

**3-Phenyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin (69a)  
aus Azobenzol<sup>[44]</sup>**

Eine Mischung von 5 g Azobenzol, 2 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und 45 ml Benzol wird bei 150 atm CO 30 min auf 220–230 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fallen aus der Lösung 5,2 g einer kristallinen Substanz aus, die abfiltriert werden. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, um den Katalysator thermisch zu zersetzen. Die anorganischen Bestandteile werden abfiltriert und die Lösung enthält danach 0,1 g 2-(3-Hydroxyindazol-2-yl)benzoesäurelacton. Die Kristalle werden mit einer 5-proz. wäßrigen

NaOH-Lösung behandelt. 0,7 g (= 12,1 %) der Festsubstanz sind darin unlöslich (Diphenylharnstoff). Die restliche Substanz kann aus der Lösung durch Ansäuern mit  $\text{CO}_2$ , HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als weißes kristallines Produkt gefällt werden und ergibt 3-Phenyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin ( $F_p = 275^\circ\text{C}$ ).

*Herrn Prof. Dr. F. Korte danke ich für Anregungen und förderndes Interesse, den Herren Dr. H. Beecken, Dr. D. Scharf und Dr. H. J. Schulze-Steinen für Diskussionen während der Abfassung des Manuskripts.*

Eingegangen am 4. Juni 1965 [A 510]

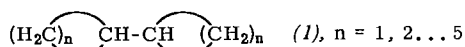
## ZUSCHRIFTEN

### Die Konformationen von trans-1,2-Dicyclopropyl-äthylen und Vinylcyclopropan

Von Prof. Dr. W. Lüttke und Dipl.-Chem. A. de Meijere

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

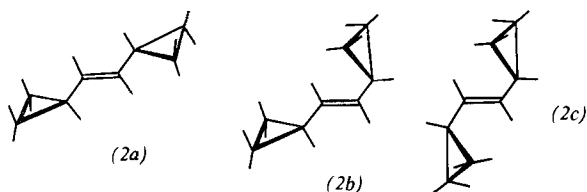
Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen<sup>[1]</sup> über die Rotationsisomerie des 1,3-Butadiens und der niederen



Bicycloalkyle (1) interessierte die Frage, wie sich Vinylcyclopropan, das Zwischenglied zwischen dem 1,3-Butadien [(1),  $n = 1$ ] und dem Bicyclopropyl [(1),  $n = 2$ ], in Bezug auf seine Konformation verhält.

Für eine schwingungsspektroskopische Untersuchung dieser Frage ist das Vinylcyclopropan selbst nicht geeignet, weil sich die denkbaren Konformer des Moleküls (s-trans-, s-cis- und gauche-Formen) in ihrer Symmetrie und damit ihren Schwingungsauswahlregeln nicht genügend unterscheiden (Punktgruppen:  $C_s$ ,  $C_s$  bzw.  $C_1$ ).

Wir haben daher das IR-Spektrum des trans-1,2-Dicyclopropyläthylens (2), eines Vinylcyclopropan-Systems mit potentiellm Symmetriezentrum, im flüssigen und kristallinen Zustand gemessen.

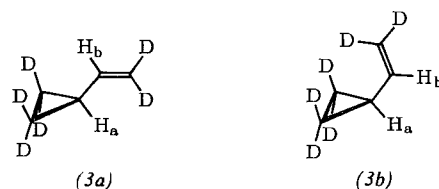


Die wichtigste Erscheinung war das Auftreten einer  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  und zweier intensiver Banden bei  $952$  und  $960\text{ cm}^{-1}$  (nicht-ebene  $\text{C}-\text{H}$ -Deformationsschwingung trans-1,2-substituierter Äthylene<sup>[2])</sup> im Spektrum der Flüssigkeit, von denen im Kristallspektrum die Banden bei  $1660$  und  $952\text{ cm}^{-1}$  fehlen.

