

- [39] F. A. Cotton & R. M. Wing, *Inorg. Chemistry* 4, 1328 (1965).
 [40] D. Labrousse & R. Poilblanc, *Inorg. chim. Acta* 6, 387 (1972).
 [41] J. G. Bullitt & F. A. Cotton, *Inorg. chim. Acta* 5, 637 (1971).
 [42] K. Farmery & M. Kilner, *J. chem. Soc. [A]* 1970, 634.
 [43] G. Bor, unpublished results.
 [44] G. Bor & G. Sbrignadello, unpublished results.
 [45] P. Chini, personal communication (1972).

94. Reaktionen von Tetracyanoäthylen mit Polyenen

von Karl-Heinz Pfoertner

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

(6. II. 75)

Summary Reactions of tetracyanoethylene with polyenes have been studied. With vitamin A derivatives 7,10- and 11,14-cycloadducts were formed. Starting with the unsaturated dihydroxy compound **13** tetracyanoethylene first catalyzed the ring closure to give the dihydrofuran **14** which then was dehydrogenated to the corresponding furan **15**.

Bei der Einwirkung von Tetracyanoäthylen auf Vitamin A-Derivate und auf Zwischenprodukte der Vitamin A-Synthese beobachteten wir folgende Reaktionstypen: Cycloaddition, Dehydrierung unter Bildung von Tetracyanoäthan sowie beim β -Jonon die von *Middleton et al.* [1] an anderen Beispielen beschriebene *Michael*-Addition unter Bildung eines substituierten Tetracyanoäthans.

1. Cycloaddition. – Aus der Analyse der Lichtabsorptionsspektren der *all-trans* Vitamin-A-Derivate folgt, dass der Polycen-Chromophor planar ist und dass die Einfachbindungen *s-trans*- oder annähernd *s-trans*-Konformation besitzen [2]. Bei der ($\pi 4_s + \pi 2_s$)-Cycloaddition muss daher in einem gewissen Stadium der Reaktion die betreffende *s-trans*- in eine *s-cis*-Konformation umgewandelt werden. Soviel man bis jetzt darüber weiss, kann die Anwesenheit des Dienophils die zur Umwandlung notwendige Energie verringern [3]. Die Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an Retinolacetat wird mit einem 140fachen Überschuss an Dienophil durchgeführt [4], und die Reaktion ist bei Raumtemperatur erst nach 40 Std. beendet. Hierbei erfolgt Addition des Maleinsäureanhydrids am Ende der Kette in 11,14-Stellung.

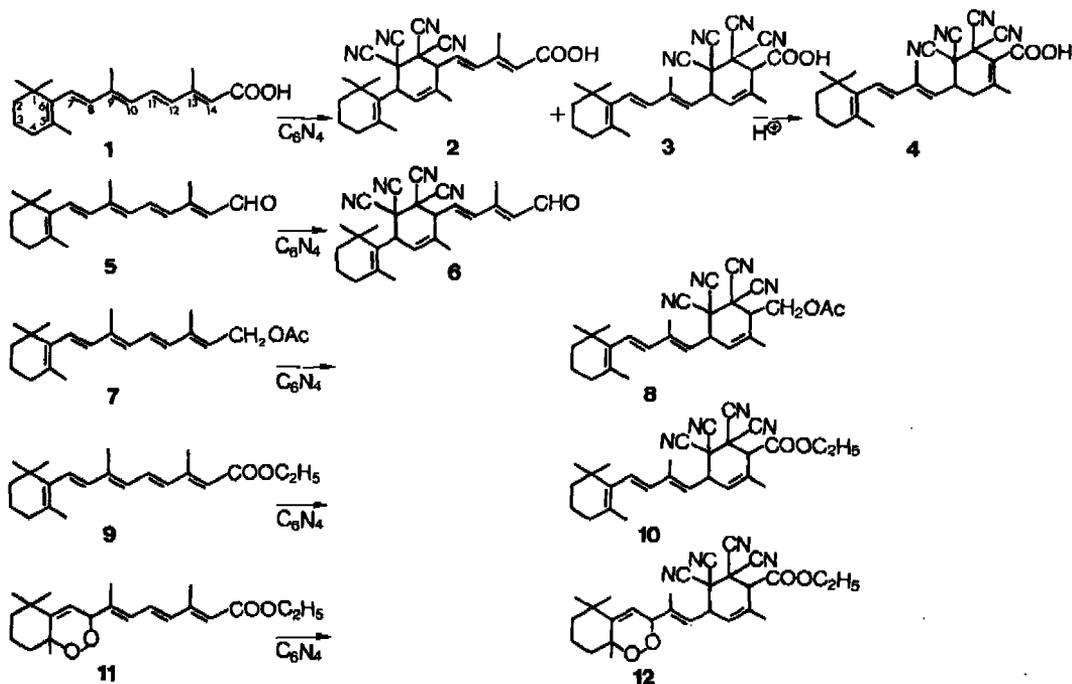
Tetracyanoäthylen ist ausgeprägt elektrophil und bildet mit dem Reaktionspartner *Charge-Transfer*-Komplexe, welche den Übergang der *s-trans*- in die *s-cis*-Konformation erleichtern. Daher läuft die von uns untersuchte Cycloaddition des Tetracyanoäthylens an Polyene auch ohne Überschuss an Dienophil wesentlich schneller ab als diejenige des Maleinsäureanhydrids. Ausserdem erhielten wir nicht nur 11,14-Addukte, sondern in zwei Fällen zusätzlich noch 7,10-Addukte. Es wurde aber immer nur ein Mol Tetracyanoäthylen addiert, d. h. beim Versuch, die isolierten Primäraddukte ein zweites Mal mit Tetracyanoäthylen umzusetzen, fand keine Reaktion mehr statt.

