

[5] $2.5\text{ m} \times \frac{1}{4}''$ Allglassystem, 10% OV 210 auf Varaport 30, 60/80 mesh, 160°C ; relative Retentionszeiten gaschromatographisch nachweisbarer Produkte in der Reihenfolge ihres Auftretens: 1.85 (3), 1.52 (2), 1.37, 1.29, 1.15, 1.00 (4).

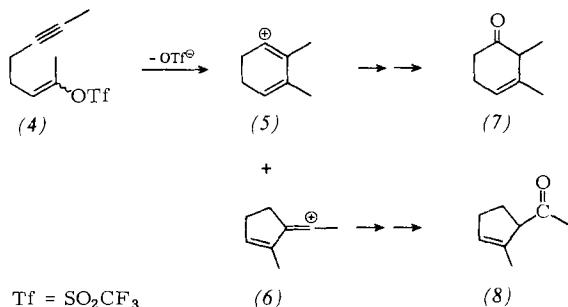
[6] Vgl. hierzu die Ergebnisse der säurekatalysierten Umlagerung von Spiro[2.4]heptan-4-ol: M. Hanack, H.-J. Schneider, Justus Liebigs Ann. Chem. 686, 8 (1965).

[7] (4), $\text{Fp} = 80\text{--}100^\circ\text{C}$ (Kapillare); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{H}) = 2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , TMS ext.): $\delta = 1.20$ (s, 3H, CH_3), 1.20–2.20 (m, 20H), 3.06 (s, 3H, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.90, 18.61, 21.78, 22.07, 22.46, 22.53, 23.98, 27.32, 29.17, 33.10, 36.29$ ($\text{C}_{\text{sek.}}$, CH_3), 50.69 (OCH_3), 57.34, 57.78, 58.82 (C-5, 8, 11), 65.07, 65.77 (C-2, 14), 92.40 (C-1); MS: 258 (M^+ , 9%), 230 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 100%).

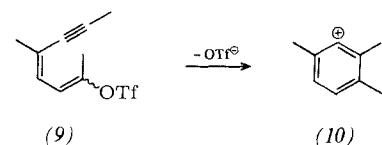
[8] (5), $\text{Fp} = 252\text{--}256^\circ\text{C}$ (Kapillare); IR (CCl_4): $\nu(\text{O}-\text{H}) = 3618$, $\nu(\text{C}=\text{H}) = 2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 , int.): $\delta = 0.80\text{--}2.30$ (m, 21H, unterlegt mit einem s), 1.40 (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.18, 18.36, 21.83, 21.98, 22.42, 27.27, 29.10, 30.47, 32.40, 40.36$ ($\text{C}_{\text{sek.}}$, CH_3), 57.44, 57.49, 58.77 (C-5, 8, 11), 64.87, 66.07 (C-2, 14), 88.52 (C-1); bei Erhöhung der Auflösung auf 0.10 Hz wird das Signal bei $\delta = 22.42$ in zwei intensitätsgleiche Signale mit einer Frequenzdifferenz von 0.17 Hz aufgelöst; MS: 244 (M^+ , 4%), 216 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 88%), 3,5-Dinitrobenzoat: $\text{Fp} = 132\text{--}135^\circ\text{C}$.

[9] Das in (7)–(11) als Teilstruktur enthaltene 1-Methylcyclobutyl-Kation ist um >2 kcal/mol stabiler als das in (6)–(10) enthaltene 1-Methyl-cyclopropylmethyl-Kation: R. P. Kirchen, T. S. Sorensen, J. Am. Chem. Soc. 99, 6687 (1977).

