

- säuretriamid (HMPA) oder THF/HMPA bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Abwesenheit einer Carbonyl-Komponente – das Diphenylphosphonoxid (i) liefert ( $\text{Fp} = 92^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{20} = 5$  ( $\text{CHCl}_3$ ); 53%). Dieser bislang nicht dokumentierte, anomale Verlauf einer Phosphoniumsalz Deprotonierung hat seine Ursache möglicherweise darin, daß nicht  $\alpha$  zum Phosphor deprotoniert wird, sondern am allylischen, den Alkoxyrest tragenden C-Atom, was unter Partizipierung der 4,5-Doppelbindung das cyclische Intermediat (ii) bildet; die nachfolgende Eliminierung von Benzol, am pentavalenten Phosphor nicht ohne Analogie[12b], führt dann nach wäßriger Aufarbeitung zum Hydroxyphosphoran (iii), das unter Spaltung der P–C-Bindung, die den am besten resonanzstabilisierten Rest[12c] liefert, zu (i) abreagiert. Der anomale Verlauf der Deprotonierung scheint auf Alkenyl(triphenyl)phosphoniumsalze mit einer 3-Alkoxy-4-en-Gruppierung im aliphatischen Rest beschränkt zu sein, denn Verbindungen ohne 3-Alkoxygruppe deprotonieren normal und liefern glatt die erwünschten Olefinierungsprodukte[12d]; b) D. Seyerth, J. K. Heeren, W. B. Hughes Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1764; c) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **77** (1965) 609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 583; d) vgl. z. B. H. J. Bestmann, K. H. Koschatzky, O. Vostrowsky, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1478; J. Balsevich, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 1053; K. Sato, O. Miyamoto, S. Inoue, F. Furusawa, Y. Matsushashi, *Chem. Lett.* **1983**, 725.
- [13] M. Julia, J. M. Paris, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4833; P. J. Kocienski, B. Lythgoe, S. Ruston, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, **1978**, 829; P. J. Kocienski, B. Lythgoe, I. Waterhouse, *ibid.* **1980**, 1045.
- [14] D. A. Evans, R. L. Dow, T. L. Shih, J. M. Takacs, R. Zahler, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5290.
- [15] J. F. Wolfe, T. M. Haris, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 3249; S. N. Huckin, L. Weiler, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4835; *Can. J. Chem.* **52** (1974) 2157.
- [16] H. Meyer, D. Seebach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 2261; T. Reffstrup, P. M. Boll, *Acta Chem. Scand. B* **30** (1976) 613; H. Achenbach, J. Witzke, *Z. Naturforschg. B* **35** (1980) 1459; Y. Tanabe, M. Miyakado, N. Ohno, H. Yoshioka, *Chem. Lett.* **1982**, 1543; W. C. Groutas, T. L. Huang, M. A. Stanga, M. J. Brubaker, M. K. Moi, *J. Heterocycl. Chem.* **22** (1985) 433.
- [17] P. Brownbridge, T. H. Chan, M. A. Brook, G. J. Kang, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 688.
- [18] H. Hagiwara, K. Kimura, H. Uda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 860; W. S. Johnson, A. B. Kelson, J. D. Elliot, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 3757.
- [19] Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz.
- [20] a) A. B. Smith, P. A. Levenberg, P. J. Jerris, R. M. Scarborough, Jr., P. M. Wovkulich, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1501; b) J. Sakaki, Y. Sugita, M. Sato, C. Kaneko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991** 434.
- [21] M. Demuth, A. Palomer, H.-D. Dhuna, A. K. Dey, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1117.
- [22] Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Prof. Dr. H. J. Lindner, Technische Hochschule Darmstadt, durchgeführt.

