

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

Gernot Boche\* und Andreas Bieberbach

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

Eingegangen am 28. November 1977

Die Isomerisierung des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions (**2**) in das thermodynamisch stabilere *all-cis*-[9]Annulen-Anion (**3**) wurde unter verschiedenen Bedingungen kinetisch verfolgt. Die Freien Aktivierungsenthalpien schwanken zwischen  $\Delta G^\ddagger = 29.6$  und  $34.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Da diese Reaktion Säure- und Alkalimetall-katalysiert ist, was unabhängig gezeigt werden konnte, und Katalyse bei dem  $34.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ -Wert nicht auszuschließen ist, stellt dieser einen unteren Grenzwert der thermischen Isomerisierung dar. Auch photochemisch erfolgt raschere Isomerisierung. Der Unterschied zur Topomerisierung von **2**<sup>1)</sup> wird auf die unterschiedliche Lokalisierung von Ladung in den Übergangszuständen beider Reaktionen zurückgeführt: Während bei der Topomerisierung nur partielle Ladungslokalisierung erforderlich ist, benötigt die Isomerisierung weitgehende Lokalisierung. Die höhere konformative und konfigurative Stabilität von geladenen im Vergleich zu nicht-geladenen Annulenen wird auf die energetisch ungünstige Situation zurückgeführt, die selbst partielle Ladungslokalisierung erfordert.

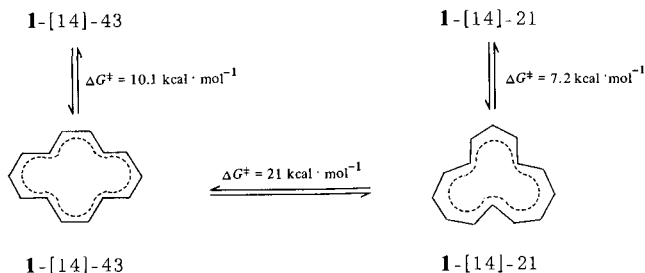
### Isomerization of the *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulene Anion

The isomerization of the *cis,cis,cis,trans*-[9]annulene anion (**2**) into the thermodynamically more stable *all-cis*-[9]annulene anion (**3**) has been investigated kinetically under different conditions. The activation enthalpies vary between  $\Delta G^\ddagger = 29.6$  and  $34.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . It is shown that this reaction is catalyzed by acids and also by alkali metals. Since we cannot exclude catalysis in the case of  $34.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , this value represents a lower limit for the thermal isomerization. The photochemical isomerization is much faster than the thermal isomerization. The difference between topomerization<sup>1)</sup> and isomerization of **2** is mainly caused by a different degree of localization of charge in the transition states of both reactions: in contrast to the topomerization the isomerization requires complete localization of charge. The higher conformational and configurational mobility of uncharged annulenes compared to annulene ions is due to the high energy which is required even for partial localization of charge.

Die quantitative Ermittlung der reversiblen konformativen und/oder reversiblen konfigurativen Beweglichkeit mit Hilfe der <sup>1</sup>H-Kernresonanz-Spektroskopie lieferte zahlenmäßige Abschätzungen der energetischen Verhältnisse bei Annulenen. So konnten Oth und Sondheimer zwei Konfigurationsisomere des [14]Annulens (1-[14]-43 bzw. 1-[14]-21) ausmachen und die Freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  der konformativen wie auch der konfigurativen Mobilität bestimmen<sup>2)</sup>.

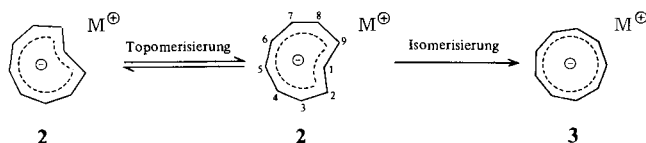
<sup>1)</sup> G. Boche, H. Weber und A. Bieberbach, Chem. Ber. 111, 2833 (1978), vorstehend.

