



Arbeitsvorschrift (vgl. Tabelle 1, Nr. 13)

20 ml (90 mmol) (+)-DAB und 20 ml n-Pentan werden unter Argon bei  $-80^{\circ}\text{C}$  mit 10 mmol Butyllithium (2.7 M in n-Hexan) versetzt und mit einem Teflon-Flügelrührer gerührt. Das aus Pentan bestehende Bad wird durch Zugabe von flüssigem Stickstoff zum Erstarren gebracht ( $-130^{\circ}\text{C}$ ). Der Inhalt des Kolbens nimmt honigartige Konsistenz an. Man gibt innerhalb 5 min 10 mmol Benzaldehyd in 5 ml Pentan zu, wobei sich ein Niederschlag bildet. Nach der Zugabe erstarrt die Mischung gelegentlich und wird unrührbar. Man läßt langsam aufwärmen, fügt bei  $-50^{\circ}\text{C}$  2 ml Wasser zu, säuert unter Eiskühlung mit halbkonz. HCl an, spült mit Pentan in einen Scheidetrichter und extrahiert die wäßrige Phase mit Pentan. Die vereinigten Pentanphasen werden mit verdünnter HCl,  $\text{NaHCO}_3$  und Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Destillation liefert 1.21 g (74%) 1-Phenyl-1-pentanol (gaschromatographisch rein);  $K_p = 81^{\circ}\text{C}/0.8\text{ Torr}$ ;  $[\alpha]_D = +5.74^{\circ}$  (ohne Lösungsmittel);  $[\alpha]_{365} = +17.75^{\circ}$ . Zur Rückgewinnung (90%, ohne Aktivitätsverlust) des DAB werden die gesammelten salzsauren Lösungen mit KOH gesättigt und mit Äther oder Benzol kontinuierlich extrahiert.

Eingegangen am 15. September 1969 [Z 101a]

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. H. Dörr,  
Dr. B. Bastani und cand. chem. V. Ehrig  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] Einfache Äther wirken wesentlich schwächer: C. Blomberg u. J. Coops, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 83, 1083 (1964).

[2] a) G. F. Wright et al., *J. org. Chemistry* 18, 432 (1953); 22, 1 (1957); *Canad. J. Chem.* 42, 2474 (1964); b) J. D. Morrison u. R. W. Ridgway, *Tetrahedron Letters* 1969, 569, 573.

[3] H. Nozaki et al., *Tetrahedron Letters* 1968, 2087, 4097; 1969, 2265.

[4] Übersichten: H. Pracejus, *Fortschr. chem. Forsch.* 8, 493 (1967); D. R. Boyd u. M. A. McKervey, *Quart. Rev.* 22, 95 (1968); J. Mathieu u. J. Weill-Raynal, *Bull. Soc. chim. France* 1968, 1211.

[5] Auch Spartein im Überschuß erhöht p (Tabelle 1, Nr. 15, 16); es eignet sich aber schlechter als DAB für andere Li-Derivate.

[6] Drehsinn aller Produkte wie der der eingesetzten Weinsäure, von DAB-Pikrat umgekehrt; alle Daten, einschließlich der Drehwerte, in beiden Serien innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

[7] Entspricht 66% Ausbeute an einem Antipoden, was unseres Wissens der bisher höchste Wert für eine asymmetrische Lösungsmittelkatalyse einer irreversiblen [2b] Reaktion ist.

[8] a) P. A. Levene u. L. A. Mikeska, *J. biol. Chemistry* 97, 379, (1932); b) R. MacLeod, F. J. Welch u. H. S. Mosher, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 876 (1960).

[9] Mechanistische Schlüsse halten wir für verfrüht; es scheint, daß bei den Verbindungen LiR, die mit DAB Niederschläge bilden ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ ) die Addition an die Carbonylverbindung bevorzugt von der anderen Seite wie bei den homogenen Lösungen bildenden Derivaten mit  $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  eintritt. Die optischen Ausbeuten sind in der zweiten Gruppe deutlich höher.

[10] A. W. Ingersoll, *Org. Reactions* 2, 376 (1944), und dort zit. Lit.; J. Collins, W. A. Bonner u. L. T. Lester, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 460 (1959).

[11] D. Seebach, *Angew. Chem.* 79, 468 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 442 (1967).

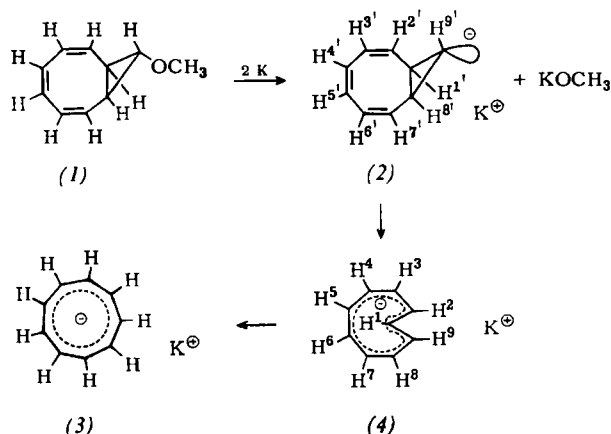
[12] Die optische Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, da die zu (R)-(-)-konfigurierte Mandelsäure führende Hydrolyse [11] von teilweiser Racemisierung begleitet war.

