

Zur Kenntnis organischer *Lewis*-Säuren, 36¹.
Cis—*trans*-Gleichgewichte und Konformationen von 2, (*x*)-
Dialkyl-1-dicyanomethylen-cyclohexanen. Wahlweise ein-
fache Darstellung der *cis*- oder *trans*-Formen

Johannes Leitich, Oskar E. Polansky*, Werner Riemer
und Ursula Ritter-Thomas

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 12. November 1981. Angenommen 25. November 1981)

Organic Lewis Acids, 36¹. *Cis*—*Trans*-Equilibria and Conformations of 2, (*x*)-
Dialkyl-1-dicyanomethylen-cyclohexanes. Simple Optional Preparation of *Cis* or
Trans Isomers

Knoevenagel condensation of malononitrile with *cis*- and *trans*-2,5-dimethyl-cyclohexanone (**1c** and **1t**, respectively) leads to **2c** and **2t**, respectively, and with *trans*-1-decalone to **4t**. The equilibria $2c \rightleftharpoons 2t$ and $4c \rightleftharpoons 4t$ have been determined as well as, by means of 270-MHz-¹H-NMR, the conformations of these four compounds. The dicyanomethylene group is found to induce axial positions of neighbouring alkyl residues on the cyclohexane ring (or when this is impossible, as in the case of **4t**, the twist form of the cyclohexane ring). This results in a strong predominance of the *cis* isomers in the equilibria $2c \rightleftharpoons 2t$ and $4c \rightleftharpoons 4t$ whereas the *trans* isomers strongly predominate in the equilibria among the starting ketones. This situation allows the optional preparation of **2c** or **2t**, and of **4c** or **4t**, from the more stable starting ketone (or ketone mixture). The free conformational energy of the distorted twist form of **4t** amounts to 17 kJ/mol.

(*Keywords*: Conformational energy; Cyclohexanes, 2,*x*-dialkyl-1-dicyanomethylene; Malononitriles, dialkylcyclohexylidene; ¹H-NMR)

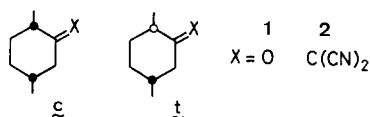
Ergebnisse und Diskussion

Die *Knoevenagel*-Kondensation von *cis*- und *trans*-2,5-Dimethyl-cyclohexanon (**1c** bzw. **1t**) mit Malononitril unter neutralen bis

* Herrn Prof. Dr. E. Ziegler, Graz, zum 70. Geburtstag in aufrichtiger Verbundenheit gewidmet.

schwach sauren Bedingungen (Katalyse durch Ammonacetat oder Eisessig > Piperidin in Benzol) liefert aus **1c** wie erwartet ein 1-Dicyanomethylen-2,5-dimethylcyclohexan (**2**) und aus **1t** ein isomeres **2**; diesen Produkten kommen somit die Konfigurationen **2c** (aus **1c**) und **2t** (aus **1t**) zu. Dieselbe *Knoevenagel*-Kondensation unter

Formelschema 1



basischen Bedingungen (Katalyse durch Piperidin > Eisessig in Benzol) liefert hingegen sowohl aus **1c** wie aus **1t** Gemische von **2c** und **2t** im Verhältnis von (5–9):1. Der Grund hierfür ist, daß das thermische Gleichgewicht zwischen **2c** und **2t** durch die basische, nicht jedoch durch die neutrale Katalyse eingestellt wird und überraschenderweise mit (8,8 ± 0,5):1 auf Seite des *cis*-Isomeren **2c** liegt (Benzol, 80 °C), wovon wir uns sowohl von **2c** wie von **2t** her kommend überzeugen konnten. Im Gegensatz hierzu liegt das thermische Gleichgewicht zwischen **1c** und **1t** mit 5,29 (bei 78,5 °C) bzw. 5,95 (bei 56,2 °C):¹² auf Seite des *trans*-Isomeren **1t**, wie wir durch Einstellung des Gleichgewichtes [(5,17 ± 0,02):1 in Methanol bei 65 °C] mit Natriummethoxid als Katalysator von beiden Seiten her bestätigen konnten. Unter den Bedingungen der neutralen *Knoevenagel*-Katalyse wird auch dieses Gleichgewicht nur langsam eingestellt. Diese Gegebenheiten ermöglichen die wahlweise Herstellung von **2c** oder **2t** aus demselben Ausgangsketon: 1. Ein beliebiges Stereoisomergemisch **1c** + **1t** (*A*), der *Knoevenagel*-Kondensation (basisch) unterworfen, gibt **2c** > **2t**. 2. *A* mit Natriummethoxid/Methanol gibt ein Gemisch **1t**:**1c** = 5,17:1; dieses der *Knoevenagel*-Kondensation (neutral) unterworfen gibt ein Gemisch **2t** > **2c**, aus dem **2t** durch Kristallisation abtrennbar ist.

