

## Reaktivität der Pyrrolpigmente, 1. Mitt.:

Verhalten von 5-Arylmethylen-3-pyrrolin-2-onen gegen-  
über Cyanidion

Josep M. Ribó\* und Francesco Trull

Departamento de Química Organica, Facultad de Química,  
Universidad de Barcelona, Spanien

(Eingegangen 4. April 1978. Angenommen 20. April 1978)

*Reactivity of Pyrrole Pigments, I.: Action of Cyanid on 5-Arylmethylene-3-pyrroline-2-ones*

Cyanide ion reacts with 5-arylmethylene-3-pyrrolin-2-ones to give 5-arylcyanomethylene-pyrrolidin-2-ones. The reaction is extended to pyrromethenones.

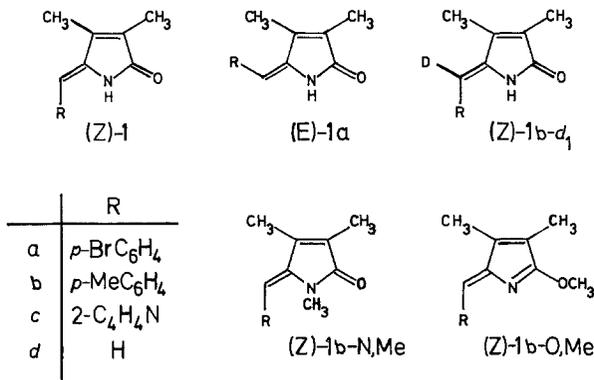
(*Keywords: Bile pigments; Frontier-orbital model; Pyrroles; Reaction mechanism*)

### Einleitung

Für das Studium von Konformation, Isomerie und Tautomerieigenschaften von Gallenpigmenten hat sich die getrennte Untersuchung von Partialstrukturen als sehr fruchtbar erwiesen<sup>1</sup>. Wir glauben, daß sich dieses Konzept (Methode der Zerlegung in Partialstrukturen) auch bei der Untersuchung der Reaktivität von linearen Pyrrolpigmenten bewähren sollte.

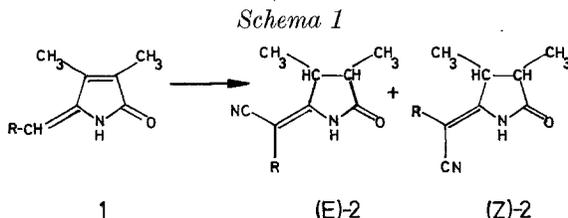
Eine der Partialstrukturen, die bis jetzt besonders sorgfältig untersucht wurde, ist die der Pyrromethenone<sup>1,2</sup> und ihrer Arylanaloga<sup>2d,3</sup>. Weil auch in Hypothesen über die Funktionsweise des Phytochroms ein Angriff auf das C-5 der *meso*-Brücke postuliert wird<sup>4</sup>, erschien es uns interessant, das Verhalten von Pyrromethenonen und ihrer Arylanaloga gegenüber einem Nucleophil zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit werden Arylanaloga der Pyrromethenone behandelt, in einer weiteren Mitt. sollen Pyrromethenonderivate untersucht werden. Die untersuchten 5-Arylmethylen-3-pyrrolin-2-one (s. Formelübersicht) sollten auch Rückschlüsse auf Substituenteneinflüsse

erlauben. Wir wählten ein potentes Nucleophil, nämlich Cyanidion in *DMSO*; in einigen Fällen auch in Ethylenglykol, weil bekannt ist, daß das Verhalten von Pyrromethenonen in protischen und aprotischen Lösungsmitteln unterschiedlich ist<sup>1, 2d, 3d</sup>.



