

Vinylkationen, 31¹⁾**Synthese und Solvolyse von (Bromcyclopropylmethylen)cyclopropan**

Richard Kopp und Michael Hanack*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
 Lehrstuhl für Organische Chemie II,
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 3. November 1978

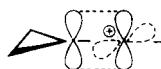
(Bromcyclopropylmethylen)cyclopropan (**3f**) wurde durch Bromierung von (Cyclopropylmethylen)cyclopropan (**14**) und anschließende Dehydrobromierung dargestellt. Die Solvolyse von **3f** wurde in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke untersucht. Die Reaktionsprodukte sowie die Solvolysegeschwindigkeit unter Einbeziehung von Salzeffekten zeigen, daß die Solvolyse über einen Vinylkationenmechanismus unter Beteiligung von inneren und äußeren Ionenpaaren sowie von freien Ionen abläuft.

Vinyl Cations, 31¹⁾**Synthesis and Solvolysis of (Bromcyclopropylmethylen)cyclopropane**

(Bromcyclopropylmethylen)cyclopropane (**3f**) has been synthesized by bromination of (cyclopropylmethylen)cyclopropane (**14**) and subsequent dehydrobromination. The solvolysis of **3f** was investigated in solvents of various ionizing power. The reaction products and the solvolysis rates including salt effects show that the solvolysis proceeds *via* a vinyl cation mechanism involving intimate- and solvent separated ion pairs and dissociated ions.

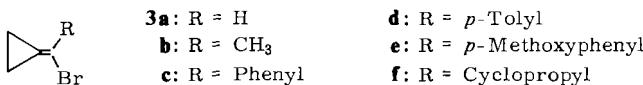
Vinylkationen als reaktive Zwischenstufen entstehen bei Solvolysereaktionen von Vinylderivaten dann, wenn besonders gute Abgangsgruppen, wie z. B. das Trifluormethansulfonat(Triflat)- oder das Nonafluorbutansulfonat(Nonaflat)-Anion, verwendet werden^{2,3)}. Durch Substituenten mit Elektronendonatorwirkung am positiven C-Atom lassen sich Vinylkationen stabilisieren, so daß dann auch die entsprechenden Vinylhalogenide solvolytiert werden können^{2,3)}.

Eine hohe Stabilisierung des Vinylkations läßt sich durch nichtklassische Wechselwirkung mit einem Cyclopropanring erreichen, der auf zwei Arten an das positive C-Atom gebunden sein kann: die Verknüpfung durch eine Einfachbindung führt zu den stabilisierten Cyclopropylvinylkationen **1**, die als Zwischenstufen bei Solvolysereaktionen von Cyclopropylvinylhalogeniden gebildet werden³⁾.

**1****2****2a**

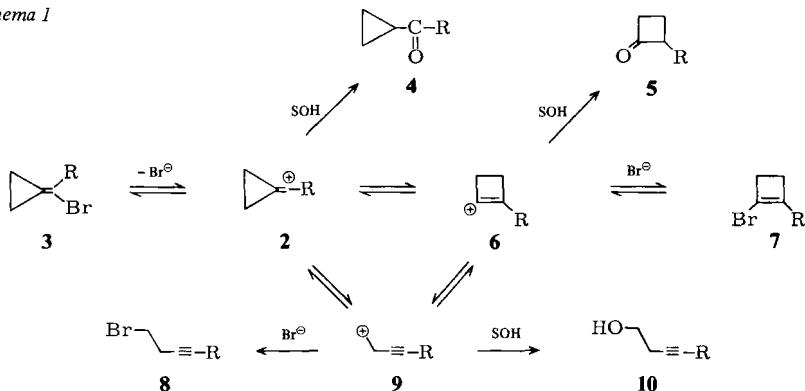
Im Cyclopropylidenmethyl-Kation **2** ist der Cyclopropanring über eine Doppelbindung an das positive C-Atom gebunden. Infolge des kurzen CC-Doppelbindungsabstandes befindet sich der Cyclopropanring näher am positiven C-Atom, die Achse des vakanten p-Orbitals liegt in der Ebene des Dreiringes, wodurch eine besonders günstige Geometrie für die Wechselwirkung mit den Cyclopropanbindungen gegeben ist (**2a**)³⁾.

Die hohe Stabilität von Cyclopropylidenmethyl-Kationen **2** wurde durch MO-, MINDO/3- und ab initio-Rechnungen bestätigt⁴⁾, aber auch durch ein umfangreiches experimentelles Material gesichert^{5, 6)}. Eine Serie von verschiedenen substituierten (Bromcyclopropylmethylene)cyclopropanen **3a–f** mit R = H, CH₃, Phenyl, *p*-Tolyl, *p*-Methoxyphenyl und Cyclopropyl wurde dargestellt und deren Solvolysereaktionen untersucht⁵⁾.

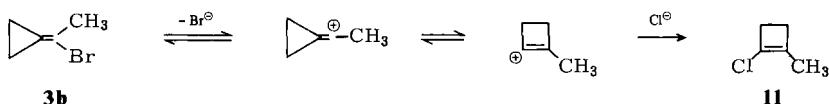


Die Zusammensetzung der Solvolysprodukte, die auf dem im Schema 1 dargestellten Reaktionsweg gebildet werden, hängt in starkem Maße vom Substituenten R ab.