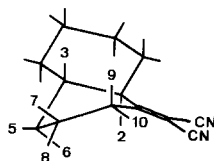
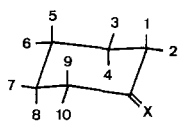
Den Schlüssel zum Verständnis der Diskrepanz zwischen den *c:t*-Gleichgewichtslagen in den Systemen **1** und **2** vermitteln die 270-MHz-¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **1c**, **2c**, **1t** und **2t**. Spin-Spin-Entkopplungen und Berücksichtigung der Diederwinkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten ³J_{HH}, wie sie in der *Karplus-Conroy*-Regel ausgedrückt ist, führten zu den Zuordnungen der einzelnen Resonanzen, wie sie in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt sind. Man erkennt im Fall von **1t** an J_{1,4} = 12 und J_{3,9} = 12, entsprechend antiperiplanaren Anordnungen der Wasserstoffatome, daß die H-Atome 1 und 8 axial,

daher beide Methylgruppen wie erwartet äquatorial angeordnet sind, wenn man die Sesselform des Rings zugrundelegt. Zugleich bestätigt dies die Konfigurationszuordnung **1t** für diese Verbindung³. Im Fall von **1c** bedeuten $J_{7,9} = 5$ und $J_{7,10} = 6$, daß hier die 5-Methylgruppe axial angeordnet ist, im Einklang mit der Erwartung, daß in der Sesselform von **1c** eine der beiden Methylgruppen axial angeordnet sein muß, und daß dies im Gleichgewicht eher die 5- und nicht die 2-Methylgruppe sein wird, da erstere dabei mit nur einer H-CH₃-1,3-diaxialen Wechselwirkung belastet wäre, letztere mit zwei. Im Fall von **2c** zeigen nun $J_{2,3} = 2$, $J_{2,4} = 4$ und $J_{5,8} = 13,5$, $J_{8,9} = 12$, $J_{8,10} = 3,7$, daß hier ebenfalls eine Methylgruppe axial angeordnet ist, aber im Gegensatz zu **1c** die 2- und nicht die 5-Methylgruppe; letztere ist hier äquatorial. Schließlich zeigen im Fall von **2t** $J_{2,3} = J_{2,4} = 3$, $J_{5,7} = J_{6,7} = 3,5$ und $J_{7,9} = 5,5$, $J_{7,10} = 3,5$, daß in **2t** beide Methylgruppen axial angeordnet sind, vollends im Gegensatz zu **1t** und zur Erwartung. Zunächst bestätigen diese Befunde unter Zugrundelegung der Sesselform der Ringe (die sich im Fall von **2c** auch aus der Gesamtheit der J_{HH} -Werte ableiten läßt) die Konfigurationszuordnungen **2c** und **2t**. Sodann liefern sie (auch wenn sie selbst noch erklärt werden müssen) die Erklärung für die genannten Diskrepanzen in den Gleichgewichtslagen: **1c** ist energiereicher als **1t**, da es eine axial angeordnete Methylgruppe mehr besitzt, und **2t** ist aus dem gleichen Grund energiereicher als **2c**. Die Faktoren 5,2 bzw. 8,8 sind von der hierfür zu erwartenden Größe⁴.