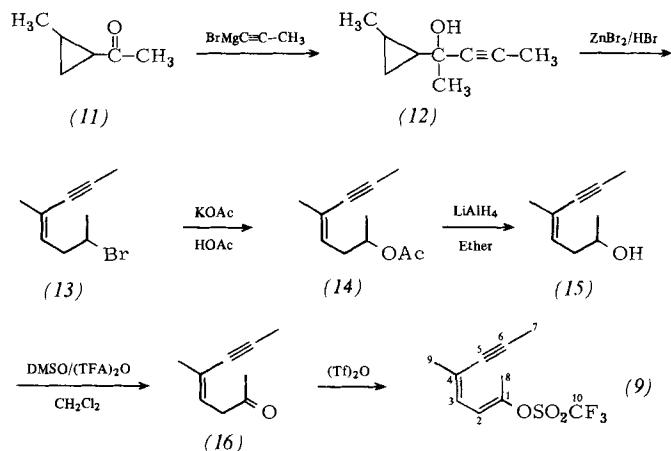
[10] (12), $\text{Fp} = 240\text{--}244^\circ\text{C}$ (Kapillare); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{H}) = 3077, 3000, 2937, 2820\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = -0.50$ bis 1.00 (m, 16H, Cyclopropan- CH_2), 1.12 (s, 3H, CH_3), 1.25–1.80 (m, 4H, Cyclobutan- CH_2), 3.20 (s, 3H, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.49, 5.17, 5.73, 6.74, 8.14, 8.57, 8.81, 11.57$ (Cyclopropan- $\text{C}_{\text{sek.}}$), 20.77, 24.94, 25.12 (Cyclobutan- $\text{C}_{\text{sek.}}$, CH_3), 22.15, 24.42, 24.56, 26.06 (C_{piro}), 48.36 (CCH_3), 52.24 (OCH_3), 81.51 (COCH_3); MS: 258 (M^+ , 19%), 243 (20%), 230 (76%), 215 (92%), 202 (100%).



Wir versuchten, ein (4) entsprechendes Dieninyltriflat zu solvolysieren, um zu prüfen, ob es zu aromatischen Verbindungen cyclisiert. Wenn das der Fall ist, könnte ein Phenylkation als Zwischenstufe postuliert werden.



Für das Dieninyltriflat ist eine *cis*-substituierte $\text{C}^3=\text{C}^4$ -Doppelbindung notwendig. Als Dienin-Derivat wählten wir 1,4-Dimethyl-1,3-heptadien-5-inyltriflat (9), das vergleichsweise einfach zugänglich ist^[5] (siehe Schema 1).



Schema 1. Synthese von (9) [6]. Alle Zwischenprodukte wurden eindeutig charakterisiert. DMSO: Dimethylsulfoxid; (TFA)₂O: Trifluoressigsäureanhydrid; (Tf)₂O: Trifluormethansulfonsäureanhydrid.

Das Dieninyltriflat (9) wurde in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke und Nucleophilie solvolysiert; die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte wurde durch Kapillargaschromatographie, durch ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie der abgetrennten Produkte sowie durch Vergleich mit authentisch synthetisierten Präparaten bestimmt (Tabelle 1).

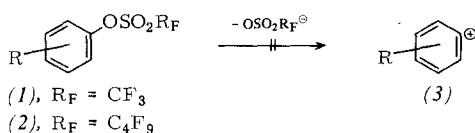
Die Produkte in Tabelle 1 sind charakteristisch für die Solvolyse von (9) unter Bildung eines Vinylkations; dieses kann durch Eliminierung zum Diin (17) oder durch Substitution mit dem Lösungsmittel zum Ether (18a) oder über das Enol (18b) zum Keton (16) reagieren. Die Bildung des Phenols (19b) oder der Phenylether (19a) und (19c) deutet auf die Beteiligung der Dreifachbindung bei der Solvolyse hin: Dabei entsteht als Zwischenstufe das Phenylkation (10), dessen Substitution durch das Lösungsmittel zu (19a), (19b) oder (19c) führt. Die Produktzusammensetzung zeigt die für

Entstehung von Phenylketionen bei der Solvolyse eines Dieninyl-trifluormethansulfonats^[**]

Von Michael Hanack und Ulrich Michel^[*]

Professor Wolfgang Lüttke zum 60. Geburtstag gewidmet

Phenylketionen (3) lassen sich durch Solvolyse von Arylestern auch bei Verwendung der Superabgangsgruppen Triflat (Trifluormethansulfonat) und Nonaflat (Nonafuorbutansulfonat) nicht erzeugen; Aryltriflate (1) und -nonaflate (2) reagieren in nucleophilen Lösungsmitteln nur unter Spaltung der O—S-Bindung^[1].

