

Die Umlagerung des 9-Cyan-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-yl-Anions in das 9-Cyanbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-yl-Anion Zur Frage der Bicycloaromatizität

Gernot Boche* und Diether Martens

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

Eingegangen am 16. März 1978

Die Umsetzung von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-*anti*-carbonsäure-methylester (**5b**) mit Lithiumdiisopropylamid führt nicht zu Deprotonierung an C⁹ von **5b**. Statt dessen wird das Brückenkopfproton H¹ abgespalten. Anionische Ringöffnung ergibt das Allyl-Anion **12b**. – Im Gegensatz dazu wird das entsprechende 9-*anti*-Carbonitril **5c** auch an C⁹ zum 9-Cyan-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-yl-Anion (**1c**) deprotoniert, das vergleichsweise rasch ($\Delta G_{43^\circ\text{C}}^\ddagger = 16.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) in das 9-Cyanbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-yl-Anion (**4c**) umlagert. Qualitative MO-Überlegungen nach Goldstein und Hoffmann⁴⁾ lassen vermuten, daß die leichte 1,5-Umlagerung auf Grundzustands-Destabilisierung von **1c** bzw. -Stabilisierung von **4c**, mithin auf „Bicycloaromatizität“ von **4c**, zurückzuführen ist. H/D-Austauschversuche zur Bestimmung von Anion-Stabilitäten stehen jedoch zu dieser Erklärung im Widerspruch. – Eine zusätzliche Stabilisierung des Übergangszustandes der anionischen sigmatropen Umlagerung **1c** → **4c** wie auch die seitliche statt der zentralen Bindungslösung im cyan-substituierten Anion **1c** sind mit HOMO-LUMO-Wechselwirkungen zu verstehen.

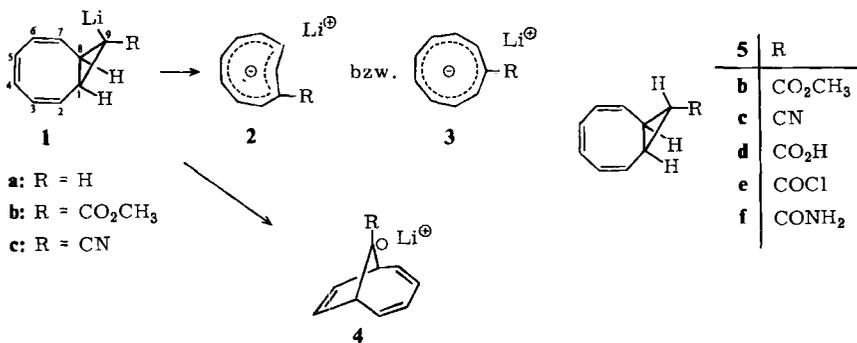
Rearrangement of the 9-Cyano-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-yl Anion to the 9-Cyanobicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-yl Anion

On the Problem of Bicycloaromaticity

Reaction of methyl *cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene-9-*anti*-carboxylate (**5b**) with lithium diisopropylamide does not lead to deprotonation at C⁹ of **5b**. Instead, a bridgehead cyclopropyl anion is formed which opens to give the allyl anion **12b**. – In contrast, *cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene-9-*anti*-carbonitrile (**5c**) is also deprotonated at C⁹ leading to the 9-cyano-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-yl anion (**1c**), which rearranges comparatively fast ($\Delta G_{43^\circ\text{C}}^\ddagger = 16.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) to the 9-cyanobicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-yl anion (**4c**). Applying qualitative MO arguments of Goldstein and Hoffmann⁴⁾ one could explain the facile formation of the „bicycloaromatic“ **4c** on the basis of ground state destabilization of **1c** and stabilization of **4c**. H/D-Exchange experiments, however, are at variance with this interpretation. – An additional stabilization of the transition state in the anionic sigmatropic rearrangement **1c** → **4c** as well as the opening of the C¹–C⁹ bond instead of the central C¹–C⁸ bond are in agreement with HOMO-LUMO interactions.

Nachdem es sich gezeigt hatte, daß die bicyclische Lithiumverbindung **1a** keine Zwischenstufe bei der Bildung der [9]Annulen-Anionen **2** bzw. **3** darstellt¹⁾ – nur Lithiocyclo-

propane, die am „anionischen“ Kohlenstoff einen π -Akzeptor als Substituenten besitzen, öffnen den Ring¹⁾ –, sollte die Darstellung der Cyclopropyl-Anionen **1b** und **1c** sowie ihre Reaktionen untersucht werden.



Dabei war insbesondere beim cyan-substituierten Cyclopropyl-Anion **1c**, das der Hoffmann²⁾-Günther³⁾-Theorie zufolge eine gestärkte C¹-C⁸- und eine geschwächte C¹-C⁹ (bzw. C⁸-C⁹)-Bindung aufweisen sollte, außer der Ringöffnung zu **2** bzw. **3** eine anionische Umlagerung zum bicycloaromatischen 9-Cyanbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-yl-Anion (**4c**) in Betracht zu ziehen. Diese Umlagerung ist deshalb von Interesse, weil sie die Möglichkeit bietet, das Konzept der Bicycloaromatizität⁴⁾ an geladenen Verbindungen zu testen, bei denen sich Stabilisierung und Destabilisierung besonders deutlich bemerkbar machen sollten⁴⁾.

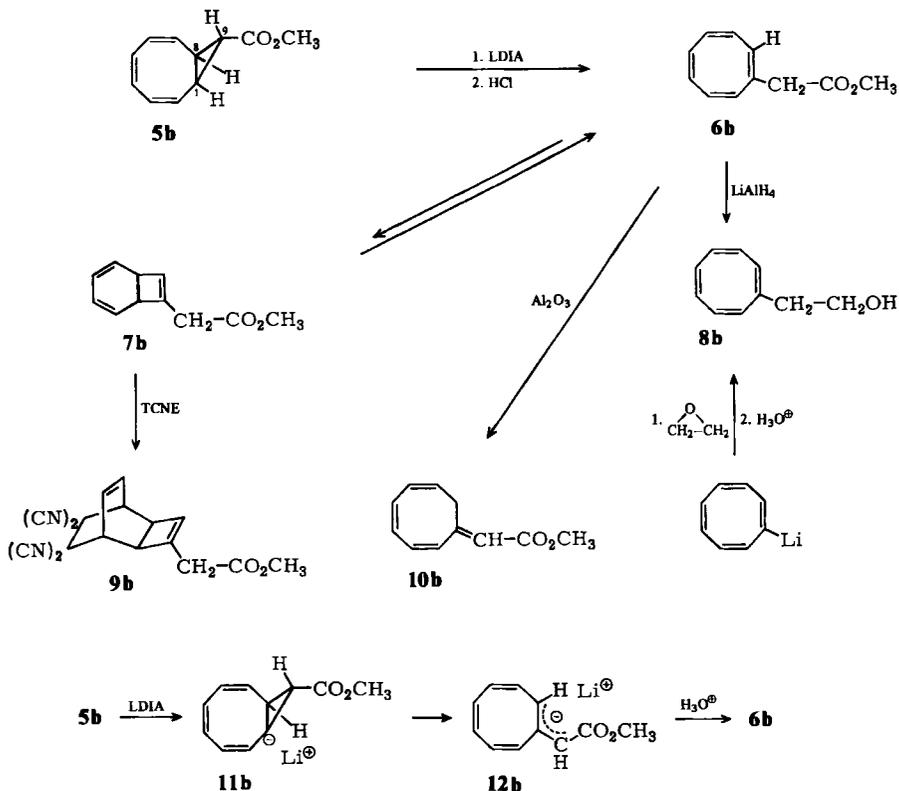
A. *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-*anti*-carbonsäure-methylester (**5b**) mit Basen

Bei der Behandlung des *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-*anti*-carbonsäure-methylesters (**5b**), der in Analogie zu einer Vorschrift für die Bereitung des Ethylesters⁵⁾ aus Diazoessigsäure-methylester und Cyclooctatetraen hergestellt wurde, mit Lithiumdiisopropylamid (LDIA) in Diethylether bei 0°C entstand augenblicklich eine intensive Rotfärbung, die die Bildung eines Allyl-Anions vermuten ließ. Anschließende Protonierung mit verdünnter Salzsäure führte zum gelben, öligen Cyclooctatetraenyllessigsäure-methylester (**6b**).

Die Konstitutionsaufklärung gelang auf spektroskopischem und chemischem Weg. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum drei scharfe Signale bei $\delta = 5.75, 3.65$ und 3.05 im Verhältnis 7:3:2, und im IR-Spektrum findet man bei 1735 cm^{-1} die Bande der nicht konjugierten Methoxycarbonylgruppe. Mit Tetracyanethylen (TCNE) wurde das 1:1-Addukt **9b** gebildet; als Zwischenstufe darf das bicyclische Valenzisomere **7b** vermutet werden⁶⁾. Auf basischem Aluminiumoxid beobachtete man die Isomerisierung zum thermodynamisch stabilen (1,3,5-Cyclooctatrien-7-yliden)essigsäure-methylester (**10b**). Schließlich führte die Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion zum Alkohol **8b**⁷⁾, der unabhängig aus Cyclooctatetraenyllithium⁸⁾ und Ethylenoxid hergestellt werden konnte.

Die glatte Reaktion des bicyclischen Esters **5b** mit Lithiumdiisopropylamid zum Cyclooctatetraen-Derivat **6b** ist mit einer Deprotonierung an C⁹ nicht vereinbar. Proton-

abspaltung an C¹, gefolgt von einer raschen Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions **11b** zum stabilisierten Allyl-Anion **12b**, erklärt jedoch den beobachteten Verlauf. Bereits 1917 berichteten *Köhler* und *Conant*⁹⁾ über analoge Ringöffnungen akzeptor-substituierter Cyclopropane bei der Umsetzung mit Basen.



