

## Eine neue Synthese von Cyclohexadien-Derivaten

Ferdinand Bohlmann\* und Christa Zdero

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

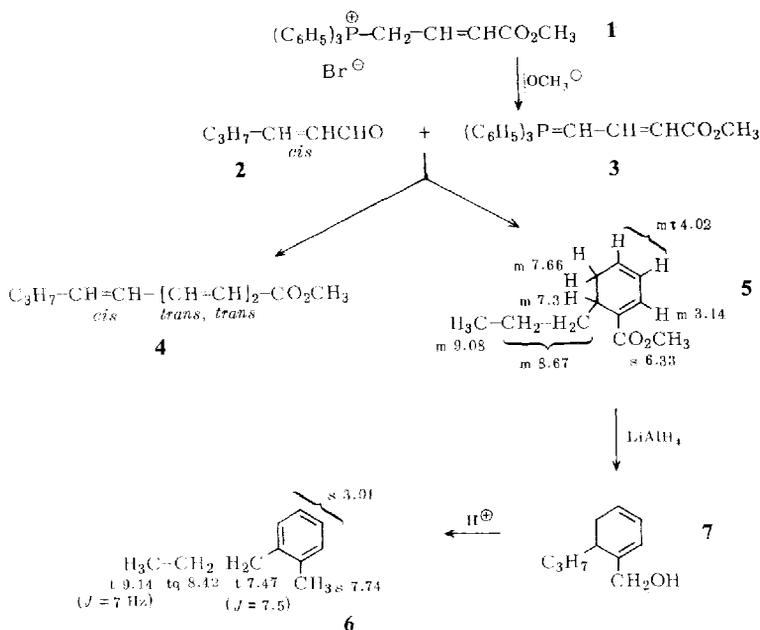
Eingegangen am 30. Juli 1973

Die Reaktion  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen mit Phosphoranen vom Typ **3**, **14**, **21**, **27** oder **29** führt an Stelle der zu erwartenden Trienester zu 1,3-Cyclohexadien-Derivaten (**5**, **9**, **11**, **13**, **15**, **17**, **19**, **22**, **24**, **26**, **28** und **30**). Auch das Phosphonat-Anion **37** reagiert in gleicher Weise. Der Mechanismus dieser Reaktion wird diskutiert.

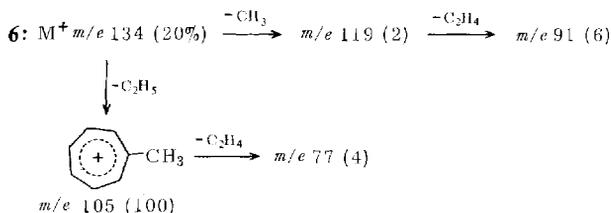
### A New Synthesis of Cyclohexadiene Derivatives

The reaction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds with phosphoranes of types **3**, **14**, **21**, **27**, or **29** leads instead of the expected triene esters to 1,3-cyclohexadiene derivatives (**5**, **9**, **11**, **13**, **15**, **17**, **19**, **22**, **24**, **26**, **28**, and **30**). The phosphonate anion **37** reacts in the same manner. The mechanism of this reaction is discussed.

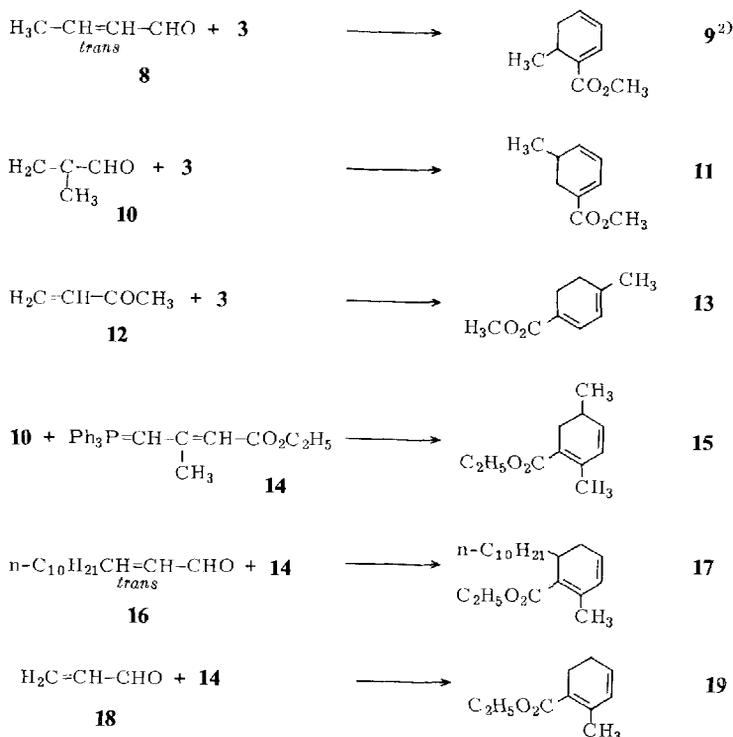
Für die Synthese eines Naturstoffs benötigen wir den Decatriensäureester **4**. Wir haben daher den Aldehyd **2** mit dem Allylidenphosphoran **3** umgesetzt.



