

## Aromatizität als Funktion des Ionenpaarcharakters: Akzeptor-substituierte Cyclononatetraenyl-Anionen, Enolat-Anionen mit variablen Ladungsverteilungen und ungewöhnlichen konformativen Eigenschaften

Gernot Boche <sup>\*)</sup>\*, Frank Heidenhain, Walter Thiel und Robert Eiben

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

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Str., D-3550 Marburg

Eingegangen am 5. Februar 1982

Im Gegensatz zu normalen Enolaten wie  $1^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  werden die konformativen Eigenschaften der akzeptor-substituierten Cyclononatetraenyl-Anionen  $2\text{a}^{\ominus}$ ,  $2\text{b}^{\ominus}$ ,  $2\text{c}^{\ominus}$  sowie des Dianions  $2\text{d}^{\ominus}$  ganz maßgeblich von Gegenion, Lösungsmittel und Temperatur bestimmt. So verhalten sich die Kontaktionenpaare  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  und  $2\text{a}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$  ähnlich wie der Nonafulvensilylenoether 7:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind vergleichbar und die Valenzisomerisierung zu den entsprechenden Dihydroindenen ist nahezu gleich schnell. Diesen olefinischen Nonafulveneigenschaften der Kontaktionenpaare stehen diejenigen der solvens-getrennten Ionenpaare entgegen:  $2'\text{a}^{\ominus} \{ \text{Na}^{\oplus}(\text{THF}, -45^{\circ}\text{C})$ ,  $2'\text{a}^{\ominus} \{ \text{K}^{\oplus}(\text{THF})$ ,  $2'\text{b}^{\ominus} \{ \text{Li}^{\oplus}(\text{THF}, \text{HMPT})$ ,  $2'\text{c}^{\ominus} \{ \text{Li}^{\oplus}(\text{THF})$  und  $2'\text{d}^{\ominus} \{ 2\text{Li}^{\oplus}(\text{THF})$ , z. B., sind substituierte [9]Annulen-Anionen, was sich wiederum aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie aus der Stabilität gegenüber einer Valenzisomerisierung ergibt. Ohne Assoziation des Gegenions (insbesondere von  $\text{Li}^{\oplus}$ ) an den potentiellen Enolatsauerstoff bleibt also die negative Ladung bevorzugt im [9]Annulen-Anionring verteilt;  $^{13}\text{C}$ -Spektren und MNDO-Rechnungen besagen sogar, daß Substituent und anionischer Neuring bei orthogonaler Anordnung die stabilste Konformation aufweisen! Ionenpaar-Gleichgewichte ähnlichen Ausmaßes sind durchaus bekannt; die außergewöhnlichen konformativen Veränderungen (reversible Umwandlung Olefin  $\rightleftharpoons$  Aromat), die mit den Ionenpaareffekten bei den substituierten Cyclononatetraenyl-Anionen verbunden sind, haben jedoch keine Präzedenz. „Orthogonale Enolate“ kennt man bislang ebenfalls nicht.

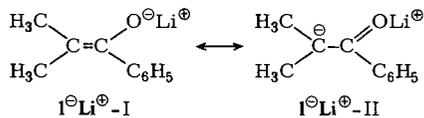
### Aromaticity as a Function of the Ion Pair Character: Acceptor-substituted Cyclononatetraenyl Anions, Enolate Anions with a Variable Charge Distribution, and Unusual Conformational Properties

In contrast to normal enolates like  $1^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  the conformational properties of the acceptor-substituted cyclononatetraenyl anions  $2\text{a}^{\ominus}$ ,  $2\text{b}^{\ominus}$ ,  $2\text{c}^{\ominus}$ , and of the dianion  $2\text{d}^{\ominus}$ , are strongly determined by the gegenion, the solvent, and the temperature. Thus, the contact ion pairs  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  and  $2\text{a}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$  have properties similar to the ones of the nonafulvene silyl enol ether 7, as shown by the  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra and by the facile valence isomerization to the corresponding dihydro-

<sup>\*)</sup> Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg.

indenes. Contrary to the contact ion pairs, the solvent separated ion pairs  $2'a^{\ominus} \{ Na^{\oplus}(THF, -45^{\circ}C)$ ,  $2'a^{\ominus} \{ K^{\oplus}(THF)$ ,  $2'b^{\ominus} \{ Li^{\oplus}(THF, HMPT)$ ,  $2'c^{\ominus} \{ Li^{\oplus}(THF)$ , and  $2'd^{\ominus} \{ 2Li^{\ominus}(THF)$ , e.g., are substituted [9]annulene anions, again revealed by the  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectra and by the reluctance towards valence isomerization. Therefore, without association of the gegenion (especially of the small  $Li^{\oplus}$ ) to the potential enolate oxygen atom, the negative charge is preferentially delocalized in the [9]annulene anion ring;  $^{13}C$  NMR spectra and MNDO calculations even indicate that the orthogonal conformation of the [9]annulene anion ring and the substituent is the most favourable one! Comparable ion pair equilibria have been noticed before; the unusual conformational changes transforming reversibly an olefinic into an aromatic compound, which are connected with these ion pair effects, however, are without precedence. Likewise, „orthogonal enolates“ are unknown.

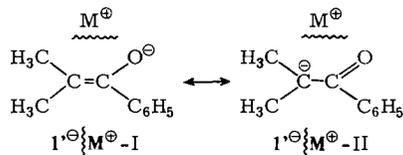
Alkalimetallsalze von Enolat-Anionen spielen in der organisch-chemischen Synthese eine bedeutsame Rolle, die wesentlich mit der Konformationsstabilität der Kohlenstoff-Kohlenstoff-„Doppelbindung“ zusammenhängt<sup>1)</sup>.



So zeigt z.B. das Lithiumsalz des Isobutyrophenons ( $1^{\ominus}Li^{\oplus}$ ) in Tetraglyme auch beim Erwärmen auf  $200^{\circ}C$  im  $^1H$ -NMR-Spektrum zwei Signale für die Methylgruppen<sup>2)</sup>, und 45 min Erhitzen von 2-Heptanonyl-lithium in Dimethoxyethan auf  $73^{\circ}C$  verändert dessen Stereochemie nicht<sup>3)</sup>.

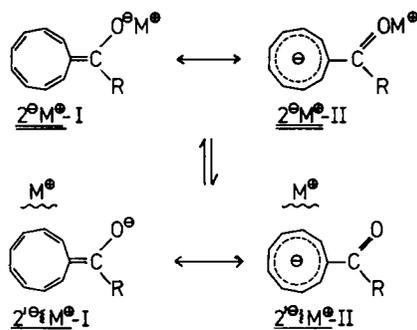
Alkalimetall-enolate liegen deshalb in etherischen Lösungsmitteln im allgemeinen als Kontakt-Ionenpaare vor (wenn man von der Aggregatbildung absieht), die am besten durch die Enolat-Grenzstruktur (z. B.  $1^{\ominus}L^{\oplus}$ -I) beschrieben werden<sup>4,5)</sup>.

Bei Komplexierung der Alkalimetall-Gegenionen<sup>5-8)</sup> tritt in keinem Fall eine sichtbare Veränderung der Rotationsbarriere auf<sup>5,7,8)</sup>. Daraus ist zu schließen, daß auch im solvens-getrennten Ionenpaar  $1'^{\ominus} \{ M^{\oplus}$ , bzw. in den freien Ionen, das Enolat-Anion  $1'^{\ominus}$  durch die Enolat-Grenzstruktur  $1'^{\ominus} \{ M^{\oplus}$ -I am besten beschrieben wird.



Gegenion und Lösungsmittel, mithin der Ionenpaarcharakter, üben bei normalen Enolat-Verbindungen damit keinen außergewöhnlichen Einfluß auf die Konformation des Anion-Teils aus: im Gegenteil,  $1^{\ominus}$  und  $1'^{\ominus}$  sind sich konformativ sehr ähnlich; insbesondere kommt der partiellen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung jeweils eine nicht meßbar hohe Rotationsbarriere zu<sup>9)</sup>.

Dies könnte sich ändern, wenn die negative Ladung am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom besser als z. B. in  $1^{\ominus}M^{\oplus}$  bzw.  $1'^{\ominus} \{ M^{\oplus}$  stabilisiert ist. Am Beispiel der Neunringverbindungen 2 stellten wir uns deshalb die folgenden Fragen:

a: R = CH<sub>3</sub>b: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>M<sup>⊕</sup> = Li<sup>⊕</sup>, Na<sup>⊕</sup>, K<sup>⊕</sup>c: R = OCH<sub>3</sub>, M<sup>⊕</sup> = Li<sup>⊕</sup>d: R = O<sup>⊖</sup>Li<sup>⊕</sup>, M<sup>⊕</sup> = Li<sup>⊕</sup>

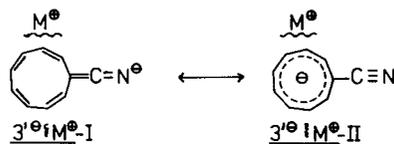
1. Unter welchen Gegenion- und Lösungsmittelbedingungen liegen Kontakt-Ionenpaare  $2^{\ominus}M^{\oplus}$  bzw. solvens-getrennte Ionenpaare  $2'^{\ominus} \{ M^{\oplus}$  vor?

2. Welche der beiden Grenzstrukturen, die der Enolat- entsprechende Nonafulvenolat-Grenzstruktur I<sup>11)</sup> oder die [9]Annulen-Anion-Carbonyl-Grenzstruktur II<sup>12)</sup>, beschreibst das Kontakt-Ionenpaar bzw. das solvens-getrennte Ionenpaar jeweils am besten?

3. Wird eine Beschreibung dieser Verbindungen mit Hilfe der oben angegebenen Grenzstrukturen den wirklichen Verhältnissen möglicherweise gar nicht gerecht, da die Konformation des anionischen Teils  $2^{\ominus}$  im Kontakt-Ionenpaar  $2^{\ominus}M^{\oplus}$  erheblich verschieden von der des „Carbanions“  $2'^{\ominus}$  im solvens-getrennten Ionenpaar  $2'^{\ominus} \{ M^{\oplus}$  ist?

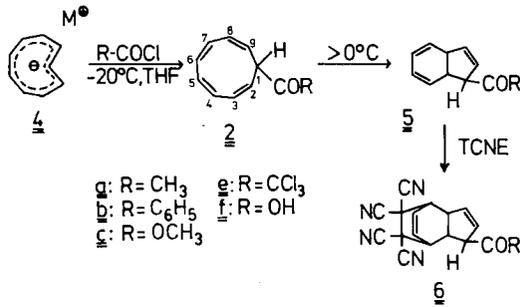
Läuft der Unterschied also eher auf den von zwei isomeren Ionenpaaren mit einerseits nicht ebener, olefinischer Nonafulvenolat- und andererseits aromatischer [9]Annulen-Anion-Konformation hinaus, wobei beide miteinander im Gleichgewicht stehen (können)?

4. Ferner: wie verhält sich die Nitril-Verbindung (als solvens-getrenntes Ionenpaar  $3'^{\ominus} \{ M^{\oplus}$  formuliert) im Vergleich zu den Carbonyl-Verbindungen  $2^{\ominus}M^{\oplus}$  bzw.  $2'^{\ominus} \{ M^{\oplus}$ ?



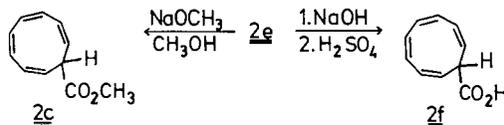
## 1. Herstellung 1-acylierter *all-cis*-2,4,6,8-Cyclononatetraene

Als Ausgangsverbindungen für die Alkalimetallsalze  $2a-d^{\ominus}M^{\oplus}$  bzw.  $2'a-d^{\ominus} \{ M^{\oplus}$  kamen die entsprechenden protonierten Substrate  $2a-c$  und  $2f$  in Frage, die über die Umsetzung des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions ( $4$ )<sup>12d)</sup> mit Acylierungsmitteln RCOCl zugänglich waren.



Die Reaktionen zu **2** verliefen nur unterhalb  $0^\circ\text{C}$  erfolgreich, oberhalb dieser Temperatur lagern *all-cis*-Cyclononatetraene wie **2** zu den entsprechenden *cis*-Dihydroindenen **5** um<sup>13)</sup>. Chlorameisensäure-methylester und Dimethylcarbamoylchlorid reagierten zu langsam. Mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Trichloracetylchlorid in Tetrahydrofuran jedoch entstanden **2a, b** und **e** in guter Ausbeute als gelbe Öle. Bemerkenswert ist die ausschließliche Isolierung der *all-cis*-konfigurierten Cyclononatetraene **2**, nachdem Protonierung<sup>12d,14)</sup>, Alkylierung<sup>13)</sup> und Aminierung<sup>13)</sup> auch *trans,cis,cis,cis*- und *cis,trans,cis,cis*-Cyclononatetraene lieferten. Diese Selektivität ist aber eher eine scheinbare, da insbesondere bei den hier gebildeten akzeptor-substituierten Cyclononatetraenen ein Deprotonierungs-Protonierungsgleichgewicht zu den thermodynamisch stabileren *all-cis*-Isomeren **2** führen kann<sup>12f)</sup>. Ausschließliche Acylierung am „inneren“ Kohlenstoffatom wäre die Alternative.