Die geringe Acidität von H⁹ gegenüber Lithiumdiisopropylamid ist zunächst erstaunlich. Andere Basen bestätigten jedoch diesen Befund: Unter sonst optimalen H/D-Austauschbedingungen (Natriummethanolat in [D₆]Dimethylsulfoxid : Methan-[D]ol = 9:1¹⁴⁾) beobachtete man bis zur Zersetzung des Esters **5b** keinen Deuteriumeinbau. Über weitere Beispiele vergleichsweise geringer Acidität von Cyclopropanprotonen, die α -ständig zu einer CO₂R-Gruppe stehen, berichteten *Piehl*¹⁵⁾ und *Wiberg*¹⁶⁾.

Die Bildung des thermodynamisch instabileren Cyclooctetraen-Derivats **6b** an Stelle von **10b** bei der Protonierung des Allyl-Anions **12b** ist in Einklang mit Überlegungen von *Gompper*¹⁷⁾ und *Wagner*¹⁸⁾, wonach die kinetisch gelenkte Reaktion am Zentrum der größten Ladungsdichte, d. h. am CO₂CH₃-substituierten Kohlenstoffatom des Allyl-Anions **12b**, stattfinden sollte.

Aus dem *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-*anti*-carbonsäure-methylester (**5b**) ließ sich das bicyclische Cyclopropyl-Anion **1b** also erst gar nicht herstellen.

B. *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-*anti*-carbonitril (**5c**) mit Basen

1. Darstellung und H/D-Austausch

Die Synthese des Nitrils **5c** gelang in einer vierstufigen Reaktionsfolge aus dem Ester **5b** in 42proz. Ausbeute: wäßrige Natronlauge verseifte **5b** zur bicyclischen Carbonsäure **5d**¹⁹⁾, die mit Thionylchlorid in das Säurechlorid **5e** übergeführt wurde. Mit konz. Ammoniak reagierte **5e** zum Amid **5f**, das mit Phosphoroxchlorid zum farblosen *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-*anti*-carbonitril (**5c**) dehydratisiert wurde.

Die Konstitution von **5c** ergab sich aus der Herstellung und dem ¹H-NMR-Spektrum, wobei die Kopplungskonstante der Cyclopropanprotonen $J = 5.5$ Hz mit der *trans*-Stellung der Nitrilgruppe in Einklang steht²⁰⁾.

Die ausgeprägte Acidität des zur Cyangruppe α -ständigen Protons H^9 – ein auch an anderen Cyclopropancarbonitrilen beobachteter Sachverhalt²¹⁾ – zeigt sich bei H/D-Austauschversuchen. Unter Bedingungen, unter denen beim Ester **5b** keine nachweisbare Deuterierung stattfand, trat beim Nitril **5c** innerhalb einer Stunde an C⁹ nahezu vollständiger (93%) Deuteriumaustausch ein. Bemerkenswert ist, daß auch die Brückenkopfprotonen H^1 und H^8 gegen Deuterium ausgetauscht wurden, allerdings wesentlich langsamer: nach 14 Stunden zu 9%.

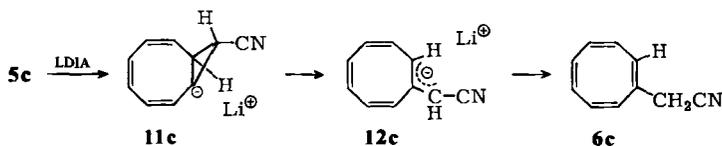
Somit war beim Nitril **5c** eine wesentlich günstigere Ausgangsposition für die Herstellung eines C⁹-Cyclopropyl-Anions als beim Ester **5b** gegeben.

2. Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid

Die Umsetzung des Nitrils **5c** mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran/Diethylether bei -50°C führte momentan zu einer roten Färbung, die – wie beim Ester **5b** – auf die Entstehung eines Allyl-Anions hinwies. Protonierte man die 15 Minuten auf -25°C erwärmte Reaktionslösung mit verdünnter Salzsäure bei -80°C , entstand ein 1:1-Gemisch zweier Isomerer von **5c**. Die Trennung gelang durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan.

Cyclooctatetraenylacetonitril (**6c**)

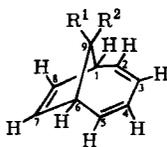
Die Bildung von **6c** entsprach völlig derjenigen des Cyclooctatetraenyllessigsäuremethylsters (**6b**). Abspaltung eines Brückenkopfprotons aus **5c** sollte zum Cyclopropyl-Anion **11c** führen, das rasch zum stabilisierten, rot gefärbten Allyl-Anion **12c** öffnete. Der in B.1. beschriebene H/D-Austausch der Brückenkopfprotonen H^1 und H^8 ist dabei eine gute Stütze für die primäre Bildung des Brückenkopf-Anions **11c**. Die Protonierung am Zentrum der größten Ladungsdichte^{17, 18)} ergab das Nitril **6c**, das identisch war mit unabhängig synthetisiertem Produkt²²⁾.



Damit unterstreicht die Bildung von **6c** aus **5c** die schon beim Ester **5b** festgestellte hohe Acidität der Brückenkopfprotonen H^1 und H^8 gegenüber Lithiumdiisopropylamid.

Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-*syn*- und -*anti*-carbonitril (*syn*- und *anti*-13c)

Die Struktur des farblosen Festkörpers vom Schmp. 111.5–112°C, des Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-*syn*-carbonitrils (*syn*-13c), ging vor allem aus der Ähnlichkeit der spektroskopischen Daten mit denjenigen der Verbindungen 14²³⁾, *syn*- und *anti*-15²⁴⁾ sowie *syn*- und *anti*-16²⁵⁾ hervor.



	R ¹	R ²
<i>syn</i> -13c	H	CN
<i>anti</i> -13c	CN	H
14	H	H
<i>syn</i> -15c	CH ₃	CN
<i>anti</i> -15c	CN	CH ₃
<i>syn</i> -16	H	OH
<i>anti</i> -16	OH	H

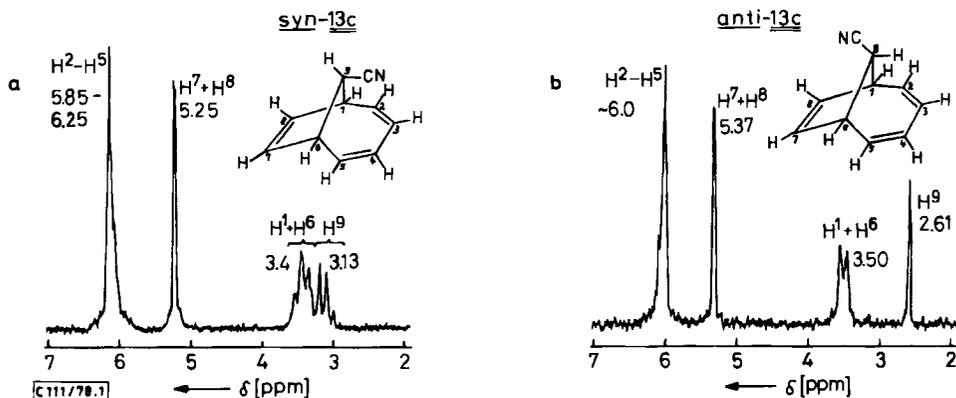


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren der isomeren Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-carbonitrile bei 60 MHz in Deuteriochloroform; a: *syn*-13c; b: *anti*-13c

So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum bei 60 MHz in Deuteriochloroform (Abb. 1a) die Olefinprotonen H²–H⁵ als Multipllett zwischen $\delta = 5.85$ und 6.25 ; im 220 MHz-Spektrum²⁶⁾ geben diese Protonen ein Spektrum vom AA'BB'-Typ. H⁷ und H⁸ erscheinen als Dublett bei $\delta = 5.25$ mit der Kopplungskonstante $J_{6,7} = 1.4$ Hz. Das Signal der Brückenkopffprotonen H¹ und H⁶ erscheint als verbreitertes Triplet um $\delta = 3.4$, und H⁹ liefert ein Triplettssignal bei $\delta = 3.13$ mit der Kopplungskonstante $J_{6,9} = 6.0$ Hz.

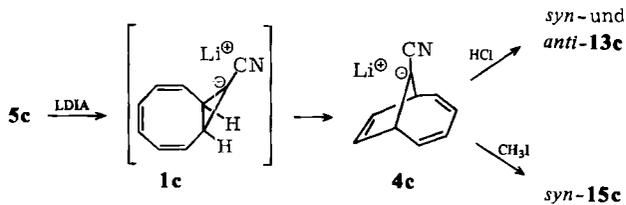
Die Aufspaltung von H⁹ zum Triplet ermöglichte die konfigurative Zuordnung. Nach Untersuchungen von Winstein²⁷⁾ kommt es im Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-Gerüst nur zwischen den Brückenkopffprotonen und einem *anti*-ständigen Proton an C⁹ zu einer beobachtbaren Kopplung.

Führte man die Protonierung der Reaktionslösung statt bei -80°C bei 0°C durch, dann erhielt man auch das Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-*anti*-carbonitril (*anti*-13c). Nachdem das Cyclooctatetraenylacetonitril (6c) als Tetracyanethylen-Addukt 9c abge-

trennt worden war, konnte das zurückbleibende 2:1-Gemisch aus *syn*- und *anti*-**13c** durch präparative Dickschichtchromatographie getrennt werden.

