

Topomerisierung des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions

Gernot Boche*, Heinrich Weber und Andreas Bieberbach

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

Eingegangen am 16. November 1977

Die konformative Mobilität – eine Topomerisierung – des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions (**9**) gestattete Einblick in die energetische Situation dieses Aromaten. Drei verschiedene kinetische Verfahren in verschiedenen Temperaturbereichen lieferten nahezu identische Freie Aktivierungsenthalpien für diesen Prozeß: 27°C, Deuteriumäquilibration: $\Delta G^\ddagger = 22.1 \pm 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; 61°C, Sättigungsübertragung: $\Delta G^\ddagger = 21.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; 121°C, dynamische Kernresonanzspektroskopie: $\Delta G^\ddagger = 22.2 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Reversible Valenzisomerisierungen des *trans*-Anions **9**, die als Ursache der Topomerisierung ebenfalls in Frage kommen könnten, sind unwahrscheinlich.

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

We investigated the conformational mobility – a topomerization – of the *cis,cis,cis,trans*-[9]annulene anion (**9**) in order to get some insight into the energetic situation of this aromatic compound. Three different temperature ranges afforded almost identical activation enthalpies for this process: 27°C, deuterium equilibration: $\Delta G^\ddagger = 22.1 \pm 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; 61°C, saturation transfer: $\Delta G^\ddagger = 21.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; 121°C, dynamic nuclear resonance spectroscopy: $\Delta G^\ddagger = 22.2 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Reversible valence isomerizations of the *trans*-anion **9** are not likely to be responsible for the mechanism of the topomerization.

Als Annulene werden monocyclische Polyene, deren Ringatome sp^2 -hybridisiert sind, bezeichnet¹⁾. Entsprechendes gilt für Annulen-Ionen. Nach Hückel²⁾ sollten durchkonjugierte Monocyclen mit $4n + 2 \pi$ -Elektronen „aromatisch“ sein.

Mit der Entwicklung der Kernresonanzspektroskopie erlebte die Untersuchung dieser Verbindungen einen enormen Aufschwung. Annulene und Annulen-Ionen mit Ringgrößen zwischen 3 und 30 CH-Einheiten wurden dargestellt und auf ihre Übereinstimmung mit der Hückel-Regel untersucht³⁾. Alle Versuche, ein endgültiges, alle Moleküle umfassendes, quantitativ meß- und berechenbares Kriterium für den aromatischen Charakter angeben zu können, scheiterten jedoch⁴⁾. So ist man gezwungen, von Fall zu Fall geeignete Merkmale zur Charakterisierung heranzuziehen.

Dabei kommt der konformativen Veränderung große Bedeutung zu, weil die Ermittlung von Hydrier- und Verbrennungswärmen bei Annulenen – wenn man von Benzol absieht – schwierig^{5,6)} und bei Annulen-Ionen unmöglich ist⁷⁾. Die Ermittlung der Aktivierungsparameter

¹⁾ F. Sondheimer und R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc. **84**, 260 (1962).

²⁾ E. Hückel, Z. Phys. **70**, 204 (1931).

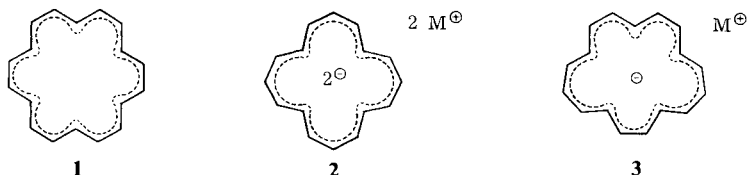
³⁾ Übersichtsartikel: F. Sondheimer, Acc. Chem. Res. **5**, 81 (1972); J. F. M. Oth, Pure Appl. Chem. **25**, 573 (1971).

⁴⁾ G. Binsch, Naturwissenschaften **60**, 369 (1973).

⁵⁾ A. E. Beezer, C. T. Mortimer, H. O. Springall, F. Sondheimer und R. Wolovsky, J. Chem. Soc. B **1965**, 216.

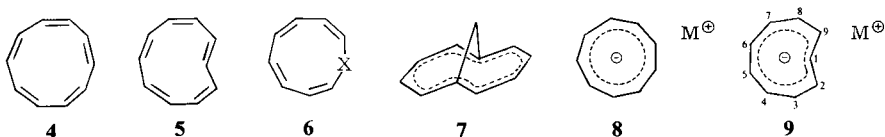
⁶⁾ J. M. Gilles, J. F. M. Oth, E. P. Woo und F. Sondheimer, J. Chem. Soc. B **1971**, 2177.

solcher Prozesse – wenn diese zu Produkten führen, die mit dem Ausgangsprodukt deckungsgleich sind, spricht man auch von isodynamischem Austausch⁸⁾, Molekül mit fluktuierender Struktur⁹⁾, Automerisierung¹⁰⁾ oder Topomerisierung¹¹⁾ – gestattet zumindest eine zahlenmäßige Abschätzung der Resonanzenergie bei Annulenen³⁾.



Besonderes Interesse verdient ein Vergleich iso- π -elektronischer Spezies: Annulene-Ionen scheinen stabiler zu sein als die ihnen entsprechenden Annulene. So kann man beim [16]Annulendianion (2)¹²⁾ und beim [17]Annulenanion (3)¹³⁾ bis 140 bzw. 100°C keine Linienverbreiterung im ¹H-NMR-Spektrum feststellen. Das [18]Annulen 1 hingegen ist mit einer Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 16.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bereits bei 0°C konformativ labil³⁾.

Bei den 10π -Systemen weisen die beiden von Masamune¹⁴⁾ hergestellten [10]Annulene 4 und 5 nicht einmal mehr aromatischen Charakter auf. Als Olefine sind sie bereits bei -80°C konformativ labil und valenzisomerisieren bei 20°C. Ähnliches gilt für die Heteronine 6 (mit Ausnahme von $X = \text{NH}$ und $X = \text{N}^\ominus\text{K}^\oplus$)¹⁵⁾. Aromatische [10]Annulene wie 7 wurden erst durch das von Vogel¹⁶⁾ eingeführte Überbrückungsprinzip zugänglich.



Die [9]Annulenanionen 8¹⁷⁾ und 9¹⁸⁾ sind dagegen aromatisch. Bei 9 war es nun erstmals möglich, die konformative Beweglichkeit eines Annulene-Ions quantitativ zu erfassen^{19, 20)}.

⁷⁾ Die Bildungswärmen der Dikalium- bzw. Dinatriumsalze des Cyclooctatetraen-Dianions wurden jüngst mit Hilfe von Reaktionsenthalpien ermittelt (G. R. Stevenson, I. Ocasio und A. Bonilla, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5469 (1976)). Es ist besonders bemerkenswert, daß die Bildungswärmen überwiegend auf Solvatations- bzw. Kristallgitterenergien beruhen. Die Resonanzenergie des Dianions selbst wurde auf $22.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ abgeschätzt.

⁸⁾ S. L. Altmann, Proc. Roy. Soc. London A **298**, 184 (1967).

⁹⁾ W. v. E. Doering und W. R. Roth, Angew. Chem. **75**, 27 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 115 (1963).

¹⁰⁾ A. T. Balaban und D. Farcasiu, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1958 (1967).

¹¹⁾ G. Binsch, E. L. Eliel und H. Kessler, Angew. Chem. **83**, 618 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 570 (1971).

¹²⁾ J. F. M. Oth, G. Anthoine und J. M. Gilles, Tetrahedron Lett. **1968**, 6265.

¹³⁾ G. Schröder, G. Plinke, D. Smith und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **85**, 350 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 325 (1973).

¹⁴⁾ S. Masamune, K. Hojo, K. Hojo, G. Bingham und D. L. Rabenstein, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4966 (1971).