Nach experimentellen Befunden<sup>[3]</sup> und theoretischen Berechnungen<sup>[4]</sup> hat der Cyclopropanaldehyd ein zweizähliges Torsionspotential mit Minima bei  $\varphi = 0$  und  $\varphi = 180^\circ$  ( $\varphi = \text{Torsionswinkel}$ ). Daher ist zu vermuten, daß bei dem isoelektronischen Vinylcyclopropan ebenfalls nur die s-trans- und die s-cis-Konformationen ( $\varphi = 180$  bzw.  $0^\circ$ ) stabil sind, zumal die hier gegenüber dem Aldehyd hinzukommende sterische Wechselwirkung zwischen Wasserstoffatomen nur für diese beiden Konformationen minimal sein kann<sup>[5]</sup>. Dieser grundsätzliche Unterschied zum Bicyclopropyl<sup>[1]</sup> folgt aus der andersartigen Geometrie des Moleküls.

Demnach besteht das kristalline trans-1,2-Dicyclopropyl-äthylen ausschließlich aus einem der beiden zentrosymmetrischen Konformeren, s-trans-s-trans- (2a) oder s-cis-s-cis- (2c), während in der Flüssigkeit zusätzlich das s-cis-s-trans-Konformer (2b) im Gleichgewicht vorliegt.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnten wir sicherstellen, daß die s-trans-Konformation im Vinylcyclopropan energetisch günstiger ist als die s-cis-Konformation. Wir haben dazu die Temperaturabhängigkeit der vicinalen  $\text{H},\text{H}$ -Kopplungskonstante  $J_{ab}$  im Hexadeuterio-vinylcyclopropan (3) gemessen.



Die Umwandlung zwischen der s-trans-Form (3a) und der s-cis-Form (3b) verläuft im untersuchten Temperaturbereich sehr schnell. Man beobachtet daher eine mittlere Kopplungskonstante (siehe Tabelle, 2. Spalte), für die folgende Gleichung gilt ( $x_{\text{trans}}$  und  $x_{\text{cis}}$ : Molenbrüche der s-trans- bzw. s-cis-Formen):

$$J_{ab}^{\text{beob.}} = x_{\text{trans}} \cdot J_{ab}^{\text{trans}} + x_{\text{cis}} \cdot J_{ab}^{\text{cis}} \quad (a)$$

$J_{ab}^{\text{trans}}$  ist sicher größer als  $J_{ab}^{\text{cis}}$ <sup>[6]</sup>. Daher folgt aus dem Größerwerden von  $J_{ab}^{\text{beob.}}$  mit sinkender Temperatur, daß die Konzentration des trans-Konformeren zunimmt. Die s-trans-Konformation ist somit die energieärmere.

Temp. [°C]	$J_{ab}^{\text{beob.}}$ [Hz]	$x_{\text{trans}}$	$x_{\text{cis}}$
−30	9,13	0,69	0,31
−10	9,05	0,68	0,32
+60	8,38	0,56	0,44
+80	8,15	0,53	0,47

Unter der Annahme, daß  $J_{ab}^{\text{trans}}$  zwischen 11 und 12 Hz<sup>[7]</sup>,  $J_{ab}^{\text{cis}}$  zwischen 4,5 und 6 Hz<sup>[8]</sup> liegt, erhält man nach Gleichung (a) die Gleichgewichtskonzentrationen  $x_{\text{trans}}$  und  $x_{\text{cis}}$ . (In der Tabelle, Spalte 3 und 4, sind nur die für  $J_{ab}^{\text{trans}} = 11,0\text{ Hz}$  und  $J_{ab}^{\text{cis}} = 5,0\text{ Hz}$  resultierenden Werte von  $x_{\text{trans}}$  und  $x_{\text{cis}}$  angegeben.)

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante

$$K = x_{\text{trans}}/x_{\text{cis}}$$

wurde der Energieunterschied zwischen dem trans- und dem cis-Konformeren graphisch zu  $1,1 \pm 0,2$  kcal/Mol ermittelt.