Die Klärung der Konfiguration war wieder auf spektroskopischem Weg möglich. So beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 1b) vor allem keine Kopplung von H^9 ($\delta = 2.61$) mit den Brückenkopfprotonen H^1 und H^6 ($\delta = 3.50$). Ferner absorbieren H^7 und H^8 bei tieferem Feld ($\delta = 5.37$) als in *syn*-**13c** ($\delta = 5.25$). Dies entspricht genau den Verhältnissen bei den bekannten 9-Methyl-*cis*-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-*syn*- und -*anti*-carbonitrilen (*syn*- und *anti*-**15c**)²⁴, von denen wir durch Methylierung der Anionlösung aus **5c** stets nur *syn*-**15c** erhalten konnten.

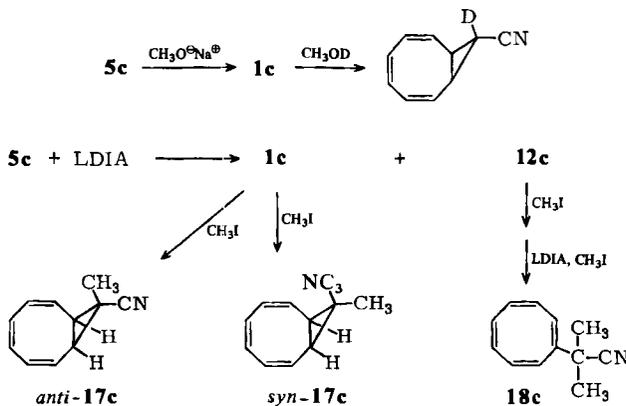
Protonierungs- und Methylierungsversuche ergaben demnach, daß die Umsetzung des *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-*anti*-carbonitrils (**5c**) mit Lithiumdiisopropylamid neben dem Allyl-Anion **12c** auch das 9-Cyanbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-yl-Anion (**4c**) lieferte.



Damit stellt sich die Frage, ob das Cyclopropyl-Anion **1c** als Zwischenstufe bei der Bildung des umgelagerten Anions **4c** auftritt.

3. Zur Bildung des 9-Cyanbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-yl-Anions (**4c**)

Wie die H/D-Austauschversuche zeigten, ist das zur Cyangruppe α -ständige Proton H^9 in **5c** acid. Plausible Zwischenstufe bei der Austauschreaktion ist das 9-Cyan-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-yl-Anion (**1c**).

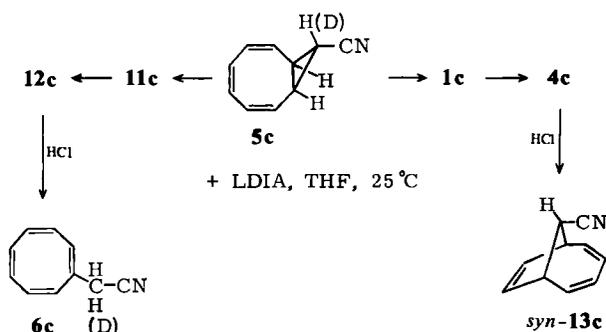


Einen weiteren Hinweis auf die Existenz des Cyclopropyl-Anions **1c** lieferte die Umsetzung von **5c** mit Lithiumdiisopropylamid in Gegenwart von Methyljodid unter Bedingungen, die ohne Methyljodid zum umgelagerten Anion **4c** führten. So erhielt man

beim Zutropfen von 0.5 Moläquivalenten Lithiumdiisopropylamid bei -20°C 23% der Abfangprodukte *anti*-17c und *syn*-17c. Außerdem wurden bei diesem Versuch 13% des Cyclooctatetraen-Derivats 18c, das aus dem Allyl-Anion 12c entstanden war, sowie 64% Ausgangsverbindung 5c isoliert.

Den Beweis dafür, daß bei der Umsetzung von 5c mit Lithiumdiisopropylamid zunächst die beiden Cyclopropyl-Anionen 11c und 1c gebildet werden, und 11c zum Allyl-Anion 12c öffnet, während 1c zum 9-Cyanbicyclo[4.2.1]nonatrien-9-yl-Anion (4c) umlagert, lieferten H/D-Isotopieeffekt-Untersuchungen der Deprotonierung.

Da die intramolekulare Deprotonierungskonkurrenz bei zunehmendem D-Gehalt an C^9 von 5c die Bildung des Brückenkopfcyclopropyl-Anions 11c auf Kosten des α -Cyan-cyclopropyl-Anions 1c begünstigen sollte, wurde *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-*anti*-carbonitril (5c), das an C^9 unterschiedlichen Deuterierungsgrad aufwies, mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran bei -25°C umgesetzt und die relative Ausbeute der Protonierungsprodukte 6c und *syn*-13c bestimmt.



Tab. 1. Umsetzung von 5c mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran bei -25°C ; relative Ausbeuten an 6c und *syn*-13c in Abhängigkeit vom Deuterierungsgrad an C^9 von 5c

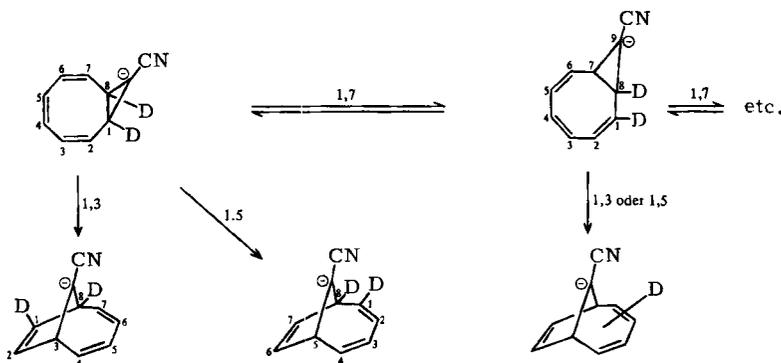
% 6c ←	% D in 5c →	% <i>syn</i> -13c
50	0	50
77	55	23
87	93	13

Wie Tab. 1 zeigt, steigt die Ausbeute an 6c mit zunehmendem Deuteriumgehalt an C^9 von 5c deutlich an. Gleichzeitig sinkt die Ausbeute an *syn*-13c ab.

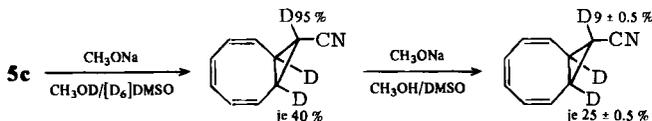
Damit ist erwiesen, daß das 9-Cyan-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-yl-Anion (1c) gebildet wird und bereits bei -25°C schnell in das 9-Cyanbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-yl-Anion (4c) umlagert.

4. Die Topologie der Anion-Umlagerung 1c → 4c

Die Umlagerung 1c → 4c kann das Ergebnis einer 1,3- oder 1,5-Wanderung sein. Als dritte Möglichkeit kommt in Frage, daß eine oder mehrere entartete 1,7-Umlagerungen, also eine Topomerisierung, der 1,3- oder 1,5-Wanderung vorausgehen (s. Abb. 2).

Abb. 2. Topologie der Anion-Umlagerung **1c** → **4c**

Wie Abb. 2 ferner zu entnehmen ist, sollten sich die drei Wege durch geeignete Substitution im Achtring-Teil von **1c** unterscheiden lassen. **5c** wurde deshalb so lange einem H/D-Austauschversuch unterzogen, bis auch die Brückenkopfpositionen genügend (40%) Deuterium inkorporiert hatten. Ein höherer D-Gehalt in diesen Positionen hätte mit erheblichen Substanzverlusten erkauf werden müssen.



Da jedoch Deuterium an C⁹ von **5c** zu geringeren Ausbeuten an umgelagertem Anion **4c** führt (vgl. dazu Tab. 1), mußte Deuterium von C⁹ wieder entfernt werden. Nach dem D/H-Rücktausch wurde ein Produkt **5c** mit 9 ± 0.5% Deuterium an C⁹ und je 25 ± 0.5% Deuterium an C¹ und C⁸ erhalten und zur Bestimmung der Topologie der Umlagerung **1c** → **4c** eingesetzt.

Das umgelagerte Anion **4c** wurde in Form seines Methylierungsproduktes *syn-15c* isoliert. Das ¹H-NMR-Spektrum²⁴⁾ erlaubte die separate Erfassung des Butadien- und Ethyleneils sowie der Brückenkopfprotonen. Die Methylgruppe diente als interner Standard. Das Experiment führte zu dem in Tab. 2 dargestellten Resultat.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektroskopisch ermittelte Proton-Intensität sowie daraus berechneter Deuteriumgehalt in *syn-15c*

Molekülteil in <i>syn-15c</i>	Proton- Intensität	% Deuterium (bezogen auf eine Position)
Methyl	3.00	0
Brückenkopf	1.71 ± 0.02	29 ± 2
Butadien	3.72 ± 0.02	28 ± 2
Ethylen	1.99 ± 0.02	1 ± 2

(Der höhere Deuteriumgehalt in *syn-15c* (29 ± 2 bzw. 28 ± 2%) im Vergleich zur Ausgangs-
verbindung **5c** (25 ± 0.5%) ist wieder auf einen Isotopieeffekt, den bei der konkurrierenden
Deprotonierung zum „Nebenprodukt“ Cyclopropyl-Anion **11c**, zurückzuführen.)

Aus der insgesamt in *syn*-**15c** gemessenen Proton-Intensität war es nun möglich, die *Erwartungswerte* für die Proton-Intensität (bzw. den Deuteriumgehalt) in den einzelnen Molekülteilen von *syn*-**15c** bei ausschließlicher 1,3- oder 1,5-Umlagerung, sowie für den Fall, daß eine rasche Topomerisierung diesen Umlagerungen vorausgeht, zu berechnen (s. Tab. 3). Ein Vergleich der Daten aus den Tabellen 2 und 3 führt zu den in Tab. 4 zusammengefaßten Aussagen bezüglich der Topologie der Anion-Umlagerung **1c** → **4c**.