Vitamin-A₁-Säure **1** liefert sowohl ein 7,10-Cycloaddukt **2** als auch ein 11,14-Cycloaddukt **3**. Da die Doppelbindung des neu entstandenen Cyclohexen-Ringes im

11,14-Addukt **3** durch Säurekatalyse leicht in die Konjugation zur Carboxylgruppe verschoben wird, erhält man schwer trennbare Gemische aus **3** und **4**. Um zu einer einheitlichen Substanz zu kommen, beschleunigten und vervollständigten wir thermisch die Umlagerung von **3** zu **4** und isolierten nur **4**; dieses bildet jedoch überraschend leicht ein Säureanhydrid, was erneut zu schwer trennbaren Gemischen führt. Deshalb empfiehlt es sich, die Isomerisierung in einem Lösungsmittel durchzuführen, in dem **4** unlöslich ist und sofort nach seiner Entstehung ausfällt (siehe exper. Teil).

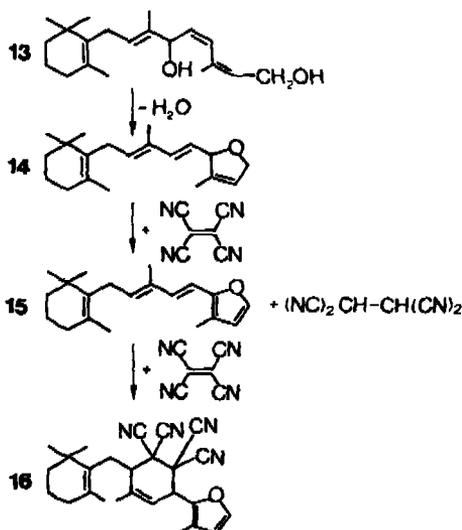
Mit Retinal (**5**) erhält man nur das 7,10-Addukt **6**. Beim Retinolacetat (**7**) und beim Vitamin-A-Säureäthylester (**9**) werden möglicherweise auch die 7,10-Addukte gebildet. In diesen Fällen gelang es uns aber nur, die 11,14-Addukte **8** und **10** unzersetzt zu isolieren. Das von uns durch Cycloaddition von photochemisch erzeugten Singulett-Sauerstoff an Vitamin-A₁-Säureäthylester erstmals hergestellte 5,8-Epoxid **11** gibt mit Tetracyanoäthylen ebenfalls das beständige 11,14-Cycloaddukt **12**.

Alle neuen Strukturen wurden aus spektroskopischen Daten abgeleitet. Wie die Signale für die einzelnen, nichtolefinischen Protonen in den NMR.-Spektren der Verbindungen **2**, **6**, **8** und **10** zeigen, besitzen diese je zwei tertiäre C-Atome während in den zugrunde liegenden Polyenen keine tertiären C-Atome vorhanden sind. **4** hat dagegen nur ein tertiäres C-Atom, da hier die Doppelbindung des neu gebildeten Cyclohexen-Ringes in die Konjugation zur Carboxyl-Gruppe verschoben ist. Ausserdem erkennt man im NMR.-Spektrum von **4** eine CH₂-Gruppe, deren Protonen sich mit dem einzigen nichtolefinischen Proton koppeln ($J = 6,5$ Hz). Dem NMR.-Spektrum von **12** ist zu entnehmen, dass zu dem bereits in **11** vorhandenen tertiären C-Atom zwei weitere hinzugekommen sind. Bei den 11,14-Addukten fallen die NMR.-



Signale für die beiden Methylgruppen an C(1) zusammen, was bei den 7, 10-Addukten nicht der Fall ist. Ferner sind die für die Verbindungen **2**, **4**, **6**, **8**, **10** und **12** angegebenen Strukturen mit den zugehörigen Massenspektren und Elementaranalysen im Einklang.