### Ergebnisse und Diskussion

Der Reaktionsverlauf besteht in der Addition von HCN an den Methylenpyrrolinonteil, wobei das Cyanidion an den Methylenkohlenstoff geknüpft wird. Man erhält 5-Cyanomethylen-pyrrolidin-2-one (s. Schema 1). In *DMSO* erhält man fast ausschließlich die (*E*)-Isomeren, während in Ethylenglykol neben dem (*E*)- auch geringere Mengen des (*Z*)-Isomeren gebildet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt, wenn die Cyanidionkonzentration vergrößert wird und durch geeignete Wahl von Reaktionszeit und Temperatur läßt sich erreichen, daß ausschließlich Verbindungen der Struktur **2** gebildet werden. Das *cis/trans*-Verhältnis scheint nicht die Gleichgewichtskonzentrationen zu sein; man erhält nämlich für *trans*  $\rightleftharpoons$  *cis* ein  $\Delta G_{298}^{\circ}$  von  $6,3 \pm 0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , wenn man (*E*)-**2a** bei 298 °K in Gegenwart von Basen (in *DMSO* oder CH<sub>3</sub>OH) äquilibriert. Dieser Wert stimmt mit an ähnlichen Systemen gefundenen Daten<sup>6</sup> überein. Unter Annahme von



$\Delta H^\circ \simeq \Delta G^\circ$  und der Gültigkeit der *van't Hoff*schen Gleichung im betrachteten Temperaturbereich ergibt sich 16% *cis* für 413 °K.

Am Beispiel von (*Z*)-**1c** läßt sich die ähnliche Reaktivität von Pyrromethenonen und ihrer Arylanaloga erkennen.

Der Zusatz von LiBr zum Reaktionsgemisch verhindert die Bildung von Nebenprodukten, wie wir in Parallelexperimenten mit (*Z*)-**1a** feststellten. Das Natriumion besitzt offenbar eine von dem des Lithiumions verschiedene „katalytische“ Wirkung<sup>5</sup>.

Tab. 1 enthält die Mengenverhältnisse der Stereoisomeren **2**.

Tabelle 1. Zusammensetzung <sup>a</sup> der erhaltenen 5-cyanomethylenpyrrolidin-2-one **2**

Substrat	% <i>E</i>	Addukt	% <i>cis</i>
( <i>Z</i> )- <b>1a</b>	> 99		32 ± 5
( <i>E</i> )- <b>1a</b>	> 99		32 ± 5
( <i>Z</i> )- <b>1b</b>	≈ 98		32 ± 5
( <i>Z</i> )- <b>1b</b> <sup>b</sup>	85 ± 5		23 ± 5
( <i>Z</i> )- <b>1c</b>	≈ 95		15 ± 5
( <i>Z</i> )- <b>1d</b> <sup>c</sup>	55 ± 5		10 ± 10

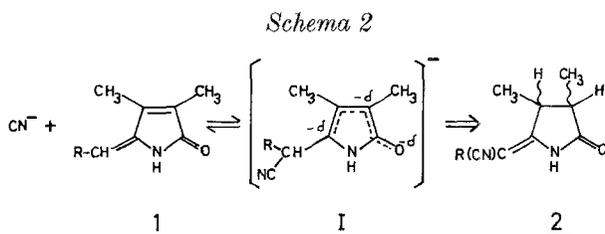
<sup>a</sup> Bestimmt aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Falls nichts anderes angegeben: DMSO als Lösungsmittel; Reaktionstemperatur 140 °C.

<sup>b</sup> In Ethylenglykol.

<sup>c</sup> Bei 125 °C.

### Mechanismus

Kinetische Messungen zeigen, daß die Reaktion erster Ordnung bezüglich des Cyanidions und des Substrates ist. Die Bestimmung erfolgte durch wiederholte Aufnahme des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums während des Reaktionsverlaufs bei 1,1 und 1,5 molarem Überschuß von Cyanidion bezüglich des Substrates. Diese Reaktionsordnungen weisen auf einen *Ad<sub>N</sub>2*-Mechanismus<sup>7</sup> mit gleichzeitiger Isomerisierung hin. Eine *Ad<sub>N</sub>2*-Reaktion setzt sich aus zwei Teilschritten zusammen: im ersten, der gleichzeitig geschwindigkeitsbestimmend ist, tritt das



Nucleophil ein, der zweite besteht im Eintritt des Elektrophil<sup>7</sup>. Für den ersten Teilschritt sind alle Substituenteneffekte einer  $S_N2$ -Reaktion gültig<sup>8b</sup>. Im vorliegenden Fall kommt es gleichzeitig mit dem Eintritt des Elektrophils zu einer Tautomerisierung (Schema 2).