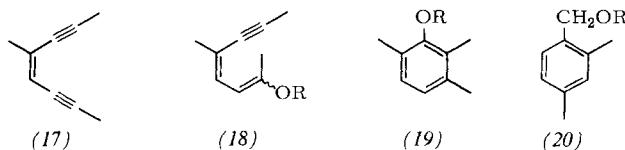


Das Phenylkation ist, wie Rechnungen gezeigt haben, 29 bzw. 4 kcal/mol stabiler als das Methyl- bzw. Vinylkation, aber 11 bzw. 18 kcal/mol weniger stabil als das Ethyl- bzw. 1-Methylvinylkation^[2]. Ein experimentell überzeugender Nachweis von Phenylketionen (3) gelang bei der Dediazierung von Aryldiazoniumsalzen^[3].

Wir berichten über erste Versuche, Phenylketionen auf einem prinzipiell neuen Weg zu erzeugen. Wie wir schon früher fanden, können durch Solvolyse entstandene Vinylketionen unter Beteiligung einer Dreifachbindung reagieren. So ergab die Solvolyse von 1-Methyl-1-hepten-5-inyltriflat (4) in wäßrigem Trifluorethanol die Ketone (7) und (8) durch Substitution der cyclischen Vinylketionen (5) bzw. (6)^[4].

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



(a), R = CH₂CF₃; (b), R = H; (c), R = C₂H₅

Tabelle 1. Solvolyseprodukte von (9) in mehreren Lösungsmitteln (relative Ausbeuten).

Lösungsmittel/Puffer	T [°C]	t	(17) [%]	(18) [%]	(19) [%]	(20) [%]	nicht aufge- klärt [%]
wasserfreies Trifluorethanol/Na ₂ CO ₃	110	2 d	39	(18a)	10	(19a)	9
Aceton/Wasser/Na ₂ CO ₃	100	3 d	66	(18b)	2 [a]	(19b)	7
Aceton/Wasser/Pyridin	100	3 d	79	(18b)	1 [a]	(19b)	2
wasserfreies Ethanol/Na ₂ CO ₃	100	10 d	70			(19c)	1
						(20a)	23
						(20b)	11
						(20b)	4
						(20c)	9
							20

[a] Als Keton (16) isoliert. [b] Außerdem entstehen 5% (15).

Solvolysereaktionen typischen Lösungsmittelleffekte. In Trifluorethanol, einem Lösungsmittel hoher Ionisierungsstärke, werden die größten Anteile an Cyclisierungsprodukten, in Aceton/Wasser und Ethanol werden höhere Anteile an Eliminierungs- und Substitutionsprodukten gefunden.

Der Reaktionsweg, auf dem die Benzyllderivate (20) entstehen, konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Alle Anzeichen deuten aber darauf hin, daß dazu ebenfalls Umlagerungen und Reaktionen unter Beteiligung der Dreifachbindung erforderlich sind.

Eingegangen am 10. September 1979 [Z 319]

- [1] L. R. Subramanian, M. Hanack, L. W. K. Chang, M. A. Imhoff, P. v. R. Schleyer, F. Effenberger, W. Kurtz, P. J. Stang, T. E. Dueber, J. Org. Chem. 41, 4099 (1976).
- [2] P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian: Vinyl Cations. Academic Press, San Francisco 1979, Kap. 9; Y. Apelquist, P. v. R. Schleyer in R. A. Moss, M. Jones, Jr.: Reactive Intermediates. Wiley-Interscience, New York, im Druck.
- [3] C. G. Swain, J. E. Sheats, K. G. Harbison, J. Am. Chem. Soc. 97, 796 (1975); R. G. Bergstrom, R. G. M. Landells, G. H. Wahl, Jr., H. Zollinger, ibid. 98, 3301 (1976).
- [4] M. J. Chandy, M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1975, 4515.
- [5] Vgl. auch C. Descoins, D. Sarnain, Tetrahedron Lett. 1976, 745.
- [6] (9): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.93 (s, 3H, 9-H), 2.03 (s, 3H, 7-H), 2.15 (s, 3H, 8-H), 6.31 (s, 2H, 2-H, 3-H); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.31 (s, 3H, 8-H), 1.58 (s, 3H, 9-H), 1.71 (s, 3H, 7-H), 6.23–6.69 (m, 2H, 2-H, 3-H); ¹³C-NMR (80 MHz; CDCl₃): δ = 4.4 (C-7), 19.8 (C-9), 23.8 (C-8), 78.6 (C-5), 93.6 (C-6), 94.6, 110.5, 126.4, 142.3 (C-10), 119.3 (C-3), 124.3 (C-4), 125.1 (C-2), 144.5 (C-1); IR (Film): 1150, 1210, 1245 s (ν(SO₂); ν(SO₂-O)), 1415 s (ν(CF₃)), 1650 vw (ν=C=C), 2010 w (ν(C≡C)).