## Erzeugung, UV-VIS/Spektren und Reaktivitäten von Phenylcarbenium-Ionen in Trifluorethanol und Hexafluor-2-propanol, zum UV-Spektrum des Benzyl-Kations\*\*

Von Robert A. McClelland\*, Christopher Chan,  
Frances Cozens, Agnieska Modro und Steen Steenken\*

*Dorfman* und Mitarbeiter haben über Erzeugung und Reaktivität von  $\text{Ph}_3\text{C}^{\oplus}$ ,  $\text{Ph}_2\text{CH}^{\oplus}$  und  $\text{PhCH}_2^{\oplus}$  mit verschiedenen Nucleophilen in Chlorkohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln berichtet<sup>[1–3]</sup>. Die Experimente wurden mit der Pulsradiolyse-Methode durchgeführt, wobei die oben genannten Kationen aus den primär gebildeten Radikalkationen durch Fragmentierung entstanden. Bei  $\text{Ph}_3\text{C}^{\oplus}$  und  $\text{Ph}_2\text{CH}^{\oplus}$  stimmten die Spektren der in den Pulsradiolyse-Experimenten beobachteten Transienten hervorragend mit denen der authentischen Kationen (in konzentrierten Säuren gemessen) über-

ein, so daß die Zuordnung eindeutig ist. Für  $\text{PhCH}_2^{\oplus}$  jedoch gibt es kein Absorptionspektrum in den klassischen Arbeiten. Der von *Dorfman* et al. beobachtete Transient hat ein Absorptionsmaximum bei 363 nm, und die Argumente, daß es sich dabei um  $\text{PhCH}_2^{\oplus}$  handele, basierten auf der Analogie zu  $\text{Ph}_3\text{C}^{\oplus}$  und  $\text{Ph}_2\text{CH}^{\oplus}$ , auf der Beobachtung der gleichen Spezies bei Verwendung unterschiedlicher Vorläufer und einer für Kationen charakteristischen Reaktivität mit Nucleophilen<sup>[4]</sup>. Wir haben nun, unter Verwendung der Laser-Blitzphotolyse ( $\lambda = 248$  nm), eine Reihe von substituierten Benzyl-Kationen in Trifluorethanol (TFE) und Hexafluor-2-propanol (HFIP) hergestellt. Unsere Ergebnisse zeigen, daß der von *Dorfman* et al. untersuchte Transient mit  $\lambda_{\text{max}} = 363$  nm wahrscheinlich nicht das Benzyl-Kation ist.

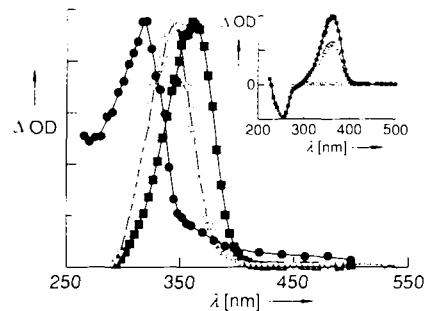
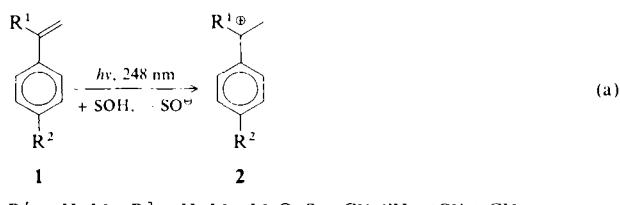


Abb. 1. Absorptionsspektren des *p*-Methoxycumyl- (in TFE, ■), des *p*-Methoxyphenethyl- (in TFE, ▲) und des *p*-Methoxybenzyl-Kations (in HFIP, ●). Die Vorläufer *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrol, *p*-Methoxystyrol und *p*-Methoxybenzyltrimethylammoniumtetrafluorborat wurden mit 20ns-Pulsen ( $\lambda = 248$  nm) belichtet und die Spektren 50 bis 100 ns nach dem Puls aufgenommen. Der Einschub zeigt Bildung und Verschwinden des Kations und den (permanenteren) Abbau der Muttersubstanz im Experiment mit *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrol bei 100 ns, 45  $\mu$ s und 500  $\mu$ s nach dem Puls.

