

# Vinyl-Kationen\*

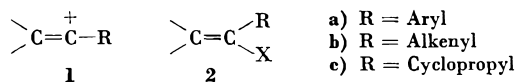
Von C. A. GROB

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

## Summary

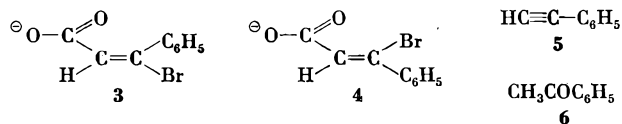
The generation of vinyl cations in the solvolysis of activated vinyl bromides was first demonstrated in 1964. Since then considerable evidence has accumulated showing that they are true intermediates in nucleophilic substitution and elimination reactions ( $S_N1-E1$ ) at olefinic carbon. The evidence includes rate and product studies, ion pair recombination, substituent and stereochemical effects.

Kaum eine Klasse von reaktiven organischen Zwischenstufen ist so unvermittelt ins Rampenlicht gerückt worden wie jene der Vinyl-Kationen. Vor wenigen Jahren noch unbeachtet oder abgelehnt, sind sie jetzt Gegenstand einer wachsenden Zahl von Untersuchungen geworden. Wegen der gebotenen Kürze können hier nur Arbeiten aus unserem Laboratorium berücksichtigt werden. Doch sei auf kürzlich erschienene Übersichtsreferate hingewiesen<sup>1</sup>.



In den Vinyl-Kationen (1) befindet sich die positive Ladung formal am Kohlenstoffatom einer olefinischen Doppelbindung. Mit nur zwei, vermutlich linear angeordneten Liganden, gehören Vinyl-Kationen zur Gruppe der disubstituierten<sup>1b</sup> oder digonalen Carbonium-Ionen<sup>2</sup>.

Die früheren Vorbehalte gegen die Existenz von Vinyl-Kationen waren nicht unberechtigt, fußten sie doch auf der Erfahrung, daß Vinylhalogenide (2) (X = Halogen) im Gegensatz zu Alkylhalogeniden weder in wäßrigen Medien hydrolysiert werden, noch mit Silbernitrat unter Abscheidung von Silberhalogenid reagieren. Dennoch schien es nicht abwegig, daß ein Elektronen-liefernder Substituent, wie Aryl (2a) oder Alkenyl (2b), die Ionisation von Vinylhalogeniden zu Vinyl-Kationen (1) unter solvolytischen Bedingungen ermöglichen würde. Diese Mutmaßung hat sich in der Folge bestätigt<sup>2</sup>. Wie neulich gefunden worden ist, übt der Cyclopropylrest (2c) eine ähnliche Wirkung aus<sup>3</sup>.



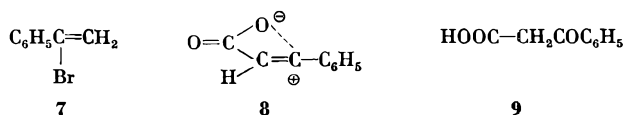
\* Nach Vorträgen in den Chemischen Gesellschaften Fribourg, Lausanne und Genève.

<sup>1</sup> a) M. HANACK, *Accounts of Chemical Research* 3 (1970) 209; b) H. G. RICHEY und J. M. RICHEY, in *Carbonium Ions*, Vol. 2, S. 399, Eds. G. A. OLAH und P. VON R. SCHLEYER, Wiley-Interscience, New York 1970.

<sup>2</sup> C. A. GROB und G. CSEH, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 194.

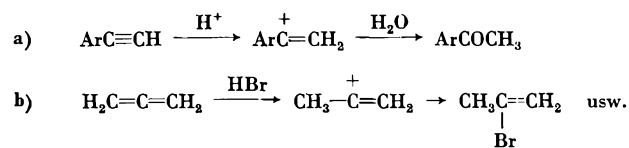
<sup>3</sup> M. HANACK und T. BÄSSLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 2117; S. A. SHERROD und R. G. BERGMANN, *ibid.* 91 (1969) 2115.

