

- [5] M. Engelhard & W. Lüttke, *Angew. Chem.* **84**, 346 (1972).  
[6] D. L. Dalrymple & S. P. B. Taylor, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 7098 (1971).  
[7] J. Zirner & S. Winstein, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 235; W. R. Roth & B. Peltzer, *Liebigs Ann. Chem.* **685**, 56 (1965); M. Regitz, H. Scherer & W. Anschutz, *Tetrahedron Letters* **1970**, 753.  
[8] R. Schwesinger, Diplomarbeit, Universität Freiburg i.Br. 1971.  
[9] H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald & M. A. Sherwin, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 3316 (1969).  
[10] H. Prinzbach, W. Auge & M. Basbudak, *Helv.* **54**, 759 (1971); L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr. & R. H. Meisinger, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 1047 (1971); L. A. Paquette, R. H. Meisinger & R. E. Wingard, Jr., *ibid.* **94**, 2155 (1972).  
[11] W. Grimme, H. J. Riebel & E. Vogel, *Angew. Chem.* **80**, 803 (1968); S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka & G. Bigam, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5286 (1968); W. v. Philipsborn, J. Altman, E. Babad, J. J. Bloomfield, D. Ginsburg & M. B. Rubin, *Helv.* **53**, 725 (1970).  
[12] D. Stusche, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1972; M. Breuninger, Diplomarbeit, Univ. Freiburg i. Br. 1971.  
[13] H. Prinzbach, D. Forster, J. Markert & R. Schwesinger, in Vorbereitung.  
[14] J. L. Kice & T. S. Cantrell, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2298 (1963).

## 234. Valenzisomerisierung von *cis*-dienonen IV [1]

### Die vier stereoisomeren Formen von 4-Methyl-6-phenyl-3,5-hexadien-2-on

von P. Schiess

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(30. VI. 72)

*Summary.* (*Z,Z*)-4-Methyl-6-phenyl-3,5-hexadien-2-one (**5**) is converted to its (*Z,E*)-isomer **6** at 35° in the dark. This ready, uncatalysed *cis,trans*-isomerization is shown to proceed through 2*H*-pyran **9**. Irradiation of either stereoisomeric dienone **6**, **7** or **8** at 0° produces a photostationary mixture of **5**, **6**, **7** and **8** in which the (*Z,Z*)-isomer **5** predominates.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Valenzisomerisierung von *cis*-Dienonen [2] haben wir die noch nicht beschriebenen stereoisomeren Formen von 4-Methyl-6-phenyl-3,5-hexadien-2-on dargestellt. Aufgrund früherer Ergebnisse [2] war zu erwarten, dass das Isomere **5** mit der (*Z,Z*)-Konfiguration über das 2*H*-Pyran **9** leicht in die (*Z,E*)-Form **6** übergehen dürfte, während das (*E,Z*)-Isomere **7** stereostabil sein sollte. Kürzlich haben Lillya & Kluge [3] durch Photoisomerisierung von **8** [4] die beiden Isomeren **6** und **7** erhalten. Im folgenden sollen daher diejenigen Ergebnisse unserer Untersuchung beschrieben werden, welche von den Resultaten der erwähnten Arbeit abweichen oder diese ergänzen.

Durch Addition von Phenylacetylen-lithium an 4-Pyrrolidino-3-buten-2-on (**1a**) [5] und anschliessende Behandlung mit verdünnter Säure entsteht ein 1:1-Gemisch der beiden stereoisomeren Ketone **3** und **4**.