Überraschenderweise erhält man dabei jedoch **4** nur als Nebenprodukt. Das etwas weniger polare Hauptprodukt besitzt die gleiche Summenformel wie **4**, im NMR-Spektrum beobachtet man jedoch nur Signale für drei olefinische Protonen, so daß ein Ringschluß eingetreten sein muß. Alle Daten sind am besten vereinbar mit der Struktur **5**. Entsprechend erhält man nach Reduktion und anschließender Wasserabspaltung 2-Propyltoluol (**6**), wie aus dem NMR- und Massenspektrum<sup>1)</sup> zu entnehmen ist:



Um die Variationsbreite dieser anomalen Wittig-Reaktion abzugrenzen, haben wir verschiedene andere konjugierte Carbonylverbindungen mit **3** und analogen Phosphoranen umgesetzt. Die Reaktion erwies sich in weiten Grenzen anwendbar, um definiert und isomerenfrei 1,3-Cyclohexadiene darzustellen:



<sup>1)</sup> Mass Spectrometry of Organic Ions, S. 458, Academic Press, New York 1963.

<sup>2)</sup> Kugatowa-Shemyakina und V. V. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim. **33**, 3883 (1963) [C. A. **60**, 9162 e (1964)].



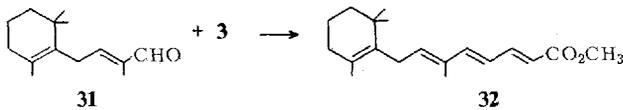
NMR-Signale der 1,3-Cyclohexadiene  
in CCl<sub>4</sub> (τ-Werte, TMS als innerer Standard)



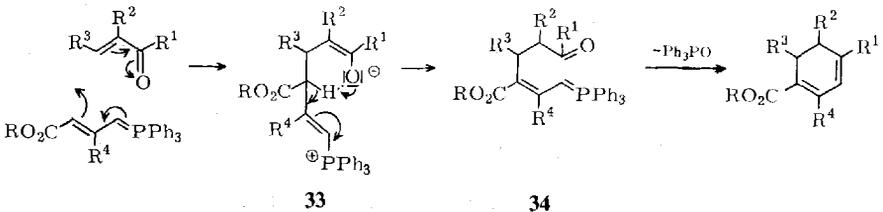
	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H
<b>5</b>	m 3.14	m 4.02		m 7.66	m 7.3
<b>9</b>	m 3.19	m 4.00		ddd 7.83 <sup>a)</sup> dd 7.45 <sup>c)</sup>	ddq 7.23 <sup>b)</sup> d 9.01 (CH <sub>3</sub> ) <sup>d)</sup>
<b>11</b>	m 3.12	m 4.05		m 7.3—7.95 d 8.94 (CH <sub>3</sub> ) <sup>d)</sup>	
<b>13</b>	d(br) 3.11 <sup>d)</sup>	dq 4.22 <sup>f)</sup>	s(br) 8.12 (CH <sub>3</sub> )	ABq 7.68	
<b>15</b>	s(br) 7.89 (CH <sub>3</sub> )	m 4.20		m 7.4—8.0 d 8.95 (CH <sub>3</sub> ) <sup>d)</sup>	
<b>17</b>	s(br) 7.90 (CH <sub>3</sub> )	m 4.16		m 7.3—7.9	
<b>19</b>	s(br) 7.86 (CH <sub>3</sub> )	d 4.16 <sup>g)</sup>	dt 3.98 <sup>h)</sup>	m 7.4—8.0	
<b>22</b>	d(br) 3.21 <sup>e)</sup>	dq 4.31 <sup>f)</sup>	s(br) 8.16 (CH <sub>3</sub> )	m 7.4—7.9 d 9.04 (CH <sub>3</sub> ) <sup>d)</sup>	
<b>24</b>	d 3.21 <sup>e)</sup>	m 4.27	s(br) 8.16 (CH <sub>3</sub> )	m 7.1—7.7 d 9.06 (CH <sub>3</sub> ) <sup>d)</sup>	
<b>26</b>	d(br) 3.13 <sup>e)</sup>	ddd 3.97 <sup>i)</sup>	d(br) 3.66 <sup>g)</sup>	m 7.5—8.4	
<b>28</b>		m 4.1—4.4		m 7.5—7.97 d 8.92 (CH <sub>3</sub> ) dd 6.30 <sup>k)</sup>	
+Eu(fod) <sub>3</sub>	m 3.05	ddd 3.82 <sup>j)</sup>	dd 4.03 <sup>h)</sup>	m 7.01 d 8.60 (CH <sub>3</sub> ) <sup>d)</sup> dd 5.86 <sup>l)</sup>	
<b>30</b>	3.42	m 4.03		m 7.3—7.9 d 8.86 (CH <sub>3</sub> ) <sup>d)</sup>	
<b>38</b>	d 3.21 <sup>e)</sup>	m 4.27	s(br) 8.16	m 7.1—7.7 d 9.06 (CH <sub>3</sub> ) <sup>d)</sup>	