2. Dehydrierung unter Bildung von Tetracyanoäthan. – Bei der Einwirkung von Tetracyanoäthylen auf ein Zwischenprodukt der Vitamin-A-Synthese, nämlich auf das Diol **13**, kommt es zu einer Folge von drei Reaktionen. Zunächst tritt unter Mitwirkung der endständigen Hydroxylgruppe eine vermutlich säurekatalysierte Cyclisierung zu einer Verbindung **14** mit Dihydrofuranring ein. Sie beginnt wahrscheinlich mit der Abspaltung der sekundären Hydroxylgruppe. In der zweiten Reaktion wird der Dihydrofuranring in **14** durch Tetracyanoäthylen zum Furan **15** dehydriert. Die Reaktion wird nicht nur durch die Verlängerung der Konjugation, sondern auch durch die Tatsache begünstigt, dass das hierbei entstehende Tetracyanoäthan in dem als Lösungsmittel verwendeten Chloroform unlöslich ist und quantitativ ausfällt. Analog zu den in Abschnitt 1 beschriebenen Reaktionen addiert sich schliesslich noch Tetracyanoäthylen an das in der Kette neu gebildete Dien-System unter Ausbildung von **16**.



Insgesamt werden bei dieser Reaktionsfolge also zwei Mol Tetracyanoäthylen verbraucht. Setzt man nur ein Mol ein, so lässt sich wie im experimentellen Teil beschrieben neben **16** das Dihydrofuran **14** isolieren. Die daraus durch Dehydrierung entstehende Verbindung **15** konnte dagegen nicht gefasst werden. Die Struktur von **14** ergibt sich u. a. aus der Tatsache, dass **14** nach NMR.-Spektrum die gleiche Anzahl olefinischer Protonen enthält wie **13**. Das gleiche gilt für die Methylgruppen, die sich als Substituenten an Doppelbindungen befinden. Andererseits ist **14** seinem Massenspektrum zufolge aus **13** durch Abspaltung von einem Mol Wasser entstanden. Im IR.-Spektrum sieht man ferner die Bande für die Ätherbindung (1124 und 1063 cm^{-1}), aber keine OH-Gruppe mehr und schliesslich entsteht das im IR.-Spektrum

durch Banden bei 1539, 1507 und 1110 cm^{-1} charakterisierte Furanderivat **16** aus **14** durch Dehydrierung.

Während **13** und **14** nur je ein tertiäres C-Atom besitzen, enthält **16** deren zwei (im NMR.-Spektrum durch die beiden nichtolefinischen Protonen angezeigt) und ausserdem nach Massenspektrum und Elementaranalyse ein Mol Tetracyanoäthylen inkorporiert, dessen Cyanogruppen nach IR.-Spektrum nicht mehr konjugiert sind (2254 cm^{-1}). Auch entfällt bei **16** die *trans*-Doppelbindung, die in **14** nicht nur an den NMR.-Signalen ihrer olefinischen Protonen erkannt wird, sondern auch an ihrer IR.-Bande bei 964 cm^{-1} .

Herrn K. Schaffner danke ich für die Durchführung der Versuche, den Dres. W. Arnold und W. Vetter für die Aufnahme und Interpretation der NMR.- und Massenspektren, desgleichen Frl. Dr. M. Grosjean für die IR.-Spektren und unserm Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. A. Dirscherl) für die Analysen.

Experimenteller Teil

3-Methyl-5-[2-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-5,5,6,6-tetracyano-2-cyclohexen-1-yl]-2-trans,4-trans-pentadiensäure (2). 28 g (0,218 mol) Tetracyanoäthylen (purum, Fluka) werden in 1,6 l Benzol in der Siedhitze gelöst. Dann trägt man innerhalb von 15 Min. 30 g (0,099 mol) Vitamin A₁-Säure in kleinen Portionen in die heisse Lösung ein und kocht noch 2 Std. unter Rückfluss. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 400 ml heissem Acetonitril aufgenommen. Aus dieser Lösung kristallisieren über Nacht bei 0° 15 g Rohprodukt, welches aus 200 ml Acetonitril umkristallisiert wird, wobei man die Lösung mit etwas Aktivkohle (Norit SX-1) entfärbt. Man erhält 12,4 g (29,2%) weisse Kristalle vom Smp. 172° (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ (428,54) Ber. C 72,87 H 6,59 N 13,07% Gef. C 72,93 H 6,54 N 13,20%