*cis,cis,cis,cis*-2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-carbonsäure-methylester (**2c**) wurde aus **2e** durch Haloformspaltung mit Natriummethylat in Methanol gewonnen. Auf vergleichbarem Weg entstand die Säure **2f**: durch Spaltung von **2e** mit Natronlauge.



Die konfigurative Zuordnung von **2a, b** und **e** gelang mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie auf Grund der Valenzisomerisierung zu den *cis*-Dihydroindenen **5a, b** und **e**, die oberhalb  $0^\circ\text{C}$  einsetzte (Cyclononatetraene mit einer *trans*-Doppelbindung isomerisieren bereits bei  $-30^\circ\text{C}$ !<sup>13)</sup>). Von **5a, b** und **e** wurden kristalline Tetracyanethylen-Addukte (**6a, b** und **e**) erhalten. Der Dihydroindenester **5c** war schon bekannt<sup>15)</sup>, und von der Carbonsäure **5f** ließ sich ein kristallines Hydrazid herstellen.

## 2. Alkalimetallsalze der substituierten Cyclononatetraene

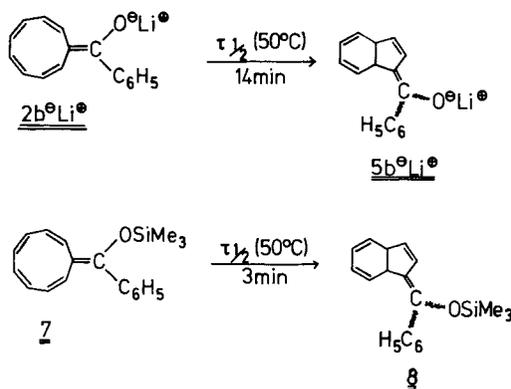
### a. Reaktion von *cis,cis,cis,cis*-2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-yl-phenyl-keton (**2b**) mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid

Ließ man das Keton **2b** mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid  $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$  in Tetrahydrofuran (THF) bei  $-78^\circ\text{C}$  reagieren, so erhielt man nach Erwärmen auf Raumtem-

peratur das in Abb. 1a gezeigte  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Dabei fällt zunächst auf, daß die Neunringprotonen  $\text{H}^2 - \text{H}^9$  eine chemische Verschiebung  $\delta$  5.0 – 6.4 aufweisen, wie sie für Olefine typisch ist.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aus dem Lithiumsalz  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  mit Chlortrimethylsilan hergestellten 10-Phenyl-10-(trimethylsilyloxy)nonafulvens (**7**) lieferte die Bestätigung: Das Signal der Neunringprotonen von **7** erscheint in einem ähnlichen Bereich wie das von  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ , s. Abb. 1b, wobei die teilweise Hochfeldverschiebung bei  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  im Vergleich zu **7** auf die größeren Partialladungen an den Kohlenstoffatomen bei  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  zurückzuführen ist. Das Lithiumsalz  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  muß also mit dem Silylenolether **7** konstitutionell und konformativ eng verwandt sein. Dafür kommt nur das Kontaktionenpaar  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  in Frage, wie es ähnlich bei normalen Lithium-enolaten auftritt<sup>7)</sup>, s.  $1^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ .

Der olefinische Nonafulvenolat-Charakter von  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  wird auch durch die leichte Valenzisomerisierung zum Dihydroindenderivat  $5\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  bestätigt (Halbwertszeit in Tetrahydrofuran bei  $50^\circ\text{C}$  14 min).



Auch hierzu lieferte der Silylenolether **7** den geeigneten Vergleich: **7** isomerisiert bei  $50^\circ\text{C}$  mit einer Halbwertszeit von 3 Minuten zu **8**.

Neben diesen Ähnlichkeiten zwischen dem Lithium-nonafulvenolat  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ , normalen Lithium-enolaten wie  $1^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  und dem Silylenolether **7** lassen die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  und **7**, s. Abb. 1a und b, auch einen wesentlichen Unterschied erkennen: Während **7** wegen der Verschiedenheit aller acht Ringprotonen ein komplexes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefert, das nur für  $\text{H}^2$  (oder  $\text{H}^9$ ) und  $\text{H}^3$  (oder  $\text{H}^8$ ) eine vage Zuordnung erlaubt, fallen bei  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  die Signale der Neunringprotonen paarweise zusammen. Ursache dafür könnte eine in bezug auf die  $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala rasche Rotation um die exocyclische Doppelbindung im Kontaktionenpaar  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  sein, doch spricht dagegen, daß man bei den Kontaktionenpaaren normaler Enolate wie  $1^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  eine Rotation um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-„Doppelbindung“ nicht kennt<sup>7)</sup>. Beim Natriumsalz  $2\text{a}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$  gemachte Beobachtungen legen vielmehr nahe, daß das Kontaktionenpaar  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  mit einer geringen Konzentration des solvens-getrennten Ionenpaares  $2\text{b}^{\ominus} \text{Li}^{\oplus}$  im Gleichgewicht steht, und in diesem die zur paarweisen Äquivalenz der Protonen führende Rotation stattfindet.

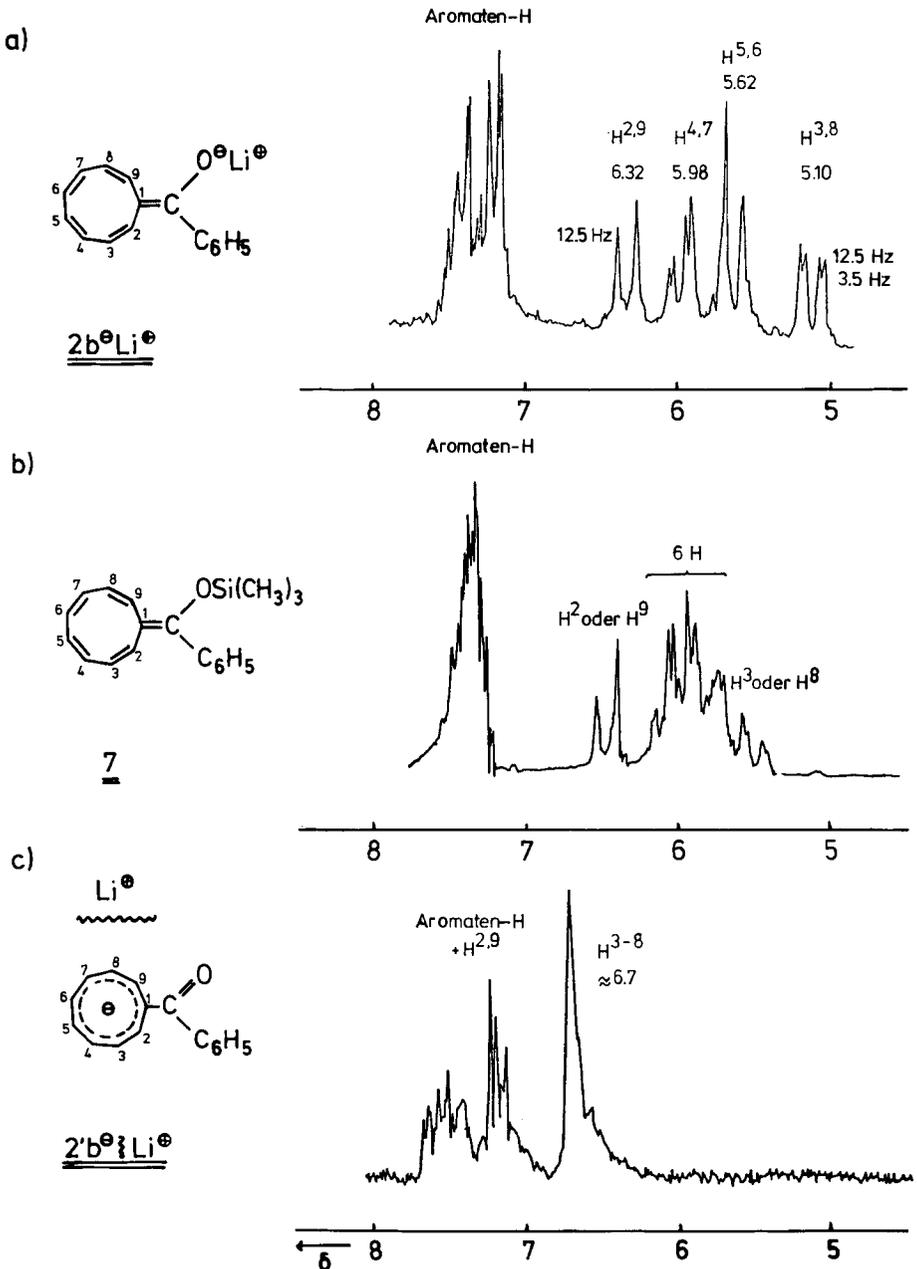
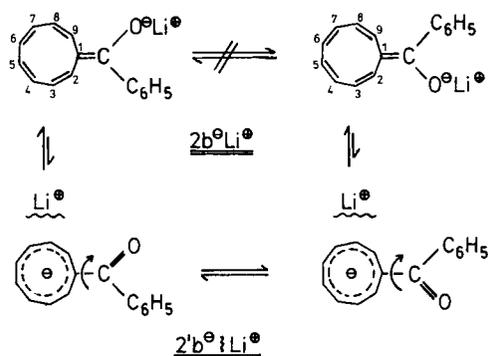


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von a) Lithium-10-phenylnonafulven-10-olat (**2b<sup>⊖</sup>Li<sup>⊕</sup>**) in Tetrahydrofuran (Raumtemperatur, 100 MHz); b) 10-Phenyl-10-(trimethylsilyloxy)nonafulven (**7**) in Deuteriochloroform (−20 °C, 100 MHz); c) Lithium-1-benzoylcyclononatetraenid (**2'b<sup>⊖</sup>Li<sup>⊕</sup>**) in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid (Raumtemperatur, 60 MHz)



Im AA'BB'CC'DD'-Spektrum von  $2\mathbf{b}^\ominus\text{Li}^\oplus$  spaltet die vicinale Kopplung über die Doppelbindungen zunächst alle vier Signale in Dubletts mit  $J_{2,3} = J_{8,9} = J_{4,5} = J_{6,7} = 12.5$  Hz auf. Zusätzlich erfahren  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^8$  sowie  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^7$  eine weitere Dublettaufspaltung ( $J_{3,4} = J_{7,8} = 3.5$  Hz) durch Kopplung über die entsprechenden Einfachbindungen. Da  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^8$  an vinyloge  $\alpha$ -Kohlenstoffatome eines Enolats gebunden sind, kann ihnen das bei höherem Feld ( $\delta = 5.10$ ) auftretende Doppeldublett zugeordnet werden, während  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^7$  dem Doppeldublett bei  $\delta = 5.98$  zuzusprechen sind.  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^9$  sollten dann dem Dublett bei tiefstem Feld ( $\delta = 6.32$ ) entsprechen, während  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^6$  als Dublett bei  $\delta = 5.62$  erscheinen.

Daß das Lithiumsalz des Cyclononatetraenyl-phenyl-ketons  $2\mathbf{b}$  außer als Lithiumnonafulvenolat  $2\mathbf{b}^\ominus\text{Li}^\oplus$  in der Tat auch als ein davon völlig verschiedenes Ionenpaar  $2'\mathbf{b}^\ominus \} \text{Li}^\oplus$  vorliegen kann, belegt das in Abb. 1c gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Dazu wurden der Tetrahydrofuranlösung von  $2\mathbf{b}^\ominus\text{Li}^\oplus$  etwa vier Moläquivalente Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) zugefügt (mit Dimethylsulfoxid erreicht man denselben Effekt). Besonders auffallend ist die erhebliche Tieffeldverschiebung der Signale aller Neunringprotonen in den Bereich der Protonen aromatischer [9]Annulen-Anionen<sup>12)</sup>. Hexamethylphosphorsäuretriamid bzw. Dimethylsulfoxid konkurrieren somit erfolgreich mit dem Nonafulvenolat-Sauerstoffatom um das Lithium-Ion und überführen dabei das *olefinische Nonafulvenolat-Kontaktionenpaar*  $2\mathbf{b}^\ominus\text{Li}^\oplus$  in das *aromatische solvens-getrennte Ionenpaar*  $2'\mathbf{b}^\ominus \} \text{Li}^\oplus$  (daß es sich um diese beiden Spezies handelt, wird durch die bei der Natriumverbindung geschilderten Untersuchungen klar). Im solvens-getrennten Ionenpaar muß somit die negative Ladung überwiegend im Neunring verteilt und nicht mehr am Sauerstoffatom lokalisiert sein.

In Einklang damit zeigt das aromatische Ionenpaar  $2'\mathbf{b}^\ominus \} \text{Li}^\oplus$  selbst nach 12 Stunden bei  $60^\circ\text{C}$  nicht die geringste Veränderung, vor allem keine Valenzisomerisierung, wie das Kontaktionenpaar  $2\mathbf{b}^\ominus\text{Li}^\oplus$ ! Dieselbe Stabilität ist von den unsubstituierten [9]Annulen-Anionen bekannt<sup>12)</sup>.