Die ersten Hinweise für die Bildung von Vinyl-Kationen als Zwischenstufe bei einer solvolytischen Reaktion fanden sich bei der Untersuchung der Decarboxylierung der Kaliumsalze von *cis*- und *trans*- $\beta$ -Bromzimtsäure (3) bzw. (4) in Wasser<sup>4</sup>. Während das *cis*-Anion (3) ausschließlich zu Phenylacetylen (5) decarboxyliert wurde, lieferte das *trans*-Anion (4) außerdem noch Acetophenon (6). Zudem reagierte das *cis*-Anion (3) in 80% Äthanol etwa  $10^4$  mal rascher als  $\alpha$ -Bromstyrol (7), das *trans*-Anion (4) nur etwa  $10^2$  mal so rasch.



Aus diesen und weiteren Resultaten wurde geschlossen, daß die stereoisomeren Kaliumsalze nach verschiedenen Mechanismen reagieren. Im Falle des *cis*-Isomeren (3) wurde der einstufige, synchrone Fragmentierungsmechanismus<sup>5</sup> angenommen, bei welchem sich die Carboxylgruppe und das Bromatom gleichzeitig von der Doppelbindung ablösen. Beim *trans*-Isomeren (4) hingegen wurde die Ionisation des Bromatoms zum Zwitterion (8) postuliert. Dieses stellt ein durch die Carboxylatgruppe elektrostatisch stabilisiertes Vinyl-Kation dar, das durch Decarboxylierung ebenfalls in Phenylacetylen übergeht. Ein Teil reagiert aber durch Koordination von Wasser unter Bildung von Benzoylessigsäure (9), welche anschließend zu Acetophenon (6) decarboxyliert wird. Die Überprüfung dieser Hypothese führte zu den im folgenden beschriebenen Untersuchungen über Bildung, Nachweis und Eigenschaften von Vinyl-Kationen.

Bevor auf diese Arbeiten eingegangen wird, sei erwähnt, daß von anderer Seite Vinyl-Kationen als Zwischenstufen zweier längst bekannter Reaktionen nachgewiesen wurden, nämlich bei der säurekatalysierten Addition von Wasser an Phenylacetylene<sup>6</sup> (a) und bei der Addition von Bromwasserstoff an Allen<sup>7</sup> (b):



<sup>4</sup> C. A. GROB, J. CSAPILLA und G. CSEH, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1590.

<sup>5</sup> C. A. GROB, *Mechanismen und Stereochemie der heterolytischen Fragmentierung*, *Angew. Chem.* 89 (1969) 543.

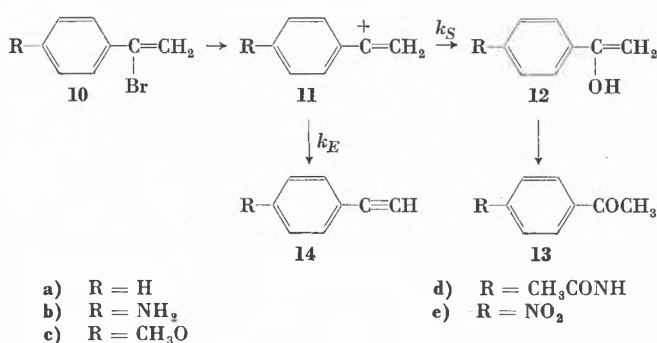
<sup>6</sup> R. W. BOTT, C. EABORN und D. R. M. WALTON, *J. Chem. Soc.* 1965, 384.

<sup>7</sup> K. GRIESBAUM, *Angew. Chem.* 76 (1964) 782; *ibid.* 81 (1969) 966.

Daß solche elektrophile Additionen heute noch in Lehrbüchern ohne kationische Zwischenstufen formuliert werden, bezeugt, wie stark die Widerstände gegenüber der Vorstellung von Vinyl-Kationen gewesen sind.

Auf Grund der oben erwähnten Erfahrungen mit *trans*- $\beta$ -Bromzimsäure (4) schienen  $\alpha$ -Bromstyrole (10) mit Elektronen-liefernden Substituenten in *p*-Stellung zum Nachweis von Vinyl-Kationen besonders geeignet. In diesem Falle sollte die Bildungstendenz größer und durch den *p*-Substituenten regulierbar sein. Diese Erwartungen wurden erfüllt, wie eine Studie der Reaktionsgeschwindigkeit (RG) und der Produkte von  $\alpha$ -Bromstyrol (10a) und einigen *p*-substituierten Derivaten (10b-e) in 80% Äthanol zeigte<sup>2</sup>.