Schema 1



Die Bromide **7** und **8** entstehen durch innere Rückkehr bei gleichzeitiger Umlagerung, wodurch ein direkter Beweis für den Ablauf der Solvolysereaktionen über einen Vinylkationenmechanismus gegeben ist⁵⁾. Bei der Solvolysen von (1-Bromethyliden)cyclopropan (**3b**) in Gegenwart von Chlorid-Ionen wurde auch 1-Chlor-2-methyl-1-cyclobuten (**11**) gefunden, dessen Bildung nur über äußere (= lösungsmittelgetrennte) Ionenpaare möglich ist⁵⁾.



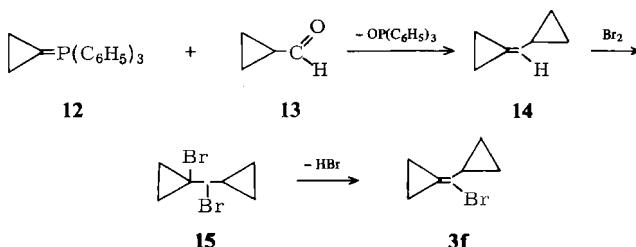
Die kinetischen Daten der Bromide **3a–f** zeigen, daß die Solvolysegeschwindigkeit um so größer ist, je besser der α -Substituent die positive Ladung im intermediären Vinylkation zu stabilisieren vermag. Beim Übergang vom Methyl- (**3b**) über das Phenyl- (**3c**), *p*-Tolyl- (**3d**), Cyclopropyl- (**3f**) zum *p*-Methoxyphenyl-brommethylencyclopropan (**3e**)

wird eine Erhöhung der Solvolysegeschwindigkeit um den Faktor 500 beobachtet. Der hohe Unterschied in der Solvolysegeschwindigkeit zwischen dem unsubstituierten **3a** und dem methylsubstituierten **3b** (Faktor 1000) zeigt die höhere Stabilität eines sekundären gegenüber einem primären Vinylkation⁵⁾.

Unter den (Brommethylen)cyclopropanen **3** ist das Cyclopropylderivat **3f** wegen der Möglichkeit, im entsprechenden Vinylkation **2** ($R = \text{Cyclopropyl}$) die positive Ladung durch zwei Cyclopropanringe zu stabilisieren, eine besonders interessante Verbindung. Wir berichten im folgenden über detaillierte Untersuchungen von Solvolysereaktionen des Bromides **3f** in verschiedenen Lösungsmitteln, wodurch weitere Einblicke in den Solvolysemechanismus von Vinylverbindungen gewonnen werden konnten.

Synthese des (Bromcyclopropylmethylen)cyclopropans (**3f**)

(Cyclopropylmethylen)cyclopropan (**14**) wurde durch Wittig-Reaktion von Cyclopropylidetriphenylphosphoran (**12**) mit Cyclopropancarbaldehyd (**13**) gewonnen⁷⁾. **14** lässt sich in Gegenwart von Pyridin ohne Ringöffnungs- oder Umlagerungsreaktionen zu **15** bromieren. Durch anschließende Dehydrobromierung des Dibromides **15** mit einem zehnfachen Überschuß an Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran wurde das Bromid **3f** erhalten.



Ergebnisse der Solvolysen

Für die Solvolysen wurde eine definierte Menge des Bromides **3f** in einem 100fachen Lösungsmittelüberschuß mit aliquoten Mengen Triethylamin als Base gepuffert und bei verschiedenen Temperaturen bis zu 24 h (etwa 100 Halbwertszeiten) solvolysiert. Die Produktanalyse erfolgte direkt aus dem Solvolysegemisch durch analytische Gaschromatographie, zum Teil kombiniert mit Massenspektroskopie und/oder nach Aufarbeiten der Solvolysen-Ansätze über IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie getrennten Produkte.

Um genauere Einblicke in den Solvolysemechanismus zu erhalten, wurden auch Solvolysen unter Zusatz von KBr , LiClO_4 und LiCl zum Lösungsmittel durchgeführt. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel und den Salzzusätzen entstehen die Solvolyseprodukte **16–28**.

Tab. 1 zeigt die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte im Lösungsmittelsystem Ethanol/Wasser, Tab. 2 die Ergebnisse im System Trifluorethanol und Trifluorethanol/Wasser.

In den Lösungsmitteln Ethanol/Wasser und Trifluorethanol/Wasser ist Dicyclopropylketon (**26**) das Hauptprodukt der Solvolysen. In einem Blindversuch zeigte sich,

Tab. 1. Solvolyse von (Bromcyclopropylmethyl)en)cyclopropan (3f) in Ethanol/Wasser, $T = 60^\circ\text{C}$, Solvolysezeit 24 h, Solvolyseprodukte in %

% EtOH	Äquiv. Triethyl- amin	Salzzusatz	18	17	21	16	20	19	28	25	27	26	R ^{a)}	S ^{b)}	S ^{b)}	Q ^{c)}
50	0	—	0	9	—	6	—	—	1	0	11	73	15	85	7	
	2	—	9	1	—	6	—	—	2	3	7	73	15	85	7	
80	0	—	0	19	—	7	—	—	1	0	8	65	26	74	9	
	2	—	7	11	—	7	—	—	1	5	4	65	25	75	8	
50	1	0.84 M KBr	24	14	—	17	—	—	1	3	3	38	55	45	6	
50	1	0.94 M LiClO ₄	2	3	—	3	—	—	2	9	7	74	8	92	5	
50	1	1 M LiCl	3	3	8	4	4	1	1	5	6	67	22	78	6	