Tab. 3. Aus Tab. 2 berechnete *Erwartungswerte* der Proton-Intensität und des Deuterium-Prozentgehalts in *syn*-**15c** für drei topologisch unterscheidbare Umlagerungen **1c** → **4c**

Umlagerungstyp	Molekülteil in <i>syn</i> - 15c	Proton-Intensität	% Deuterium (bezogen auf eine Position)
1,3	Brückenkopf	1.71 ± 0.02	29 ± 2
	Butadien	2.00	0
	Ethylen	1.71 ± 0.02	29 ± 2
1,5	Brückenkopf	1.71 ± 0.02	29 ± 2
	Butadien	3.71 ± 0.02	29 ± 2
	Ethylen	2.00	0
rasche 1,7- gefolgt von 1,3 oder 1,5	Brückenkopf	1.85 ₅ ± 0.02	14.5 ± 2
	Butadien	3.71 ± 0.02	29 ± 2
	Ethylen	1.85 ₅ ± 0.02	14.5 ± 2

Tab. 4. Topologie der Umlagerung **1c** → **4c**

Molekülteil in <i>syn</i> - 15c	Topologie der Umlagerung 1c → 4c (in % mit Fehler)
Brückenkopf	1,5: 100 ± 7
	1,3: 100 ± 7
	1,7: 7 ± 14
Butadien	1,5: 96 ± 7
	1,3: 4 ± 7
Ethylen	1,5: 96 ± 7
	1,3: 4 ± 7
	1,7: 7 ± 14

Die quantitative Analyse der Deuteriumverteilung in *syn*-**15c** ergab somit, daß die 1,5-Umlagerung gegenüber der 1,3- und 1,7-Umlagerung deutlich bevorzugt ist. Als Grund dafür darf man den günstigen suprafacialen Verlauf annehmen.

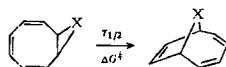
5. Die Geschwindigkeit der Anion-Umlagerung **1c** → **4c**

Durch Umsetzung von **5c** mit zwei Moläquivalenten Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran/Ether bei -43°C ließ sich die Kinetik der Umlagerung **1c** → **4c** bei dieser Temperatur bestimmen.

Da die Konzentration des via **1c** und **12c** gebildeten Cyclooctatetraenderivats **6c** im Verlauf der kinetischen Messung konstant blieb, konnte ein der Umlagerung **1c** → **4c** vorgelagertes Säure-Base-Gleichgewicht **5c** ⇌ **1c** ausgeschlossen werden.

Die kinetischen Daten sind mit den Werten anderer Umlagerungen aus der Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien- in die Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-Reihe in Tab. 5 wieder-

Tab. 5. Thermische Umlagerungen aus der Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien- in die Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-Reihe



	X	Temp. (°C)	Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ (min)	ΔG^\ddagger (kcal · mol ⁻¹)
1c	$\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{CN}$	-43	11	16.5
<i>anti</i> - 19	$\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{F} \end{matrix}$ ²⁸⁾	35	255	22.5
20	S ²⁹⁾	56	60	24
<i>anti</i> - 21	$\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ ²⁸⁾	58	260	24.2
22	P-C ₆ H ₅ ³⁰⁾	70	110	26.6
<i>anti</i> - 17c	$\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CN} \end{matrix}$ ²⁴⁾	180	450	36.4
23	$\text{C} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix}$ ³¹⁾	190	—	—

gegeben. Besonders auffällig ist, daß die anionische Umlagerung **1c** → **4c** wesentlich leichter erfolgt als etwa die des nicht geladenen Carbonitrils *anti*-**17c**. Die Schwefel- und die Phosphorverbindungen **20** und **22** nehmen wie die einen π -Donor-Substituenten tragenden Fluor- und Dimethylamino-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene (*anti*-**19** und *anti*-**21**) eine Mittelstellung ein. Unterstellt man, daß die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger bei diesen intramolekularen Reaktionen keinen stark von Null abweichenden Wert besitzt, was normalerweise der Fall ist, dann weist die Umlagerung **1c** → **4c** eine um etwa 20 kcal · mol⁻¹ geringere Aktivierungsenergie auf als die nicht stereospezifische Umlagerung des Carbonitrils *anti*-**17c**.

Was ist die Ursache dieses gewaltigen Unterschieds?

a) Stabilität der Grundzustände

Qualitative MO-Betrachtungen

Von Hoffmann und Goldstein wurde 1971 eine elegante Analyse der π -Elektronen-Stabilisierung bzw. -Destabilisierung in verschiedenen Topologien – u. a. in Bicyclen – publiziert⁴⁾. Es stellte sich heraus, daß das Anionenpaar **1c** und **4c** eines der wenigen Beispiele bietet, an dem sich die vorhergesagten Effekte überprüfen ließen.

4c: Untersucht man die Wechselwirkungen der π -Brücken in diesem Anion, dann findet man eine gegenseitige symmetriegerichte Stabilisierung aller Teilsysteme (Butadien, Ethylen und p-Orbital an C⁹). So wird das besetzte π -Orbital der Ethylenbrücke durch das leere ψ_3 -Orbital des Butadiens ($\pi + \psi_3$) und das besetzte ψ_2 -Orbital des Butadiens durch das nicht besetzte π^* -Orbital des Ethylens ($\pi^* + \psi_2$) stabilisiert. Besonders wichtig ist, daß auch das besetzte p-Orbital an C⁹ durch ein nicht besetztes Orbital ($\pi - \psi_3$) energetisch abgesenkt wird (s. Abb. 3). Das Anion **4c** ist demzufolge ein „stabilisierter Longicyclus“⁴⁾.

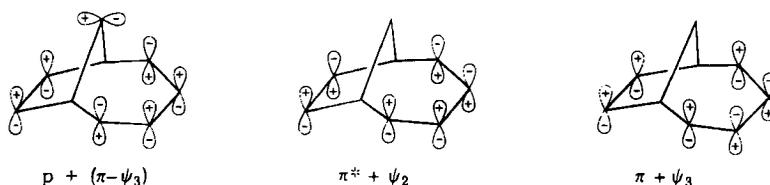


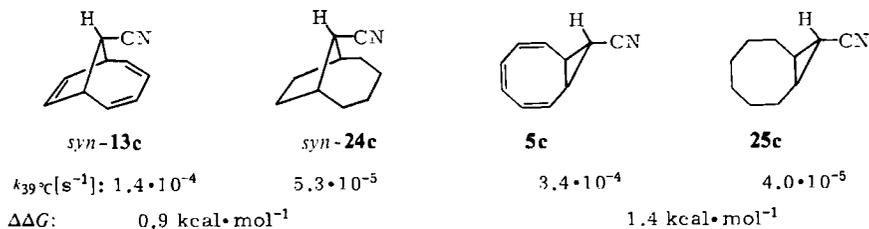
Abb. 3. Vereinfachte Darstellung der longicyclischen Stabilisierung im Anion **4c**

1c: Führt man bei diesem Anion eine entsprechende Analyse durch, dann stellt man fest, daß **1c** ein „destabilisierter Pericyclus“ ist. Wenn man **1c** als antiaromatisches Bis-homocycloheptatrienyl-Anion betrachtet, kommt man zu einer gleichwertigen Aussage.

1c \rightarrow **4c**: Einem stabilisierten Longicyclus, der durch „rasche“ Umlagerung aus einem destabilisierten Pericyclus gebildet wird, kommt die Bezeichnung „Bicycloaromat“ zu⁴⁾. Da dieser Begriff aufgrund der raschen Umlagerung **1c** \rightarrow **4c** auf das Anion **4c** zutreffen sollte, wurden die Stabilitäten der Anionen **1c** und **4c** etwas näher untersucht.

Quantitative H/D-Austauschversuche

Da die Stabilität von Anionen üblicherweise mit Hilfe von H/D-Austauschexperimenten untersucht wird^{32, 33, 34)}, verfolgten wir die Kinetik des Austausches bei *syn*-**13c** und verglichen die Austauschgeschwindigkeit mit derjenigen der hydrierten Verbindung *syn*-**24c**.

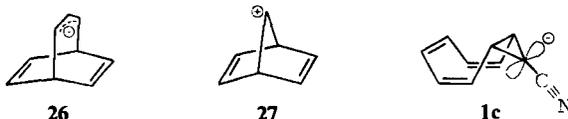


Der um den Faktor 2.6 größeren Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der ungesättigten Verbindung *syn*-**13c** entspricht ein Stabilitätsunterschied der entsprechenden Anionen – und damit eine longicyclische Stabilisierung – von $0.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

In gleicher Weise wurde der H/D-Austausch bei **5c** und seinem Hydrierungsprodukt **25c** untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante des Deuteriumeinbaus bei **5c** einen nahezu 10mal größeren Wert aufwies als diejenige bei **25c**. Wenn dieses Ergebnis die relative Stabilität der entsprechenden Anionen richtig

wiedergibt, ist der destabilisierte Pericyclus **1c** um $1.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler als das **25c** zugehörige Anion!

Ohne Zweifel ist Vorsicht geboten, wenn man kinetische Aciditäten mit thermodynamischen Stabilitäten korreliert, selbst wenn man keine großen Strukturvariationen zuläßt. Des Weiteren ist der Einfluß der Cyangruppe in den untersuchten Verbindungen schwer abzuschätzen. Übereinstimmend mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen wurden jedoch auch bei der Bestimmung des bicycloaromatischen Charakters im Carbanion **26** und im Carbenium-Ion **27** lediglich zusätzliche Stabilisierungen von $2.5^{32)}$ ($4.0^{33)}$ bzw. $3.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1 4)}$ ermittelt.