Schema 1



Wie die relativen RG-Konstanten zeigen (Tabelle 1), ist die Ionisationsgeschwindigkeit in starkem Maße von der Natur des *p*-Substituenten abhängig. Während  $\alpha$ -Brom-*p*-aminostyrol (10b) bereits bei gewöhnlicher Temperatur rasch reagiert, tritt mit  $\alpha$ -Bromstyrol (10a) erst oberhalb 170° eine merkliche Reaktion auf. Das *p*-Nitroderivat (10e) reagiert selbst bei 190° unmeßbar langsam, während das *p*-Methoxy-(10c) und das *p*-Acetaminoderivat (10d) eine Mittelstellung einnehmen. Ferner ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Zusätzen von 1 bis 5 Moläquivalenten Triäthylamin unabhängig.

Tabelle 1. Relative RG-Konstanten erster Ordnung von *p*-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C=CH<sub>2</sub> in 80 volumprozentigem Äthanol bei 100°

R	k <sub>rel</sub>	Reaktion mit AgNO <sub>3</sub>
NH <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>8</sup>	sofort
CH <sub>3</sub> O	8,5 · 10 <sup>3</sup>	rasch oberhalb 75°
CH <sub>3</sub> CONH	2,2 · 10 <sup>3</sup>	rasch oberhalb 75°
H	1	110°
NO <sub>2</sub>	—	—

Eine ähnliche Abstufung der Reaktivität zeigen die  $\alpha$ -Bromstyrole (10a-e) gegenüber Silbernitrat in wäßrigem Äthanol (Tabelle 1). Während das *p*-Aminoderivat (10b) augenblicklich Silberbromid abscheidet, tritt mit dem *p*-Methoxyderivat (10c) erst oberhalb 75°,

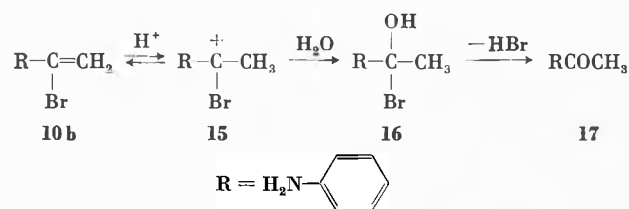
mit  $\alpha$ -Bromstyrol (10a) erst oberhalb 100° die Bildung eines Niederschlags ein. Beim *p*-Nitroderivat (10e) wurde unter diesen Bedingungen keine Reaktion beobachtet.

Bei der Solvolyse der  $\alpha$ -Bromstyrole (10a-d) entstehen Acetophenone (13) und Phenylacetylene (14) in wechselnden Anteilen. So liefern  $\alpha$ -Bromstyrol (10a) und das *p*-Aminoderivat (10b) in schwach alkalischer Lösung die entsprechenden Ketone (13) und Acetylene (14) im Verhältnis von etwa 3:1<sup>8</sup>.

Diese Befunde, nämlich ein von Basenzusätzen unabhängiger Reaktionsverlauf erster Ordnung, enormer Substituenteneinfluß, Silberionkatalyse sowie Art der Produkte wären ausreichend, um den in Schema 1 formulierten S<sub>N</sub>1-E1-Mechanismus zu sichern. In anderen Worten: Die  $\alpha$ -Bromstyrole (10a-d) ionisieren im RG-bestimmenden Schritt zu Vinyl-Kationen (11a-d), die in raschen Folgereaktionen über die Enole 12 in Ketone 13 und durch Abgabe eines Protons in Acetylene (14) übergehen. Die  $\alpha$ -Bromstyrole verhalten sich wie tertiäre oder gewisse sekundäre Alkylhalogenide, welche ebenfalls unter solvolytischen Bedingungen über kationische Zwischenstufen zu Substitutions- und Eliminationsprodukten reagieren. Damit wurde erstmals eine nukleophile Substitution und Elimination vom S<sub>N</sub>1-E1-Typus am trigonalen, sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom nachgewiesen<sup>2</sup>.

