

Umsetzungen von Akzeptor-substituierten Cyclononatetraenyl-Anionen mit Elektrophilen: Donor-substituierte Nonafulvene und ihre Eigenschaften

Gernot Boche^{*)}*, Frank Heidenhain und Brigitte Staudigl

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

Eingegangen am 5. Februar 1982

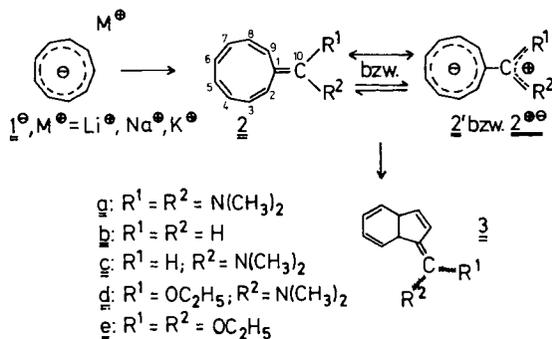
Aus den akzeptor-substituierten Cyclononatetraenyl-Anionen $4\alpha - \delta^\ominus$ stellten wir die 10-donor-substituierten Nonafulvene **2f–i** her, während **2c, d** aus dem [9]Annulen-Anion (1^\ominus) bereitet wurden. Eine Untersuchung der thermischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen zeigte die enge Verwandtschaft mit dem unsubstituierten, olefinischen Nonafulven (**2b**)³⁾ auf. Dem 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (**2a**) kommt demnach eine Ausnahmestellung unter den Nonafulvenen zu: Alle experimentellen Befunde¹⁾ wie auch der Vergleich mit $4'\alpha^\ominus \ddagger \text{Na}^\oplus \rightleftharpoons 4\alpha^\ominus \text{Na}^\oplus$ ⁴⁾ deuten darauf hin, daß unter bestimmten Solvens- und Temperaturbedingungen eine dipolare Konformation mit orthogonaler Anordnung von „Substituent“ und [9]Annulen-Anionring ($2a^{\oplus\ominus}$) vorliegt. Bei **2c, d, f–i**, wie auch bei der 10,10-Bis(methylthio)-Verbindung⁶⁾, sind die elektronischen und sterischen Voraussetzungen zu einem ähnlichen Verhalten nicht gegeben. Ließ man $4\alpha^\ominus \text{Li}^\oplus$ oder $4'\alpha^\ominus \ddagger \text{K}^\oplus$ mit Acetylchlorid reagieren, trat wie mit Trimethylsilylchlorid überwiegende Reaktion am Sauerstoffatom der ambidenten Anionen ein. Protonierung hingegen führte zu Ketonen. So isolierte man nach kinetisch kontrollierter Reaktion das instabilere **6a**, während thermodynamisch kontrollierter Verlauf das konjugierte **6b** ergab.

Reactions of Acceptor-substituted Cyclononatetraenyl Anions with Electrophiles: Donor-substituted Nonafulvenes and their Properties

From the acceptor-substituted cyclononatetraenyl anions $4\alpha - \delta^\ominus$ were prepared the 10-donor-substituted nonafulvenes **2f–i**, while **2c, d** were synthesized from the [9]annulene anion (1^\ominus). A comparison of the thermal and spectral properties of these nonafulvenes revealed a close resemblance to the unsubstituted, olefinic nonafulvene (**2b**)³⁾. 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulvene (**2a**)¹⁾, therefore, is unique among the nonafulvenes: All experimental results¹⁾ as well as a comparison with $4'\alpha^\ominus \ddagger \text{Na}^\oplus \rightleftharpoons 4\alpha^\ominus \text{Na}^\oplus$ ⁴⁾ suggest under certain solvent and temperature conditions the existence of a dipolar conformation with an orthogonal orientation of the „substituent“ and the [9]annulene anion ring ($2a^{\oplus\ominus}$). In the case of **2c, d, f–i** as well as 10,10-bis(methylthio)nonafulvene⁶⁾ the electronic and steric prerequisites are not favorable for such an alternative. If $4\alpha^\ominus \text{Li}^\oplus$ or $4'\alpha^\ominus \ddagger \text{K}^\oplus$ were reacted with acetyl chloride, the electrophile predominantly attacked the oxygen atom of the ambident anion, as was the case with trimethylsilyl chloride. Protonation, on the other hand, led to ketones. Thus under kinetically controlled conditions we obtained the less stable **6a**; the thermodynamically controlled reaction resulted in the formation of the conjugated **6b**.

*) Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg.

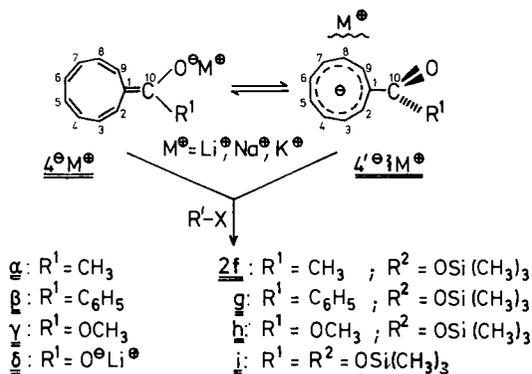
Hafner und Tappe¹⁾ synthetisierten 1969 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (**2a**) als ersten Vertreter der Nonafulvene. Dabei wurde nicht nur ein Syntheseweg – aus Cyclononatetraenid (1^{\ominus})²⁾, analog zu vielen Pentafulvensynthesen aus Cyclopentadienid – aufgefunden, sondern eine Substanz mit außergewöhnlichen Eigenschaften hergestellt.