<sup>2)</sup> Übersichtsartikel: J. F. M. Oth, Pure Appl. Chem. 25, 573 (1971); F. Sondheimer, Acc. Chem. Res. 5, 81 (1972).



Damit erlangt die oben genannte Methode insbesondere bei Annulen-Ionen, die auf Grund der Hückelregel mit  $4n + 2\pi$ -Elektronen aromatisch sein sollten, wesentliche Bedeutung, da bei diesen Verbindungen eine Bestimmung der Verbrennungs- oder Hydrierwärmern nicht möglich ist.

Über das erste Beispiel einer quantitativen Erfassung der reversiblen konformativen Beweglichkeit bei einem Annulen-Ion, die Topomerisierung des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions ( $2 \rightleftharpoons 2$ ), haben wir vorstehend berichtet<sup>1)</sup>.



Im folgenden wird über die irreversible konfigurative Veränderung, die Isomerisierung, zu dem *all-cis*-[9]Annulen-Anion ( $3$ )<sup>3)</sup> berichtet<sup>4)</sup>. Der Unterschied der Freien Aktivierungsenergien beider Reaktionen,  $\Delta\Delta G^\ddagger$ , ist deshalb von besonderem Interesse, weil er die experimentelle Grundlage für das Verständnis der größeren konformativen und konfigurativen Stabilität von geladenen im Vergleich zu nicht-geladenen, iso- $\pi$ -elektronischen  $\pi$ -Systemen liefert.

### Isomerisierung $2 \rightarrow 3$

Aus den kinetischen Untersuchungen der Topomerisierung von  $2$ , die mit Hilfe der Linienformanalyse selbst noch zwischen 89 und 139°C möglich waren<sup>1)</sup>, konnte man bereits den qualitativen Schluß ziehen, daß die Isomerisierung  $2 \rightarrow 3$  erheblich langsamer ist als die Topomerisierung von  $2$ . Genauere Auskunft sollte die kinetische Verfolgung der Isomerisierung ergeben. Die Herstellung der Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze des *trans*-Anions  $2$  in Lösung sowie die Isolierung der kristallinen Kalium- und Tetramethylethyldiamin-Natriumsalze von  $2$  ermöglichte die Ermittlung der Umlagerungsgeschwindigkeiten unter den verschiedensten Bedingungen. Die Ergebnisse der Kinetiken, die im abgeschmolzenen Rohr <sup>1</sup>H-Kernresonanz-spektroskopisch verfolgt wurden, sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Bei den Kinetiken 1–3 wurden die Reaktionslösungen von  $2$ , die aus den Umsetzungen der Alkalimetalle M mit 9-*anti*-Methoxy-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien in Tetrahydrofuran erhalten wurden, von überschüssigem Alkalimetall und Alkalimetallmethoxid abgefrittet und dann vermessen. Damit bleibt ungeklärt, ob <sup>1</sup>H-Kernresonanz-spektroskopisch nicht nachweisbare Spuren von Alkalimetallmethoxid anwesend waren.

<sup>3)</sup> 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).

<sup>4)</sup> Kurzmitteilung: G. Boche und A. Bieberbach, Tetrahedron Lett. **1976**, 1021.

Zur Messung der Kinetiken 4–6 wurden die kristallinen Salze von **2** in  $[D_6]$ Dimethylsulfoxid bzw. Tetrahydrofuran gelöst.

Tab. 1. Isomerisierung des *trans*-Anions **2** zu dem *all-cis*-Anion **3**. TMEDA = Tetramethylethylen-diamin

