

von  $\mathbf{2}$ - $\text{SO}_3\text{CF}_3$ , aus der beim Abziehen des Lösungsmittels goldfarbene, metallisch glänzende Kristalle ausfallen.

Wie die Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> zeigt, liegt  $\mathbf{2}$ - $\text{SO}_3\text{CF}_3$  im Festkörper dimer vor<sup>[6, 7]</sup> (Abb. 1). Der fünfgliedrige Hete-

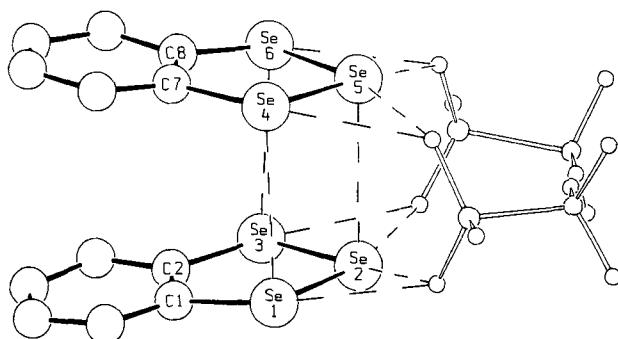


Abb.1. Struktur von  $\mathbf{2}$ - $\text{SO}_3\text{CF}_3$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Se1-Se2 2.298(5), Se2-Se3 2.293(5), Se1-C1 1.91(4), Se3-C2 1.88(3), C1-C2 1.41(4), Se4-Se5 2.280(5), Se5-Se6 2.276(5), Se4-C7 1.89(3), Se6-C8 1.85(3), C7-C8 1.38(3), Se1-Se4 3.278(4), Se2-Se5 3.153(4), Se3-Se6 3.246(4); C1-Se1-Se2 99(1), Se3-Se2-Se1 97.2(2), C2-Se3-Se2 98(1), C7-Se4-Se5 98.9(8), Se6-Se5-Se4 97.6(2), C8-Se6-Se5 96.9(9).

rocyclus ist nahezu planar (maximale Abweichung der Atome von der Ebene = 0.09 Å) und coplanar zum  $\text{C}_6$ -Ring. Die Dimeren werden durch zwei auf Deckung stehende, nahezu parallel zueinander angeordnete Ringe gebildet. Diese Konformation ermöglicht eine annähernd gleiche Wechselwirkung aller Se-Atome und somit trotz der Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Kationen eine effektive Spinausprägung. Der mittlere Se-Se-Abstand zwischen den Monomereinheiten beträgt 3.2 Å und ist damit erheblich länger als eine Se-Se-Einfachbindung (2.35 Å), aber auch wesentlich kürzer als der van-der-Waals-Abstand (4 Å). Etwas schwächere Se···Se-Wechselwirkungen zwischen den dimeren Einheiten (3.57 Å und 3.76 Å in Richtung der  $a$ -Achse bzw. 3.72 Å entlang der  $c$ -Achse) bewirken zusätzlich eine Flächenvernetzung (Abb. 2). Kation-Anion-Wechselwirkungen (Se···O = 2.7–3.0 Å), bei denen je zwei Sauerstoffatome von zwei Trifluormethansulfonat-Ionen die vier Se-Se-Bindungen eines Dimers verbrücken, tragen zur Verminderung der Coulomb-Abstoßung der Kationen bei.