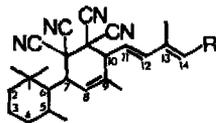
100 MHz-NMR. (DMSO)¹: 1,05, s und 1,23, s (6 H, 2 CH₃ an C(1)²); 1,83, s, br. (3 H, CH₃-C(9)); 1,86, s (3 H, CH₃-C(5)); 2,19, d, $J \leq 1 \text{ Hz}$ (3 H, CH₃-C(13)); 3,86, m, nicht aufgelöst (1 H, H-C(7)); 4,46, d × m, $J = 9 \text{ Hz}$ (plus weitere Fernkopplungen) (1 H, H-C(10)); 5,69, m, nicht aufgelöst (1 H, H-C(8)); 5,93, s (plus Fernkopplungen, nicht aufgelöst (1 H, H-C(14)); 6,14, d × d, $J = 15 \text{ Hz}$, $J = 9 \text{ Hz}$ (1 H, H-C(11)); 6,78, d, $J = 15 \text{ Hz}$ (1 H, H-C(12)). – MS.: Signifikante Signale bei *m/e* 428 (8%, M⁺); 413 (13%); 401 (5%, M – HCN); 300 (100%; M – C₆N₄); 285 (25%, 300 – Methyl); 255 (17%); 128 (75%, C₆N₄). – IR. (KBr) (cm^{-1}): 2586 (–OH der Carboxylgruppe); 2252 sehr schwach (–C≡N); 1689 (C=O der Carboxylgruppe); 1642 (–C=C–, isoliert); 1612 (–C=C–, konjugiert); 969 (–CH=CH–, *trans*).

2-Methyl-4-[2-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-1-trans,3-trans-butadienyl-5,5,6,6-tetracyano]-1-cyclohexen-1-carbonsäure (4). 13 g (0,102 mol) Tetracyanoäthylen (purum, Fluka) werden in 2,2 l Cyclohexan durch kurzzeitiges Kochen unter Rückfluss zum grössten Teil gelöst. Zur heissen Lösung gibt man 30 g (0,099 mol) Vitamin A₁-Säure in kleinen Portionen und kocht anschliessend 2 Std. unter Rückfluss. Aus dem Reaktionsgemisch kristallisieren bei RT. über Nacht 34 g Rohprodukt. Die Chromatographie an 2,4 kg Kieselsigel mit Cyclohexan/Aceton 8:2 ergibt 18 g (42,4%) des feinkristallinen, weissen Produktes, das bei 197° unter Zersetzung schmilzt.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ (428,54) Ber. C 72,87 H 6,59 N 13,07% Gef. C 72,63 H 6,63 N 13,00%

¹) Chemische Verschiebungen in ppm. Angegeben werden nur die signifikanten Signale. Bei Multipletten bezieht sich die chemische Verschiebung auf die Mitte des Multipletts. Interner Standard: Tetramethylsilan.

²) Die Numerierung orientiert sich am Ausgangsmaterial, also z. B. bei



am Vitamin A.

100 MHz-NMR. (DMSO)¹): 1,03, *s* (6 H, 2 CH₃ an C(1)²) (in Benzol-d₆: 1,06, *s* und 1,08, *s*); 1,70, *s* (3 H, CH₃-C(5)); 2,00, *d*, *J* ≤ 1 Hz (3 H, CH₃-C(9)); 2,37, *s* (3 H, CH₃-C(13)); 2,40, *d* × *d*, *J* = 21 Hz, *J* = 10 Hz und 2,96, *d* × *d*, *J* = 21 Hz, *J* = 6,5 Hz (2 H, H₂C(12)); 3,80, *d* × *d* × *d*, *J* = 10 Hz, *J* = 9,5 Hz, *J* = 6,5 Hz (1 H, H-C(11)); 5,26, *d*, *J* = 10 Hz (plus Fernkopplungen) (1 H, H-C(10)); 6,08, *d*, *J* = 16 Hz (1 H, H-C(8)); 6,35, *d*, *J* = 16 Hz (plus Fernkopplungen) (1 H, H-C(7)); 9,2 sehr breit (1 H, COO-H). - MS.: Signifikante Signale bei *m/e* 428 (40%, M⁺); 413 (65%); 363 (52%); 359 (32%); 305 (57%, M - 2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl, C₉H₁₆); 41 (100%, C₉H₉). - IR. (KBr) (cm⁻¹): 3322 (-OH der Carboxylgruppe); 2250, sehr schwach (-C≡N); 1747 (C=O der Carboxylgruppe); 1673 (Doppelbindg. konjugiert zum Carboxyl-C=O) 1626 (-C=C-, konjugiert); 969 (-CH=CH-, *trans*).

1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-4,4,5,5-tetracyano-6-(3-methyl-5-oxo-1-trans,3-trans-pentadienyl)-cyclohexen (6). 25 g (0,088 mol) Retinal werden in 700 ml Chloroform gelöst und bei RT. unter Rühren in kleinen Portionen mit insgesamt 12 g (0,093 mol) Tetracyanoäthylen (purum, *Fluka*) versetzt. Nach 2 Std. Rühren wird das Lösungsmittel i.V. abdestilliert und der Rückstand in 1,5 l *n*-Hexan/Benzol 4:1 in der Hitze gelöst. Beim Abkühlen kristallisieren daraus 19,5 g, die unter Zusatz von Aktivkohle (Norit SX-1) aus Cyclohexan + (wenig) Benzol umkristallisiert werden: 10,1 g farblose Kristalle. Die Mutterlauge wird eingengt und erneut mit Aktivkohle behandelt. Es kristallisieren weitere 5 g (insgesamt 15,6 g = 29,2%). Smp. 150°.