So einleuchtend diese Schlußfolgerung erschien, ist sie vielfach auf Kritik gestoßen. Es ist eingewendet worden, daß im Falle von  $\alpha$ -Brom-*p*-aminostyrol (10b) eine säurekatalysierte Hydratation nicht ausgeschlossen wäre (Schema 2)<sup>9</sup>. Nach dieser Auffassung führt die Reaktion von (10b) über dessen protonierte Form (15) zum geminalen Hydroxybromid (16), dem Vorläufer des Ketons (17).

Schema 2



Als Säure-katalysierter Prozeß müßte die RG zunächst mit der H<sup>+</sup>-Konzentration zunehmen, unterhalb von etwa pH 3 aber zurückgehen, weil mit fortschreitender Protonierung der Aminogruppe deren aktivierender Effekt ausgeschaltet wird.

Die Reaktion von  $\alpha$ -Brom-*p*-aminostyrol (10b) in 50% wäßrigem Dioxan (in Wasser ist die Reaktion zu rasch) bei verschiedenen H<sup>+</sup>-Konzentrationen zeigte aber das umgekehrte Verhalten. Die RG blieb zwischen pH\* 13

<sup>8</sup> Unveröffentlichte Versuche mit H. R. PFAENDLER.

<sup>9</sup> W. M. SCHUBERT und G. W. BARFKNECHT, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 207.

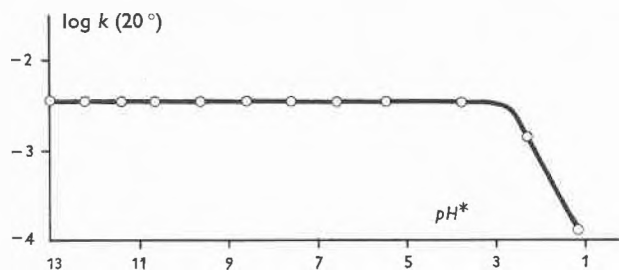


Abb. 1

und  $3^{10}$  konstant, um unterhalb  $pH^*$  3 stark abzufallen<sup>8</sup> (Abb. 1). Ein solches  $pH$ -Profil entspricht aber dem Solvolysemechanismus (Schema 1), der an und für sich  $pH$ -unabhängig ist, bei  $pH^* < 3$  aber wegen der Protonierung der Aminogruppe gehemmt wird. Damit dürfte die Säure-katalysierte Hydratation (Schema 2) endgültig ausgeschlossen worden sein.

Die eingehendere Untersuchung der Solvolyse von  $\alpha$ -Brom-*p*-aminostyrol (**10b**) in 50% Dioxan brachte zwei neue Tatsachen ans Licht<sup>8</sup>. Es zeigte sich, daß zwar die RG  $pH$ -unabhängig ist (Abb. 1), nicht aber die Produktzusammensetzung. So nahm der Anteil an *p*-Aminoacetophenon (**13b**) zwischen  $pH^*$  3,9 und 13,1 von 84% auf 15% ab, der Anteil an *p*-Aminophenylacetylen (**14b**) entsprechend zu (Tabelle 2). Somit nimmt das Verhältnis der RG-Konstanten der raschen Folgeschritte  $k_S$  und  $k_E$  (Schema 1) mit zunehmendem  $pH^*$ -Wert ab, weil die Elimination durch die Erhöhung der Basenkonzentration mehr gefördert wird als die nukleophile Addition zum Enol (**12b**).