Die Konfigurationszuordnung für diese Verbindungen ergibt sich aus dem NMR.-Spektrum (Tabelle 1). So erscheint im Isomeren vom Smp. 43° das Signal der olefinischen Methylgruppe am C(4) bei ungewöhnlich tiefem Feld, was sich nur bei Abschirmung durch eine *cis*-ständige C(2)-Carbonylgruppe erklären lässt. Diesem Isomeren kommt somit die *E*-Konfiguration **4** zu. –

Im Isomeren vom Smp.  $10^\circ$  ist das 1-Methylsignal nach tiefem Feld verschoben, was auf die in der *Z*-Konfiguration **3** zu erwartende paramagnetische Abschirmung durch die *cis*-ständige Acetylen-Gruppe zurückgeführt werden kann<sup>1)</sup>. Bestätigt wird die stereochemische Zuordnung durch einen NOE-Versuch: Beim Sättigen des C(4)-Methylsignals im Keton vom Smp.  $10^\circ$  erscheint das Signal des Vinylwasserstoffatoms um 20% verstärkt; dieses ist somit zur Methylgruppe *cis*-ständig. Im höher schmelzenden Keton ist ein derartiger Effekt nicht zu beobachten<sup>2)</sup>.

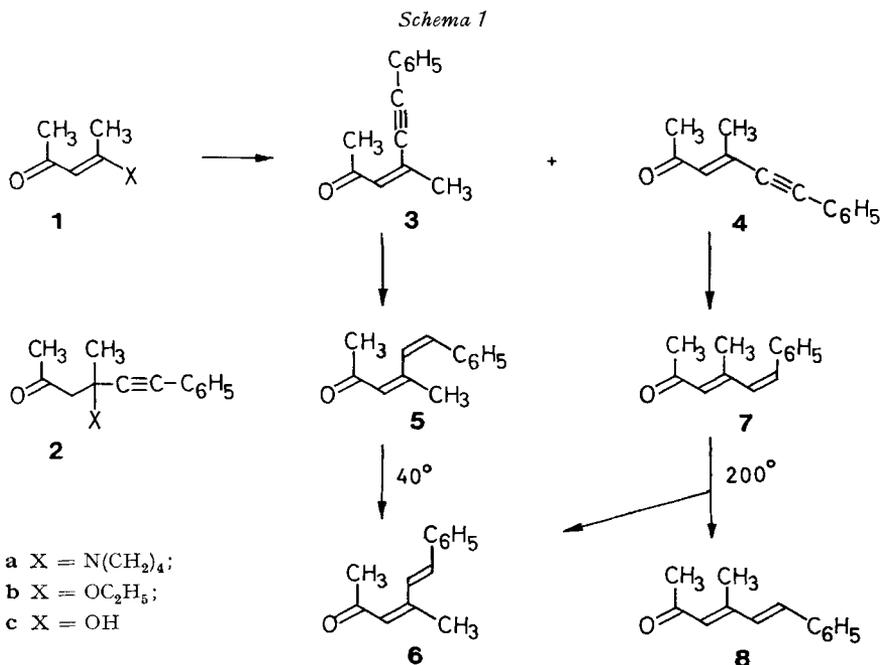
Tabelle 1. NMR.-Daten der Ketone **3–5**<sup>a)</sup>

Verbindung		H(1)	H(3)	CH <sub>3</sub> (4)	H(5)	H(6)	<i>J</i>
<b>3</b>	Smp. $10^\circ$	2,40	6,13	2,11	–	–	$J_{3,4'} = 1,5$
<b>4</b>	Smp. $43^\circ$	2,15	6,41	2,31	–	–	$J_{3,4'} = 1,5$
<b>5</b>	(Öl)	2,18	6,07 <sup>b)</sup>	1,83 <sup>b)</sup>	6,78 <sup>b)</sup>	6,59	$J_{5,6} = 12,5$

a) In CCl<sub>4</sub>; chemische Verschiebung:  $\delta$ -Werte; Kopplungskonstanten in Hz.

b) Breites Signal.

Wird Phenylacetylen-lithium statt an **1a** an den Keto-enoläther **1b** [7] addiert, so überwiegt in dem nach saurer Hydrolyse entstehenden Gemisch der Ketone **3** und **4** das *Z*-Isomere **3**. Sowohl bei der Addition an **1a** als auch an **1b** finden sich im Produktgemisch neben **3** und **4** je etwa 25% des entsprechenden, gegen verdünnte Säure beständigen, gesättigten Ketons **2a** resp. **2c**.