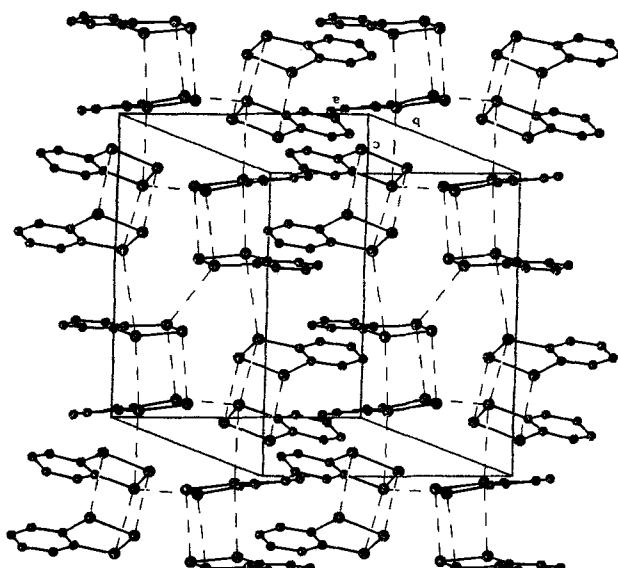


Abb. 2. Anordnung von  $\mathbf{2}$ - $\text{SO}_3\text{CF}_3$  im Festkörper.

Das ESR-Spektrum von  $\mathbf{2}$ - $\text{SO}_3\text{CF}_3$  in Acetonitril zeigt ein Singulett geringer Intensität ( $g = 2.0758$  G) mit einer Halbwertsbreite von ca. 26.5 G. Bei Verwendung von Trifluoressigsäure als Lösungsmittel steigt die Signalintensität jedoch beträchtlich an, ein Hinweis auf ein lösungsmittelabhängiges Dissoziationsgleichgewicht. Vermutlich sind die im Festkörper beobachteten Ionenpaare in protisch polaren Lösungsmitteln stärker dissoziert, so daß die Coulomb-Abstoßung zwischen den Radikalkationen wirksam werden kann. Ganz offensichtlich liegt  $\mathbf{2}$  aber auch in Lösung bevorzugt dimer vor.

#### Arbeitsvorschrift

$\mathbf{2}$ - $\text{SO}_3\text{CF}_3$ : Zur gelben Suspension von 0.72 g (1.5 mmol) „[3,4][7,8]Dibenztetraselenocin“<sup>[4]</sup> in 30 mL Dichlormethan werden 0.70 g (3 mmol)  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , gelöst in 5 mL Dichlormethan, bei Raumtemperatur getropft. Nach 3 h wird das grauschwarze Reaktionsgemisch mit 0.5 mL (3 mmol) Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester versetzt. Der goldschimmernde, mikrokristalline Feststoff wird nach 1 h abgetrennt, mehrmals mit Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 0.91 g (64%),  $F_p = 208^\circ\text{C}$ . IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2961(w), 1553(vw), 1429(m), 1258(vs), 1174(s), 1086(s), 1031(vs), 799(m), 741(m), 641(s). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20 °C, TMS):  $\delta$  = 8.23 (s, breit).

Eingegangen am 19. Dezember 1991 [Z 5079]

CAS-Registry-Nummern:

2-Cl, 140468-63-9;  $\mathbf{2}$ - $\text{SO}_3\text{CF}_3$ , 140468-65-1; 3, 140468-66-2; 4, 107658-48-0.

- [1] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3784.
- [2] T. S. Cameron, R. C. Haddon, S. M. Mattar, S. Parsons, J. Passmore, A. P. Ramirez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 358.
- [3] G. Wolmerhäuser, W. Kaim, G. Heckmann, A. Lichtblau, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 143.
- [4] D. J. Sandman, J. C. Stark, L. A. Acampora, L. A. Samuelson, G. W. Allen, S. Jansen, M. T. Jones, B. M. Foxmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *107*, 1.
- [5] a)  $\mathbf{2}$ - $\text{SO}_3\text{CF}_3$ : goldschimmernde Kristalle aus Acetonitril; monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a = 12.163(7)$ ,  $b = 15.831(4)$ ,  $c = 13.218(6)$  Å,  $\beta = 92.51(2)^\circ$ ,  $V = 2542(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . 3615 unabhängige Reflexe ( $\text{MoK}\alpha$ ;  $1.5^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$ ), davon 1752 beobachtet mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ; 161 Parameter,  $R = 0.099$ ,  $R_w = 0.078$ . b) Lösung und Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELXS-86 und SHELX-76; graphische Darstellung mit dem Programm SCHAKAL-88. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56079, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Auch die Ergebnisse von magnetischen Messungen sind damit konsistent. Die überraschend kleine Curie-Konstante von  $C = 1.24 \cdot 10^{-3}$  emu mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> weist auf eine antiferromagnetische Spinausprägung hin.
- [7] In Kristallen von 4,5-Bis(trifluormethyl)-1,2,3-trithiolium-hexafluoroarsenat<sup>[2]</sup> liegen dagegen Stapel von Monomeren mit einem Schichtabstand von 4.1 Å vor.