C₂₈H₂₈N₄O (412,54) Ber. C 75,70 H 6,84 N 13,58% Gef. C 75,74 H 6,87 N 13,28%

100 MHz-NMR. (CDCl₃)¹): 1,06, *s* (3 H) und 1,29, *s* (3 H), 2 CH₃ an C(1)²); 1,85, *m* (3 H, CH₃-C(9)); 1,90, *s* (3 H, CH₃-C(5)); 2,28, *d*, *J* = 1,1 Hz (3 H, CH₃-C(13)); 3,64, *d*, verbreitert durch Fernkopplungen, *J* = 8,5 Hz (1 H, H-C(10)); 3,89, *m* (1 H, H-C(7)); 5,60, *m* (1 H, H-C(8)); 6,04, *d*, verbreitert durch Fernkopplungen, *J* = 8 Hz (1 H, H-C(14)); 6,37, *d* × *d*, *J* = 15,5 Hz, *J* = 8,5 Hz (1 H, H-C(11)); 6,63, *d*, *J* = 15,5 Hz (1 H, H-C(12)); 10,14, *d*, *J* = 7,8 Hz (1 H, Aldehyd-H). - MS.: Signifikante Signale bei *m/e* 412 (70%, M⁺); 397 (100%); 352 (22%); 284 (98%, M - Tetracyanoäthylen). - IR. (KBr) (cm⁻¹): 2788, 2736 (C-H, Aldehyd); 2254, sehr schwach (-C≡N) 1670 (C=O, Aldehyd, konjugiert); 1630, 1604 (-C=C-, konjugiert); 975 (-CH=CH-, *trans*).

{2-Methyl-4-[2-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-1-trans,3-trans-butadienyl]-5,5,6,6-tetracyano-2-cyclohexen-1-yl}-methylacetat (8). Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 12,6 g (0,038 mol) Vitamin A₁-Acetat in 320 ml Chloroform gibt man unter Rühren 5,2 g (0,040 mol) Tetracyanoäthylen (purum, *Fluka*) in kleinen Portionen, rührt noch 1/2 Std. ohne Kühlung weiter, dampft das Lösungsmittel i.V. ab, löst den Rückstand in siedendem *n*-Pentan, filtriert vom unlöslichen Rückstand ab und entfärbt die Lösung mit etwas Aktivkohle (Norit SX-1). Bei 0° kristallisieren 8,7 g (50%) des farblosen Produktes: Smp. 224° (Zers.).

C₃₈H₃₈N₄O₂ (456,58) Ber. C 73,65 H 7,06 N 12,27% Gef. C 73,57 H 6,95 N 12,24%

100 MHz-NMR. (CDCl₃)¹): 1,02, *s* (6 H, 2 CH₃ an C(1)²); 1,69, *d*, *J* ≤ 1 (3 H, CH₃-C(5)); 1,95, *m*, $\Sigma J = 4$ Hz (3 H, CH₃-C(13)); 2,01, *d*, *J* = 1 (3 H, CH₃-C(9)); 2,17, *s* (3 H, Acetyl-CH₃); 3,34, *m*, $\Sigma J = 18$ Hz (1 H, H-C(14)); 4,15, *m*, $\Sigma J = 20$ Hz (1 H, H-C(11)); 4,45, *d* × *d*, *J* = 12,5 Hz, *J* = 7,8 Hz und 4,79, *d* × *d*, *J* = 12,5 Hz, *J* = 4 Hz (2 H, H₂C(15)); 5,44, *d*, *J* = 10 Hz (plus Fernkopplungen) (1 H, H-C(10)); 5,60, *m*, $\Sigma J = 9$ Hz (1 H, H-C(12)); 6,06, *d*, *J* = 16 Hz (1 H, H-C(8)); 6,35, *d*, *J* = 16 Hz (plus Fernkopplungen) (1 H, H-C(7)). - MS.: Signifikante Signale bei *m/e* 456 (14%, M⁺); 441 (8%); 383 (73%, M - CH₂OAc); 333 (7%, M - 2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl, C₉H₁₆); 308 (18%); 291 (20%); 268 (15%); 267 (21%); 43 (100%, CH₃CO-). - IR. (KBr) (cm⁻¹): 2256, sehr schwach (-C≡N); 1752 (Ester-C=O); 1623, 1610 (-C=C-, konjugiert); 1224 (-C-O-C-, Ester); 969 (-CH=CH-, *trans*).