Ähnliche Ionenpaargleichgewichte sind erstmals durch *Szwarc*<sup>16)</sup> und *Smid*<sup>17)</sup> bekannt geworden, doch gibt es für die erheblichen konformativen Unterschiede in den anionischen Teilen der beiden Ionenpaare und die damit verbundenen Konsequenzen – hier Olefin, dort Aromat – keinen Vergleich. Dadurch unterscheiden sich diese Verhältnisse auch wesentlich von denen normaler Enolat-Anionen.

Weitere Bestätigungen für die ausgeprägten Ionenpaareffekte, wie auch zusätzliche Informationen zur Geometrie der Neunringspezies, liefern die folgenden Untersuchun-

gen, in denen gezeigt wird, wie die Variation des Gegenions, des Lösungsmittels, der Temperatur und der Akzeptorqualität das System beeinflussen.

### b. Reaktion von Cyclononatetraenyl-methyl-ke-ton (2a) mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid

Umsetzung von **2a** mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran ergab eine dunkelrote Lösung, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abb. 2a gezeigt ist. Die Methylverbindung  $2'a^{\ominus} \ddagger \text{K}^{\oplus}$  wurde deshalb gewählt, weil sie im Gegensatz zur entsprechenden Phenylverbindung  $2'b^{\ominus} \ddagger \text{K}^{\oplus}$  den sonst von den Phenylsignalen zugedeckten Bereich erkennen läßt. Die Neurringsignale sind beidesmal sehr ähnlich.

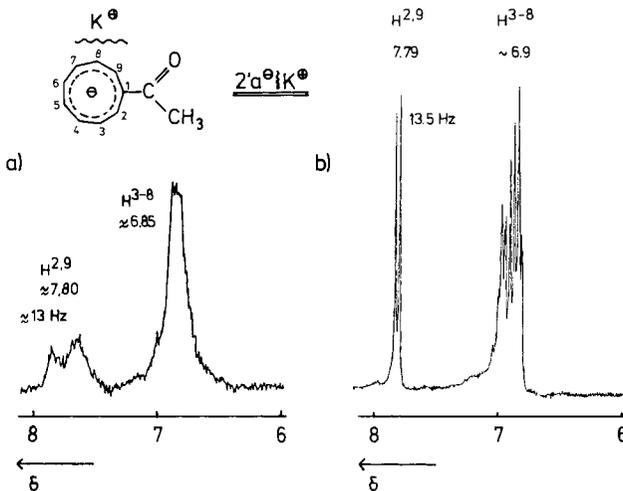


Abb. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrn von Kalium-1-acetylcyclononatetraenid ( $2'a^{\ominus} \ddagger \text{K}^{\oplus}$ ) in a) Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur und 60 MHz; b)  $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran bei  $16^\circ\text{C}$  und 400 MHz

Um  $\delta = 6.85$  befindet sich ein breites Signal, das sechs Protonen ( $\text{H}^3 - \text{H}^8$ ) entspricht, und um  $\delta = 7.80$  ist ein breites Dublett mit der relativen Intensität zwei zu erkennen, das den in Nachbarschaft zur Acetylgruppe stehenden Protonen  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^9$  zukommt; seine Kopplungskonstante  $J_{2,3} = J_{8,9} = 13 \text{ Hz}$  ist von derselben Größenordnung wie die bei  $2'b^{\ominus} \text{Li}^{\oplus}$  gefundene  $J_{2,3} = J_{8,9} = 12.5 \text{ Hz}$ .

Daß die Signalverbreiterung in Abb. 2a auf die hohe Konzentration von  $2'a^{\ominus} \ddagger \text{K}^{\oplus}$  ( $\approx 0.4 \text{ M}$ ) und nicht auf dynamische Ionenpaar- und/oder Konformationsphänomene zurückzuführen ist, zeigt das mit der 5fachen Verdünnung ( $\approx 0.08 \text{ M}$ ) aufgenommene 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $2'a^{\ominus} \ddagger \text{K}^{\oplus}$  in  $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran, s. Abb. 2b. Alle Signale sind scharf ausgebildet, und eine Verschiebung gegenüber dem 60-MHz-Spektrum (Abb. 2a) ist nicht feststellbar.

Wiederum wurde das Vorliegen des solvens-getrennten Ionenpaares  $2'a^{\ominus} \ddagger \text{K}^{\oplus}$  durch das chemische Experiment bestätigt: Auch beim viertägigen Erwärmen auf  $60^\circ\text{C}$  trat keine Valenzisomerisierung ein.

Die Eigenschaften des Kaliumsalzes  $2'a^{\ominus} \ddot{\vdash} K^{\oplus}$  in Tetrahydrofuran entsprechen also denjenigen des Lithiumsalzes  $2'b^{\ominus} \ddot{\vdash} Li^{\oplus}$ , nachdem zur Tetrahydrofuranlösung Hexamethylphosphorsäuretriamid gegeben wurde. Ein dem Lithium-nonafulvenolat  $2b^{\ominus}Li^{\oplus}$  entsprechendes Kalium-nonafulvenolat  $2a^{\ominus}K^{\oplus}$  konnte dagegen auch in Lösungsmitteln, die Alkalimetall-Ionen schlechter komplexieren als Tetrahydrofuran, wie z. B. Diethylether, nicht beobachtet werden.

### c. Die Natriumsalze $2a^{\ominus}Na^{\oplus}$ und $2'a^{\ominus} \ddot{\vdash} Na^{\oplus}$ : Ein dynamisches Gleichgewicht

Setzte man das Cyclononatetraenyl-methyl-ke-ton **2a** mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid in  $[D_8]$ Tetrahydrofuran um, so registrierte man bei  $30^{\circ}C$  das in Abb. 3a gezeigte  $^1H$ -NMR-Spektrum. Es ist im Olefinbereich demjenigen des Lithiumsalzes  $2b^{\ominus}Li^{\oplus}$  ähnlich (s. Abb. 1 a), wobei im Falle von  $2a^{\ominus}Na^{\oplus}$  alle Neunringssignale geringfügig nach tieferem Feld verschoben sind. Dies deutet auf eine gewisse Beteiligung der [9]Annulen-Anion-Carbonyl-Grenzstruktur  $2a^{\ominus}Na^{\oplus}$ -II am Grundzustand des Kontaktionenpaares  $2a^{\ominus}Na^{\oplus}$  hin. Als Ursache dafür kommt der etwas größere Anteil negativer Ladung auf dem Neunring im Vergleich zu  $2b^{\ominus}Li^{\oplus}$  in Frage. Die damit verbundene stärkere Einebung des Ringes wird durch die größere Kopplungskonstante  $J_{3,4} = J_{7,8} = 6$  Hz (statt 3.5 Hz bei  $2b^{\ominus}Li^{\oplus}$ ) bestätigt. Diesem Sachverhalt entspricht auch die langsamere Valenzisomerisierung in das Dihydroinden-Derivat:  $5a^{\ominus}Na^{\oplus}$  wird mit  $\tau_{1/2}(50^{\circ}C) = 25$  Minuten gebildet ( $5b^{\ominus}Li^{\oplus}$  14 Minuten).

Besonderes Interesse kommt der Temperaturabhängigkeit zu. So zeigt das bei  $-45^{\circ}C$  aufgenommene Spektrum der  $[D_8]$ Tetrahydrofuranlösung Signale wie dasjenige der Kaliumverbindung  $2'a^{\ominus} \ddot{\vdash} K^{\oplus}$  in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur, s. Abb. 3d:  $H^2$  und  $H^9$  erscheinen als Dublett bei  $\delta = 7.93$  und  $H^{3-8}$  als Multiplett um  $\delta = 6.75$ . Temperaturabsenkung allein verursacht also in diesem Fall den Übergang von  $2a^{\ominus}Na^{\oplus}$  zu  $2'a^{\ominus} \ddot{\vdash} Na^{\oplus}$ ! Da man nach Erwärmen auf  $30^{\circ}C$  wieder das in Abb. 3a gezeigte Spektrum erhält, ist der Vorgang reversibel. Damit liegen das Kontaktionenpaar  $2a^{\ominus}Na^{\oplus}$  und das solvens-getrennte Ionenpaar  $2'a^{\ominus} \ddot{\vdash} Na^{\oplus}$  in Tetrahydrofuran miteinander im Gleichgewicht.

Daß man bei Temperaturen, die dazwischen liegen, nicht zwei diskrete Spezies nebeneinander, sondern ihre Mittelwertssignale beobachtet, wie in Abb. 3b und 3c für  $-5$  und  $-15^{\circ}C$  gezeigt, belegt eine auf der NMR-Zeitskala rasche Umwandlung beider Ionenpaare ineinander. Mit der Näherungsgleichung  $k = 2\pi(\nu_K - \nu_S)/\sqrt{2}$  für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bei der Koaleszenztemperatur<sup>18)</sup> läßt sich ein unterer Grenzwert für die Austauschrate  $k_{-45^{\circ}C} \geq 330$  s<sup>-1</sup> abschätzen. Dabei ist  $\nu_K - \nu_S$  die Frequenzdifferenz von  $H^2$  und  $H^9$  in beiden Ionenpaaren. Diesem  $k$ -Wert entspricht ein oberer Grenzwert der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_{-45^{\circ}C}^{\ddagger} \leq 10.2$  kcal/mol, wie in vergleichbaren Ionenpaaren üblich<sup>16)</sup>.

Die Lage der gewichteten Mittelwertssignale hängt von der Population der beiden Ionenpaare  $2a^{\ominus}Na^{\oplus}$  und  $2'a^{\ominus} \ddot{\vdash} Na^{\oplus}$  ab, so daß mit Hilfe der Gleichung  $K_D = (\delta_O - \delta_K)/(\delta_S - \delta_O)$  die Gleichgewichtskonstante  $K_D$  bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden konnte. Dabei bedeuten  $\delta_O =$  jeweilige chemische Verschiebung von  $H^2$  und  $H^9$ ;  $\delta_K =$  chemische Verschiebung von  $H^2$  und  $H^9$  in  $2a^{\ominus}Na^{\oplus}$  bei  $30^{\circ}C$ ;  $\delta_S =$  chemische Verschiebung von  $H^2$  und  $H^9$  in  $2'a^{\ominus} \ddot{\vdash} Na^{\oplus}$  bei  $-45^{\circ}C$ . Aus der linearen Bezie-

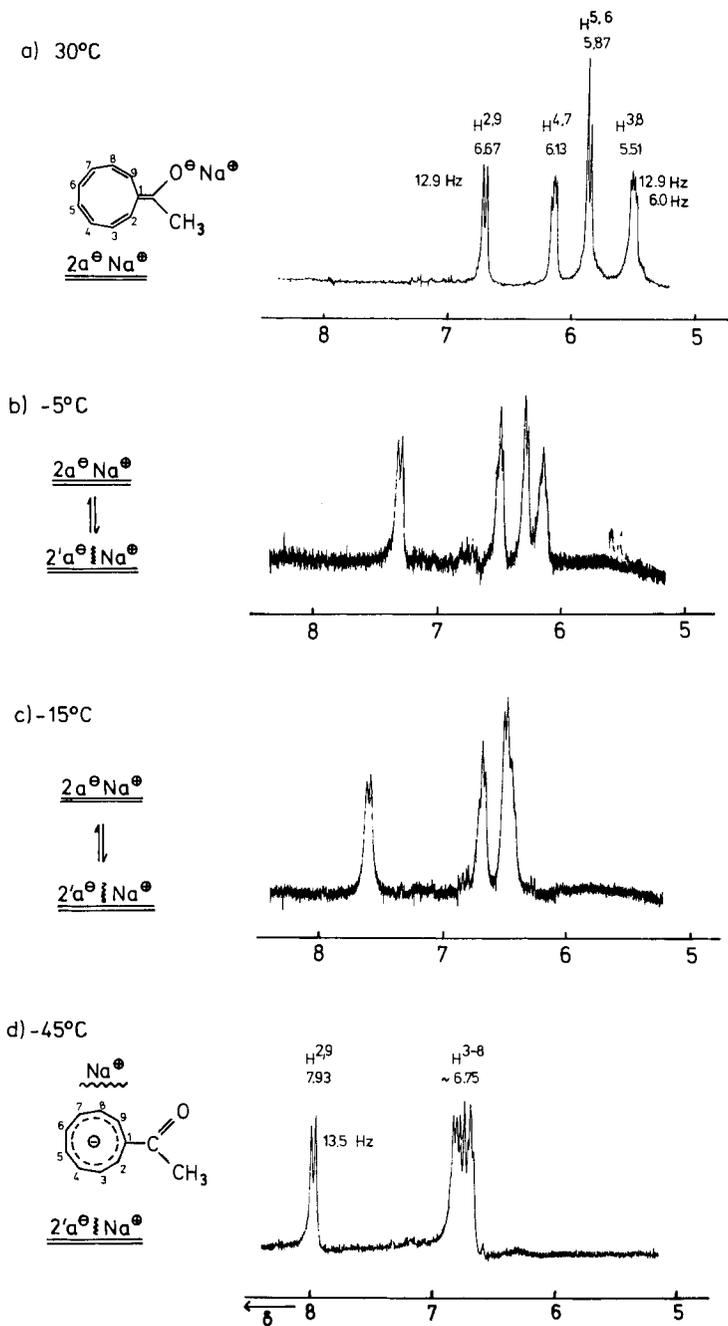
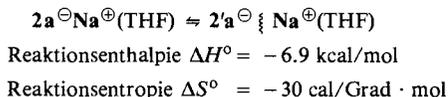
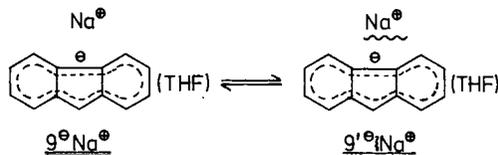


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des  $^1H$ -NMR-Spektrums von  $2a^{\ominus} Na^{\oplus} \rightleftharpoons 2'a^{\ominus} Na^{\oplus}$  in  $[D_8]$ Tetrahydrofuran (400 MHz); a) 30°C; b) -5°C; c) -15°C; d) -45°C

hung, die man beim Auftragen von  $\ln K_D$  gegen  $1/T$  erhielt, ließen sich folgende Werte für das unten angegebene Gleichgewicht errechnen:



Aufschlußreich ist ein Vergleich dieser Daten mit denen, die *Hogen-Esch* und *Smid*<sup>17)</sup> für das Natriumsalz des Fluorenyl-Anions ( $9^{\ominus}$ ) erhielten.