Gemeinsam ist also den Verbindungen **2c** und **2t** gegenüber **1c** und **1t**, daß beide die 2-Methylgruppe unüblich axial angeordnet tragen, während **1c** und **1t** diese wie erwartet äquatorial tragen. Zum Vergleich haben wir auch das 270-MHz-¹H-NMR-Spektrum von 1-Dicyanomethylen-2-methylcyclohexan (**3**) vermessen; auch **3** trägt die 2-Methylgruppe axial angeordnet; seine Sesselform folgt aus der Gesamtheit der J_{HH} -Werte (Tab. 2). Ebenso finden wir im 1-(Dicyanomethylen)-4a,8a-cis-decahydronaphthalin (**4c**), daß der Alkylrest in der 2-Position des Dicyanomethylencyclohexanrings axial angeordnet ist (der in 3-Position äquatorial); die Doppelsesselform von **4c** folgt aus der engen Analogie seiner ¹H-NMR-Daten mit denen von **3**. Also muß der Grund für die unüblichen energiereichen Konformationen in **2c**, **2t** und **3** der sein, daß eine äquatoriale Anordnung der 2-Methylgruppe in diesen Molekülen prohibitiv erschwert ist. Dies wiederum ist zu verstehen, wenn man bedenkt, daß die Dicyanomethylengruppe und ein äquatorialer 2-Substituent in der Sesselform nahezu koplanar angeordnet sind, und daß die Dicyanomethylengruppe in Richtung ihrer Ebene sehr viel raumerfüllender ist als etwa die Carbonylgruppe.

Analoge Konformationsverhältnisse sind bereits von solchen Methylencyclohexanen bekannt, deren Methylengruppen durch Phenyl und OR ($R = \text{Acetyl}$ oder $\text{Mg}X$) substituiert sind und die dann auch einen 2-Substituenten in die axiale Position drängen (die wahlweise Darstellung von *cis*- und *trans*-Formen gestatten diese Systeme allerdings nicht)⁵. Hingegen bleibt eine 2-Methylgruppe in äquatorialer Position, wenn die Methylengruppe unsubstituiert ist⁶. Die Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit zeigen, daß eine Cyanogruppe, die zu den sterisch kleinsten Gruppen zählt und nur wenig mehr Raum als der Wasserstoff beansprucht⁷, an der Methylengruppe bereits ausreicht, um die 2-Methylgruppe in die axiale Position zu drängen.

Formelschema 2



- 1c $X = O$, (2)=(8)= CH_3
1t " , (2)=(7)= CH_3
2c $X = \text{C}(\text{CN})_2$, (1)=(7)= CH_3
2t " , (1)=(8)= CH_3
3 " , (1)= CH_3
4c " , (1)+(3)=(CH_2)₄

4t

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen 1—4: δ -Werte in CDCl_3 . Einklammernte Werte beziehen sich auf Methylgruppen in der betreffenden Position. Die Protonen der Positionen 5 und 6 und des zweiten Ringes von **4c** zeigen Resonanzen bei 1,4—1,6 (7 H), 1,68 (1 H) und 1,89 (2 H). Die Protonen des zweiten Ringes von **4t** zeigen Resonanzen bei 1,17, 1,27, 1,33 und 1,78 (je ein axiales H mit $\Sigma J \cong 40$) und 1,70, 1,86, 1,96 und 2,29 (je ein äquatoriales H mit $\Sigma J \cong 25$)

H-Position	1c	1t	2c	2t	3	4c	4t
1	2,42	2,33	(1,23)	(1,27)	(1,27)	—	—
2	(1,06)	(1,01)	3,27	3,17	3,05	3,07	2,21
3	1,95	1,86	1,84	1,94	1,82	—	1,52
4	1,63	1,35	1,71	1,60	~1,67	~1,89	—
5	1,88	1,43	1,42	1,98	1,75		} 1,27 } 1,78
6	1,53	2,10	~1,64	1,37	~1,67		
7	2,27	(1,04)	(1,08)	2,34	2,06	2,11	2,01
8	(0,96)	1,83	~1,64	(0,95)	1,46	~1,47	1,70
9	2,44	2,01	2,13	2,73	2,46	2,40	2,40
10	2,16	2,37	2,87	2,61	2,90	2,90	3,04

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **1**–**4**: J_{HH} -Werte/Hz in CDCl_3 (Genauigkeit $\pm 0,5$ Hz). Wo Positionen durch Methyl oder Alkyl besetzt sind, sind die Kopplungen mit den H-Atomen dieser Gruppen in Klammern angegeben. Die Werte für leergelassene Tabellenplätze konnten nicht bestimmt werden; sie liegen in der zu erwartenden Größenordnung, soweit sich dies aus Signalformen und Entkopplungsexperimenten feststellen ließ. Nicht in der Tabelle aufgeführte J_{HH} innerhalb desselben Ringes wie die aufgeführten besitzen durchgehend Werte um 0