Tabelle 2. Einfluß von  $pH^*$  auf die Produktanteile bei der Reaktion von  $\alpha$ -Brom-*p*-aminostyrol ( $c = 5 \cdot 10^{-5} M$ ) in 50 volumprozentigem Dioxan bei 20°

$pH^*$ a	Puffer b	% Keton ( <b>13b</b> )	% Acetylen ( <b>14b</b> )
3,9	Citrat	84	16
6,3	Citrat	81	19
8,0	Citrat	75	25
8,7	Phosphat	65	35
10,7	Borat	44	56
13,1	Phosphat	15	85

a) Scheinbarer  $pH$ -Wert in 50% Dioxan

b) Konzentration  $1,0 \cdot 10^{-3}$

Ferner sind bei konstantem  $pH^*$  die Anteile an Keton (**13b**) und Acetylen (**14b**) auch von der Pufferkonzentration abhängig, indem bei  $pH^*$  8,6 die Erhöhung der Konzentration an Phosphatpuffer von  $10^{-3}$  auf  $10^{-2} M$  eine Zunahme des Acetylenanteils von 33 auf 76% zur Folge hat. Offenbar handelt es sich um einen Fall von allgemeiner Basenkatalyse bei einem raschen und daher kinetisch nicht erfaßbaren Folgeschritt.

<sup>10</sup>  $pH^*$ : scheinbarer  $pH$ -Wert in 50% Dioxan.

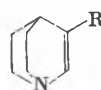
Als nächstes stellte sich die Frage nach dem sterischen und polaren Einfluß einer Methylgruppe am  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Doppelbindung von  $\alpha$ -Bromstyrolen. Zu diesem Zwecke wurden die RG-Konstanten von *cis*-(**18a**) und *trans*-1-Brom-1-*p*-anisylpropen (**18b**) ermittelt und mit jener des  $\alpha$ -Brom-*p*-methoxystyrols (**10c**) verglichen<sup>11</sup>.

Tabelle 3. RG-Konstanten erster Ordnung in 80 volumprozentigem Äthanol (110°)

An =	$k$ ( $s^{-1}$ )	$k_{rel}$
<b>18a</b>	$6,56 \cdot 10^{-4}$ a	6,43
<b>18b</b>	$7,92 \cdot 10^{-5}$	0,78
<b>10c</b>	$1,02 \cdot 10^{-4}$	1

a) = Anfänglicher Meßwert

Bekanntlich wird der Methylgruppe, wenn sie sich an einer Doppelbindung befindet, eine Elektronen-liefernde Wirkung zugeschrieben, was auf ihren induktiven Effekt oder auf Hyperkonjugation zurückgeführt wird. So ist beispielsweise 3-Methyldehydrochinucidin (**19**) ( $pK_A$  10,11) um 0,23 Einheiten basischer als Dehydrochinucidin (**20**) ( $pK_A$  9,88)<sup>12</sup>. Es wäre daher zu erwarten, daß die Methylgruppe in (**18a**) und (**18b**) die Ionisation fördert.

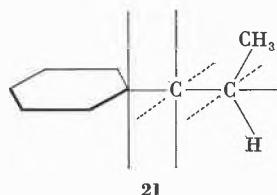


**19** R = CH<sub>3</sub>  
**20** R = H

Wie Tabelle 3 zeigt, reagiert *cis*-1-Brom-1-anisylpropen (**18a**) in 80% Äthanol etwa sechsmal rascher, das *trans*-Isomere (**18b**) aber etwa 20% langsamer als  $\alpha$ -Brom-*p*-methoxystyrol (**10c**). Die Methylgruppe hat also das eine Mal einen reaktionsfördernden Effekt, das andere Mal einen, wenn auch geringen, dämpfenden Effekt. Nach Molekelmodellen zu schließen, ist dafür ein sterischer Effekt verantwortlich. Denn im *cis*-Isomeren (**18a**) bedrängen sich die Methylgruppe und der Anisylrest dermaßen, daß letzterer aus der Ebene der Doppelbindung herausgedreht wird. Die resultierende Schwächung der Konjugation ist an der im Vergleich zu **18b** kürzerwelligen UV-Absorption ersichtlich. Im Laufe der Ionisation zum linearen Vinyl-Kation (**21**) läßt die sterische Hinderung nach. Zudem ist der abgedrehte Anisylrest imstande, mit dem entstehenden *p*-Orbital am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom zu konjugieren.

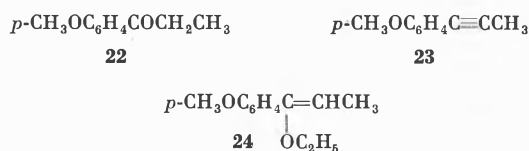
<sup>11</sup> Unveröffentlichte Versuche mit R. NUSSBAUMER.