Die qualitative MO-Betrachtung der pericyclischen Destabilisierung des Anions **1c** und der longicyclischen Stabilisierung seines Umlagerungsproduktes **4c** hält demnach einer quantitativen Überprüfung der Anion-Stabilitäten nicht stand. Molekülmodelle lassen dies verstehen: Wegen der gefalteten Konformation des Achtrings (s. o.) und der dadurch orthogonalen π -Orbitale im Bicyclo[6.1.0]nonatrienyl-Anion **1c** kann sich eine destabilisierende Wechselwirkung nur dann ausbilden, wenn das Trien-System eingeebnet ist. Dazu besteht aber keine Veranlassung.

Eine longicyclische Stabilisierung im Anion **4c** sollte ebenfalls kaum möglich sein, da die Ethylenbrücke vom ω -Orbital an C^9 für eine Wechselwirkung zu weit weggebogen ist.

Für die vergleichsweise rasche Umlagerung **1c** \rightarrow **4c** sollten Grundzustand-Effekte somit nicht die entscheidende Rolle spielen.

b) Stabilität des Übergangszustandes

Daß sigmatrope Umlagerungen in geladenen Systemen wesentlich rascher ablaufen können als in nicht geladenen, ist durch viele Beispiele von 1,2- und 1,4-Umlagerungen in Carbenium-Ionen belegt. So trägt die Freie Aktivierungsenthalpie der Topomerisierung in dem als „merry go round“ bekannten Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Kation $\Delta G^\ddagger = 9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1 35)}$. Auf die günstige Wechselwirkung mit dem energetisch tief liegenden LUMO-Orbital haben Hoffmann und Goldstein hingewiesen⁴⁾.

Ähnlichen Verhältnissen begegnet man bei der Umlagerung **1c** \rightarrow **4c**, wengleich das freie Elektronenpaar am wandernden Kohlenstoffatom C^9 nicht direkt an der sigmatropen Reaktion beteiligt sein muß. Die HOMO-LUMO-Betrachtung dieses Spezialfalles einer 1,5-sigmatropen Wanderung läßt jedoch erkennen, daß das besetzte, nichtbindende p-Orbital im Übergangszustand symmetriegerichtet mit einem leeren Orbital wechselwirken, die Ladung delokalisieren und somit den Übergangszustand zusätzlich stabilisieren kann (s. Abb. 4).

Da die Energiedifferenz zwischen ψ_4 und dem nichtbindenden p-Orbital an C^9 vergleichsweise gering und die Wechselwirkung somit beträchtlich ist, sollte dieser zusätzlichen Stabilisierung des Übergangszustandes ein wesentlicher Anteil an der leichten Umlagerung **1c** \rightarrow **4c** zukommen.

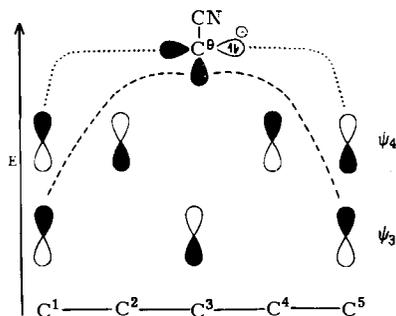
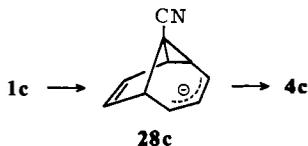


Abb. 4. Die HOMO-LUMO-Wechselwirkungen bei der sigmatropen 1,5-Umlagerung **1c** → **4c**;
 ---- normaler Verlauf [1,5]_s mit Retention an C⁹; zusätzliche Stabilisierung

Der am Beispiel der Umlagerung **1c** → **4c** diskutierte Sachverhalt ist übrigens allgemeiner Natur. Würde das wandernde Kohlenstoffatom C⁹ eine positive Ladung tragen, käme eine in gleicher Weise günstige zusätzliche Wechselwirkung, jetzt zwischen dem leeren p-Orbital an C⁹ und dem besetzten ψ_2 -Orbital der Pentadienyl-Einheit zustande. Da analoge Verhältnisse für sämtliche sigmatropen Wanderungen zutreffen, bei denen das wandernde Kohlenstoffatom eine Ladung trägt, sollten alle diese Reaktionen stets rascher ablaufen als diejenigen in vergleichbaren, nicht geladenen Systemen.

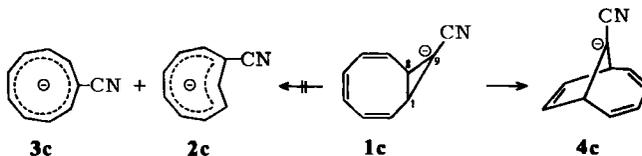
Als Alternative zum Einstufenprozeß kann man einen primären nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaares an C⁵ der gegenüberliegenden Doppelbindung formulieren, der zur Zwischenstufe **28c** führen sollte.



Da die Bindungsbildung in **28c** jedoch ein stark gespanntes Gerüst zur Folge haben müßte, was mit der geringen Freien Aktivierungsenergie $\Delta G_{-43}^{\ddagger} = 16.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ der Umlagerung schlecht in Einklang zu bringen ist, bevorzugen wir die Einstufenreaktion.

C. Weshalb lagert das 9-Cyan-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-yl-Anion (**1c**) zum 9-Cyanbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-yl-Anion (**4c**) und nicht zu einem der Cyan-[9]annulen-Anionen **2c** oder **3c** um?

Wie eingangs erwähnt, kann das Anion **1c** konrotatorische Öffnung zu **2c** und/oder sigmatrope Umlagerung zu **4c** eingehen, doch beobachtet man nur die Bildung von **4c**.

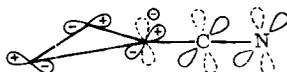


Die Frage nach der Ursache dieser Selektivität ist identisch mit der Frage, weshalb im cyan-substituierten Cyclopropyl-Anion **1c** statt der zentralen C^1-C^8 -Bindung die seitliche Bindung C^1-C^9 (bzw. C^8-C^9) gelöst wird.

Nach Hoffmann²⁾ und Günther³⁾ verstärkt die Wechselwirkung des besetzten anti-symmetrischen Walsh-Orbitals w_A mit dem leeren π^* -Orbital eines Akzeptors – z. B. der Nitril- oder Carbonylgruppe – die zentrale C–C-Bindung eines Dreiringes, während die seitlichen C–C-Bindungen geschwächt werden.

Wie eigene Untersuchungen zeigen³⁶⁾, läßt sich dieser Effekt bei einer Serie 9-substituierter *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene, unter denen sich auch die Verbindungen **5b** und **5c** befinden, kinetisch nachweisen. Auch die Tatsache, daß 9,9-Dimethyl-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien unter Lösung der zentralen C^1-C^8 -Bindung zu 9,9-Dimethyl-*cis*-bicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-trien umlagert³⁷⁾, während die entsprechenden 9-Cyan-9-methyl-Verbindungen *anti*- und *syn*-**17c** unter Lösung einer seitlichen Bindung in die Bicyclo[4.2.1]nonatrien-Reihe zu *anti*- bzw. *syn*-**15c** umlagern²⁴⁾, steht mit der theoretischen Vorhersage^{2), 3)} in Einklang.

Bei 1-Cyancyclopropyl-Anionen läßt sich nun in gleicher Weise eine Stärkung der zentralen und eine Schwächung der seitlichen Bindung vorhersehen, da sowohl das anionische, freie Elektronenpaar als auch das Walsh-Orbital w_A mit den unbesetzten Orbitalen der Cyangruppe wechselwirken können.



Nur so ist es zu verstehen, daß für das 9-Cyan-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-yl-Anion (**1c**) die Umlagerung in die Bicyclo[4.2.1]nonatrien-Reihe zu **4c**, die unter seitlichem Bindungsbruch (C^1-C^9 oder C^8-C^9) erfolgt, eine Alternative zur Cyclopropyl-Allyl-Anion-Ringöffnung zu **2c** (bzw. **3c**) darstellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung dieser Arbeit gedankt. Der BASF Aktiengesellschaft danken wir für Cyclooctatetraen.

Experimenteller Teil

Reinigung der Lösungsmittel und des Stickstoffs: Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Vorschriften, die Bunge³⁸⁾ zusammengefaßt hat. Die für die Darstellung der metallorganischen Verbindungen benötigten Lösungsmittel Methylether und Tetrahydrofuran (THF) wurden an neutralem Aluminiumoxid (Woelm) vorgereinigt und von Natrium-anthracenid 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.

Bereitung der Basen: Methylithium wurde nach der Vorschrift von Gilman³⁹⁾ aus Methyljodid und Lithium hergestellt. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Doppeltitration mit 1,2-Dibromethan⁴⁰⁾. Lithiumdiisopropylamid (LDIA) wurde durch Zusammengeben äquimolarer Mengen von Methylithium und Diisopropylamin bei 0°C gebildet⁴¹⁾.

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

cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-anti-carbonsäure-methylester (**5b**): 10.3 g (103 mmol) Diazoessigsäure-methylester wurden unter Rühren zu einer Aufschlämmung von 0.8 g Kupferpulver

in 17.0 g (164 mmol) Cyclooctatetraen bei 95–110 °C innerhalb von 45 min getropft, wobei heftige Gasentwicklung auftrat. Nach dem Erkalten der Lösung filtrierte man vom Kupfer ab und entfernte überschüssiges Cyclooctatetraen i. Vak. Aus dem Rückstand wurden bei 56 °C/10⁻² Torr 6.50 g (37%) fast farbloser Substanz abdestilliert⁵⁾. Schmp. 33–36 °C (aus Pentan).