<sup>1)</sup> Eine paramagnetische Verschiebung der Signale olefinischer Methylgruppen durch *cis*-ständige Acetylenreste wurde z. B. auch in der Reihe der synthetischen Carotinoide beobachtet [6].

<sup>2)</sup> Wir danken Herrn Dr. H. Fritz, CIBA-GEIGY AG, für die Ausführung dieser Messung.

Partielle Hydrierung von **4** liefert das (*E,Z*)-Dienon **7** (Dinitrophenylhydrazon: Smp. 120–122°), während aus **3** das nur unterhalb 0° stabile (*Z,Z*)-Dienon **5** (Dinitrophenylhydrazon: Smp. 113–116°) entsteht. Beim Destillieren oder bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur geht **5** quantitativ in das (*Z,E*)-Isomere **6** (Dinitrophenylhydrazon: Smp. 188–191°) über.

Die UV.-spektroskopisch leicht verfolgbare *cis,trans*-Isomerisierung **5** → **6** verläuft im Dunkeln streng nach dem Zeitgesetz erster Ordnung. Sowohl der negative Betrag der für diesen Prozess bestimmten Aktivierungsentropie als auch die geringe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lösungsmittelpolarität (Tab. 2) sprechen dafür, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein electrocyclischer Ringschluss zum 2*H*-Pyran **9** erfolgt. Dieses cyclische Valenzisomere lässt sich allerdings auch NMR.-spektroskopisch weder im Gleichgewicht mit (*Z,E*)-Dienon **6** noch als Zwischenprodukt in teilweise isomerisiertem Gemisch von **5** und **6** nachweisen (Erfassungsgrenze 2%)<sup>3)</sup>. Hingegen gelingt es beim Erwärmen von **5** und **6** mit Tetracyanäthylen in Acetonitril auf 60°, ein von **9** sich ableitendes Cycloaddukt der Struktur **10** zu isolieren. Damit ist erwiesen, dass sich **9** sowohl aus **5** als auch aus **6** bildet.

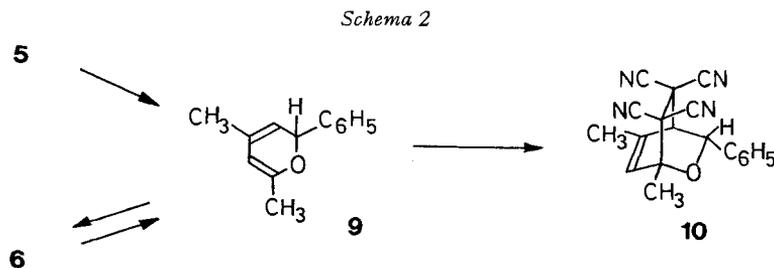


Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  der Isomerisierung **5** → **6**<sup>a)</sup>

Lösungsmittel	Temp.	$k_1 \cdot 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	Aktivierungsparameter
Äthanol (95proz.)	22,7°	0,673	$\Delta H^\ddagger = 19,3 \pm 0,5$ kcal/Mol
	31,1°	1,72	
	39,2°	4,14	$\Delta S^\ddagger = -12,5 \pm 1,5$ cal/Mol·grad
	47,9°	9,55	
1,4-Dioxan	39,2°	7,86	
Iso-octan	39,2°	12,6	
CCl <sub>4</sub>	39,2°	13,3	

a) Mittlere Abweichung der  $k_1$ -Werte:  $\pm 1,5\%$ .

Erwartungsgemäss ist die Konfiguration der 5,6-Doppelbindung im (*E,Z*)-Isomeren **7** stabiler als in **5**. Bei einstündigem Erhitzen einer Lösung von **7** in Cyclohexan auf 190° erfolgt erst zu 20% Isomerisierung zu **6** und **8** (Verhältnis 2:3). Nach einer Stunde bei 250° enthält der destillierbare Anteil des Produktes (45%) kein unverändertes **7** mehr, wohl aber die beiden Isomeren **6** und **8** zu 16 bzw. 23%.

