

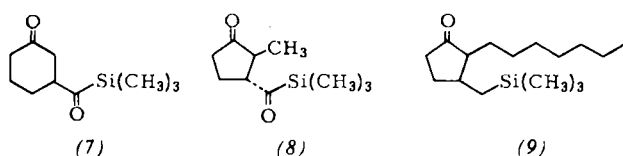
Tabelle 1. Ausbeuten an den aus Thioacetalen (1) und Enonen (2) dargestellten Ketonen (4).

M	n	R	E	Ausb. [%] [a]
Si	2	CH ₃	H	73
Sn	2	CH ₃	H	70
Si	2	CH ₃	CH ₃	71
Si	2	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	65
Sn	2	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	65
Si	3	CH ₃	H	78 [b]
Sn	3	CH ₃	H	75
Sn	3	n-C ₄ H ₉	H	65
Si	3	CH ₃	CH ₃	75
Sn	3	C ₆ H ₅	H	60
Si	4	CH ₃	H	60

[a] Durch Kurzwegdestillation im Vakuum isolierte Produkte.

[b] Fp = 56°C.

Die schwefelfreien Carbonylverbindungen (7), (8) und (9) haben wir durch Thioacetalhydrolyse oder Raney-Nickel-Entschwefelung von Addukten (4a) hergestellt. Ausbeuten: 71,66



bzw. 60%; ¹H-NMR (CCl₄): Si(CH₃)₃-Singuletts bei δ = 0,2, 0,23 bzw. 0,25; CH₃ in (8): 0,95 (d, 7 Hz); IR: 1710, 1640; 1745, 1635; bzw. 1735.

Eingegangen am 8. August 1974 [Z 112]

CAS-Registry-Nummern:

(1a), R = CH₃: 53369-90-7 / (1b), R = CH₃: 53369-91-8 /
 (1b), R = n-C₄H₉: 53369-99-6 / (1b), R = C₆H₅: 53370-00-6 /
 (2), n = 2: 930-30-3 / (2), n = 3: 930-68-7 / (2), n = 4: 1121-66-0 /
 (5), n = 3: 53369-93-0 / (6), n = 3, E¹ = E² = H: 53369-94-1 /
 (6), n = 3, E¹ = CH₃, E² = H: 53369-95-2 / (7): 53369-96-3 /
 (8): 53369-97-4 / (9): 53369-98-5 / (4), M = Si, n = 2, R = CH₃, E = H:
 53370-01-7 / (4), M = Sn, n = 2, R = CH₃, E = H: 53370-02-8 /
 (4), M = Si, n = 2, R = E = CH₃: 53370-07-3 / (4), M = Si, n = 2, R = CH₃,
 E = n-C₇H₁₅: 53418-35-2 / (4), M = Sn, n = 2, R = CH₃, E = n-C₅H₁₁:
 53370-10-8 / (4), M = Si, n = 3, R = CH₃, E = H: 53370-03-9 /
 (4), M = Sn, n = 3, R = CH₃, E = H: 53370-04-0 / (4), M = Sn, n = 3,
 R = n-C₄H₉, E = H: 53370-05-1 / (4), M = Si, n = 3, R = E = CH₃:
 53370-08-4 / (4), M = Sn, n = 3, R = C₆H₅, E = H: 53370-06-2 /
 (4), M = Si, n = 4, R = CH₃, E = H: 53370-09-5.

[1] a) Über Cyanhydrinderivate: H. Stetter u. M. Schreckenberg, Angew. Chem. 85, 89 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 81 (1973); Tetrahedron Lett. 1973, 1461; Chem. Ber. 107, 210 (1974); E. Leete, M. R. Chedekel

u. G. B. Bodem, J. Org. Chem. 37, 4465 (1972). b) Über Cuprate von Thioacetalen: T. Mukaiyama, K. Narasaka u. M. Furusato, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8641 (1972). c) Über Anionen von Thioacetal-monosulfoxiden: R. H. Schlessinger et al., Tetrahedron Lett. 1973, 2595, 2599, 2603, 3267, 3271, 3275. d) Über Nitroalkan-Anionen: J. E. McMurry et al., J. Amer. Chem. Soc. 93, 5309 (1971); J. Org. Chem. 38, 4367 (1973); 39, 258, 259 (1974). e) Über Carbonylnickelderivate: E. J. Corey u. L. S. Hegedus, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4926 (1969). f) Über Oxazolone: W. Steglich et al., Angew. Chem. 83, 725, 727 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 653, 655 (1971).

[2] Bei den unter [1c] beschriebenen Michael-Additionen werden zusätzlich stabilisierte, von Thioacetalen abgeleitete Anionen verwendet.

