergeben sekundäre Vinylkationen. Ist  $C_\beta$  formal schon ein Teil des Substituenten, so erhalten wir speziell stabilisierte Kationen, z. B. das Allenylkation (125) oder das Cyclopropyldenmethylkation (128).



Zur Stabilisierung von Vinylkationen können alle Substituenten dienen, die sich bei gesättigten Carbeniumionen bewährt haben. Die Arylgruppe als Substituent ergibt das Vinylkation (123).



Mit einer Vinylgruppe wird das stabilisierte Kation (124) erhalten. Der Effekt einer nachbarständigen Dreifachbindung in (126) ist bisher noch nicht untersucht worden.

Besonders gut werden Vinylkationen durch nichtklassische Wechselwirkung mit einer Cyclopropylgruppe wie in (127) und (128) stabilisiert. Infolge ihrer günstigen Geometrie für die Überlappung der daran beteiligten Orbitale zeichnen sich Cyclopropyldenmethylkationen (128) durch eine besonders hohe Stabilität aus.

Die Vinylkationen (123)–(128) mit Ausnahme von (126) sind als Zwischenstufen bei Solvolysereaktionen der entsprechenden Vinylhalogenide nachgewiesen worden. Wegen der stabilisierenden Nachbargruppen genügt Halogenid als Abgangsgruppe zur solvolytischen Erzeugung dieser Vinylkationen (Zusammenfassung siehe <sup>[6]</sup>).

Andere Reaktionen, bei denen unter heterolytischer Bindungsspaltung intermediär ein Vinylkation entsteht, können hier nicht behandelt werden; sie besitzen im Vergleich zu den beschriebenen Solvolysereaktionen von Vinylperfluoralkylsulfonaten auch geringe Bedeutung. Beispielsweise ist versucht worden, über Diazoniumionen zu Vinylkationen zu ge-

langen. Für eine ausführliche Darstellung sei auf die zitierten Zusammenfassungen verwiesen<sup>[5]</sup>.

#### 4. Erzeugung von Vinylkationen durch spezielle Reaktionen

In diesem Zusammenhang sind z. B. photochemische Reaktionen von Vinylididen zu erwähnen, bei denen Vinylkationen als Zwischenstufen postuliert wurden<sup>[77]</sup>. Auf diese sowie auf eine Reihe anderer Reaktionen, die über Vinylkationen ablaufen, kann hier nur hingewiesen werden<sup>[78]</sup>.

*Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung für die Förderung der hier zitierten eigenen experimentellen Arbeiten. Besonders danke ich aber meinen Mitarbeitern, die diese Arbeiten mit großem persönlichem Einsatz ausgeführt haben.*

Eingegangen am 3. Mai 1977 [A 211]