¹⁵⁾ A. G. Anastassiou, Acc. Chem. Res. **5**, 281 (1972).

¹⁶⁾ E. Vogel und H. H. Roth, Angew. Chem. **76**, 145 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 228 (1964); Übersichtsartikel: E. Vogel, Chimia **22**, 21 (1968).

¹⁷⁾ T. J. Katz und P. J. Garratt, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5194 (1964); E. A. Lalancette und R. E. Benson, ebenda **87**, 1941 (1965).

Konformative Veränderung bei 9: Topomerisierung

Die Konformationsänderung des *trans*-Anions **9** führt durch Rotation der *trans*-Bindung zwischen C^1 und C^2 um die beiden benachbarten Bindungen zu einer Wanderung dieser Bindung zwischen die Kohlenstoffatome 2 und 3, s. Abb. 1. Dadurch entsteht aus **9a** das deckungsgleiche Anion **9b**. Eine mehrmalige Wiederholung dieses Vorgangs läuft auf die Wanderung um den ganzen Ring hinaus, so daß jedes Kohlenstoff- und Wasserstoffatom jede Ringposition einnehmen kann. Die Rotation der *trans*-Bindung verursacht somit ein Gleichgewicht der neun Topomeren **9a**–**i**.

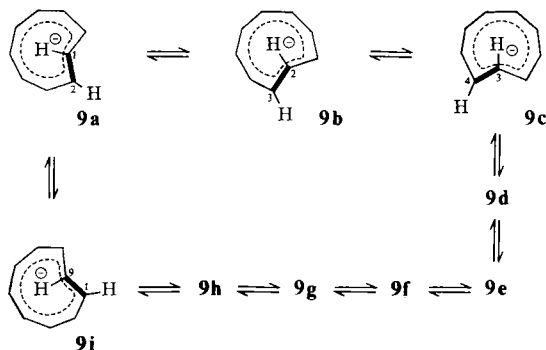
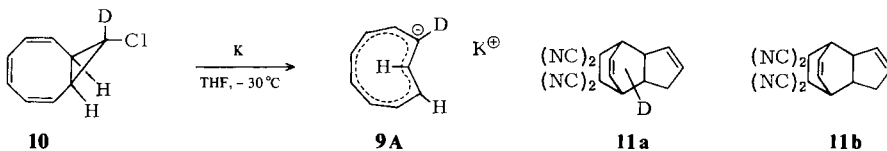


Abb. 1. Neun Topomere (a–i) des Anions **9**

Mit den folgenden Experimenten wurden die Topomerisierung bewiesen und die kinetischen Daten dieses Prozesses bestimmt.

A) Deuterium-Äquilibration

Durch Einführung einer Markierung an einer bestimmten Position einer topomerisierenden Spezies und anschließende Verteilung der Markierung läßt sich die Topomerisierung²¹⁾ beweisen.



Auch das *trans*-Anion **9** konnte mit einer Markierung an einer bestimmten Position versehen werden. Setzte man das 9-*anti*-Chlor-9-*syn*-deuterio-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-

¹⁸⁾ G. Boche, D. Martens und W. Danzer, *Angew. Chem.* **81**, 1003 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 984 (1969); G. Boche, H. Weber, D. Martens und A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **111**, 2480 (1978).

¹⁹⁾ Vorläufige Mitteilung: G. Boche, A. Bieberbach und H. Weber, *Angew. Chem.* **87**, 550 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 562 (1975).

²⁰⁾ Konfigurative Veränderung: G. Boche und A. Bieberbach, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1021; G. Boche und A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **111**, 2850 (1978), nachstehend.

²¹⁾ Genau genommen werden durch die Einführung einer Markierung die Topomerisierung zu einer Isomerisierung und die Topomere zu Isomeren.

2,4,6-trien (**10**) mit Alkalimetallen um, war ein *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anion mit Deuterium an einer Eckposition (**9A**) zu erwarten¹⁸⁾.

Die Entstehung von **9A** nach 6stündiger Reaktion von **10** mit Kalium in Tetrahydrofuran ging aus dem ¹H-Kernresonanzspektrum, s. Abb. 2, hervor.

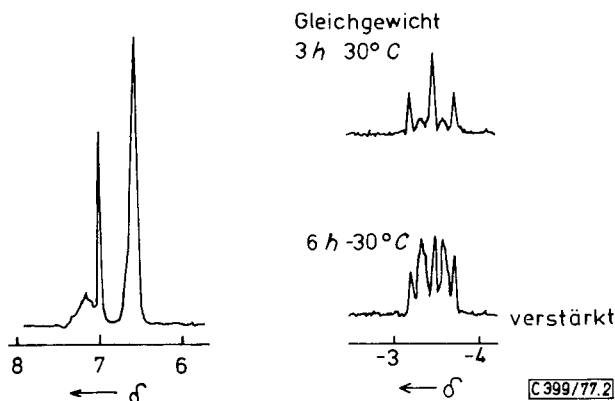


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) des *trans*-Anions **9a** nach der Herstellung (6 h, -30°C) sowie nach 3 h bei 30°C in THF. Das scharfe Signal bei $\delta = 7.04$ kommt dem *all-cis*-[9]Annulen-Anion (**8**) zu

So zeigte das innere Proton H¹ neben geringen Anteilen des bekannten Triplets¹⁸⁾ ein durch die erhebliche D-H-Kopplung verbreitertes Dublett-Signal ($J = 15$ Hz) bei $\delta = -3.52$.

Die Topomerisierung mußte sich nun durch die Ausbildung eines reversiblen Gleichgewichts zwischen den neun Anionen **9A**–**I** bemerkbar machen, Abb. 3.

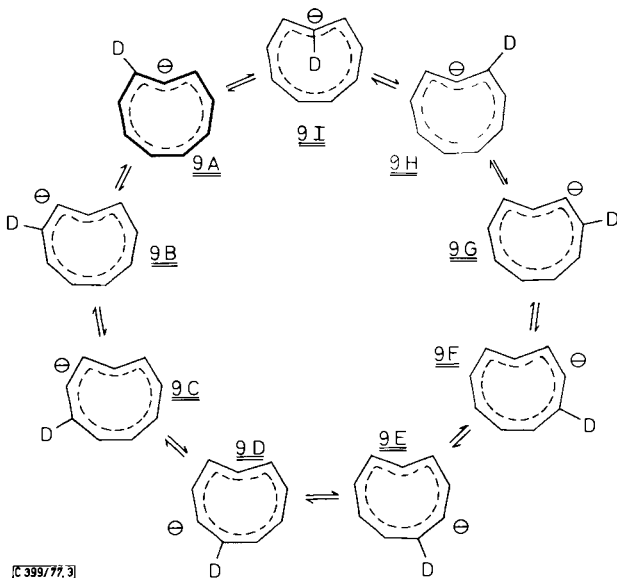


Abb. 3. Topomerisierung des Monodeuterio-*cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions

Bei gleichen Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten k_{Topom} für alle Topomerisierungsschritte — eine aufgrund des vernachlässigbaren Isotopieeffektes gerechtfertigte Annahme — beträgt die Konzentration jedes der Anionen **9A–I** nach Einstellung des Gleichgewichts $1/9$ der Anfangskonzentration **9A₀**. Da **9I**, dessen Deuterium nach innen ragt, im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = -3.52$ nicht beobachtet werden kann, geben zwei — **9A** und **9H** — von acht Anionen Anlaß zum Dublett, während die sechs Anionen **9B–G** bei $\delta = -3.52$ ein Triplet verursachen. Daraus ergibt sich ein Gleichgewichtsverhältnis Dublett : Triplet = 1 : 3.