Spektroskopische und Reaktivitätsdaten für die substituierten Benzyl-Kationen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, und in Abbildung 1 und 2 werden die Spektren der *p*-Methoxyphenalkyl-Kationen und des Phenethyl- und Cumyl-Kations gezeigt. Die Cumyl- (**2**,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ) und Aryl-ethyl-Kationen (**2**,  $\text{R}^1 = \text{H}$ ) entstanden durch Protonierung der elektronisch angeregten Styrole **1** ( $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{H}$ ) durch das Lösungsmittel SOH [Gl. (a)]. Es hat sich gezeigt, daß diese

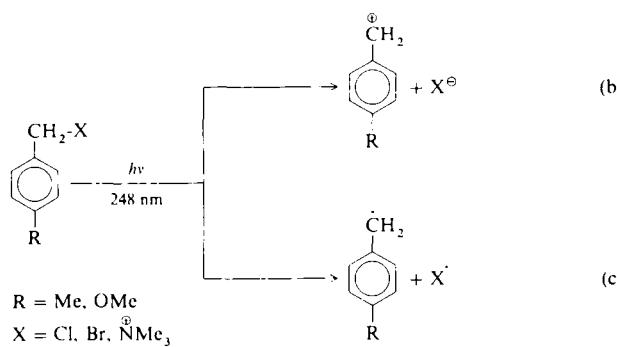


Reaktion, die bereits für *p*-Methoxystyrol in TFE beschrieben wurde<sup>[4, 5]</sup>, für Styrole in diesen fluorierten Alkoholen allgemein gültig ist. Das schwach nucleophile Solvens HFIP ist dabei besonders wirkungsvoll; es ermöglicht auch die Beobachtung hochreaktiver Kationen<sup>[6]</sup>. Die Benzyl-Kationen wurden durch Photoheterolyse geeigneter Vorläufer hergestellt, das *p*-Methoxybenzyl-Kation aus *p*-Methoxybenzyltrimethylammoniumtetrafluorborat<sup>[7, 8]</sup> oder *p*-Methoxybenzylchlorid und das *p*-Methylbenzyl-Kation aus *p*-Methylbenzylchlorid oder -bromid [Gl. (b)]. In diesen Fällen wurden auch die aus der konkurrierenden Photohomolyse<sup>[4, 7, 8]</sup> entstandenen Radikale beobachtet [Gl. (c)].

[\*] Prof. Dr. R. A. McClelland, C. Chan, F. Cozens, Dr. A. Modro  
Department of Chemistry, University of Toronto  
Toronto, Ontario, MSS 1A1 (Kanada)

Prof. Dr. S. Steenken  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34 36, W-4330 Mülheim an der Ruhr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der Am. Chem. Soc.) und vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada gefördert.



Die Transienten wurden als Benzyl-Kationen auf mehrere Arten identifiziert: 1) Sie ließen sich durch Nucleophile wie Methanol und Bromid abfangen (Einschub in Abbildung 2, Tabelle 1 für die Geschwindigkeitskonstanten). Sauerstoff hatte keinen Einfluß. 2) Die Kationen wurden mono-

aufnahm ( $\lambda_{\max} = 390 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\max} = 326 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 11000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[10]</sup>. Mit dem zweiten Extinktionskoeffizienten errechnet sich die Quantenausbeute (bestimmt nach<sup>[18]</sup>) für die Bildung des Cumyl-Kations aus der Belichtung von  $\alpha$ -Methylstyrol in HFIP zu 0.08.

Aus den geschilderten Ergebnissen geht hervor, daß einfache Benzyl-Kationen wie Cumyl- und Phenethyl-Kationen als freie Ionen in HFIP vorliegen. Das unsubstituierte Benzyl-Kation wurde jedoch – bei Verwendung von Benzylhalogeniden als Vorläufern – nicht in diesem Lösungsmittel beobachtet. Die Extrapolation der Lebensdauerdaten der substituierten Benzyl-Kationen in Tabelle 1 ergibt, daß die Lebensdauer des Benzyl-Kations in HFIP bei 2–20 ns und damit innerhalb der Laserpulsbreite liegt.