#### Carbokationen vom Cyclohexadienyl-Typ bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzolderivaten durch das 9-Fluorenyl-Kation – eine Laserblitzphotolyse-Studie\*\*

Von Frances Cozens, Jianhui Li, Robert A. McClelland\* und Steen Steenken\*

Kürzlich wurde über Laserblitzphotolyse-Studien an Carbokationen unter Bedingungen, unter denen sie als Interme-

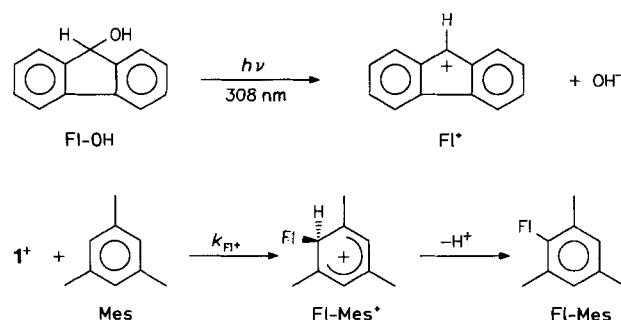
[\*] Prof. Dr. R. A. McClelland, F. Cozens, J. Li  
Department of Chemistry, University of Toronto  
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

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

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada und den Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert.

diate bei organischen Reaktionen vorkommen, berichtet<sup>[1]</sup>. Mit dieser Methode lassen sich unter anderem die absoluten Geschwindigkeitskonstanten für die (Weiter)Reaktion der Kationen bestimmen. Bisher konnten die Reaktivitäten von Carbokationen nur durch *relative* Geschwindigkeitskonstanten charakterisiert werden, wie man sie durch Konkurrenzexperimente erhält, in denen man ein nicht direkt beobachtetes Kation zwischen zwei Nucleophilen auswählen lässt. Eine wichtige Reaktion, die in dieser Hinsicht besonders gründlich untersucht worden ist, ist die elektrophile aromatische Substitution. Wir zeigen nun, daß man durch Laserblitzphotolyse die entscheidenden Schritte dieser Reaktion *direkt* untersuchen kann. Besonders hervorzuheben ist, daß man bei einer Friedel-Crafts-Alkylierung *beide* kationischen Zwischenstufen beobachten kann, das primäre Elektrophil und das durch Addition an das Aren entstehende Cyclohexadienyl-Kation, den „ $\sigma$ -Komplex“.

Für die Experimente wurde das 9-Fluorenyl-Kation ( $\text{Fl}^+$ ) verwendet, das durch Photolyse von 9-Fluoreno (Fl-OH) in 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropylalkohol (HFIP) generiert wurde<sup>[2]</sup> (Schema 1). Dieses System hat die folgenden, zum Studium von Reaktionen mit Arenen nützlichen Eigenschaften: 1) Die Photoheterolyse von 9-Fluoreno ist in HFIP sehr sauber, d.h. es gibt keine Photohomolyse oder andere konkurrierende Reaktionen. 2) Das Solvens ist ziemlich unreaktiv gegenüber Kationen, so daß das zugesetzte Aren um das Kation erfolgreich konkurrieren kann. 3) 9-Fluoreno hat eine zur elektronischen Anregung ausreichende Absorption bei 300–310 nm, wo einfache Benzolderivate fast *keine* Absorption zeigen.



Schema 1.