Wie Abb. 2 zu entnehmen ist, zeigt das Kernresonanzspektrum der 3 Stunden auf 30°C erwärmten Reaktionslösung des Mono-D-*trans*-Anions **9** dieses sich nicht mehr verändernde Verhältnis.

Um einen D/H-Austausch als Ursache der spektroskopischen Veränderung auszuschließen, bestimmte man massenspektroskopisch den Deuteriumgehalt des Mono-D-Anions **9** nach der Äquilibrierung. Dazu wurde das Anion protoniert und nach der Valenzisomerisierung der entstandenen Cyclononatetraene als Tetracyanethylen-Dihydroinden-Addukt **11a** abgefangen¹⁸⁾.

Die quantitative Bestimmung des Deuteriumgehalts erfolgte durch Vergleich des mit Isobuten²²⁾ chemisch induzierten Massenspektrums²³⁾ von **11a** mit dem Spektrum von nicht-deuteriertem **11b**. Dabei ergab sich für **11a** ein Gehalt von $94 \pm 1.5\%$, bezogen auf ein Deuterium.

Die Abnahme des Dubletts auf Kosten des Triplets ausgehend vom monodeuterierten *trans*-[9]Annulen-Anion **9A** wird also durch eine gleichmäßige Verteilung des Deuteriums auf alle Ringpositionen (**9A–I**) und nicht durch D-H-Austausch bewirkt. Damit ist die Topomerisierung des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions **9** bewiesen.

B) Kinetik der Deuterium-Äquilibrierung

Das im Kernresonanzspektrum beobachtete Abnehmen des Dubletts zum Gleichgewichtsverhältnis Dublett : Triplet = 1 : 3 ist die Observable eines komplexen Systems reversibler Folgereaktionen erster Ordnung, an denen die neun Anionen **9A–I** beteiligt sind.

Um die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante des Einzelschritts, k_{Topom} , zu kennen, mußte die Formalkinetik des gesamten Systems, d.h. die zeitliche Konzentrationsabhängigkeit aller Anionen **9A–I**, ermittelt werden. Dann konnte die jeweilige Dublett-Konzentration aus der Konzentration **9A + 9H** (oder die Triplet-Konzentration aus der Konzentration **9B + 9C + 9D + 9E + 9F + 9G**) als Funktion der Zeit, der Anfangskonzentration, die der Einfachheit halber gleich 1 gesetzt wurde, und der Geschwindigkeitskonstante k_{Topom} dargestellt und mit den experimentellen Werten verglichen werden. Die wesentlichen Operationen zur Lösung sind im folgenden kurz angeführt²⁴⁾.

²²⁾ H. M. Fales, G. W. A. Milne und R. S. Nicholson, Anal. Chem. **43**, 1785 (1971).

²³⁾ Diese Methode eignet sich besonders gut für quantitative Bestimmungen, da Spaltprodukte nur in geringem Umfang auftreten, s. M. S. B. Munson und F. H. Field, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2621 (1966). Herrn Dr. M. Schneider, Technische Universität München, danken wir für die Aufnahme der Spektren.

²⁴⁾ Eine ausführliche Darstellung findet man in der Dissertation A. Bieberbach, Univ. München 1976.

Für komplexe kinetische Systeme mit reversiblen Folgereaktionen erster Ordnung ist ein Lösungsansatz in allgemeiner Form bekannt²⁵⁻²⁸). Die Berechnung beginnt mit der Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für die neun Anionen **9A** bis **9I** (die Symbole *A, B, ... I* stehen für Konzentrationen von **9A, 9B, ... 9I**; alle RG-Konstanten k_{Topom} sind der Kürze wegen *k* geschrieben, sie werden als identisch angenommen).

$$\begin{aligned}
 \frac{dA}{dt} &= -2kA & +kB & & & & & & & +kI \\
 \frac{dB}{dt} &= +kA & -2kB & +kC & & & & & & \\
 \frac{dC}{dt} &= & +kB & -2kC & +kD & & & & & \\
 \frac{dD}{dt} &= & & +kC & -2kD & +kE & & & & \\
 \frac{dE}{dt} &= & & & +kD & -2kE & +kF & & & \\
 \frac{dF}{dt} &= & & & & +kE & -2kF & +kG & & \\
 \frac{dG}{dt} &= & & & & & +kF & -2kG & +kH & \\
 \frac{dH}{dt} &= & & & & & & +kG & -2kH & +kI \\
 \frac{dI}{dt} &= +kA & & & & & & & +kH & -2kI
 \end{aligned}$$

Die Matrix-Schreibweise dieser Differentialgleichungen lautet:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \\ F \\ G \\ H \\ I \end{bmatrix} = k \cdot \begin{bmatrix} -2 & 1 & & & & & & & & 1 \\ & 1 & -2 & 1 & & & & & & \\ & & 1 & -2 & 1 & & & & & \\ & & & 1 & -2 & 1 & & & & \\ & & & & 1 & -2 & 1 & & & \\ & & & & & 1 & -2 & 1 & & \\ & & & & & & 1 & -2 & 1 & \\ & & & & & & & 1 & -2 & 1 \\ 1 & & & & & & & & 1 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \\ F \\ G \\ H \\ I \end{bmatrix}$$

oder in allgemeiner Formulierung

$$\frac{d\vec{Y}}{dt} = k \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{Y} \quad (1)$$

Y ist ein zeitabhängiger Vektor im 9-dimensionalen Konzentrationsraum und **M** die obige Matrix.

²⁵⁾ A. Rakowski, Z. Phys. Chem. **57**, 321 (1907).

²⁶⁾ B. J. Zwolinsky und H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2702 (1947).

²⁷⁾ F. A. Matsen und J. L. Franklin, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3337 (1950).

²⁸⁾ U. W. gibt es in der neueren Literatur nur zwei Beispiele, die ähnlich behandelt wurden: A. B. ter Borg, H. Kloosterziel und N. van Meurs, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 717 (1963), und M. J. Goldstein und M. Z. Benzon, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7149 (1972).

Für die Lösung solcher Systeme linearer homogener Differentialgleichungen eignet sich folgender Ansatz²⁵⁻²⁷⁾

$$\vec{Y} = \vec{X} \cdot e^{\lambda t} \quad (2)$$

\vec{Y} wird also in einen zeitunabhängigen Vektor \vec{X} und ein zeitabhängiges Glied $e^{\lambda t}$ zerlegt; λ ist ein Parameter.

Die Ableitung von (2) nach der Zeit t lautet:

$$\frac{d\vec{Y}}{dt} = \vec{X} \cdot \lambda \cdot e^{\lambda t} \quad (3)$$

Gleichsetzen von (1) und (3) ergibt

$$\vec{X} \cdot \lambda \cdot e^{\lambda t} = k \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{Y} \quad (4)$$

Durch Einsetzen von (2) in (4) erhält man

$$\begin{aligned} \vec{X} \cdot \lambda \cdot e^{\lambda t} &= k \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{X} \cdot e^{\lambda t} \\ \text{bzw. } \vec{X} \cdot \lambda &= k \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{X} \end{aligned} \quad (5)$$

und durch Umformen von (5)

$$(k \cdot \mathbf{M} - \lambda \mathbf{E}) \vec{X} = 0 \quad (6)$$

Somit hat man die Differentialgleichungen (1) in ein System von linearen homogenen Gleichungen (6) übergeführt. \mathbf{E} ist die Einheitsmatrix.

Für Säkulargleichungen dieser Art erhält man nicht-triviale Lösungen für Komponenten des Vektors \vec{X} nur dann, wenn die Determinante verschwindet, also

$$|\mathbf{M} - \lambda \mathbf{E}| = 0 \quad (7)$$

wird (k als bei allen Gliedern der Matrix gemeinsamer Faktor wurde weggelassen).