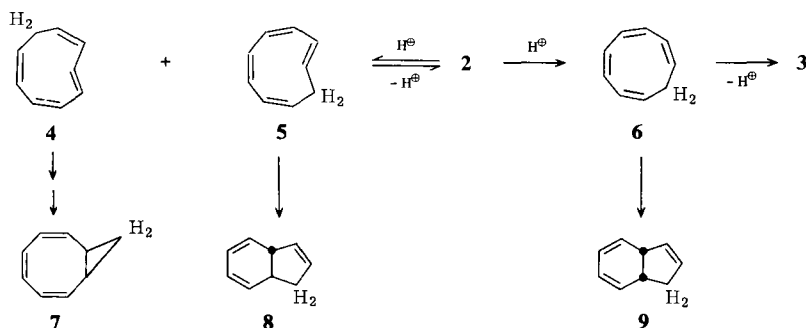
Kinetik	M <sup>⊕</sup>	Lösungsmittel	°C	Halbwertszeit [h]	$\Delta G^*$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]
1	Li <sup>⊕</sup>	THF	60	580	29.6
2	Na <sup>⊕</sup>	THF	60	1200	30.1
3	K <sup>⊕</sup>	THF	60	670	29.7
4	K <sup>⊕</sup>	$[D_6]$ DMSO	100	72	31.6
5	Na <sup>⊕</sup> /TMEDA	$[D_6]$ DMSO	100	335	33.0
6	K <sup>⊕</sup>	THF	100	4680	34.8

Die in Tab. 1 angegebenen Werte bestätigen den qualitativen Befund: Die Isomerisierung weist eine wesentlich höhere Freie Aktivierungsenthalpie auf als die Topomerisierung. Während man für die letztere bei 100°C in Dimethylsulfoxid  $\Delta G^* = 21.1$  kcal·mol<sup>-1</sup> ermittelte<sup>1)</sup>, erforderte die langsamste Isomerisierung bei derselben Temperatur den um 13.7 kcal·mol<sup>-1</sup> höheren Betrag von  $\Delta G^* = 34.8$  kcal·mol<sup>-1</sup>!

Tab. 1 lehrt ferner, daß – im Gegensatz zur Topomerisierung – die  $\Delta G^*$ -Werte der Isomerisierung über den weiten Bereich von 5.2 kcal·mol<sup>-1</sup> streuen. Da dies vermuten läßt, daß die Isomerisierung auf verschiedene Weise katalytischen Einflüssen unterliegt, wurde dieser Aspekt näher untersucht.

#### A. Proton-katalysierte Isomerisierung

Als mögliche Katalysatoren für die Umlagerung **2** → **3** kommen Brönstedt-Säuren in Frage. Protonierung von **2** am inneren Kohlenstoffatom C<sup>1</sup> sollte nämlich zu *all-cis*-Cyclononatetraen (**6**) führen, dessen anschließende Deprotonierung nur das isomere *all-cis*-Anion **3** ergeben kann.



Ohne Einfluß bleibt dagegen die Protonierung von **2** an den restlichen Positionen C<sup>2</sup>–C<sup>9</sup>, da die entstehenden Mono-*trans*-cyclononatetraene **4** und **5** bei der Deprotonierung das *trans*-Anion **2** zurückbilden müssen.

Das Experiment bestätigte die Proton-Katalyse. Löste man das kristalline Kaliumsalz von **2** in Tetrahydrofuran und fügte 0.1 Moläquivalente (bezogen auf **2**) Methanol hinzu,

so isomerisierte 2 335mal rascher als ohne Methanol. Nach Beendigung der Isomerisierung beobachtete man einen Olefinanteil von insgesamt 9%, der sich aus den Valenzisomerisierungsprodukten *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (7), *trans*-Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-trien (8) und *cis*-Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-trien (9) der Cyclononatetraene 4, 5 und 6 zusammensetzte<sup>5)</sup>.

Auch Dimethylsulfoxid ist genügend acid, um eine reversible Protonierung und somit eine katalysierte Isomerisierung zu bewirken. So findet man bei Kinetik 4 nach vollständiger Isomerisierung  $41 \pm 2\%$  Deuterium-Einbau (bezogen auf *ein* Deuterium) in das *all-cis*-Anion 3. Die Dimethylsulfoxid-Katalyse spiegelte sich in dem Vergleich der Kinetiken 4 und 6 wider: Während die Isomerisierung in [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid einer Freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger = 31.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  bedarf, liegt die Freie Aktivierungsenergie im wesentlich weniger aciden Tetrahydrofuran  $3.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  höher, s. Tab. 1.