IR (KBr): 1724 cm⁻¹ (CO₂CH₃). – UV (Ethanol): λ_{max}(ε) = 239 nm (3700), λ_{min}(ε) = 227 nm (3500). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.30 (t, J = 5 Hz; 1 H, H⁹), 2.05 (d, J = 5 Hz; 2 H, H¹ und H⁸), 3.58 (s, CH₃), 5.8–6.0 (mc, 6 H, olefin. H). – MS (70 eV): m/e = 176 (6%, M⁺), 117 (100%).

C₁₁H₁₂O₂ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 74.69 H 6.77

cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-anti-carbonsäure (**5d**): Die Herstellung von **5d** folgte der Vorschrift von Kiyoshi¹⁹⁾. Schmp. 162.5–163 °C (Lit.¹⁹⁾: 162–163 °C).

cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-anti-carbonylchlorid (**5e**): 9.60 g (59.3 mmol) **5d** wurden in 140 g (1.19 mmol) über Leinöl destilliertem SOCl₂ gelöst und 45 min unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige SOCl₂ wurde i. Wasserstrahlvak. abgezogen und das zurückbleibende Öl bei 48 °C/10⁻² Torr destilliert. Aus Pentan kristallisierten 9.86 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 42–43 °C.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.81 (t, J = 5 Hz; 1 H, H⁹), 3.38 (d, J = 5 Hz; 2 H, H¹ und H⁸), 5.85–6.0 (mc; 6 H, olefin. H).

C₁₀H₉ClO (180.6) Ber. C 66.49 H 5.02 Gef. C 66.32 H 5.10

cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-anti-carboxamid (**5f**): Das aus 5.00 g (30.9 mmol) **5d** erhaltene rohe **5e** wurde zu einer eiskalten Lösung konz. Ammoniaks unter Rühren getropft, wobei **5f** ausfiel, das aus Ethanol umkristallisiert wurde; Ausb. 4.42 g (89%) schuppiger Kristalle vom Schmp. 204–205 °C.

IR (KBr): 1630 cm⁻¹ (CONH₂).

C₁₀H₁₁NO (161.2) Ber. C 74.51 H 6.88 N 8.69 Gef. C 74.40 H 6.87 N 8.77

cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-anti-carbonitril (**5c**): 2.60 g (16.5 mmol) **5f** wurden in 40 ml wasserfreiem Pyridin aufgeschlämmt und unter Kühlung mit 7.60 g (49.5 mmol) POCl₃ versetzt. Man erwärmte 20 min auf 60 °C, kühlte ab und goß auf ca. 200 g Eis. Das graue Produkt wurde abgesaugt, getrocknet und bei 80 °C/10⁻² Torr sublimiert. Ausb. 1.63 g (69%) farbloser Kristalle vom Schmp. 91–92 °C.

IR (KBr): 2247 cm⁻¹ (CN). – UV (Ethanol): λ_{max}(ε) = 242 nm (4250); λ_{min}(ε) = 224 nm (3000). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05 (t, J = 5.5 Hz; 1 H, H⁹), 2.13 (d, J = 5.5 Hz; 2 H, H¹ und H⁸), 5.9–6.0 (m; 6 H, olefin. H). – MS (70 eV): m/e = 143 (80%, M⁺), 115 (100%).

C₁₀H₉N (143.2) Ber. C 83.88 H 6.34 N 9.78 Gef. C 83.94 H 6.19 N 9.80

Umsetzung von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-anti-carbonsäure-methylester (**5b**) mit Lithiumdiisopropylamid

Cyclooctatetraenylsäure-methylester (**6b**): Die Umsetzung von 880 mg (5.00 mmol) **5b** in 25 ml wasserfreiem Ether mit 6.0 ml einer 1.0 M etherischen Lithiumdiisopropylamid-Lösung bei 0 °C führte zu einer Rotfärbung. Nach der Protonierung mit verd. Salzsäure wurde mit je 15 ml Ether 3mal ausgeschüttelt. Neutralisieren mit NaHCO₃, Trocknen über MgSO₄ und Abziehen des Solvens hinterließen einen gelben Rückstand, der beim Destillieren (45 °C/10⁻² Torr) 0.76 g (86%) einer goldgelben Flüssigkeit ergab.

IR (Film): 1735 cm⁻¹ (CO₂CH₃). – UV (CHCl₃): Ansteigende Bande mit Schulter bei λ(ε) = 283 nm (370). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.05 (s; 2 H, CH₂), 3.65 (s; 3 H, CH₃), 5.75 (mc; 7 H, olefin. H).

C₁₁H₁₂O₂ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 75.20 H 7.10

2-(Cyclooctatetraenyl)-1-ethanol (**8b**): 352 mg (2.00 mmol) **6b** ließ man bei 0°C 1 h mit 152 mg (4.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml Ether reagieren. Dann versetzte man mit 2.0 ml 2 N NaOH, schüttelte 3 mal mit Ether aus und trocknete über MgSO₄. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels isolierte man 240 mg (80%) **8b**. $n_D^{25} = 1.5482$ (Lit.⁷⁾: 1.5480.

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 2.23$ (t, $J = 6.5$ Hz; 2H, CH₂), 3.51 (t, $J = 6.5$ Hz; 2H, CH₂), 5.68 (mc; 7H, olefin. H).

Ein identisches Produkt wurde aus Ethylenoxid und Cyclooctatetraenyllithium^{7,8)} hergestellt.

7,7,8,8-Tetracyantricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,9-dien-3-essigsäure-methylester (**9b**): Mit 1.40 g (11.0 mmol) Tetracyanethylen reagierten 1.76 g (10.0 mmol) **6b** in 10 ml Essigester bei 80°C in 5 h zum Diels-Alder-Addukt **9b**. Man verdünnte mit weiteren 50 ml Lösungsmittel, schüttelte mit gesättigter NaHSO₃-Lösung aus und trocknete über MgSO₄. Der nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbliebene Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert: 2.80 g (92%) **9b** vom Schmp. 142–143°C.

IR (KBr): 1740 cm⁻¹ (CO₂CH₃). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 6.35$ (mc; 2H), 5.8 (s; CH), 3.72 (s; CH₃), 3.1–4.0 (m; 4H), 3.12 (s; 2H).

C₁₇H₁₂N₄O₂ (304.3) Ber. C 67.10 H 3.98 N 18.40 Gef. C 67.26 H 4.09 N 18.54

(1,3,5-Cyclooctatrien-7-yliden)essigsäure-methylester (**10b**): Chromatographie von 0.50 g (2.84 mmol) **6b** an 100 g basischem Aluminiumoxid (Woelm) mit 500 ml Pentan/Ether (2:1) wandelte **6b** in den isomeren Ester **10b** um. Nach dem Einengen und Destillieren bei 48°C/10⁻² Torr wurden 375 mg (75%) gelben Öls erhalten.

IR (Film): 1710 cm⁻¹ (CO₂CH₃). – UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 320$ (9500), 247 nm (16500). – ¹H-NMR (Benzol): $\delta = 2.93$ (d, $J = 8$ Hz; 1H), 3.50 (s; 3H, CH₃), 3.92 (mc; 1H), 5.4–6.5 (m; 7H).

C₁₁H₁₂O₂ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 75.34 H 6.91

Umsetzung von cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-anti-carbonitril (**5c**) mit Lithiumdiisopropylamid

Zu 3.0 ml einer 1.0 M Lösung von Lithiumdiisopropylamid in Ether wurden unter Rühren 143 mg (1.00 mmol) **5c**, das in 10 ml THF gelöst und auf –50°C vorgekühlt war, bei –50°C gegeben. Innerhalb von 15 min erwärmte sich die tiefrote Lösung auf –25°C und wurde weitere 15 min bei dieser Temperatur gehalten.

Tieftemperaturprotonierung

Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-syn-carbonitril (syn-**13c**): Die auf –80°C gekühlte Reaktionslösung wurde mit 10 ml verd. Salzsäure/THF (1:1) protoniert und anschließend 4 mal mit je 10 ml Ether ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit 50 ml Wasser gewaschen, mit NaHCO₃ neutralisiert und über MgSO₄ getrocknet. Als Etherrückstand blieb ein braunes Öl, das ¹H-NMR-spektroskopisch (Triphenylmethan als interner Standard) 43% **6c** und 41% syn-**13c** enthielt. Bei 90°C (Bad)/10⁻² Torr ging ein gelbes Öl über, aus dem nach Zugabe von 1 ml Pentan 45 mg (31%) eines gelblichen Festkörpers vom Schmp. 70–85°C ausfiel. Umkristallisation aus Pentan lieferte 35 mg (24%) syn-**13c**, farblose Rhomben vom Schmp. 111.5–112°C.

IR (KBr): 2257 cm⁻¹ (CN). – UV (Ethanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 215$ (3100), 255 (4500), 264 (4050), 275 nm (2300), Schultern bei $\lambda(\epsilon) = 225$ (2400), 246 nm (3400). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.13$ (t, $J = 6.0$ Hz; 1H, H⁹), 3.4 (m; 2H, H¹ und H⁶), 5.25 (d, $J = 1.4$ Hz; 2H, H⁷ und H⁸), 5.85–6.25 (m; 4H, H²–H⁵). – MS (70 eV): $m/e = 143$ (59%, M⁺), 115 (100).

C₁₀H₉N (143.2) Ber. C 83.88 H 6.34 N 9.78 Gef. C 84.25 H 6.24 N 9.62

Cyclooctatetraenylacetonitril (**6c**): Aus dem Rückstand der Mutterlauge ließen sich mit Pentan 40 mg (28%) **6c** extrahieren. Zur Identifikation wurde **6c** nach Cope²²⁾ hergestellt. Die beiden Verbindungen waren identisch. $n_D^{25} = 1.5442$ (Lit.²²⁾: 1.5442).

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 3.03$ (s; 2H, CH₂), 5.77 (mc; 7H, olefin. H).

