

imine unter diesen Bedingungen stabil sind<sup>[6]</sup>, können die hier erwarteten Dienylketenimine (7) nicht isoliert werden. Bei der Dehydratisierung von (6) entstehen die Cyclisierungsprodukte von (7); wir erhielten in Ausbeuten bis zu 80 % die *N*-alkylierten Cyclohexadienimine (8a)–(8e)<sup>[7]</sup> als farblose bis blaßgelbe Verbindungen<sup>[9]</sup>.

Die Cyclohexadienimine (8) eröffnen nun ihrerseits den Zugang zu den Dienylketeniminen (7). So kann z. B. (7a) durch UV-Belichtung einer Lösung von (8a) erzeugt und im IR- [ $\bar{v} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[6]</sup>; in 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF)] sowie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [ $\delta(\text{CH}_3) = 2.02$  (R<sup>1</sup>), 1.26,  $J = 7 \text{ Hz}$  (R<sup>2</sup>), in [D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran ([D<sub>8</sub>]-THF)] neben unumgesetztem (8a) nachgewiesen werden. Die Lebensdauer des Dienylketenimins (7a) ist stark solvensabhängig: in MTHF oder [D<sub>8</sub>]-THF ist es bei Raumtemperatur tagelang stabil; hingegen ist es in [D<sub>8</sub>]-Toluol zwar bei  $-60^\circ\text{C}$  beständig, geht jedoch oberhalb  $0^\circ\text{C}$  in wenigen Minuten wieder in (8a) über.

#### Arbeitsvorschrift

Synthese von (8a): Man löst 2.0 g (5a)<sup>[10]</sup> in 400 ml Benzol, setzt 50 ml Isopropylamin-Lösung (3 M in Benzol) zu und belichtet bei Raumtemperatur unter Stickstoff (Hg-Hochdruckbrenner Hanau TQ 150, Zwangsumwälzapparatur) bis zur vollständigen Entfärbung (ca. 22 min). Nach Abziehen des Lösungsmittels kann (6a) mit *n*-Hexan kristallisiert und aus Ethanol/*n*-Hexan umgelöst werden; Ausbeute 2.25 g (96 %) (6a),  $F_p = 88\text{--}90^\circ\text{C}$ . Zu 2.9 g (11 mmol) Triphenylphosphoran in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan lässt man unter Stickstoff die Lösung von 1.8 g (11 mmol) Brom in 10 ml Dichlormethan und danach 9 ml Triethylamin tropfen. Zu dieser Lösung werden 2.25 g (6 mmol) (6a) gegeben. Nach Erhitzen (5 h unter Rückfluß) und Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in 50 ml Benzol auf, filtriert und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man engt ein, chromatographiert über Kieselgel (Aktivität II), eluiert mit Benzol, dampft im Vakuum ein und

fällt 0.5–0.6 g (22–27 %) (6a) mit *n*-Hexan aus. Die Mutterlauge wird eingeengt, das hellgelbe Öl mit wenig Methanol zur Kristallisation gebracht und noch einmal aus Chloroform/Methanol umgelöst: Man erhält 1.0–1.3 g farbloses (8a) [70–80 % bezogen auf umgesetztes (6a)].  $F_p = 115^\circ\text{C}$ ; MS:  $m/e = 377 (M^+, 92\%), 334 (M^+ - C_3H_7, 100\%);$  <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.04$  (d, 6 H,  $J = 7 \text{ Hz}$ , Isopropyl-CH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.69 (hept., 1 H,  $J = 7 \text{ Hz}$ , tert. H), 6.15 und 6.28 (AB, 2 H,  $J = 6 \text{ Hz}$ , Vinyl-H), 6.75–7.80 (m, 15 H, Phenyl-H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 164.9$  (C=N), 51.0 (N—CH), 24.2 und 22.4 (Isopropyl-CH<sub>3</sub>); UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 337$  (4.20), 250 (4.00) Sch,  $\lambda_{\text{min}} = 283$  (3.63); IR (KBr):  $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$  (m). Darstellung und spektroskopische Daten für (8b)–(8e) entsprechen weitgehend den Angaben für (8a).