<sup>12</sup> Unveröffentlichte Versuche mit J. ZERGENYI.



Im Modell des *trans*-Isomeren (**18 b**) ist keine sterische Behinderung der Substituenten zu erkennen. Die Ionisationsgeschwindigkeit, welche etwas geringer als diejenige von (**10 c**) ist, kann daher als normal angesehen werden. Somit übt die  $\beta$ -Methylgruppe keine stabilisierende Wirkung auf das Vinyl-Kation (**21**) aus.

Ein weiteres Resultat der kinetischen Untersuchung von *cis*- (**18 a**) und *trans*-1-Brom-1-anisylpropen (**18 b**) ist bemerkenswert. Die in Tabelle 3 angegebene RG-Konstante von  $6,56 \cdot 10^{-4}$  ( $s^{-1}$ ) gilt nur am Anfang der Messung. Später fällt sie allmählich und nähert sich der RG-Konstante des *trans*-Isomeren (**18 b**). Fallende RG-Konstanten können die Umwandlung in eine langsamer reagierende Verbindung, in diesem Falle eine *cis-trans*-Isomerisierung, anzeigen. Tatsächlich konnten, nachdem das *cis*-Isomere (**18 a**) praktisch verbraucht war, etwa 14% *trans*-Isomeres (**18 b**) neben *p*-Methoxypropio-phenon (**22**), 1-*p*-Anisyl-1-propin (**23**) und 1-Äthoxy-1-*p*-anisylpropen (**24**) isoliert werden. Aus dem achtmal langsamer reagierenden *trans*-Isomeren (**18 b**) entstehen unter diesen Bedingungen nur die Solvolysprodukte **22**, **23** und **24**.



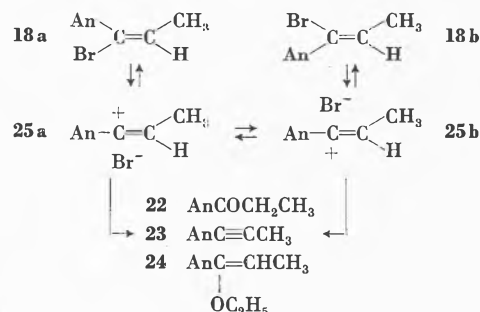
Die *cis-trans*-Isomerisierung kann ebenfalls durch Erhitzen in Nitrobenzol auf  $150^\circ$  erreicht werden. Im Gleichgewicht überwiegt das sterisch ungehinderte *trans*-Isomere im Verhältnis 7:1.

Diese Resultate sprechen für einen Isomerisierungs-Solvolyse-Mechanismus gemäß Schema 3. So führt die Ionisation des *cis*-Isomeren (**18 a**) zunächst zum Ionenpaar (**25 a**), in welchem Vinyl-Kation und Bromidion noch unmittelbar benachbart sind (Kontaktionenpaar). Rekombination der Ionen ergibt wieder das *cis*-Isomere. Dreht sich innerhalb des Lösungsmittelkäfigs das Bromidion um das Vinyl-Kation herum, so resultiert eine Konstellation des Ionenpaares (**25 b**), welche durch Rekombination zum *trans*-Isomeren (**18 b**) führt.

Mit der Rekombination der Ionenpaare **25 a** und **25 b** konkurriert aber ihre Dissoziation, welche jedem Kation und Anion eine eigene Solvathülle verschafft. Durch Reaktion mit wässrigem Äthanol gehen die jetzt nicht mehr unterscheidbaren Vinyl-Kationen in Keton (**22**), Alkin (**23**) und Enoläther (**24**) über. Wie bei der Solvolyse von Alkylhalogeniden scheinen somit auch bei

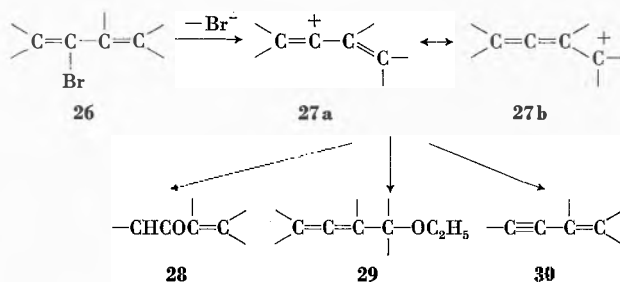
der Solvolyse von Vinylhalogeniden Ionenpaare aufzutreten. Auch hier bedarf es aber besonderer Umstände, wie der Isomerisierung, um sie in Erscheinung treten zu lassen.