Es wurde nun gefunden, daß die Geschwindigkeiten ( $k_{\text{obsd}}$ ) für die exponentielle Abnahme der Konzentration des durch den Laserblitz ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ) erzeugten  $\text{Fl}^+$  (die bedingt ist durch die Reaktion mit dem Solvens<sup>[2]</sup>) in Anwesenheit von Alkenen und Arenen mit deren Konzentration linear *zunehmen*. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung  $k_{\text{Fl}^+}$ , erhalten aus der Steigung der Auftragung von  $k_{\text{obsd}}$  gegen die Additiv-Konzentration, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es zeigt sich, daß für Benzol und monosubstituierte Benzolderivate **1–5** die Geschwindigkeitskonstanten stark vom Substituenten abhängen. Die Auftragung  $k_{\text{Fl}^+}$  gegen  $\sigma_p$  ist linear mit der Steigung  $\rho$  von  $-5.0$  ( $r = 0.999$ ). Die  $k_{\text{Fl}^+}$ -Werte erreichen jedoch ab Anisol einen Plateauwert. Dieser „Sättigungseffekt“ kann auch aus den Daten für die mehrfach methylierten Benzolderivate entnommen werden, wo nach *m*-Xylo zusätzliche Methylgruppen die  $k_{\text{Fl}^+}$ -Werte kaum noch steigern (vgl. **6–9**). Styrol und einige Styrolderivate (**10a–e**) sowie 1-Methylcyclohexen reagieren mit der gleichen Geschwindigkeitskonstante,  $3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Dieser Wert ist wahrscheinlich nahe dem Grenzwert einer diffusionskontrollierten Reaktion, wie man aus der Unabhängigkeit vom Substituenten schließen kann.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von  $\pi$ -Nucleophilen mit dem 9-Fluorenyl-Kation  $\text{Fl}^+$  ( $k_{\text{Fl}^+}$ ) [a] und für die Reaktion von  $\pi$ -Nucleophilen mit dem Kation  $\text{Fl-Mes}^+$  ( $k_{\text{Fl-Mes}^+}$ ) [b].

Nucleophil	Reaktion mit $\text{Fl}^+$ $k_{\text{Fl}^+}, [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	Reaktion mit $\text{Fl-Mes}^+$ $k_{\text{Fl-Mes}^+}, [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$
Benzol <b>1</b>	$3.3 \times 10^5$	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ [c]
Fluorbenzol <b>2</b>	$7.9 \times 10^5$	MeOH $3.3 \times 10^6$
Biphenyl <b>3</b>	$2.8 \times 10^6$	EtOH $3.0 \times 10^6$
Toluol <b>4</b>	$1.1 \times 10^7$	<i>t</i> PrOH $1.9 \times 10^6$
Anisol <b>5</b>	$1.7 \times 10^9$	<i>t</i> BuOH $1.3 \times 10^6$
<i>m</i> -Xylo <b>6</b>	$1.1 \times 10^9$	$\text{Br}^-$ $2.8 \times 10^9$
Mesitylen <b>7</b>	$1.9 \times 10^9$	
1,2,3,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <b>8</b>	$1.7 \times 10^9$	
Pentamethylbenzol <b>9</b>	$1.5 \times 10^9$	
ArCH=CH <sub>2</sub> <b>10a–e</b> [d]	$(3.0 \pm 0.2) \times 10^9$	
1-Methylcyclohexen <b>11</b>	$2.9 \times 10^9$	
$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$	$(2-5) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ [c]	

[a] Die Experimente wurden bei  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Verwendung von 0.1–0.2 mM Lösungen von 9-Fluoreno in HFIP durchgeführt; Anregung bei 308 nm. Der Abbau des Kations wurde bei 515 nm beobachtet, mit fünf bis sieben Konzentrationen des Nucleophils.  $k_{\text{Fl}^+}$  ergibt sich aus der Steigung der  $k_{\text{Abbau}}$ -[Nucleophil]-Abhängigkeit. [b] Erhalten durch Bestimmung der Abbaugeschwindigkeit von  $\text{Fl-Mes}^+$  bei 370 nm als Funktion von [Nucleophil] in einer Lösung von 1 mM 9-Fluoreno und 2 mM Mesitylen in HFIP. [c] Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion pseudo-erster-Ordnung für den Abbau von  $\text{Fl}^+$  in HFIP. Die Zahl hängt geringfügig vom Wassergehalt von HFIP ab [2]. [d] Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (c), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (d), 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (e).

