

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 φ [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° .

[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 α,α -disubstituierter Benzylianionen mit Carboniumionen. Synthese von p-Chinodimethanen

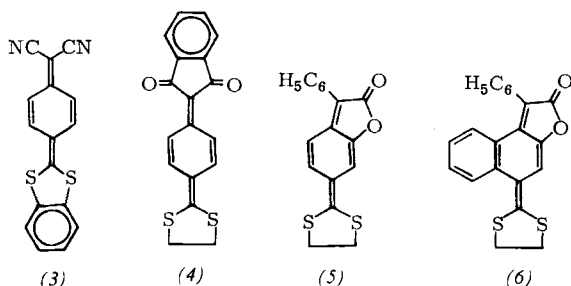
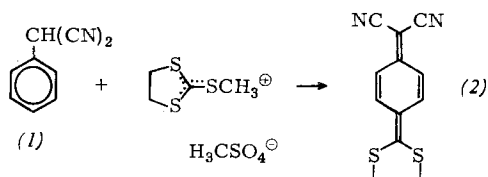
Von Prof. Dr. R. Gompper, Dr. E. Kutter und Dipl.-Chem. H.-U. Wagner

Institut für Organische Chemie der Universität München

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

Wir haben mit der Absicht, durch Verwendung stabiler Kationen thermodynamische Kontrolle und damit Kernsubstitution zu erreichen (vgl. analoge Reaktionen der Phenole^[3]), 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

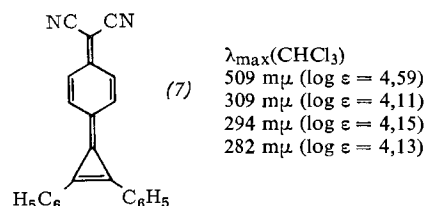


mit etwa 50 % Ausbeute das tiefblaue stabile Chinodimethan (2), das man nach Absaugen des Lösungsmittels isoliert. Nach demselben Verfahren haben wir die gleichfalls stabilen Verbindungen (3) bis (6) gewonnen. ((2) bis (6) zersetzen sich oberhalb 200°C). Die Struktur von (2) als p-Chinodimethan ergibt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

	UV-Spektrum [a] in			
	CHCl_3		$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	
	λ_{max} [m μ]	log ϵ	λ_{max} [m μ]	log ϵ
(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 μ ; 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°C , überwiegend in 1,4-Stellung^[1]. 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°C und ohne Katalysator, in stark exothermer Reaktion quantitativ N-Stannyl-ketenimine (2). Dies überrascht, denn bisherige Versuche zur Umsetzung von Organo-