### Angriff des Cyanidions

Der Angriff des Cyanidions erfolgt ausschließlich am Kohlenstoff der Methylengruppe. Berechnungen der Reaktivitätsindizes gegenüber nucleophilem Angriff nach dem *frontier-orbital*-Modell von Fukui<sup>9</sup> zeigen, daß für dieses C-Atom in den untersuchten Molekülen ein Wert erhalten wird, der mindestens um den Faktor 1,22—1,25 größer ist als für jedes andere Atom. Die Absolutwerte für die C-Brücke liegen zwischen 0,45 und 0,50 (Parameter für die PPP-SCF-MO-CI-Rechnungen aus<sup>3b, 3d</sup>).

Bezüglich der Reaktivität findet man die folgende Reihung:  $1 > [E]-1a > (Z)-1a > (Z)-1b$ ; dies ist unter folgenden Voraussetzungen typisch für einen bimolekularen nucleophilen Angriff:

a) Elektronanziehende Gruppen im Phenylring sollten die Reaktion (wie allgemein für den Typ  $S_N2$ ) beschleunigen<sup>8a</sup>. Dies wird erfüllt durch  $(Z)-1a > (Z)-1b$ : d. h.  $p\text{-BrC}_6\text{H}_4 > p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ .

b) Durch den Resonanzeffekt soll die Reaktion ebenfalls beschleunigt werden. Weil aber im vorliegenden System keine Planarität zwischen Phenylring und dem Methylidenpyrrotonenteil vorhanden ist ( $40^\circ$ )<sup>2, 3</sup>, kommt dieser Effekt nicht sehr zur Wirkung und wird sicherlich durch den rein induktiven des Phenylringes kompensiert [ $1d$  ( $Z)-1a$ ].

c) Die größere Reaktivität von  $(E)-1a$  im Vergleich mit  $(Z)-1a$  (beide ergeben dasselbe Reaktionsprodukt) läßt sich durch die Annahme eines gemeinsamen Übergangszustandes für beide geometrischen Isomere erklären [ $\Delta G_{298}^\ddagger$  für  $(E)-1a \rightleftharpoons (Z)-1a$  beträgt etwa  $-11 \text{ kJ mol}^{-1}$ , wie dies für ähnliche Systeme bestimmt wurde<sup>4d</sup>].

In Ethylenglykol sind unter gleichen Bedingungen die Ausbeuten geringer, weil die Stabilität von Anionen in dipolaren protischen Lösungsmitteln größer ist als in dipolaren aprotischen.

### Tautomerisierung

Das Endprodukt der Reaktion stellt das Salz des Amids dar; durch Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch [ $(Z)-1b$  in  $DMSO-d_6$ ] werden nämlich nicht die gleichen chemischen Verschiebungen ( $^1\text{H-NMR}$ ) beobachtet wie für  $(Z)-2b$ , sondern erst nach Zusatz von  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

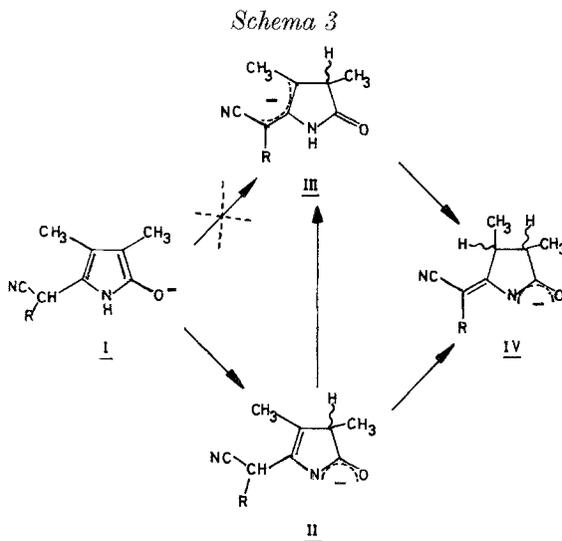
Die Reaktion hat zwei Merkmale, die im Widerspruch zu sein scheinen:

Einerseits hat das Endprodukt die stabilste Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung.