Eingegangen am 20. März 1978 [Z 968]

- [1] Übersicht: *A. J. Waring*, *Adv. Alicycl. Chem.* 1, 129 (1966); zit. Lit.
- [2] Bisher beschriebene 2,4-Cyclohexadienimine: *P. Claus, W. Vycudilík*, *Monatsh. Chem.* 101, 396 (1970); *P. Claus, W. Vycudilík, W. Rieder*, *ibid.* 102, 1571 (1971); *R. Okazaki, Y. Inagaki, N. Inamoto*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 414; *Y. Inagaki, R. Okazaki, N. Inamoto*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 1142 (1976); *R. Adams, E. Angello, R. S. Colgrove*, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5617 (1955).
- [3] Übersicht: *G. Quinkert*, *Angew. Chem.* 87, 851 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 790 (1975); *Pure Appl. Chem.* 33, 285 (1973), zit. Lit.
- [4] *W. Dannenberg, H. Perst*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 1873, zit. Lit.
- [5] Übersicht: *G. Quinkert*, *Angew. Chem.* 84, 1157 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 1072 (1972), zit. Lit.
- [6] *H. J. Bestmann, J. Lienert, L. Mott*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 718, 24 (1968); vgl. *G. R. Krow*, *Angew. Chem.* 83, 455 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 435 (1971), zit. Lit.
- [7] Die Konfiguration an der C=N-Bindung ist noch ungeklärt; bei (8a) und (8b) wird jeweils nur ein Stereoisomer beobachtet, während bei (8c) und (8d) zwei Stereoisomere nachweisbar sind.
- [8] *H. Perst*, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4189.
- [9] Beim Versuch der direkten Überführung von (5) in (8) traten Dienon-Phenol-Umlagerungen ein, vgl. [1].
- [10] *H. H. Eckhardt, H. Perst*, noch unveröffentlicht.

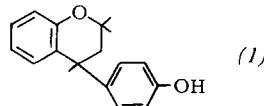
## RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

wandten Verbindungen. Die Käfige aus den Molekülen (1) werden durch Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen zusammengehalten; je sechs O-Atome bilden Decke und Boden des Käfigs. In jedem dieser Hohlräume werden zwei kleine oder ein größeres Gastmolekül aufgenommen. (1) wurde u. a. als Matrix für Untersuchungen an in situ erzeugten Radikalen verwendet. Clathrate aus (1) und SF<sub>6</sub> wurden für die Lage- und kontrollierte Freisetzung dieses Gases vorgeschlagen. [Clathrates and Molecular Inclusion Phenomena. *Chem. Soc. Rev.* 7, 65–87 (1978); 153 Zitate]

[Rd 20]

Über kristalline Clathrate, in denen das Gastmolekül wie in einem Käfig eingeschlossen vorliegt, berichten *D. D. MacNi-*



*col, J. J. Kendrick und D. R. Wilson*. Der Aufsatz befasst sich vor allem mit Käfigen aus dem Chroman (1) und ver-

Mit festen Elektrolyten auf der Basis von Silberiodid befasst sich *S. Geller*. Die elektrische Leitfähigkeit in einem echten festen Elektrolyten ist eine inhärente Eigenschaft des Kristalls und direkt mit der Kristallstruktur verknüpft. Eine solche Struktur ist charakterisiert durch 1. viele verfügbare Plätze für die beweglichen Kationen (oder ggf. Anionen), 2. ein System von Kanälen oder Gängen, das durch Flächenverknüpfung der Anionenpolyeder zustandekommt (oder ggf. Anionen- und Kationenpolyeder). Der feste Elektrolyt mit der höchsten Leitfähigkeit ist RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>; weitere bemerkenswerte Verbindungen