Eingegangen am 10. Februar 1966 [Z 171]

[1] W. Lüttke, A. de Meijere, H. Wolff, H. Ludwig u. H. W. Schrötter, *Angew. Chem.* 78, 141 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 123 (1966).

[2] L. J. Bellamy: *The IR-Spectra of Complex Molecules*. Methuen, London 1960, S. 45.

[3] L. S. Bartell u. J. P. Guillory, *J. chem. Physics* 43, 647 (1965).

[4] R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* 1965, 3819.

[5] In einer kürzlich erschienenen Mitteilung [*Angew. Chem.* 78, 266 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 251 (1966)] vertreten H. Günther und D. Wendisch die Ansicht, daß bei Vinylcyclopropanderivaten eine trans- ( $\varphi = 180^\circ$ ) und zwei gauche-Formen ( $\varphi \approx 40^\circ$ ) die stabilen Konformeren seien. — Die Betrachtung eines Molekülmodells des Vinylcyclopropans zeigt ebenso wie die Berechnung der Summe sämtlicher H...H-Wechselwirkungen als Funktion des Torsionswinkels  $\varphi$  [Potentialansatz nach L. S. Bartell, *J. chem. Physics* 32, 827 (1960)] ein schmales Minimum bei cis-Stellung ( $\varphi = 0^\circ$ ) und einen breiten Minimumbereich für die trans-Stellung ( $\varphi = 180^\circ \pm 100^\circ$ ). Die beiden Maxima der Torsionspotentialkurve liegen bei  $\varphi \approx 40$  und  $320^\circ$ .

[6] H. Suhr: *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*. Springer, Berlin 1965, S. 53.

[7] A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin u. H. Günther, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2748 (1962).

[8] J. B. Lambert, L. J. Durham, P. Lepoutere u. J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3896 (1965).

## Reaktionen $\alpha,\alpha$ -disubstituierter Benzylianionen mit Carboniumionen. Synthese von p-Chinodimethanen

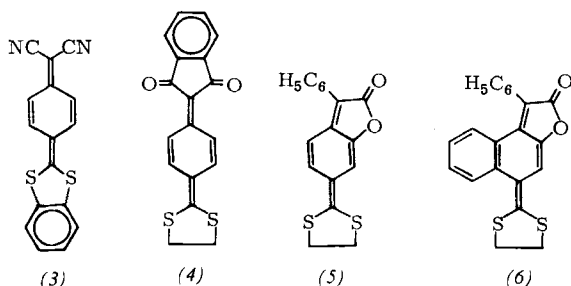
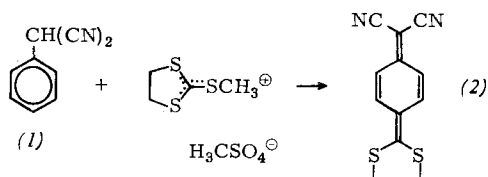
Von Prof. Dr. R. Gompper, Dr. E. Kutter und  
Dipl.-Chem. H.-U. Wagner

Institut für Organische Chemie der Universität München

Benzylianionen sind ambifunktionelle nucleophile Systeme mit dem exocyclischen  $\alpha$ -C-Atom und den o- und p-Kern-C-Atomen als reaktiven Zentren. Nach MO-Berechnungen<sup>[1]</sup> trägt das  $\alpha$ -C-Atom den Hauptteil der negativen Ladung (vgl. dazu z. B. die Deuterierung des  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzylkations<sup>[2]</sup>).

Wir haben mit der Absicht, durch Verwendung stabiler Kationen thermodynamische Kontrolle und damit Kernsubstitution zu erreichen (vgl. analoge Reaktionen der Phenole<sup>[3]</sup>), die Umsetzung von Benzylianionen mit Carboniumionen studiert und gefunden, daß auf diese Weise Chinodimethane synthetisiert werden können.