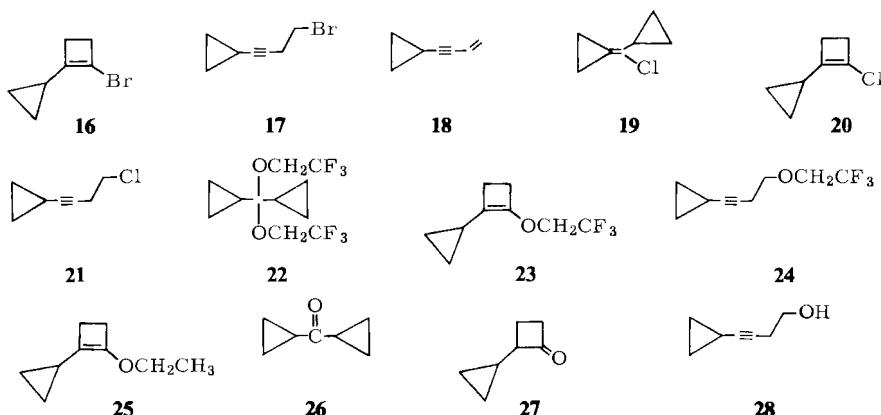
Tab. 2. Solvolyse von 3f in Trifluorethanol (TFE) und TFE/Wasser, $T = 25^\circ\text{C}$, Solvolysezeit 24 h, Solvolyseprodukte in %

% TFE	Base	Äquiv. Base	18	17	16	28	24	27	23	26	22	R ^{a)}	S ^{b)}	S ^{b)}	Q ^{c)}
100	NEt ₃	2	0	34	6	0	3	0	8	0	46	40	57	57	6
100	Pyridin	2	0	48	9	0	1	0	7	1	31	57	40	5	
100	2,6-Lutidin	2	0	47	8	0	1	0	7	0	34	55	42	5	
100	Na ₂ CO ₃	2	0	41	8	0	1	0	8	2	37	49	48	5	
97	NEt ₃	1	0	29	6	0	3	1	6	15	39	35	64	8	
80	NEt ₃	1	0	17	2	5	1	3	3	55	14	19	81	12	

^{a)} Rückkehr (R) = $\Sigma 18 + 17 + 21 + 16 + 20 + 19$.^{b)} Substitution (S) = $\Sigma 28 + 25 + 27 + 26 + 23 + 24 + 22$.^{c)} Q = $(\Sigma 22 + 26)/(\Sigma 23 + 25 + 27)$.

daß **26**, 2-Cyclopropylcyclobutanon (**27**) und der Homopropargylalkohol **28** unter den angewandten Bedingungen nicht mit dem Lösungsmittel reagieren, so daß eine Bildung der Ether **23**, **24** und **25** aus dem Keton **27** bzw. dem Alkohol **28** und die Bildung des Ketals **22** aus dem Keton **26** ausscheidet.

Bei Solvolysen unter Zusatz von LiClO_4 oder KBr zum Lösungsmittel ändert sich lediglich die quantitative Zusammensetzung der Produkte, während in Gegenwart von LiCl zusätzlich durch Anionenaustausch die drei isomeren Chloride **19**, **20** und **21** entstehen.



Bei der Solvolysen in absolutem deuteriertem Trifluorethanol, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OD}$, wurde dieselbe Produktzusammensetzung wie in absolutem $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ gefunden. Das **22** entsprechende Ketal hatte ein Deuterium inkorporiert, während die Ether **23** und **24** kein Deuterium enthielten.

Kinetische Messungen

Die kinetischen Messungen wurden mittels automatischer potentiometrischer Titration durchgeführt⁸⁾. In Tab. 3 sind die in Ethanol/Wasser ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und die daraus berechneten Reaktionsparameter zusammengestellt. Aus den angegebenen Daten ergibt sich ein *Winstein-Grunwald-m*-Wert⁹⁾ von 0.92 bei 51°C bzw. 1.00 bei 25°C ¹⁰⁾.

Im Bereich $\text{pH } 5-9$ ist die Solvolysegeschwindigkeit in 80% Ethanol/Wasser praktisch unabhängig vom pH-Wert: $10^4 k$ (für $T = 71.5^\circ\text{C}$) bei $\text{pH } 5$: 5.7 ± 0.3 , bei $\text{pH } 7$: 5.7 ± 0.3 , bei $\text{pH } 9$: $5.6 \pm 0.3 \text{ [s}^{-1}\text{]}$.

Im Verlauf einer kinetischen Messung blieb die Geschwindigkeitskonstante bis zu einem Umsatz von über 90% konstant, d. h. der für $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen typische Massenwirkungseffekt¹¹⁾ konnte nicht beobachtet werden. Bei einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion nimmt die beobachtete Geschwindigkeitskonstante wegen der steigenden Rekombination ständig ab (Schema 2)¹²⁾.