Schema 3



Wie anfangs erwähnt, sollte die notorische Reaktions-trägheit einfacher Vinylhalogenide ebenfalls überwunden werden können, wenn das entstehende Vinyl-Kation durch Konjugation mit einer zweiten Doppelbindung stabilisiert wird. Diese Voraussetzung erfüllen 2-Bromdiene (**26**), deren Ionisation zum mesomeren Vinyl-Kation (**27 a-b**) führt. Es zeigte sich aber bald, daß eine brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit erst erreicht wird, wenn das 2-Bromdienen eine bestimmte Anzahl von Alkylsubstituenten trägt.

Schema 4



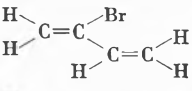
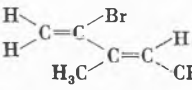
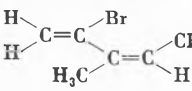
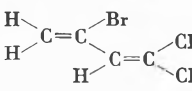
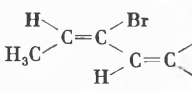
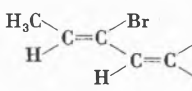
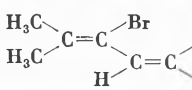
Um den Einfluß der Zahl und Stellung der zur Aktivierung erforderlichen Alkylgruppen festzustellen, wurde eine Reihe von mono-, di-, tri- und tetra-methylierten 2-Bromdienen hergestellt und deren RG und Reaktionsprodukte in 80% Äthanol untersucht (Tabelle 4)<sup>13</sup>.

Die relativen RG-Konstanten lassen den starken Einfluß der Methylsubstitution erkennen. Eine Methylgruppe am C-4, wie in **33** und **34**, erhöht die RG um etwa  $10^2$ , zwei Methylgruppen wie in **35** um mehr als  $10^4$ . Beträgt die Halbwertszeit des 2-Brombuta-1,3-diens (**32**) fast sechs Monate, so ist jene des 4,4'-dimethylierten Derivats (**35**) weniger als 10 Minuten.

Hingegen beeinflussen Methylgruppen an C-1 die RG nur wenig, wie der Vergleich von **36** und **38** mit **35** lehrt. Bei der Verbindung **37** tritt sogar eine Erniedri-

<sup>13</sup> C. A. GROB und R. SPAAR, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 2119.

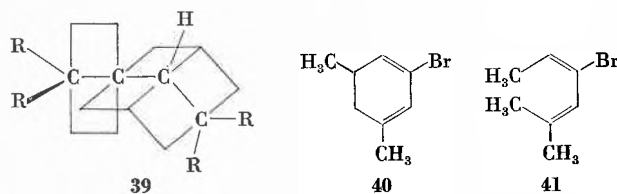
Tabelle 4. Relative RG-Konstanten von 2-Bromdienen in 80 volumprozentigem Äthanol

	$k_{rel}^{100^\circ}$
32 	etwa 0,01
33 	1
34 	2
35 	535
36 	715
37 	298
38 	762

gung der RG durch den Methylsubstituenten an C-1 ein. Damit findet der oben erwähnte Befund, daß Methylsubstitution am  $\beta$ -C-Atom eines Vinyl-Kations keine zusätzliche Stabilisierung bewirkt, eine Bestätigung. Der  $k_{rel}$ -Wert der Verbindung 37 läßt sogar auf eine geringe Destabilisierung schließen. Die etwas rascher reagierenden Verbindungen 36 und 38 sind infolge sterischer Hinderung nicht planar, wie aus der kürzerwelligen UV-Absorption hervorgeht. Dadurch wird der Grundzustand angehoben und die Reaktivität etwas erhöht.