Damit illustrieren diese Experimente, wie wichtig die rigorose Vermeidung von Feuchtigkeit ist, wenn das *trans*-Anion 2 isomerenrein erhalten oder isoliert werden soll.

### B. Alkalimetall-katalysierte Isomerisierung

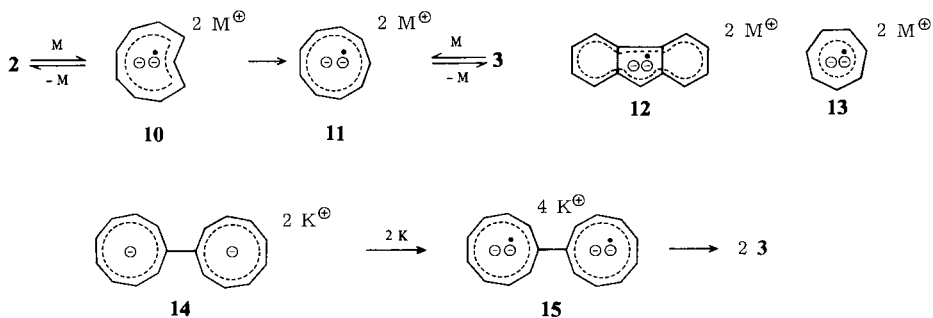
Wurde zu einer Lösung des Kaliumsalzes von 2 in Tetrahydrofuran metallisches Kalium gegeben oder das Kalium in der Reaktionslösung belassen, dann fand man beim Rühren der Lösung ebenfalls eine Beschleunigung der Isomerisierung. So verringerte sich die Halbwertszeit im Vergleich zu Kinetik 3 bei der Zugabe von 10 Moläquivalenten Kalium oder Natrium-Kalium-Legierung bei 60°C auf 8 Stunden, d. h. das 84fache!

Noch viel drastischer wirkte sich die Zugabe von Caesium aus: Mit zwei Moläquivalenten war die Isomerisierung bei -10°C (!) 250mal rascher als ohne Caesium bei 60°C!

Da hier eine heterogene Katalyse vorliegt, ist es verständlich, daß die Qualität des Metalls, seine Oberflächenbeschaffenheit und die Rührgeschwindigkeit die Isomerisierungsgeschwindigkeit erheblich beeinflussen können.

Lithium und Natrium bewirkten keine beobachtbare Reaktionsbeschleunigung.

Wir interpretieren diese Katalyse als eine reversible Elektronenübertragung in ein anti-bindendes Orbital des *trans*-Anions 2, wobei intermediär das Dianionradikal 10 entsteht. Dessen Isomerisierung zum *all-cis*-Dianionradikal 11 sollte wegen der Bindungsschwächung in 10 und 11 wesentlich rascher ablaufen als die Isomerisierung des *trans*-Anions 2.



<sup>5)</sup> G. Boche, H. Weber, D. Martens und A. Bieberbach, Chem. Ber. 111, 2480 (1978).

Eine ähnliche „Elektron“-Katalyse beobachtete *Szwarc* bei der *cis* → *trans*-Isomerisierung von Stilben<sup>6)</sup>. Ferner sind Dianionradikale, die sich von aromatischen und nicht-aromatischen Anionen ableiten, seit längerer Zeit bekannt. So stellte *Bauld* das Fluorenderivat **12**<sup>7)</sup> und das Cycloheptatrienyl-Dianionradikal **13**<sup>8)</sup> her. Des weiteren könnte nach *Hafner*<sup>9)</sup> die Spaltung des Dianions **14** durch Kalium, die das *all-cis*-Anion **3** ergibt, über das Tetraaniondiradikal **15** verlaufen. Dies würde dem Verlauf der Alkalimetall-katalysierten Isomerisierung **2** → **3** entsprechen.