- [1] W. M. Jones, D. D. Maness, J. Am. Chem. Soc. 91, 4314 (1969).  
[2] M. Hanack, R. Helwig, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[3] S. I. Miller, J. I. Dickstein, Acc. Chem. Res. 9, 358 (1976).  
[4] H. U. Siehl, J. C. Carnahan, Jr., L. Eckes, M. Hanack, Angew. Chem. 86, 677 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 675 (1974); S. Masamune, M. Sakai, K. Morio, Can. J. Chem. 53, 784 (1975); T. S. Abram, W. E. Watts, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 857; J. Organomet. Chem. 87, C39 (1975); G. Capozzi, O. Lucchi, G. Modena, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 248.  
[5] a) M. Hanack, Acc. Chem. Res. 3, 209 (1970); b) G. Modena, U. Tonellato, Adv. Org. Chem. 9, 185 (1971); c) P. J. Stang, Prog. Phys. Org. Chem. 10, 205 (1973); d) L. R. Subramanian, M. Hanack, J. Chem. Educ. 52, 80 (1975).  
[6] M. Hanack, Acc. Chem. Res. 9, 364 (1976).  
[7] Z. Rappoport, Acc. Chem. Res. 9, 265 (1976).  
[8] R. C. Fahey, D. J. Lee, J. Am. Chem. Soc. 88, 5555 (1966).  
[9] P. E. Peterson, J. E. Dudley, J. Am. Chem. Soc. 85, 2865 (1963).  
[10] Z. Rappoport, M. Atidin, Tetrahedron Lett. 1970, 4085.  
[11] R. Maroni, G. Melloni, G. Modena, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 857.  
[12] F. Marcuzzi, G. Melloni, J. Am. Chem. Soc. 98, 3295 (1975), zit. Lit.  
[13] R. W. Bott, C. Eaborn, D. R. M. Walton, J. Chem. Soc. 1965, 384; D. S. Noyce, M. A. Matesich, M. D. Schiavelli, P. E. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 87, 2295 (1965); D. S. Noyce, M. D. Schiavelli, ibid. 90, 1020 (1968).  
[14] R. C. Fahey, M. T. Payne, D. J. Lee, J. Org. Chem. 39, 1124 (1974).  
[15] R. Maroni, G. Melloni, G. Modena, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 2491.  
[16] D. Kaufmann, R. Kupper, J. Org. Chem. 39, 1428 (1974).  
[17] P. E. Peterson, J. E. Dudley, J. Am. Chem. Soc. 88, 4990 (1966).  
[18] R. H. Summerville, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 96, 1110 (1974).  
[19] a) K. Griesbaum, W. Naegle, G. G. Wanless, J. Am. Chem. Soc. 87, 3152 (1965); b) K. Griesbaum, M. El-Abed, Chem. Ber. 106, 2001 (1973); c) K. Griesbaum, W. Seiter, J. Org. Chem. 41, 937 (1976).  
[20] K. Griesbaum, W. Seiter, Angew. Chem. 88, 59 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 55 (1976).  
[21] J. H. Lukas, F. Baardman, A. P. Kouwenhoven, Angew. Chem. 88, 412 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 369 (1976).  
[22] G. A. Olah, R. J. Spear, J. Am. Chem. Soc. 97, 1845 (1975).  
[23] G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear, G. Liang, J. Am. Chem. Soc. 97, 5489 (1975).  
[24] G. A. Olah, H. Mayr, J. Am. Chem. Soc. 98, 7333 (1976).  
[25] F. Marcuzzi, G. Melloni, Gazz. Chim. Ital. 105, 495 (1975); R. Maroni, G. Melloni, G. Modena, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1974, 353.  
[26] F. Marcuzzi, G. Melloni, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1976, 1517.  
[27] G. Capozzi, V. Lucchini, F. Marcuzzi, G. Melloni, Tetrahedron Lett. 1976, 717.  
[28] R. Maroni, G. Melloni, Tetrahedron Lett. 1972, 2869; F. Marcuzzi, G. Melloni, ibid. 1975, 2771.  
[29] G. D. Sargent, Q. Rev. Chem. Soc. 1966, 301.  
[30] M. Hanack, J. Häffner, J. Herterich, Tetrahedron Lett. 1965, 875.  
[31] a) M. Hanack, S. Bocher, I. Herterich, K. Hummel, V. Vögt, Justus Liebigs Ann. Chem. 733, 5 (1970); b) M. Hanack, T. Bässler, W. Eymann, W. E. Heyd, R. Kopp, J. Am. Chem. Soc. 96, 6686 (1974); c) H. Stutz, M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1974, 2457; d) C. J. Collins, B. Benjamin, H. Stutz, M. Hanack, J. Am. Chem. Soc. 99, 1669 (1977).  
[32] M. Hanack, T. Dehesch, K. Hummel, A. Nierth, Org. Synth. 54, 84 (1974).  
[33] M. Hanack, E. Kunzmann, W. Schumacher, K. Veith, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[34] M. Hanack, K.-A. Fuchs, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[35] Vgl. auch P. E. Peterson, R. J. Kamat, J. Am. Chem. Soc. 91, 4521 (1969).  
[36] C. E. Harding, M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1971, 1253; M. Hanack, C. E. Harding, J. L. Derocque, Chem. Ber. 105, 421 (1972).  
[37] M. J. Chandy, L. R. Subramanian, M. Hanack, Chem. Ber. 108, 2212 (1975).  
[38] M. Hanack, W. Spang, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[39] W. S. Johnson, Angew. Chem. 88, 33 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 9 (1976); zit. Lit.  