Das Ausbleiben des Massenwirkungseffektes bei **3f** führen wir darauf zurück, daß in stark verdünnter Lösung gemessen wurde ($[\text{Br}^-]$ maximal 0.00045 mol/l), so daß $1 + \alpha[\text{Br}^-] \approx 1$, d. h. $k_{\text{beob.}} \approx k_0$.

Tab. 3. Solvolysegeschwindigkeit von (Bromcyclopropylmethyl)en)cyclopropan (**3f**) in Ethanol/Wasser bei verschiedenen Temperaturen, pH 7.0

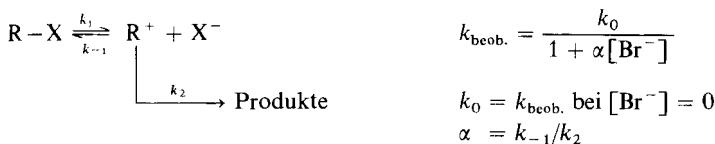
% Ethanol	Temp. [°C]	k [s^{-1}]	E_A [kcal/mol]	ΔH [kcal/mol]	ΔS [cal/mol · grad]
80	71.5	$5.7 \pm 0.3 \cdot 10^{-4}$	22.9 ± 3.6	21.7	-10.9 ± 0.8
80	51.0	$6.9 \pm 0.4 \cdot 10^{-5}$			
50	50.8	$2.28 \pm 0.13 \cdot 10^{-3}$	21.8 ± 3.5	21.2	-5.3 ± 1.8
50	40.0	$7.1 \pm 0.4 \cdot 10^{-4}$			

Tab. 4. Solvolyse von **3f** bei pH 7.0 in 50% Ethanol/Wasser in Gegenwart von KBr, $T = 50.8^\circ\text{C}$

$[\text{KBr}]$ [mol/l]	$10^3 k$ [s^{-1}]	$\alpha^{a)}$
0.000	2.28 ± 0.1	
0.002	2.21 ± 0.1	13.2
0.012	2.14 ± 0.1	5.5
0.024	2.07 ± 0.1	4.2
0.048	1.97 ± 0.1	3.3
0.056	1.87 ± 0.1	2.3
0.240	1.70 ± 0.1	1.4

^{a)} $\alpha = \frac{k_0 - k_{\text{beob}}}{[\text{Br}^-] \cdot k_{\text{beob}}}$ (s. Schema $3^{i,2}$)

Schema 2



Die Solvolysegeschwindigkeit wurde zusätzlich bei verschiedenen großen KBr-Zusätzen zum Lösungsmittel bestimmt. Tab. 4 und Abb. 1 zeigen die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der KBr-Konzentration in der Lösung. (Wegen des geringen Salzeffektes (s. u.) führt eine Messung bei konstanter Ionisierungsstärke nur zu einer geringen Veränderung der Werte bei kleinen KBr-Konzentrationen.) Es ist eine deutliche Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten bei steigender KBr-Konzentration im Lösungsmittel zu beobachten. Allerdings ist α nicht konstant; ebenso ergibt die Auftragung $k_0/k_{\text{beob.}}$ gegen $[\text{Br}^-]$ keine lineare Abhängigkeit.

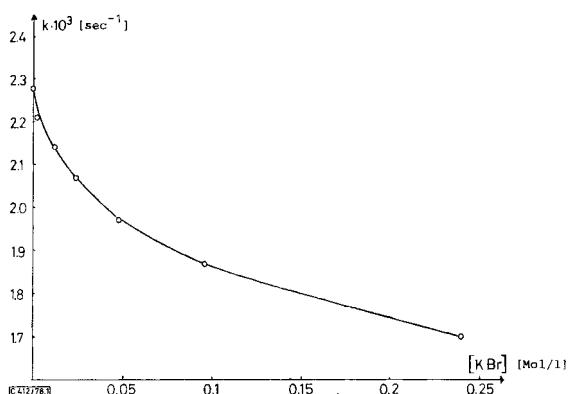


Abb. 1. Solvolyse von **3f** in 50% EtOH/H₂O bei pH 7, $T = 50.8^\circ\text{C}$, KBr-Zusatz zum Lösungsmittel

Weiterhin wurde die Änderung der Solvolysegeschwindigkeit bei LiClO_4 -Zusatz zum Lösungsmittel untersucht. Wie Tab. 5 und Abb. 2 zeigen, wurde die für einen speziellen Salzeffekt typische Abhängigkeit¹³⁾ mit folgenden Parametern gefunden: $k_{\text{extr}}^0/k_t^0 = 1.4$; $[\text{LiClO}_4]_{1/2} = 0.066 \text{ mol/l}$; $b = 0.53$.

Tab. 5. Solvolyse von (Bromcyclopropylmethylen)cyclopropan (3f) bei pH 10.0 in 50% Ethanol/Wasser in Gegenwart von LiClO₄, T = 40.0°C

[LiClO ₄] [mol/l]	10 ³ <i>k</i> [s ⁻¹]
0.000	0.71 ± 0.04 ^{a)}
0.067	0.85 ± 0.05
0.134	1.01 ± 0.06
0.269	1.13 ± 0.06
0.349	1.17 ± 0.06
0.403	1.20 ± 0.06

^{a)} Der Wert für $[\text{LiClO}_4] = 0$ wurde bei pH 7.0 gemessen, da zum Einstellen des Lösungsmittels auf pH 10.0 durch die Zugabe von NaOH bereits ein merklicher normaler Salzeffekt beobachtet wurde.

