

## Darstellung des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions

Gernot Boche\*, Heinrich Weber, Dieter Martens und Andreas Bieberbach

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 19. Oktober 1977

Die Umsetzung von 9-*anti*-Methoxy- oder 9-*anti*-Chlor-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1a** bzw. **1b**) mit Lithium, Natrium oder Kalium in Tetrahydrofuran bei  $-30$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$  führt stereoselektiv ( $>97\%$  bei **1a**) zu dem aromatischen *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anion (**4**), das sich in Form kristalliner Salze isolieren läßt.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum und Protonierung belegen die Struktur. Frühere Untersuchungen derselben Reaktion<sup>1,2)</sup> ergaben das thermodynamisch stabilere *all-cis*-[9]Annulen-Anion (**3**). Aus den isomeren 9-*syn*-Methoxy- bzw. 9-*syn*-Chlor-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen (**2a** bzw. **2b**) erhält man dagegen das *all-cis*-Anion **3** direkt. 9-*syn*- und 9-*anti*-Lithio-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**2d** bzw. **1d**) treten nicht als Zwischenstufen bei der Bildung von **3** und **4** auf. Vermutlich ist der Reaktionsverlauf auf die primäre Bildung von Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Radikalanionen, die stereoselektiv den Ring öffnen, zurückzuführen.

### Formation of the *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulene Anion

The reaction of 9-*anti*-methoxy- or 9-*anti*-chloro-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene (**1a** or **1b**) with lithium, sodium, or potassium in tetrahydrofurane at  $-30$  to  $-20^{\circ}\text{C}$  leads stereoselectively ( $>97\%$  in the case of **1a**) to the aromatic *cis,cis,cis,trans*-[9]annulene anion (**4**), which can be isolated in the form of crystalline salts.  $^1\text{H}$ -nuclear magnetic resonance spectroscopy and protonation reveal the structure of **4**. Former investigations of the same reaction<sup>1,2)</sup> resulted in the observation of the thermodynamically more stable *all-cis*-[9]annulene anion (**3**). From the isomeric 9-*syn*-methoxy- and 9-*syn*-chloro-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienes (**2a** and **2b**), on the other hand, the *all-cis*-anion **3** is formed directly. 9-*syn*-lithio- and 9-*anti*-lithio-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienes (**2d** and **1d**) are not intermediates in the formation of **3** and **4**. Presumably, electron transfer reaction to give bicyclo[6.1.0]nonatriene anion radicals followed by stereoselective ring opening of these species are responsible for the course of these reactions.

Auf der Suche nach neuen Verbindungen, die aufgrund der Hückel-Regel<sup>3)</sup> aromatisch sein sollten, gelang Katz und Garratt<sup>1)</sup> sowie Lalancette und Benson<sup>2)</sup> 1963 die Darstellung des *cis,cis,cis,cis*-[9]Annulen-Anions (**3**), auch Cyclononatetraenyl-Anion genannt. Dabei wurden 9-*anti*-Methoxy-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1a**) mit Kalium<sup>1)</sup> bzw. ein 4:1-Gemisch aus 9-*anti*- und 9-*syn*-Chlor-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1b** und **2b**) mit Lithium oder Kalium<sup>2)</sup> in Tetrahydrofuran umgesetzt.

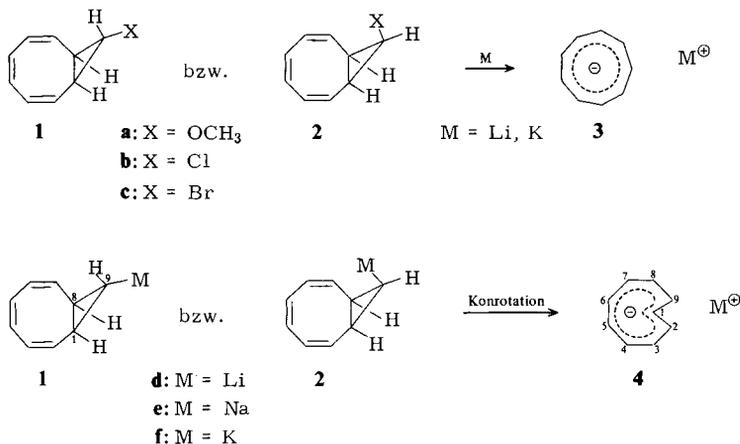
Da bei der Reaktion der Ether bzw. Halogenverbindungen **1a** – **c** und **2a** – **c** mit Alkalimetallen (Lithium, Natrium, Kalium) sowie mit Alkalimetall-naphthaliden (Lithium-naphthalid, Natrium-

<sup>1)</sup> T. J. Katz und P. J. Garratt, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2852 (1963); **86**, 5194 (1964).

<sup>2)</sup> E. A. Lalancette und R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2853 (1963); **87**, 1941 (1965).

<sup>3)</sup> E. Hückel, Z. Phys. **70**, 204 (1931).

naphthalid) die Cyclopropyl-,Anionen“ **1d–f** und **2d–f** als mögliche Zwischenstufen in Frage kamen<sup>4)</sup>, und diese aufgrund der Vorhersagen von *Woodward* und *Hoffmann*<sup>5)</sup> konrotatorische Ringöffnung zum isomeren *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anion (**4**) eingehen sollten, untersuchten wir die genannten Reaktionen im Hinblick auf diesen mechanistischen Aspekt.



Über vorläufige Ergebnisse wurde in einer Kurzmitteilung berichtet<sup>6)</sup>.

## A. Darstellung und Struktur

Im Gegensatz zu den von *Katz* und *Garratt*<sup>1)</sup> mitgeteilten Ergebnissen, wonach bei der Reaktion der *anti*-Methoxyverbindung **1a** mit Kalium in Tetrahydrofuran im Kernresonanzspektrum außer den verschwindenden Signalen von **1a** nur das Singulett des *all-cis*-[9]Annulen-Anions (**3**) bei  $\delta = 7.04$  zu beobachten sei, fanden wir, daß **3** nur als Nebenprodukt mit etwa 3% Ausbeute gebildet wurde. Ähnlich verlief die von *Lalancette* und *Benson*<sup>2)</sup> beschriebene Umsetzung des Chlorids **1b**, obwohl die Reaktionsbedingungen (etwa 5 Moläquivalente Alkalimetall, Tetrahydrofuran,  $-30$  bis  $-20^\circ\text{C}$ , 7–12 h) in beiden Fällen keinen signifikanten Unterschied zu den publizierten Daten<sup>1,2)</sup> aufwiesen.

Daß jeweils das isomere, thermodynamisch instabilere *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anion (**4**) als Hauptprodukt entstanden war, lehrte das <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektrum, s. Abb.

Zwischen  $\delta = 6.5$  und  $7.0$  absorbieren die 6 Protonen H<sup>3</sup>–H<sup>8</sup>; das Signal von H<sup>2</sup> und H<sup>9</sup> liegt als breites Doppeldublett mit den Kopplungskonstanten  $J = 15$  und  $5$  Hz bei  $\delta = 7.31$ . Diagnostisch für die Konfiguration und den aromatischen Charakter des *trans*-Anions **4** ist die Lage des H<sup>1</sup>-Signals, das als Triplett ( $J = 15$  Hz) bei  $\delta = -3.52$  nachweisbar ist.

<sup>4)</sup> Z. B. *H. M. Walborsky* und *M. S. Aronoff*, *J. Organomet. Chem.* **4**, 418 (1965); *M. J. S. Dewar* und *M. Harris*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3652 (1969); *K. Ziegler* und *H. Dislich*, *Chem. Ber.* **90**, 1107 (1957).

<sup>5)</sup> *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 395 (1965); *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

<sup>6)</sup> *G. Boche*, *D. Martens* und *W. Danzer*, *Angew. Chem.* **81**, 1003 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 984 (1969).