Die Spektren der acht Kationen in Tabelle 1 haben ein Hauptmaximum  $\lambda_{\max}$  im Bereich von 310–360 nm. Der Einfluß der Substitution am Ring zeigt sich in der Verschiebung der Wellenlänge  $\lambda_{\max}(4\text{-MeO}) > \lambda_{\max}(4\text{-Me}) > \lambda_{\max}(\text{H})$  (wie auch für  $\text{Ar}_3\text{C}^+$  und  $\text{Ar}_2\text{CH}^+$  beobachtet)<sup>[11, 12]</sup>, derjenige für einen gegebenen *p*-(Me oder MeO)-Substituenten, d.h. für den Einfluß der Substitution an  $\text{C}_2$  durch die Reihenfolge  $\lambda_{\max}(\text{Cumyl}) > \lambda_{\max}(\text{Phenethyl}) > \lambda_{\max}(\text{Benzyl})$ . In Übereinstimmung mit dem Befund beim Cumyl-Kation in starken Säuren<sup>[10]</sup> absorbieren die Kationen auch bei Wellenlängen größer 360 nm, wie aus dem kinetischen Verhalten bei diesen Wellenlängen im Vergleich zu dem bei  $\lambda_{\max}$  zu schließen ist. Mit Ausnahme von *p*-Methoxycumyl und -phenethyl wird diese Absorption als Schulter oder schwache Bande beobachtet. Aufgrund der geringen Intensität dieser Absorption ist die Abhängigkeit ihrer Lage von der Struktur des Kations nur ungenau anzugeben, jedoch scheint der Zusammenhang umgekehrt wie der für  $\lambda_{\max}$  zu sein. Die Untersuchung der Strukturabhängigkeit beider Banden sagt für das unsubstituierte Benzyl-Kation eine starke Bande mit  $\lambda_{\max}$  bei 300–310 nm voraus und eine schwache (etwa 10% der starken) bei 430–460 nm. Im Gegensatz dazu hat der von Dorfman et al.<sup>[11]</sup> beobachtete Transient eine breite Bande mit  $\lambda_{\max}$  bei 363 nm und schwache Absorptionen bei 320 und 420 nm (siehe Abbildung 2 von<sup>[11]</sup>). Wir schließen daraus, daß dieser

Tabelle 1.  $\lambda_{\max}$  [nm] und Geschwindigkeitskonstanten (20 °C) für Reaktionen der substituierten Benzyl-Kationen mit dem Lösungsmittel ( $k_s$ ), mit  $\text{Br}^\ominus$  ( $k_{\text{Br}^\ominus}$ ) und  $\text{MeOH}$  ( $k_{\text{MeOH}}$ ) in TFE und HFIP. Die Kationen wurden durch Laser-Blitzphotolyse (248 nm) nach den Gleichungen (a)–(b) hergestellt.

Kation	Cumyl	Phenethyl	Benzyl
<i>4-Methoxy</i>			
$\lambda_{\max}$	360	340	320, ~360 [a]
$k_s$ (TFE) [b]	$1.6 \times 10^4$	$3.9 \times 10^5$	$4.3 \times 10^6 (9 \times 10^6)$ [c]
$k_s$ (HFIP) [b]	$< 10^2$	$< 10^2$	$3.2 \times 10^2$
$k_{\text{Br}^\ominus}$ [d]	$1.1 \times 10^8$ (TFE) [e]	$4.5 \times 10^9$ (TFE)	$4.8 \times 10^9$ (HFIP)
$k_{\text{MeOH}}$ [d]	$9.1 \times 10^5$ (TFE)	$5.6 \times 10^6$ (TFE)	$5.8 \times 10^5$ (HFIP)
<i>4-Methyl</i>			
$\lambda_{\max}$	340, ~380 [a]	325, ~390 [f]	310 [g]
$k_s$ (TFE) [b]	$1 \times 10^7$	$> 5 \times 10^7$	$> 5 \times 10^7$
$k_s$ (HFIP) [b]	$6 \times 10^2$	$5 \times 10^4$ [h]	$2 \times 10^6$
$k_{\text{Br}^\ominus}$ (HFIP) [d]	$1.3 \times 10^9$	$7.2 \times 10^9$	$1.0 \times 10^{10}$
$k_{\text{MeOH}}$ (HFIP) [d]	$3.4 \times 10^5$ [j]	$1.1 \times 10^7$	$6.5 \times 10^7$
<i>4-H</i>			
$\lambda_{\max}$	325, ~410 [f]	315, ~430 [f]	
$k_s$ (HFIP) [b]	$9 \times 10^3$	$6 \times 10^5$ [h]	
$k_{\text{Br}^\ominus}$ (HFIP) [d]	$6.7 \times 10^9$	$8.2 \times 10^9$	
$k_{\text{MeOH}}$ (HFIP) [d]	$4.1 \times 10^6$	$4.3 \times 10^7$	