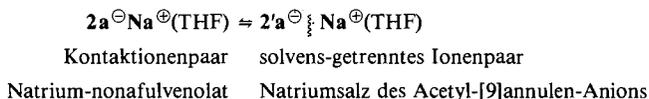


$$\Delta H^{\circ} = -7.6 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\circ} = -33 \text{ cal/Grad} \cdot \text{mol}$$

Hier konnte unabhängig gezeigt werden, daß in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur das Kontaktionenpaar  $9^{\ominus}Na^{\oplus}$  vorliegt, während bei  $-70^{\circ}C$  das solvens-getrennte Ionenpaar  $9^{\ominus} \ddagger Na^{\oplus}$  dominiert. Die UV-spektroskopisch ermittelten  $\Delta H^{\circ}$ - und  $\Delta S^{\circ}$ -Beträge wurden NMR-spektroskopisch durch *Jackman* bestätigt<sup>19)</sup>: Er ermittelte  $\Delta H^{\circ} = -6.7 \text{ kcal/mol}$  und  $\Delta S^{\circ} = -27 \text{ cal/Grad} \cdot \text{mol}$ .

Da auch für die Umwandlung Kontaktionenpaar  $\rightleftharpoons$  solvens-getrenntes Ionenpaar bei Natriumnaphthalid in Tetrahydrofuran ähnliche Ergebnisse erhalten wurden<sup>20)</sup>, gibt es wohl kaum Zweifel daran, daß im Falle von  $2a^{\ominus}Na^{\oplus}$  und  $2'a^{\ominus} \ddagger Na^{\oplus}$  dieselben Ionenpaarbeziehungen vorliegen:



#### d. Zu den Ionenpaareffekten bei den acetyl- und benzoyl-substituierten Cyclononatetraenyl-Anionen

Zum Verständnis der Ionenpaareffekte ist zweierlei wichtig. So beobachteten *Exner* und *Steiner*<sup>21)</sup> für die Assoziation von Alkalimetall-Ionen an das *tert*-Butoxid-Sauerstoffatom in Dimethylsulfoxid die Tendenz  $Li^{\oplus} > Na^{\oplus} > K^{\oplus} > Cs^{\oplus}$ . Wenn also die negative Ladung am Sauerstoff lokalisiert ist, bestimmt die Wechselwirkung des Sauerstoff-Anions mit dem Alkalimetall-Ion die Assoziation. Andererseits fanden *Hogen-Esch* und *Smid*<sup>17c)</sup> für Carbanionen mit stark delokalisierte Ladung wie  $9^{\ominus}$  eine umgekehrte Reihenfolge:  $Cs^{\oplus} > K^{\oplus} > Na^{\oplus} > Li^{\oplus}$ . Das große  $Cs^{\oplus}$ -Ion führt somit eher zum Kontaktionenpaar  $9^{\ominus}Cs^{\oplus}$  als das kleinere  $Li^{\oplus}$ . Danach bestimmt hier die Wechselwirkung des Kations mit dem Lösungsmittel den Ionenpaarcharakter.

Bei den substituierten Cyclononatetraenyl-Anionen **2a**, **b**<sup>⊖</sup> überlagern sich diese beiden gegenläufigen Effekte. So kommt es, daß nur das kleine Li<sup>⊕</sup>-Ion auf Grund seiner hohen Affinität zum Sauerstoff ganz überwiegend im Kontaktionenpaar (z. B. **2b**<sup>⊖</sup>Li<sup>⊕</sup>(THF); Abb. 1a) vorliegt. Dabei ist bemerkenswert, daß erst durch die starke Kation-Sauerstoff-Affinität die negative Ladung auf den Sauerstoff verlagert wird und zu Verbindungen mit olefinischem Nonafulvenolat-Charakter führt! Daß dem so ist, belegen die als solvens-getrennte Ionenpaare auftretenden Spezies **2b**<sup>⊖</sup> § Li<sup>⊕</sup>(THF/HMPT), **2'a**<sup>⊖</sup> § K<sup>⊕</sup>(THF) und **2'a**<sup>⊖</sup> § Na<sup>⊕</sup>(THF, -45°C). In diesen Verbindungen ist die negative Ladung (nahezu) vollständig im [9]Annulen-Anionring anzutreffen. Hierin liegt ein fundamentaler Unterschied zu normalen Enolaten wie **1**<sup>⊖</sup>M<sup>⊕</sup>!

Im Falle der Natriumverbindung wird das Kontaktionenpaar **2a**<sup>⊖</sup>Na<sup>⊕</sup>(THF) nurmehr bei 30°C bevorzugt gebildet. Lediglich die entropisch ungünstige Situation bei der Entstehung des solvens-getrennten Ionenpaares **2'a**<sup>⊖</sup> § Na<sup>⊕</sup>(THF) ( $\Delta S^\circ = -30 \text{ cal/Grad} \cdot \text{mol!}$ ) hält das Na<sup>⊕</sup>-Ion am Enolatsauerstoffatom des Kontaktionenpaares fest.

Bei tieferer Temperatur, wo der Entropieterm an Bedeutung verliert, konkurriert das Lösungsmittel Tetrahydrofuran zunehmend erfolgreicher mit dem Enolat-Sauerstoff um Na<sup>⊕</sup>. Es ist daher nicht unverständlich, daß das Natriumsalz in Dimethoxyethan, einem zweizähligen Lösungsmittel, bereits bei 25°C als solvens-getrenntes Ionenpaar **2'a**<sup>⊖</sup> § Na<sup>⊕</sup>(DME) vorliegt.

Wenn Li<sup>⊕</sup> und Na<sup>⊕</sup> in Dimethylsulfoxid Assoziationskonstanten an tBuO<sup>⊖</sup> von 10<sup>8</sup> und 10<sup>6</sup> aufweisen, während K<sup>⊕</sup> mit  $2.7 \cdot 10^2$  deutlich abfällt<sup>21)</sup>, nimmt es nicht wunder, daß mit K<sup>⊕</sup> als Gegenion ein O-assoziiertes Kontaktionenpaar **2a**<sup>⊖</sup>K<sup>⊕</sup> nicht mehr beobachtet werden konnte. Vielmehr werfen die Ergebnisse von *Hogen-Esch* und *Smid* bei den Fluorenyl-Anionen **9**<sup>⊖17)</sup> die Frage auf, ob K<sup>⊕</sup> nicht bereits Kontakt zum [9]Annulen-Anionteil in **2'a**<sup>⊖</sup> § K<sup>⊕</sup> aufgenommen hat. Die in dieser Arbeit angewandten Untersuchungsmethoden (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie) erlauben eine eindeutige Aussage hierzu nicht. Aus der Ähnlichkeit der Spektren von **2b**<sup>⊖</sup> § Li<sup>⊕</sup>(THF/HMPT) (Abb. 1c) und **2'a**<sup>⊖</sup> § Na<sup>⊕</sup>(THF, -45°C) (Abb. 3d) mit dem Spektrum von **2'a**<sup>⊖</sup> § K<sup>⊕</sup>(THF) (Abb. 2) darf man aber schließen, daß K<sup>⊕</sup> – wie alle Kationen in den solvens-getrennten Ionenpaaren – den [9]Annulen-Anionteil nicht nachhaltig beeinflusst.

Da die solvens-getrennten Ionenpaare ein gutes Modell für die freien Anionen darstellen und aus den thermodynamischen Messungen bei der Natriumverbindung hervorgeht, daß die Bildung des olefinischen Kontaktionenpaares **2a**<sup>⊖</sup>Na<sup>⊕</sup> aus dem solvens-getrennten Ionenpaar **2'a**<sup>⊖</sup> § Na<sup>⊕</sup> mit  $\Delta H^\circ = 6.9 \text{ kcal/mol}$  endotherm ist (dieselbe Reaktion muß bei den Lithiumverbindungen erheblich endothermer sein!), liefern diese Daten auch einen Beleg dafür, daß die Überführung eines Anions in seine Natrium- bzw. Lithiumverbindung energetisch ungünstig ist, wenn dabei Ladung lokalisiert und Aromatizität aufgehoben wird<sup>22)</sup>.

In summa zeigen diese Resultate den enormen Einfluß, den Gegenion, Solvens und Temperatur auf die Eigenschaften geladener Spezies haben (können): bei den acetyl- bzw. benzoylsubstituierten Cyclononatetraenyl-Anionen wird Aromatizität zu einer Funktion des Ionenpaarcharakters! Gleichzeitig bietet sich das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch einfach zu untersuchende System **2a**, **b**<sup>⊖</sup>M<sup>⊕</sup>(LM)  $\approx$  **2'a**, **b**<sup>⊖</sup> § M<sup>⊕</sup>(LM) als leicht zugängliche Sonde für die Erfassung von Gegenion-Lösungsmittel-Wechselwirkungen M<sup>⊕</sup> – LM an.

**e. Reaktion von *cis,cis,cis,cis*-2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-carbonsäure-methylester (**2c**) mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid**

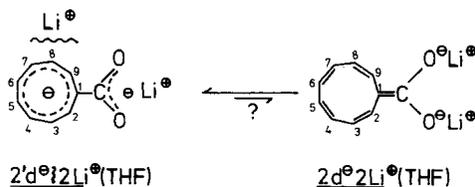
Tropfte man den Carbonester **2c** in Tetrahydrofuran zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran, entstand eine dunkelrote Lösung, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Tetrahydrofuran, bei Raumtemperatur und 60 MHz aufgenommen, im wesentlichen demjenigen der Kaliumverbindung  $\mathbf{2'a}^{\ominus} \ddagger \mathbf{K}^{\oplus}$  (Abb. 2a) entspricht.

Um  $\delta = 6.8$  erkennt man das breite Signal der sechs Protonen  $\text{H}^3 - \text{H}^8$ , während bei  $\delta = 7.83$   $\text{H}^2$  und  $\text{H}^9$  als breites Dublett ( $J_{2,3} = J_{8,9} = 13$  Hz) erscheinen. Nach den bei den Ketonen **2a** und **b** mehrfach gemachten Beobachtungen liegt somit (überwiegend) das substituierte [9]Annulen-Anion als solvens-getrenntes Ionenpaar  $\mathbf{2'c}^{\ominus} \ddagger \text{Li}^{\oplus}$  vor. Dem entspricht, daß mehrtägiges Erwärmen der Tetrahydrofuran-Lösung auf  $70^{\circ}\text{C}$  keine Veränderungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zur Folge hatte.

Im Gegensatz zu den Ketonen **2a** und **b** liefert der Ester **2c** mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran also kein Ester-Nonafulvenolat  $\mathbf{2c}^{\ominus} \ddagger \text{Li}^{\oplus}$ ! In 1,2-Dimethoxyethan und 2-Methyltetrahydrofuran beobachtete man dasselbe Verhalten. Beim Versuch,  $\mathbf{2c}^{\ominus} \ddagger \text{Li}^{\oplus}$  in Diethylether herzustellen, entstanden hochmolekulare Produkte. Daß der Ester **2c** im Gegensatz zu den Ketonen **2a** und **b** lediglich das aromatische Ionenpaar  $\mathbf{2'c}^{\ominus} \ddagger \text{Li}^{\oplus}$  liefert, beruht zweifellos auf dem geringeren Akzeptorvermögen des Carbonsäure-methylester- gegenüber dem Acetyl- und Benzoylsubstituenten<sup>23)</sup>.