Die Auflösung der Säkulardeterminante (7) lieferte zunächst die 9 Eigenwerte λ_k (k von 1–9):

$$\begin{aligned} \lambda_1 = 0; \lambda_2 = \lambda_3 = -3; \lambda_4 = \lambda_5 = -2 + 2 \cos \frac{2\pi}{9} \\ \lambda_6 = \lambda_7 = -2 + 2 \cos \frac{4\pi}{9} \\ \lambda_8 = \lambda_9 = -2 + 2 \cos \frac{8\pi}{9} \end{aligned}$$

Einsetzen dieser Eigenwerte λ_k in die Säkulargleichungen (6) führte zu den Eigenvektoren \vec{X}_k , die sich bis auf einen Faktor C_k (Integrationskonstante) angeben ließen. Mit der Bestimmung dieser Integrationskonstanten aus den Anfangs- und Endbedingungen war das formalkinetische Problem, die Ermittlung der zeitlichen Konzentrationsabhängigkeit der Anionen **9A** bis **I**, gelöst.

Als Beispiel dafür sei die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung des zu Beginn der Deuterium-Äquilibration ausschließlich vorhandenen Anions **9A** angeben.

$$\begin{aligned} A = \frac{A_0}{9} - \frac{2A_0}{9} \cdot e^{-3kt} &+ \left[-\left(1 - \frac{1}{2 \cos \frac{2\pi}{9}}\right) \cdot \frac{A_0}{9} + \left(2 \cos \frac{2\pi}{9}\right)^2 \cdot \frac{A_0}{9} \right] \cdot e^{\lambda_4 kt} \\ &+ \left[-\left(1 - \frac{1}{2 \cos \frac{4\pi}{9}}\right) \cdot \frac{A_0}{9} + \left(2 \cos \frac{4\pi}{9}\right)^2 \cdot \frac{A_0}{9} \right] \cdot e^{\lambda_6 kt} + \left[-\left(1 - \frac{1}{2 \cos \frac{8\pi}{9}}\right) \cdot \frac{A_0}{9} + \left(2 \cos \frac{8\pi}{9}\right)^2 \cdot \frac{A_0}{9} \right] \cdot e^{\lambda_8 kt} \end{aligned} \quad (8)$$

Ähnlich komplexe Ausdrücke, die nicht explizit ausgeführt werden können, erhielt man für die Anionen **9B–I**.

Für das *experimentell meßbare Verhältnis* Dublett:(Triplett + Dublett) – der Bezug der Dublett-Konzentration auf die Gesamtkonzentration kommt einem internen Standard gleich – ergab sich folgende Gleichung

$$\frac{\text{Dublett}}{(\text{Dublett} + \text{Triplett})} \cong \frac{A + H}{A_0 - I} = \quad (9)$$

$$\left[\frac{2}{9} + \frac{1}{9} \cdot e^{\lambda_2 kt} + \frac{\left(2 \cos \frac{2\pi}{9}\right)^2}{9} \cdot e^{\lambda_4 kt} + \frac{\left(2 \cos \frac{4\pi}{9}\right)^2}{9} \cdot e^{\lambda_6 kt} + \frac{\left(2 \cos \frac{8\pi}{9}\right)^2}{9} \cdot e^{\lambda_8 kt} \right]$$

$$\frac{1}{\frac{8}{9} + \frac{1}{9} \left(-e^{\lambda_2 kt} + 2 \cos \frac{2\pi}{9} \cdot e^{\lambda_4 kt} + 2 \cos \frac{4\pi}{9} \cdot e^{\lambda_6 kt} + 2 \cos \frac{8\pi}{9} \cdot e^{\lambda_8 kt} \right)}$$

Damit stellte (9) diejenige Lösung des kinetischen Problems dar, die es gestattete, aus dem Experiment, der Reaktionsgeschwindigkeit der Deuterium-Äquilibration, die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante des Einzelschrittes k_{Topom} zu ermitteln.

Die zeitliche Veränderung des Dublett:(Dublett + Triplett)-Verhältnisses wurde mit Hilfe des Kalium-monodeuterio-*cis,cis,cis,trans*-cyclononatetraenids **9** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Abb. 4 zeigt die Meßpunkte sowie die mit Hilfe von Gleichung (9) berechneten Kurven, die den Meßpunkten durch Einsetzen eines geeigneten k_{Topom} -Wertes jeweils am besten entsprachen.

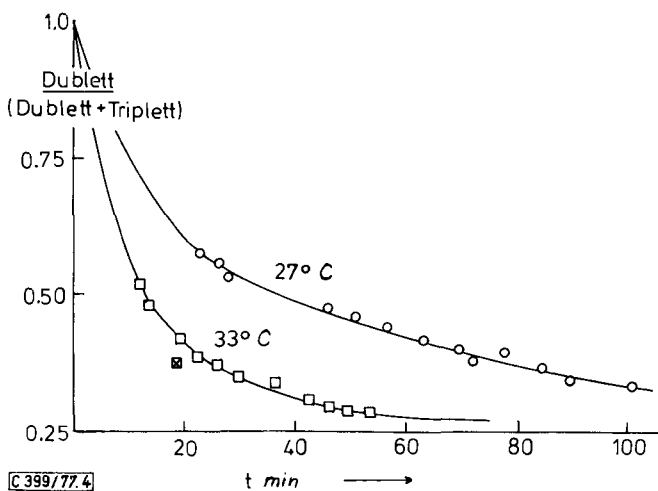


Abb. 4. Die zeitliche Abhängigkeit des Dublett:(Dublett + Triplett)-Verhältnisses bei der Äquilibration des Monodeuterio-*cis,cis,cis,trans*-[9]annulen-Anions **9** in THF. Berechneter Verlauf: ausgezogene Linie. \square : Ein mit $k_{\text{Topom}} = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ berechneter Wert, der zur Fehlerabschätzung benützt wurde

Die so berechneten RG-Konstanten k_{Topom} und die aus diesen ermittelten Freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger sind im folgenden zusammengefaßt.

$T [^\circ\text{C}]$	Lösungsmittel	$k_{\text{Topom}} [\text{s}^{-1}]$	$\Delta G^\ddagger [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$
27 ± 1	Tetrahydrofuran	$4.5 \pm 0.4 \cdot 10^{-4}$	22.1 ± 0.1
33 ± 1	Tetrahydrofuran	$1.4 \pm 0.4 \cdot 10^{-4}$	21.9 ± 0.1

Die Fehlergrenze bei der Temperaturbestimmung ist auf die Temperaturschwankungen im Kernresonanzgerät zurückzuführen. Die Fehlergrenze bei den k_{Topom} -Werten ergab sich durch Vergleich mit Zahlenwerten, die von der optimalen Kurve abwichen, s. Abb. 4.

C. Linienformanalyse des Hochtemperaturspektrums

Da mit Hilfe der dynamischen Kernresonanzspektroskopie²⁹⁾ vor allem von *Oth*³⁾ bei den Annulenen wichtige Erkenntnisse erarbeitet werden konnten, unternahmen wir den Versuch, diese Methode auf das Anion **9** anzuwenden. Auf diese Weise sollten die Ergebnisse der Deuterium-Äquilibrierung durch Messungen in einem anderen Temperaturbereich bestätigt werden können.

Wie in den beiden vorangegangenen Kapiteln A und B ausführlich dargestellt, beruht die Topomerisierung von **9** auf einem komplizierten Austausch von neun Kernen untereinander. Die Linienbreite ist bei 38°C sehr gering, d. h. bei Raumtemperatur tauschen die einzelnen Topomeren bezogen auf die NMR-Zeitskala sehr langsam aus. Dies stimmt mit der Kinetik der Deuterium-Äquilibrierung überein. Erhitzt man jedoch eine Lösung des kristallinen Kaliumsalzes von **9** in Dimethylsulfoxid oder Diethylenglycol-dimethylether, so läßt sich im Bereich zwischen 85 und 150°C eine deutliche Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums erkennen. Abb. 5 zeigt das Spektrum des *trans*-Anions **9** in Dimethylsulfoxid bei verschiedenen Temperaturen.