Von *Bauld* wurde der vergebliche Versuch beschrieben, aus dem *all-cis*-Anion **3** das Dianionradikal **11** herzustellen<sup>7)</sup>. Wenn dies *Bauld* zufolge wegen der vergleichsweise ungünstigen Lage des niedersten antibindenden Orbitals ( $E = \alpha - 1.000\beta$ ), etwa im Gegensatz zu **13** ( $E = \alpha - 0.44\beta$ ), nicht gelang, dann schließt dies die Ausbildung einer geringen Gleichgewichts-Konzentration an **10** und **11** bei der Alkalimetall-Katalyse keineswegs aus. Im Gegenteil: Die effiziente Katalyse durch Caesium, der geringere Effekt durch Kalium und die Tatsache, daß Natrium und Lithium ohne Einfluß bleiben, sprechen geradezu für die beschleunigte Isomerisierung über Gleichgewichtskonzentrationen der Dianionradikale **10** und **11**, wobei die Lage des Gleichgewichts vom Ionisationspotential des Alkalimetalls abhängt.

### C. Photochemische Isomerisierung

Die einfachste Modellbetrachtung lehrt, daß bei der Photoanregung des *trans*-Anions **2** ein bindendes Elektron in ein antibindendes Orbital angehoben wird. Ähnlich wie bei der Alkalimetall-Katalyse sollte die Bestrahlung von **2** somit zu einer rascheren Isomerisierung führen.

Dies ist der Fall. Bestrahlte man eine Lösung des Kaliumsalzes von **2** in Tetrahydrofuran (Durchlässigkeit bei 275 nm und einer Schichtdicke von 1 cm = 90%) mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe, so betrug die Halbwertszeit der Isomerisierung bei 15°C 20 Stunden. Damit ist die photochemische Isomerisierung bei 15°C 235mal schneller als die in Tab. 1 angegebene Kinetik **6**, bei der die Isomerisierung des Kaliumsalzes in Tetrahydrofuran bei 100°C (!) ohne Bestrahlung vermessen wurde.

Bei Bestrahlung in 1,2-Dimethoxyethan (Durchlässigkeit bei 275 nm und einer Schichtdicke von 0.5 cm = 25%) bei 15°C wurde eine Halbwertszeit von 48 Stunden gefunden. Unterbrach man die Bestrahlung nach einer Halbwertszeit, kam die Isomerisierung zum Stillstand. Dies zeigte, daß die Isomerisierung nicht durch Katalysatoren verursacht wurde, die eventuell photolytisch entstehen hätten können.

Wie ein Vergleich der Photoreaktionen in Tetrahydrofuran und 1,2-Dimethoxyethan zeigt, beeinflußt die Durchlässigkeit des jeweiligen Lösungsmittels die Geschwindigkeit der Photoreaktion. Diese Einflüsse wie auch die Filterwirkung des Kühlsystems oder der Einfluß der Lampenintensität wurden nicht systematisch untersucht.

Bei der photochemischen Isomerisierung **2**  $\xrightarrow{h\nu}$  **3** handelt es sich u. W. um die erste photochemische Stereoisomerisierung eines Carbanions. Auch bei aromatischen Annu-

<sup>6)</sup> G. Levin, T. A. Ward und M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc. **96**, 270 (1974); T. A. Ward, G. Levin und M. Szwarc, ebenda **97**, 258 (1975); H. C. Wang, G. Levin und M. Szwarc, ebenda **99**, 2642 (1977).

<sup>7)</sup> N. L. Bauld und J. H. Zoeller jr., Tetrahedron Lett. **1967**, 885.

<sup>8)</sup> N. L. Bauld und M. S. Brown, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4390 (1965).

<sup>9)</sup> K. Hafner, S. Braun, T. Nakazawa und H. Tappe, Tetrahedron Lett. **1975**, 3507.

lenen sind solche Prozesse nicht bekannt. Lediglich die olefinischen [10]Annulene zeigen eine Photo-Isomerisierung<sup>10)</sup>.