**f. Reaktion von *cis,cis,cis,cis*-2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-carbonsäure (**2f**) mit zwei Moläquivalenten Lithium-bis(trimethylsilyl)amid**

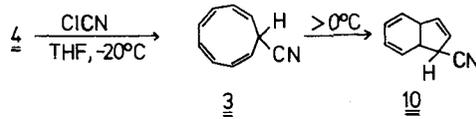
Bei dieser Reaktion erhielt man in Tetrahydrofuran bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nach Erwärmen auf Raumtemperatur ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das nur ein breites Signal um  $\delta = 6.72$  aufwies. Daß dieses den Neunringprotonen des aromatischen acyloxy-substituierten [9]Annulen-Anions  $\mathbf{2'd}^{\ominus} \ddagger \mathbf{2Li}^{\oplus}$  zukommt, beweist auch die thermische Stabilität: erst nach dreitägigem Erwärmen auf  $60^{\circ}\text{C}$  trat langsam Zersetzung ein. Eine Valenzisomerisierung in die Dihydroinden-Reihe fand nicht statt.



Bemerkenswert bei  $\mathbf{2'd}^{\ominus} \ddagger \mathbf{2Li}^{\oplus}$  ist das Fehlen der bei  $\mathbf{2'a, b, c}^{\ominus} \ddagger \mathbf{M}^{\oplus}$  auftretenden Tieffeldsignale von  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^9$ . Ursache dafür kann nur der geringe Einfluß des „anionischen“ Substituenten  $\text{CO}_2^{\ominus} \text{Li}^{\oplus}$  auf den Annulen-Anion-Teil von  $\mathbf{2'd}^{\ominus} \ddagger \mathbf{2Li}^{\oplus}$  sein, der mit den minimalen Akzeptoreigenschaften dieser Gruppe<sup>23)</sup> in Einklang steht. Für eine Dienolat-Kontaktionenpaar-Spezies  $\mathbf{2d}^{\ominus} \ddagger \mathbf{2Li}^{\oplus}$  gibt es – wohl aus demselben Grund – keinen Hinweis.

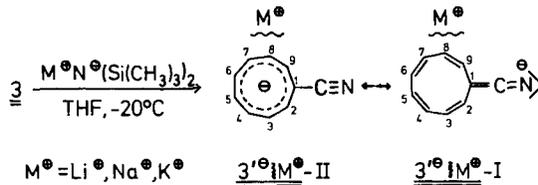
g. *cis,cis,cis,cis*-2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-carbonitril (**3**) und sein Anion

Zugabe einer  $-20^{\circ}\text{C}$  kalten Tetrahydrofuranlösung des [9]Annulen-Anions **4** zu etwa zwei Moläquivalenten Chlorcyan führte zum Nitril **3** in 84proz. Ausbeute. Unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$  erstarrte dieses zu einem gelben Feststoff.



Für die ausschließliche Bildung des *all-cis*-Isomeren **3** gilt das auf S. 3170 Gesagte. Seine Konfiguration wurde mit Hilfe derjenigen des bereits beschriebenen Dihydroinden-Valenzisomerisierungsproduktes **10**<sup>24)</sup> bewiesen.

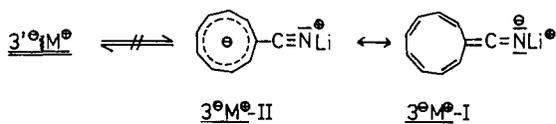
Umsetzung von **3** mit Tetrahydrofuranlösungen von Lithium-, Natrium- bzw. Kalium-bis(trimethylsilyl)amid bei  $-78^{\circ}\text{C}$  erbrachte ausschließlich das aromatische 1-Cyan-[9]annulen-Anion  $3'^{\ominus} \ddagger M^{\oplus}$  ( $M^{\oplus} = \text{Li}^{\oplus}, \text{Na}^{\oplus}, \text{K}^{\oplus}$ ), bei dem der Grenzstruktur II das entscheidende Gewicht zukommen muß.



Dies ging aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren hervor, in denen jeweils ein scharfes Signal bei  $\delta = 6.83$  auftrat. Auch mit Natrium- und Kaliumhydrid erhielt man dieses Spektrum. In Einklang mit den spektroskopischen Befunden führte mehrtägiges Erwärmen auf  $60^{\circ}\text{C}$  nicht zu Valenzisomerisierung.

Auffallend im Vergleich zu den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der acyl-substituierten [9]Annulen-Anionen ist das scharfe Signal bei  $3'^{\ominus} \ddagger M^{\oplus}$ . Danach kommt allen acht Ringprotonen eine ähnliche chemische Verschiebung zu. Hierzu trägt einmal die Rotationssymmetrie der Cyangruppe bei; zum anderen spielt die vergleichsweise geringe Neigung dieses Substituenten zu mesomerer Ladungsstabilisierung eine Rolle<sup>23,25)</sup>. Die Keteniminat-Grenzstruktur  $3''^{\ominus} \ddagger M^{\oplus}\text{-I}$  hat also keine Bedeutung.

Auch ein Kontaktionenpaar  $3^{\ominus} M^{\oplus}$ , bei dem das Kation an Iminat-Stickstoff sitzt und die negative Ladung dort hinzieht, tritt nicht in nachweisbarer Konzentration auf: Selbst unter sonst dafür optimalen Voraussetzungen mit  $\text{Li}^{\oplus}$  als Gegenion in Diäthyläther beobachtet man nur das wenig lösliche  $3'^{\ominus} \ddagger \text{Li}^{\oplus}$ .



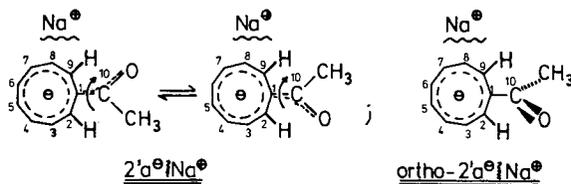
### 3. $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen und MNDO-Rechnungen zur Konformation

Die  $^{13}\text{C}$ - bietet gegenüber der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie vor allem dann Vorteile, wenn eine Aussage über die Ladungsverteilung in Ionen getroffen werden soll<sup>26)</sup>. So korrelieren die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen cyclischer  $(4n + 2)\pi$ -Systeme wie auch acyclischer Verbindungen mit den berechneten  $\pi$ -Ladungen generell gut<sup>27)</sup>.

Eine Zusammenfassung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Verbindungen, die in dieser Arbeit von Bedeutung sind, liefert Tab. 1.

Die Signallagen der Neunring-Kohlenstoffatome  $\text{C}^2$  bis  $\text{C}^9$  der aromatischen, solvens-getrennten Ionenpaare  $2'\text{a}^\ominus \ddagger \text{K}^\oplus$ ,  $2'\text{a}^\ominus \ddagger \text{Na}^\oplus$ ,  $2'\text{b}^\ominus \ddagger \text{K}^\oplus$ ,  $2'\text{c}^\ominus \ddagger \text{Li}^\oplus$  und  $3'^\ominus \ddagger \text{Na}^\oplus$  fallen mit Werten zwischen  $\delta = 107.2$  und  $115.8$  in den für substituierte [9]Annulen-Anionen zu erwartenden Bereich: das *all-cis*-[9]Annulen-Anion weist ein Signal bei  $\delta = 109^{12\text{b})}$  auf! Dieser Befund bestätigt somit die oben beschriebenen  $^1\text{H}$ -NMR-Daten sowie die thermische Stabilität dieser Verbindungen und belegt oben-drein, daß die negative Ladung überwiegend im Neunring verteilt ist!

Das Auftreten von fünf Signalen für die neun Ring-Kohlenstoffatome  $\text{C}^1 - \text{C}^9$  bei den an  $\text{C}^{10}$  „unsymmetrisch“ substituierten [9]Annulen-Anionen ist auf zweierlei Weise zu erklären:



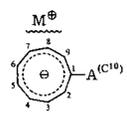
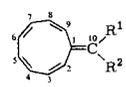
1. durch die rasche Rotation des mit dem [9]Annulen-Anionring koplanaren Substituenten um die  $\text{C}^1\text{C}^{10}$ -Achse, wie für  $2'\text{a}^\ominus \ddagger \text{Na}^\oplus$  dargestellt; oder

2. durch die orthogonale Orientierung des Substituenten zum [9]Annulen-Anionring, s. *ortho*- $2'\text{a}^\ominus \ddagger \text{Na}^\oplus$ .

Off-resonance- $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente, die eine eindeutige Zuordnung von  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^{10}$  zuließen, stehen mit der orthogonalen Konformation *ortho*- $2'\text{a}^\ominus \ddagger \text{Na}^\oplus$  nicht in Widerspruch. So findet man für die „Carbonyl“-Kohlenstoffatome  $\text{C}^{10}$  der Acetyl- bzw. Benzoyl-Verbindungen  $2'\text{a}^\ominus \ddagger \text{K}^\oplus$ ,  $2'\text{a}^\ominus \ddagger \text{Na}^\oplus$  und  $2'\text{b}^\ominus \ddagger \text{K}^\oplus$   $\delta = 206.7, 203.1$  und  $205.9$ , also nahe bei  $\delta = 205$ , wo Carbonylkohlenstoffatome von entsprechenden Ketonen erscheinen<sup>29)</sup>. Als Enolat-Kohlenstoffatome müßten die Resonanzen zwischen  $\delta = 160$  und  $170$  liegen<sup>5)</sup>. Auch im Ester-Anion  $2'\text{c}^\ominus \ddagger \text{Li}^\oplus$  ( $\delta = 180.7$ ) und im Nitril-Anion  $3'^\ominus \ddagger \text{Na}^\oplus$  ( $\delta = 135.3$ ) sind die  $\text{C}^{10}$ -Signale nicht nach höherem, sondern im Vergleich zu den ungeladenen Verbindungen sogar geringfügig ( $\approx 5$  ppm) nach tieferem Feld verschoben<sup>29)</sup>.

Da die Experimente keinen Beweis, wenngleich einen starken Hinweis, im Hinblick auf die erwähnte Alternative ergaben, wurden zusätzlich MNDO-Rechnungen mit Geometrieoptimierung zur Konformationsanalyse durchgeführt<sup>30)</sup>. In Tab. 2 sind die Ergebnisse zusammen mit denjenigen der Anionen von Acetaldehyd (A) und Aceton (B) wiedergegeben.

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen  $\delta$  [ppm] mit Tetramethylsilan bzw. Bis(trimethylsilyl)amin als internem Standard

	A				R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
$2^1\text{a}^\ominus$	$\text{COCH}_3$			$2\text{b}^\ominus\text{Li}^\oplus$	$\text{O}^\ominus\text{Li}^\oplus$	$\text{C}_6\text{H}_5$
$2^1\text{b}^\ominus$	$\text{COC}_6\text{H}_5$			<b>11</b>	$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3$
$2^1\text{c}^\ominus$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$			<b>12</b>	H	H
$3^1\ominus$	CN			<b>13</b>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H

Verbindung	Lösungs- mittel	C <sup>1</sup>	C <sup>10</sup>	C <sup>2</sup> – C <sup>9</sup>	andere C
$2^1\text{a}^\ominus \text{K}^\oplus$	$[\text{D}_8]\text{THF}$	117.9	206.7	114.0, 112.3, 111.7, 107.2	28.8 ( $\text{CH}_3$ )
$2^1\text{a}^\ominus \text{Na}^\oplus$	$[\text{D}_8]\text{THF}$ + HMPT	117.5	203.1	114.0, 112.9, 111.3, 107.3	28.9 ( $\text{CH}_3$ )
$2^1\text{b}^\ominus \text{K}^\oplus$	$[\text{D}_8]\text{THF}$	115.5	205.9	115.8, 115.0, 112.7, 107.7	130.7, 129.3, 127.4, 114.7 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )
$2^1\text{c}^\ominus \text{Li}^\oplus$	$[\text{D}_8]\text{THF}$	104.0	180.7	114.9, 112.8, 112.4, 107.5	67.8 ( $\text{CH}_3$ )
$3^1\ominus \text{Na}^\oplus$	$[\text{D}_8]\text{THF}$	88.0	135.3	113.2, 112.6, 112.4, 108.6	–
$2\text{b}^\ominus\text{Li}^\oplus$	$[\text{D}_8]\text{THF}$ ( $-10^\circ\text{C}$ )	107.7	?	130.6 129.2 127.4 127.3 124.3 117.1 C <sup>3,8</sup>	146.6 ( <i>ipso</i> -C) 126.6 <i>p</i> -C
<b>11</b>	$\text{CDCl}_3$ ( $-25^\circ\text{C}$ )	116.0	150.2	129.0, 128.1, 127.1, 127.0, 126.9, 124.7, 122.6	19.7 ( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub>
<b>12</b> <sup>1d)</sup>	$[\text{D}_8]\text{THF}$ ( $-110^\circ\text{C}$ )	143.6	122.3	131.0, 128.7, 128.5, 128.3	–
<b>13</b> <sup>2b)</sup>	$\text{CDCl}_3$ ( $-10^\circ\text{C}$ )	107.4	146.1	131.6, 128.8, 128.2, 127.5, 127.3, 123.6, 114.3	–

In allen Fällen wurde  $\text{C}_s$ -Symmetrie angenommen. Als Symmetrieebene diente bei **A**, **B**, **C** und **D** die Molekül- und bei **o-A**, **o-B**, **o-C** und **o-D** die  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ -Ebene.