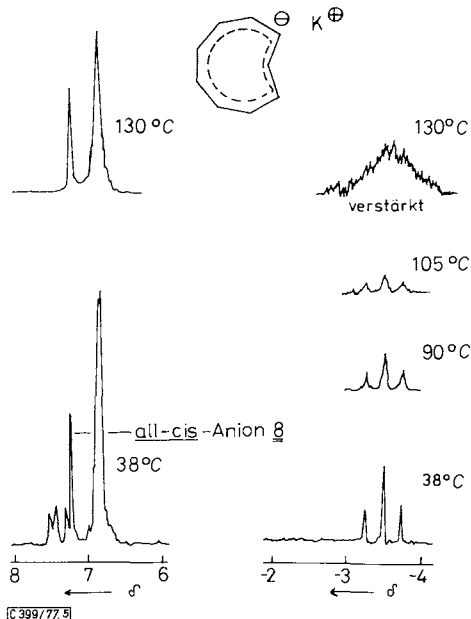


Abb. 5. ¹H-NMR-Spektrum des Kaliumsalzes von **9** in Dimethylsulfoxid bei 90, 105 und 130°C sowie nach Abkühlen auf 38°C. Bei $\delta = 7.21$ erkennt man das Signal des *all-cis*-[9]Annulen-Anions (**8**)

²⁹⁾ L. M. Jackman und F. A. Cotton, Dynamic Nuclear Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York 1975.

Im Spektrum bei 130°C wird das Kollabieren des Doppeldoublets bei $\delta = 7.32$ sowie das Verschmieren des Triplets bei $\delta = -3.52$ deutlich. Bei 150°C sind diese Signale weiter verbreitert. Oberhalb von 150°C gelingt es nicht mehr, das *trans*-Anion **9** zu spektroskopieren, da die Isomerisierung in das *all-cis*-Anion **8** und Zersetzungsreaktionen der Anionen **8** und **9** erfolgreich konkurrieren. Dies bedeutet, daß die Koaleszenz aller Signale des Anions **9** nicht beobachtet werden kann, so daß diese Methode nicht gestattet, den Beweis für die Topomerisierung zu führen.

Beim Abkühlen der Probe von 130 auf 38°C trat wieder das ursprüngliche Spektrum von **9** auf, s. Abb. 5. Daneben beobachtete man das *all-cis*-Anion **8**, wobei das Ausmaß der Bildung von **8** von der Erwärmungsdauer abhing.

Um die kinetischen Daten dieses reversiblen, temperaturabhängigen Prozesses quantitativ erfassen zu können, wurde eine Linienformanalyse durchgeführt. Da dies für das gesamte Spektrum aller neun Protonen, die untereinander koppeln, nicht möglich ist, berechneten wir die Linienform des zum Triplet aufgespaltenen inneren Protons H¹ in Abhängigkeit von der Austauschgeschwindigkeit mit den beiden Protonen H² und H⁹. Diese drei Protonen bilden ein Spektrum erster Ordnung ($J = 15$ Hz, $\Delta\gamma = 650$ Hz) aus. Unter Berücksichtigung dieser Näherung ließen sich mit dem Computerprogramm DNMR II³⁰⁾ die theoretischen Linienformen für das Triplet bei $\delta = -3.52$ in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten k_{Topom} berechnen.

Wie sich das experimentell gefundene Triplettsignal des Kaliumsalzes von **9** in Dimethylsulfoxid in Abhängigkeit von der Temperatur verändert, zeigt Abb. 6. Dort sind auch die berechneten Signale und die den Linienformen entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{Topom} wiedergegeben.

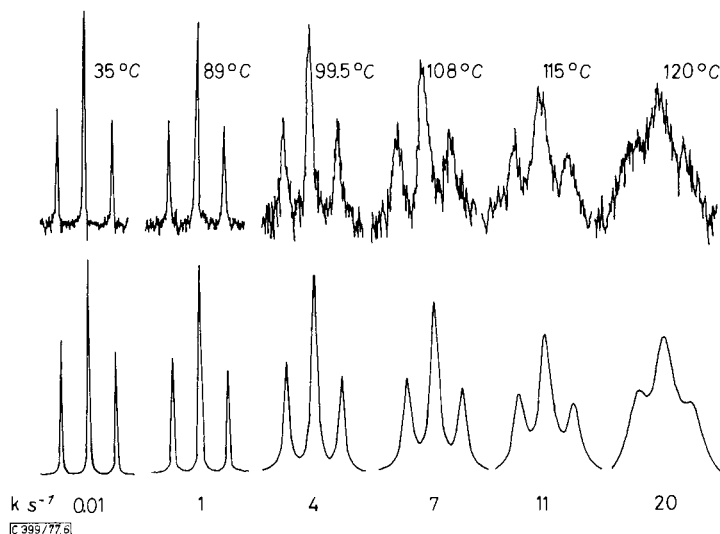


Abb. 6. Das ¹H-NMR-Triplettsignal des Protons H¹ von Anion **9** bei $\delta = -3.52$ in Dimethylsulfoxid bei verschiedenen Temperaturen sowie berechnete Spektren mit den zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{Topom}

³⁰⁾ Herrn Prof. G. Binsch, Universität München, sind wir für die Überlassung des Programms DNMR II sehr dankbar.

Aus den so ermittelten k_{Topom} -Werten ließen sich folgende Freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger bestimmen:

°C	Lösungsmittel	$k_{\text{Topom}} [\text{s}^{-1}]$	$\Delta G^\ddagger [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$
89	Dimethylsulfoxid	1 ± 0.8	21.5 ± 0.6
99.5	Dimethylsulfoxid	4 ± 1	21.0 ± 0.2
108	Dimethylsulfoxid	7 ± 1	21.0 ± 0.1
115	Dimethylsulfoxid	11 ± 1	21.1 ± 0.1
120	Dimethylsulfoxid	20 ± 1	20.9 ± 0.05

Die Abschätzung der Fehlergrenze bei der Zuordnung der k_{Topom} -Werte ist im experimentellen Teil angegeben. Der Fehler bei der Temperaturmessung lag bei $\pm 1^\circ\text{C}$, den Temperaturschwankungen im Gerät entsprechend.

In Diethylenglycol-dimethylether beobachtete man eine ähnliche reversible Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von **9** wie in Dimethylsulfoxid. Gleiche k_{Topom} -Werte lagen in diesem Lösungsmittel jedoch $18 \pm 2^\circ\text{C}$ höher.

°C	Lösungsmittel	$k_{\text{Topom}} [\text{s}^{-1}]$	$\Delta G^\ddagger [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$
114	Diethylenglycol-dimethylether	3 ± 0.8	22.2 ± 0.4
121	Diethylenglycol-dimethylether	5 ± 1	22.2 ± 0.2
128	Diethylenglycol-dimethylether	7 ± 1	22.1 ± 0.1
133.5	Diethylenglycol-dimethylether	11 ± 1	22.4 ± 0.1
139	Diethylenglycol-dimethylether	20 ± 1	22.1 ± 0.05

Dieser Lösungsmittelinfluß, der zwar gering ist, doch außerhalb der Fehlergrenze liegt, bedeutet, daß im stärker polaren Dimethylsulfoxid die Topomerisierung ungefähr um den Faktor 4 schneller ist als in Diethylenglycol-dimethylether. Die ΔG^\ddagger -Werte unterscheiden sich damit um etwa $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ob dies auf eine bessere Solvation des Übergangszustandes, der notwendigerweise eine lokalisierte Ladung aufweisen muß als der Grundzustand **9**, durch Dimethylsulfoxid zurückzuführen ist, bleibt offen.