Es zeigte nämlich, daß die (*Z*)-**2**-Verbindungen thermodynamisch instabil sind, und bei Isolierungsversuchen hauptsächlich die (*E*)-**2**-Isomeren ergeben. Es ist anzunehmen, daß die sterischen Faktoren, die die stabile Konfiguration der C=C-Doppelbindung in diesem Verbindungstyp **2** bestimmen, dieselben sind, die auch in 4-substituierten Pyrromethenonen<sup>1,2</sup> und ihren Arylanaloga<sup>3d</sup> wirksam sind: wenn in **1d** die Arylgruppe durch ein H-Atom ersetzt wird, so erhält man ein Gemisch von (*E*)-**2d** und (*Z*)-**2d** im Verhältnis 1:1 (s. Tab. 1).

Andererseits entspricht im Fall der Arylanaloga das Verhältnis der *cis*-3,4-Dimethylderivate nicht der Gleichgewichtslage. Die Reaktion ist deshalb offenbar kinetisch kontrolliert.

Die Verbindungen (*Z*)-**1b-O-Me** geben keine Reaktion im trockenen *DMSO* und können unverändert wiedergewonnen werden, in Ethylen-glykol hingegen tritt Reaktion ein\*. Bei Versuchen mit (*Z*)-**1b-N-Me** im *DMSO-d*<sub>6</sub> erfolgt kein Deuteriumaustausch, hingegen tauscht (*Z*)-**1b**



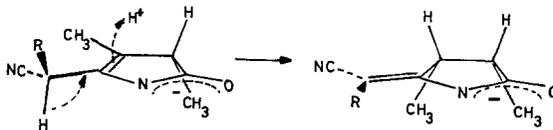
schnell den Lactam-Wasserstoff aus; bei (*E*)-**2b** wird Deuterium an C-3 und C-4 aufgenommen. Deshalb scheinen für den Ablauf der Reaktion schnell austauschbare Protonen entscheidend zu sein.

\* Beide Derivate (insbesondere das O-methylierte) lieferten zwar in diesem Lösungsmittel uneinheitliche Reaktionsprodukte, wir konnten aber die entsprechenden Addukte dünnschichtchromatographisch und durch IR- und MS-Spektroskopie nachweisen.

Hiermit bestehen die wahrscheinlichen Reaktionswege in den Schritten I→II→III→IV und I→II→IV; der direkte Schritt I→II ist auszuschließen (s. Schema 3).

Nach Schema 3 ist der Schritt II→IV für den hohen Prozentsatz von *cis*-3,4-Dimethylderivaten verantwortlich (s. Schema 4). Diese Reaktion läuft über eine periplanare Konformation der Bindung C—H mit der Doppelbindung C=C. Die Konfiguration an C-4 wird dann durch die der C-Brücke und nicht durch die des C-3 bestimmt: s. z. B. die kinetische Kontrolle bei der Bildung von Arylmethylen-3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-onen<sup>3a</sup>.

Schema 4



Die Reaktion von (*Z*)-1*b*-*d*<sub>1</sub> in *DMSO* schließt die direkte Übertragung von Wasserstoff aus (keine selektive Annahme von D auf C-4). Deshalb betrachten wir die Reaktion als eine *trans*-Protonierung-deprotonierung.

### Dank

Herrn Prof. Dr. *H. Falk*, Dr. *O. Hofer* und Dr. *K. Grubmayr* sind wir für die Überlassung der Reaktivitätsindizes zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. *J. Castells* danken wir für das stete Interesse an unserer Arbeit. Herrn Prof. Dr. *H. Falk* (Wien) schulden wir schließlich besonderen Dank für die Diskussion unserer Ergebnisse.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem *Kofler* Heiztischmikroskop bestimmt und sind unkorrigiert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel mit *TMS* als innerem Standard mit einem 60 MHz-Spektrometer R-12A, Perkin-Elmer aufgenommen. Die IR-Spektren (KBr-Preßlinge) erhielt man mit einem Spektrometer-457, Perkin-Elmer. Die Massenspektren wurden mit einem 5700-A-Spektrometer, Hewlett-Packard, aufgenommen. Die UV-Spektren erhielt man mit einem Spektrometer-124, Hitachi-Perkin-Elmer.