Dies zeigte sich insbesondere beim Vergleich von **2a** mit dem Grundkörper **2b**, den Neuenchwander und Frey³⁾ erstmals bereiteten. So isomerisiert **2b** selbst bei 10°C sehr schnell zu **3b** ($\tau_{1/2}$ in $[D_1]$ Chloroform 12 min), während **2a** in Tetrachlormethan bei Raumtemperatur für die Bildung von **3a** drei Tage benötigt; in Methylenchlorid ist dieselbe Reaktion bei **2a** erst nach einer Woche abgeschlossen und in Acetonitril hat nach 21 Tagen nur die Hälfte reagiert¹⁾. Im Gegensatz zu **2a** beobachtet man bei **2b** auch keine signifikante Lösungsmittelabhängigkeit³⁾. Ebenso deutlich sind die Unterschiede im spektroskopischen Verhalten, das bei **2a** wiederum ausgeprägt durch Lösungsmittel und Temperatur bestimmt wird, bei **2b** hingegen nicht. Folgende Beispiele seien angeführt¹⁾: in $[D_1]$ Chloroform erscheinen die Ringprotonen von **2a** als Multiplett um $\delta = 5.80$, also im Olefinbereich, während sie in Acetonitril um $\delta = 6.57$ bzw. 6.70 liegen, d. h. dort, wo [9]Annulen-Anionen²⁾ und substituierte [9]Annulen-Anionen⁴⁾ absorbieren. Eine ähnliche Tieffeldverschiebung bewirkt die Temperaturerniedrigung einer Methylenchloridlösung. Gleichzeitig erfahren die *N*-Methylprotonen jeweils eine Aufspaltung in zwei Signale.

Hafner und Tappe¹⁾ erklärten diese Befunde mit einem Konformerengleichgewicht und stellten fest, daß die in stärker polaren Lösungsmitteln und bei tiefer Temperatur vorliegende Spezies nahezu planar ist, während das andere Konformere an den Einfachbindungen Torsionswinkel von etwa 60° aufweist. Für die Beschreibung von **2a** muß damit neben der Grenzstruktur **2a'** vor allem die Berücksichtigung eines dipolaren Isomeren **2a^{⊕⊖}** von Bedeutung sein! Dies erklärt neben den ¹H-NMR-Befunden auch zwanglos die langsamere Isomerisierung zu **3a** im polarerer Lösungsmittel¹⁾.

Damit beobachtet man bei **2a** ein Verhalten, das mit demjenigen der akzeptor-substituierten Cyclononatetraenyl-Anionen große Ähnlichkeit aufweist⁴⁾: das olefinische, nicht planare Nonafulvenolat **4a[⊖]Na[⊕]** beispielsweise liegt mit dem aromatischen, im Neunring weitgehend ebenen Acetyl-[9]annulen-Anion **4'a[⊖]Na[⊕]** in einem dynamischen Gleichgewicht, welches bei tieferer Temperatur (–45 statt 30°C) und in Kationen besser solvatisierenden Lösungsmitteln (etwa Dimethoxyethan statt Tetrahydrofuran) von **4'a[⊖]Na[⊕]** beherrscht wird.



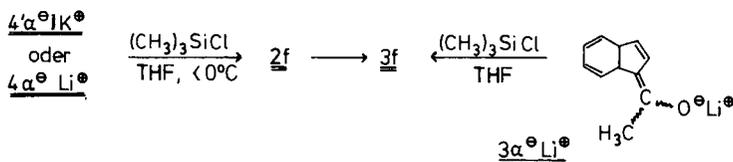
Die chemische Verschiebung von C^{10} in $4'\alpha^{\ominus} \{ Na^{\oplus} \}$ ist überdies nur mit einer orthogonalen Anordnung von Neunring und Substituent in Einklang, was durch MNDO-Berechnungen der Konformationen des Anions $4'\alpha^{\ominus}$ bestätigt wird⁴⁾. $4'\alpha^{\ominus} Na^{\oplus} \rightleftharpoons 4'\alpha^{\ominus} \{ Na^{\oplus} \}$ sind demnach ein Spezialfall push-pull-substituierter Olefine⁵⁾.

Da nun die Umsetzungen von $4^{\ominus} M^{\oplus}$ bzw. $4'\alpha^{\ominus} \{ M^{\oplus} \}$ mit Elektrophilen $R'-X$ bei Reaktion am Sauerstoffatom dieser Anionen einen weiteren Zugang zu donor-substituierten Nonafulvenen boten, synthetisierten wir $2f-i$ durch Umsetzung mit $R'-X =$ Chlortrimethylsilan. An diesen Verbindungen und an $2c$ und d , die analog zu $2a$ hergestellt wurden, sollte dann überprüft werden, zu welchen spektroskopischen und thermischen Eigenschaften eine Donorqualität der Substituenten an C^{10} , die zwischen der von $2a$ und $4'\alpha^{\ominus} \{ M^{\oplus} \} \rightleftharpoons 4'\alpha^{\ominus} \{ M^{\oplus} \}$ einerseits sowie $2b$ andererseits liegen müßte, führt. 10,10-Bis(methylthio)nonafulven wurde jüngst einer ähnlichen Fragestellung unterzogen⁶⁾.

Des weiteren war von Interesse, an welcher Stelle die ambidenten⁷⁾ Anionen $4^{\ominus} M^{\oplus} \rightleftharpoons 4'\alpha^{\ominus} \{ M^{\oplus} \}$ mit anderen Elektrophilen reagierten.

1) Darstellung, Spektren und thermische Stabilität von $2c, d$ und $2f-i$

Reaktion einer Tetrahydrofuranlösung des 1-Acetyl-[9]annulen-Anions $4'\alpha^{\ominus} \{ K^{\oplus} \}$ oder des Lithium-nonafulvenolats $4'\alpha^{\ominus} Li^{\oplus}$ ⁴⁾ mit Chlortrimethylsilan lieferte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung ausschließlich 10-Methyl-10-(trimethylsilyloxy)-nonafulven ($2f$) als orangerotes Öl. Ein Keton konnte auch im Rohprodukt nicht nachgewiesen werden. Alle Vorgänge, wie auch die Aufnahme des 1H -NMR-Spektrums (Tab. 1) mußten wegen der thermischen Labilität unterhalb $0^{\circ}C$ durchgeführt werden.



Rasche Valenzisomerisierung ($\tau_{1/2}$ $40^{\circ}C = 8$ min) überführte $2f$ in das bicyclische $3f$, das als Gemisch zweier Stereoisomere am Methylenkohlenstoff nach destillativer

Aufarbeitung analysenrein gewonnen und aus dem bicyclischen Anion $3\alpha^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ mit Chlortrimethylsilan unabhängig synthetisiert werden konnte.

10-Phenyl-10-(trimethylsilyloxy)- sowie 10-Methoxy-10-(trimethylsilyloxy)nonafulven (**2g** bzw. **h**) und 10,10-Bis(trimethylsilyloxy)nonafulven (**2i**) wurden auf analogem Wege wie **2f** dargestellt; ihre $^1\text{H-NMR}$ -Daten und Halbwertszeiten der Umlagerungen in die entsprechenden Dihydroindene **3g, h** bzw. **i** (die letzteren entsprechen praktisch denjenigen von **2f**) sind ebenfalls in Tab. 1 zusammengefaßt.