### Topomerisierung, Isomerisierung des *trans*-Annulen-Anions 2 und die Stabilität von geladenen und nichtgeladenen $\pi$ -Systemen

#### Die thermische Isomerisierung 2 $\rightarrow$ 3

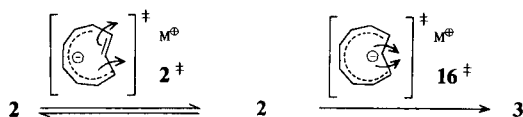
Außer den in den Abschnitten A und B beschriebenen Proton- und „Elektron“-Katalysen, die systematisch erfaßt werden konnten, beobachtete man auch durch Sauerstoff beschleunigte Isomerisierungen, die noch nicht quantitativ untersucht wurden. Diese Vielfalt der Katalysemöglichkeiten legt nahe, daß auch bei der langsamsten Isomerisierung (Kinetik 6) noch katalytische Effekte wirksam waren – zumindest jedoch nicht ausgeschlossen werden konnten. Damit in Einklang sind die vergleichsweise geringen Unterschiede der Isomerisierungsgeschwindigkeiten in den Kinetiken 1–3, in denen das Gegenion variiert wurde. Offensichtlich wird der Gegenioneneffekt, der bei der ausgeprägten Ladungslokalisierung im Übergangszustand der Isomerisierung – *vide infra* – eigentlich zu erwarten gewesen wäre, durch katalytische Effekte überdeckt.

Somit kommt der Freien Aktivierungsenthalpie aus Kinetik 6,  $\Delta G^\ddagger = 34.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , die Bedeutung eines unteren Grenzwerts der thermischen Isomerisierung 2  $\rightarrow$  3 zu.

#### Der Unterschied der Freien Aktivierungsenergien von Topomerisierung und Isomerisierung

Das obige Resultat für die Isomerisierung und die in der vorstehenden Arbeit<sup>1)</sup> beschriebenen Daten der Topomerisierung des *trans*-Anions 2 besagen, daß die als entartete Umlagerung zum thermodynamisch instabilen *trans*-Anion 2 zurückführende Topomerisierung eine um mindestens  $12.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  geringere Freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  aufweist als die das stabilere Anion 3 liefernde Isomerisierung. Die Ursache dafür muß also in der verschiedenen Stabilität der Übergangszustände liegen.

Für den Übergangszustand der Topomerisierung, der eine Rotation beinhaltet, stellt  $2^\ddagger$  ein geeignetes Modell dar<sup>1)</sup>.



Im Übergangszustand der Isomerisierung ( $16^\ddagger$ ) dreht sich das innere Kohlenstoffatom C-1 um seine beiden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der angedeuteten Weise nach außen. Da diese Rotation, wie bei  $2^\ddagger$ , umso leichter erfolgt, je ausgeprägter der Einfachbindungscharakter in den sich drehenden Bindungen ist, wird der Übergangszustand  $16^\ddagger$  am besten mit einer am Kohlenstoffatom C-1 lokalisierten Ladung beschrieben. Die restlichen, auf acht Kohlenstoffatome verteilten  $\pi$ -Elektronen entsprechen einem Octetraen.

<sup>10)</sup> S. Masamune, K. Hojo, K. Hojo, G. Bingham und D. L. Rabenstein, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4966 (1971).

Das unterschiedliche Ausmaß an Ladungslokalisierung im Übergangszustand – in  $2^+$  von neun auf nur sieben Kohlenstoffatome, in  $16^+$  dagegen auf ein Kohlenstoffatom – sollte damit im wesentlichen für die so unterschiedlichen Freien Aktivierungsenergien  $\Delta G^\ddagger$  beider Reaktionen verantwortlich sein. Eine einfache Hückel-MO-Betrachtung zeigt den Unterschied der  $\pi$ -Bindungsenergien an, der in dieselbe Richtung weist:  $2^+$  liegt  $1.46\beta$  über dem Neunring-Perimeter,  $16^+$  jedoch  $2.0\beta$ .