3) Für die Verbindung **9** wäre ein Signal für die olefinischen Protonen zwischen 4,5 und 5 ppm zu erwarten [8]; in diesem Bereich zeigt keines der Dienone **5–8** ein Signal.

Versuche, durch Belichtung bei 0° eines der Dienone ins 2*H*-Pyran überzuführen, schlugen fehl. Beim Bestrahlen einer verdünnten ätherischen Lösung von **6**, **7** oder **8** durch Pyrexglas mit einem Hg-Hochdruckbrenner bildet sich rasch ein photostationäres Gleichgewicht der vier stereoisomeren Dienone **5–8**. Beim Erwärmen der Photolyselösung wird eine Extinktionszunahme bei 320 nm beobachtet, welche auf die *cis,trans*-Isomerisierung **5** → **6** zurückzuführen ist, denn sie erfolgt mit der für diese Reaktion gemessenen Geschwindigkeit. Aus dem Ausmass der Extinktionszunahme berechnet sich der Anteil des (*Z,Z*)-Isomeren **5** im Photolysegemisch zu 50%. Der Gehalt der thermisch stabilen Dienone im destillierten Photoprodukt wurde gaschromatographisch und NMR.-spektroskopisch zu 64% **6**, 22% **7** und 14% **8** bestimmt. Diese Werte differieren nicht unerheblich von den Angaben bei Kluge & Lillya [3], was auf die unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen zurückzuführen sein dürfte. Offensichtlich bilden sich beim Bestrahlen bevorzugt diejenigen stereoisomeren Dienone, welche nur eine schwache langwellige UV.-Absorption aufweisen. Das bei 0° gebildete Photolyseprodukt enthält nach dem NMR.-Spektrum kein 2*H*-Pyran **9**. Die Möglichkeit ist jedoch nicht auszuschliessen, dass **9** bei der Bestrahlung zwar entsteht, bei 0° aber bereits eine rasche, unkatalysierte Ringöffnung zu **6** erleidet.

Unsere Untersuchung zeigt, dass die leicht erfolgende *cis,trans*-Isomerisierung der  $\gamma,\delta$ -Doppelbindung in konjugierten Dienonen [2] [3] auf der Möglichkeit zur Bildung des valenzisomeren 2*H*-Pyrans beruht und somit an das Vorliegen der  $\alpha,\beta$ -Doppelbindung in der *Z*-Konfiguration gebunden ist.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch den Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.396.70) sowie durch einen Beitrag der Firma CIBA-GEIGY AG, wofür bestens gedankt sei.

### Experimenteller Teil

**1. Allgemeines.** – Die Smp. sind auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze  $\pm 2^\circ$ . Die Lage der NMR.-Signale wird in ppm ( $\delta$ ) gegen Tetramethylsilan als internem Standard ( $\delta = 0$ ) angegeben; *s* (Singlett), *d* (Dublett), *t* (Triplet), *q* (Quartett), *m* (Multiplett), *b* (breit). Die Bestrahlungsversuche wurden in einem Tauchgefäss mit Glasfritte zur Spülung mit Stickstoff (99,99proz.) durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein Hg-Hochdruckbrenner TQ 81 der Quarzlampen GmbH, Hanau.