(*Z*)-5-(4-Bromphenylmethyl)-3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-on  
[*Z*]-1*a* C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>Br NO

Die Darstellung analog zu<sup>2a, 10</sup> lieferte das Produkt in einer Ausb. von 86 % der Th.; Schmp. 242—244°.

<sup>1</sup>H-NMR (δ): 8,00 (breit, NH), 7,4 (Schwerpunkt des AA'BB'-Systems), 6,05 (verbreitertes s, =CH-), 2,14 (verbreitertes s, CH<sub>3</sub>-4), 1,95 (verbreitertes s, CH<sub>3</sub>-3).

MS (70 eV, 100°): *M*<sup>+</sup> = 278 (Schwerpunkt der Br-Isotopen), Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

IR (cm<sup>-1</sup>): 1670 (C=O).

*(E)*-5-(4-Bromphenylmethyl)-3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-on

[(*E*)-1a, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>BrNO]

Darstellung durch Photoisomerisierung von (*Z*)-1a, siehe<sup>2a,3a</sup>; Schmp. 215—216°.

<sup>1</sup>H-NMR (δ): 7,6 (breit, NH), 7,32 (Schwerpunkt des AA'BB'-Systems), 6,42 (verbreitertes s, =CH-), 1,85 (verbreitertes s, CH<sub>3</sub>-3), 1,69 (verbreitertes s, CH<sub>3</sub>-4).

MS (70 eV, 100°): *M*<sup>+</sup> = 278 (Schwerpunkt der Br-Isotopen), Fragmentierung in Einklang mit der Struktur und deckungsgleich mit dem des (*Z*)-Isomeren.

*(Z)*-5-(4-Methylphenylmethyl)-3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-on

[(*Z*)-1b, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO]

Darstellung und Eigenschaften siehe<sup>3a</sup>.

*(Z)*-5-(4-Methylphenylmethyl)-1,3,4-trimethyl-3-pyrrolin-2-on [(*Z*)-1b-N, Me,

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO]

Darstellung und Eigenschaften siehe<sup>2d</sup>.

*(Z)*-3,4-Dimethyl-5-methoxy-2-(4-methylphenylmethyl)-2H-pyrrol [(*Z*)-1b-O-Me, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO]

Darstellung und Eigenschaften siehe<sup>2d</sup>.

*(Z)*-3,4-Dimethyl-5-(pyrrolyl-2-methyl)-3-pyrrolin-2-on [(*Z*)-1c, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O]

Darstellung und Eigenschaften siehe<sup>2a</sup>.

3,4-Dimethyl-5-methyl-3-pyrrolin-2-on [1d, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO]

Darstellung und Eigenschaften siehe<sup>11,12</sup>.

*(Z)*-3,4-Dimethyl-5-(4-methylphenyldeuteromethyl)-3-pyrrolin-2-on

[(*Z*)-1b-d<sub>1</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>DNO]

Darstellung und Eigenschaften siehe<sup>3d</sup>.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Versuche mit Cyanidion

0,5 mmol Methylenpyrrolinon, in 1,5 ml *DMSO* (oder Ethylenglykol) und 0,6 mmol NaCN, 0,1 mmol LiBr wurden unter Argon erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 10 ml H<sub>2</sub>O verdünnt und mit Ether extrahiert. Trocknen und Verdampfen des Ethers im Vak. ergab als Rückstand das Addukt. Die Reinigung der Addukte oder die Abtrennung von Ausgangsmaterial erfolgte durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF<sub>254</sub>, Merck; CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>CN = 10:1); die (*E*)-Addukte besitzen im allgemeinen einen größeren *R<sub>F</sub>*-Wert als das Ausgangsmaterial.

*(E)*-5-(4-Bromphenylcyanomethylen)-3,4-dimethyl-2-oxo-pyrrolidin [(*E*)-**2a**, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O]

(*Z*)-**1a** bzw. (*E*)-**1a**, gibt, wie oben beschrieben, z. B. in *DMSO*, bei 140°, 10 h, nur (*E*)-**2a** (ohne Ausgangsmaterial).