Erhitzt man (1) mit 2-Methylthio-1,3-dithiolanium-methylsulfat ca.  $\frac{1}{2}$  Std. in Eisessig/Pyridin zum Sieden, so resultiert

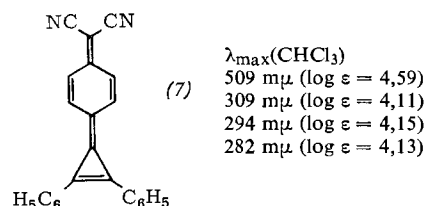


mit etwa 50 % Ausbeute das tiefblaue stabile Chinodimethan (2), das man nach Absaugen des Lösungsmittels isoliert. Nach demselben Verfahren haben wir die gleichfalls stabilen Verbindungen (3) bis (6) gewonnen. ((2) bis (6) zersetzen sich oberhalb  $200^\circ\text{C}$ ). Die Struktur von (2) als p-Chinodimethan ergibt sich aus dem NMR-Spektrum. Die Chinodimethane (2)–(4) zeigen negative, (5) und (6) positive Halochromie (siehe Tab.).

	UV-Spektrum [a] in			
	$\text{CHCl}_3$		$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	
	$\lambda_{\text{max}}$ [m $\mu$ ]	log $\epsilon$	$\lambda_{\text{max}}$ [m $\mu$ ]	log $\epsilon$
(2)	595	4,51	576	3,09
	550	4,69	535	3,02
	512	4,61	500	2,75 (S)
(3)	638	4,75	612	1,70
	590	4,79	570	1,49
	547	4,57	540	1,18 (S)
(4)	638	4,93	505	3,34
	585	4,89		
	545	4,45		
	512	4,22 (S)		
(5)	505	4,58	540	3,54
(6)	470	4,40	482	4,04

[a] Es sind nur die längstwelligen Banden und Bandengruppen aufgeführt. (S) = Schulter.

Den Anwendungsbereich der Reaktion macht die Bildung des Methylene-cyclopropens (7) durch Umsetzung von (1) mit (Äthoxy-diphenylcyclopropenyl)-tetrafluorborat (8) (Erhitzen in Eisessig/Pyridin) deutlich. IR- und PMR-Spektren stehen mit der angegebenen Struktur in Einklang. Analog wie (1) scheint 2-Phenylindan-1,3-dion mit (8) zu reagieren; wir haben das entsprechende Chinodimethan bisher allerdings nur in Form eines gelben Perchlorats [ $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN})$ : 374, 320, 259 m $\mu$ ; log  $\epsilon$  = 4,50, 4,30, 4,21] isolieren können.



Orientierende Versuche haben gezeigt, daß (1) auch mit Amidacetalen, die zu den potentiellen Carboniumionen zählen, und verwandten Verbindungen reagiert.

Eingegangen am 2. März 1966 [Z 186]

[1] R. Waack u. M. A. Doran, *J. physic. Chem.* 68, 1150 (1964).

[2] G. Russell, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 2017 (1959).

[3] R. Gompper u. E. Kutter, *Chem. Ber.* 98, 1365 (1965).

## N-Stannyl-ketenimine und Äthyl-stannyl-ketenacetale durch 1,4-Hydrostannierung konjugiert ungesättigter Systeme

Von Prof. Dr. W. P. Neumann, Dr. R. Sommer  
und cand. chem. E. Müller

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

Konjugierte Diene, z. B. 1,3-Butadien, addieren Organozinnhydride radikalisch in Gegenwart von Katalysatoren bei  $60$ – $80^\circ\text{C}$ , überwiegend in 1,4-Stellung<sup>[1]</sup>. Wir fanden jetzt eine polare 1,4-Hydrostannierung konjugiert ungesättigter Systeme, deren C=C-Gruppe genügend stark polarisiert ist, z. B. von Alkyliden-malodinitrilen (1). Dabei entstehen, meist schon bei  $20^\circ\text{C}$  und ohne Katalysator, in stark exothermer Reaktion quantitativ N-Stannyl-ketenimine (2). Dies überrascht, denn bisherige Versuche zur Umsetzung von Organo-