[a] Schulter. [b] Einheit  $\text{s}^{-1}$ . [c] Der Wert  $9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  wurde in TFE/Acetonitril 1:1 erhalten mit  $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{BF}_4$  oder  $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$  als Ausgangsverbindung. In 100% TFE oder HFIP solvolytiert das Chlorid rasch thermisch. [d] Einheit  $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . [e] Die Reaktion ist reversibel (F. Cozens, unveröffentlicht). [f]  $\lambda_{\max}$ -Angabe ist ungefähr, das Maximum besitzt etwa 10% der Intensität des Hauptpeaks (siehe Abb. 2). [g] Schwache Absorption auch bei höherem  $\lambda$  vorhanden, jedoch überlagert durch andere(n) Transienten. [h] Extrapoliert auf  $c(\text{Styrol}) = 0$ , da diese Kationen auch mit der nicht abregierten Ausgangsverbindung reagieren. [j] Die  $k_{\text{exp}}\text{-}[\text{MeOH}]$ -Auftragung ist nach oben gekrümmt. Die in der Tabelle angegebene Geschwindigkeitskonstante wurde aus der Tangente im [MeOH]-Bereich 0.1 bis 0.35  $\text{M}$  erhalten.

photonisch gebildet, was beweist, daß sie nicht aus Radikal-Kationen entstanden sein können, die mit 248 nm-Licht nur biphotonisch generiert werden können<sup>[9]</sup>. 3) Die erwarteten Produkte wurden gebildet, beispielsweise *p*-Methoxybenzyltrifluorethylether nach Photolyse von 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·BF<sub>4</sub> in TFE, und nach Photolyse von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol in HFIP die Markovnikov-Addukte mit HFIP. 4) Für das *p*-Methylbenzyl-Kation, das in HFIP mit  $k_s = 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  verschwindet, wurde eine Geschwindigkeitskonstante von  $1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für die Reaktion mit  $\text{Br}^\ominus$  (der Lösung zugegeben als  $n\text{Bu}_4\text{N}^\oplus$ -Salz, Tabelle 1) gemessen, woraus sich  $k_{\text{Br}^\ominus}/k_s = 5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  ergibt. Der genau gleiche Zahlenwert wurde aus der Analyse der  $\text{Br}^\ominus$ -induzierten Geschwindigkeitsabnahme der Solvolyse von *p*-Methylbenzylbromid in HFIP gewonnen. 5) Das Spektrum des Cumyl-Kations in HFIP ist praktisch identisch mit demjenigen, das Olah et al. im Lösungsmittel SO<sub>2</sub>-SbF<sub>5</sub>-FSO<sub>3</sub>H

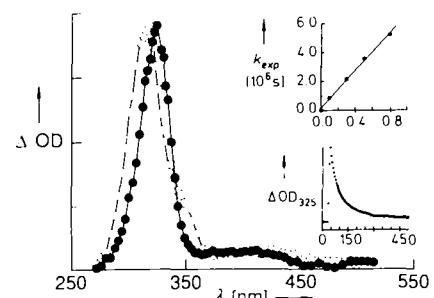


Abb. 2. Absorptionsspektren des Cumyl- (●) und des Phenethyl-Kations (○) in HFIP, aufgenommen  $\approx 100$  ns nach dem Puls bei der Belichtung von  $\alpha$ -Methylstyrol und von Styrol. Die Einschübe zeigen das Verschwinden des Cumyl-Kations: unten bei 325 nm (Zeitskala in  $\mu\text{s}$ ) und oben die dafür gemessenen Geschwindigkeiten  $k_{\text{exp}}$  bei Zusatz von  $n\text{Bu}_4\text{NBr}$  [M] in Abhängigkeit von der  $\text{Br}^\ominus$ -Konzentration. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich der Wert von  $6.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für die Reaktion Cumyl<sup>+</sup> +  $\text{Br}^\ominus$ .

Transient nicht das Benzyl-Kation gewesen ist. Möglicherweise lag ein Cyclohexadienyl-Kation vor, das durch Addition eines primär entstandenen Kations oder Radikalkations an die Muttersubstanz gebildet wurde. Cyclohexadienyl-Kationen dieses Typs absorbieren bei diesen Wellenlängen<sup>[13]</sup>. In Übereinstimmung mit diesem bimolekularen Bildungsmechanismus ist die Tatsache<sup>[11]</sup>, daß die Amplitude des Dorfman-Transienten mit steigender Konzentration des Vorläufers zunahm.