<sup>1</sup>H-NMR (δ): 8,6 (breit, NH), 7,4 (Schwerpunkt des aromatischen AA'BB'-Systems, 4H), 3,5 (m, C<sub>3</sub>-H *cis*), 3,1 (m, C<sub>4</sub>-H *cis*), 3,0 (m, C<sub>3</sub>-H *trans*), 2,35 (m, C<sub>4</sub>-H *trans*), 1,55 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-3 *trans*), 1,33 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-3 *cis*), 1,30 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-4 *trans*), 1,2 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-4 *cis*). Aus der Integrierung wurde die Zusammensetzung bestimmt (s. Tab. 1). Die Identifizierung der Signale erfolgt durch Vergleich mit dem Spektrum von (*E*)-**2a**, *trans*-3,4-dimethyl, unter Berücksichtigung der Literaturdaten für Dimethylderivate in ähnlichen Systemen und durch Doppelresonanzversuche.

IR (cm<sup>-1</sup>): 2930 (m, CH), 2210 (m, CN), 1750 (s, C=O), 1635 (s, C=C).

MS (70 eV, 30°): *M*<sup>+</sup> = 305 (Schwerpunkt der Br-Isotopen), Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

*(E)*-*trans*-5-(4-Bromphenylcyanomethylen)-3,4-dimethyl-2-oxo-pyrrolidin [(*E*)-**2a**, *trans*-3,4-dimethyl, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O]

Erhalten in 95%iger Reinheit durch Gleichgewichtstellung von (*E*)-**2a** in CH<sub>3</sub>OH in Gegenwart von CH<sub>3</sub>ONa. Die Reinheitsbestimmung erfolgte aus dem Kernresonanzspektrum. Schmp. 179—181°. <sup>1</sup>H-NMR, IR und MS-Spektren s. oben unter (*E*)-**2a**.

*(E)*-3,4-Dimethyl-5-(4-methylphenylcyanomethylen)-2-oxo-pyrrolidin [(*E*)-**2b**, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O]

Aus (*Z*)-**1b**, wie oben beschrieben (*DMSO*, 10 h bei 140°: Ausb. 85% vor der Extraktion).

<sup>1</sup>H-NMR (δ): 8,2 (breit, NH), 7,3 (Schwerpunkt des aromatischen AA'BB'-Systems, 4H), 3,5 (m, C<sub>3</sub>-H *cis*), 3,0 (m, C<sub>3</sub>-H *trans* und C<sub>4</sub>-H *cis*), 2,35 (C<sub>4</sub>-H *trans* und s, CH<sub>3</sub>-*Ar*), 1,51 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-3 *trans*), 1,31 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-3 *cis*), 1,28 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-4 *trans*), 1,15 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-4 *trans*), 1,15 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-*trans*).

IR (cm<sup>-1</sup>): 2930 (m, CH), 2210 (m, CN), 1740 (s, C=O), 1635 (s, C=C).

MS (70 eV, 30°): *M*<sup>+</sup> = 240. Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

UV (Ethanol): 278 nm (ε = 17 800).

*(E)*-3,4-Dimethyl-5-(pyrrolyl-2-cyanomethylen)-2-oxo-pyrrolidin [(*E*)-**2c**, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O]

Aus (*E*)-**1c** wie oben beschrieben (*DMSO*, 10 h bei 140°, man erhielt nur (*E*)-**1c**, 85% *trans*-3,4-dimethyl). Schmp. 136—138°.

<sup>1</sup>H-NMR (δ): 8,7 (breit, NH), 6,85 (m, H-5'), 6,30 (m, 2H, H-4' und H-3'), 3,5 (m, H-3 *cis*), 3,0 (H-4 *cis* und H-3 *trans*), 2,35 (m, H-4 *trans*), 1,50 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-3 *trans*), 1,30 (überlapptes d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub> *trans* und CH<sub>3</sub>-3 *cis*), 1,21 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-4 *cis*).

IR (cm<sup>-1</sup>): 2930 (m, CH), 2210 (m, CN), 1740 (s, C=O), 1635 (s, C=C).

MS (70 eV, 30°): *M*<sup>+</sup> = 215. Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

UV (Ethanol): 311 nm (ε = 15 000).