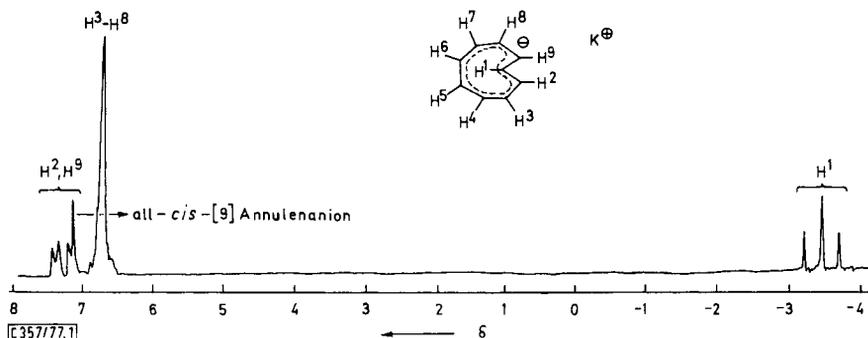
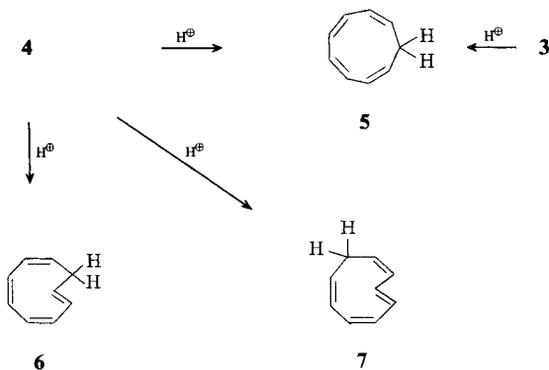


Abb.:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions (**4**) (Gegenion  $\text{K}^\ominus$ ) bei 60 MHz in  $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran bei  $36^\circ\text{C}$  mit TMS als internem Standard

Wie bei den aromatischen Annulenen<sup>7)</sup> führt auch bei **4** die Delokalisierbarkeit der  $\pi$ -Elektronen im äußeren Magnetfeld zu einem Ringstrom, der die Signale der Protonen außerhalb des Perimeters ( $\text{H}^2 - \text{H}^9$ ) nach niedriger Feldstärke verschiebt, während das innere Proton  $\text{H}^1$  stark abgeschirmt ist und bei sehr hohem Feld erscheint.

Indische Autoren<sup>8)</sup> kamen zu dem Schluß, daß das *trans*-Anion **4** nicht planar sein könne, da  $\text{H}^1$  sonst genau in der Mitte des Ringes liegen und dadurch eine unendliche Verschiebung erfahren müßte. Da eine Röntgenstrukturanalyse nicht vorliegt und die Geometrie von **4** willkürlich angenommen wurde, scheint dieser Schluß verfrüht.

Auf chemischem Weg konnte die Struktur des *trans*-Anions **4** durch Protonierung bewiesen werden. Während das *all-cis*-Anion **3** nur zu *all-cis*-1,3,5,7-Cyclononatetraen (**5**) reagiert<sup>9)</sup>, erhielt man aus **4** ein Gemisch aus **5**, *cis,cis,cis,trans*-1,3,5,7-Cyclononatetraen (**6**) und *cis,cis,trans,cis*-1,3,5,7-Cyclononatetraen (**7**) im Verhältnis **5** : **6** : **7** = 28 : 24 : 48.



<sup>7)</sup> Übersichtsartikel: J. F. M. Oth, Pure Appl. Chem. **25**, 573 (1971); F. Sondheimer, Acc. Chem. Res. **5**, 81 (1972).

<sup>8)</sup> S. K. Bose, P. N. Sen, S. S. Z. Adnan und S. N. Bhattacharyya, Indian J. Chem. **9**, 1406 (1971).

<sup>9)</sup> G. Boche, D. Martens und H. Böhme, Angew. Chem. **81**, 565 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 594 (1969); P. Radlick und G. Alford, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6529 (1969); A. G. Anastassiou, V. Orfanos und J. H. Gebrian, Tetrahedron Lett. **1969**, 4491; S. Masamune, P. M. Baker und K. Hojo, Chem. Commun. **1969**, 1203.

Protonierung von **4** an C<sup>1</sup> ergibt **5**, Reaktion mit den Kohlenstoffatomen 2, 3, 8 und 9 führt zu **6**, und aus der Reaktion der restlichen Positionen 4–7 entsteht **7**. **5**–**7** ließen sich aufgrund ihrer jeweils verschiedenen Valenzisomerisierungsprodukte gaschromatographisch eindeutig nachweisen<sup>10)</sup>.

## B. Kristalline Salze des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions (4)

Aus dem Reaktionsgemisch mit überschüssigem Alkalimetall und Alkalimetallmethoxid bzw. -chlorid konnte das *trans*-Anion **4** in Form kristalliner Salze isoliert werden.

### Kaliumsalz von **4**

Nach der Umsetzung des Bicyclus **1a** mit Kalium in Tetrahydrofuran wurde die Reaktionslösung unter rigorosem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff von überschüssigem Kalium und von Kaliummethylat abgefrittet. Nach Abzug des Lösungsmittels kristallisierte das Kaliumsalz von **4** aus Diethylether als farbloses Etherat. Da dieses sehr hygroskopisch und wegen der leichten Etherabspaltung zersetzlich war, zog man den Kristallether im Hochvakuum ab. Das zurückbleibende, hellgraue Kaliumsalz hält sich unter Stickstoff bei Temperaturen unterhalb 0°C wochenlang, an der Luft tritt jedoch innerhalb weniger Minuten Zersetzung ein. Der ausgeprägten thermischen Stabilität (Schmp. unter Zers. 305–315°C) steht die explosionsartige Verbrennung bei Versuchen zur Elementaranalyse gegenüber. Die Isolierung des Kaliumsalzes erwies sich als das einfachste Verfahren zur Gewinnung eines kristallinen Salzes von **4**.

### Tetraethylammoniumsalz von **4**

Aus dem Kaliumsalz von **4** ließ sich das Tetraethylammoniumsalz durch Umsetzen der Tetrahydrofuranlösung mit Tetraethylammoniumchlorid in Pyridin gewinnen. Das farblose, nadelförmige Salz, das eine korrekte Verbrennungsanalyse ergab, zersetzt sich an der Luft sehr rasch, unter Stickstoff ist es aber bis 315°C stabil.

### Natrium-Tetramethylethyldiaminsalz von **4**

Das Natriumsalz von **4** ließ sich aus dem Bicyclus **1a** und Natrium in Tetrahydrofuran gewinnen. Aus Diethylether erhielt man farblose, leicht zersetzliche Kristalle des Diethyletherats. Da nach Abzug des Kristallethers lediglich ein flüssiges Salz zurückblieb, wurde die Tetrahydrofuranlösung mit Tetramethylethyldiamin (TMEDA) versetzt, Tetrahydrofuran abgezogen und aus Toluol umkristallisiert. Die an der Luft zersetzlichen, im geschlossenen Gefäß wochenlang haltbaren, farblosen Quader schmelzen bei 232–236°C unter Zersetzung. Im Analysenrohr trat explosionsartige Verbrennung ein.

<sup>10)</sup> Bei der Valenzisomerisierung ergeben **5** → *cis*-3a,7a-Dihydroinden, **6** → *trans*-3a,7a-Dihydroinden und **7** → *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**9**), Diplomarbeit *H. Weber*, Univ. München 1972; *G. Boche, H. Weber und J. Benz*, *Angew. Chem.* **86**, 238 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 207 (1974). Über die Protonierung von **3** und **4** wird in Kürze ausführlich berichtet werden.

### C. Zur Frage, ob die Alkalimetall-Cyclopropylverbindungen **1d–f** bzw. **2d–f** Zwischenstufen bei der Bildung der Annulen-Anionen **3** und **4** sind

Da das thermodynamisch instabilere *trans*-Anion **4** unter den üblichen Reaktionsbedingungen (Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, etwa 5 Moläquivalente Alkalimetall,  $-30$  bis  $-20^\circ\text{C}$ , 7–12 Stunden Rühren) konfigurationsstabil ist<sup>11)</sup>, wurde die Ausbeute an primär gebildeten [9]Annulen-Anionen **3** bzw. **4** in Abhängigkeit von der austretenden Gruppe X und dem Alkalimetall untersucht. Einige Versuche mit Lithium- und Natriumnaphthalid als Elektronenüberträger ergänzen diese Reihe.

Wie Tab. 1 zeigt, erhielt man aus dem *anti*-Ether **1a** mit Lithium, Natrium oder Kalium nahezu quantitativ das *trans*-Anion **4**, während aus dem entsprechenden *anti*-Chlorid **1b** auch erhebliche Anteile des *all-cis*-Anions **3** gebildet wurden. Außerdem war eine Alkalimetall-Abhängigkeit zu beobachten. Die Reaktionen von **1b** mit Lithium- bzw. Natriumnaphthalid bei  $-60^\circ\text{C}$  (!) bestätigten im wesentlichen das bei den Alkalimetallen gefundene Ergebnis; eine Kation-Abhängigkeit wurde hier nicht sichtbar.