2-Methyl-4-[2-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-1-trans,3-trans-butadienyl]-5,5,6,6-tetracyano-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester (10). In die auf 0° abgekühlte Lösung von 3,3 g (0,01 mol) Vitamin A₁-Säureäthylester in 90 ml Chloroform trägt man unter Rühren 1,3 g (0,01 mol) Tetracyanoäthylen (purum, *Fluka*) ein und rührt 3 Std. ohne Kühlung, so dass sich das Reaktionsgemisch langsam am RT. erwärmt. Das Lösungsmittel wird i.V. abgezogen und der Rückstand in siedendem *n*-Pentan aufgenommen. Man filtriert vom unlöslichen Rückstand ab und kühlt auf 0°. Es kristallisieren 1,5 g (32,8%) in farblosen Nadeln, Smp. 114°.

C₂₈H₃₂N₄O₂ (456,58) Ber. C 73,65 H 7,06 N 12,27% Gef. C 73,80 H 7,16 N 12,15%

100 MHz-NMR. (CDCl_3)¹: 1,02, *s* (6 H, 2 CH_3 an C(1)²); 1,38, *t*, *J* = 7,2 Hz (3 H, Ester- CH_3); 1,69, *d*, *J* < 1 Hz (3 H, CH_3 -C(5)); 1,94, *m* (3 H, CH_3 -C(13)); 2,01, *d*, *J* = 1 Hz (3 H, CH_3 -C(9)); 3,84, *m* (1 H, H-C(14)); 4,15, *m* (1 H, H-C(11)); 4,38 Zentrum des *AB*-Teils eines *ABX*₃-Teilspektrums (2 H, Ester- CH_2); 5,46, *d*, *J* = 10 Hz (plus Fernkopplungen) (1 H, H-C(10)); 5,60, *m* (1 H, H-C(12)); 6,08, *d*, *J* = 16 Hz (1 H, H-C(8)); 6,36, *d*, *J* = 16 Hz (plus Fernkopplungen) (1 H, H-C(7)). - MS.: Signifikante Signale bei *m/e* 456 (22%, *M*⁺); 441 (12%); 383 (100%, *M* - COOC_2H_5); 333 (71%, *M* - 2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl, C_9H_{18}); 309 (24%). - IR. (KBr) (cm^{-1}): 2260, sehr schwach ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1745, 1731 (Ester $\text{C}=\text{O}$); 1624 ($\text{C}=\text{C}$ -konjugiert); 1254 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -, Ester); 967 ($\text{CH}=\text{CH}$ -, *trans*).

Äthyl-3-methyl-7-(3,5,6,7,8,8a-hexahydro-5,5,8a-trimethyl-1,2-benzodioxin-3-yl)-all-trans-2,4,6-octatrienoat (11). 10 g (0,03 Mol) Vitamin A₁-Säureäthylester werden in 100 ml Chloroform und 0,25 g Hämatoporphyrin (purum, *Fluka*) in 100 ml Aceton gelöst. Dann werden beide Lösungen vermischt und 1 Std. 15 Min. bei 15°-20° mit einer Xenon-Hochdrucklampe von 2500 Watt bestrahlt (eine gekühlte 5% wässrige Kupfersulfatlösung mit einer Schichttiefe von 1 cm dient als Filter). Während der Belichtung wird Luft durch eine Fritte fein verteilt mit einer Geschwindigkeit von 6 l/Min. durch die Lösung gedrückt. Anschliessend wird die Lösung durch 300 g Kieselgel filtriert. Man wäscht mit Chloroform nach, zieht das Lösungsmittel bei 25° i. V. ab und nimmt den Rückstand in wenig Aceton auf. Nach Zusatz von *n*-Pentan erhält man beim Abkühlen 5,7 g (41,8%) weisse Kristalle vom Smp. 126°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (360,48) Ber. C 73,30 H 8,94% Gef. C 73,20 H 8,95%

100 MHz-NMR. (CDCl_3)¹: 1,12, *s* (3 H) und 1,16, *s* (3 H), 2 CH_3 an C(1)²); 1,27, *t*, *J* = 7 Hz (3 H, Ester- CH_3); 1,60, *s* (3 H, CH_3 -C(5)); 1,95, *d*, *J* = 1 Hz (3 H, CH_3 -C(9)); 2,32, *d*, *J* = 1,2 Hz (3 H, CH_3 -C(13)); 4,16, *q*, *J* = 7 Hz (2 H, Ester- CH_2); 4,65, *d*, *J* = 4 Hz (1 H, H-C(8)); 5,56, *d*, *J* = 4 Hz (1 H, H-C(7)); 5,77, *s*, durch Fernkopplungen verbreitert (1 H, H-C(14)); 6,12, *d*, durch Fernkopplungen verbreitert, *J* = 11 Hz (1 H, H-C(10)); 6,26, *d*, *J* = 15 Hz (1 H, H-C(12)); 6,87, *d* × *d*, *J* = 11 Hz, *J* = 15 Hz (1 H, H-C(11)). - MS.: Signifikante Signale bei *m/e* 360 (6%, *M*⁺); 344 (17%, *M* - O); 328 (22%, *M* - O_2); 317 (27%); 165 (65%); 107 (100%); 43 (> 100%). - IR. (KBr) (cm^{-1}): 1697 ($\text{C}=\text{O}$, Ester, konjugiert); 1651, 1633, 1603 ($\text{C}=\text{C}$ -, konjugiert); 1239, 1166 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -, Ester); 977 ($\text{CH}=\text{CH}$ -, *trans*).