*trans*-5-Cyanomethylen-3,4-dimethyl-2-oxo-pyrrolidin [(*Z*)-**2d**, (*E*)-**2d**, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O]

Aus **1d** wie oben beschrieben (DMSO, 8 h bei 125°). Dünnschichtchromatographie ergab zwei Flecken (Kieselgel HF<sub>254</sub>, Merck; CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>CN = 10:1) bei  $R_f = 0,38$  und  $R_f = 0,28$ .

<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$ ): 4,70 [verbreitertes d,  $J = 1,5$  Hz, =CH- (*Z*)], 4,35 [verbreitertes d,  $J = 1,5$  Hz, =CH- (*E*)], 3,5—2,15 (2 H, H-3 und H-4), 1,48 [d,  $J = 7,3$  Hz, CH<sub>3</sub>-3 (*E*)], 1,35 [zwei d,  $J = 7$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-4 (*E*) und CH<sub>3</sub> (*Z*)], 1,18 [d,  $J = 7$  Hz, CH<sub>3</sub>-4 (*Z*)]. Die Interpretation des Spektrums erfolgte unter Berücksichtigung des Anisotropieeffekts der Cyanidgruppe<sup>14</sup>.

### Literatur

- <sup>1</sup> Siehe H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer, A. Leodolter, F. Neufingerl und J. M. Ribó, Mh. Chem. **108**, 1113 (1977), und frühere Arbeiten.
- <sup>2</sup> a) H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig und O. Hofer, Tetrahedron Lett. **1975**, 559; b) H. Falk, S. Gergely und K. Grubmayr, Mh. Chem. **107**, 827 (1976); c) D. A. Lightner und Y. T. Park, Tetrahedron Lett. **1976**, 2209; d) H. Falk, S. Gergely, K. Grubmayr und O. Hofer, Ann. Chem. **1977**, 565; e) D. L. Cullen, P. S. Black, E. F. Meyer, D. A. Lightner, G. B. Quistad und C. S. Pak, Tetrahedron **33**, 477 (1977).
- <sup>3</sup> a) H. Falk, K. Grubmayr und O. Hofer, Mh. Chem. **106**, 301 (1975); b) H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer und F. Neufingerl, Mh. Chem. **106**, 991 (1975); c) H. Falk und J. M. Ribó, Mh. Chem. **107**, 307 (1976); d) H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer, F. Neufingerl und J. M. Ribó, Mh. Chem. **107**, 831 (1976); e) H. Falk, O. Hofer und A. Leodolter, Mh. Chem. **107**, 907 (1976).
- <sup>4</sup> a) S. Grombein, W. Rüdiger und H. Zimmermann, Z. physiol. Chem. **356**, 1709 (1975); b) P. S. Song, C.-A. Chin, I. Yamazaki und H. Baba, Int. J. Quantum Chem.: Quant. Biol. Symposium, **3**, 305 (1977).
- <sup>5</sup> H. Kröper, in: Methoden der Organischen Chemie, (Houben-Weyl, Hrsg.), 4. Auflage, Band **IV**, Teil **2**, Stuttgart: Georg Thieme-Verlag, 1955.
- <sup>6</sup> E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, Conformational Analysis, S. 202. New York: J. Wiley, 1965.
- <sup>7</sup> C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 1015—1023. New York: Cornell University Press, 1969.
- <sup>8</sup> M. J. S. Dewar und R. C. Dougherty, The PMO Theory of Organic Chemistry, a) S. 262, b) S. 306. New York: Plenum Press, 1974.
- <sup>9</sup> K. Fukui, Theory of Orientation and Stereoselection (Reactivity and Structure; V. 2). Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1975.
- <sup>10</sup> H. Plieninger, H. Bauer und A. R. Katrizky, Ann. Chem. **654**, 165 (1962).
- <sup>11</sup> H. Plieninger und U. Lerch, Ann. Chem. **698**, 191 (1966).
- <sup>12</sup> H. von Dobeneck und F. Schierle, Chem. Ber. **100**, 647 (1967).
- <sup>13</sup> a) H. Brockmann und G. Knobloch, Chem. Ber. **106**, 803 (1973); b) H. Lotter, G. Klein, W. Rüdiger und H. Scheer, Tetrahedron Lett. **1977**, 2317.
- <sup>14</sup> N. Zeil und F. Schierle, Z. Phys. Chem. **38**, 47 (1963).