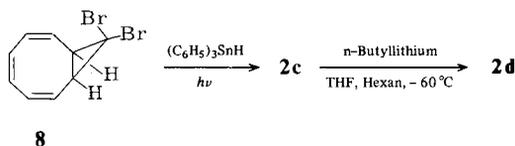
Tab. 1. Ausb. von **4** (%) bei der Umsetzung der *anti*-substituierten (**1a** und **b**) und *syn*-substituierten *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene (**2a**, **b** und **c**) mit Alkalimetallen in Tetrahydrofuran bei  $-30$  bis  $-20^\circ\text{C}$  sowie mit Lithium- bzw. Natriumnaphthalid ( $\text{Li}^\ominus\text{Naph}^\ominus$  bzw.  $\text{Na}^\ominus\text{Naph}^\ominus$ ) bei  $-60^\circ\text{C}$

Bicyclus	Li	Na	K	$\text{Li}^\ominus\text{Naph}^\ominus$	$\text{Na}^\ominus\text{Naph}^\ominus$
<b>1a</b>	>97	>97	>97		
<b>1b</b>	$68 \pm 5$	$75 \pm 5$	$82 \pm 5$		
<b>1b</b>				$67 \pm 3$	$67 \pm 3$
<b>2a</b>	<3	<3	<3		
<b>2b</b>	<3	<3	<3		
<b>2c</b>					<3

Völlig anders verlief die Reaktion mit den *syn*-substituierten *cis*-Bicyclononatrienen: Alle Alkalimetalle führten bei **2a** und **2b** ausschließlich zu dem *all-cis*-Anion **3**. Dasselbe galt für die Reaktion von **2c** mit Natriumnaphthalid. Dies entspricht einer *disrotatorischen* Ringöffnung!

Damit stellte sich die Frage, ob die bicyclischen Cyclopropyl-, „Anionen“ bzw. Alkalimetall-Verbindungen **1d–f** und **2d–f** als Zwischenstufen bei der Bildung der Annulen-Anionen überhaupt auftreten. Die direkte Entstehung des *all-cis*-Anions **3** müßte dann ja über die energetisch ungünstige Disrotation<sup>5)</sup> von **2d–f** verlaufen. Eine Antwort sollte die Darstellung der entsprechenden Lithiumverbindungen **1d** und **2d** liefern.

#### 9-*syn*-Lithio-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**2d**)



<sup>11)</sup> Über die Isomerisierung des *trans*-Anions **4** zu dem *all-cis*-Anion **3** wird in Kürze ausführlich berichtet werden.

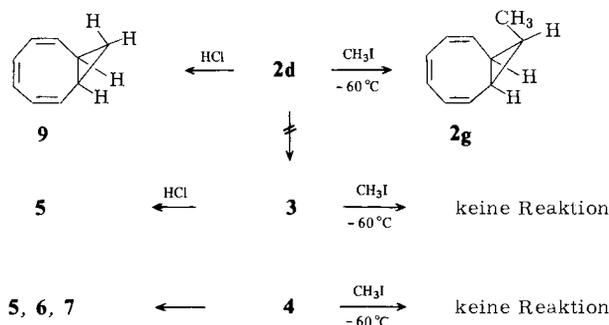
Als Methode der Wahl zur stereospezifischen Synthese von Lithiocyclopropanen hat sich der Halogenmetallaustausch<sup>12)</sup> bewährt. So entstand aus dem *syn*-Bromid **2c**, das in stereoselektiver Reaktion aus dem Dibromid **8** und Triphenylzinnhydrid erhalten wurde, die *syn*-Lithiumverbindung **2d**. Als Lösungsmittel bei dieser Halogenmetall-Austauschreaktion ist Tetrahydrofuran essentiell; in Diethylether fand keine Reaktion statt.

Brookhart hatte unabhängig und auf anderem Weg das *syn*-Bromid **2c** erhalten, zu **2d** umgesetzt und in 9-*syn*-Deuterio-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien umgewandelt<sup>13)</sup>.

Auch das Kernresonanzspektrum der Tetrahydrofuranlösung von **2d** gestattete die strukturelle Zuordnung: Neben dem Multipllett der Olefinprotonen bei  $\delta = 5.5-6.6$  findet man das Signal von H<sup>9</sup> bei  $\delta = 1.03$  mit der für *syn*-ständige Wasserstoffe am Dreiring charakteristischen Kopplungskonstante  $J = 12.5 \text{ Hz}$ <sup>14)</sup>.

9-*syn*-Lithio-bicyclononatrien **2d** ist bis  $-25^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran/Hexan stabil. Oberhalb dieser Temperatur wird Tetrahydrofuran deprotoniert bzw. **2d** zersetzt. Entscheidend ist jedoch, daß **2d** weder zu dem *all-cis*-Anion **3** noch zu dem *trans*-Anion **4** umlagert. Dieser mit Hilfe der Kernresonanz-Spektroskopie erhaltene Befund wurde durch die folgenden Umsetzungen, die gaschromatographisch analysiert wurden, bestätigt.

Ließ man eine Tetrahydrofuran/Hexanlösung der Lithiumverbindung **2d** bei  $-60^\circ\text{C}$  mit Methyljodid reagieren, dann entstand die *syn*-Methylverbindung **2g**, die auch durch unabhängige Synthese hergestellt werden konnte<sup>15)</sup>.



Da Kontrollexperimente zeigten, daß die eventuell gebildeten [9]Annulen-Anionen **3** und **4** mit Methyljodid bei  $-60^\circ\text{C}$  nicht reagierten, wurde das Reaktionsgemisch nach der Methylierung mit Salzsäure bei  $-60^\circ\text{C}$  protoniert. Wie in Kapitel B erwähnt, sollten dabei aus **3** das Olefin **5** und aus **4** die Olefine **5**, **6** und **7** entstehen, die – wie schon erwähnt – mit Hilfe ihrer Valenzisomerisierungsprodukte gaschromatographisch leicht zu identifizieren sind<sup>9, 10)</sup>. Neben 85–90% *syn*-Methylverbindung **2g** ließen sich jedoch nur 10–12% *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**9**) nachweisen, die durch Protonierung von **2d** entstanden waren. Einen Hinweis auf die Ringöffnung von **2d** lieferten also auch diese Untersuchungen nicht.

<sup>12)</sup> Z. B. H. M. Walborsky, F. J. Impastato und A. E. Young, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3283 (1964).

<sup>13)</sup> C. P. Lewis und M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. **97**, 651 (1975).

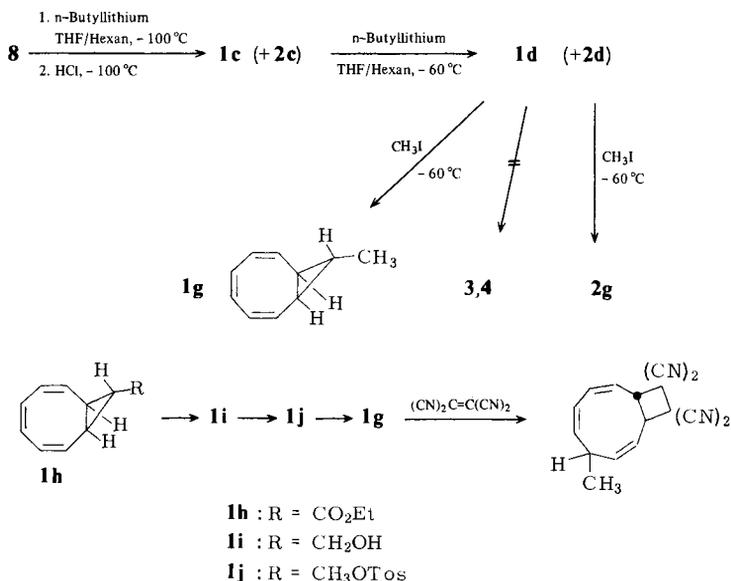
<sup>14)</sup> G. L. Closs, R. A. Moss und J. J. Coyle, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4985 (1962).

<sup>15)</sup> T. J. Katz und P. J. Garratt, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4876 (1964).

Das *syn*-Cyclopropyl-, „Anion“ **2d** kann also keine Zwischenstufe bei der Bildung des *all-cis*-[9]Annulen-Anions (**3**) sein!

### 9-*anti*-Lithio-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1d**)

Um 9-*anti*-Lithio-bicyclononatrien **1d** durch Halogenmetallaustausch herstellen zu können, mußte zuerst die entsprechende 9-*anti*-Bromverbindung **1c** synthetisiert werden. Dies gelang in Analogie zu einer von Kitatani, Hiyama und Nozaki<sup>16)</sup> entwickelten Methode, wonach das Dibromid **8** zuerst mit *n*-Butyllithium bei  $-100^{\circ}\text{C}$  umgesetzt und dann bei derselben Temperatur protoniert wurde. Dabei entstanden Isomerenmischungen aus den *anti*- und *syn*-Bromiden **1c** und **2c** mit zwischen 65:35 und 35:65 wechselnden Zusammensetzungen. Die strukturelle Zuordnung von **1c** gelang mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie: In der 9-*syn*-Bromverbindung **2c** beträgt die Kopplungskonstante für  $\text{H}^9$  7.5 Hz, im *anti*-Bromepimeren **1c** lediglich 4.3 Hz.