Entscheidend ist, daß die in einem völlig anderen Temperaturbereich vermessenen dynamischen Phänomene im Kernresonanzspektrum von **9** nahezu identische ΔG^\ddagger -Werte ergaben wie die Deuteriumäquilibrierung bei 27 und 33°C .

D. Sättigungsübertragung

Die Sättigungsübertragung bietet eine weitere Möglichkeit, kinetische Daten von Systemen, in denen sich Moleküle schnell und reversibel ineinander umwandeln, zu erhalten. Diese spezielle Anwendung der Doppelresonanztechnik wurde von *Forsen* und *Hoffman*³¹⁾ entwickelt. Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß ein Gleichgewichtssystem gestört und dann die Geschwindigkeit der Einstellung des neuen Gleichgewichtswertes vermessen wird. Der Temperaturbereich liegt vorteilhafterweise zwischen den Temperaturen, bei denen herkömmliche kinetische Messungen möglich sind und die dynamische Kernresonanzspektroskopie brauchbare Ergebnisse liefert.

Im Fall des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions (**9**) beruhte die Störung im Einstrahlen eines Zusatzfeldes \tilde{H} auf die Frequenz des Doppeldoublets von H^2 und H^9 bei $\delta = 7.32$. Dann wurde die Intensitätsänderung des Triplets bei $\delta = -3.52$ verfolgt.

³¹⁾ S. *Forsen* und R. A. *Hoffmann*, J. Chem. Phys. **39**, 2892 (1963); **40**, 1189 (1964).

Da die Sättigungsübertragung bei **9** auf ein Spinsystem angewandt wurde, in dem Kopplungen auftreten, mußte zweierlei gewährleistet sein:

1. Nur Kopplungen erster Ordnung dürfen auftreten. Dies ist der Fall.

2. Da die Abnahme der Signalintensität durch die Veränderung der Signalhöhe verfolgt wird, mußte sichergestellt sein, daß die Höhe des Triplettsignals linear mit dessen Intensität abnahm, also spin-tickling vermieden wurde. Durch Vergleich der Intensität des Signals mit der Linienform bei zunehmender Amplitude des Zusatzfeldes \bar{H} unter Bedingungen des chemischen Austauschs konnte gezeigt werden, daß auch diese Bedingung erfüllt ist.

Wurde nun mit einer geeigneten Amplitude von \bar{H} bei 61 und 62°C auf die Signale von H^2 und H^9 eingestrahlt, dann nahm die Intensität des Triplets durch Sättigungsübertragung auf H^1 exponentiell ab. Nach Ausschalten des Zusatzfeldes \bar{H} erreichte das Signal nach einiger Zeit wieder die ursprüngliche Intensität, s. Abb. 7.

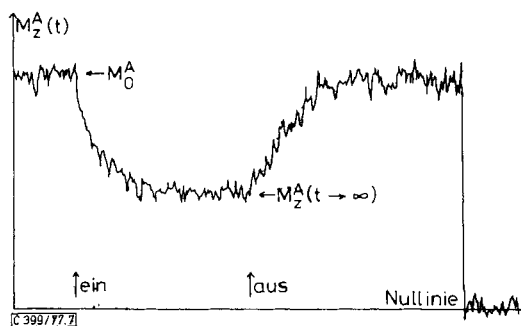


Abb. 7. Veränderung der Intensität des Signals bei $\delta = -3.52$ des *trans*-Anions **9** in Dimethylsulfoxid bei 61°C nach Ein- bzw. Ausschalten des Zusatzfeldes \bar{H}

Die zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{Topom} nötigen Gleichungen wurden folgendermaßen abgeleitet: Die Lebensdauer eines Spinzustandes τ_{1A} in einer Position A hängt von der longitudinalen Relaxationszeit des Kerns T_{1A} und der Lebensdauer des Kerns in A, $\tau_{A\text{eff}}$, ab.

$$\frac{1}{\tau_{1A}} = \frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{\tau_{A\text{eff}}} \quad (10)$$

Im Falle des *trans*-Anions **9** ist die Lebensdauer eines Kerns in A (zwei identische Positionen H^2 und H^9) zwar doppelt so groß wie in B (nur eine Position H^1), da aber von H^2 und H^9 auch Kerne auf die Positionen H^3 und H^8 gelangen, ist die effektive Lebensdauer in A

$$\tau_{A\text{eff}} = \frac{\tau_A}{2} = \tau_B$$

Außerdem gilt:

$$\tau_{A\text{eff}} = \frac{1}{k_{\text{Topom}}} \quad (11)$$

Die Abnahme der Magnetisierung in Position A, $M_z^A(t)$, nach dem Einschalten des Zusatzfeldes \bar{H} bei $t = 0$, ist gegeben durch³¹⁾:

$$M_z^A(t) = M_0^A \cdot \left[\frac{\tau_{1A}}{\tau_{A\text{eff}}} \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau_{1A}}\right)} + \frac{\tau_{1A}}{T_{1A}} \right] \quad (12)$$

Für $t \rightarrow \infty$ gilt dann

$$M_2^\Delta(t \rightarrow \infty) = M_0^\Delta \cdot \frac{\tau_{1A}}{T_{1A}}, \quad (13)$$

wobei M_0^Δ und $M_2^\Delta(t \rightarrow \infty)$ aus Abb. 7 entnommen werden konnten. Setzt man (13) in (12) ein, dann erhält man nach Umformen und Logarithmieren

$$\lg [M_2^\Delta(t) - M_2^\Delta(t \rightarrow \infty)] = \lg \left(M_0^\Delta \cdot \frac{\tau_{1A}}{\tau_{A_{\text{eff}}}} \right) - \frac{1}{\tau_{1A} \cdot 2.3} \cdot t \quad (14)$$

Auftragen des Ausdrucks auf der linken Seite von Gleichung (14) gegen t führte zu einer Geraden, aus deren Steigung τ_{1A} ermittelt werden konnte.

Einsetzen von τ_{1A} in Gleichung (13) lieferte T_{1A} . Gleichung (10) und T_{1A} führten zu $\tau_{A_{\text{eff}}}$, aus dem mit Gleichung (11) k_{Topom} berechnet werden konnte.

Folgende Werte wurden gefunden:

°C	Lösungsmittel	k_{Topom} [s^{-1}]	ΔG^* [$kcal \cdot mol^{-1}$]
61	Dimethylsulfoxid	$1.1 \cdot 10^{-1}$	21.2
62	Dimethylsulfoxid	$1.7 \cdot 10^{-1}$	21.0

Damit liegen diese ΔG^* -Werte in einem Bereich, der mit demjenigen der zuvor beschriebenen Messungen gut übereinstimmt.

E. Aktivierungsparameter der Topomerisierung

Aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{Topom} , die mit drei verschiedenen Methoden (Kapitel B–D) zwischen 27 und 139°C ermittelt wurden, ließen sich die Aktivierungsparameter der Topomerisierung ermitteln, s. Tab. 1.