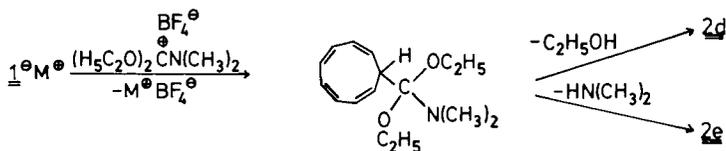
Im Gegensatz zu **2f** konnten von **2g – i** bzw. den Valenzisomeren **3g – i** keine analysenreinen Proben erhalten werden, da diese Verbindungen thermolabil sind bzw. selbst auf der vergleichsweise schonenden Florisilsäule bereits unterhalb 0°C an der Sauerstoff-Silicium-Bindung hydrolysiert wurden. Massenspektroskopie, unabhängige Darstellung sowie geeignete Folgeprodukte bestätigen jedoch die Konstitutionen.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten der Nonafulvene **2c, d** und **f – i**^{a, b}) in $[\text{D}_1]$ Chloroform mit Tetramethylsilan als internem Standard sowie Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ der Umlagerung in die jeweiligen Dihydroindene

	$\text{H}^2 - \text{H}^9$	andere H	$\tau_{1/2}$ $2 \rightarrow 3$ [min] ^{c)}
2c ^{a)}	5.27 (dd, 1H, H^3 oder H^8 , $J_{2,3}$ oder $J_{8,9} = 13.1$, $J_{3,4}$ oder $J_{7,8} = 5.1$ Hz), 5.7–6.4 (m, 6H), 6.52 (d, 1H, H^2 oder H^9 , $J_{2,3}$ oder $J_{8,9} = 13.1$ Hz)	6.16 (s, 1H, H^{10}), 2.85 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	36
2d ^{a)}	5.15–6.3 (m, zusammen mit den Signalen von 2e)	1.27 (t, CH_3), 2.78 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.77 (q, CH_2)	54
2f ^{b)}	5.4–6.3 (m, 8H)	1.95 (s, 3H, CH_3), 0.23 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	8
2g ^{b)}	5.47 (dd, 1H, H^3 oder H^8 , $J_{2,3}$ oder $J_{8,9} = 13.0$, $J_{3,4}$ oder $J_{7,8} = 3.5$ Hz), 5.6–6.2 (m, 6H), 6.47 (d, 1H, H^2 oder H^9 , $J_{2,3}$ oder $J_{8,9} = 13.1$ Hz)	7.2–7.8 (m, 5H, Aromaten-H), 0.0 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	9
2h ^{b)}	5.7–6.3 (m, 8H)	3.63 (s, 3H, OCH_3), 0.30 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	12
2i ^{b)}	5.47 (dd, 2H, H^3 und H^8 , $J_{2,3} = J_{8,9} = 12.5$, $J_{3,4} = J_{7,8} = 3.5$ Hz), 5.6–6.1 (m, 4H, $\text{H}^4 - \text{H}^7$), 6.12 (d, 2H, H^2 und H^9 , $J_{2,3} = J_{8,9} = 12.5$ Hz)	0.32 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)	13

a) Bei 0°C . – b) Bei -20°C . – c) 40°C , CDCl_3 .

10-(Dimethylamino)nonafulven (**2c**) ist analysenrein faßbar, während 10-(Dimethylamino)-10-ethoxynonafulven (**2d**) aufgrund seiner Darstellung aus **1**[⊖] und dem Tetrafluoroborat des (Dimethylamino)diethoxycarbenium-Ions⁸⁾ nur im Gemisch mit 10,10-Diethoxynonafulven (**2e**) erhalten werden konnte. Aus der Stickstoffanalyse und dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ließ sich ein Anteil von $53 \pm 5\%$ **2d** errechnen.

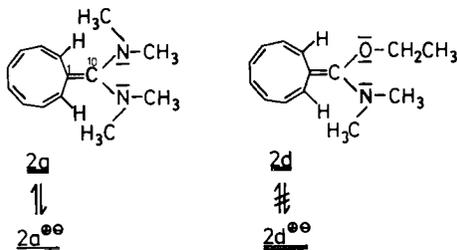


Die Umsetzung des (Dimethylamino)diethoxycarbenium-Ions mit 1^{\ominus} verlief damit nicht anders als diejenige mit dem Cyclopentadienyl-Anion: auch hierbei entstanden aus der zunächst gebildeten Zwischenstufe durch Alkohol- bzw. Dimethylamin-Abspaltung die **2d** und **e** entsprechenden Pentafulvene nebeneinander⁹⁾.

1H -NMR-Spektren und Halbwertszeiten der Valenzisomerisierung der 10-dimethylamino-substituierten Nonafulvene **2c** und **d** sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben. Auffallend ist die deutlich größere thermische Stabilität von **2c, d** im Vergleich zu der von **2f–i**, was die besondere Bedeutung der Dimethylaminogruppe als Donorsubstituent auch in diesem Zusammenhang hervorhebt. Die thermische Stabilität des 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulvens (**2a**)¹⁾ konnte aber auch von **2c** und **d** nicht annähernd erreicht werden.

Damit ergeben die kinetischen Daten der Valenzisomerisierung der Nonafulvene **2c, d** und **f–i** eine engere Verwandtschaft dieser Verbindungen zum unsubstituierten Nonafulven (**2b**) als zum bis(dimethylamino)-substituierten **2a**. Auch 10,10-Bis(methylthio)nonafulven, das in $[D_1]$ Chloroform bei $10^\circ C$ eine Halbwertszeit von 24 min besitzt⁶⁾, ist **2b** ähnlicher und hebt wie **2c, d** und **f–i** die Sonderstellung von **2a** hervor.