Da eine Trennung von **1c** und **2c** wegen der vergleichsweise leichten Zersetzlichkeit dieser Bromide nicht möglich war, wurde die *anti*-Lithiumverbindung **1d** zusammen mit der *syn*-Verbindung **2d** aus dem Gemisch der Bromide mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei  $-60^{\circ}\text{C}$  hergestellt.

Daß **1d** entstand, zeigten Abfangversuche mit Methyljodid, die zur *anti*-Methylverbindung **1g** führten. Das gaschromatographisch bestimmte Verhältnis der Methylverbindungen **2g**:**1g** entsprach dabei dem Verhältnis **2c**:**1c** der Bromide.

9-*anti*-Methylbicyclononatrien **1g** wurde unabhängig synthetisiert. Dies gelang aus dem Carbonsäureester **1h** über den Alkohol **1i** und das Tosylat **1j**. Radlick<sup>17)</sup>, der diese Reaktionsfolge

<sup>16)</sup> K. Kitatani, T. Hiyama und H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. **97**, 949 (1975).

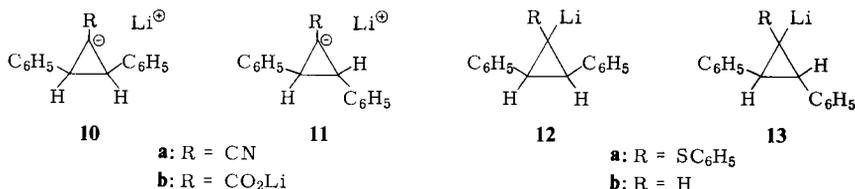
<sup>17)</sup> P. Radlick und W. Fenical, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1560 (1969).

bereits 1969 durchgeführt hatte, gab jedoch Kernresonanzdaten an, die mit den unseren nicht übereinstimmen. Daß wir **1g** in den Händen hatten, zeigten C,H-Analyse, Massenspektrum und die Überführung in ein auch von *Paquette*<sup>18)</sup> mit Tetracyanethylen erhaltenes 1:1-Addukt.

Auf zweierlei Weise war eine Aussage bezüglich der Ringöffnung der *anti*-Lithiumverbindung **1d** möglich. Im Kernresonanzspektrum der auf  $-25^{\circ}\text{C}$  erwärmten Tetrahydrofuran/Hexanlösung von **1d** (und **2d**) – bei dieser Temperatur beginnt auch **1d** mit dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran zu reagieren und sich zu zersetzen – konnten weder die Signale des *trans*-Anions **4** noch des *all-cis*-Anions **3** beobachtet werden. Ebenso führte die in Analogie zur *syn*-Lithiumverbindung **2d** bei  $-60^{\circ}\text{C}$  durchgeführte Methylierung, an die sich die Protonierung anschloß, nicht zum Nachweis von Protonierungsprodukten der Annulen-Anionen **3** und **4**. Neben *anti*-Methylbicyclonatrien **1g** entstanden die epimere *syn*-Verbindung **2g** sowie durch Protonierung der Grundkörper **9**.

Die Tatsache, daß auch die *anti*-Lithiumverbindung **1d** nicht valenzisomerisiert, ist besonders bemerkenswert, da die hohe Stereoselektivität bei der Entstehung des instabileren *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions (**4**) aus der Reaktion der *anti*-Chlorverbindung **1b** und besonders der *anti*-Methoxyverbindung **1a** mit Lithium (sowie mit Natrium, Kalium, Lithium- und Natrium-naphthalid) somit *nicht* auf die thermisch erlaubte konrotatorische Ringöffnung des Cyclopropyl-„Anions“ **1d** (bzw. **1e, f**) zurückgeführt werden kann. Die Untersuchungen zu den Vorhersagen der Woodward-Hoffmann-Regeln haben also zu dem „richtigen“ *trans*-[9]Annulen-Anion **4** geführt, wengleich der genaue Reaktionsverlauf in keiner Weise der so plausiblen Vorhersage entsprach.

Hinter dem Resultat, daß weder das *syn*-„Anion“ **2d** noch das *anti*-„Anion“ **1d** konrotatorische Öffnung zum aromatischen *trans*-Anion **4** eingehen, verbirgt sich ein *Ionenpaareffekt*, der aufgrund von anderen Arbeiten zur Cyclopropyl-Anion-Ringöffnung erkennbar wurde<sup>19)</sup>. Während nämlich die Cyclopropyl-Anionen **10a, b** und **11a, b**, die an C<sup>1</sup> elektronenziehende Substituenten tragen, welche die Ringöffnung eigentlich erschweren sollten (!), teilweise bereits bei  $-30^{\circ}\text{C}$  den Dreiring öffnen<sup>19-22)</sup>, stellen dieselben Verbindungen mit R = SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und R = H an C<sup>1</sup> (**12a, b** und **13a, b**) selbst bei  $+20^{\circ}\text{C}$  gegen die Valenzisomerisierung resistente Lithiocyclopropane dar.



<sup>18)</sup> L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, L. K. Read und J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4639 (1973).

<sup>19)</sup> Unveröffentl. Versuche aus der Dissertation D. R. Schneider, Univ. München 1977.

<sup>20)</sup> G. Boche und D. Martens, Angew. Chem. **84**, 768 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 724 (1972).

<sup>21)</sup> G. Boche, Habilitationsschrift, Univ. München 1974.

<sup>22)</sup> W. T. Ford und M. Newcomb, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6277 (1973); **95**, 7186 (1973); **96**, 2968 (1974).

Delokalisierung der negativen Ladung bei **10** und **11** führt somit wie bei den von *Hogen-Esch* und *Smid* untersuchten aromatischen Carbanionen<sup>23)</sup> dazu, daß das  $\text{Li}^{\ominus}$ -Kation von Tetrahydrofuran-Molekülen solvatisiert werden kann. Dadurch entstehen *Ionenpaare*, die Carbanionen ähnlicher sind als die Lithiocyclopropane **12** und **13**, in denen die weitgehend an  $\text{C}^1$  lokalisierte Ladung eine feste Bindung des  $\text{Li}^{\oplus}$ -Gegenions zur Folge hat.

Genau wie bei **12** und **13** ist auch die Situation bei den bicyclischen Lithiocyclopropanen **1d** und **2a**. Die Ergebnisse beider Verbindungsklassen sind auch mit dem Befund in Einklang, wonach eindeutig „anionische“ Ringöffnung bei 1-H-substituierten Lithiocyclopropanen bislang nicht beobachtet werden konnte<sup>24)</sup>.

Elektrocyclische Reaktionen stellen damit eine sehr empfindliche Sonde für den Ionenpaarcharakter von Lithiumorganylanen dar.

Auch bei den Reaktionen der bicyclischen Ether und Chloride **1a**, **2a**, **1b**, **2b** und **2c** mit Natrium, Kalium und Natrium-naphthalid sollten die Cyclopropyl-Alkalimetallverbindungen **1e**, **f**, **2e** und **f** keine Zwischenstufe darstellen, obwohl dies nicht durch Herstellung von **1e**, **f**, **2e** und **f** gezeigt werden konnte. Cyclopropylnatrium- und Cyclopropylkalium-Spezies sind nämlich so basisch, daß Tetrahydrofuran auch bei  $-60^{\circ}\text{C}$  sofort deprotoniert wird<sup>19, 25)</sup>. Das entsprechende Protonierungsprodukt *cis*-Bicyclo-[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**9**) entstand bei den genannten Umsetzungen jedoch nicht.

## D. Wie verläuft die stereoselektive Bildung der [9]Annulen-Anionen **3** und **4**?

Nachdem geklärt ist, daß die Cyclopropylalkalimetall-Verbindungen **1d–f** und **2d–f** nicht als Zwischenstufen bei der Bildung der Anionen **3** und **4** in Frage kommen, kann man zwei Erklärungen für den Reaktionsverlauf diskutieren.

### Cyclopropyl-Radikale **1k** und **2k** als Zwischenstufen

Daß die Cyclopropyl-Radikale **1k** und **2k**, durch Einelektronenübertragung auf die C–X-Bindung von **1a**, **b** und **2a–c** sowie  $\text{X}^{\ominus}$ -Abspaltung entstanden, für den stereoselektiven Ablauf verantwortlich sein könnten, ist weitgehend auszuschließen.