Tab. 1. Aktivierungsparameter der Topomerisierung des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions (9) in Dimethylsulfoxid bzw. Tetrahydrofuran und Diethylenglycol-dimethylether. Die mit * versehenen Werte wurden aus der berechneten Regressionsgeraden ermittelt

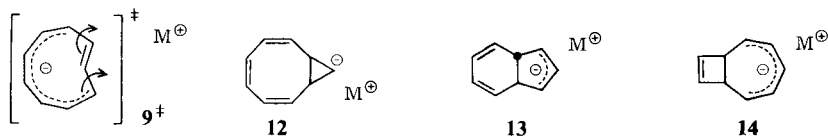
	Dimethylsulfoxid	Tetrahydrofuran und Diethylenglycol-dimethylether
Aktivierungsenthalpie ΔH^* [$kcal \cdot mol^{-1}$]	20.8 ± 1.4 21.3*	21.4 ± 1.0 21.3*
Aktivierungsentropie ΔS^* [Clausius]	-0.3 ± 3.5	-1.6 ± 2.2
Aktivierungsenergie E_A [$kcal \cdot mol^{-1}$]	22.0 ± 1.5	22.4 ± 1.0
Stoßfaktor $\lg A$	13.2 ± 0.7	13.0 ± 0.5

Die Tatsache, daß die in Dimethylsulfoxid bzw. Tetrahydrofuran und Diethylenglycol-dimethylether gemessenen Geschwindigkeitskonstanten im Eyring- bzw. Arrhenius-Diagramm auf einer Geraden liegen, spricht dafür, daß im gesamten Temperaturbereich derselbe Prozeß, die Topomerisierung von 9, erfaßt wurde. Die bei Null liegende Aktivierungsentropie ΔS^* ist mit dem intramolekularen Charakter in Einklang.

Auf die Bedeutung der Aktivierungsparameter der Topomerisierung von 9 für die unterschiedliche Stabilität von Annulenen und Annulen-Ionen wird in der folgenden Arbeit²⁰⁾, in der dieselben Daten für die Isomerisierung 9 → 8 bestimmt wurden, ausführlich eingegangen.

F. Zum Mechanismus der Topomerisierung

In Analogie zu den Annulenen³⁾ wurde der Übergangszustand 9^{\ddagger} der Topomerisierung als Rotation der *trans*-Doppelbindung um die benachbarten Einfachbindungen beschrieben. Die negative Ladung erfährt dabei eine nur unwesentliche Lokalisierung von neun auf sieben Kohlenstoffatome.



Reversible Valenzisomerisierungen des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions (**9**) können jedoch prinzipiell ebenfalls eine Wanderung der *trans*-Bindung bzw. einer Markierung bewirken. Als mögliche Zwischenstufen kommen dabei das *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-yl-Anion (**12**), das *trans*-Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-trien-9-yl-Anion (**13**) und das *cis*-Bicyclo[5.2.0]nona-2,5,8-trien-4-yl-Anion (**14**) in Frage.

Wie gezeigt werden konnte¹⁸⁾, scheiden „Anionen“ vom Typ **12** jedoch aus: Sowohl die *syn*- als auch die *anti*-Lithioverbindung isomerisieren nicht zu dem *trans*-Anion **9**. Auch gegenüber **13** und **14** als Zwischenstufen sollte der Übergangszustand 9^{\ddagger} bevorzugt sein. So wird in **13** die Ladung von neun auf drei Zentren lokalisiert, während in **14** zur Ladungslokalisierung auf fünf Zentren die Ringspannung eines Cyclobutenrings hinzukommt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung dieser Arbeit gedankt. Herrn Professor L. Bieberbach und den Herren Professor G. Binsch und Priv. Doz. R. Knorr gilt unser Dank für Hinweise und Diskussionen bei mathematischen Fragen bzw. ¹H-NMR-Problemen.

Experimenteller Teil

Reinigung der Lösungsmittel und des Stickstoffs: Die Lösungsmittel wurden nach Vorschriften gereinigt, die Bunge³²⁾ zusammengefaßt hat. Tetrahydrofuran und Diethylen glycol-dimethylether wurden zudem von Natriumanthracenid in das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Reaktionsgefäß destilliert.

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt, der mit BTS-Katalysator, BASF AG, gereinigt war.

Kalium-*cis,cis,cis,trans*-cyclononatetraenid (**9**, M = K) wurde, wie in Lit¹⁸⁾ ausführlich beschrieben, hergestellt. Schmp. 305–315°C (Zers.).

[9-*syn-D*₁]-9-*anti*-Chlor-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**10**) wurde in Analogie zur entsprechenden 9-H-Verbindung aus dem Cyclooctatetraen-Dianion und Deuteriochloroform, das einen Deuterierungsgrad von 99,5% aufwies, nach Katz und Garratt¹⁷⁾ hergestellt. Die destillative Aufarbeitung (25°C/10⁻² Torr) führte zu **10** in 38proz. Ausbeute. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtete man bei $\delta = 2.52$, wo das Triplett der entsprechenden 9-H-Verbindung zu finden ist, kein Signal. Da das gering verbreiterte Singulett der 1- und 8-Protonen von **10** bei $\delta = 1.85$ und das Singulett des isomeren [9-*anti-D*₁]-9-*syn*-Chlor-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-

³²⁾ W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 1/2, S. 65, Thieme, Stuttgart 1959.

2,4,6-triens bei $\delta = 1.80$ liegen, ist die Aussage über die Isomerenreinheit von **10** mit einem vergleichsweise großen Fehler behaftet: $94 \pm 6\%$. — MS (70 eV): $m/e = 153$ (9%, M^{\oplus}), 118 (100%).

C_9H_8DCl (153.5) Ber. C 70.36 H 5.93 Gef. C 70.41 H 5.95

Kalium-[9- D_1]-*cis,cis,cis,trans*-cyclononatetraenid (**9A**): Die Herstellung erfolgte entsprechend der Vorschrift in Lit.¹⁸⁾ aus **10** und Kalium in Tetrahydrofuran bei $-30^\circ C$. Zur Deuterium-Äquilibrierung wurde die von Kaliummethoxid und überschüssigem Kalium abfiltrierte Lösung auf $30^\circ C$ erwärmt.

[D_1]/*Tricyclo*[5.2.2.0^{2,6}]*Jundeca*-3,10-dien-8,8,9,9-tetracarbonitril (**11a**): Wie in Lit.¹⁸⁾ angegeben, führt die Protonierung des *trans*-Anions **9** u. a. zu *cis*-Dihydroinden und *cis*-Bicyclo-[6.1.0]nona-2,4,6-trien. Den Angaben entsprechend wurde deshalb das Mono-D-*trans*-Anion **9** nach der Deuterium-Äquilibrierung protoniert und das Olefingemisch isoliert. Da *cis*-Bicyclo-[6.1.0]nona-2,4,6-trien beim Erwärmen überwiegend *cis*-Dihydroinden liefert³³⁾, wurde nach dem Erwärmen wie in Lit.¹⁷⁾ beschrieben mit Tetracyanethylen umgesetzt und das Addukt **11a** mit Schmp. $139-140^\circ C$ (Lit.¹⁷⁾ $141-141.5^\circ C$) in 34proz. Ausb. isoliert.

Tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]*Jundeca*-3,10-dien-8,8,9,9-tetracarbonitril (**11b**) wurde nach Lit.¹⁷⁾ hergestellt. Schmp. $138-140^\circ C$ (Lit.¹⁷⁾ $141-141.5^\circ C$).

Bestimmung des Deuteriumgehalts von 11a: Von **11a** und dem Addukt ohne Deuterium **11b** wurden mit Isobuten²²⁾ chemisch induzierte Massenspektren²³⁾ aufgenommen. Aus je drei Aufnahmen wurden folgende Mittelwerte prozentualer Intensitätsverteilungen erhalten:

11b $m/e = 246$ (6% M^{\oplus}), 247 (100%, $(M+1)^{\oplus}$), 248 (20%, $(M+2)^{\oplus}$)

11a $m/e = 247$ (12% M^{\oplus}), 248 (100%, $(M+1)^{\oplus}$), 249 (20%, $(M+2)^{\oplus}$)

Die Berechnung des Deuterium-Gehalts gelang folgendermaßen: Wie bei **11b** sollte bei **11a** der M^{\oplus} -Peak die Intensität 6% (statt 12%) aufweisen. Der Unterschied von 6% ist somit auf die Gegenwart nicht-deuterierten Materials **11b**, das sich mit seinem intensiven $(M+1)^{\oplus}$ -Peak stark bemerkbar macht, zurückzuführen. Damit erhält man einen Deuterium-Gehalt von $94 \pm 1.5\%$ in **11a**. [Der $(M+2)^{\oplus}$ -Anteil von **11b** im $(M+1)^{\oplus}$ -Peak von **11a** (1.2%) führt zu einer Korrektur, die innerhalb der Fehlergrenze liegt.]