Zu einem entsprechenden Resultat führte die Untersuchung der Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der Spektren von **2c, d** und **f–i**. So zeigten **2f–i** beim Abkühlen der $[D_2]$ Methylenchloridlösung auf $-70^\circ C$ keine Veränderungen gegenüber den in Tab. 1 angegebenen Spektren in Deuteriochloroform bei $-20^\circ C$; in Dimethylsulfoxid und Hexamethylphosphorsäuretriamid trat nach kurzer Zeit Zersetzung ein¹⁰⁾. **2c** und **d** wurden außer in $[D_1]$ Chloroform auch in $[D_2]$ Methylenchlorid und in $[D_2]$ Methylenchlorid/Hexamethylphosphorsäuretriamid ($\approx 5:1$) bis $-86^\circ C$ 1H -NMR-spektroskopiert, ohne daß Veränderungen zu beobachten gewesen wären. Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgendes Resümee ziehen: Selbst 10-(Dimethylamino)-10-ethoxynonafulven (**2d**), das von allen bislang bekannten 10,10-disubstituierten Nonafulvenen in der Donorqualität seiner Substituenten 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (**2a**) am nächsten kommt, unterscheidet sich in der thermischen Stabilität und im Solvens-



verhalten wesentlich von **2a**. Damit scheint die Bildung eines zweiten, dipolaren Konformeren **2^{⊕⊖}** ausschließlich auf **2a** beschränkt zu sein. Zwei Ursachen, die sich in ihrer Wirkung addieren, kann man hierfür verantwortlich machen.

1. Die beiden Dimethylaminosubstituenten in **2a** stabilisieren eine positive Ladung besser als eine Dimethylamino- und eine Ethoxygruppe in **2d**. Dasselbe gilt für alle anderen Nonafulvene.

2. Die gegenseitige sterische Hinderung der Substituenten an der exocyclischen C¹C¹⁰-Doppelbindung in den Nonafulvenen **2**, die MNDO-Rechnungen zufolge für die Bildungsenthalpie verschiedener Konformationen wichtig ist⁴⁾, ist bei **2a** größer als bei allen anderen.

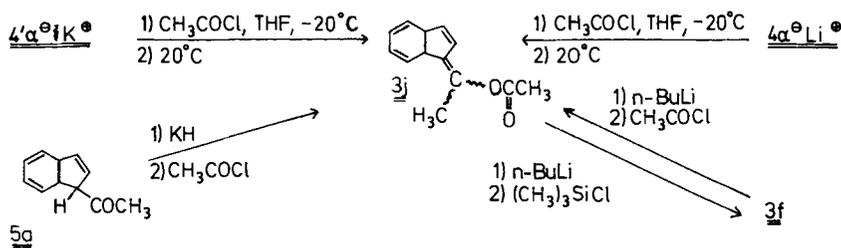
Beides zusammen legt somit nahe, daß der kationische Substituent im Konformeren **2a^{⊕⊖}** ebenso orthogonal zum [9]Annulen-Anion-Teil steht, wie dies für die Acetylgruppe in **4'α[⊖]** auf Grund des ¹³C-NMR-Spektrums und von MNDO-Rechnungen der Fall ist⁴⁾. Sämtliche experimentellen Befunde¹⁾ sind jedenfalls damit in Einklang.

2) Acylierung von **4'α[⊖]** $\{ \text{K}^{\oplus}$ und **4α[⊖]**Li[⊕]

Die Acylierung von normalen Enolat-Anionen ist im Hinblick auf das O/C-Acylierungsverhältnis komplex, doch lassen sich Trends erkennen^{7,11-13)}. So beobachtet man bei allen Änderungen, welche die Bildung von Kontaktionenpaaren begünstigen, zunehmende Kohlenstoff-Acylierung. Sorgt man dagegen für eine stärkere Abtrennung des Alkalimetall-Ions vom Enolat-Sauerstoff, ist die O-Acylierung bevorzugt.

Das Kaliumsalz des 1-Acetyl-[9]annulen-Anions (**4'α[⊖]** $\{ \text{K}^{\oplus}$), das als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt, sowie das Kontaktionenpaar 10-Lithiooxy-10-methylnonafulven (**4α[⊖]**Li[⊕])⁴⁾ waren somit geeignete Vertreter zur Untersuchung dieses Sachverhalts in der Neunringreihe.

Ließ man Tetrahydrofuranlösungen von **4'α[⊖]** $\{ \text{K}^{\oplus}$ oder von **4α[⊖]**Li[⊕] mit Acetylchlorid reagieren, so wurden nach der Valenzisomerisierung der primär gebildeten Neunringverbindungen Reaktionsgemische isoliert, die übereinstimmende ¹H-NMR-Spektren zeigten. Dabei handelte es sich in überwiegendem Maße (90 ± 4% des Rohprodukts) um die isomeren Enolacetate **3j**, die sich durch zwei scharfe Signale der Acetyl-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum bei δ = 2.03 und 2.07 auswiesen.



Das Vorliegen der isomeren Enolacetate **3j** ergab sich durch die unabhängige Synthese desselben Gemisches aus dem Enolsilylether **3f**, dem Keton **5a**, durch Umwandlung von **3j** in den Enolsilylether **3f** sowie aus der chromatographischen Isolierung eines Isomeren von **3j**. Das zweite Isomere von **3j** konnte nicht frei von Verbindungen erhalten

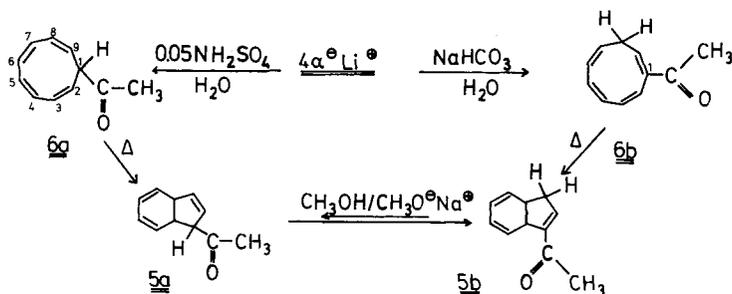
werden, die CH_3 -Signale geringer Intensität ($10 \pm 4\%$ des Rohprodukts) bei $\delta = 2.16$, 2.22 und 2.25 zeigten; vermutlich handelt es sich hierbei um Kohlenstoff-Acylierungsprodukte.