Zwei Gründe lassen sich anführen. Erstens: Sekundäre Cyclopropyl-Radikale wie **2k** und **1k** invertieren mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k > 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ <sup>19)</sup>. Dies ist mit der hohen Stereoselektivität bei der Bildung von **3** und **4** schlecht vereinbar. Zweitens: Der gesättigte Cyclopropylmethylether **16**, durch katalytische Hydrierung aus **1a** zugänglich, wurde durch Kalium selbst nach viertägigem Rühren bei Raumtemperatur nicht gespalten. Dies ist in Übereinstimmung mit Literaturdaten, wonach Ether  $\text{R}^1-\text{O}-\text{R}^2$  nur dann mit Alkalimetallen reagieren, wenn es sich bei  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  um einen ungesättigten Rest wie Allyl oder Phenyl handelt<sup>26)</sup>, so daß die primäre Elektronenübertragung in antibindende Orbitale des ungesättigten Restes erfolgen kann. Das  $\sigma^*$ -Orbital der C–O-Bindung liegt aber energetisch so hoch, daß eine Elektronen-

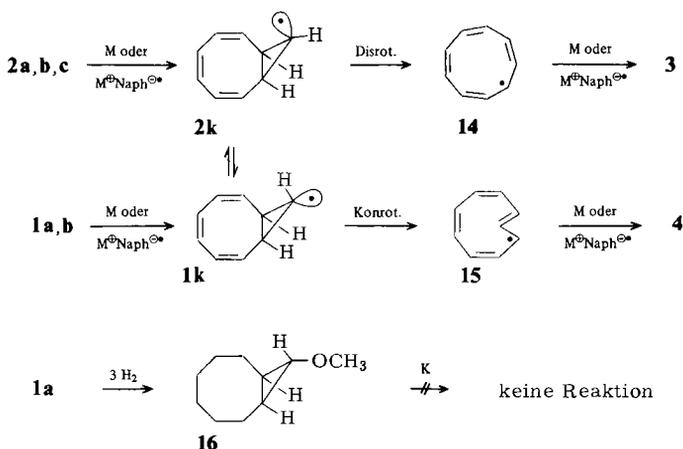
<sup>23)</sup> *T. E. Hogen-Esch* und *J. Smid*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 307 (1966).

<sup>24)</sup> Übersichtsartikel: *Pericyclic Reactions of Carbanions*, *S. W. Staley* in *Pericyclic Reactions*, Vol. I, S. 199, Academic Press, New York 1977.

<sup>25)</sup> Übersicht: *M. Schlosser*, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer-Verlag Berlin 1973.

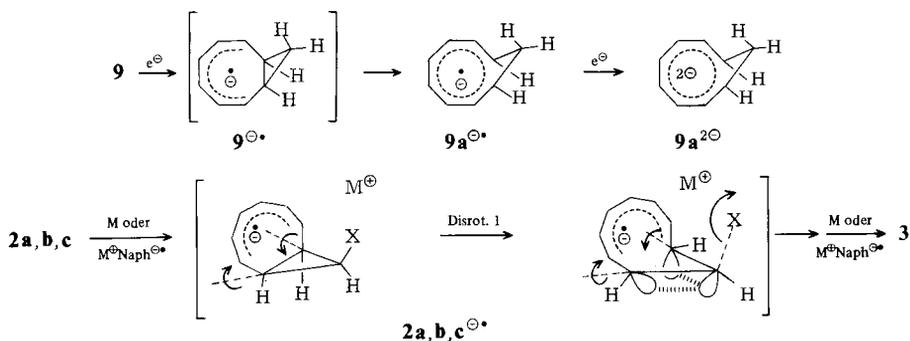
<sup>26)</sup> *Z. B. A. Maercker*, *Liebigs Ann. Chem.* **730**, 91 (1969).

übertragung selbst durch Kalium nicht mehr möglich ist. Damit sollte auch bei den ungesättigten Ethern **1a** und **2a**, bei denen die Stereoselektivität am ausgeprägtesten ist, primäre Elektronenübertragung auf die C–O-Bindung ausgeschlossen sein.



#### Trien-Radikalanionen **1a, b<sup>⊖</sup>** bzw. **2a, b, c<sup>⊖</sup>** als Zwischenstufen

Die bereits bei  $-80^{\circ}C$  verlaufende Elektronenübertragung auf den Grundkörper **9** zum Radikalanion **9a<sup>⊖</sup>** und zum Dianion **9a<sup>2⊖</sup>** demonstrierten *Winstein*<sup>27)</sup> und *Katz*<sup>28)</sup>.



Auf die rasche Valenzisomerisierung von Radikalanionen wie **9<sup>⊖</sup>** (Elektronen in antibindenden Orbitalen!) und die Kontrolle des stereochemischen Ablaufs hat *Bauld*<sup>29)</sup> aufmerksam gemacht.

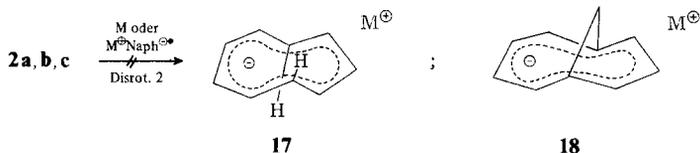
Geht man davon aus, daß auch bei der Reaktion der *syn*-Verbindungen **2a, b, c** mit Alkalimetallen bzw. Alkalimetall-naphthaliden primär die Radikalanionen **2a, b, c<sup>⊖</sup>** gebildet werden, dann läßt sich die *all-cis*-Konfiguration des Reaktionsproduktes **3** verstehen, wenn man die während der Öffnung des Dreiringes unter gleichzeitiger Abspaltung von **X<sup>⊖</sup>** auftretenden Wechselwirkungen analysiert.

<sup>27)</sup> R. Rieke, M. Ogliaruso, R. McClung und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4729 (1966); M. Ogliaruso, R. Rieke und S. Winstein, ebenda **88**, 4731 (1966).

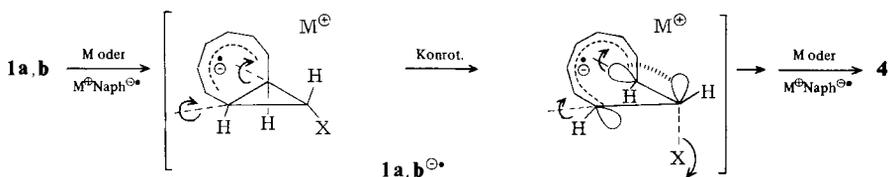
<sup>28)</sup> T. J. Katz und C. Talcott, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4732 (1966).

Wie man sieht, profitiert bei den *syn*-substituierten Radikal-anionen **2a, b, c**<sup>⊖</sup> der X<sup>⊖</sup>-Austritt nur von derjenigen Ringöffnung (Disrot. 1), die auch zum *all-cis*-konfigurierten Anion **3**, dem thermodynamisch stabilsten, führt. Dieser Reaktionsverlauf ist also auf zweierlei Weise begünstigt.

Die alternative Disrotation 2 ist dagegen sowohl die Öffnung und X<sup>⊖</sup>-Abspaltung als auch das Reaktionsprodukt betreffend ungünstig. Es müßte nämlich das *cis,trans, cis,trans*-[9]Annulen-Anion (**17**) entstehen, das wegen massiver transannularer Wechselwirkungen nur als Methano-überbrücktes Anion **18** existenzfähig ist<sup>30)</sup> („product development control“<sup>29)</sup>).



Im Falle der *anti*-substituierten Radikal-anionen **1a, b**<sup>⊖</sup> ist nun jede der beiden Disrotationen mit einem Nachteil behaftet. So würde maximale Überlappung bei Ringöffnung und X<sup>⊖</sup>-Abspaltung das ungünstige Anion **17** ergeben, während die alternative Disrotation nur über den ungünstigeren Weg zum stabilen *all-cis*-Anion **3** führen könnte.



Unter diesen Umständen erweist sich dann die zum *cis,cis,cis,trans*-Gerüst führende konrotatorische Öffnung als die günstigste. Hierbei kann die X<sup>⊖</sup>-Abspaltung von der Ringöffnung profitieren. Gleichzeitig entsteht das vergleichsweise stabile Anion **4**.

Läuft die Bildung der Annulen-Anionen **3** und **4** wie oben dargestellt ab, was nicht bewiesen ist, dann kommt der Konfiguration der als Anion austretenden Gruppe X bei der Reaktionssteuerung eine ähnlich zentrale Bedeutung zu wie bei der Cyclopropyl-Allylkation-Umwandlung<sup>31)</sup>. Dies zeigt, daß bei Valenzisomerisierungen von „open-shell“-Systemen wie dem *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Radikal-anion **9**<sup>⊖</sup> sowie seinen substituierten Vertretern **1a, b**<sup>⊖</sup> und **2a, b, c**<sup>⊖</sup> die ausgeprägte Präferenz eines bestimmten stereochemischen Ablaufs nicht in gleichem Maße wie bei „closed-shell“-Systemen vorhanden ist<sup>32)</sup>. Neben den Einfluß der Orbital-Symmetrie/Topologie<sup>29)</sup> tritt außer der molekularen Geometrie dominierend das Prinzip der maximalen, kontinuierlichen Überlappung<sup>29)</sup>.