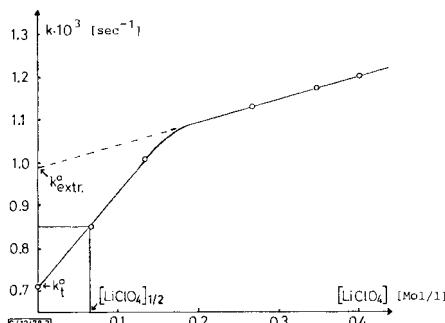


Abb. 2. Solvolysis von **3f** in 50% EtOH/H₂O bei pH 10, T = 40.0 °C, LiClO₄-Zusatz zum Lösungsmittel

Diskussion der Ergebnisse

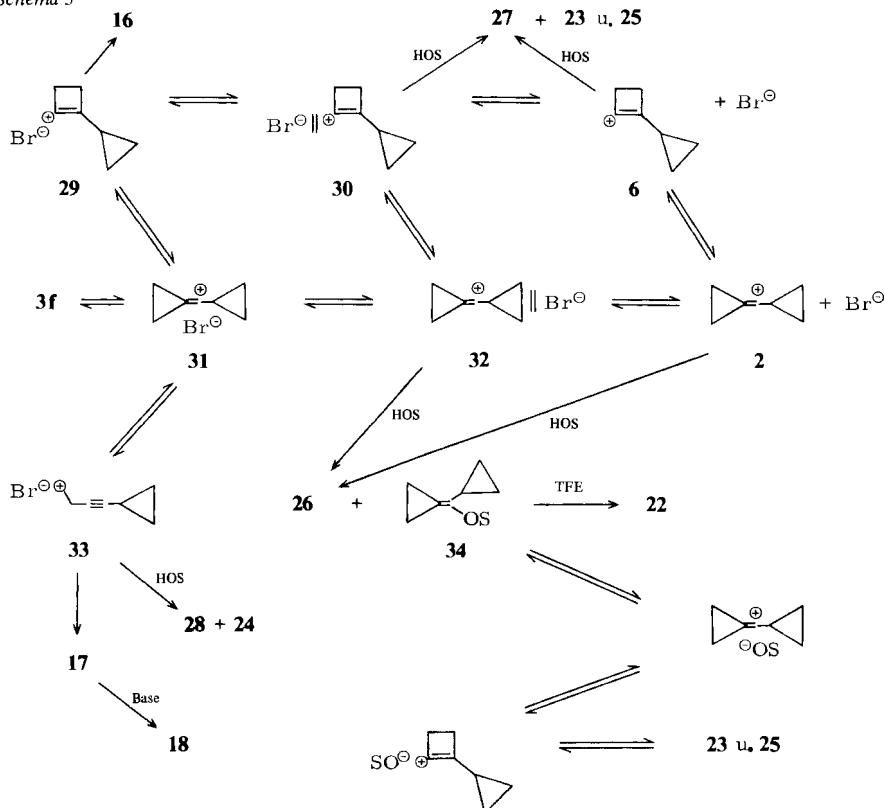
Die Art der Solvolyseprodukte (Tab. 1 und 2) und die Ergebnisse der kinetischen Messungen (Tab. 3–5) lassen ausschließlich eine S_N1-Reaktion als möglichen Solvolysemechanismus für das (Bromcyclopropylmethylene)cyclopropan (**3f**) zu. Insbesondere der gefundene Massenwirkungseffekt (Tab. 4, Abb. 1) beweist die Bildung von freien Ionen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Dissoziation von **3f**, da bei einer Reaktion, die ausschließlich über innere und äußere Ionenpaare verläuft, ein Gegenionenzusatz zum Lösungsmittel eine Erhöhung der Solvolysegeschwindigkeit bewirkt¹²⁾. Der in Ethanol/Wasser gefundene *m*-Wert von 0.92 bzw. 1.00 (der höchste bisher bei Vinylderivaten gefundene) zeigt, daß es sich praktisch um einen reinen *k_c*-Prozeß handelt¹⁴⁾. Die nichtlineare Abhängigkeit $k_0/k_{\text{beob.}}$ von $[\text{Br}^-]$ beim Massenwirkungseffekt (Tab. 4) und die Bildung der Homopropargylverbindungen **17**, **18**, **21** und **28**, die sich formal von dem primären, instabilen Homopropargylkation **9** ableiten, beweisen aber, daß die Solvolyseprodukte nicht allein über freie Ionen gebildet werden. Wie schon bei der Solvolyse des Bromides **3b** nachgewiesen wurde, solvolysiert deshalb **3f** auch unter Bildung von Ionenpaaren. Aufgrund der Produktanalysen und der kinetischen Daten nehmen wir den Reaktionsverlauf gemäß Schema 3 an.

Zunächst entsteht aus **3f** das innere Ionenpaar **31**, das zum großen Teil wieder zu **3f** rekombiniert und zu einem geringen Teil im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt weiter zum äußeren Ionenpaar **32** und dem freien Ion **2** dissoziiert.