Was ist die Ursache dafür, daß $4'\alpha^\ominus \text{K}^\oplus$ und $4\alpha^\ominus \text{Li}^\oplus$ innerhalb der $^1\text{H-NMR}$ -Meßgenauigkeit zum gleichen O/C -Acylierungsverhältnis, das von **3j** beherrscht wird, führen? Die Erklärung kann folgende sein: das solvens-getrennte Ionenpaar $4'\alpha^\ominus \text{K}^\oplus$ reagiert schneller als das Kontaktionenpaar $4\alpha^\ominus \text{Li}^\oplus$ und überwiegend am Sauerstoff¹¹⁾; ferner: über das mehrfach bewiesene dynamische Gleichgewicht von Kontaktionenpaaren wie $4\alpha^\ominus \text{Li}^\oplus$ mit den (in geringer Konzentration vorliegenden) solvens-getrennten Ionenpaaren wie $4'\alpha^\ominus \text{Li}^\oplus$ ist auch im Falle von $4\alpha^\ominus \text{Li}^\oplus$ die solvens-getrennte Spezies $4'\alpha^\ominus \text{Li}^\oplus$ das reagierende Agens.

3) Protonierung von $4\alpha^\ominus \text{Li}^\oplus$ unter kinetisch und thermodynamisch kontrollierten Bedingungen

Der Verlauf der Protonierung des Lithium-nonafulvenolats $4\alpha^\ominus \text{Li}^\oplus$ erwies sich als stark abhängig von den gewählten Bedingungen.

So erhielt man bei der Umsetzung einer Tetrahydrofuranlösung von $4\alpha^\ominus \text{Li}^\oplus$ mit 0.05 N H_2SO_4 bei 0°C ausschließlich das bekannte⁴⁾ 2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-yl-methyl-keton (**6a**), das beim Erwärmen **5a**⁴⁾ lieferte.



Protonierung mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung hingegen führte zum thermodynamisch stabileren Isomeren **6b**, in dem die Acetylgruppe mit einer Ringdoppelbindung in Konjugation steht. Die Konstitution von **6b** ergab sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Charakteristisch ist das Doppeldublett bei $\delta = 3.25$, das den beiden Protonen H^8 zukommt und auf zwei benachbarte Vinylprotonen (H^7 und H^9) hinweist ($J_{7,8} = 5.0$, $J_{8,9} = 7.5$ Hz). H^9 ist ebenfalls zuzuordnen: als Triplet bei $\delta = 7.13$, $J_{8,9} = 7.5$ Hz. Außerdem isomerisiert **6b** bei Raumtemperatur zu **5b**, das durch basenkatalysierte Isomerisierung aus **5a** auf unabhängigem Wege zugänglich war.

Die Bildung des thermodynamisch instabileren Isomeren **6a** bei der Protonierung des Lithium-nonafulvenolats $4\alpha^\ominus \text{Li}^\oplus$ mit 0.05 N H_2SO_4 ist nicht außergewöhnlich. Sie steht in Einklang mit Überlegungen von Gompper⁷⁾ und Wagner¹³⁾, wonach die kinetisch gelenkte Reaktion am Zentrum der größten Ladungsdichte, d. h. am akzeptorsubstituierten Kohlenstoffatom des entsprechenden „Anions“, stattfinden sollte.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Daß sie – genauso wie die vorstehende – ohne Cyclooctatetraen von der *BASF Aktiengesellschaft* nicht möglich gewesen wäre, sei ebenfalls dankend vermerkt.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: Spektrometer A-60 und XL-100 der Firma Varian Associates; δ -Werte, bezogen auf $\delta = 0$ für Tetramethylsilan. Bei Tieftemperaturmessungen wurde die Variable-Temperature-Control-Einheit von Varian benützt. – IR: Spektrometer Modell 125 der Firma Perkin-Elmer. – Massenspektren: Gerät AEI MS 902 der Firma Ass. Electrical Industries.

Reinigung der Lösungsmittel, des Schutzgases und Herstellung der Ausgangsverbindungen [9]Annulen-Anion (1^\ominus), 1-Acetyl-, 1-Benzoyl-, 1-Methoxycarbonyl- und 1-Lithiocarboxy-[9]annulen-Anion ($4'\alpha^\ominus$ bzw. $4'\beta^\ominus$, $4'\gamma^\ominus$ und $4'\delta^\ominus$) sowie von 10-Lithiooxy-10-methylnonafulven ($4\alpha^\ominus\text{Li}^\oplus$) siehe voranstehende Arbeit⁴⁾.

Herstellung der Nonafulvene und ihrer Valenzisomeren

10-Methyl-10-(trimethylsilyloxy)nonafulven (2f): Versetzte man eine Tetrahydrofuranlösung (THF) enthaltend 5.0 mmol 1-Acetyl-[9]annulen-Anion (als Kaliumsalz; $4'\alpha^\ominus \ddagger \text{K}^\oplus$) oder 10-Lithiooxy-10-methylnonafulven ($4\alpha^\ominus\text{Li}^\oplus$) mit 650 mg (6.00 mmol) frisch destilliertem Trimethylsilylchlorid bei -78°C , so beobachtete man einen Farbumschlag von dunkelrot nach orange-gelb. Nach 2 h Erwärmen auf -10°C wurden THF und überschüssiges Trimethylsilylchlorid bei dieser Temp. und 10^{-3} Torr weitgehend abgezogen. Der zähe Rückstand wurde in 25 ml -10°C kaltem Pentan aufgenommen und unlösliches Kalium- bzw. Lithiumchlorid bei -10°C abfiltriert. Tieftemperatur-Säulenchromatographie (Pentan/Ether 4:1, Florisil, -10°C) erbrachte nach Abziehen des Lösungsmittels bei -20°C 730 mg (63%) **2f** als orange-gelbe Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1.

cis-3a,7a-Dihydro-1-[1-(trimethylsilyloxy)ethyliden]-1H-inden (3f): Destillation von 730 mg (3.15 mmol) **2f** (Sdp. $87-91^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) lieferte 421 mg (58%) **3f**. Das Vorliegen von zwei Stereoisomeren bezüglich der exocyclischen Doppelbindung zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum an. – IR (Film): 1670 cm^{-1} (Enol-C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.4-6.5$ (m, 6H, Vinyl-H), 3.4–3.9 (m, 2H, H^{3a} und H^{7a} , $J_{3a,7a} = 12.5$ Hz), 1.95 (s, 3H, CH_3), 0.20 und 0.23 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). – MS (70 eV): $m/e = 232$ (M^+ , 100%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OSi}$ (232.4) Ber. C 72.35 H 8.67 Gef. C 71.86 H 8.58

3f aus *cis-3a,7a-Dihydro-1-[1-(lithiooxy)ethyliden]-1H-inden (3 $\alpha^\ominus\text{Li}^\oplus$, Lithiumenolat des Ketons 5a)*: 2.0 mmol des Enolats in 8 ml THF (hergestellt durch Valenzisomerisierung von $4\alpha^\ominus\text{Li}^\oplus$ oder durch Deprotonierung von 320 mg (2.00 mmol) **5a**⁴⁾ mit 334 mg (2.00 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid) wurden mit 237 mg (2.20 mmol) Chlortrimethylsilan bei -20°C versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde wäßrige Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben und 3mal mit Pentan ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit MgSO_4 und Abziehen des Pentans ergab die Destillation ($85-89^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) 366 mg (79%) **3f** mit denselben spektroskopischen Daten wie das aus **2f** durch thermische Valenzisomerisierung erhaltene.