Neben den generell zu erwartenden Trends beim Übergang zu den orthogonalen Konformationen wie

- Verlängerung der  $\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ -Bindung,
- Verkürzung der  $\text{C}-\text{O}$ -Bindung,
- deutlicher Ladungstransfer von der  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ -Gruppe zur  $\text{CH}_2$ -Gruppe bzw. zum Neunring und
- verstärkter Bindungsausgleich im Neunring,

wird die hohe „Rotationsbarriere“ (**A** 26.6, **B** 27.0 kcal/mol) bestätigt, wie sie bei normalen Enolaten mehrfach beobachtet wurde<sup>2-4)</sup>. Gleichzeitig ergeben die Rechnungen,

Tab. 2. Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  (kcal/mol) nach MNDO<sup>30)</sup> mit Geometrieoptimierung sowie deren Unterschiede zwischen der planaren und orthogonalen Konformation ( $\Delta\Delta H_f^\circ$  (kcal/mol)) bei den Anionen von Acetaldehyd (**A**), Aceton (**B**), Cyclononatetraencarbaldehyd (**C**) und Cyclononatetraenyl-methyl-keton (**D**)

	planar		orthogonal	
	<b>A</b> (H)	<b>B</b> (CH <sub>3</sub> )	<b>o-A</b> (H)	<b>o-B</b> (CH <sub>3</sub> )
$\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol):	-36.0	-43.1	-9.4	-16.1
$\Delta\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol):	-26.6	-27.0		

	<b>C</b> (H)	<b>D</b> (CH <sub>3</sub> )	<b>o-C</b> (H)	<b>o-D</b> (CH <sub>3</sub> )
$\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol):	9.0	10.2	8.3	2.3
$\Delta\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol):			-0.7	-7.9

daß im Falle der Neunring-Formylverbindung **C** und besonders der Acetylverbindung **D** die orthogonalen Konformationen **o-C** und **o-D** die bevorzugten sind! Ursache dafür ist die bei diesen Verbindungen günstige Verteilung der negativen Ladung auf neun Kohlenstoffatome, die mit der Ausbildung eines cyclisch konjugierten  $(4n + 2)\pi$ -Systems einhergeht. Parallel dazu reduziert sich die sterische Hinderung erheblich: in **D** beträgt der  $H \leftrightarrow CH_3$ -Abstand 2.178 Å, während er in **o-D** auf 2.798 Å verlängert ist.

Insbesondere bei Neunringverbindungen wie **C** und **D** (wie auch bei anderen Nonafulvenolaten bzw. Nonafulvenen) kommt dieser sterischen Hinderung somit wesentliche Bedeutung zu – wesentlich mehr als etwa bei vergleichbaren Fünfringverbindungen, wo die entsprechenden Abstände erheblich größer sind<sup>31)</sup>.

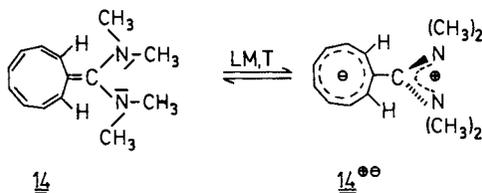
Auch die bis hierher in Erfahrung gebrachten Nonafulvenolat-Eigenschaften werden durch das <sup>13</sup>C-Spektrum von  $2b^{\ominus}Li^{\oplus}$  bestätigt. Eine Zuordnung aller Neunringssignale ist zwar nicht möglich, da diese bis auf C<sup>1</sup>, C<sup>3</sup> und C<sup>8</sup> mit den Signalen der Phenylkohlenstoffatome zusammenfallen. Das Auftreten der Neunringssignale im Bereich zwischen  $\delta = 117.1$  und 130.6, wo ungeladene Olefine und Aromaten erscheinen, belegt jedoch zweifelsfrei, daß die negative Ladung in dieser Verbindung im wesentlichen am Sauerstoffatom und nicht im Ring sitzt. Wie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, beobachtet man auch hier fünf Ringsignale, da C<sup>2</sup> und C<sup>9</sup>, C<sup>3</sup> und C<sup>8</sup>, C<sup>4</sup> und C<sup>7</sup> sowie C<sup>5</sup> und C<sup>6</sup> durch die mit dem Gleichgewicht  $2b^{\ominus}Li^{\oplus} \rightleftharpoons 2b^{\ominus} \{ Li^{\oplus} \}$  verbundene rasche Rotation des „unsymmetrischen“ Substituenten paarweise identisch werden (s. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, Abb. 1a). Das Enolat-Kohlenstoffatom C<sup>1</sup> ( $\delta = 107.7$ ) und die vinylogenen davon (C<sup>3,8</sup>;  $\delta = 117.1$ ) liegen bei höchstem Feld. C<sup>10</sup>, das „Carbonyl“-Kohlenstoffatom, ist nicht

auszumachen; Ursache dafür könnte das oben erwähnte dynamische Gleichgewicht sein. Vergleicht man die  $^{13}\text{C}$ -Daten von  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  zudem mit denen der Nonafulvene **11**, **12** und **13**, dann werden die Richtigkeit der Zuordnung und der Interpretation bei  $2\text{b}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  bestätigt.

Von  $2\text{a}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  wurde kein brauchbares  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhalten (auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lieferte nur breite Signale im Olefinbereich, s. exp. Teil). Dasselbe gilt für  $2\text{a}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ . Bei  $2\text{a}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$  könnten Aggregatbildung und/oder Austauschvorgänge verantwortlich sein, während bei  $2\text{a}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$  das bei tieferer Temperatur am Gleichgewicht stärker beteiligte solvens-getrennte Ionenpaar  $2'\text{a}^{\ominus} \ddagger \text{Na}^{\oplus}$  bzw. das dynamische Gleichgewicht beider Ionenpaare stört.

#### 4. Schlußbemerkung

Die akzeptor-substituierten Cyclononatetraenyl-Anionen  $2\text{a}, \text{b}^{\ominus}\text{M}^{\oplus} \rightleftharpoons 2'\text{a}, \text{b}^{\ominus} \ddagger \text{M}^{\oplus}$  zeigen Ionenpaareffekte, die sich zwar in bekannte<sup>16,17</sup> einordnen lassen, doch gibt es für die damit verbundenen konformativen Veränderungen im anionischen Teil u. W. keinen Präzedenzfall. Möglicherweise bietet jedoch das von *Hafner* und *Tappe*<sup>11a)</sup> hergestellte und untersuchte 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (**14**) eine Parallele zu den in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnissen. Während bei Raumtemperatur und in schlecht solvatisierenden Lösungsmitteln das normale Fulven **14** vorliegt, deuten UV- und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten darauf hin, daß bei tiefer Temperatur und in gut solvatisierenden Lösungsmitteln der Dipol  $14^{\ominus\oplus}$  gebildet wird. Gute Stabilisierung des anionischen wie des kationischen Teils und die geringere sterische Hinderung lassen auch hier das orthogonale Konformere als sehr günstig erscheinen.



Damit erweisen sich **14**, wie die Ionenpaare  $2\text{a}, \text{b}^{\ominus}\text{M}^{\oplus} \rightleftharpoons 2'\text{a}, \text{b}^{\ominus} \ddagger \text{M}^{\oplus}$  auch, als Spezialfälle von donor-akzeptor-substituierten Olefinen, wie sie von *Ainsworth*<sup>32)</sup> und *Sandström*<sup>33)</sup> untersucht wurden<sup>34)</sup>.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ -NMR: Spektrometer A-60 und XL-100 der Firma Varian-Associates, WH 400 der Firma Bruker,  $\delta$ -Werte, bezogen auf  $\delta = 0$  für Tetramethylsilan. Bei den mit Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amiden hergestellten Anion-Lösungen diente Hexamethyldisilazan als Standard (0.05 ppm tieffeldverschoben gegen Tetramethylsilan). Bei Hoch- und Tieftemperaturmessungen wurde die Variable-Temperature-Control-Einheit der Firma Varian Associates verwendet und zur Temperaturbestimmung die Differenz der chemischen Verschiebung der Glycol- bzw. Methanolbanden herangezogen. –  $^{13}\text{C}$ -NMR: Spektrometer XL-100 der Firma Varian Associates, FT-Zusatz S 124 XL, Temperaturmessungen mit einem Kupfer-Constantan-Thermoelement. – IR: Spektrometer

Modell 125 der Firma Perkin-Elmer. – Massenspektren: Gerät AEI MS 902 der Firma Ass. Electrical Industries.

1) *Reinigung der Lösungsmittel und des Schutzgases*: Lösungsmittel wurden nach Lit.<sup>35)</sup> gereinigt. Diethylether, Tetrahydrofuran und 1,2-Dimethoxyethan wurden zunächst an neutralem Aluminiumoxid (Woelm) vorgereinigt und danach von Natriumanthracenid bei 0°C in das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Reaktionsgefäß abdestilliert. Dimethylsulfoxid wurde von Calciumhydrid abdestilliert, Hexamethylphosphorsäuretriamid wurde nach *Kloosterziel*<sup>36)</sup> gereinigt. Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff (BTS Katalysator der BASF-AG, 200°C) durchgeführt.

2) *Bereitung der Basen*: Lithium-bis(trimethylsilyl)amid wurde durch Zusammengeben äquivalenter Mengen *n*-Butyllithium in Hexan mit Hexamethyldisilazan (Merck) in Tetrahydrofuran bei 0°C gewonnen. Das Hexan wurde anschließend i. Hochvak. bei –30°C abgezogen. Natrium-bis(trimethylsilyl)amid wurde aus Natriumamid und Hexamethyldisilazan in Benzol nach Lit.<sup>37)</sup> hergestellt. Kalium-bis(trimethylsilyl)amid wurde nach *Brown*<sup>38)</sup> aus Kaliumhydrid (Alfa Inorganics) und Hexamethyldisilazan dargestellt.

3) *cis,cis,cis,trans-[9]Annulen-Anion (4)*: Die Herstellung erfolgte nach Lit.<sup>12d)</sup>.

#### 4) *Reaktion von 4 mit Acylhalogeniden*

A) *1-(cis,cis,cis,cis-2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-yl)ethanon (2a)*: Eine Lösung von 10 mmol Natrium-*cis,cis,cis,trans*-cyclononatetraenid (4)<sup>12d)</sup> in 25 ml THF wurde bei –20°C rasch zu 863 mg (11.0 mmol) frisch destilliertem Acetylchlorid getropft. Nach 30 min wurde mit 50 ml einer auf 0°C gekühlten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und das Reaktionsprodukt mit 25 ml Pentan extrahiert. Die Pentanphase wurde zweimal mit jeweils 50 ml Eiswasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Dabei darf die Temperatur 0°C nicht übersteigen. Abziehen des Pentans i. Hochvak. bei –20°C lieferte 1.42 g (89%) eines gelben, leicht beweglichen Öls. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, –10°C): δ = 5.7–6.2 (m, 7H, H<sup>3</sup>–H<sup>8</sup>, H<sup>1</sup>), 5.45 (dd, J<sub>2,3</sub> = J<sub>8,9</sub> = 12.5 Hz, J<sub>1,2</sub> = J<sub>1,9</sub> = 5.5 Hz, 2H, H<sup>2</sup>, H<sup>9</sup>), 2.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

B) *(cis,cis,cis,cis-2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-yl)phenylmethanon (2b)*: Analog zu **2a** aus 10 mmol **4** in 25 ml THF mit 1.41 g (10.0 mmol) Benzoylchlorid, Reaktionsdauer bei –20°C 2–3 h. Es wurden 1.85 g (83%) eines gelben Öls isoliert. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, –10°C): δ = 7.9–8.2 (m, 2H, Aromaten-H), 7.2–7.7 (m, 3H, Aromaten-H), 6.50 (t, J = 5.5 Hz, 1H, H<sup>1</sup>), 5.5–6.2 (m, 8H, Vinyl-H).

C) *2,2,2-Trichlor-1-(cis,cis,cis,cis-2,4,6,8-cyclononatetraen-1-yl)ethanon (2e)*: Analog zu **2a** aus 10 mmol **4** in 25 ml THF und 1.82 g (10.0 mmol) Trichloracetylchlorid. Ausb. 2.30 g (87%) gelbe Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, –10°C): δ = 6.55 (t, J = 5.5 Hz, 1H, H<sup>1</sup>), 5.4–6.3 (m, 8H, Vinyl-H).

#### 5) *Acylierte cis-Dihydroindene und deren Cycloaddukte*

A) *1-(cis-3a,7a-Dihydro-1H-inden-1-yl)ethanon (5a)*: Die thermische Valenzisomerisierung des Öls **2a** durch 4 h Erwärmen auf 60°C lieferte quantitativ (NMR-spektroskopisch bestimmt) **5a**. – IR (Film): 1725 cm<sup>–1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.3–6.0 (m, 6H, Vinyl-H), 3.1–4.0 (m, 3H, J<sub>3a,7a</sub> = 12 Hz, H<sup>1</sup>, H<sup>3a</sup>, H<sup>7a</sup>), 2.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 160 (M<sup>+</sup>, 60%), 145 (40), 117 (100).