Das innere Ionenpaar **31** kann sich, wie die anderen kationischen Zwischenstufen auch, umlagern in das isomere Cyclobutenyl-(**29**)¹¹ und das Homopropargyl-Ionenpaar **33**. Diese können ebenfalls zu den bei allen Solvolysen nachgewiesenen Bromiden **16** und **17** rekombinieren oder im Falle von **29** weiter zum äußeren Ionenpaar **30** dissoziieren. Auch die inneren Ionenpaare **29**, **31** und **33** können grundsätzlich mit dem Lösungsmittel reagieren, was einem *k_s*-Prozeß entspräche und für die Bildung der Homopropargyl-Substitutionsprodukte **24** und **28** angenommen wird. Für das innere Ionenpaar **31** wird jedoch wegen des hohen *m*-Wertes und für das innere Ionenpaar **29** wegen der Unmöglichkeit eines rückwärtigen Angriffes ein *k_s*-Prozeß ausgeschlossen.

Bei der inneren Rückkehr von **29**, **31** und **33** bilden sich neben dem Ausgangsbromid **3f** die Bromide **16** und **17**, die beide unter den Solvolysebedingungen stabil sind. Wie

Schema 3



durch gaschromatographische Verfolgung der Reaktion gezeigt wurde, kann das Bromid 17 in Gegenwart von Base zu 18 dehydrobromiert werden. Die Bildung von Eninen (entsprechend 18) wurde auch bei den Solvolysen von anderen (Brommethylen)cyclopropanen beobachtet, wurde aber hier entweder auf die Zersetzung eines instabilen Zwischenproduktes¹⁵⁾ (Enolether) oder auf die baseninduzierte Protoneliminierung aus dem Kation 2 zurückgeführt⁶⁾.

Bei der weiteren Dissoziation von 29 und 31 werden die äußeren Ionenpaare 30 und 32 und die freien Ionen 2 und 6 gebildet (Schema 3), die mit ihrem Gegenion zu den Bromiden 3f und 16 rekombinieren können; vorherrschend ist jedoch die Reaktion mit dem Lösungsmittel. Etwa 30% der gebildeten äußeren Ionenpaare rekombinieren wieder, wie sich aus dem Verhältnis $k_{\text{excr.}}^0/k_0^0$ aus dem speziellen Salzeffekt (Tab. 5 und Abb. 2) abschätzen lässt¹²⁾. Die Stufe der äußeren Ionenpaare konnte durch die Solvolyse unter Zusatz von LiCl und durch den beobachteten speziellen Salzeffekt nachgewiesen werden, da ein Anionenaustausch, der für die Bildung der Chloride 19, 20 und 21 sowie für den speziellen Salzeffekt verantwortlich ist, erst auf der Stufe des äußeren Ionenpaares eintreten kann¹²⁾.

Bei der Solvolyse von 3f in Trifluorethanol können sowohl ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus als auch ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus²⁾ ausgeschlos-

sen werden, weil die entstandenen Ether **23** und **24** in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OD}$ als Lösungsmittel kein Deuterium aufgenommen haben. Da außerdem bei der Solvolyse in Trifluorethanol und Trifluorethanol/Wasser analoge Produkte wie bei der Solvolyse in Ethanol/Wasser gebildet werden (Tabellen 1 und 2), nehmen wir an, daß sich die Solvolysemechanismen von **3f** in diesen Lösungsmitteln nicht unterscheiden.

Die Abhängigkeit des Verhältnisses von Solvolyseprodukten, die durch Rückkehrreaktionen entstehen (**16**, **17** und **18**), zu den Substitutionsprodukten **22**, **23**, **24**, **25**, **26**, **27** und **28** in Trifluorethanol und Trifluorethanol/Wasser von der Art der zugesetzten Pufferbase (Tab. 2), ist auf eine Reaktion zwischen Trifluorethanol und der Base zurückzuführen¹⁶⁾. Das dabei entstehende Trifluorethylat ist stärker nucleophil als Trifluorethanol und begünstigt die Bildung der Substitutionsprodukte.

Will man aus dem Verhältnis der Solvolyseprodukte auf die relativen Stabilitäten der beiden Kationen **2** und **6** schließen, so ist dies nur möglich, wenn stabile Endprodukte in einer kinetisch gelenkten Reaktion aus den Zwischenstufen gebildet werden. Dann sollte das Verhältnis der Produkte, die sich von den Zwischenstufen (hier die Kationen **2** und **6**) ableiten (Q-Wert in den Tabellen 1 und 2), in verschiedenen Lösungsmitteln annähernd konstant sein. Wie die Tabellen 1 und 2 zeigen, trifft dies nicht zu, der Q-Wert ist von der Art des Lösungsmittels abhängig. Daraus kann gefolgert werden, daß die Endprodukte aus den Kationen **2** und **6** nicht in einer kinetisch gesteuerten Reaktion entstehen. Es muß daher noch ein instabiles Zwischenprodukt geben, das unter thermodynamischem Reaktionsabschluß zugunsten anderer stabiler Produkte weiterreagiert. Die Bildung des Ketals **22**, das in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OD}$ als Lösungsmittel ein Deuterium aufgenommen hat, deutet auf den Ether **34** als instabiles Zwischenprodukt. Bei der Solvolyse von 1-Cyclopropylbut-1-in-4-yl-tosylat und -triflat wurde der Ether **34** als reaktives additionsfähiges Zwischenprodukt nachgewiesen¹⁷⁾. Dieser kann zum inneren Ionenpaar ionisieren (Schema 3) und dann z. B. zu dem stabileren Cyclobutenylether **23** und **25** isomerisieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Synthesen

