

Mayr et al. haben kürzlich aus Betrachtungen der Reaktivität von Alkenen^[14] 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^[15] nicht das 9-Fluorenyl-Kation gewinnen^[6].

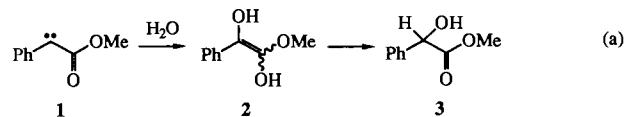
Eingegangen am 8. März 1991 [Z 4484]

- [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 Acylcarbenen in O-H-Bindungen – direkte Beobachtung des Enols eines Carbonsäureesters in wäßriger Lösung^{**}

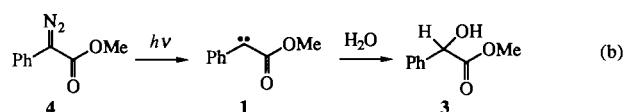
Von Yvonne Chiang, A. Jerry Kresge*,
Przemyslaw Pruszynski, Norman P. Schepp*
und Jakob Wirz

Eine wichtige Reaktion von Carbenen ist deren Einschlebung in X-H-Bindungen^[1], insbesondere in die O-H-Bindungen von Alkoholen und Wasser^[2]. Für die Insertion in O-H-Bindungen sind verschiedene Mechanismen vorgeschlagen worden^[2, 3], 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^[4] **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 Acylcarbenefunktion 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^[5] [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 ¹⁸O-angereichertem Wasser durchgeführt, ist im Produkt **3** ausschließlich die α -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^[6]. Der Zerfall dieses Zwischenprodukts wird so-

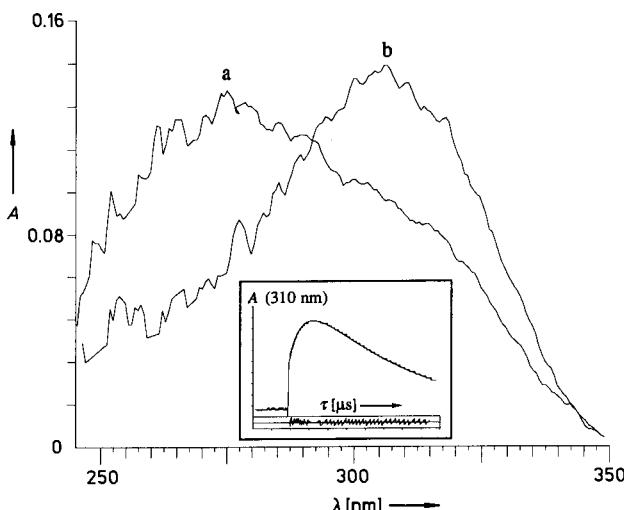


Abb. 1. Absorptionsspektren der Zwischenprodukte, die durch Blitzlichtphotolyse von **4** in ca. 0.0001 M NaOH bei 25 °C ($I = 0.10$ M) mit einem KrF-Excimer-Laser ($\lambda_{\text{Amp}} = 248$ nm, Pulsbreite 20 ns, Pulsenergie 100 mJ) erzeugt wurden. Kurve a wurde unmittelbar nach dem Puls, Kurve b mit einer Verzögerung von 1 μ 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⁻¹ und $k_{\text{Zerfall}} = 4.3 \times 10^5$ s⁻¹ lieferte.

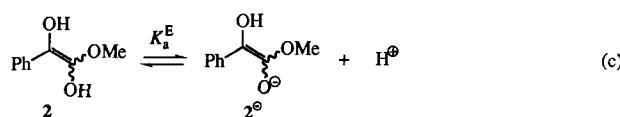
wohl von Säuren als auch von Basen katalysiert, wobei in beiden Fällen allgemeine Katalyse vorliegt. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der H^{\oplus} - oder OH^{\ominus} -Konzentration ist in Abbildung 2, Kurve a, dargestellt, wobei der Kurvenverlauf charakteristisch für die Ketonisierung von Enolen ist^[7]. 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)