10-Phenyl-10-(trimethylsilyloxy)nonafulven (2g): Analog zu **2f** aus dem Kaliumsalz des 1-Benzoyl-[9]annulen-Anions ($4'\beta^\ominus \ddagger \text{K}^\oplus$) oder 10-Lithiooxy-10-phenylnonafulven ($4\beta^\ominus\text{Li}^\oplus$). Nach der Tieftemperatur-Säulenchromatographie Ausb. 632 mg (43%) als orange Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1.

cis-3a,7a-Dihydro-1-[phenyl(trimethylsilyloxy)methylen]-1H-inden (3g): 2 h Erwärmen einer CDCl_3 -Lösung [306 mg (1.04 mmol) in 2 ml] von **2g** auf 50°C erbrachte **3g**. Da bei mehreren Destillationsversuchen auch bei 10^{-4} Torr Zersetzung eintrat, konnte kein analysenreines Produkt erfaßt werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte jedoch außer **3g** keine weiteren Produkte. – IR (Film): 1600, 1630 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.1 - 7.6$ (m, 5H, Aromaten-H), 5.5–6.6 (m, 6H, Vinyl-H), 4.00 (d, 1H, H^{3a} oder H^{7a} , $J_{3a,7a} = 12.5$ Hz), 3.66 (d, 1H, H^{7a} oder H^{3a} , $J_{3a,7a} = 12.5$ Hz), 0.05 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). – MS (70 eV): $m/e = 294$ (M^+ , 100%), 73 (80).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{OSi}$ Ber. 294.2362 Gef. 294.2359 (massenspektrometr.)

10-Methoxy-10-(trimethylsilyloxy)nonafulven (2h): Analog zu **2f** aus dem Lithiumsalz des 1-Methoxycarbonyl-[9]annulen-Anions ($4'\gamma^\ominus \text{Li}^\oplus$). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts (s. Tab. 1) konnten außer **2h** keine weiteren Produkte nachgewiesen werden. Die Tieftemperatur-Säulenchromatographie führte unter hydrolytischer Spaltung der O–Si-Bindung zu 722 mg (82%) *cis,cis,cis,cis-2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-carbonsäure-methylester*, der mit unabhängig synthetisiertem Produkt⁴⁾ identisch war.

cis-3a,7a-Dihydro-1-[methoxy(trimethylsilyloxy)methylen]-1H-inden (3h): Destillation (Sdp. $92 - 95^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) von **2h** lieferte 825 mg (66%) **3h**, das als Isomerengemisch bezüglich der exocyclischen Doppelbindung anfiel. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.3 - 6.2$ (m, 6H, Vinyl-H), 3.4–3.9 (m, 2H, H^{3a} und H^{7a}), 3.56 und 3.63 (s, 3H, OCH_3), 0.25 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). – MS (70 eV): $m/e = 248$ (M^+ , 90%), 218 (100), 143 (90), 116 (75), 73 (90).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$ Ber. 248.2020 Gef. 248.2012 (massenspektrometr.)

Säulenchromatographische Spaltung von 3h: Ließ man 250 mg (1.01 mmol) **3h** in Pentan/Ether (2:1) über eine 10-cm-Florisilsäule laufen, trat wie beim monocyclischen Valenzisomeren **2h** hydrolytische Spaltung der O–Si-Bindung ein, hier zu *cis-3a,7a-Dihydro-1H-inden-1-carbonsäure-methylester*, der mit einem unabhängig synthetisierten Produkt identisch war⁴⁾; Ausb. 152 mg (86%).

10,10-Bis(trimethylsilyloxy)nonafulven (2i): Analog zu **2f** aus 5.0 mmol 1-Carboxy-[9]annulen-Anion als Lithiumsalz ($4'\delta^\ominus \text{Li}^\oplus$) und 1.19 g (11.0 mmol) Trimethylsilylchlorid. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts (s. Tab. 1) trat nur **2i** auf. Wie bei **2h** führte die Tieftemperatur-Säulenchromatographie zu hydrolytischer Spaltung der O–Si-Bindungen. Aus 1.45 g (95% Rohprodukt-Ausb.) **2i** erhielt man 638 mg (83%) *cis,cis,cis,cis-2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-carbonsäure*, die mit unabhängig synthetisiertem Produkt identisch war⁴⁾.

cis-3a,7a-Dihydro-1-[bis(trimethylsilyloxy)methylen]-1H-inden (3i): Destillation (Sdp. 95 bis $100^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) von 1.41 g (92% Rohprodukt-Ausb.) **2i** ergab 382 mg (27%) **3i**. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.2 - 6.1$ (6H, Vinyl-H), 3.3–3.7 (m, 2H, H^{3a} und H^{7a} , $J_{3a,7a} = 12.0$ Hz), 0.22 und 0.23 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). – MS (70 eV): $m/e = 306$ (M^+ , 10%), 234 (40), 147 (30), 116 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$ Ber. 306.2442 Gef. 306.2437 (massenspektrometr.)

Säulenchromatographische Spaltung von 3i: Beim chromatographischen Reinigungsversuch an Florisil mit Pentan/Ether (2:1) als Laufmittel wurde **3i** (306 mg (1.00 mmol) hydrolytisch zu *cis-3a,7a-Dihydro-1H-inden-1-carbonsäure* (86 mg, 53%)) gespalten, identisch mit unabhängig hergestelltem Produkt⁴⁾.