[3] a) Herstellung von (1a) siehe [4a]. Zur Darstellung von (1b) wird (CH₃S)₂CHLi [4] mit Chlorstannanen umgesetzt und das entstehende (CH₃S)₂CHSnR₃ mit Lithiumdiisopropylamid in THF/HMPA bei -78 bis -30°C metalliert. b) Vor der Transmetallierung von (3b) zu (5) (CH₃Li bei -100°C) wird das Diisopropylamin mit dem größten Teil des THF (wird später ersetzt) bei 0°C Badtemperatur und 0,001 Torr abgezogen.

[4] a) Lithiierte Silylthioacetale: D. Sebach, M. Kolb u. B.-Th. Gröbel, Chem. Ber. 106, 2277 (1973). b) Lithiierte Stannyldithiane: I. Willert u. B.-Th. Gröbel, Universität Gießen, 1973 (bisher unveröffentlicht).

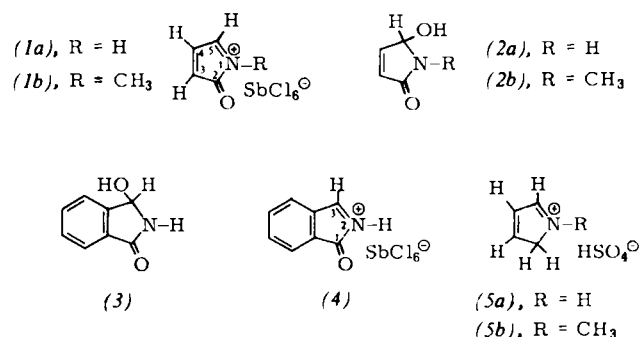
[5] (R₃Sn)₂CCl₂ + RLi → (R₃Sn)CCl₂Li siehe D. Seyferth, F. M. Armbricht jr. u. E. M. Hanson, J. Organometal. Chem. 10, P-25 (1967); (R₃Sn)CBr₃ + RLi → (R₃Sn)CBr₂Li siehe D. Seyferth et al., ibid. 44, 299 (1972).

Stabile Lösungen von Salzen des 1-Aza-2-cyclopentadienons in Thionylchlorid/Antimonpentachlorid^[**]

Von Wilhelm Flitsch und Klaus Gurke^[*]

Die Stabilität der Cyclopentadienone wird durch Ringstickstoffatome nicht wesentlich erhöht: unsubstituierte Azacyclopentadienone sind nicht bekannt^[1]; Diazacyclopentadienone sind instabile Verbindungen, die selten isoliert werden konnten und leicht dimerisieren^[2].

In den Salzen der Azacyclopentadienone ist die Dimerisierung durch intermolekulare Abstoßung der Ionen erschwert. Wir konnten stabile Lösungen der Salze der 1-Aza-2-cyclopentadienone (2-Oxopyrroliums Salze) (1) aus den Hydroxylactamen (2)^[3] mit Thionylchlorid und Antimonpentachlorid erhalten, indem wir die Reaktanden bei -80°C zusammengaben und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmten. Aus dem Hydroxylactam (3) entsteht auf dem gleichen Wege das bekannte benzokondensierte Analogon (4)^[4].



¹H-NMR-Daten der Salze finden sich in Tabelle 1. Die Korrelation der Signale wurde durch Doppelresonanzversuche gesichert. Die Ermittlung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten erfolgte durch Computersimulation.

Ein Vergleich mit den ¹H-NMR-Spektren protonierter 2H-Pyrrole, z. B. 2H-Pyrroliumhydrogensulfat (5), zeigt, daß sich die Signale der Ringprotonen der Salze (1) und (4) bei er-

[*] Prof. Dr. W. Flitsch und Dipl.-Chem. K. Gurke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

staunlich hohem Feld befinden. Ähnliches wurde bei substituierten Cyclopentadienonen beobachtet.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Salze (1) und (4) (δ -Werte in ppm, CH_2Cl_2 als interner Standard, $\delta = 5.28$, Lösungsmittel $\text{SOCl}_2/\text{SbCl}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$). Einander entsprechende Signale sind untereinander angeordnet.

Verb.	H-1	H-3	H-4	H-5
(1a)	9.32 ($J_{1,3} = 1.80$, $J_{1,4} = 1.99$, $J_{1,5} = 1.43$, $J_{3,4} = 5.76$, $J_{3,5} = 0.66$, $J_{4,5} = 1.37$ Hz)	6.91	7.82	6.57
(1b)	(3.51) $J_{3,4} = 6.05$, $J_{3,5} = 0.61$, $J_{4,5} = 1.21$ Hz)	7.00	7.75	6.32
	H-2	arom. H		H-3
(4) [a]	9.45	7.7	bis 8.3	6.97

[a] Von (4) wurde bisher kein NMR-Spektrum beschrieben.