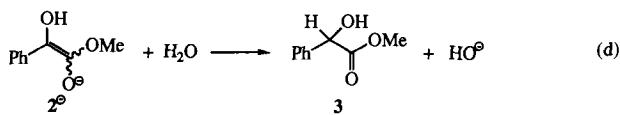
Prof. Dr. A. J. Kresge, Y. Chiang, Dr. P. Pruszynski
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

[**] 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.

delsäure sehr ähnlich^[8]. Die Sättigung der Basenkatalyse im Bereich von $[H^{\oplus}] = 10^{-6}$ bis 10^{-7} M ist die Folge der Ionisierung von Enol **2** als Sauerstoffsäure zum Enolat-Ion **2[⊖]** [Gl. (c)], und die kinetischen Daten in diesem Bereich sowie



eine spektrophotometrische Titrationskurve^[9] liefern übereinstimmend die Säurekonstante $pK_a^E = 6.45 \pm 0.14$; auch dieser Wert ähnelt demjenigen für die erste Dissoziation des Enols der Mandelsäure ($pK_a^E = 6.62 \pm 0.07$)^[8]. Der flache Bereich der Kurve unterhalb $[H^{\oplus}] = 10^{-7}$ M entspricht der Ketonisierung durch Reaktion des Anions **2[⊖]** mit Wasser [Gl. (d)]. Vergleicht man die in diesem Bereich in H_2O oder



in D_2O gemessenen Geschwindigkeitskonstanten, ergibt sich ein Isotopeneffekt von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 7.5$, entsprechend der Erwartung für eine solche Reaktion. Ähnliche Werte wurden auch für andere Enole gefunden, beispielsweise $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 6.9$ (Enol der Mandelsäure)^[9] und $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 7.5$ (Enol von Isobutyrophenon)^[10].

Das längerlebige der beiden Zwischenprodukte, die bei der Blitzlichtphotolyse von **4** in wäßriger Lösung entstehen, ist das Enol **2** des Mandelsäuremethylesters **3**, das kürzerlebige wahrscheinlich das Carben **1**. Das Absorptionspektrum des kürzerlebigen Zwischenprodukts in wäßriger Lösung ($\lambda_{\text{max}} \approx 275$ nm, Abb. 1, Kurve a) gleicht demjenigen, das früher für **1** in Freon 113 veröffentlicht wurde^[4]. Im Gegensatz zu dieser Arbeit beobachteten wir jedoch keinen Einfluß von Sauerstoff auf die Zerfallsgeschwindigkeit von **1** und auch nicht die Bildung des Carbonyloxids bei der Reaktion von **1** mit Sauerstoff^[4]. Dieses unterschiedliche Verhalten in Freon 113 und in wäßriger Lösung ist wohl auf die relativ geringe Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser oder auf eine Verschiebung des Singulett-Triplett-Gleichgewichts des Carbens zugunsten des Singulett-Zustandes in wäßriger Lösung zurückzuführen^[11].

Die Hydratisierung von Carben **1** zum Enol **2** wird ebenfalls durch Säuren und durch Basen katalysiert, und beide

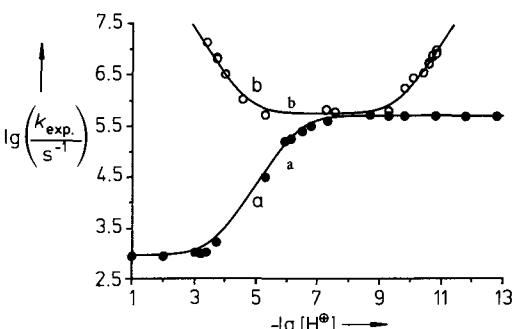


Abb. 2. Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit für a) die Ketonisierung von **2** und b) die Hydratisierung von **1** in wäßriger Lösung bei 25°C , Ionenstärke $I = 0.10$ M. Daten im pH-Bereich von 4 bis 11 wurden anhand von Messungen mit HOAc , $\text{H}_2\text{PO}_4^{\ominus}$, NH_3^{\oplus} , HCO_3^{\ominus} und $\text{Et}_3\text{NH}^{\oplus}$ -Puffern durch Extrapolation auf Pufferkonzentration null erhalten.