<sup>a)</sup>  $J = 17.5 + 1$  Hz; <sup>b)</sup>  $J = 9.5 + 6.5$ ; <sup>c)</sup>  $J = 17 + 9$ ; <sup>d)</sup>  $J = 6.5$ ; <sup>e)</sup>  $J = 5.5$ ; <sup>f)</sup>  $J = 5.5 + 1$ ; <sup>g)</sup>  $J = 9$ ; <sup>h)</sup>  $J = 9 + 3$ ; <sup>i)</sup>  $J = 9.5 + 1$ ; <sup>k)</sup>  $J = 16 + 12$ ; <sup>l)</sup>  $J = 16 + 8$ .

das normale Trien **32**, während **14** unter gleichen Bedingungen nicht mit **12**, **20** oder **23** Diene oder Triene liefert. Es sind also sowohl die sterischen Faktoren in den Carbonyl- als auch in der Ylen-Komponente von Bedeutung.

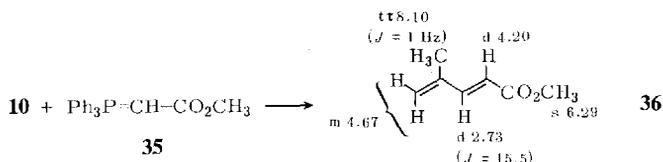


Der Mechanismus für die Bildung der cyclischen Ester dürfte wie folgt zu formulieren sein:

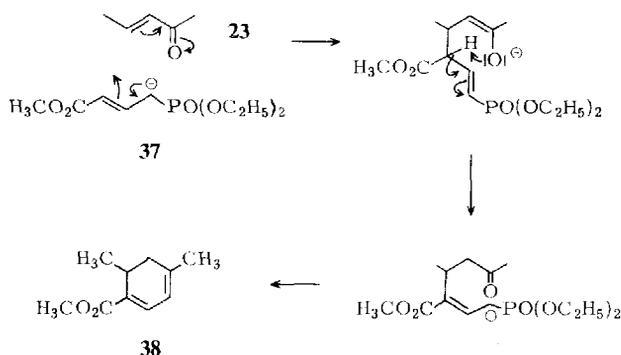


Demnach handelt es sich im Primärschritt um eine Michael-Addition an eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung. Das entstehende Betain **33** geht dann durch eine intramolekulare cyclische Verschiebung eines Protons in das Ylen **34** über, das in einer normalen intramolekularen Wittig-Reaktion das Cyclohexadien-Derivat ergibt.

Das Ylen **35** liefert dagegen auch in DMF mit **10** nur das normale Reaktionsprodukt **36**.