**2. (Z)- und (E)-4-Methyl-6-phenyl-3-hexen-5-in-2-on (3) und (4).** – *a*) Aus 4-Pyrrolidino-3-penten-2-on (**1a**): 50 ml einer 0,76*N* CH<sub>3</sub>Li-Lösung werden bei 0° unter N<sub>2</sub> mit 3,88 g (0,038*M*) Phenylacetylen in 10 ml abs. Äther versetzt und 10 Min. zum Rückfluss erhitzt. Unter Rühren werden 5,80 g (0,038*M*) Enaminketon **1a** vom Smp. 117–119° [5] in 25 ml abs. Dioxan zugegeben. Nach 30 Min. unter Rückfluss wird mit Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit verd. HCl und mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei 90–110°/0,03 Torr liefert 2,69 g bei 0° erstarrendes Ketongemisch, welches an 100 g Kieselgel chromatographiert wird. Mit Benzol werden 1,05 g (15%) *trans*-Keton **4** vom Smp. 30–35° eluiert. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol und aus Petroläther: feine, farblose Nadeln vom Smp. 41–42°. – UV. (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  222, 227 (10000), 309 (24000) nm ( $\epsilon$ ). IR. (CCl<sub>4</sub>): 2200, 2220 ( $\nu_{C\equiv C}$ ), 1678 ( $\nu_{C=O}$ ), 1570 ( $\nu_{C=C}$ ) cm<sup>-1</sup>. NMR. (CCl<sub>4</sub>): 2,15 *s*, 3H (CH<sub>3</sub>-1); 2,31 *d*, 3H (*J* = 1,6 Hz) (CH<sub>3</sub>-C(4)); 6,41 *q*, 1H (*J* = 1,6 Hz) (H-C(3)); 7,2–7,5 *m*, 5H (Phenyl-H).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O (184,23) Ber. C 84,75 H 6,57% Gef. C 84,59 H 6,56%

**4-2,4-Dinitrophenylhydrazon:** In alkoholischer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet sich aus **4** ein Gemisch stereoisomerer Dinitrophenylhydrazone, welches durch Kristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/Methanol aufgetrennt wird. – *Isomeres A:* Tiefrote Spindeln, Smp. 197–199°. UV. (Äthylacetat):  $\lambda_{\max}$  393 (36000), 312 (17000) nm ( $\epsilon$ ).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (364,32) Ber. C 62,63 H 4,43 N 15,38% Gef. C 62,40 H 4,41 N 15,50%

*Isomeres B*: Orange-gelbe Nadeln, Smp. 146–148° und 157–159°. UV. (Äthylacetat):  $\lambda_{\max}$  365 (29000), 267 (28000) nm ( $\epsilon$ ).

$C_{19}H_{16}N_4O_4$  (364,32) Ber. C 62,63 H 4,43 N 15,38% Gef. C 62,78 H 4,67 N 15,46%

Mit Benzol/Äther (98:2) werden 821 mg (12%) *cis*-Keton **3** als farbloses Öl eluiert. Nach Destillation im Kugelrohr bei 100–110°/0,01 Torr: rot-braunes Öl, welches in der Kälte erstarrt, Smp. 8–10°. – UV. (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  309 (17700), 228 (15200) nm ( $\epsilon$ ). IR. (Film): 2195 ( $\nu_{C\equiv C}$ ); 1686, 1654 ( $\nu_{C=O}$ ); 1580 ( $\nu_{C=C}$ )  $cm^{-1}$ . NMR. ( $CCl_4$ ): 2,11 *d*, 3H ( $J = 1,5$  Hz) ( $CH_3-C(4)$ ); 2,40 *s*, 3H ( $CH_3-1$ ); 6,13 *q*, 1H ( $J = 1,5$  Hz) (H–C(3)); 7,15–7,55 *m*, 5H (Phenyl-H).

$C_{13}H_{12}O$  (184,23) Ber. C 84,75 H 6,57% Gef. C 85,00% H 6,77%

**3-2,4-Dinitrophenylhydrazon**: Orange-rote Nadeln aus Benzol oder  $CHCl_3$ /Äthanol, Zers. 210–212°. UV. (Äthylacetat):  $\lambda_{\max}$  389 (45000), 313 (18000) nm ( $\epsilon$ ).