Katalysen sind wiederum allgemeiner Art. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die vom Lösungsmittel abgeleiteten katalytischen Spezies ist in Abbildung 2, Kurve b, dargestellt. Die katalytischen Koeffizienten für allgemeine Basen folgen der Brønsted-Beziehung mit einem Exponenten β von nur 0.2, und der Isotopeneffekt für die Katalyse durch $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ beträgt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.3$. Diese Resultate entsprechen in etwa denjenigen der Hydratisierung einfacher Carbonylverbindungen^[12], und dies impliziert eine nicht unerwartete, mechanistische Ähnlichkeit zwischen den beiden Hydratisierungsreaktionen. Die Hydratisierung des Carbens wird momentan untersucht.

Eingegangen am 5. April 1991 [Z 4554]

CAS-Registry-Nummern:

1, 16904-42-0; **2**, 135943-37-2; **2[⊖]**, 135943-38-3; **4**, 22979-35-7; D, 7782-39-0; H_2O , 7732-18-5.

- [1] T. L. Gilchrist, C. W. Rees: *Carbenes and Nitrenes*, Nelson, London 1969, S. 72–75.
- [2] W. Kirmse: *Carbene Chemistry*, 2nd Ed., Academic, New York 1971, S. 423–430.
- [3] W. Kirmse, K. Loosen, H.-D. Sluma, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5935; M. Regitz (Hrsg.): *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th Ed., Vol. E19b, *Carbene(oide), Carbene*, 1989; H. Tomioka, K. Hirai, K. Tabayashi, S. Murata, Y. Izawa, S. Inakaki, T. Okajima, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 7692.
- [4] Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, M. Itoh, K. Hirai, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1942.
- [5] E. Ciganek, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 862.
- [6] P. Haspra, A. Suter, J. Wirz, *Angew. Chem.* **91** (1979) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 617.
- [7] J. R. Keeffe, A. J. Kresge in Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Enols*, Wiley, New York 1990, Kapitel 7.
- [8] Y. Chiang, A. J. Kresge, P. Pruszynski, N. P. Schepp, J. Wirz, *Angew. Chem.* **102** (1990) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 792.
- [9] N. P. Schepp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Y. Chiang, A. J. Kresge, P. A. Walsh, *Z. Naturforsch.* **A44** (1989) 406.
- [11] E. V. Sitzmann, J. Langan, K. B. Eisenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1868.
- [12] R. P. Bell, *Adv. Phys. Org. Chem.* **4** (1966) 1; L. H. Funderburk, W. P. Aldwin, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5444; P. Sorenson, W. P. Jencks, *ibid.* **109** (1989) 4675.

Einfluß der Oxido-Orientierung auf die Stereochemie der anionischen Oxy-Cope-Umlagerung **

Von Leo A. Paquette* und George D. Maynard

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die anionisch beschleunigte Oxy-Cope-Umlagerung^[1] ist bekannt dafür, daß sie über einen hochdissoziativen Übergangszustand mit einer erheblich geschwächten C3-C4-Bindung abläuft^[2]. Wahr sind Sesselkonformationen bevorzugt^[3], wenn allerdings strukturelle Einschränkungen das Durchlaufen einer Bootkonformation erfordern, wird die [3,3]sigmatrope Umlagerung nicht verhindert^[4]. Trotz vieler Anwendungen dieser nützlichen Reaktion in der Synthese^[5] ist wenig über die Faktoren bekannt, die die Orientierung der Oxidogruppe im Übergangszustand^[6] bestimmen und über die Bedeutung dieser Orientierung für die Chiralitätsübertragung^[6, 7]. In mehreren gut dokumentierten Fällen nehmen

[*] Prof. Dr. L. A. Paquette, Dr. G. D. Maynard
Evans Chemical Laboratories, The Ohio State University
Columbus, OH 43210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.
G. D. M. war Ohio State Fellow (1986–1987), National Need Fellow (1988–1989) und American Chemical Society Organic Division Fellow (1989–1990).