In einigen Fällen wurden gaschromatographisch Produktanalysen nach Belichtung (in einem Rayonet-Reaktor) von 9-Fluoreno bei 300 nm in Anwesenheit ausgesuchter Arene durchgeführt. Die erwarteten Produkte der elektrophilen Substitution wurden gefunden (Tabelle 2). Authentische

Tabelle 2. Produkte der Photolyse von 9-Fluoreno in Gegenwart von Arenen.

Aren	Produkt(e)
Benzol	9-Phenylfluoren
Toluol	(9-Fluorenyl)toluol, <i>o</i> : <i>m</i> : <i>p</i> = 5:5:90
Anisol	(9-Fluorenyl)anisol, <i>o</i> : <i>p</i> = 55:45, <i>m</i> < 0.1
<i>m</i> -Xylo	(9-Fluorenyl)-1,3-dimethylbenzol, 2:4:5 = 0.1:98:2
Mesitylen	1-(9-Fluorenyl)-2,4,6-trimethylbenzol

Proben der Addukte wurden durch Reaktion der entsprechenden Aryl-Grignard-Verbindungen mit Fluoren und anschließender Reduktion hergestellt<sup>[3–5]</sup>. Das Produkt des Abfangens von  $\text{Fl}^+$  durch HFIP, 9-(1',1',1',3',3',3'-Hexafluorisopropoxy)fluoren<sup>[2]</sup>, war ebenfalls vorhanden, wobei diese Verbindung und die substituierten Arene den photochemisch induzierten Abbau des 9-Fluorenols quantitativ erklären. Die Solvolyse von 9-Bromfluoren in HFIP in Anwesenheit von Toluol, eine thermische Reaktion über  $\text{Fl}^+$ , gab die gleiche Produktverteilung wie die photochemische Reaktion (von 9-Fluoreno), was beweist, daß auch diese über das freie, sich im elektronischen Grundzustand befindende 9-Fluorenyl-Kation verläuft.

Aus Produktanalysedaten der Photolyse von 9-Fluoreno in Anwesenheit von Benzol und Toluol errechnet sich das statistisch korrigierte Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der *para*-Substitution von Toluol und der Reaktion von Benzol zu 200. Diese Größe ergibt sich auch aus den direkt gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zu  $[6 \times (0.90 \times k_{\text{Fl}^+}(\text{Toluol})]/[k_{\text{Fl}^+}(\text{Benzol})] = 180$ , wobei die Faktoren 6 und 0.9 die statistische Korrektur für Benzol und den Anteil des *para*-Produktes von Toluol darstellen. Die analoge Konkurrenz zwischen Toluol und Mesitylen ergibt ebenfalls Produktverteilungen, die aus dem Verhältnis der

gemessenen Geschwindigkeitskonstanten vorhersagbar sind (gefundenes Mesitylen: *p*-Toluol-Verhältnis (statistisch korrigiert) = 70, berechnet  $[\frac{1}{3} \times k_{\text{Fl}^+}(\text{Mesitylen})]/[0.9 \times k_{\text{Fl}^+}(\text{Toluol})] = 63$ ). Es hat Zweifel gegeben bezüglich der Konsistenz von kinetischen Daten aus Konkurrenzexperimenten<sup>[6]</sup>, aber im hier geschilderten Fall sind diese Daten in sehr guter Übereinstimmung mit denen aus den zeitaufgelösten Messungen.