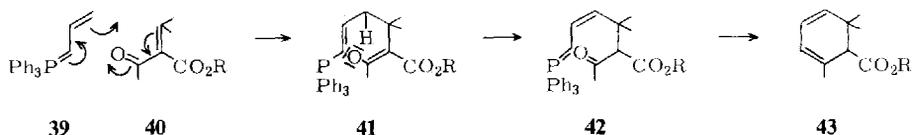


Analog **3** reagiert das Phosphonat-Anion **37** mit **10** bzw. **23** und man erhält **11** bzw. **38**:



Obwohl derartige Phosphonat-Anionen reaktiver sind, führt jedoch die Umsetzung mit 1-Acetylcyclohexen nicht zu einem entsprechenden Dien. Wahrscheinlich bildet sich zwar sofort das Primäraddukt, aber die intramolekulare Deprotonierung zur erneuten Phosphonat-Anion-Bildung erfolgt zu langsam, so daß für die Cyclohexadien-Synthese derartige Phosphonat-Anionen keine Vorteile bieten.

Eine ähnliche Bildung eines Cyclohexadiens ist von *Büchi* und *Wüest* beschrieben worden<sup>4)</sup>. Dabei wurde der Ketoester **40** mit dem Ylen **39** umgesetzt. Hier ist offenbar der sehr starke Elektronenzug von zwei Carbonylgruppen für den anomalen Ablauf der Wittig-Reaktion maßgebend:



Dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>4)</sup> G. Büchi und H. Wüest, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1767 (1971).

## Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman-DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte) und die Massenspektren mit dem Varian MAT 711 aufgenommen. Für die Säulenchromatographie (SC) verwandte man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC)  $\text{SiO}_2$  PF 254; als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (30–50°C)(Ä/PÄ)-Gemische. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abtlg. unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

*Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der Phosphorane mit ungesättigten Carbonylverbindungen*

a) 0.003–0.01 mol **1** bzw. **14** oder **21** als Salze in 4–12 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  versetzt man bei 22°C mit der äquimolaren Menge Natriummethylat in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Nach 5 min fügt man die äquimolare Menge der entsprechenden Carbonylverbindung in der fünffachen Menge THF hinzu und zersetzt nach 30 min mit verd. Schwefelsäure. Man nimmt in Ä/PÄ (1:3) auf und reinigt den erhaltenen Extrakt durch SC. Mit Ä/PÄ (1:20) eluiert man die Ester, die i. Vak. destilliert werden (Kugelrohr, Badtemp.). Bei entstandenen Gemischen trennt man durch DC (Ä/PÄ 1:10).

b) 0.003–0.01 mol **3**<sup>5)</sup>, **14** oder **21** in 2–5 ml DMF versetzt man mit der äquimolaren Menge der Carbonylverbindung und erwärmt 30 min auf 70°C. Anschließend wird wie oben aufgearbeitet.

*6-Propyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (5)*: Farbloses Öl, Sdp. 130°C/12 Torr, Ausb. 50% (Methode a) — IR:  $[\text{C}=\text{C}]_2\text{CO}_2\text{R}$  3050, 1710, 1637, 1575  $\text{cm}^{-1}$ . — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  290 nm ( $\epsilon = 9300$ ). — MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 180 (11%);  $-\text{C}_2\text{H}_4$  152 (8);  $-\text{OCH}_3$  149 (6);  $-\text{C}_3\text{H}_7$  137 (30); 152 –  $\text{OCH}_3$  121 (17); 137 –  $\text{CH}_3\text{OH}$  105 (38); 121 – CO 93 (80); 105 – CO 77 (100); 93 – 2H 91 (72).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (180.2) Ber. C 73.29 H 8.95 Gef. C 73.12 H 9.02

100 mg **5** in 10 ml absol. Äther reduzierte man mit 50 mg  $\text{LiAlH}_4$ . Nach 5 min zersetzte man mit verd. Schwefelsäure und reinigte das erhaltene Carbinol **7** durch SC (Ä/PÄ 1:2), Ausb. 90%; farbloses Öl. — IR: OH 3600;  $\text{C}=\text{C}$  3030, 1650, 1600  $\text{cm}^{-1}$ . — NMR: olefin. H m  $\tau$  4.0–4.45 (3);  $\text{CH}_2\text{OH}$  s 5.89 (2), 16.12 (1);  $=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}$  m 7.6–8.0;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  m 8.7 (4), m 9.0 (3). 60 mg **7** erwärmte man im Kugelrohr mit 100 mg  $\text{KHSO}_4$  bei 100 Torr auf 150°C. Das Destillat (**6**), Ausb. 50%, war DC-einheitlich, MS-Spektrum übereinstimmend mit Literaturangaben<sup>1)</sup>.