Liefere Topomerisierung und Isomerisierung außer den Angaben über die konformative und konfigurative Beweglichkeit ein Maß für die „Stabilität“ des *trans*-Anions **2**? Die Freie Aktivierungsenthalpie der Topomerisierung kann die Resonanzenergie des Systems nicht widerspiegeln, da der Übergangszustand  $2^+$  wegen der erheblichen Restmesomerie und Ladungsdelokalisierung keiner Kekulé-ähnlichen Struktur des *trans*-Anions entspricht. Dagegen sollte die Freie Aktivierungsenthalpie der thermischen Isomerisierung,  $\Delta G^\ddagger \geq 34.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , eine untere Grenze der Resonanzenergie markieren, da der Übergangszustand  $16^+$  auf Grund der Ladungslokalisierung einer Kekulé-Struktur von **2** näher kommt.

#### Der Unterschied geladener und nicht-geladener $\pi$ -Systeme

In ihrer wesentlichen Arbeit zur Bicycloaromatizität haben Goldstein und Hoffmann<sup>11)</sup> auf die Bedeutung einer Ladung bei der „Stabilisierung“ von  $\pi$ -Systemen hingewiesen.

Dies zeigt sich in besonderer Weise bei Annulenen und Annulen-Ionen. Wie in der voranstehenden Arbeit<sup>1)</sup> angegeben, sind das [16]Annulen-Dianion<sup>12)</sup> und das [17]Annulen-Anion<sup>13)</sup> konformativ stabil. Bei dem *trans*-Anion **2**, das im Gegensatz zu den iso- $\pi$ -elektronischen *cis, cis, cis, cis, trans*- und *all-cis*-[10]Annulenen<sup>10)</sup> aromatisch ist, erfordert die konformative Mobilität eine Freie Aktivierungsenergie von  $\approx 22 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>11)</sup>, bei dem [18]Annulen sind es lediglich  $16.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>1,2)</sup>. Auch das eingangs erwähnte [14]Annulen ist sehr „labil“.

Wenngleich eine Gegenüberstellung so verschiedener Verbindungen problematisch sein kann, weil die geometrischen Verhältnisse stets verschieden sind, ist die Tendenz zu Delokalisierung und höherer konformativer wie auch konfigurativer Stabilität bei den geladenen Systemen unverkennbar. Den kinetischen Untersuchungen der Topomerisierung<sup>1)</sup> und Isomerisierung des *trans*-Anions **2** ist die Ursache zu entnehmen: partielle Lokalisierung von Ladung wie in  $2^+$  ist energetisch vergleichsweise teuer, weitgehende Lokalisierung von Ladung wie in  $16^+$  ausgesprochen ungünstig.

Aus demselben Grund findet man Homoaromatizität nur in geladenen Spezies<sup>11,14)</sup>. Auch die größere konformative Stabilität von Allyl-Anionen im Vergleich zu Allyl-Radikalen<sup>15)</sup> fügt sich in dieses Schema.

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

<sup>11)</sup> M. J. Goldstein und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6193 (1971).

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

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

<sup>14)</sup> S. Winstein in Non-Benzenoid Aromatic Compounds (D. Ginsburg), S. 5, Interscience, New York 1959.

<sup>15)</sup> G. Boche und D. R. Schneider, Angew. Chem. **89**, 907 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 869 (1977).

## Experimenteller Teil

**Kinetik der Isomerisierung 2 → 3:** Die Isomerisierung des *trans*-Anions **2** konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch durch Integration der Signale zwischen  $\delta = 6.4$  und  $7.4$  verfolgt werden, s. Lit. <sup>5)</sup>.

Zur Messung von Lösungen kristalliner Salze wurden jeweils etwa 50 mg des Salzes in ein NMR-Röhrchen gefüllt und in 0.4 ml absolutem Tetrahydrofuran oder [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid aufgelöst. Aus den Reaktionslösungen, die nach Lit. <sup>5)</sup> hergestellt wurden, füllte man 0.4 ml in ein NMR-Röhrchen. Die abgeschmolzenen Proben wurden dann bei der jeweiligen Meßtemperatur thermostatisiert und zur Messung kurzzeitig entnommen. Die Isomerisierungen wurden über 2–3 Halbwertszeiten verfolgt. Aus den Flächenintegralen wurde das Verhältnis (2 + 3) : 2 bestimmt und logarithmisch gegen die Zeit *t* aufgetragen. Dies führte zu Geraden, aus deren Steigungen die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten und die Halbwertszeiten der Isomerisierungen bestimmt wurden. Als Beispiel ist in der Abb. Kinetik 3 (Tab. 1) angegeben.