## trans,cis,cis,cis-Cyclononatetraenyl-Anion, ein neues aromatisches $10\pi$ -Elektronensystem

Von G. Boche, D. Martens und W. Danzer[\*]

Woodward und Hoffmann<sup>[1]</sup> sagten voraus, daß die thermische Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions zum Allyl-Anion konrotatorisch verläuft. Im isoelektronischen System Aziridin/Azomethin-ylid konnten Huisgen et al.<sup>[2]</sup> die erwartete thermische Konrotation und photochemische Disrotation nachweisen.

Durch Umsetzen von anti-9-Methoxy-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (1) mit Kalium in Tetrahydrofuran erhielten Katz und Garratt<sup>[3]</sup> Kalium-cis,cis,cis,cis-cyclononatetraenid (3) in praktisch quantitativer Ausbeute<sup>[4]</sup>. Orbitalsymmetrie-Überlegungen<sup>[1,5]</sup> würden jedoch erwarten lassen, daß das Cyclopropyl-Anion (2) durch konrotatorische Ringöffnung in Kalium-trans,cis,cis,cis-cyclononatetraenid (4) übergeht.



Wir verfolgten daher erneut den Reaktionsablauf in  $[\text{D}_8]$ -THF bei  $-40^{\circ}\text{C}$  NMR-spektroskopisch und erhielten nach völligem Verbrauch von (1)<sup>[6]</sup> ein Spektrum, das die Anwesenheit von nur  $4 \pm 2\%$  (3) zeigt (scharfes Signal bei  $\tau = 2.87$ ). Daß die restlichen Signale nicht der Kalium-Cyclopropanid-Verbindung (2), sondern dem aromatischen Kalium-trans,cis,cis,cis-cyclononatetraenid (4) zuzuordnen sind, geht eindeutig aus der chemischen Verschiebung hervor: Zwischen  $\tau = 3.0$  und  $3.6$  absorbieren die sechs Protonen  $\text{H}^3$ – $\text{H}^8$ ; das Signal von  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^9$  liegt als verbreitertes Dublett ( $J = 15\text{ Hz}$ ) zentriert bei  $\tau = 2.73$ , und  $\text{H}^1$  absorbiert als Triplett bei  $\tau = 13.52$  ( $J = 15\text{ Hz}$ ).

Wie etwa bei den aromatischen Annulenen<sup>[7]</sup> führt in (4) die Delokalisierbarkeit der  $\pi$ -Elektronen im äußeren Magnetfeld zu einem Ringstrom, der die Protonen außerhalb des Ringes ( $\text{H}^2$ – $\text{H}^9$ ) im NMR-Spektrum nach niedriger Feldstärke, das innere Proton  $\text{H}^1$  nach hoher Feldstärke verschiebt<sup>[8]</sup>. Würde (2) vorliegen, müßte man sechs Olefinprotonen ( $\text{H}^{2'}$ – $\text{H}^{7'}$ ) und drei Cyclopropylanion-Protonen<sup>[9]</sup> ( $\text{H}^{1'}$ ,  $\text{H}^{8'}$ ,  $\text{H}^{9'}$ ) beobachten. Die auch bei  $-40^{\circ}\text{C}$  rasche Ringöffnung (2)  $\rightarrow$  (4)<sup>[10]</sup> profitiert von der Entstehung des  $10\pi$ -Aromaten (4). Im System Aziridin/Azomethin-ylid öffnet sich der Ring dagegen erst bei  $100^{\circ}\text{C}$  mit merklicher Geschwindigkeit<sup>[2a]</sup>. Von den isolierbaren Cyclopropyl-Anionen ist keine Ringöffnung bekannt<sup>[1,5,9]</sup>.

Kalium-trans,cis,cis,cis-cyclononatetraenid (4) ist bei  $-40^{\circ}\text{C}$  im geschlossenen Gefäß tagelang haltbar. Die Umwandlung in die all-cis-Verbindung (3) gelingt durch Rühren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur.

Eingegangen am 19. September 1969 [Z 102]

[\*] Dr. G. Boche, cand. chem. D. Martens und  
cand. chem. W. Danzer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
8 München 2, Karlstraße 23

[1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 395 (1965).

[2] a) R. Huisgen, W. Scheer, G. Szeimies u. H. Huber, *Tetrahedron Letters* 1966, 397; b) R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1753 (1967); c) R. Huisgen, W. Scheer u. H. Mäder, *Angew. Chem.* 81, 619 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 602 (1969); d) R. Huisgen, W. Scheer, H. Mäder u. E. Brunn, *Angew. Chem.* 81, 621 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 604 (1969); e) R. Huisgen u. H. Mäder, *Angew. Chem.* 81, 621 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 604 (1969).

[3] T. J. Katz u. P. J. Garratt, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2852 (1963); 86, 5194 (1964).

[4] Nach 12 Std. bei einer von  $-78$  auf  $25^{\circ}\text{C}$  ansteigenden Reaktionstemperatur fanden Katz und Garratt im NMR-Spektrum neben den Banden des Lösungsmittels lediglich das scharfe Absorptionssignal der all-cis-Verbindung (3) bei  $\tau = 2.96$ .