$C_{19}H_{16}N_4O_4$  (364,32) Ber. C 62,63 H 4,43 N 15,38% Gef. C 62,88 H 4,56 N 15,31%

Nach Neutralisation der sauren, wässrigen Lösung mit Soda lassen sich durch Ätherextraktion 3,6 g eines braunen Öls isolieren. Destillation im Kugelrohr bei 125–130°/0,02 Torr liefert 2,2 g (23%) *4-Methyl-4-pyrrolidino-6-phenyl-5-hexin-2-on* (**2a**) als farbloses Öl. IR. (Film): 1705  $cm^{-1}$ . NMR. ( $CCl_4$ ): 1,50 *s*, 3H ( $CH_3-C(4)$ ); 2,20 *s*, 3H ( $CH_3-1$ ); 1,6–2,0 *m*, 4H (N– $CH_2-CH_2-$ ); 2,5–3,0 *m*, 6H (N– $CH_2-$  und  $CH_2-3$ ); 7,0–7,5 *m*, 5H (Phenyl-H).

b) *Aus 4-Äthoxy-3-penten-2-on* (**1b**): Zu einer wie oben aus 4,9 g (0,048M) Phenylacetylen hergestellten Lösung von Phenylacetylen-lithium in 70 ml Äther werden bei 0° 5,9 g (0,046M) *4-Äthoxy-3-penten-2-on* (**1b**) vom Smp. 15–17° (bereitet nach Claisen [7] mit *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator) in 15 ml Äther getropft. Es wird 5 Min. zum Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von Eiswasser wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der ölige Rückstand (9,5 g) wird in einem Gemisch von 55 ml Isopropylalkohol und 45 ml 2N  $H_2SO_4$  während 2 Std. hydrolysiert. Die dunkle Lösung wird mit Wasser versetzt und dreimal ausgeäthert. Die Ätherphasen werden mehrmals mit 2N NaOH extrahiert, mit Wasser neutral gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei 85–100°/0,01 Torr liefert 5,0 g rotes Öl, welches an 150 g Kieselgel chromatographiert wird. Mit 600 ml Benzol werden 130 mg *trans*-Keton **4** eluiert. Weitere Elution mit Benzol und mit Benzol/Äther 98:2 liefert farbloses *cis*-Keton **3**.

Nach Destillation im Kugelrohr bei 90–100°/0,02 Torr: 2,86 g (34%) rotes Öl vom Smp. 6–8°. Mit Benzol/Äther (90:10) werden 1,5 g (15%) *4-Hydroxy-4-methyl-6-phenyl-5-hexin-2-on* (**2c**) eluiert; nach Destillation im Kugelrohr bei 100–110°/0,01 Torr: Farbloses Öl. IR. ( $CCl_4$ ): 3600, 3500 *b* ( $\nu_{OH}$ ); 2240 ( $\nu_{C\equiv C}$ ); 1710 ( $\nu_{C=O}$ )  $cm^{-1}$ . UV. (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  249 (19000); 238 (21000) nm ( $\epsilon$ ). NMR. ( $CCl_4$ ): 1,50 *s*, 3H ( $CH_3-C(4)$ ); 2,15 *s*, 3H ( $CH_3-1$ ); 2,63 *d*, 1H und 2,88 *d*, 1H ( $J = 16$  Hz) ( $CH_2-3$ ); 4,2 *sb*, 1H (OH); 7,1–7,4 *m*, 5H (Phenyl-H).

$C_{13}H_{14}O_2$  (202,24) Ber. C 77,20 H 6,98% Gef. C 77,70 H 6,98%

**3. (Z, Z)- und (Z, E)-4-Methyl-6-phenyl-3,5-hexadien-2-on (5) und (6).** – Bei 0°/740 Torr werden 738 mg *cis*-Keton **3** in 10 ml Äthanol über 500 mg 5proz. Pd/C-Katalysator nach Lindlar hydriert. Nach Aufnahme von 1,0 Mol-Äquivalent Wasserstoff wird filtriert und bei 0°/0,1 Torr eingedampft. Das als rotbraunes Öl verbleibende, fast einheitliche *cis,cis*-Dienon **5** zeigt die folgenden spektralen Eigenschaften: UV. (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  297 (9700), 239 (13500) nm ( $\epsilon$ ). IR. (Film): 1676, 1656 ( $\nu_{C=C}$ )  $cm^{-1}$ . NMR. ( $CCl_4$ ): 1,83 *db*, 3H ( $J = 1,5$  Hz) ( $CH_3-C(4)$ ); 2,18 *s*, 3H ( $CH_3-1$ ); 6,07 *sb*, 1H (H–C(3)); 6,59 *d*, 1H und 6,78 *db*, 1H ( $J = 12,5$  Hz) (*cis*-CH=CH); 7,20 *s*, 5H (Phenyl-H).