*2t,4t,6c-Decatriensäure-methylester (4)*: Farbloses Öl, Sdp. 130°C/12 Torr, Ausb. 19% (Methode a), durch DC von **5** abgetrennt. — IR: ungesätt. Ester 1710, 1640, 1580  $\text{cm}^{-1}$ . — NMR:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$  t  $\tau$  9.00 (3) ( $J = 7$  Hz), tq 8.53 (2), dt 7.84 (2) ( $J = 7 + 7$ ); olefin. H m 3.3–4.5 (5) + dd 2.60 (1) ( $J = 15 + 10$ ) ( $\beta$ -H);  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  s 6.30 (3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (180.2) Ber. C 73.29 H 8.95 Gef. C 72.98 H 8.97

*6-Methyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (9)*: Farbloses Öl, Sdp. 95°C/12 Torr (Lit.<sup>2)</sup> Sdp. 89–94°C/12 Torr), Ausb. 55% (Methode a); 25% (Methode b). — IR:  $[\text{C}=\text{C}]_2\text{CO}_2\text{R}$  3050, 1712, 1645, 1580  $\text{cm}^{-1}$ . — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  289 nm ( $\epsilon = 9200$ ). MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 152 (30%);

<sup>5)</sup> E. Buchta und F. Andree, Chem. Ber. **92**, 3111 (1959).

<sup>6)</sup> R. Kuhn und M. Hoffer, Ber. Deut. Chem. Ges. **63**, 2164 (1930).

—H 151 (3); —CH<sub>3</sub> 137 (10); —OCH<sub>3</sub> 121 (16); 151 — CH<sub>3</sub>OH 119 (3); 137 — CH<sub>3</sub>OH 105 (13); 121 — CO 93 (100); 93 — 2H 91 (38); 105 — CO 77 (40).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 71.24 H 7.86

Bei Methode a) erhält man in 20proz. Ausb. den bekannten 2,4,6-Octatriensäure-methylester<sup>6)</sup>.

*5-Methyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (11)*: Farbloses Öl, Sdp. 90–100°C/12 Torr, Ausb. 60% (Methode a). — IR: [C=C]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R 3045, 1710, 1640, 1575 cm<sup>-1</sup>. — UV: λ<sub>max</sub> = 288 nm (ε = 9400). — MS: M<sup>+</sup> m/e 152 (38%); —H 151 (10); —CH<sub>3</sub> 137 (16); —OCH<sub>3</sub> 121 (17); 151 — CH<sub>3</sub>OH 119 (7); 137 — CH<sub>3</sub>OH 105 (17); 121 — CO 93 (100); 99 — 2H 91 (75); 105 — CO 77 (76).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 70.41 H 7.91

*4-Methyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (13)*: Farbloses Öl, Sdp. 100°C/12 Torr, Ausb. 20% (Methode a). — IR: [C=C]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R 1720, 1660, 1600 cm<sup>-1</sup>. — MS: M<sup>+</sup> m/e 152 (47); —H 151 (20); —CH<sub>3</sub> 137 (65); —OCH<sub>3</sub> 121 (37); 151 — CH<sub>3</sub>OH 119 (15); 137 — CH<sub>3</sub>OH 105 (21); 121 — CO 93 (81); 93 — 2H 91 (100); 105 — CO 77 (93).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 70.87 H 7.93

*2,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonsäure-äthylester (15)*: Farbloses Öl, Sdp. 100°C/12 Torr, Ausb. 50% (Methode a). — IR: [C=C]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R 3050, 1710, 1640 cm<sup>-1</sup>. — MS: M<sup>+</sup> m/e 180 (38%); —CH<sub>3</sub> 165 (20); —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 151 (12); —OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 135 (33); 135 — CO 107 (100); 93 (40); 91 (70). — UV: λ<sub>max</sub> = 278 nm (ε = 7200).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180.2) Ber. C 73.29 H 8.95 Gef. C 72.92 H 8.90

*6-n-Decyl-2-methyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonsäure-äthylester (17)*: Farbloses Öl, Sdp. 125°C/12 Torr, Ausb. 30% (Methode b). — IR: [C=C]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R 3045, 1710, 1650, 1610, 1575 cm<sup>-1</sup>. — MS: M<sup>+</sup> m/e 306 (30%); —OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 261 (29); —C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> 165 (91); 261 — CO 233 (46); 91 (100). — UV: λ<sub>max</sub> = 278 nm (ε = 6900).