Spontane Umlagerung Carben-/Carbin-Komplex: Cr,Cr-Wanderung einer Sn(C₆H₅)₃-Gruppe^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Helmut Fischer, Ulrich Schubert und Richard B. A. Prady^[1]

Professor Kurt Issleib zum 60. Geburtstag gewidmet

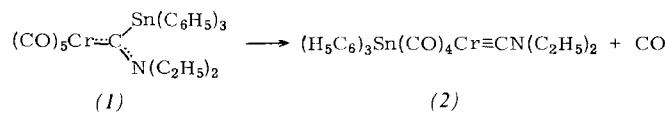
Kürzlich gelang durch Umsetzung von Pentacarbonyl(diethylaminocarbonyl)chrom-tetrafluoroborat mit Triphenylstannyl-kalium die Synthese von Pentacarbonyl[diethylamino(triphenylstannyl)carben]chrom(0) (1), des ersten Carbenkomplexes, bei dem ein Hauptgruppenmetall an den Carbenkohlenstoff gebunden ist^[2].

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. H. Fischer, Dr. U. Schubert,
Dr. R. B. A. Prady^[**]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
[**] Royal Society-Stipendiat. Ständige Adresse: Canol House, School Lane,
Cutnall Green, Nr. Droitwich (England).

Wir fanden jetzt, daß sich (1) sowohl in festem Zustand als auch in Lösung bereits bei Raumtemperatur unter CO-Abspaltung spontan in trans-Tetracarbonyl(diethylaminocarbonyl)triphenylstannylchrom (2) umlagert.

Das gelbe, bei Raumtemperatur unter Stickstoff stabile kristalline Produkt löst sich in polaren Solventien gut, in unpolaren mäßig. Die neuartige SnCr-Verbindung (2) wurde

durch Elementaranalyse, Massen- und Schwingungsspektren sowie Röntgen-Strukturanalyse^[3] identifiziert. Das IR-Spektrum von (2) zeigt im ν_{CO}-Bereich vier Absorptionen: 2045 m, 1982 s, 1963 vs, 1952 s cm⁻¹ (in Octan); ebenso wie



im Kristall (vgl. Abb. 1) kommt es also auch in Lösung zu einer deutlichen Störung der lokalen C_{4v}-Symmetrie des Carbonylmallgerüsts.

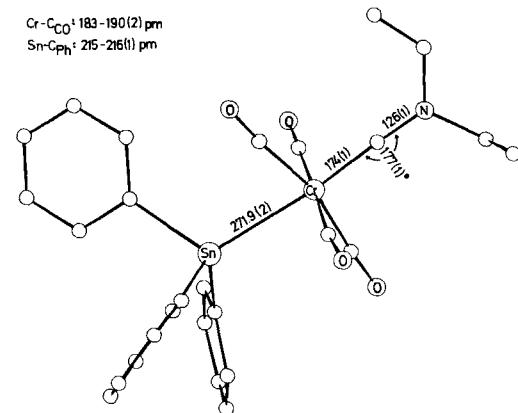


Abb. 1. Molekülstruktur des Carbinkomplexes (2) im Kristall.

Die quantitative Bildung von (2) aus (1) folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung:

$$-\frac{d[(1)]}{dt} = k[(1)]$$

und die Werte der Konstante k sind nahezu unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels, z. B.

$$k = 0.85 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ in } n\text{-Octan } (\epsilon_{20^\circ\text{C}} = 1.95)$$

$$k = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ in Nitromethan } (\epsilon_{20^\circ\text{C}} = 35.7)$$

(jeweils bei 28.6 °C), was einen Mechanismus unter Beteiligung von Ionen ausschließt.

Entsprechende Umlagerungen wurden bisher nur bei Carbenkomplexen des Typs (CO)₅CrC[N(C₂H₅)₂]X für X = Cl,