10-(Dimethylamino)nonafulven (2c): In eine Lösung von 7.0 mmol Natrium-cyclononatetraenid ($1^\ominus\text{Na}^\oplus$)⁴⁾ in 20 ml THF wurden unter Rühren langsam 1.40 g (7.00 mmol) (Dimethylamino)methoxycarbenium-methylsulfat (hergestellt aus Dimethylformamid und Dimethylsulfat⁸⁾) gespritzt. Danach wurde noch 2 h bei -15°C gerührt, wobei Orangefärbung auftrat und ein orangeroter, viskoser Niederschlag ausfiel. Nach Abziehen des Tetrahydrofurans und Säulenchromatographie (Florisil, Ether, -10 bis -20°C) konnte nach Abdestillieren des Ethers ein

oranges Öl erhalten werden. Ausb. 0.97 g (80%). – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1. – MS (70 eV): $m/e = 173$ (M^+ , 100%), 172 (94), 129 (18), 115 (13).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ (173.3) Ber. C 83.19 H 8.73 N 8.08 Gef. C 83.32 H 8.65 N 8.13

10-(Dimethylamino)-10-ethoxynonafulven (2d): 7.5 mmol Natrium-cyclononatetraenid ($1^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$)⁴) in 20 ml THF wurden unter Rühren bei -20°C mit 1.75 g (7.53 mmol) (Dimethylamino)diethoxycarbenium-tetrafluorborat (hergestellt aus Dimethylcarbamidsäure-ethylester und Triethyloxonium-tetrafluorborat⁸) versetzt. Dabei trat momentane Reaktion ein, was sich durch eine Gelbfärbung und das Ausfallen eines farblosen Niederschlags bemerkbar machte. Nach dem Zugeben wurde innerhalb 1 h unter Rühren auf 0°C erwärmt. Zur vollständigen Abspaltung von Ethanol und Dimethylamin wurde das Gemisch aus **2d** und 10,10-Diethoxynonafulven (**2e**) 10–12 h bei 10^{-4} Torr gehalten. Danach erhielt man 0.84 g **2d/2e** als rotes Öl. – $^1\text{H-NMR}$: **2d**, s. Tab. 1. – MS (70 eV): $m/e = 218$ (M^+ **2e**, 15%), 217 (M^+ **2d**, 55), 117 (83), 115 (66), 72 (100).

2d : $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$	Ber. 217.2161	Gef. 217.2169	} (massenspektrometr.)
$\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_{19}\text{NO}$	Ber. 218.2194	Gef. 218.2202	
2e : $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$	Ber. 218.2004	Gef. 218.1997	
Ber. 2d : C 77.38 H 8.81 N 6.45, 2e : C 77.05 H 8.29			
Gef. C 77.17 H 8.21 N 3.40			

Stickstoffanalyse und Integral der Protonen der Dimethylaminogruppe führten zu einem **2d**-Anteil von $53 \pm 5\%$.

cis-1-(1-Acetoxyethyliden)-3a,7a-dihydro-1H-inden (3j) durch Acylierung von $4'\alpha^{\ominus} \ddagger \text{K}^{\oplus}$ oder $4\alpha^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ und anschließende Valenzisomerisierung: Tropfte man eine THF-Lösung von 2.0 mmol $4'\alpha^{\ominus} \ddagger \text{K}^{\oplus}$ oder $4\alpha^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ zu 3.93 g (50.0 mmol) Acetylchlorid in 10 ml THF bei -20°C , so entfärbte sich die Anion-Lösung sofort. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde mit wäbr. NaHCO_3 -Lösung versetzt, bis die Gasentwicklung aufhörte, 3mal mit Pentan extrahiert und die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 380 mg (94%, aus $4'\alpha^{\ominus} \ddagger \text{K}^{\oplus}$) bzw. 356 mg (88%, aus $4\alpha^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$) rohes **3j**. – IR (Film): 1680 (Enolacetat-C=C), 1775 cm^{-1} (Carbonyl). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.4-6.3$ (m, 6H, Vinyl-H), 3.7 (mc, 2H, H^{3a} und H^{7a} , $J_{3a,7a} = 12\text{ Hz}$), 2.03 und 2.07 (s, 2.7H, Fehler $\pm 4\%$, COCH_3 von isomeren **3j**), 2.16, 2.22 und 2.25 (s, 0.3H, Fehler $\pm 4\%$, vermutlich COCH_3 von C-acylierten Produkten), 1.96 und 1.98 (s, 3H, CH_3). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3j** aus $4'\alpha^{\ominus} \ddagger \text{K}^{\oplus}$ und $4\alpha^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ sind nicht unterscheidbar.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ Ber. 202.1636 Gef. 202.1631 (massenspektrometr.)

3j aus dem Enolether 3f: 300 mg (1.29 mmol) **3f** in 4 ml THF wurden bei 0°C mit 0.90 ml (1.37 mmol) einer 1.53 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und nach 5 min mit 236 mg (3.00 mmol) Acetylchlorid versetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend. Es resultierten 177 mg (68%) eines Enolacetatgemisches von **3j**, das sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch von dem aus $4'\alpha^{\ominus} \ddagger \text{K}^{\oplus}$ bzw. $4\alpha^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ erhaltenen nur dadurch unterschied, daß die Signale bei $\delta = 2.16, 2.22$ und 2.25 lediglich $5 \pm 4\%$ ausmachten.

3j aus 5a: Umsetzung einer Lösung von 320 mg (2.00 mmol) **5a** in 4 ml THF mit einer Suspension von 82.0 mg (2.05 mmol) Kaliumhydrid in 5 ml THF bei Raumtemp. führte nach 2 h zu einem Gemisch der entsprechenden Enolat-Anionen, das mit 243 mg (3.10 mmol) Acetylchlorid versetzt wurde. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **3j** aus **3f** und führte zu 208 mg (52%) **3j**, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dem aus **3f** erhaltenen völlig entsprach.

Umwandlung von 3j in den Enolsilylether 3f: 208 mg (1.03 mmol) des Enolacetatgemisches **3j** in 4 ml THF wurden bei 0°C mit 1.40 ml (2.14 mmol) einer 1.53 M *n*-Butyllithium-Lösung in He-

xan versetzt. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur gab man 442 mg (4.10 mmol) Chlortrimethylsilan hinzu. Nach einer weiteren h wurde, wie bei der Darstellung von **2f** bzw. **3f** beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 122 mg (53%) **3f**, das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit der analysenreinen Substanz identisch war.