2-Methyl-4-[2-(3,5,6,7,8,8a-hexahydro-5,5,8a-trimethyl-1,2-benzodioxin-3-yl)propenyl]-5,5,6,6-tetracyano-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester (12). - Zu einer Lösung von 19 g (0,053 mol) 5 in 500 ml Benzol gibt man 8 g (0,062 mol) Tetracyanoäthylen (purum, *Fluka*) und kocht 1 Std. unter Rückfluss. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. V. wird der Rückstand in 1,1 l siedendem *n*-Hexan gelöst. Beim sehr langsamen Abkühlen kristallisieren 16 g des Cycloadduktes. Einengen der Lösung und abermaliges Abkühlen bringt weitere 3,5 g. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan erhält man 15 g (57,9%) weisse Kristalle vom Smp. 146°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ (488,59) Ber. C 68,83 H 6,60 N 11,47% Gef. C 68,54 H 6,54 N 11,54%

100 MHz-NMR. (CDCl_3)¹: 1,11, *s* (3 H) und 1,15, *s* (3 H) (2 CH_3 an C(1)²); 1,38, *t*, *J* = 7,1 Hz (3 H, Ester- CH_3); 1,61, *s* (3 H, CH_3 -C(5)); 1,92, *m* (3 H, CH_3 -C(13)); 1,98, *d*, *J* = 1,3 Hz (3 H, CH_3 -C(9)); 3,85, *m* (1 H, H-C(14)); 4,04, *m* (1 H, H-C(11)); 4,38, *q*, *J* = 7 Hz (2 H, Ester- CH_2); 4,65, *d*, *J* = 4 Hz (1 H, H-C(8)); 5,54-5,70, *m* (3 H, H-C(7), H-C(10), H-C(12)). - MS.: Signifikante Signale bei *m/e* 488 (0,4%, *M*⁺); 470 (7%, *M* - H_2O); 456 (30%, *M* - O_2); 441 (14%, [*M* - O_2] - CH_3); 328 (30%, *M* - Tetracyanoäthylen); 181 (100%); 43 (> 100%). - IR. (KBr) (cm^{-1}): 2252, sehr schwach ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1730 ($\text{C}=\text{O}$, Ester); 1658 ($\text{C}=\text{C}$ -, isoliert); 1263 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -, Ester).

2-[3-Methyl-5-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-1,3-pentadienyl-3-methyl]-dihydrofuran (14). Zu einer Lösung von 15,3 g (0,050 mol) 13 (Hydroxocinin) in 300 ml Chloroform werden unter Rühren 6,4 g (0,049 mol) Tetracyanoäthylen (purum, *Fluka*) gegeben. Nach 2 Std. Rühren bei RT. filtriert man vom ausgefallenen Tetracyanoäthan (3,12 g) ab. Das Lösungsmittel wird i. V. abdestilliert und der Rückstand in 200 ml siedendem *n*-Pentan aufgenommen. Die Lösung wird mit Aktivkohle (Norit SX-1) behandelt. Beim Abkühlen kristallisieren 6,7 g 16. Die Mutterlauge wird eingeengt und an Kieselgel chromatographiert, wobei man mit Cyclohexan/Aceton 9:1 eluiert. Dabei erhält man weitere 1,5 g 16 und 5,4 g 14 als farbloses Öl.

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}$ (286,46) Ber. C 83,86 H 10,56% Gef. C 83,92 H 10,48%

60 MHz-NMR. (CDCl_3)¹: 0,96, *s* (6 H, 2 CH_3 an C(1)²); 1,58, *s* (3 H, CH_3 -C(5)); 1,68, *m* (3 H, CH_3 -C(13)); 1,81, *m* (3 H, CH_3 -C(9)); 2,80, *d*, $J = 6$ Hz (2 H an C(7)); 4,63, *m* (2 H $\text{H}_2\text{C}(15)$); 4,97, *m* (1 H, H-C(12)); 5,25-5,55, *m* (3 H, H-C(8), H-C(11), H-C(14)); 6,23, *d*, $J = 15$ (1 H, H-C(10)). - MS.: Signifikante Signale bei *m/e* 286 (6%, M^+); 190 (8%); 175 (16%); 149 (100%). - IR. (KBr) (cm^{-1}): 1670, 1645, 1611 ($-\text{C}=\text{C}-$, isoliert und konjugiert); 1124, 1063 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, Äther); 964 ($-\text{CH}=\text{CH}-$, *trans*).