*1-Acetyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-ethano-1H-inden-8,8,9,9-tetracarboxitril (6a)*: 480 mg (3.00 mmol) **5a** wurden mit 512 mg (4.00 mmol) Tetracyanethylen in 10 ml Tetrahydrofuran/Diethylether (1:1) bei Raumtemp. umgesetzt. Nach 6 h wurde überschüssiges TCNE mit NaHSO<sub>3</sub> zerstört. Nach Umkristallisieren aus Ethanol Ausb. 520 mg (60%), Schmp. 210–213°C.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O (288.3) Ber. C 70.82 H 4.19 N 19.43 Gef. C 70.42 H 4.31 N 19.10

B) *cis-3a,7a-Dihydro-1H-inden-1-yl*)phenylmethanon (**5b**): 4 h Erwärmen des Öls **2b** auf 60 °C lieferte quantitativ (NMR-spektroskopisch bestimmt) **5b**. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.9–8.1 (m, 2H, Aromaten-H), 7.3–7.6 (m, 3H, Aromaten-H), 5.4–6.0 (m, 6H, Vinyl-H), 4.33 (mc, 1H, H<sup>1</sup>), 3.5–3.8 (m, 2H, H<sup>3a</sup>, H<sup>7a</sup>). – MS (70 eV): *m/e* = 222 (M<sup>+</sup>, 8%), 117 (70), 115 (100).

*1-Benzoyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-ethano-1H-inden-8,8,9,9-tetracyanonitril* (**6b**): Analog zu **6a** aus 444 mg (2.00 mmol) **5b** und 512 mg (4.00 mmol) Tetracyanethylen. Nach Zerstörung von überschüssigem TCNE mit NaHSO<sub>3</sub> und Umkristallisieren aus Benzol Ausb. 364 mg (52%), Schmp. 212–215 °C.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O (350.4) Ber. C 75.41 H 4.02 N 15.99 Gef. C 75.12 H 3.99 N 15.88

*2,2,2-Trichlor-1-(cis-3a,7a-dihydro-1H-inden-1-yl)ethanon* (**5e**): 4 h Erwärmen von **2e** auf 60 °C lieferte quantitativ (NMR-spektroskopisch bestimmt) **5e**. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.2–5.9 (m, 6H, Vinyl-H), 4.20 (mc, 1H, H<sup>1</sup>), 3.70 (m, *J*<sub>3a,7a</sub> = 12.5 Hz, 1H, H<sup>3a</sup>), 3.30 (mc, *J*<sub>3a,7a</sub> = 12.5 Hz, 1H, H<sup>7a</sup>).

*3a,4,7,7a-Tetrahydro-1-(trichloroacetyl)-4,7-ethano-1H-inden-8,8,9,9-tetracyanonitril* (**6e**): Analog zu **6a** aus 264 mg (1.00 mmol) **5e** und 300 mg (2.34 mmol) Tetracyanethylen. Nach Abtrennen von überschüssigem TCNE mit NaHSO<sub>3</sub> Ausb. 284 mg (72%), Schmp. 205 °C (Zers.).

C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O (391.6) Ber. C 52.14 H 2.32 N 14.30 Gef. C 52.00 H 2.58 N 13.96

#### 6) Haloformspaltungen von **2e**

A) *cis,cis,cis,cis-2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-carbonsäure-methylester* (**2c**): 184 mg (8.00 mmol) feingeschnittenes Natrium wurden in 10 ml wasserfreiem Methanol gelöst. Danach wurde die Lösung in einem Schlenkkolben auf –10 °C gekühlt und unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von 2.11 g (8.00 mmol) **2e** in 3 ml THF versetzt. Die dunkelrote Reaktionslösung wurde nach 3 h bei –10 °C mit 30 ml auf 0 °C gekühlter 0.05 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und anschließend mit Pentan extrahiert. Die Pentan-Phase wurde dann zweimal mit Wasser gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und in einer Schlenkfritte filtriert. Die Temperatur der Lösung soll dabei 0 °C nicht überschreiten. Abziehen des Pentans i. Hochvak. bei –20 °C lieferte 1.12 g (80%) **2c** als hellgelbe Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, –10 °C): δ = 5.5–6.1 (m, 8H, Vinyl-H), 5.30 (t, *J* = 5.5 Hz, 1H, H<sup>1</sup>), 3.73 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

B) *cis,cis,cis,cis-2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-carbonsäure* (**2f**): In eine Lösung aus 1 ml 2 N NaOH in 9 ml THF wurden bei –10 °C 2.11 g (8.00 mmol) **2e** unter starkem Rühren getropft. Nach 6stdg. Reaktion bei dieser Temp. wurde die dunkelrot-braune Lösung mit 30 ml auf 0 °C gekühlter 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und dreimal mit je 20 ml kaltem Ether extrahiert. Die gesammelten etherischen Phasen wurden dreimal mit Eiswasser gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Abziehen des Ethers bei –20 °C lieferte 721 mg (56%) **2f** als gelbes Öl, welches unterhalb –20 °C erstarrte. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, –10 °C): δ = 8.41 (1H, CO<sub>2</sub>H), 5.4–6.1 (m, 9H, Vinyl-H und H<sup>1</sup>).

#### 7) Valenzisomerisierungsprodukte von **2c** und **f**

A) *cis-3a,7a-Dihydro-1H-inden-1-carbonsäure-methylester* (**5c**): Erwärmen einer Lösung von **2c** in CDCl<sub>3</sub> (4 h, 60 °C) lieferte quantitativ (NMR-spektroskopisch bestimmt) **5c**, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Daten mit Literaturdaten<sup>15)</sup> übereinstimmen. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.2–5.9 (m, 6H, Vinyl-H), 3.0–3.9 (m, *J*<sub>3a,7a</sub> = 13 Hz, 2H, H<sup>3a</sup>, H<sup>7a</sup>), 3.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – IR: 1735 cm<sup>-1</sup> (CO).

B) *cis-3a,7a-Dihydro-1H-inden-1-carbonsäure* (**5f**): Erwärmen einer Lösung von **2f** in CDCl<sub>3</sub> (4 h, 60 °C) lieferte quantitativ (NMR-spektroskopisch bestimmt) **5f**. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.82 (breites s, 1H, CO<sub>2</sub>H), 5.4–6.1 (m, 6H, Vinyl-H), 3.1–4.0 (m, 3H, H<sup>1</sup>, H<sup>3a</sup>, H<sup>7a</sup>). Da die in der Literatur<sup>12a,39)</sup> angegebenen physikalischen und spektroskopischen Daten von **5f** wider-

sprüchlich sind, wurden 324 mg (2.00 mmol) **5f** mit 10 Moläquivalenten einer 85proz. Hydrazinlösung in 10 ml Ethanol 6 h auf 70 °C erhitzt, wobei 124 mg (35%) des entsprechenden Säurehydrazids entstanden, Schmp. 116–118 °C (Lit.<sup>39</sup>) 124–125 °C).

$C_{10}H_{12}N_2O$  (176.2) Ber. C 68.16 H 6.86 N 15.90 Gef. C 68.08 H 7.07 N 15.65

8) *cis,cis,cis,cis-2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-carbonitril* (**3**)

A) *Herstellung von 3*: 645 mg (10.5 mmol) Chlorcyan-Gas wurden nach Durchleiten durch ein mit Phosphorpentoxid und Calciumchlorid gefülltes Glasrohr in einen Schlenk Kolben kondensiert. Hierzu wurde eine auf –20 °C gekühlte Lösung von 5.0 mmol Natrium-*cis,cis,cis,trans*-cyclononatetraenid (**4**)<sup>12d</sup> in 12 ml THF getropft. Die Temperatur soll –10 °C nicht überschreiten! Nach 3 h Rühren bei dieser Temp. wurde das überschüssige Chlorcyan zur Zerstörung in eine alkalische Eisen(II)-sulfat-Lösung umkondensiert. Der Rückstand wurde mit Eiswasser versetzt, dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert, und die etherischen Phasen wurden mit  $MgSO_4$  getrocknet. Abziehen des Ethers bei –20 °C lieferte 600 mg (84%) **3** als gelbe Kristalle, die bei ca. 0 °C schmolzen. – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , –10 °C):  $\delta$  = 5.7–6.3 (m, 7H,  $H^3-H^8$ ,  $H^1$ ), 5.35 (dd,  $J_{2,3} = J_{8,9} = 13$ ,  $J_{1,9} = J_{1,2} = 5.5$  Hz, 2H,  $H^2$ ,  $H^9$ ).

B) *cis-3a,7a-Dihydro-1H-inden-1-carbonitril* (**10**): 4 h Erwärmen auf 60 °C von **3** in  $CDCl_3$  lieferte quantitativ (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt) **10**, dessen spektroskopische Daten mit Literaturwerten<sup>24</sup>) übereinstimmten. – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.4–6.1 (m, 6H, Vinyl-H), 3.0–4.0 (m, 3H,  $H^1$ ,  $H^{3a}$ ,  $H^{7a}$ ). – IR (Film): 2220  $cm^{-1}$  (C≡N). – MS (70 eV):  $m/e$  = 143 ( $M^+$ , 20%), 117 (100), 115 (80).

C) *3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-ethano-1H-inden-1,8,8,9,9-pentacarbonitril*: 286 mg (2.00 mmol) **10** wurden in 8 ml THF mit 282 mg (2.20 mmol) Tetracyanethylen umgesetzt. Nach 4 h wurde überschüssiges TCNE mit  $NaHSO_3$  zerstört. 440 mg (81%) des 1:1-Adduktes wurden nach Umkristallisieren aus Ethanol isoliert, Schmp. 210–215 °C (Zers.).

$C_{16}H_9N_5$  (271.3) Ber. C 70.84 H 3.34 N 25.81 Gef. C 70.67 H 3.46 N 25.86

9) *Deprotonierung der Cyclononatetraene 2a, b, c, f und 3*

A) **2a** mit *Lithium-bis(trimethylsilyl)amid*: Zu einer Lösung von 334 mg (2.00 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 4 ml Tetrahydrofuran wurde bei –78 °C durch eine Stechkappe eine Lösung von 320 mg (2.00 mmol) **2a** in 1 ml Tetrahydrofuran gespritzt. Das nach Erwärmen auf Raumtemp. aufgenommene 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der  $\approx 0.4$  M Lösung wies im Olefinbereich breite Signale auf, die eine verlässliche Zuordnung nicht gestatteten. – <sup>1</sup>H-NMR (THF, Raumtemp.):  $\delta$  = 4.9–6.2, breites Multipllett mit drei prominenten Signalen bei 5.37, 5.57 und 5.82. – Auch eine analog zu 9)B)I) bereitete und bei 400 MHz aufgenommene  $\approx 0.08$  M Lösung zeigte dieses Phänomen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

B) **2a** mit *Natrium-bis(trimethylsilyl)amid*

I)  $\approx 0.08$  M Lösung in  $[D_8]$ Tetrahydrofuran: Zu einer Lösung von 29.3 mg (0.16 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 1.5 ml  $[D_8]$ Tetrahydrofuran wurde bei –78 °C durch eine Stechkappe eine Lösung von 25.6 mg (0.16 mmol) **2a** in 0.5 ml  $[D_8]$ Tetrahydrofuran gegeben. Die bei verschiedenen Temperaturen (30, –5, –15 und –45 °C) aufgenommenen 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind in Abb. 3 wiedergegeben.

II)  $\approx 0.4$  M Lösung in Tetrahydrofuran: Führte man die Umsetzung in Tetrahydrofuran wie unter 9)A) beschrieben durch, dann beobachtete man im 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieselben Signale wie unter 9)D) angegeben, wo Natriumhydrid als Base eingesetzt wurde. Bis(trimethylsilyl)amin beeinflusst das Spektrum somit nicht.

C) **2a** mit *Kalium-bis(trimethylsilyl)amid*: Die Darstellung einer  $\approx 0.4$  M Tetrahydrofuran-Lösung von  $2'a^{\ominus} \ddagger K^{\oplus}$  folgte der Vorschrift 9)A). Das 60-MHz- $^1H$ -NMR-Spektrum ist in Abb. 2a wiedergegeben.

Eine  $\approx 0.08$  M  $[D_8]$ Tetrahydrofuran-Lösung von  $2'a^{\ominus} \ddagger K^{\oplus}$  wurde nach 9)B)I) bereitet; Abb. 2b zeigt das 400-MHz- $^1H$ -NMR-Spektrum.

D) **2a** mit *Natriumhydrid*: 120 mg (5.00 mmol) Natriumhydrid wurden mittels Pentan vom Trägeröl befreit und in 8 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Zu der auf  $-10^{\circ}C$  gekühlten Suspension gab man 730 mg (4.55 mmol) **2a** in 3 ml Tetrahydrofuran innerhalb von 15 min. Der Reaktionsverlauf konnte mit Hilfe des entstandenen Wasserstoffs (100 ml,  $\approx 4.4$  mmol) verfolgt werden. Das bei  $-52^{\circ}C$  aufgenommene 60-MHz- $^1H$ -NMR-Spektrum der  $\approx 0.4$  M Lösung stimmt mit demjenigen von  $2'a^{\ominus} \ddagger K^{\oplus}$  (Raumtemperatur), s. Abb. 2a, überein. Im 60-MHz-Spektrum bei  $30^{\circ}C$  erscheinen lediglich die Signale von  $H^2$  und  $H^9$  deutlich getrennt von den übrigen Signalen als Dublett ( $J = 13$  Hz) bei  $\delta = 6.62$ .  $H^3 - H^8$  geben bei der gegenüber dem 400-MHz-Spektrum (Abb. 3) wesentlich geringeren Feldstärke Anlaß zu einem Multiplett im Olefinbereich ( $\delta = 5.3 - 6.2$ ).