Dickschichtchromatographische Abtrennung eines Isomeren von 3j: 210 mg (1.04 mmol) **3j**-Isomerengemisch ließ man mit Pentan/Ether (5 : 1) über Kieselgel laufen. Danach konnten 76 mg (36%) des schneller wandernden Isomeren von **3j** rein erhalten werden, während das andere (mit dem CH_3 -Singulett bei $\delta = 2.07$) zusammen mit den (vermutlichen) *C*-Acylierungsprodukten, die Signale bei $\delta = 2.16, 2.22$ und 2.25 aufweisen, wanderte. – IR (Film): 1680 (Enolacetat $\text{C}=\text{C}$), 1775 cm^{-1} (Carbonyl). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.23$ (d, 1H, H^2 , $J_{2,3} = 7\text{ Hz}$), $5.4\text{--}5.9$ (m, 5H, Vinyl-H), 3.7 (m, 2H, H^{3a} und H^{7a} , $J_{3a,7a} = 12.0\text{ Hz}$), 2.03 (s, 3H, CH_3), 1.96 (s, 3H, CH_3).

Protonierung von $4\alpha^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$

1-(2,4,6,8-Cyclononatetraen-1-yl)ethanon (6a): Versetzte man eine Lösung von 2.0 mmol $4\alpha^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ in THF^4) bei 0°C mit 1 ml $0.05\text{ N H}_2\text{SO}_4$, rührte 5 min bei 0°C und extrahierte 3mal mit je 10 ml auf 0°C gekühltem Pentan, so erhielt man nach Trocknen mit MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels 278 mg (87%) **6a**, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit demjenigen einer unabhängigen dargestellten Probe⁴⁾ übereinstimmte. 4 h Erwärmen auf 60°C lieferte quantitativ **5a**⁴⁾.

1-(1,4,6,8-Cyclononatetraen-1-yl)ethanon (6b): Versetzte man eine Lösung von 2.0 mmol $4\alpha^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ in THF^4) bei 0°C mit 3 ml einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung, rührte 5 min bei dieser Temp. und extrahierte 3mal mit insgesamt 30 ml auf 0°C gekühltem Pentan, so erhielt man nach Trocknen mit MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels 302 mg (94%) **6b** als hellgelbes Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C): $\delta = 7.13$ (t, 1H, H^2 , $J_{2,3} = 7.5\text{ Hz}$), $5.5\text{--}6.4$ (m, 6H, $\text{H}^4\text{--H}^9$), 3.25 (dd, 2H, H^3 , $J_{3,4} = 5.0$, $J_{2,3} = 7.5\text{ Hz}$), 2.35 (s, 3H, COCH_3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ Ber. 160.1400 Gef. 160.1401 (massenspektrometr.)

1-(cis-3a,7a-Dihydro-1H-inden-3-yl)ethanon (5b)

a) Aus **6b**: 4 h Erwärmen von **6b** (82.0 mg, 5.13 mmol, in 1 ml CDCl_3) auf 60°C führte dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge ausschließlich zu **5b**. – IR: 1695 cm^{-1} (Carbonyl). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.90$ (m, 1H, H^2), $5.5\text{--}6.1$ (m, 4H, $\text{H}^4\text{--H}^7$), $3.0\text{--}4.0$ (m, 2H, H^{3a} und H^{7a}), 2.8 (m, 1H, H^1), 2.32 (m + s, 4H, COCH_3 und H^1).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ Ber. 160.1400 Gef. 160.1399 (massenspektrometr.)

b) Aus **5a**: 320 mg (2.00 mmol) **5a** in 10 ml Methanol/DMSO (3 : 1) wurden mit einer Spatelspitze Natriummethylat versetzt. Nach der Isomerisierung (24 h bei 60°C) wurde in Wasser gegossen, 3mal mit Pentan extrahiert, die Lösung mit MgSO_4 getrocknet und Pentan abgezogen. Es resultierten 2.91 mg (91%) eines Öls, das dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge aus 80% **5b** und 20% **5a** bestand.

Reaktionskinetische Untersuchungen wurden wie in der voranstehenden Arbeit⁴⁾ durchgeführt. Die Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ sind mit einem Fehler von $\pm 15\%$ behaftet.

¹⁾ 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 Professor Hafner für die Einsicht in diese Arbeit.

- 2) T. J. Katz und P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2852 (1963); **86**, 5194 (1965); E. A. Lalanette und R. E. Benson, ebenda **85**, 2853 (1963); **87**, 1941 (1965); G. Boche, D. Martens und W. Danzer, *Angew. Chem.* **81**, 1003 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 984 (1969); G. Boche, H. Weber und A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **111**, 2833 (1978); G. Boche und A. Bieberbach, ebenda **111**, 2850 (1978).
- 3) M. Neuenschwander und A. Frey, *Chimia* **28**, 117 (1974); **28**, 119 (1974).
- 4) G. Boche, F. Heidenhain, W. Thiel und R. Eiben, *Chem. Ber.* **115**, 3167 (1982), vorstehend.
- 5) J. Sandström und U. Sjöstrand, *Tetrahedron* **34**, 371 (1978).
- 6) R. W. Millar und M. Neuenschwander, *Chimia* **33**, 54 (1979).
- 7) R. Gompper, *Angew. Chem.* **76**, 412 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 560 (1964); H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, W. A. Benjamin, Menlo Park 1972.
- 8) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, *Liebigs Ann. Chem.* **641**, 1 (1961).
- 9) G. Schulz, Dissertation, Univ. München 1965.
- 10) Daß man bei Ketenacetalen, die push-pull-Olefine sind wie **2f**, eine niedere Rotationsbarriere für die Rotation um die C=C-Bindung finden kann, wenn auch die Akzeptorsubstituenten die Voraussetzungen dazu mitbringen, zeigen die Arbeiten von Y. N. Kuo, F. Chen, C. Ainsworth und J. Bloomfield, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 137.
- 11) H. O. House, R. A. Auerbach, M. Gall und N. P. Peet, *J. Org. Chem.* **38**, 514 (1973).
- 12) S. Murai, Y. Kuroki, K. Hasegawa und S. Tsutsumi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 946.
- 13) H. U. Wagner und H. H. Vogt, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 775.

[31/82]