Mayr et al. haben kürzlich aus Betrachtungen der Reaktivität von Alkenen<sup>[14]</sup> ebenfalls gefolgert, daß der Transient mit  $\lambda = 363$  nm nicht das Benzyl-Kation gewesen sein kann. Es ist offensichtlich, daß die Pulsradiolyse keine *allgemeine* Methode zur Herstellung von Carbokationen ist, insbesondere nicht für weniger stabilisierte; beispielsweise läßt sich aus dem Radikalkation von 9-Chlorfluoren<sup>[15]</sup> nicht das 9-Fluorenyl-Kation gewinnen<sup>[6]</sup>.

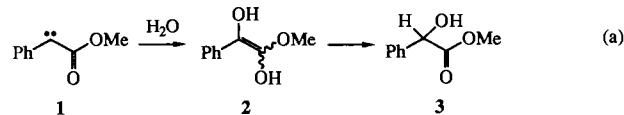
Eingegangen am 8. März 1991 [Z 4484]

- [1] R. L. Jones, L. M. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5715.
- [2] L. M. Dorfman, R. J. Sujdak, R. Bockrath, *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 352.
- [3] Y. Wang, L. M. Dorfman, *Macromolecules* **13** (1980) 63.
- [4] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6913.
- [5] R. A. McClelland, F. Cozens, S. Steenken, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 2821.
- [6] R. A. McClelland, N. Mathivanan, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4857.
- [7] M. A. Ratcliff, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3112.
- [8] B. Foster, B. Gaillard, N. Mathur, A. L. Pincock, J. A. Pincock, C. Schmey, *Can. J. Chem.* **65** (1987) 1599.
- [9] S. Steenken, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4967.
- [10] G. A. Olah, C. U. Pittman, R. Waack, M. Doran, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 1488.
- [11] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6918.
- [12] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, N. Banait, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3966.
- [13] a) G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni, S. P. Zingg, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 525; b) S. Steenken, R. A. McClelland, *ibid.* **112** (1990) 9648.
- [14] H. Mayr, R. Schneider, B. Irrgang, C. Schade, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4460.
- [15] E. Gaillard, M. A. Fox, P. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2180.

## Mechanismus der Insertion von Acylcarben in O-H-Bindungen – direkte Beobachtung des Enols eines Carbonsäureesters in wäßriger Lösung<sup>\*\*</sup>

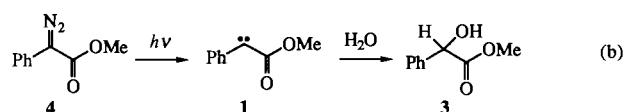
Von Yvonne Chiang, A. Jerry Kresge\*,  
Przemyslaw Pruszynski, Norman P. Schepp\*  
und Jakob Wirz

Eine wichtige Reaktion von Carbenen ist deren Einschlebung in X-H-Bindungen<sup>[1]</sup>, insbesondere in die O-H-Bindungen von Alkoholen und Wasser<sup>[2]</sup>. Für die Insertion in O-H-Bindungen sind verschiedene Mechanismen vorgeschlagen worden<sup>[2, 3]</sup>, bei denen jedoch stets der Alkohol oder das Wasser direkt und ausschließlich am Carbenkohlenstoffatom angreift. Wir haben die Bildung eines Enolzwischenprodukts in der Reaktion von Phenylcarbomethoxy-carben<sup>[4]</sup> **1** mit Wasser beobachtet und können zeigen, daß in diesem Fall auch die Carbonylgruppe mit eingeschoben wird [Gl. (a)]. Diese Reaktion wird daher zutreffender als Addition von Wasser an die gesamte Acylcarbenfunktion beschrieben. Das beobachtete Enolzwischenprodukt ist das Enolautomer **2** von Mandelsäuremethylester **3**, womit erst-



mals das Enol eines Carbonsäureesters in wäßriger Lösung direkt nachgewiesen werden konnte.