<sup>29)</sup> N. L. Bauld und J. Cessac, J. Am. Chem. Soc. **99**, 23 (1977).

<sup>30)</sup> P. Radlick und W. Rosen, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3461 (1966).

<sup>31)</sup> U. Schöllkopf, Angew. Chem. **80**, 603 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 588 (1968); C. H. De Puy, Acc. Chem. Res. **1**, 33 (1968).

<sup>32)</sup> G. Boche und G. Szeimies, Angew. Chem. **83**, 978 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 911 (1971).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung dieser Arbeit gedankt. Der besondere Dank gilt der BASF Aktiengesellschaft für Cyclooctatetraen, ohne das die Darstellung des *trans*-Annulen-Anions **4** kaum möglich gewesen wäre.

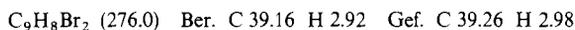
## Experimenteller Teil

**Reinigung der Lösungsmittel und des Stickstoffs:** Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Vorschriften, die Bunge<sup>33)</sup> zusammengefaßt hat. Die für die Darstellung der metallorganischen Verbindungen benötigten Lösungsmittel Diethylether und Tetrahydrofuran (THF) wurden zunächst an neutralem Aluminiumoxid (Woelm) vorgereinigt und danach von Natriumanthracenid bei 0°C in das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Reaktionsgefäß destilliert.

Alle Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen wurden unter nachgereinigtem Stickstoff (BTS-Katalysator, BASF Aktiengesellschaft) durchgeführt.

### Herstellung der *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene

**9,9-Dibrom-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**8**):** Die Verbindung wurde erstmals von Vogel<sup>34)</sup> aus Cyclooctatetraen (COT), Bromoform und Kalium-*tert*-butylat hergestellt. Wir machten uns die Vorteile der Phasentransferkatalyse<sup>35)</sup> zu nutze. In Abwandlung einer Vorschrift von Makosza<sup>36)</sup> wurden 9.20 g (88.5 mmol) COT, 44.0 g (175 mmol) Bromoform, 15 ml Methylenchlorid, 40 ml einer 50proz. wäßrigen Natriumhydroxidlösung und 2 ml Ethanol zusammengegeben. Als Katalysator wurden 600 mg (2.65 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid<sup>37, 38)</sup> eingesetzt. Das Zweiphasensystem durchmischte man mit einem Vibromischer, dessen Scheibe auf die Phasengrenze eingestellt war. Zu Beginn der Reaktion wurde das sich braun färbende Gemisch mit Eis gekühlt. Nach 3 h verdünnte man mit 300 ml Wasser und trennte die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wurde 4 mal mit 80 ml Pentan extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen mit Magnesiumsulfat wurde das Pentan abgezogen und überschüssiges COT und CHBr<sub>3</sub> bei 50°C/20 Torr abdestilliert. Aus dem Rückstand erhielt man nach 2maliger Chromatographie (Kieselgel, Petrolether) und Umkristallisation aus Ethanol 8.30 g (34%) Dibromid **8** mit Schmp. 30.5–31.0°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.41 (s; 2H, H<sup>1</sup> und H<sup>8</sup>), 5.5–6.2 (m; 6H, olefin. H).



**9-anti-Methoxy-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1a**):** Die Herstellung folgte der Vorschrift von Katz<sup>1)</sup>. Destillative Aufarbeitung (35°C/10<sup>-2</sup> Torr) führte zu ≥97% (<sup>1</sup>H-NMR) des *anti*-Isomeren.

**9-anti-Chlor-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1b**):** Die Herstellung folgte der Vorschrift von Katz<sup>1)</sup>. Neben 95 ± 3% **1b** enthielt das Produkt 5 ± 3% des *syn*-Isomeren **2b**.

**9-anti-Brom-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1c**):** In Analogie zu einer Vorschrift von Hiyama<sup>16)</sup> wurden zu 300 mg (1.09 mmol) Dibromid **8** in 4 ml THF bei –100°C unter Rühren

<sup>33)</sup> W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. I/2, S. 765, Thieme, Stuttgart 1959.

<sup>34)</sup> E. Vogel, Angew. Chem. **73**, 548 (1961).

<sup>35)</sup> Zusammenfassung: E. V. Dehmlow, Angew. Chem. **89**, 521 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 493 (1977).

<sup>36)</sup> M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. **1969**, 4659.

<sup>37)</sup> S. D. Ross und M. Finkelstein, J. Am. Chem. Soc. **79**, 6547 (1957).

<sup>38)</sup> Auch Tri-*n*-butylamin ist als Katalysator verwendbar<sup>39)</sup>. Die Ausbeute ist dann etwas schlechter, allerdings läßt sich nach Beendigung der Reaktion eine bessere Phasentrennung erzielen.

<sup>39)</sup> K. Isagawa, Y. Kimura und S. Kwon, J. Org. Chem. **39**, 3171 (1974); M. Makosza, A. Kacprowicz und M. Fedorynski, Tetrahedron Lett. **1975**, 2119.

0,8 ml einer 1,5 M n-Butyllithiumlösung in Hexan getropft. Anschließend ließ man noch 10 min bei  $-100^{\circ}\text{C}$  rühren, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte, und protonierte dann mit einem kleinen Überschuß an Salzsäure in THF. Nach sofortiger Zugabe von Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde mit Pentan extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und Pentan abgezogen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmte Verhältnis von **1c**:**2c** schwankte zwischen 35:65 und 65:35. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1c** ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.85$  (d,  $J = 4.3$  Hz; 2H,  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^8$ ), 2.35 (t,  $J = 4.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^9$ ), 5.5–6.1 (m, 6H, olefin. H) entsprach dem von Brookhart<sup>13)</sup> angegebenen.

*9-syn-Methoxy-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (2a)*: Zu einer Lösung von 2,00 g (17,5 mmol) (Dichlormethyl)methylether in 40,0 ml (356 mmol) COT wurden innerhalb 1 h bei  $-10^{\circ}\text{C}$  27 ml einer 1,0 M Methylolithium-Lösung in Ether getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde angesäuert, 3 mal mit je 25 ml Ether ausgeschüttelt, mit 50 ml Wasser gewaschen, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Abdestillieren von überschüssigem COT konnte bei  $35^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr ein gelbliches Öl destilliert werden, das laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus *syn-2a* und *anti-1a* im Verhältnis 2:1 bestand. **2a** ließ sich an einer mit Silbernitrat (10 Gew.-%) beschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule mit Pentan eluieren. Ausb. 0,51 g (18%),  $\geq 95\%$  *syn-2a*. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.39$  (d,  $J = 6.5$  Hz; 2H,  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^8$ ), 3,28 (t,  $J = 6.5$  Hz; 1H,  $\text{H}^9$ ), 3,41 (s,  $\text{CH}_3$ ), 5,84 (mc, 6H, olefin. H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$  (148,2) Ber. C 81,04 H 8,16 Gef. C 80,95 H 8,19

*9-syn-Chlor-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (2b)* wurde nach Lalancette<sup>2)</sup> hergestellt. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war das *syn*-Isomere **2b** zu  $\geq 95\%$  vorhanden.

*9-syn-Brom-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (2c)*: Eine Lösung von 8,28 g (30,0 mmol) Dibromid **8** und 10,5 g (30,0 mmol) Triphenylzinnhydrid<sup>40)</sup> in 100 ml Hexan wurde 24 h mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) bestrahlt. Man trennte das auskristallisierte Triphenylzinnbromid ab, entfernte das Hexan, destillierte aus dem Rückstand bei  $45^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr **2c** ab, brachte das Produkt auf eine Kieselsäule und eluierte mit Pentan/Ether (5:1). Ausb. 708 mg (12,0%) reines **2c**.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.82$  (d,  $J = 7.5$  Hz; 2H,  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^8$ ), 3,31 (t,  $J = 7.5$  Hz; 1H,  $\text{H}^9$ ), 5,6–6,3 (m, 6H, olefin. H) entsprach dem von Brookhart<sup>13)</sup> angegebenen.

*cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene und Alkalimetalle. 1a und Kalium*: Kalium-*cis,cis,cis,trans-cyclononatetraenid (4)*: Zu 2,00 g (51,2 mmol) Kalium, das unter Pentan in kleine Stücke zerschnitten und dann im ausströmenden Reinstickstoff in ein Schlenck-Gefäß gefüllt wurde, destillierte man 25 ml THF. Nach Abkühlen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gab man 1,48 g (10,0 mmol) **1a** hinzu und rührte intensiv 7–12 h bei  $-30$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$ . Die ursprünglich farblose Lösung wurde hellbraun. Nach Beendigung der Reaktion ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch war **1a** nicht mehr zu erkennen) zeigte das NMR-Spektrum, daß neben  $97 \pm 3\%$  **4** etwa 3% **3**<sup>1,2)</sup> entstanden waren. Weitere Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Umsetzungen mit Lithium und Natrium erfolgten analog und führten zu demselben Ergebnis.

Es sei ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß es sich hierbei um heterogene Reaktionen handelt, deren Gelingen von der Qualität des Metalls, der Teilchenzahl und -größe sowie der Rührgeschwindigkeit abhängt. Hinzu kommt, daß das *trans*-Anion **4** katalytisch (z. B. durch Protonen und Sauerstoff)<sup>11)</sup> rasch in das *all-cis*-Anion **3** übergeführt werden kann, so daß nur sorgfältiges Experimentieren zu einer hohen Ausbeute an **4** führt.

$^1\text{H-NMR}$  (THF): Kaliumsalz:  $\delta = -3.52$  (t,  $J = 15$  Hz, 1H,  $\text{H}^1$ ); 6,75 (mc, 6H,  $\text{H}^3$  bis  $\text{H}^8$ ); 7,31 (dd,  $J = 15$  und 5 Hz, 2H,  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^9$ ). — Natriumsalz:  $\delta = -3.20$  (1H); 6,68 (6H); 7,25

<sup>40)</sup> D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, J. Org. Chem. **28**, 703 (1963).

(2H). – Lithiumsalz:  $\delta = -3.46$  (1H); 6.62 (6H); 7.35 (2H) (alle anderen Angaben wie bei Kaliumsalz).

**1b und Alkalimetalle:** Die Umsetzungen erfolgten analog zu den bei **1a** beschriebenen. Die von den Alkalimetallen abhängigen Ausbeuten der Annulen-Anionen **3** bzw. **4** sind in Tab. 1 wiedergegeben.

**2a und Alkalimetalle:** Umsetzung wie bei **1a**. Im Verlauf und nach Beendigung der Reaktion konnte  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch immer nur das *all-cis*-Anion **3** als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Bei einem Kontrollversuch wurden deshalb je 0.74 g (5.00 mmol) *anti-1a* und *syn-2a* mit 2.00 g (51.2 mmol) Kalium in 25 ml THF bei  $-30$  bis  $-20^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Umsetzung konnten **3** und **4** in jeweils 50proz. Ausb. ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, Fehler  $\pm 3\%$ ) nachgewiesen werden.

**2b und Alkalimetalle:** Reaktionsbedingungen wie bei **1a**.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch konnte während und nach der Reaktion als Reaktionsprodukt nur *all-cis*-Anion **3** nachgewiesen werden.

#### Isolierung kristalliner Salze des *trans*-Anions **4**

**Kalium-cis,cis,cis,trans-cyclononatetraenid (4, M = K):** Nach Herstellung des Anions **4** aus **1a** und Kalium in THF wurde die Reaktionslösung durch eine sorgfältig gereinigte Fritte filtriert und so von überschüssigem Kalium und Kaliummethylat abgetrennt. Dann zog man THF bei  $0^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr ab und erwärmte zum Schluß 5 min auf  $40^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr. Zu der nicht-kristallinen, rötlichbraunen Masse gab man 20 ml Diethylether und erwärmte 2 min auf  $37^\circ\text{C}$ . Dann wurden die ungelösten Bestandteile abgefrittet. Nach Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  kristallisierte das Salz als Etherat nach 3–4 h in großen, farblosen Quadern aus. Mit einer Tauchfritte wurde das Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt. Anschließend befreite man die Kristalle bei  $60^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr von Kristallether. Aufgrund des NMR-Spektrums lag das *trans*-Anion **4** zu  $>97\%$  neben geringen Mengen des *all-cis*-Anions **3** vor. An der Luft trat innerhalb weniger min Zersetzung ein. Ausb. 0.95 g (61%), Schmp.  $305-315^\circ\text{C}$  (Zers.).

Die mehrfach versuchte Elementaranalyse konnte wegen explosionsartiger Verbrennung nicht erfolgreich durchgeführt werden.

**Tetraethylammonium-cis,cis,cis,trans-cyclononatetraenid (4, M =  $\text{NEt}_4$ ):** In eine Mischung aus 0.64 g (3.80 mmol) Tetraethylammoniumchlorid und 100 ml Pyridin wurden 8.0 ml einer 0.51 g (3.3 mmol) Kaliumsalz von **4** enthaltenden THF-Lösung gegeben. Beim Erwärmen auf  $60^\circ\text{C}$  ging das Ammoniumsalz in Lösung, und Kaliumchlorid fiel aus. Nach Filtrieren kristallisierte bei  $-10^\circ\text{C}$  das Ammoniumsalz in Form farbloser Nadeln aus. Nach Absaugen des Lösungsmittels mit Hilfe einer Tauchfritte wurden die Kristalle bei  $80^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr getrocknet: 640 mg (79%) vom Schmp.  $315^\circ\text{C}$  (Zers.). An der Luft zersetzen sich die Kristalle. Unter Stickstoff sind sie jedoch wochenlang haltbar. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren neben 97% **4** nur 3% des isomeren Anions **3** nachweisbar.

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}$  (247.4) Ber. C 82.58 H 11.75 N 5.67 Gef. C 82.19 H 11.70 N 5.53

**Natrium-cis,cis,cis,trans-cyclononatetraenid-*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (4, M =  $\text{Na} \cdot \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ):** Das Natriumsalz von **4** in THF wurde mit Hilfe einer Fritte von Natriummethylat und überschüssigem Natrium befreit. In diese Lösung, die aus 10.0 mmol **1a** hergestellt wurde, gab man 1.20 g (1.65 ml, 9.67 mmol) TMEDA. Dann wurde THF bei  $25^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr abgezogen und der gelbbraune, teils kristalline Rückstand bei  $25^\circ\text{C}$  in 5–6 ml Toluol gelöst. Bei  $-5^\circ\text{C}$  kristallisierte das Natrium-TMEDA-Salz aus. Die Mutterlauge wurde mit einer Tauchfritte im Stickstoffstrom abgezogen und das Salz bei  $25^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr getrocknet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigte das 1:1-Verhältnis von TMEDA und *trans*-Anion **4**: 1.80 g (70%) mit Schmp.  $232-236^\circ\text{C}$  (Zers.). An der Luft tritt rasche Zersetzung ein, unter Stickstoff

ist das Salz jedoch wochenlang stabil. Die Analyse scheiterte mehrfach an der explosionsartigen Verbrennung.

*9-Brom-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene und n-Butyllithium. 2c und n-Butyllithium:* 9-syn-Lithio-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**2d**): Eine Lösung aus 150 mg (0.76 mmol) syn-Bromid **2c** in 4 ml THF wurde unter Rühren bei  $-60^{\circ}\text{C}$  mit 0.7 ml einer 1.5 M n-Butyllithiumlösung in Hexan versetzt, wobei eine dunkelgrüne Färbung auftrat.

a) *Gaschromatographische Analyse:* Die Reaktionslösung wurde 5 min bei  $-60^{\circ}\text{C}$  gerührt und dann mit 213 mg (1.50 mmol) Methyljodid versetzt. Nach weiteren 5 min wurden 36.5 mg (1.00 mmol) HCl in 3.6 ml THF zugegeben. Anschließend wurde mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung verdünnt und mit Pentan extrahiert. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein Produktgemisch, dessen gaschromatographische Analyse (Perkin-Elmer F 20 H, 2-m-Stahlsäule, OV 17 auf Varaport,  $80^{\circ}\text{C}$ , Wasserstoff 28 ml/min Eichsubstanz: Naphthalin) zu folgendem Ergebnis führte: 57–60% syn-Methylbicyclononatrien **2g** (Retentionszeit 13.4 min), 7–10% cis-Bicyclononatrien **9** (7.8 min) und  $\leq 1\%$  cis-3a,7a-Dihydroinden (durch Valenzisomerisierung von **9** im Gaschromatographen entstanden<sup>34)</sup>).

Da bei der Herstellung von Olefinen durch Protonierung stets ein vergleichsweise hoher Anteil polymeren Materials entsteht (hier etwa 33%), wurden folgende Kontrollversuche unternommen, um sicherzustellen, daß Protonierungsprodukte der [9]Annulen-Anionen **3** und **4** unter den gegebenen Bedingungen sich nicht der Beobachtung entzogen.