Das aus **5** bei 0° bereitete *2,4-Dinitrophenylhydrazon* wird durch Ausfällen mit Methanol aus  $CHCl_3$  gereinigt. Orange Plättchen, Smp. 113–116°; die Schmelze erstarrt zu roten Nadeln des Derivats von **6**: Smp. 188–192°. – NMR. ( $CDCl_3$ ): 1,96 *d*, 3H ( $J = 1,5$  Hz) ( $CH_3-C(4)$ ); 2,19 *s*, 3H ( $CH_3-1$ ); 6,13 *sb*, 1H (H–C(3)); 6,59 *s*, 2H (CH=CH); 7,25–7,40 *m*, 5H (Phenyl-H); 7,98 *d*, 1H ( $J = 10$  Hz), 8,32 *dd*, 1H ( $J = 10$  Hz, 2,5 Hz) und 9,9 *d*, 1H ( $J = 2,5$  Hz) (Aryl-H); 11,18 *sb*, 1H (NH).

$C_{19}H_{16}N_4O_4$  (366,34) Ber. C 62,28 H 4,95 N 15,29% Gef. C 62,04 H 4,94 N 15,43%

Das durch partielle Hydrierung wie oben aus 540 mg *cis*-Keton **3** erhaltene ölige Produkt wird an 40 g Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol 25:75 und mit Benzol werden 490 mg

farbloses Öl eluiert. Destillation im Kugelrohr bei 90–100°/0,02 Torr liefert *cis,trans*-Dienon **6** als farbloses Öl. – UV. (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  325 (24000), 234 (13600) nm ( $\epsilon$ ). IR. (CCl<sub>4</sub>): 1680 ( $\nu_{C=O}$ ); 1612, 1570 ( $\nu_{C=C}$ ) cm<sup>-1</sup>. NMR. (CCl<sub>4</sub>): 2,03 *d*, 3H ( $J = 1,5$  Hz) (CH<sub>3</sub>–C(4)); 2,13 *s*, 3H (CH<sub>3</sub>-1); 5,97 *sb*, 1H (H–C(3)); 6,82 *d*, 1H und 8,33 *d*, 1H ( $J = 16,5$  Hz) (*trans*-CH=CH); 7,15–7,55 *m*, 5H (Phenyl-H).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O (186,24) Ber. C 83,83 H 7,58% Gef. C 83,60 H 7,74%

**6-2,4-Dinitrophenylhydrazon**: Rote Spindeln aus Äthylacetat/Methanol, Smp. 188–191°.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (366,34) Ber. C 62,28 H 4,95 N 15,29% Gef. C 62,07 H 5,09 N 15,40%

**4. (E, Z)- und (E, E)-4-Methyl-6-phenyl-3,5-hexadien-2-on (7) und (8)**. – 820 mg *trans*-Keton **3** werden in 15 ml Äthanol bei 0°/740 Torr über 680 mg 5proz. Pd/C-Katalysator nach *Linälar* hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol-Äquiv. Wasserstoff (50 Min.) wird abfiltriert und eingengt. Chromatographie des öligen Rohprodukts an 50 g Kieselgel liefert durch Elution mit Petroläther/Benzol 25:75, 720 mg *trans, cis*-Dienon **7**. Nach Destillation im Kugelrohr bei 80–90°/0,01 Torr: farbloses Öl. – UV. (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  303 (12700), 236 (12500) nm ( $\epsilon$ ). IR. (CCl<sub>4</sub>): 1680 ( $\nu_{C=O}$ ); 1600, 1578 ( $\nu_{C=C}$ ) cm<sup>-1</sup>. NMR. (CCl<sub>4</sub>): 2,03 *s*, 3H (CH<sub>3</sub>-1); 2,07 *d*, 3H ( $J = 1,5$  Hz) (CH<sub>3</sub>–C(4)); 6,12 *db* und 6,55 *d*, je 1H ( $J = 12$  Hz) (*cis*-CH=CH); 6,15 *b*, 1H (H–C(3)); 7,23 *s*, 5H (Phenyl-H).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O (186,24) Ber. C 83,83 H 7,58% Gef. C 83,85 H 7,70%