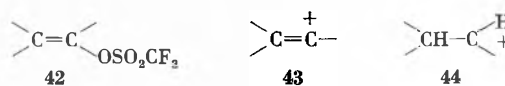
Der reaktionsfördernde Einfluß von Methylgruppen an C-4 ist auf die Verteilung der positiven Ladung im mesomeren Vinyl-Kation (27 a–b) zurückzuführen. Die Grenzform 27 b bringt zum Ausdruck, daß sich ein Teil des Elektronendefizits am C-4 auswirkt, wo er durch die Methylgruppen kompensiert wird. Die Produkte leiten sich durch Koordination des Lösungsmittels an beiden kationischen Zentren ab. So entsteht sowohl das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton (28) (über die Enolform) als auch der Allenäther (29), der in allen untersuchten Beispielen das Hauptprodukt war. Außerdem wird durch Abgabe eines Protons jeweils auch das Acetylderivat 30 gebildet.

Die mittels der Grenzformeln 27 a–b symbolisierte Ladungsverteilung ist nur möglich, wenn die Ebenen der Doppelbindungen im ursprünglichen Dien 26 senkrecht zueinander stehen. Nur dann kann sich nämlich die allenartige Struktur 39 ausbilden. In dieser sind C-1, -2 und -3 linear angeordnet und die Achsen der  $p$ -Orbitale an C-2, -3 und -4 parallel.



Daraus folgt, daß ein 2-Bromdien, in welchem aus strukturellen Gründen C-1, -2 und -3 nicht linear sein können und die beiden Doppelbindungen koplanaar angeordnet sind, die bekannte Reaktionsträgheit isolierter Vinylbromide aufweisen muß. Solche Verhältnisse finden sich in erster Näherung in 3-Brom-1,5-dimethylcyclohexa-1,3-dien (40), welches daher bedeutend langsamer reagieren sollte als das offenkettige und daher drehbare *cis*-3-Brom-5-methyl-2,4-hexadien (41). Tatsächlich reagiert das zyklische Bromdien (40) weder in 80% Äthanol bei 180° noch beim Erwärmen in Gegenwart von Silbernitrat<sup>14</sup>. Im Gegensatz dazu weist das azyklische Analoge 41 bei 90° eine Halbwertszeit von 25 Minuten auf und reagiert bei 20° momentan mit Silbernitratlösung<sup>13</sup>. Dieses Resultat unterstreicht die Bedeutung stereoelektronischer Faktoren für die Stabilität mesomerer Vinyl-Kationen.

Vinylbromide sind somit unter den gemäßigten Bedingungen einer Solvolyse zur Ionisation befähigt, sofern relativ stabile Vinyl-Kationen entstehen können. Es war aber zu erwarten, daß selbst gewöhnliche Vinyl-Kationen in Lösung erzeugt werden können, wenn die nukleofuge Gruppe eine genügend große Ionisierungstendenz aufweist. Diese Voraussetzung erfüllen Vinyltrifluormethansulfonate (42), deren Solvolyse in neuester Zeit zur Erzeugung nicht konjugierter Vinyl-Kationen verwendet worden ist<sup>15</sup>. Damit sind Untersuchungen von Vinyl-Kationen auf breiter Front möglich geworden.



Die Bildungstendenz von Vinyl-Kationen (43) ist sicherlich geringer als jene von entsprechenden sekundären Carbonium-Ionen (44). Doch weisen die beiden kurzlebigen Zwischenstufen manche gemeinsame Züge auf, wie die erwähnte Neigung zur Ionenpaar-Bildung und zur Umlagerung<sup>1a</sup>.

Die verspätete Entdeckung der Vinyl-Kationen ist die Folge lang gehegter Vorurteile. Daß sie abgebaut wurden und das Neuland so rasch erschlossen werden konnte, ist nicht zuletzt den bewährten Arbeitsmethoden zu verdanken, welche die Entwicklung der Chemie der Carbonium-Ionen mit sich brachte.

<sup>14</sup> C. A. GROB und H. R. PFAENDLER, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 2130.

<sup>15</sup> P. J. STANG und R. SUMMERVILLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 4600; A. MARTINEZ *et al.*, *Angew. Chem.* 82 (1970) 323; T. E. DUEBNER *et al.*, *Angew. Chem.* 82 (1970) 517.