E) **2b** mit *Lithium-bis(trimethylsilyl)amid*: Die Umsetzung erfolgte analog zu der unter 9)A) beschriebenen. Das bei Raumtemp. aufgenommene 100-MHz- $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt Abb. 1a.

Zugabe von  $\approx 1.4$  ml ( $\approx 8$  mmol) Hexamethylphosphorsäuretriamid zu der analog zu 9)A) bereiteten Lösung ergab das in Abb. 1c gezeigte  $^1H$ -NMR-Spektrum.

F) **2c** mit *Lithium-bis(trimethylsilyl)amid*: Die Umsetzungen in Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan und 2-Methyltetrahydrofuran erfolgten analog zu der unter 9)A) angegebenen. Die bei Raumtemp. erhaltenen 60-MHz- $^1H$ -NMR-Spektren sind auf S. 3179 beschrieben. Umsetzung nach 9)A) in Diethylether lieferte polymeres Material und im  $^1H$ -NMR-Spektrum keinen Hinweis für  $2'c^{\ominus} \ddagger Li^{\oplus}$  oder  $2c^{\ominus}Li^{\oplus}$ .

G) **2f** mit *Lithium-bis(trimethylsilyl)amid*: Die Reaktion erfolgte analog zu der unter 9)A) beschriebenen mit dem Unterschied, daß 668 mg (4.00 mmol) Base eingesetzt wurden. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum ist auf S. 3179 angegeben.

H) **3** mit *Lithium-, Natrium-, Kalium-bis(trimethylsilyl)amid* sowie mit *Natrium- und Kaliumhydrid*: Die Deprotonierungen erfolgten analog zu den unter 9)A), B), C) und D) beschriebenen. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum ist auf S. 3180 erläutert.

I) *10-Phenyl-10-(trimethylsilyloxy)nonafulven (7)*, *cis-3a,7a-Dihydro-1-[phenyl(trimethylsilyloxy)methylen]-1H-inden (8)* und *10-Methyl-10-(trimethylsilyloxy)- bzw. 10-(Dimethylamino)nonafulven (11 bzw. 13)* werden nachfolgend<sup>40)</sup> beschrieben.

J) *Reaktionskinetische und thermodynamische Untersuchungen*: Zur Verfolgung der Umlagerungsgeschwindigkeiten bei  $2b^{\ominus}Li^{\oplus} \rightarrow 5b^{\ominus}Li^{\oplus}$  und  $2a^{\ominus}Na^{\oplus} \rightarrow 5a^{\ominus}Na^{\oplus}$  wurden die  $^1H$ -NMR-Signale von  $H^2$  und  $H^9$  von  $2b^{\ominus}Li^{\oplus}$  und  $2a^{\ominus}Na^{\oplus}$  sowie die Brückenkopfprotonen  $H^{3a}$  und  $H^{7a}$  von  $5b^{\ominus}Li^{\oplus}$  und  $5a^{\ominus}Na^{\oplus}$  herangezogen, wobei in  $[D_8]$ Tetrahydrofuran gearbeitet werden mußte. Die Auswertung erfolgte nach bekannten Verfahren<sup>41)</sup>; die Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  sind mit einem Fehler von  $\pm 10\%$  behaftet.

In analoger Weise wurde die Umlagerung der Silylenolether **7**  $\rightarrow$  **8** verfolgt.

Die Gleichgewichtskonstante  $K_D$  des Gleichgewichts  $2a^{\ominus}Na^{\oplus} \rightleftharpoons 2'a^{\ominus} \ddagger Na^{\oplus}$  bei verschiedenen Temperaturen wurde nach folgendem Ausdruck berechnet:

$$K_D = (\delta_O - \delta_K) / (\delta_S - \delta_O) = \frac{[2'a^{\ominus} \ddagger Na^{\oplus}]}{[2a^{\ominus}Na^{\oplus}]}$$

wobei  $\delta_S$ ,  $\delta_O$  und  $\delta_K$  auf S. 3175 definiert wurden. Beim Auftragen von  $\ln K_D$  gegen  $1/T$  wurde eine Gerade erhalten, aus der sich die auf S. 3177 wiedergegebenen  $\Delta H^0$ - und  $\Delta S^0$ -Werte berechnen ließen.

- 1) <sup>1a)</sup> R. E. Ireland, R. H. Mueller und A. K. Willard, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2868 (1976). – <sup>1b)</sup> A. I. Meyers, E. S. Snyder und J. J. H. Ackerman, J. Am. Chem. Soc. **100**, 8186 (1978). – <sup>1c)</sup> K. G. Davenport, H. Eichennauer, D. Enders, M. Newcomb und D. E. Bergbreiter, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5654 (1979). – <sup>1d)</sup> C. H. Heathcock, C. T. Buse, W. A. Kleschick, M. C. Pirrung, J. E. Sohn und J. Lampe, J. Org. Chem. **45**, 1066 (1980). – <sup>1e)</sup> D. A. Evans und J. M. Takacs, Tetrahedron Lett. **1980**, 4233. – <sup>1f)</sup> J. Kuwajima, M. Kato und A. Mori, Tetrahedron Lett. **1980**, 2745. – <sup>1g)</sup> K. G. Davenport, M. Newcomb und E. E. Bergbreiter, J. Org. Chem. **46**, 3143 (1981).
- 2) L. M. Jackman und R. C. Haddon, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3687 (1973).
- 3) H. O. House und B. M. Trost, J. Org. Chem. **30**, 2502 (1965).
- 4) G. J. Heiszwolf und H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **86**, 807 (1967).
- 5) H. O. House, A. V. Prabhu und W. V. Phillips, J. Org. Chem. **41**, 1209 (1976).
- 6) F. G. Bordwell, J. C. Branca, D. L. Hughes und W. N. Olmstead, J. Org. Chem. **45**, 3305 (1980).
- 7) L. M. Jackman und B. C. Lange, Tetrahedron **33**, 2737 (1977).
- 8) L. M. Jackman und B. C. Lange, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4494 (1981).
- 9) Daß die Reaktivität hingegen sehr verschieden sein kann, wird auch präparativ genützt, s. z. B. Lit. <sup>7,10</sup>.
- 10) R. Gompper, Angew. Chem. **76**, 412 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 560 (1964).
- 11) <sup>11a)</sup> 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven: K. Hafner und H. Tappe, Angew. Chem. **81**, 564 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 593 (1969); K. Hafner in Aromaticity, Pseudo Aromaticity, Antiaromaticity, The Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry III, Jerusalem 1971, S. 256; H. Tappe, Zur Kenntnis des Nonafulven-Systems, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1972 (wir danken Herrn Prof. Hafner für ein Exemplar dieser Arbeit). – <sup>11b)</sup> Benzo-anellierte Nonafulvene: M. Rabinowitz und A. Gazit, Tetrahedron Lett. **1972**, 721. – <sup>11c)</sup> Nonaheptafulvalene: P. J. Garrett und K. A. Knapp, J. Chem. Soc. D **1971**, 1084. – <sup>11d)</sup> Nonafulven: M. Neuenchwander und A. Frey, Chimia **28**, 117, 119 (1974); **29**, 212 (1975). – <sup>11e)</sup> 10,10-Bis(methylthio)nonafulven, R. W. Millar und M. Neuenchwander, Chimia **33**, 54 (1979).
- 12) <sup>12a)</sup> T. J. Katz und P. J. Garrat, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2852 (1963); **86**, 5194 (1965). – <sup>12b)</sup> E. A. Lalancette und R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2853 (1963); **87**, 1941 (1965). – <sup>12c)</sup> G. Boche, D. Martens und W. Danzer, Angew. Chem. **81**, 1003 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 984 (1969). – <sup>12d)</sup> G. Boche, H. Weber, D. Martens und A. Bieberbach, Chem. Ber. **111**, 2480 (1978). – <sup>12e)</sup> G. Boche, H. Weber und A. Bieberbach, Chem. Ber. **111**, 2833 (1978). – <sup>12f)</sup> G. Boche und A. Bieberbach, Chem. Ber. **111**, 2850 (1978).
- 13) G. Boche, M. Bernheim, D. Lawaldt und B. Ruisinger, Tetrahedron Lett. **1979**, 4285; dort weitere Lit.
- 14) G. Boche, H. Weber und J. Benz, Angew. Chem. **86**, 238 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 207 (1974).
- 15) G. Boche und G. Schneider, Tetrahedron Lett. **1974**, 2449.
- 16) M. Szwarc, Ions and Ion-Pairs in Organic Reactions, Vol. I, J. Wiley, New York 1972; Vol. II, 1974.
- 17) <sup>17a)</sup> T. E. Hogen-Esch und J. Smid, J. Am. Chem. Soc. **88**, 307 (1966). – <sup>17b)</sup> J. Smid, Angew. Chem. **84**, 127 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 112 (1972). – <sup>17c)</sup> T. E. Hogen-Esch und J. Smid, J. Am. Chem. Soc. **88**, 318 (1966).
- 18) F. A. L. Anet und A. J. R. Bourn, J. Am. Chem. Soc. **89**, 760 (1967).
- 19) J. B. Grutzner, J. M. Lawlor und L. M. Jackman, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2306 (1972).
- 20) Y. Karasawa, G. Levin und M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4614 (1971).

- 21) J. H. Exner und E. C. Steiner, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1782 (1974).
- 22) 22a) In die endotherme Reaktionsenthalpie bei der Bildung des Kontaktionspaars geht auch der Anteil für die Solvatationsenthalpie des Kations ein, und beim Vergleich der Gleichgewichtslagen von  $\text{Na}^{\oplus}$ - und  $\text{Li}^{\oplus}$ -Verbindungen spielen die Solvatationsentropie-Unterschiede bei beiden Kationen eine Rolle<sup>16)</sup>; von wesentlicher Bedeutung sollte jedoch der Verlust an Ladungsdelokalisierung plus Aromatizität im Kontaktionspaar sein! – 22b) Jüngste Überlegungen und Ergebnisse von Kalkulationen hierzu stammen von P. v. R. Schleyer, J. Chandrasekhar, A. J. Kos, T. Clark und G. W. Spitznagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 882; s. auch T. J. Lynch, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter und M. B. Hall, *J. Org. Chem.* **45**, 5005 (1980); diese Autoren befaßten sich mit  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHO}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ .
- 23) D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York, London 1965.
- 24) A. G. Anastassiou und R. C. Griffith, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3067.
- 25) S. z. B. 25a) W. Th. van Wijnen, H. Steinberg und Th. J. de Boer, *Tetrahedron* **28**, 5423 (1972). – 25b) H. M. Walborsky und J. M. Motes, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2445 (1970). – 25c) G. Boche und D. Martens, *Chem. Ber.* **112**, 175 (1979).
- 26) Z. B. J. B. Stothers, *Carbon-13-NMR-Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972.
- 27) 27a) H. Spiessicke und W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468. – 27b) D. H. O'Brien, A. J. Hart und C. R. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4410 (1975). – 27c) R. N. Young, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **12**, 261 (1979). – 27d) H. Baumann und H. Olsen, *Helv. Chim. Acta* **63**, 2202 (1980). – 27e) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch und W. Thiel, *Angew. Chem.* **94**, 141 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 132 (1982).
- 28) B. Staudigl, Diplomarbeit, Univ. München 1979.
- 29) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976.
- 30) M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- 31) W. Thiel und G. Boche, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 32) 32a) C. Ainsworth, F. Chen und Y. N. Kuo, *J. Organomet. Chem.* **46**, 59 (1972). – 32b) C. Ainsworth und Y. N. Kuo, *J. Organomet. Chem.* **46**, 73 (1972).
- 33) J. Sandström und U. Sjöstrand, *Tetrahedron* **34**, 371 (1978).
- 34) In Zusammenhang mit dieser Arbeit erschienen zwei Kurzmitteilungen: 34a) G. Boche und F. Heidenhain, *Angew. Chem.* **90**, 290 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 283 (1978). – 34b) G. Boche und F. Heidenhain, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 738 (1979).
- 35) W. Bunge in *Methoden der organischen Chemie*, (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Band I/2, Thieme Verlag, Stuttgart 1959.
- 36) G. J. Heiszwolf und H. Klosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 1153 (1970).
- 37) U. Wannagat und H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **94**, 1540 (1961).
- 38) C. A. Brown, *J. Org. Chem.* **39**, 3913 (1974).
- 39) K. F. Bangert und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 905 (1964).
- 40) G. Boche, F. Heidenhain und B. Staudigl, *Chem. Ber.* **115**, 3191 (1982), nachstehend.
- 41) R. Huisgen in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 1. Aufl., Bd. III/1, S. 99, Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

[30/82]