[40] B. E. Carry, R. L. Markezich, W. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 95, 4416 (1973).  
[41] D. R. Morton, W. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 95, 4419 (1973).  
[42] R. A. Volkmann, G. C. Andrews, W. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 97, 4777 (1975).  
[43] Zusammenfassende Darstellungen über Additionsreaktionen an Allene: D. R. Taylor, Chem. Rev. 67, 317 (1967); M. V. Mavrov, V. K. Kucherov, Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.) 36, 233 (1967); M. J. Caserio in B. S. Thygarajan: Selective Organic Transformations. Wiley, New York 1970, Bd. 1, S. 239.  
[44] H. G. Richey, J. M. Richey in G. A. Olah, P. v. R. Schleyer: Carbonium Ions. Wiley-Interscience, New York 1970, Bd. 2, S. 899.  
[45] K. Griesbaum, Angew. Chem. 78, 953 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 933 (1966); ibid. 81, 966 (1969) bzw. 8, 933 (1969).  
[46] T. L. Jacobs, R. N. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 82, 6397 (1960).  
[47] J. P. Bianchini, A. Guillemonat, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 2121.  
[48] M. L. Poutsma, J. Org. Chem. 33, 4080 (1968); E. J. Moriconi, J. F. Kelly, ibid. 33, 3036 (1968).  
[49] T. Okuyama, K. Izawa, T. Fueno, J. Am. Chem. Soc. 95, 6749 (1973).  
[50] M. Hanack, J. Häffner, Tetrahedron Lett. 1964, 2191; Chem. Ber. 99, 1077 (1966).  
[51] M. Bertrand, M. Santelli, C. R. Acad. Sci. C 259, 2251 (1964); Tetrahedron Lett. 1969, 2511, 2515.  
[52] M. Santelli, M. Bertrand, Tetrahedron Lett. 1969, 3699; Tetrahedron 30, 227, 235, 243, 251, 257 (1974).  
[53] M. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 3044.  
[54] D. R. Kelsey, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 93, 1941 (1971).  
[55] Th. V. Lehmann, R. S. Macomber, J. Am. Chem. Soc. 97, 1541 (1975).  
[56] M. H. Sekera, B.-A. Weissman, R. G. Bergman, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 679.  
[57] W. Moffit, Proc. Roy. Soc. A 202, 548 (1950).  
[58] J. D. Roberts, V. C. Chambers, J. Am. Chem. Soc. 73, 5034 (1951).  
[59] L. R. Subramanian, M. Hanack, Chem. Ber. 105, 1465 (1972).  
[60] Z. Rappoport, T. Bässler, M. Hanack, J. Am. Chem. Soc. 92, 4985 (1970); Z. Rappoport, J. Kaspi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1972, 1102.  
[61] E. Grunwald, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 70, 846 (1948); A. H. Fainberg, S. Winstein, ibid. 78, 2770 (1956).  
[62] P. E. Peterson, J. M. Indelicato, J. Am. Chem. Soc. 90, 6515 (1968); 91, 6194 (1969).  
[63] R. L. Hansen, J. Org. Chem. 30, 4322 (1965); A. Streitwieser, Jr., C. L. Wilkins, E. Kiehlmann, J. Am. Chem. Soc. 90, 1598 (1968).  
[64] a) P. J. Stang, R. H. Summerville, J. Am. Chem. Soc. 91, 4600 (1969); b) W. M. Jones, D. D. Maness, ibid. 91, 4314 (1969).  
[65] R. H. Summerville, C. A. Senkler, P. v. R. Schleyer, T. E. Dueber, P. J. Stang, J. Am. Chem. Soc. 96, 1100 (1974); R. H. Summerville, P. v. R. Schleyer, ibid. 96, 1110 (1974).  
[66] A. G. Martinez, M. Hanack, R. H. Summerville, P. v. R. Schleyer, P. J. Stang, Angew. Chem. 82, 323 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 302 (1970).  
[67] M. A. Imhoff, R. H. Summerville, P. v. R. Schleyer, A. G. Martinez, M. Hanack, T. E. Dueber, P. J. Stang, J. Am. Chem. Soc. 92, 3802 (1970).  
[68] P. J. Stang, T. E. Dueber, J. Am. Chem. Soc. 95, 2683 (1973).  
[69] K. P. Jäckel, M. Hanack, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 2305; Chem. Ber. 110, 199 (1977).  
[70] W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack, P. J. Stang, J. Am. Chem. Soc. 93, 1513 (1971); E. Lamparter, M. Hanack, Chem. Ber. 105, 3789 (1972); R. J. Hargrove, P. J. Stang, Tetrahedron 32, 37 (1976).  
[71] H. C. Brown, Bull. Soc. Chim. Fr. 1956, 980.  
[72] M. Hanack, K.-A. Fuchs, unveröffentlichte Versuche.  
[73] P. J. Stang, Th. E. Dueber, Tetrahedron Lett. 1977, 563.  
[74] L. R. Subramanian, M. Hanack, J. Org. Chem. 42, 174 (1977).  
[75] T. C. Clarke, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 94, 3627 (1972); R. G. Bergman, T. C. Clarke, ibid. 96, 7934 (1974).  
[76] M. J. Chandy, M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1975, 4515.  
[77] Siehe z. B. St. A. McNeely, P. J. Kropp, J. Am. Chem. Soc. 98, 4319 (1976).  
[78] Siehe z. B. C. A. Grob, P. Wenk, Tetrahedron Lett. 1976, 4195.