

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. Schröter, 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 Vinylcyclopropanerivaten eine trans- ( $\varphi = 180^\circ$ ) und zwei gauche-Formen ( $\varphi \approx 40^\circ$ ) die stabilen Konformeren seien. — Die Betrachtung eines Moleküllmodells 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 Minimumsbereich 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 Benzylanionen mit Carboniumionen. Synthese von p-Chinodimethanen

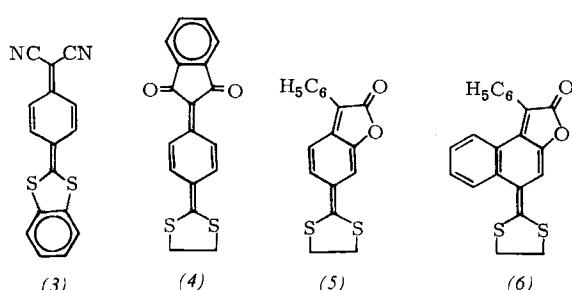
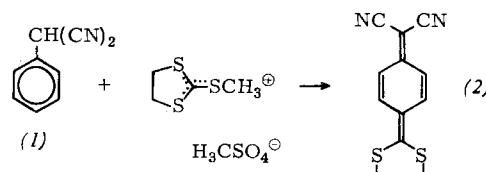
Von Prof. Dr. R. Gompper, Dr. E. Kutter und Dipl.-Chem. H.-U. Wagner

Institut für Organische Chemie der Universität München

Benzylanionen 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  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzylkaliums<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 Benzylanionen mit Carboniumionen studiert und gefunden, daß auf diese Weise Chinodimethane synthetisiert werden können.

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

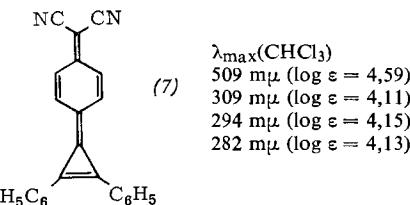


mit etwa 50 % Ausbeute das tiefblaue stabile Chinodimethan (2), das man nach Absaugen des Lösungsmittels isoliert. Nach demselben Verfahren haben wir die ebenfalls stabilen Verbindungen (3) bis (6) gewonnen. ((2) bis (6) zersetzen sich oberhalb  $200^\circ\text{C}$ ). Die Struktur von (2) als p-Chinodimethan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

	UV-Spektrum [a] in			
	CHCl <sub>3</sub>	log ε	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	log ε
λ <sub>max</sub> [mμ]		λ <sub>max</sub> [mμ]		
(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		
(5)	512	4,22 (S)		
	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 Methylen-cyclopropens (7) durch Umsetzung von (1) mit (Äthoxy-diphenylcyclopropenium)-tetrafluoroborat(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 mμ; log ε = 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-Stannylnketenimine und Äthyl-stannylnketenacetale 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  $60\text{--}80^\circ\text{C}$ , 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 Alkylen-malodinitrilen (1). Dabei entstehen, meist schon bei  $20^\circ\text{C}$  und ohne Katalysator, in stark exothermer Reaktion quantitativ N-Stannylnketenimine (2). Dies überrascht, denn bisherige Versuche zur Umsetzung von Organo-