**7-2,4-Dinitrophenylhydrazon**: Aus Äthylacetat/Methanol feine rote Nadeln vom Smp. 120–122°.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (366,33) Ber. C 62,28 H 4,95 N 15,29% Gef. C 62,23 H 5,18 N 14,97%

Das nach *Eugster* [4] dargestellte, rohe *trans, trans*-Dienon **8** wird durch Chromatographie an Kieselgel und Elution mit Benzol und Benzol/Äther 98:2 von begleitendem *cis,trans*-Dienon **6** abgetrennt: Blassgelbe Plättchen, Smp. 51–53° (Lit. [4]: Smp. 53°).

**8-2,4-Dinitrophenylhydrazon**: Aus Chloroform, purpurrote Prismen, Smp. 232–234°.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (366,33) Ber. C 62,28 H 4,95 N 15,29% Gef. C 62,07 H 5,22 N 15,29%

**5. 1,5-Dimethyl-3-phenyl-7,7,8,8-tetracyano-2-oxabicyclo-[2,2,2]oct-5-en (10)**. – Eine Lösung von 930 mg *cis,trans*-Dienon **6** und 640 mg Tetracyanäthylen in 15 ml Acetonitril wird während 90 Min. auf 60° erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der kristalline Rückstand mit Äther ausgewaschen. Es verbleiben 931 mg (59%) farbloses Cycloaddukt **10** vom Smp. 168–170°. Chromatographie mit CHCl<sub>3</sub> an Kieselgel und Kristallisation aus Acetonitril liefert farblose Prismen, Zers. 170–171°. – UV. (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  266, 262, 256 (225), 250 nm ( $\epsilon$ ). IR. (KBr): 2250 ( $\nu_{C\equiv N}$ ), 1658 ( $\nu_{C=C}$ ) cm<sup>-1</sup>. NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,70 *d*, 3H ( $J = 1,6$  Hz) (CH<sub>3</sub>–C(5)); 2,05 *s*, 3H (CH<sub>3</sub>–C(1)); 3,52 *t*, 1H ( $J = 1,6$  Hz) (H–C(4)); 5,57 *db*, 1H ( $J = 1,6$  Hz) (H–C(3)); 6,25 Quintett, 1H ( $J = 1,6$  Hz) (H–C(6)); 7,05–7,45 *m*, 5H (Phenyl-H).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O (314,30) Ber. C 72,60 H 4,49 N 17,82% Gef. C 72,73 H 4,68 N 17,83%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 3. Mitteilung: *P. Schiess & Chr. Suter*, *Helv.* **54**, 2636 (1971).
- [2] *P. Schiess, R. Seeger & Chr. Suter*, *Helv.* **53**, 1713 (1970).
- [3] *A. F. Kluge & C. P. Lillya*, *J. org. Chemistry* **36**, 1977, 1988 (1971).
- [4] *C. H. Eugster, C. Garbers & P. Karver*, *Helv.* **35**, 1179 (1952).
- [5] *N. J. Leonard & J. A. Adamcik*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 595 (1959).
- [6] *W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi & U. Schwieter* in *O. Isler*, «Carotenoids», Birkhäuser, Basel 1971, S. 209.
- [7] *R. Claisen*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 3909 (1907).
- [8] *A. Hinnen & J. Dreux*, *Bull. Soc. chim. France* **1964**, 1492; *J. M. Royer & J. Dreux*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 5589.