Protonierung bei 0°C

Nach der Umsetzung von **5c** mit Lithiumdiisopropylamid in Ether/THF bei -50°C erwärmte man die Reaktionslösung auf 0°C und gab sie zu 10 ml eiskalter verd. Salzsäure. Dann wurde wie bei der Tieftemperaturprotonierung aufgearbeitet. Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse erbrachte 42% **6c**, 27% *Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-syn-* und 13% *-9-anti-carbonitril* (*syn-* und *anti-13c*).

Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-anti-carbonitril (*anti-13c*): Zur Isolierung von *anti-13c* wurden 2.86 g (20.0 mmol) **5c** in der beschriebenen Weise mit Lithiumdiisopropylamid umgesetzt und bei 0°C protoniert. Dann wurde das Gemisch aus **6c**, *syn-* und *anti-13c* mit 2.56 g (20.0 mmol) Tetracyanethylen in 10 ml Essigester 14 h bei 80°C umgesetzt, um **6c** als schwerlösliches Tetracyanethylen-Addukt **9c** abtrennen zu können. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 25 ml CCl₄ ausgewaschen. Aus der Lösung erhielt man 1.25 g (44%) eines 1:2-Gemisches aus *anti-* und *syn-13c*. Durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan konnte ein *anti-syn*-Verhältnis von 4:1 erzielt werden. Dickschichtchromatographie an Florisil (2 mm) mit Pentan als Laufmittel trennte *anti-13c* als obere Zone ab. Nach der Kristallisation aus Pentan erhielt man 250 mg (8%) farbloser Nadeln vom Schmp. 65–66°C.

IR (KBr): 2240 cm⁻¹ (CN). – UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon)$: 276 (2400), 266 (4200), 257 nm (4400). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.61$ (s; 1H, H⁹), 3.50 (d, $J = 6$ Hz; 2H, H¹ und H⁶), 5.37 (d, $J = 1.5$ Hz; 2H, H⁷ und H⁸), 6.0 (mc; 4H, H²–H⁵).

C₁₀H₉N (143.2) Ber. C 83.88 H 6.34 N 9.78 Gef. C 83.78 H 6.30 N 9.91

7,7,8,8-Tetracyantricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,9-dien-3-acetonitril (**9c**): Der mit CCl₄ ausgewaschene kristalline Rückstand ergab nach dem Abtrennen von überschüssigem Tetracyanethylen mittels NaHSO₃ und Umkristallisation aus Ethanol 2.39 g (44%) **9c** vom Schmp. 232–233°C.

IR (KBr): 2200 cm⁻¹ (CN). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2.8$ –4.4 (m; 4H), 4.6 (m; 2H), 5.9 (s; CH), 6.3–6.5 (m; 2H).

C₁₆H₉N₅ (271.3) Ber. C 70.84 H 3.34 N 25.82 Gef. C 70.96 H 3.38 N 26.03

(1,3,5-Cyclooctatrien-7-yliden)acetonitril (**10c**): 1.43 g (10.0 mmol) **6c** wurden an 100 g Al₂O₃ (Woelm) mit 500 ml Pentan/Ether (3:1) chromatographiert. Dabei erhielt man das isomere **10c** in 77% Ausb. (1.10 g), das mit beschriebenem Nitril²²⁾ identisch war.

IR (Film): 2232 cm⁻¹ (CN) (Lit.²²⁾: 2232 cm⁻¹).

2-Cyclooctatetraenyl-2-methylpropionitril (**18c**): Die Reaktionslösung aus **5c** (1.00 mmol) und Lithiumdiisopropylamid (3.0 mmol), s. S. 190, wurde bei -25°C mit 426 mg (3.00 mmol) Methyljodid versetzt und innerhalb von 15 min auf Raumtemp. erwärmt. Man goß in 10 ml verd. Salzsäure und arbeitete wie bei der Protonierung auf. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieben 141 mg eines Öls zurück, das aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums (Triphenylmethan als interner Standard) **18c** in 47% und *9-Methylbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-syn-carbonitril* (*syn-15c*) in 39% Ausb. enthielt. Zur Trennung schickte man das Öl über eine Al₂O₃-Säule und eluierte mit Pentan/Ether (2:1) 100 mg eines hellgelben Öls, aus dem nach Zugabe von 1 ml Pentan *syn-15c* kristallin (40 mg, Schmp. 65–67°C) erhalten wurde. Nach dem Umlösen aus Pentan kristallisierten 33.0 mg (21%) *syn-15c* vom Schmp. 91–92°C (Lit.²⁴⁾: 92°C).

Durch Extraktion der Mutterlauge mit Pentan konnte **18c** als gelbes Öl in 32% Ausb. (54.5 mg) rein erhalten werden.

IR (Film): 2257 cm^{-1} (CN). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.42$ (s; 6 H, CH_3), 5.8 (m; 7 H, olefin. H). — MS (42 eV): $m/e = 171$ (49%, M^+), 156 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$ (171.2) Ber. C 84.17 H 7.65 N 8.18 Gef. C 84.39 H 7.53 N 8.27

Abfangversuche in Gegenwart von Methyliodid: Zu einer Lösung von 429 mg (3.00 mmol) **5c** und 1.56 g (11.0 mmol) Methyliodid in Ether wurden bei -20°C die in Tab. 6 angegebenen Moläquiv. Lithiumdiisopropylamid getropft und die Reaktionslösungen wie oben beschrieben aufgearbeitet. Dann wurde das flüssige Reaktionsprodukt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch auf die relativen Ausbeuten an **18c**, *syn*- und *anti*-**17c** und nicht umgesetztes Ausgangsmaterial untersucht. Nach der Umsetzung mit 2 Moläquiv. LDIA erhielt man 0.46 g (89%) **18c** als einziges Produkt.

Tab. 6. Relative Ausbeuten an **18c**, **5c** sowie *syn*- und *anti*-**17c** bei der Umsetzung von **5c** mit LDIA in Gegenwart von Methyliodid bei -20°C

Moläquiv. LDIA	18c	Relative Ausbeuten [%]	
		5c	<i>syn</i> - und <i>anti</i> - 17c
0.5	13	64	23
0.65	22	54	24
0.82	28	47	25
1.0	35	34	31
1.3	52	23	25
1.6	69	19	12
1.76	82	6	12
2.00	100	—	—

H/D-Austauschreaktionen mit cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-anti-carbonitril (5c)

Austausch an C⁹: 34.5 mg (1.50 mmol) Natrium wurden in 0.75 g (18.0 mmol) Methan-[D]ol gelöst und mit 4.25 ml (59.6 mmol) [D₆]DMSO versetzt, so daß eine 0.3 M Natriummethanolat-Lösung vorlag. Dann wurden 0.50 g (3.50 mmol) **5c** gelöst. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wurde der Austausch an C⁹ verfolgt und die Reaktion an der gewünschten Stelle unterbrochen. Dazu gab man auf 50 ml eiskalte verd. Salzsäure, filtrierte das ausgefallene **5c** ab und sublimierte die getrocknete Substanz bei 60°C (Bad)/ 10^{-2} Torr. Nach 5 min war **5c** zu 55%, nach 1 h zu 93% deuteriert. Nach 14 h bei Raumtemp. wurde ein Produkt isoliert, das auch 9% Deuterium an C¹ und C⁸ inkorporiert hatte. Ausb. nach 14 h: 175 mg (35%), Schmp. $88-89^\circ\text{C}$ (nach Sublimation).

IR (KBr): 2262 cm^{-1} (CD). — MS (70 eV): $m/e = 144$ (100%, M^+), 143 (40), 116 (80).

Die Umsetzung des partiell an C⁹ deuterierten Nitrils **5c** mit Lithiumdiisopropylamid sowie die Aufarbeitung erfolgten wie auf S. 190 beschrieben. Tab. 1 auf S. 181 faßt die Ergebnisse zusammen.

Austausch an C¹ und C⁸: Zu 81.0 mg (1.50 mmol) Natriummethanolat in 2.0 ml Methan-[D]ol/[D₆]DMSO (1:1) gab man 1.00 g (7.00 mmol) **5c** und rührte 24 h bei 40°C . Dann wurde die Lösung in 100 ml Ether gegeben und mit 100 ml verd. Salzsäure angesäuert, ausgeschüttelt, neutralisiert und getrocknet. Der Etherrückstand enthielt 310 mg (31%) Rohprodukt, das an C⁹ 95% und an C¹ und C⁸ je 40% Deuterium eingebaut hatte. Zum D/H-Rücktausch an C⁹ löste man die nach der Sublimation (70°C (Bad)/ 10^{-2} Torr) verbliebenen 280 mg (1.96 mmol) in 0.6 ml Methanol/DMSO (1:1), die 49.0 mg (0.91 mmol) Natriummethanolat enthielten, und erwärmte 2 h auf 40°C . Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Ausb. 250 mg (89%). Deuterierungsgrad: C⁹: $9 \pm 0.5\%$, C¹ und C⁸: $25 \pm 0.5\%$ (Mittelwert aus 20facher Integration).

MS (70 eV): $m/e = 144$ (80%), 143 (90), 116 (100).

Die Umsetzung des an C¹ und C⁸ deuterierten **5c** mit Lithiumdiisopropylamid und dann mit Methylodid zu *syn*-**15c** und **18c** wurde wie auf S. 191 beschrieben durchgeführt. Säulenchromatographische Reinigung (50 g Al₂O₃, Pentan/Ether (1:1)) führte zu einem gelben Öl, aus dem mit 1 ml Pentan 80.5 mg (32%) farblose Kristalle von *syn*-**15c** ausfielen.

Nach der Sublimation wurde *syn*-**15c** in CDCl₃ ¹H-NMR-spektroskopiert, wobei die Methylgruppe als interner Standard diente. Die Signalintensitäten wurden als Mittelwerte aus 20facher Integration bestimmt (s. Tab. 2).