Die Berechnung der *G*<sup>\*</sup>-Werte erfolgte wie in Lit. <sup>1)</sup> angegeben.

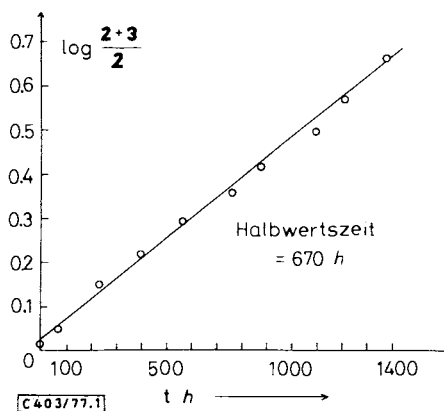


Abb. Isomerisierung des Kalium-cyclononatetraenids **2** (*M* = K) (Kinetik 3)

**Proton-Katalyse:** Um das richtige Konzentrationsverhältnis an Methanol und *trans*-Anion **2** zu erhalten, mußten verdünnte Methanol-Lösungen hergestellt werden. Dazu wurden 320 mg (10.0 mmol) Methanol in 10.0 ml Tetrahydrofuran gelöst und aus dieser Lösung 0.1 Moläquivalente Methanol in die Tetrahydrofuranlösung des Salzes abgefüllt. Die genauen Mengen richteten sich dann nach der jeweiligen Einwaage an Anionsalz **2** (etwa 50 mg). Der nach der Umlagerung vorhandene Olefinanteil wurde, wie in Lit. <sup>5)</sup> beschrieben, gaschromatographisch identifiziert. Die Bestimmung des Deuteriumgehalts im *all-cis*-Anion **3** nach der Isomerisierung in [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid erfolgte massenspektroskopisch mit Hilfe des Dihydroinden-Tetracyanethylen-Addukts, s. Lit. <sup>1)</sup>.

**Alkalimetall-Katalyse:** Bei Verwendung von Kalium oder Natrium-Kalium-Legierung wurde das Anion **2**, wie in Lit. <sup>5)</sup> angegeben, mit 12 Moläquivalenten Alkalimetall hergestellt und dann bei 60°C unter Rühren isomerisiert. Zur Bestimmung der Isomerisierungsgeschwindigkeit wurden nach kurzzeitigem Abkühlen auf Raumtemp. Proben entnommen und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch vermessen. Bei der Verwendung des kristallinen Kaliumsalzes von **2** gab man zu dessen Tetrahydrofuranlösung 10 Moläquivalente Kalium bzw. Natrium-Kaliumlegierung und rührte ebenfalls. Auch hier richteten sich die genauen Mengenverhältnisse nach der Einwaage an *trans*-Anion **2**.



Im Falle der Caesium-Katalyse wurde zuerst das Natriumsalz hergestellt, s. Lit.<sup>5)</sup>, mit 3 Äquivalenten Caesium versetzt, da aus dem Natriumsalz das Caesiumsalz gebildet wird, und dann bei  $-10^{\circ}\text{C}$  gerührt.

*Photochemische Isomerisierung:* Um Feuchtigkeits- und Sauerstoff-Spuren völlig ausschließen und gleichzeitig die Isomerisierungsgeschwindigkeit messen zu können, wurden etwa 50-mg-Proben des Kaliumsalzes von **2** in 0.4 ml Tetrahydrofuran bzw. 1,2-Dimethoxyethan gelöst und in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Dann bestrahlte man mit einer Niederdruck-Quecksilber-Lampe (Hanau TNN 15/32) bei  $15^{\circ}\text{C}$ .

[403/77]