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (306.5) Ber. C 78.37 H 11.18 Gef. C 78.09 H 11.25

*2-Methyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonsäure-äthylester (19)*: Farbloses Öl, Sdp. 90°C/12 Torr, Ausb. 40% (Methode a). — IR: [C=C]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R 3045, 1712, 1650, 1570 cm<sup>-1</sup>. — UV: λ<sub>max</sub> = 278 nm (ε = 7100). — MS: M<sup>+</sup> m/e 166 (24); —CH<sub>3</sub> 151 (20); —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 137 (22); —OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 121 (37); 121 — CO 93 (95); 93 — 2H 91 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.01 H 8.62

*4,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonsäure-äthylester (22)*: Farbloses Öl, Sdp. 95°C/12 Torr, Ausb. 45% (Methode a). — IR: [C=C]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R 1716, 1645, 1590 cm<sup>-1</sup>. — MS: M<sup>+</sup> m/e 180 (45%); —CH<sub>3</sub> 165 (25); —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 151 (15); —OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 135 (31); 135 — CO 107 (100); 93 (66); 91 (77).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180.2) Ber. C 73.29 H 8.95 Gef. C 72.94 H 8.99

*4,6-Dimethyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonsäure-äthylester (24)*: Farbloses Öl, Sdp. 95°C/12 Torr, Ausb. 35% (Methode a). — IR: [C=C]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R 3045, 1712, 1640 cm<sup>-1</sup>. — UV: λ<sub>max</sub> = 296 nm (ε = 10700). — MS: M<sup>+</sup> m/e 180 (27%); —CH<sub>3</sub> 165 (10); —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 151 (10); —OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 135 (25); 135 — CO 107 (100); 93 (55); 91 (68).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180.2) Ber. C 73.29 H 8.95 Gef. C 73.05 H 9.04

*2,3,3a,7a-Tetrahydro-1H-inden-4-carbonsäure-äthylester (26)*: Farbloses Öl, Sdp. 140°C/12 Torr, Ausb. 60% (Methode b). — IR: [C=C]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R 3040, 1716, 1623 cm<sup>-1</sup>. — UV: λ<sub>max</sub> = 295 nm (ε = 9600). — MS: M<sup>+</sup> m/e 192 (26%); —H 191 (2); —C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 164 (10);

— C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 163 (23); — OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 147 (20); 147 — H 146 (19); 146 — H 145 (12); 164 — C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 136\*) (12); 147 — CO 119 (80); 145 — (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 103 (90); 119 — 2H 117 (30); 136 — CO<sub>2</sub>H 91 (100).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (192.2) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.62 H 8.52

Nach Methode a) erhielt man neben **26** (35%) den entsprechenden Trienester (20%).

**5-Methyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonsäurepiperidid (28)**: 2.5 g 4-Bromcrotonsäure erwärmte man 15 min mit 5 ml SOCl<sub>2</sub> zum Sieden. Nach dem Einengen destillierte man i. Vak. und erhielt in 80proz. Ausb. 4-Bromcrotonsäurechlorid (Sdp. 90–100°C/12 Torr).

Das Säurechlorid löste man in 10 ml Benzol und versetzte unter Eiskühlung mit 4 ml Piperidin in 5 ml Benzol. Nach Zugabe von Äther wurde mit verd. Schwefelsäure gewaschen und der Eindampfrückstand durch SC gereinigt. Mit Ä/PÄ (1:1) erhielt man 2.6 g des Piperidids. — NMR: BrCH<sub>2</sub>CH=CHCO dd τ 5.95 (2) (*J* = 6.5 + 1 Hz); dt 3.18 (1) (*J* = 14.5 + 6.5); dt 3.55 (1) (*J* = 14.5 + 1); m 6.47 (4) m 8.33 (6).