H-Positionen	1c	1t	2c	2t	3	4c	4t
1,2	(7)	(6,5)	(6,5)	(7,5)	(7)	(12,5 u. 3)	(12 u. 3)
1,3		6	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
1,4		12	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
2,3	(0)	(0)	2	3	3,5	(0)	11
2,4	(0)	(0)	4	3	3,5	3	(0)
2,10	(0)	(0)	1,5	1,5	1,5	1,5	0
3,4		13	13,5	13			(11 u. ×)
3,5		3	4,5			(0)	
3,6			2,5			(0)	
4,5			12,7				(0)
4,6		3		3			(0)
5,6		13	13,5	13			
5,7		(0)	(0)	3,5	3		5,5 od. 2,5
5,8		12	13,5	(0)	12,2		
6,7		(0)	(0)	3,5	2,5		2,5 od. 5,5
6,8				(0)	4,7		
6,10		2,5	1,5	1,5	2		0
7,8	(6,5)	(6,5)	(6,5)	(7,5)	13	13	
7,9	5	(0)	(0)	5,5	5	5,5	5
7,10	6	(0)	(0)	3,5	2,2	2,5	5
8,9	(0)	12	12	(0)	13	13	10,5
8,10	(0)	4	3,7	(0)	3	3	5
9,10	13	13	14	14	14,5	15	13

Im Unterschied zu **2c**, **2t**, **3** und **4c** kann im 1-(Dicyanomethylen)-4a,8a-*trans*-decahydronaphthalin (**4t**) der Alkylrest in der 2-Position des Dicyanomethylencyclohexanrings keine axiale Position einnehmen, da eine *trans*-Kondensation zweier Cyclohexanringe nur diäquatorial sein kann. Mangels dieser Ausweichmöglichkeit wird daher **4t** im Vergleich zu den anderen Verbindungen noch zusätzlich Spannungsenergie enthalten. Es ist somit zu erwarten: 1. daß die Diskrepanzen in den Gleichgewichtslagen im System **1c-1t-2c-2t** noch ausgeprägter sein werden als im System **1c-1t-2c-2t** und 2. daß das Molekül von **4t** geometrisch verzerrt sein wird.

Im thermischen Gleichgewicht — eingestellt durch Natriummethoxid als Katalysator — überwiegt bei 65 °C in Methanol *trans*-1-Decalon (20,5 ± 0,5)-fach über *cis*-1-Decalon (vgl. 8). *Knoevenagel*-Kondensation des somit leicht kristallin erhältlichen *trans*-1-Decalons mit Malononitril unter den schwach sauren Katalysebedingungen gibt **4t**. Dieses setzt sich unter basischen Katalysebedingungen ins Gleichgewicht mit **4c**, in welchem **4c** über **4t** 20fach überwiegt, wie wir durch Einstellung des Gleichgewichts (Benzol, 80 °C) von beiden Seiten her sicherstellten. Wiederum läßt sich, in Analogie zum System **2**, durch Wahl der schwach sauren oder der basischen Katalysebedingungen aus *trans*-1-Decalon wahlweise **4t** oder **4c** herstellen, die sich jeweils durch Kristallisation isolieren lassen. Wie erwartet (s. o.) ist der Faktor 20,5 × 20 (System Decalon/4) noch extremer als der Faktor 5,2 × 8,8 (System 1/2). Wie ferner erwartet (s. o.), ist der Dicyanomethylencyclohexanring in **4t** gegenüber den gleichen Ringen in den Verbindungen **2c**, **2t**, **3** und **4c** stark geometrisch verzerrt, wie die ganz anderen J_{HH} -Werte zwischen den Protonen 7, 8, 9 und 10 in **4t** im Vergleich zu denen in **3** und **4c** (siehe Tab. 2) unmittelbar erkennen lassen. Genaue Betrachtung dieser Werte lehrt, daß **4t** in einer verzerrten Twistform vorliegt, wie in der abgebildeten Raumformel für **4t** dargestellt ist*. Daß der Diederwinkel zwischen ${}^7\text{H}-\text{C}-\text{C}-{}^{10}\text{H}$ beim Übergang von **3** und **4c** auf **4t** verkleinert wird (von < 90° auf > 0° zu), wie das Anwachsen von $J_{7,10}$ von 2,5 auf 5 nahelegt, ist dadurch ausgeschlossen, daß dabei sowohl $J_{7,9}$ als auch $J_{8,10}$ kleiner werden müßten (wegen des Anwachsens der betreffenden Diederwinkel von > 0° auf < 90° zu), im Gegensatz zur Beobachtung. Hingegen erklärt ein Anwachsen des Diederwinkels ${}^7\text{H}-\text{C}-\text{C}-{}^{10}\text{H}$ über 90° hinaus, wie es in der abgebildeten verzerrten Twistkonformation von **4t** realisiert ist (mit fast ekliptischer Anordnung von H-7, H-9 und H-8, H-10, alle anderen Anordnungen auf Lücke), alle Änderungen der J_{HH} -Werte. Diese verzerrte Twistkonformation ist die einzige, in der die Dicyanomethylengruppe und der zu ihr vicinale Alkylrest in **4t** sterisch völlig voneinander separiert werden; offenbar wird sie deswegen eingenommen. Ihre Konformationsenergie (relativ zur Doppelsesselkonformation des *trans*-1-Decalons) läßt sich zu 11,3 kJ/mol (der Konformationsenergie der Twistform des Cyclohexanons⁹) plus einen Betrag für die zusätzliche Verzerrung abschätzen, in Übereinstimmung mit dem gefundenen ΔF -Wert von $RT \ln (20,5 \times 20) = 17,2 \text{ kJ/mol}$. Auch der relativ hohe δ -Wert von H-8 in **4t** (1,70) gegenüber denen in **3** und

