

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^[*]

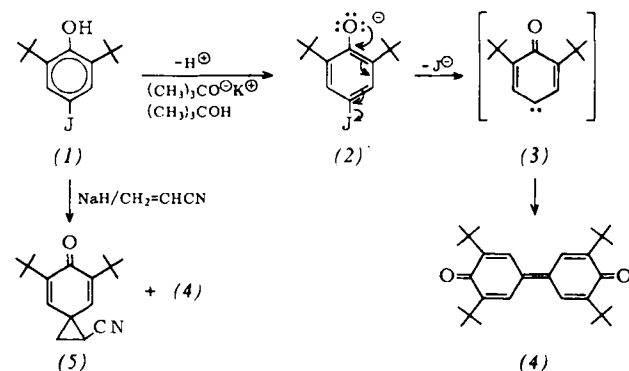
4-Diazo-2,6-di-tert.-butyl-2,5-cyclohexadien-1-on zerfällt bei der Thermolyse oder Photolyse in 3,5-Di-tert.-butyl-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-yliden (3), das zum Diphenochinon (4) dimerisiert^[1] und sich mit Alkenen zu Spirodienonen des Typs (5) abfangen läßt^[2].

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]: 118.5–119.5°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.