Das Carben **1** wurde durch Photolyse von Phenyl diaessigsäuremethylester **4** erzeugt<sup>[5]</sup> [Gl. (b)]. Das erwartete Produkt **3** der Insertion von **1** in die O-H-Bindung von Wasser war das einzige Produkt der Photolyse in wäßriger Lösung im pH-Bereich von 1 bis 13. Wird die Photolyse in <sup>18</sup>O-angereichertem Wasser durchgeführt, ist im Produkt **3** ausschließlich die  $\alpha$ -Hydroxygruppe markiert. Dieses Experiment bestätigt die „O-H-Insertion“.



Laserblitzlichtphotolyse von **4** in wäßriger Lösung erzeugt zwei kurzlebige Zwischenprodukte (Abb. 1). Der längerlebige Transient der beiden weist im Säuren eine Absorptionsbande mit  $\lambda_{\max} \approx 280$  nm auf, die im Basischen nach  $\lambda_{\max} \approx 310$  nm verschoben wird (Abb. 1, Kurve b), wie für die Umwandlung eines Enols in das konjugierte Enolat-Ion zu erwarten ist<sup>[6]</sup>. Der Zerfall dieses Zwischenprodukts wird so-

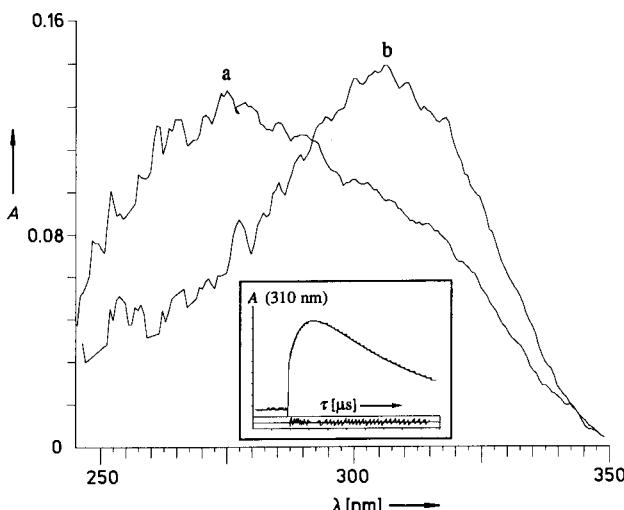


Abb. 1. Absorptionsspektren der Zwischenprodukte, die durch Blitzlichtphotolyse von **4** in ca. 0.0001 M NaOH bei 25 °C ( $I = 0.10$  M) mit einem KrF-Excimer-Laser ( $\lambda_{\text{Anr.}} = 248$  nm, Pulsbreite 20 ns, Pulsenergie 100 mJ) erzeugt wurden. Kurve a wurde unmittelbar nach dem Puls, Kurve b mit einer Verzögerung von 1  $\mu$ s aufgenommen. Der Einschub zeigt die Zeitabhängigkeit der Absorbanz bei  $\lambda = 310$  nm; die untere Kurve zeigt die Restfehler nach einer Kurvenanpassung mit der Methode kleinsten Fehlerquadrate an eine biexponentielle Funktion, die die Parameter  $k_{\text{Bildung}} = 2.3 \times 10^6$  s<sup>-1</sup> und  $k_{\text{Zerfall}} = 4.3 \times 10^5$  s<sup>-1</sup> lieferte.

wohl von Säuren als auch von Basen katalysiert, wobei in beiden Fällen allgemeine Katalyse vorliegt. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der  $\text{H}^{\oplus}$ - oder  $\text{OH}^{\ominus}$ -Konzentration ist in Abbildung 2, Kurve a, dargestellt, wobei der Kurvenverlauf charakteristisch für die Ketonisierung von Enolen ist<sup>[7]</sup>. Insbesondere sind sowohl der Kurvenverlauf als auch die absoluten Werte der Geschwindigkeitskonstanten denjenigen für die Ketonisierung des Enols der Man-

[\*] Dr. N. P. Schepp, Prof. Dr. J. Wirz  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
CH-4056 Basel (Schweiz)

Prof. Dr. A. J. Kresge, Y. Chiang, Dr. P. Pruszynski  
Department of Chemistry, University of Toronto  
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der Am. Chem. Soc.) und vom Schweizerischen Nationalfonds gefördert.