Reaktionskinetische Untersuchungen

Deuteriumäquilibrierung: Die Reaktionslösung des Kalium-[9- D_1]-*cis,cis,cis,trans*-cyclononatetraenids (**9A**, $M = K$) wurde nach Abtrennung von Kaliummethoxid und überschüssigem Kalium bei $-30^\circ C$ in ein Kernresonanzrohr gefüllt und dieses i. Hochvak. abgeschmolzen. Die Verfolgung der Deuteriumäquilibrierung erfolgte im thermostatisierten Kernresonanzgerät (A 60, Firma Varian Associates). Die Meßpunkte und die Bestimmung der k_{Topom} -Werte sind in Abb. 4 wiedergegeben. Aus der RG-Konstanten k_{Topom} wurde die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger nach Gleichung (15) berechnet³⁴⁾

$$\Delta G^\ddagger = RT \left(\ln \frac{k_B \cdot T}{h} - \ln k_{\text{Topom}} \right) \quad (15)$$

Die Fehlergrenze bei der Temperaturbestimmung betrug $\pm 1^\circ C$. Wie die Fehlergrenze bei den k_{Topom} -Werten graphisch bestimmt wurde, kann man Abb. 4 entnehmen.

Aus den experimentellen Fehlern wurde der absolute Fehler von ΔG^\ddagger nach Gleichung (16) berechnet.

$$\Delta \Delta G^\ddagger = R^2 \sqrt{\left(1 - \ln \frac{k_{\text{Topom}} \cdot h}{k_B \cdot T} \right)^2 \cdot (\Delta T)^2 + \left(\frac{RT}{k_{\text{Topom}}} \right)^2 \cdot (k_{\text{Topom}})^2} \quad (16)$$

³³⁾ E. Vogel, *Angew. Chem.* **73**, 548 (1961).

³⁴⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

(16) entsteht aus (15), indem man das totale Differential von ΔG^\ddagger bildet, partiell differenziert, die Differentialquotienten durch Differenzen ersetzt und schließlich die Wurzel aus der Summe der Quadrate bildet.

Linienformanalyse des Hochtemperaturspektrums: Etwa 50 mg (etwa 0.3 mmol) Kalium-cyclo-nonatetraenid **9** ($M = K$) wurden unter Stickstoff in ein Kernresonanzrohr gefüllt und in 0.4 ml Dimethylsulfoxid bzw. Diethylenglycol-dimethylether gelöst. Dann schmolz man das Rohr ab und registrierte die Spektren bei den auf S. 2843 angegebenen Temperaturen mit Hilfe des Kernresonanzspektrometers A 60 der Firma Varian Associates. Zur Simulation der experimentellen Linienformen wurde das Computerprogramm DNMR II³⁰⁾ benützt. Die dazu benötigte effektive transversale Relaxationszeit $T_{2\text{eff}}$ bestimmte man aus der Breite der Tripletlinien bei halber Höhe im „Tieftemperaturspektrum“ (38°C)³⁵⁾.

$$T_{2\text{eff}} = \frac{1}{\pi \cdot W} = 0.35 \text{ s}$$

Bei der Auswertung zeigte sich, daß Veränderungen der Relaxationszeit von ± 0.05 s keine signifikanten Veränderungen der berechneten Linienform bewirkten. Eine Temperaturabhängigkeit von $T_{2\text{eff}}$ wurde nicht berücksichtigt.

Die Zuordnung berechneter und gemessener Linienformen erfolgte visuell, so daß die k_{Topom} -Werte mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 15\%$ behaftet sind. Die externe Temperaturmessung hat einen Fehler von $\pm 1^\circ\text{C}$ zur Folge.

Gemessene und berechnete Linienformen sowie die entsprechenden k_{Topom} -Werte in Dimethylsulfoxid sind in Abb. 6 wiedergegeben. Die ΔG^\ddagger -Werte und ihre Fehler wurden mit Hilfe der Gleichungen (15) und (16) bestimmt.

Sättigungsübertragung: Die Bereitung der Probe erfolgte wie bei der Linienformanalyse. Die Messungen wurden am HA-60-Kernresonanzgerät der Firma Varian durchgeführt. Zur Aufzeichnung der Intensitätsveränderung der beobachteten Tripletlinie diente der externe Schreiber G 14 der Firma Varian. Die Auswertung der Meßergebnisse ist in Kapitel D beschrieben. Zur Berechnung der ΔG^\ddagger -Werte wurde Gleichung (15) benützt.

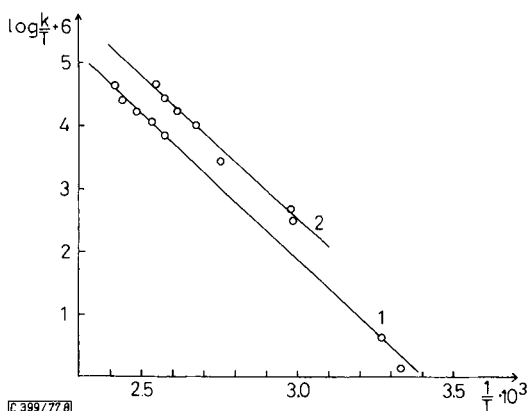


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten k_{Topom} im „Eyring-Diagramm“. Gerade 1: Werte in Tetrahydrofuran und Diethylenglycol-dimethylether; Gerade 2: Werte in Dimethylsulfoxid

³⁵⁾ G. Binsch in Topics in Stereochemistry (E. L. Eliel und N. L. Allinger), Vol. 3, S. 97, Interscience, New York 1968.

Ermittlung der Aktivierungsparameter: Zur Ermittlung der in Tab. 1 angegebenen Aktivierungsparameter E_A , $\lg A$, ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger wurden die Arrhenius- bzw. die Eyring-Gleichung (17) bzw. (18) herangezogen.

$$\lg k = \lg A - \frac{E_A}{4.576 \cdot T} \quad (17)$$

$$\lg \frac{k}{T} = \lg \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.576} - \frac{\Delta H^\ddagger}{4.576 \cdot T} \quad (18)$$

Als Beispiel sei die Auftragung der k_{Topom} -Werte im „Eyring-Diagramm“ wiedergegeben, s. Abb. 8. Ein entsprechendes Diagramm wurde für die Arrhenius-Gleichung (17) erhalten.

Die in Tab. 1 wiedergegebenen Aktivierungsparameter wurden durch visuelle Zuordnung der optimalen Geraden erhalten. Die Fehlergrenzen wurden mit Hilfe von Extremgeraden graphisch ermittelt.

Die *Korrelationskoeffizienten*³⁶⁾ r der Geraden in Abb. 8 betragen für Gerade 1 $r = -0.97$ und für Gerade 2 $r = -0.91$.

Die *Regressionsgerade* zur Ermittlung des Wertes $\Delta H^\ddagger = 21.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in Tab. 1 wurde nach Lit.³⁷⁾ berechnet.

³⁶⁾ K. J. Laidler, Reaction Kinetics, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford 1963.

³⁷⁾ E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, S. 235, Verlag Chemie, Weinheim 1968.