Eingegangen am 11. Juli 1974, ergänzt am 16. September 1974 [Z 117]

[1] In den Oxo-dipyrromethenen ist das 1-Aza-2-cyclopentadienon (2-Oxopyrrol) Teil eines ausgedehnten Resonanzsystems: H. v. Dobeneck u. E. Brunner, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 341, 157 (1965); 3-Acetyl-5-benzyl-4-phenyl-1-aza-2-cyclopentadienon: T. Kato, Y. Yamamoto u. M. Sato, Yakugaku Zasshi 91, 384 (1971); Chem. Abstr. 75, 20058 (1971).

[2] P. J. Fagan u. M. J. Nye, Chem. Commun. 1971, 537; B. M. Trost u. P. J. Whitman, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8634 (1972); B. T. Gillis u. R. Weinkam, J. Org. Chem. 32, 3321 (1967); B. T. Gillis u. J. C. Valentour, J. Heterocycl. Chem. 7, 1131 (1970).

[3] B. de Mayo u. S. R. Reid, Chem. Ind. (London) 1962, 1576.

[4] R. R. Schmidt u. E. Schlumpf, Chem. Ber. 103, 3783 (1970).

3,5-Di-tert.-butyl-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-yliden durch 1,5-Eliminierung^[**]

Von Peter Bartholmei und Peter Boldt^[*]

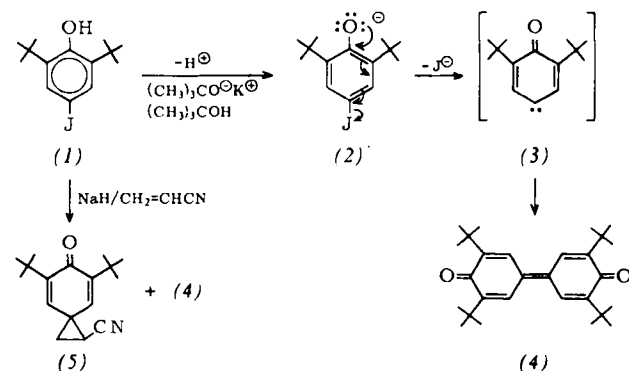
4-Diazo-2,6-di-tert.-butyl-2,5-cyclohexadien-1-on zerfällt bei der Thermolyse oder Photolyse in 3,5-Di-tert.-butyl-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-yliden (3), das zum Diphenochinon (4) dimerisiert^[1] und sich mit Alkenen zu Spirodienonen des Typs (5) abfangen läßt^[2].

Wir versuchten, das Ketocarben (3) durch Halogenwasserstoffeliminierung aus *p*-Halogenphenolen zu gewinnen: Umsetzung von 2,6-Di-tert.-butyl-4-jodphenol (1) mit starken Basen wie Kalium-tert.-butanolat oder Natriumhydrid ergab in 95 %

[*] Dipl.-Chem. P. Bartholmei und Prof. Dr. P. Boldt
Lehrstuhl B für Organische Chemie der Technischen Universität
33 Braunschweig, Postfach 3329

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Ausbeute des Diphenochinon (4). In Acrylnitril als Lösungsmittel erhält man mit Natriumhydrid 80 % (4) und 18 %



(5). Daraus läßt sich schließen, daß aus dem primär gebildeten Phenolat (2) durch Austritt eines Jodid-Ions das Carben (3) oder eine entsprechende carbenoide Verbindung gebildet worden war.

3,3',5,5'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-diphenochinon (4)

2 g (18 mmol) Kalium-tert.-butanolat in 60 ml tert.-Butanol und 3.3 g (10 mmol) (1) in 60 ml tert.-Butanol wurden 14 h unter Stickstoff gerührt, mit 200 ml Wasser versetzt und mit Petroläther extrahiert. Der Abdampfrückstand (Vakuum) der getrockneten organischen Phase ergab nach Umkristallisieren (Methanol/Wasser) 1.9 g (95 %) (4).

5,7-Di-tert.-butyl-6-oxospiro[2.5]octa-4,7-dien-1-carbonitril (5)

Zu 1 g (40 mmol) NaH tropfte man unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 3.3 g (10 mmol) (1) in 100 ml Acrylnitril. Nach 5 h Rühren unter Stickstoff wurde die Lösung in 500 ml Petroläther gegossen, überschüssiges NaH mit Äthanol beseitigt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den Abdampfrückstand chromatographierte man aus Petroläther/Aceton (9:1) an Kieselgel. Die Eluate der ersten und zweiten Zone enthielten (4) (1.6 g, 80 %) bzw. (1) (0.06 g, 2%), das der dritten 0.46 g (5) (18%), nach Umkristallisieren aus Cyclohexan $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$ (^[2]: $118.5\text{--}119.5^\circ\text{C}$). Die NMR-, IR- und Massenspektren standen im Einklang mit Formel (5).

Eingegangen am 18. September 1974 [Z 118]

[1] G. A. Nikiforov u. V. V. Ershov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 2341.

[2] G. A. Nikiforov, B. D. Sviridov u. V. V. Ershov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 558.