1-Methyl-3-(3-methyl-2-furyl)-4,4,5,5-tetracyano-6-[(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)methyl]-cyclohexen (16). Zu einer Lösung von 15,3 g (0,050 mol) 6 (Hydroxenia) in 300 ml Chloroform werden unter Rühren 12,8 g (0,10 mol) Tetracyanoäthylen (purum, *Fluka*) in kleinen Portionen gegeben. Nach 2 Std. Rühren bei RT. filtriert man vom ausgefallenen Tetracyanoäthan (5,9 g) ab und dampft i. V. zur Trockne ein. Der Rückstand wird in 400 ml heissem Cyclohexan aufgenommen und durch eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert. Man wäscht mit Cyclohexan/Aceton 97:3 nach, behandelt die Lösung mit Aktivkohle (Norit SX-1) und engt die Lösung stark ein. Beim Abkühlen erhält man 9,1 g (43,9%) farblose Würfel vom Smp. 136°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}$ (412,54) Ber. C 75,70 H 6,84 N 13,58% Gef. C 75,52 H 6,88 N 12,41%

100 MHz-NMR. (CDCl_3)¹: 1,12, *s* (3 H) und 1,16, *s* (3 H) (2 CH_3 an C(1)²); 1,74, *s* (3 H, CH_3 -C(5)); 1,95, *d* × *d*, $J = 1,4$ Hz, $J = 2,2$ Hz (3 H, CH_3 -C(9)); 2,19, *s* (3 H, CH_3 -C(13)); 2,8-3,45, *m* (3 H, 2 H an C(7) und 1 H an C(8)); 4,55, *m* (1 H, H-C(11)); 5,57, *m* (1 H, H-C(10)); 6,33, *d*, $J = 1,9$ Hz (1 H, H-C(14)); 7,41, *d*, $J = 1,9$ Hz (1 H, H-C(15)). - MS.: Signifikante Signale bei *m/e* 412 (1,5%, M^+); 397 (3%) 284 (42%, M - Tetracyanoäthylen); 161 (32%); 148 (60%); 137 (100%); 95 (80%). - IR. (KBr) (cm^{-1}): 3156 (α -C-H im Furan); 2254, schwach ($-\text{C}\equiv\text{N}$); 1673 ($-\text{C}=\text{C}-$, isoliert); 1623 ($-\text{C}-\text{C}-$, konjugiert); 1539, 1507 (Heteroaromat), 1110 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, Äther).

1,1,2,2-Tetracyano-1-[2-oxo-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-butenyl]-äthan. 20,4 g (0,11 mol) β -Jonon und 13,6 g (0,11 mol) Tetracyanoäthylen (purum, *Fluka*) werden in 450 ml Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform 2:1 7 Std. unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren 22,0 g stark verunreinigtes Rohprodukt. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol erhält man 14,5 g (41,1%) gelbe Kristallplättchen vom Smp. 134°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ (320,40) Ber. C 71,23 H 6,29 N 17,49% Gef. C 71,26 H 6,32 N 17,29%

60 MHz-NMR. (CDCl_3)¹: 1,14, *s* (6 H, 2 CH_3 an C(1)²); 1,88, *s* plus Fernkopplungen (3 H, CH_3 -C(5)); 3,60, *s* (2 H, $\text{H}_2\text{C}(10)$); 4,47, *s* (1 H, H-C(12)); 6,25, *d*, $J = 16$ Hz (1 H, H-C(8)); 7,68, *d*, $J = 16$ Hz (1 H, H-C(7)). - MS.: Signifikante Signale bei *m/e* 320 (0%, M^+); 293 (21% M - HCN); 278 (42%, [M - HCN] - CH_3); 27 (100%). - IR. (KBr) (cm^{-1}): 2902 (C-H zwischen 2 $-\text{C}\equiv\text{N}$); 2260, sehr schwach ($-\text{C}\equiv\text{N}$); 1685 ($-\text{C}=\text{C}$); 1604 ($-\text{C}=\text{C}-$, konjugiert); 974 ($-\text{CH}=\text{CH}-$, *trans*).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little & C. G. Kvespan, J. Amer. chem. Soc. 80, 2783 (1958).
- [2] B. C. L. Weedon in O. Isler, Carotenoids, Birkhäuser Verlag Basel 1971, S. 284 ff.
- [3] S. Seltzer in H. Hart und G. J. Karabatsos, Advances in Alicyclic Chemistry, Academic Press 1968, Vol. 2, S. 1 ff.
- [4] C. D. Robeson, J. D. Cawley, L. Weisler, M. H. Stern, C. C. Eddinger & A. J. Chechak, J. Amer. chem. Soc. 77, 4111 (1955).