Katalytische Reduktionen

cis-Bicyclo[6.1.0]nonan-9-*anti*-carbonitril (**25c**): 1.43 g (10.0 mmol) **5c** wurden in einer Hydrierbirne in 50 ml Ethanol gelöst und mit 1 ml Eisessig sowie 150 mg Palladium auf Aktivkohle (5%) versetzt. Nach 3 h bei 25°C waren ca. 750 ml (entsprechend 33.6 mmol) Wasserstoff aufgenommen worden. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, mit 50 ml Wasser gewaschen, ausgeethert und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels ergab die Destillation bei 80°C/10⁻² Torr 1.20 g (80%) der farblosen Flüssigkeit von **25c**.

IR (Film): 2225 cm⁻¹ (CN). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.69 (t, *J* = 5 Hz; 1 H, H⁹), 1.49 (mc; 12 H), 2.12 (mc; 1 H), 2.34 (mc; 1 H). – MS (70 eV): *m/e* = 149 (90%, M⁺).

C₁₀H₁₅N (149.2) Ber. C 80.48 H 10.13 N 9.39 Gef. C 80.48 H 10.26 N 9.38

Bicyclo[4.2.1]nonan-9-*syn*-carbonitril (*syn*-**24c**): Katalytische Hydrierung von 286 mg (2.00 mmol) *syn*-**13c** in 25 ml Ethanol und 0.5 ml Eisessig mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle (5%) ergab 210 mg (75%) farbloses, wachsartiges Produkt, das bei 80°C/10⁻² Torr sublimierte. Schmp. 147–148°C.

IR (KBr): 2250 cm⁻¹ (CN). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/[D₄]Methanol (1:1)): δ = 1.73 (mc; 10H), 2.71 (mc; 4 H), 3.00 (t, *J* = 7 Hz; 1 H, H⁹).

C₁₀H₁₅N (149.2) Ber. C 80.48 H 10.13 N 9.39 Gef. C 80.30 H 10.10 N 9.24

Reaktionskinetische Untersuchungen

Die Umlagerung des 9-Cyan-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-yl-Anions (**1c** → **4c**): Die Umlagerungsgeschwindigkeit von **1c** in **4c** wurde mit Hilfe des Tieftemperatur-Protonierungsproduktes von **4c**, dem Carbonitril *syn*-**13c**, verfolgt. Dazu versetzte man die Lösung aus 572 mg (4.00 mmol) **5c** in 72.0 ml THF mit 8.0 ml einer 1.0 M LDIA-Etherlösung bei -43 ± 1°C, entnahm nach bestimmten Zeiten 10.0 ml, protonierte und arbeitete nach der Vorschrift auf S. 190 auf. Die Bildung des Carbonitrils *syn*-**13c** (und des gleichzeitig entstandenen Cyclooctatetraenylcarbonitrils **6c**) konnte ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen werden. Als Standard wurde Triphenylmethan zugewogen. Die Bildung von **6c** war unter diesen Versuchsbedingungen (erster Meßpunkt nach 4 min) zeitunabhängig. Für die Umlagerung **1c** → **4c** ermittelte man *k*_{-43°C} = 1.0 · 10⁻³ s⁻¹, entsprechend τ_{1/2(-43°C)}} = 11 min und Δ*G*^{*}_{-43°C} = 16.5 kcal · mol⁻¹.

H/D-Austauschgeschwindigkeiten

Um den H/D-Austausch unter vergleichbaren Bedingungen untersuchen zu können, wurden für die Verbindungspaare **5c/25c** und *syn*-**13c/syn-24c** jeweils gemeinsame Austauschlösungen hergestellt. Dazu wurden 75.0 mg (3.25 mmol) Natrium in 3.0 ml Methan-[D]ol bzw. [D₄]Methanol aufgelöst und dann 3.0 ml [D₆]DMSO hinzugefügt.

Die Austauschgeschwindigkeits-Konstanten bei 39°C sind auf S. 185 zusammengefaßt.

cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-*anti*-carbonitril (**5c**): 71.5 mg (0.50 mmol) **5c** wurden in 0.50 ml obiger Lösung aufgelöst. Der Fortgang des Deuteriumeinbaus an C⁹ wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Als interner Standard diente das Dublett der Protonen H¹ und H⁸ bei δ = 2.13.

cis-Bicyclo[6.1.0]nonan-9-anti-carbonitril (25c): 74.5 mg (0.50 mmol) **25c** löste man in 0.50 ml Austauschlösung. Der Deuteriumeinbau wurde gegen die ¹H-NMR-Signale bei $\delta = 2.12$ und 2.34 vermessen.

Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-syn-carbonitril (syn-13c): 71.5 mg (0.50 mmol) *syn-13c* wurden mit 0.50 ml Austauschlösung versetzt. Als interner Standard zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit diente das Dublett bei $\delta = 5.25$.

Bicyclo[4.2.1]nonan-9-syn-carbonitril (syn-24c): Zur Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit wurden 74.5 mg (0.50 mmol) *syn-24c* in 0.50 ml Austauschlösung herangezogen. Die Intensitätsabnahme von H⁹ wurde in diesem Fall gegen das restliche Protonsignal der CH₃-Gruppe in [D₄]Methanol vermessen.

Literatur

- ¹⁾ G. Boche, H. Weber, D. Martens und A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **111**, 2480 (1978).
- ²⁾ R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907; R. Hoffmann und W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971); R. Hoffmann, H. Fujimoto, J. R. Swenson und C.-C. Wan, ebenda **95**, 7644 (1973).
- ³⁾ H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5173.
- ⁴⁾ M. J. Goldstein und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6193 (1971).
- ⁵⁾ D. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5179 (1955).
- ⁶⁾ R. Huisgen und F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **76**, 36 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 83 (1964).
- ⁷⁾ A. C. Cope und D. F. Rugen, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3215 (1953).
- ⁸⁾ A. C. Cope und M. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 168 (1952).
- ⁹⁾ E. P. Kohler und J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1404 (1917); ferner Lit.¹⁰⁻¹³).
- ¹⁰⁾ E. P. Kohler und P. Allen jr., *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 884 (1928).
- ¹¹⁾ L. I. Smith und J. Showell, *J. Org. Chem.* **17**, 827 (1951).
- ¹²⁾ L. I. Smith, W. L. Kohlase und R. J. Brotherton, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2532 (1956).
- ¹³⁾ R. Huisgen und P. Eberhard, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1346 (1972).
- ¹⁴⁾ D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965.
- ¹⁵⁾ F. J. Piehl und W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5023 (1953).
- ¹⁶⁾ K. B. Wiberg, R. K. Barnes und J. Albin, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4996 (1957).
- ¹⁷⁾ R. Gompper, *Angew. Chem.* **76**, 412 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 560 (1964).
- ¹⁸⁾ H.-U. Wagner und H. H. Vogt, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 775.
- ¹⁹⁾ S. A. Kiyoshi und T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2476 (1955).
- ²⁰⁾ A. G. Anastassiou und R. C. Griffith, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3067, stellten **5c** unabhängig und auf einem verschiedenen Weg her.
- ²¹⁾ H. M. Walborsky, A. A. Youssef und J. M. Motes, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2465 (1962).
- ²²⁾ A. C. Cope, R. M. Pike und D. F. Rugen, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4945 (1954).
- ²³⁾ W. Grimme, *Chem. Ber.* **100**, 113 (1967).
- ²⁴⁾ F.-G. Klärner, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3611.
- ²⁵⁾ A. Antkowiak, D. C. Sanders, G. B. Trimitsis, J. B. Press und H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5366 (1972).
- ²⁶⁾ Der *BASF-Aktiengesellschaft* sind wir für die Aufnahme diese Spektrums sehr zu Dank verpflichtet.
- ²⁷⁾ M. Roberts, H. Hamberger und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5346 (1970).
- ²⁸⁾ J. M. Brown und M. M. Ogilvy, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 292 (1974).
- ²⁹⁾ A. G. Anastassiou und B. Y.-H. Chao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 277; *J. Chem. Soc. D* **1971**, 979.
- ³⁰⁾ Th. J. Katz, Ch. R. Nicholson und C. A. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3832 (1966).
- ³¹⁾ E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1979 (1966).
- ³²⁾ M. V. Moncur und J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6449 (1973).
- ³³⁾ M. J. Goldstein und S. Natowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6451 (1973).

- ³⁴⁾ Zusammenfassungen: Lit.¹⁴⁾; *M. Schlosser*, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, S. 41, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1973; *E. Bunzel*, Carbanions: Mechanistic and Isotopic Aspects, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York 1975; *D. H. Hunter* in *Isotopes in Organic Chemistry* (*E. Bunzel* und *C. C. Lee*), S. 135. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York 1975.
- ³⁵⁾ *R. F. Childs* und *S. Winstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7146 (1968).
- ³⁶⁾ *G. Boche* und *G. Schneider*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2449.
- ³⁷⁾ *S. W. Staley* und *T. J. Henry*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1239 (1969); **91**, 7787 (1969).
- ³⁸⁾ *W. Bunge* in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. 1/2, S. 765, Thieme, Stuttgart 1959.
- ³⁹⁾ *H. Gilman*, *T. A. Beel*, *C. G. Brannen*, *H. W. Bullock*, *G. E. Dunn* und *L. S. Miller*, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1499 (1949).
- ⁴⁰⁾ *H. Gilman* und *F. K. Cartledge*, *J. Organomet. Chem.* **2**, 447 (1964).
- ⁴¹⁾ *G. Wittig*, *V. Rautenstrauch* und *F. Wingler*, *Tetrahedron Suppl.* **7**, 189 (1966).

[111/78]