Bromierung des (Cyclopropylmethylene)cyclopropan (14): Zur Lösung von 3 g (Cyclopropylmethylene)cyclopropan (**14**)⁷⁾ und 0.2 g Pyridin in 300 ml Pentan tropft man bei -17°C Brom-Pentanlösung (ca. 20 Vol.-% Br_2), bis leichte Braufärbung bestehen bleibt. Mit eiskalter wässriger Natriumsulfit-Natriumchlorid-Lösung wird ausgeschüttelt und anschließend die Pentanphase über Natriumsulfat getrocknet. Nach 10 min zieht man i. Wasserstrahlvak. bei 0°C das Pentan ab. Das so erhaltene Dibromid **15** (ca. 80 proz. Lösung) kann ohne Reinigung weiterverarbeitet werden. Ausb. 67%.

Dehydrobromierung von 15: Zur Lösung von 25.2 g (225 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 300 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei -17°C unter N_2 langsam 5.7 g (22.5 mmol) Dibromid **15** in 50 ml absol. THF. Man röhrt ca. 40 min, wobei sich das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. erwärmt. Dann gießt man auf 1.5 l eiskalte, gesättigte Natriumchloridlösung und extrahiert 1mal mit 150 ml und 2mal mit 100 ml Pentan. Die vereinigten Pentanphasen werden mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen, wobei 3.5 g dunkelbraunes Öl als Rückstand ver-

bleiben. Man erhält beim Umkondensieren bei 0.1 Torr 2.77 g eines hellgelben Öles, das nach GC zu ca. 80% aus dem gewünschten Bromid **3f** besteht. Ausb. 2.5 g (64%).

Reine Proben des Bromides **3f** wurden durch präp. GC (1/4"-Stahlsäule, 10% SGE SE 30 auf Voraport 60/80 mesh, 100°C, 60 ml He/min) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.7–1.0 (m, 4 H, Cyclopropyl-CH₂), 1.2–1.7 (m, 4 H, Cyclopropyliden-CH₂), 1.7–1.9 (m, 1 H, Cyclopropyl-tert. CH). – IR (Film): 860, 963, 1780 (C=C Valenz), 3010 cm⁻¹. – MS: m/e = 174 (28%, M⁺), 172 (33), 77 (100).

Solvolyse

1. Ausführung

Alle Solvolyse wurden in 1-ml-Gläschen mit Septumverschluß vorgenommen, wobei der Inhalt magnetisch gerührt wurde. Nach Vorlegen des Lösungsmittels (einschließlich der angegebenen Pufferbasen und Salzzusätze) wurde das Bromid **3f** (5 µl) mit einer Injektionsspritze durch das Septum zugegeben, das Septum erneuert und das Gläschen im Heizbad auf die angegebene Temperatur erwärmt. Die Solvolyseprodukte wurden durch direkte GC aus dem Reaktionsgemisch bestimmt.

2. Identifizierung der Solvolyseprodukte

Die Ketone **26** und **27** wurden durch präp. GC isoliert und durch Vergleich mit Originalproben identifiziert. Folgende Produkte wurden durch präp. GC (1/4"-Stahlsäule, 10% SGE SE 30 auf Voraport 60/80 mesh, 100°C, 60 ml He/min) isoliert und spektroskopisch identifiziert:

Dicyclopropylketon-bis(2,2,2-trifluoroethylacetal) (22): ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.42 bis 0.71 (m, 8 H, Cyclopropyl-CH₂), 0.84–1.11 (m, 2 H, Cyclopropyl-tert. CH), 3.97 (q, J = 8.6 Hz, 4 H, O-CH₂-CF₃). – MS: C₁₁H₁₄F₆O₂ (292.2) m/e = 292 (1%, M⁺), 262 (40), 251 (100).

1-Cyclopropyl-2-(2,2,2-trifluoroethoxy)-1-cyclobuten (23): ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 0.42 bis 0.73 (m, 4 H, Cyclopropyl-CH₂), 0.80–1.11 (m, 1 H, Cyclopropyl-tert. CH), 1.73–1.87 (m, 2 H, =CR-CH₂-), 2.37–2.51 (m, 2 H, O-C(=R)-CH₂), 4.20 (q, J = 8 Hz, 2 H, O-CH₂-CF₃). – MS: C₁₁H₁₄F₆O₂ (292.2) m/e = 292 (1%, M⁺), 262 (40), 251 (100).

1-Brom-2-cyclopropyl-1-cyclobuten (16): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.67 (m, 4 H, Cyclopropyl-CH₂), 1.43 (m, 1 H, Cyclopropyl-tert. CH), 2.28 (m, 2 H, =CR-CH₂), 6.67 (m, 2 H, =CBr-CH₂). – MS: C₇H₉Br (173.1) m/e = 174 (28%, M⁺), 172 (33), 77 (100).