Wie für den Fall von Mesitylen in Abbildung 1 dargestellt, kann das Cyclohexadienyl-Kation, der „ $\sigma$ -Komplex“, der in der Reaktion von  $\text{Fl}^+$  mit dem Aren entsteht, direkt beobachtet werden. In Abwesenheit von Mesitylen verschwindet das durch den 308 nm-Puls in einer 1 mm Lösung von 9-Fluorenol in HFIP gebildete 9-Fluorenyl-Kation  $\text{Fl}^+$  mit  $k = (2-5) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  zu Null<sup>[2]</sup>. In Anwesenheit von Mesitylen ist der Abbau von  $\text{Fl}^+$  erheblich rascher, und eine neue Bande mit einem Zentrum bei 365 nm wächst mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Absorption des Kations bei 515 nm verschwindet. Die 1:1-Umsetzung geht auch aus den isosbestischen Punkten (bei 335 und 430 nm) hervor.

Nach Erreichen des Maximums verschwindet der bei 365 nm absorbierende Transient mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Bei diesem Transienten handelt es sich um das 1-(9-Fluorenyl)-2,4,6-trimethylbenzenium Ion  $\text{Fl-Mes}^+$  (Schema 1)<sup>[7]</sup>. Die Zuordnung des 365 nm-Transienten zu einem Cyclohexadienyl-Kation wird gestützt durch die Tatsache, daß das 2,4,6-Trimethylbenzenium-Ion, das man durch Photoprotonierung von Mesitylen in HFIP erhält und das mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  verschwindet<sup>[8]</sup>, ein  $\lambda_{\text{max}}$  bei 355 nm hat, in Übereinstimmung mit dem  $\lambda_{\text{max}}$  von Mesitylen in starken Säuren<sup>[9-11]</sup>. Das 2,4,6-Trimethylbenzenium-Ion hat zusätzlich eine Bande bei 250–260 nm<sup>[8-11]</sup>. In diesem Bereich ist auch in Abbildung 1 eine Absorption zu erkennen, obgleich hier eine Überlappung mit der Bande des  $\text{Fl}^+$ <sup>[2]</sup> vorliegt.

Zu weiteren Charakterisierung der bei 355 und 260 nm absorbierenden Spezies wurde ihre Reaktivität mit  $\text{O}_2$  (keine) und mit n-Nucleophilen untersucht. Die Ergebnisse (Tabelle 1) zeigen, daß die Spezies stark elektrophil ist, wie man es für Cyclohexadienyl-Kationen erwartet<sup>[8, 12]</sup>. Die Geschwindigkeitskonstanten sind allerdings um den Faktor 2–6 kleiner als die<sup>[12]</sup> der entsprechenden Cyclohexadienyl-Kationen aus der Addition von *para*-substituierten Phenyl-Kationen an Mesitylen.

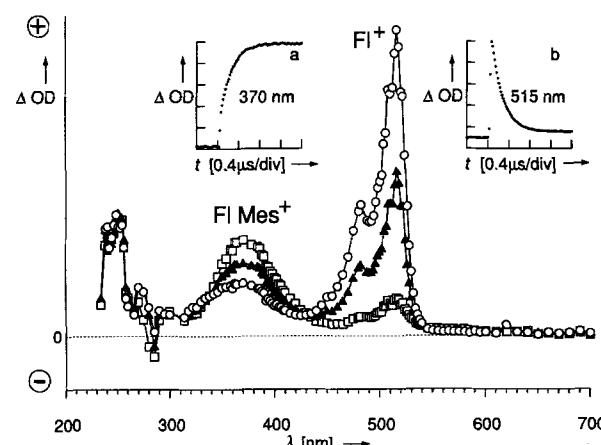


Abb. 1. Absorptionspektren der Transienten, die durch Anregung mit 308 nm-Licht in einer Lösung von 1 mm 9-Fluorenol in HFIP in Anwesenheit von 2 mm Mesitylen beobachtet werden. Die Spektren wurden 100 ns (Kreise), 250 ns (Dreiecke) und 800 ns (Quadrate) nach dem Laserpuls aufgenommen. Das kleine Bild b zeigt die Abnahme der Konzentration von  $\text{Fl}^+$  durch Reaktion mit Mesitylen (Mes). Bild a die entsprechende Zunahme der Konzentration des resultierenden Kations  $\text{Fl-Mes}^+$  (Zeit 0.4  $\mu\text{s}$  pro Einheit; OD = optische Dichte).