2.6 g 4-Bromcrotonsäurepiperidid in 30 ml Äther versetzte man mit 4 g Triphenylphosphin. Nach 16 h Stehenlassen erhielt man in 60proz. Ausb. das Phosphoniumsalz, farblose Kristalle aus Äther/Chloroform, Schmp. 203°C (Zers.). 4 mmol des Phosphoniumsalzes in 20 ml CH<sub>3</sub>OH versetzte man mit 4 mmol Natriumäthylat und anschließend mit 280 mg α-Methylacrolein (**10**). Nach 30 min Stehenlassen bei 20°C versetzte man mit Wasser und Äther und reinigte das Reaktionsprodukt durch SC. Mit Ä/PÄ (1:1) erhielt man in 70proz. Ausb. **28**. Farbloses Öl, Sdp. 190–200°C/12 Torr.

UV: λ<sub>max</sub> = 273 nm (ε = 6400). — IR: C—C 3040, 1600; —CON< 1635 cm<sup>-1</sup>. — MS: M<sup>+</sup> *m/e* 205 (22%), — 2H 203 (7), — CH<sub>3</sub> 190 (100), —  121 (34), 203 —  119 (23), 190 — C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>N 105 (37), 121 — CO 93 (26), 119 — CO 91 (50), 105 — CO 77 (55).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO (205.3) Ber. C 76.05 H 9.33 Gef. C 75.64 H 9.42

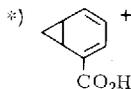
**5-Methyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonitril (30)**: 6 g des *cis-trans*-Isomerengemisches von 4-Bromcrotonsäurenitril<sup>3)</sup> in 30 ml absol. Äther versetzte man mit 15 g Triphenylphosphin. Nach 15 h hatte sich ein Kristallgemisch abgeschieden, Ausb. 65%, Schmp. 208°C. 1.7 g des Phosphoniumsalzes in 10 ml CH<sub>3</sub>OH versetzte man mit 4 mmol Natriumäthylat in Äthanol und anschließend mit 280 mg α-Methylacrolein (**10**). Nach 60 min (Raumtemp.) versetzte man mit verd. Schwefelsäure und nahm in Ä/PÄ (1:3) auf. Den Eindampfrückstand destillierte man i. Vak. Sdp. 80–90°C/12 Torr, Ausb. 70% **30**.

IR: C=C 3050, 1625; C≡N 2203 cm<sup>-1</sup>. — UV: λ<sub>max</sub> = 282 nm (ε = 4500). — MS: M<sup>+</sup> *m/e* 119 (34%); — 2H 117 (46); — CH<sub>3</sub> 104 (100); 104 — HCN 77 (44).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N (119.1) Ber. C 82.04 H 6.02 Gef. C 81.72 H 6.13

**6-Methyl-8-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-2,4,6-octatriensäure-methylester (32)**: Nach SC farbloses Öl, Sdp. 150°C/0.1 Torr, Ausb. 20% (Methode a), 15% (Methode b). — IR: ungesätt. Ester 1710, 1640, 1580 cm<sup>-1</sup>. — UV: λ<sub>max</sub> 303 nm (ε = 20900). — MS: M<sup>+</sup> *m/e* 288 (14%); — H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)[CH=CH]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 137 (66); C<sub>9</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup> 123 — C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 95 (65); 95 — 2H 93 (48); 93 — 2H 91 (100).

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (288.4) Ber. C 79.12 H 9.79 Gef. C 78.56 H 10.02



*4,6-Dimethyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (38)*: 8.3 g Triäthylphosphit und 9 g 4-Bromcrotonsäure-methylester erwärmte man 15 min auf 150°C und destillierte das erhaltene Phosphonat i. Vak., Sdp. 180°C/12 Torr, Ausb. 70%. Zu 90 mg Natriumhydrid (80proz.) in 5 ml absol. THF gab man unter Rühren 0.72 g des Phosphonats. Nach 15 min versetzte man mit 252 mg **23** in 3 ml THF. 80 min später nahm man nach Zugabe von Wasser in Ä/PÄ (1:3) auf. Den Eindampfrückstand destillierte man i. Vak., farbloses Öl, Sdp. 100°C/12 Torr, Ausb. 60% **38**. — IR: — [C—C]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R 3045, 1712, 1640 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.09 H 8.61

Analog erhielt man mit **10** in 45proz. Ausb. **11**.

*Umsetzung von 10 mit 35*: 0.01 mol **35** in 5 ml DMF erwärmte man mit 0.7 g **10** 30 min auf 70°C. Nach Aufarbeitung (s. o.) erhielt man in 60proz. Ausb. ausschließlich 4-Methyl-2,4-pentadiensäure-methylester (**36**).

[294/73]