1. Fügte man nach der Umsetzung von **2c** mit n-Butyllithium bei  $-60^{\circ}\text{C}$  117 mg (0.75 mmol) Kaliumsalz von **3** in 1.85 ml THF hinzu und führte dann Methylierung und Protonierung entsprechend der obigen Angabe durch, dann erhielt man der Gaschromatographie-Analyse zufolge zusätzlich 69% cis-3a,7a-Dihydroinden<sup>9)</sup> und 9% Inden.

2. Fügte man nach der Umsetzung von **2c** mit n-Butyllithium bei  $-60^{\circ}\text{C}$  117 mg (0.75 mmol) Kaliumsalz von **4** in 2.0 ml THF hinzu und führte alles weitere entsprechend der obigen Angabe durch, dann ließen sich zusätzlich 20% cis-3a,7a-Dihydroinden, 17% trans-3a,7a-Dihydroinden, 34% cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**9**)<sup>10)</sup> und 7% Inden nachweisen.

*Unabhängige Darstellung von 9-syn-Methyl-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (2g):* Nach einer Vorschrift von Katz<sup>15)</sup> erhielt man ein Produkt, das laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum  $\geq 95\%$  **2g** enthielt.

*Unabhängige Darstellung von cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (9):* Auch **9** wurde nach Katz<sup>11)</sup> hergestellt. Die Identifizierung erfolgte mit Hilfe des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums.

*Unabhängige Darstellung von cis-Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-trien (cis-3a,7a-Dihydroinden):* Nach Lit.<sup>9)</sup> wurde das all-cis-Anion **3** durch Protonierung in das all-cis-Cyclononatetraen übergeführt. Valenzisomerisierung ergab das  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifizierte cis-Dihydroinden.

*Unabhängige Darstellung von trans-Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-trien (trans-3a,7a-Dihydroinden):* trans-Dihydroinden wurde nach Lit.<sup>34)</sup> durch Valenzisomerisierung von **9** hergestellt und anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums<sup>41)</sup> identifiziert.

b)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2d**: Erwärmte man die THF/Hexan-Lösung von **2d** von  $-60$  auf  $-25^{\circ}\text{C}$ , dann ließen sich auch bei dieser Temperatur im NMR-Spektrum die charakteristischen Signale der Annulen-Anionen **3** und **4** (s. Kapitel A) nicht nachweisen. **2d** ist unter diesen Bedingungen 6 h lang NMR-spektroskopisch ( $\delta = 1.03$ ,  $J = 12.5\text{ Hz}$ ; 1H, H<sup>9</sup>) erfassbar.

<sup>41)</sup> J. Schwartz, Chem. Commun. 1969, 833.

**1c** und *n*-Butyllithium: *9-anti-Lithio-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (1d)*: Eine Lösung aus 150 mg (0.76 mmol) eines 1:1-Gemisches von *anti*-Bromid **1c** und *syn*-Bromid **2c** wurde, wie bei der *syn*-Bromverbindung ausführlich beschrieben, mit *n*-Butyllithium behandelt. Die Lithiumverbindungen **1d** und **2d** wurden methyliert, protoniert und gaschromatographisch analysiert. Es entstanden 29% *anti*-Methyl-*cis*-bicyclononatrien **1g** (Retentionszeit 9.0 min), 29% *syn*-Methyl-*cis*-bicyclononatrien **2g** und 14% *cis*-Bicyclononatrien **9**. Andere Produkte wurden zu weniger als 2% gebildet.

Beim Erwärmen der Reaktionslösung auf  $-25^{\circ}\text{C}$  konnten Signale der Annulen-Anionen **3** bzw. **4** ebenfalls nicht beobachtet werden.

*Unabhängige Darstellung von 9-anti-Methyl-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (1g)*: In Analogie zu einer Vorschrift von Walborsky<sup>12)</sup> lieferten 2.60 g (13.7 mmol) *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-*anti*-carbonsäure-ethylester<sup>42)</sup> (**1h**) nach Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  in trockenem Ether 1.40 g (9.46 mmol, 69%) Alkohol **1i**. Dieser wurde mit Tosylchlorid in trockenem Pyridin bei  $0^{\circ}\text{C}$  in 850 mg (31%) Tosylat **1j** übergeführt. Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  in Ether ergaben 300 mg (78%) eines flüssigen Produktgemisches, dessen gaschromatographische Analyse (s. *syn*-Bromid **2c** und *n*-Butyllithium) das Vorliegen von 10% *syn*-Methylverbindung **2g**, 65% *anti*-Methylverbindung **1g** und 25% einer unbekanntes Substanz (Retentionszeit 6 min), die durch Umsetzen mit Tetracyanethylen in THF bei  $20^{\circ}\text{C}/15$  min abgetrennt werden konnte, aufzeigte. Destillation bei  $20^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr ergab 155 mg (54%) eines 6:1-Gemisches aus 9-*anti*- und 9-*syn*-Methylbicyclus **1g** bzw. **2g**.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ) von **1g**:  $\delta = 0.41$  (mc, 1H, H<sup>9</sup>), 1.15 (mc, 5H), 5.92 (mc, 6H), Lit.<sup>17)</sup>:  $\delta = 0.5$  (mc, 1H, H<sup>9</sup>), 2.2 (mc, 5H), 5.8 (mc, 6H). – MS (70 eV):  $m/e = 132$  (20%, M<sup>+</sup>), 117 (100%, M – CH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  (132.2) Ber. C 90.90 H 9.10 Gef. C 90.55 H 9.25

*Tetracyanethylen-Addukt von 1g*: Die Umsetzung wurde nach Lit.<sup>18)</sup> durchgeführt und führte in 64proz. Ausb. zu einem Addukt mit Schmp.  $148 - 149^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>18)</sup>:  $152 - 153^{\circ}\text{C}$ ), das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch mit dem in Lit.<sup>18)</sup> angegebenen identisch war.

*cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene und Alkalimetall-naphthalide. 2c und Natrium-naphthalid*: Zu 197 mg (1.00 mmol) *syn*-Bromid **2c** in 4 ml THF wurde unter Rühren bei  $-60^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 2 min eine Lösung von 2.6 Moläquiv. Natrium-naphthalid [hergestellt aus 58 mg (2.5 mmol) Natrium und 320 mg (2.5 mmol) Naphthalin in 5.0 ml THF] getropft. Nach weiteren 5 min wurde mit 110 mg (3.0 mmol) HCl in THF protoniert, mit Pentan extrahiert, die Pentanlösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die gaschromatographische Analyse (s. *syn*-Bromid **2c** und *n*-Butyllithium) des Reaktionsproduktes führte zu 61% *cis*-3a,7a-Dihydroinden<sup>9)</sup> und 12% Inden.

**1b** und Natrium- bzw. Lithium-naphthalid: Die Umsetzung von **1b** mit  $\text{Na}^{\ominus}\text{Naph}^{\ominus}$  bzw. mit  $\text{Li}^{\ominus}\text{Naph}^{\ominus}$  entsprach völlig derjenigen von **2c** mit  $\text{Na}^{\ominus}\text{Naph}^{\ominus}$ . Gaschromatographische Analyse ergab 36% *cis*-3a,7a-Dihydroinden<sup>9)</sup>, 11% *trans*-3a,7a-Dihydroinden, 22% *cis*-Bicyclononatrien **9** sowie 7% Inden. Dies entspricht dem Vorliegen von  $33 \pm 3\%$  *all-cis*-Anion **3** sowie  $67 \pm 3\%$  *trans*-Anion **4**.

*9-anti-Methoxy-cis-bicyclo[6.1.0]nonan (16)*: 592 mg (4.00 mmol) *anti*-Methoxybicyclononatrien **1a** in 25 ml Ethanol wurden mit 20 mg Palladium auf Kohle (10%) bis zur Aufnahme von 257 ml (12.0 mmol) Wasserstoff hydriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels schüttelte man das Produktgemisch in 15 ml Pentan mit 4 ml einer gesättigten Silbernitratlösung, um Reste nicht hydrierten Materials zu entfernen. Die Reinigung erfolgte an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule durch Eluieren

<sup>42)</sup> D. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc. 77, 5179 (1955).

mit Pentan. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 497 mg (81%) Öl zurück; Sdp. 38–41°C/10<sup>-2</sup> Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 0.6–2.7 (m, 15H).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (154.3) Ber. C 77.86 H 11.76 Gef. C 77.63 H 11.58

**16** und Kalium: 154 mg (1.00 mmol) **16** wurden mit 196 mg (5.00 mmol) unter Pentan in kleine Stücke geschnittenem Kalium in 5 ml THF 4 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Abtrennen des Kaliums und Entfernen des Lösungsmittels konnten 137 mg (89%) **16** zurückgewonnen werden.

[357/77]