Transiente  $\sigma$ -Komplexe (Cyclohexadienyl-Kationen) wurden auch bei der Reaktion der  $\text{Fl}^+$  mit *m*-Xylol, Anisol sowie Tetra- und Pentamethylbenzol beobachtet, jedoch nicht bei der mit Toluol und den weniger reaktiven Arenen. Diese Beobachtung läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Geschwindigkeit des Abbaus des Kations größer ist als die seiner Generierung.

Es ist vorgeschlagen worden, daß, abhängig von der Reaktivität des Elektrophils, die Übergangszustände bei Aren-substitutionen entweder dem  $\sigma$ - oder dem  $\pi$ -Komplex ähneln<sup>[13]</sup>. Danach verlaufen sehr schnelle Reaktionen über den  $\pi$ -Komplex und führen zu geringer intramolekularer Selektivität, wie z.B. bei Toluol zu einem *ortho*:*para*-Verhältnis von ca. 2:1. Aus unseren Befunden jedoch ergibt sich, daß diese Vorstellung nicht unbedingt richtig ist: Die Reaktionen von  $\text{Fl}^+$  mit Arenen sind sehr schnell, und trotzdem ist beträchtliche intra- wie auch intermolekulare Selektivität vorhanden. Die intramolekulare ergibt sich aus dem geringen Anteil von *ortho*-Produkt bei der Reaktion mit Toluol, die intermolekulare aus dem großen Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von  $\text{Fl}^+$  mit Toluol und Benzol.

Zusammenfassend: Obgleich die durch Laserblitzphotolyse bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des 9-Fluorenyl-Kations mit Arenen sehr groß sind, werden Selektivitäten beobachtet, die auf einen Übergangszustand von der Art eines Cyclohexadienyl-Kations hindeuten. Eine solche Spezies wurde bei den reaktiveren Arenen tatsächlich beobachtet, so daß in einem Experiment die bei einer Friedel-Crafts-Reaktion beteiligten kationischen Zwischenstufen direkt untersucht werden konnten.

Eingegangen am 21. Januar 1992 [Z 5138]

- [1] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1009.
- [2] R. A. McClelland, N. Mathivanan, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4857.
- [3] T. H. Siddall, W. E. Stewart, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5011.
- [4] T. H. Siddall, W. E. Stewart, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 233.
- [5] M. Oki, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 87.
- [6] Siehe beispielsweise G. A. Olah, J. A. Olah, T. Ohyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5284; J. H. Ridd, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 248; L. M. Stock, H. C. Brown, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1963**, *1*, 35.
- [7] Ergebnisse von Experimenten mit sehr kleinen Konzentrationen von Mesitylen (< 0.5 mm) deuten darauf hin, daß der Alkylierungsschritt reversibel sein könnte. Im Augenblick laufen detaillierte Untersuchungen über dieses und ähnliche Systeme.
- [8] S. Steenken, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9648.
- [9] G. Dallinga, E. L. Mackor, A. A. Verrijn Stuart, *Mol. Phys.* **1958**, *1*, 123.
- [10] G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni, S. P. Zingg, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 525.
- [11] H. J. Bakoss, R. J. Ranson, R. M. G. Roberts, A. R. Sadri, *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 623.
- [12] S. Steenken, P. Maruthamuthu, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [13] G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 420.

## Anti-Bredt-Enolether durch transanulare Cyclisierungen von Cycloalkinolen

Von Heiner Detert, Christina Antony-Mayer und Herbert Meier\*

Brückenkopfolefine sind seit der Formulierung der Bredt-Regel<sup>[1]</sup> immer wieder eine Herausforderung für synthetisch

[\*] Prof. Dr. H. Meier, Dr. H. Detert, Dr. C. Antony-Mayer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
J.-J.-Becherweg 18–22, W-6500 Mainz