(4-Brom-1-butinyl)cyclopropan (17): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.7 (m, 4 H, Cyclopropyl-CH₂), 1.2 (m, 1 H, Cyclopropyl-tert. CH), 2.66 (dt, J = 2 Hz, 2 H, C≡C-CH₂), 3.4 (t, J = 7.6 Hz, 2 H, CH₂Br). – MS: C₇H₉Br (173.1) m/e = 174 (19%, M⁺), 172 (19), 77 (100).

(3-Buten-1-yl)cyclopropan (18): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.54–1.00 (m, 4 H, Cyclopropyl-CH₂), 1.00–1.50 (m, 1 H, Cyclopropyl-tert. CH), 5.10–5.75 (m, 3 H, CH=CH₂).

Der Homopropylalkohol **28** wurde durch GC-Vergleich mit einer Originalprobe auf verschiedenen Säulen nachgewiesen. Die drei isomeren Chloride **19**, **20** und **21** sowie der Ether **24** wurden durch GC-MS-Vergleich mit den korrespondierenden Bromiden **3f**, **16** und **17** identifiziert. Die analogen Bromide und Chloride zeigen typische Übereinstimmungen im Fragmentierungsschema (Fragmente 91 bis 93). Auch ist das Retentionszeitverhältnis im GC (unpolare Säule, isotherme GC) der drei Chloride **19**, **20** und **21** untereinander genau gleich dem Retentionsverhältnis der drei Bromide **3f**, **16** und **17** untereinander.

Kinetik

Die automatischen Titrationen wurden mit einer Apparatur der Fa. Metrohm durchgeführt (Impulsomat E 473, pH-Meter E 512, Dosimat, thermostatisierbares Glasgefäß mit 35 ml Inhalt, Glaselektrode, Schreiber). In dem mit Kühlfinger versehenen Glasgefäß wurden unter magnetischem Rühren 35 ml des Lösungsmittels, gegebenenfalls mit Salzzusätzen, 1 h thermostatisiert.

Da Lösungen von LiClO_4 in 50% EtOH/H₂O ein pH zwischen 10 und 11 haben, wurden die Geschwindigkeitskonstanten in diesem System bei pH 10 gemessen, wobei zur Vermeidung von CO₂-Absorption aus der Luft ein ständiger N₂-Strom durch das Glasgefäß geleitet wurde.

Dann wurden mit einer Injektionsspritze 2 µl des Bromides **3f** zugegeben und anschließend durch automatischen Nullwertvergleich die bei der Solvolysen freigesetzte Säure mit 0.015 N NaOH (in dem entsprechenden Lösungsmittel angesetzt) titriert.

Die Auswertung der Meßwerte erfolgte graphisch durch eine Auftragung $\ln(a - x)$ gegen t (a = Endwert der NaOH-Zugabe in ml, x = Zugabe zum Zeitpunkt t , t = Zeit in Sekunden). Die Geschwindigkeitskonstanten wurden durch ein Rechenprogramm ermittelt, das einen optimalen Endwert a für eine möglichst lineare Abhängigkeit $\ln(a - x)$ von t sucht.

Literatur

- ¹⁾ 30. Mitteil.: *M. Hanack, E. J. Carnahan, A. Krowczynski, W. Schoberth, L. R. Subramanian und K. Subramanian*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 100 (1979).
- ²⁾ *M. Hanack*, Angew. Chem. **90**, 346 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 333 (1978).
- ³⁾ *M. Hanack*, Acc. Chem. Res. **9**, 364 (1976).
- ⁴⁾ *Y. Apelöig, J. B. Collins, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople und D. Cremer*, Tetrahedron Lett., im Druck.
- ⁵⁾ *M. Hanack, T. Bässler, W. Eymann, W. E. Heid und R. Kopp*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6686 (1974).
- ⁶⁾ *J. Salau* und *M. Hanack*, J. Org. Chem. **40**, 1994 (1975).
- ⁷⁾ *R. Kopp und M. Hanack*, Angew. Chem. **87**, 874 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 821 (1975).
- ⁸⁾ *H. J. Schneider, H. Schneider-Bernlöhr und M. Hanack*, Liebigs Ann. Chem. **722**, 234 (1969).
- ⁹⁾ *S. Winstein und E. Grunwald*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 846 (1948).
- ¹⁰⁾ *S. Winstein und A. H. Fainberg*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5937 (1957).
- ¹¹⁾ *C. K. Ingold*, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 483ff., Cornell University Press, Ithaca 1969.
- ¹²⁾ *D. J. Raber, J. M. Harris und P. v. R. Schleyer*, Ions and Ion Pairs in Solvolysis Reactions in Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Herausgeber *M. Szwarc*, Bd. II, Wiley Interscience, New York, N. Y. 1974.
- ¹³⁾ *S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg und G. C. Robinson*, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2597 (1954).
- ¹⁴⁾ *P. v. R. Schleyer, J. L. Fry, L. K. Lam und C. J. Lancelot*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2542 (1970).
- ¹⁵⁾ *J. L. Deroque, F. B. Sundermann, N. Youssif und M. Hanack*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 419.
- ¹⁶⁾ *H. Stutz*, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1978.
- ¹⁷⁾ *W. Schoberth*, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1977.