* Man baut aus *Dreiding*modellen die Konformation von **4t** mit dem Dicyanomethylencyclohexanring in der Twistform und dem gesättigten Cyclohexanring in der Sesselform und drückt dann H-3 und H-7 aufeinander zu.

4c (1,46) belegt die Twistform; er erklärt sich durch das Abwandern der C—C-Bindung zwischen C-4 und C-4a aus der schirmenden synclinalen (relativ zu H-8) Anordnung in der Sesselform in die nicht schirmende antiklinale Anordnung in der Twistform.

Dank

Wir danken Frau B. Schlamann und Frä. B. Aldenhoff für ihre experimentelle Mitarbeit und den spektroskopischen und gaschromatographischen Abteilungen des Instituts.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztisch; unkorrigiert. 270-MHz-¹H-NMR-Spektren und ¹³C-NMR-Spektren: Gerät Bruker WH 270. IR- und UV-Spektren: Geräte der Fa. Perkin-Elmer. Analysen: Fa. Dornis und Kolbe, 4330 Mülheim a. d. Ruhr.

Verwendete Ketone: 1-Decalon (*trans:cis*-Gemisch ca. 20:1, wobei *trans* weitgehend auskristallisiert war) und reines *trans*-1-Decalon wurden von Ega-Chemie bezogen, 2-Methylcyclohexanon von Fluka AG, Buchs.

trans- und *cis*-2,5-Dimethylcyclohexanon (**1t** und **1c**): 150 g (1,17 mol) 2,5-Dimethylcyclohexanol (pract. Fluka, nach Ausweis der GC Gemisch aller vier Diastereomeren in vergleichbaren Anteilen) wurde, analog zur Darstellung von Menthon aus Menthol¹⁰, mit einer Lösung von 306,1 g (1,03 mol) Na₂Cr₂O₇ · 2 H₂O (pur. Fluka) in 1 500 ml Wasser und 263,9 g konz. H₂SO₄ unter Umschütteln und äußerer Fließwasserkühlung bei 55 °C umgesetzt. Aufarbeitung und Destillation gab 93 g Gemisch von **1t** und **1c** im Verhältnis 1,85:1 (Kapillar-GC: 70 m Glaskapillare Carbowax-20 M, Säulentemp. programmiert 80—260 °C mit 6°/min, Einspritzblock 180 °C, Detektor [FID]: 280 °C, Gas: H₂, 1,0 at, 0,4 µl injiziert, **1t** erscheint nach 13,5, **1c** nach 14,1 min). Trennung mit präparativer GC (8 m × 40 mm Säule mit 20% Carbowax-20 M und 100 °C, 850 ml/min N₂, 0,7 ml flüssiges Gemisch **1t**—**1c** pro Durchlauf) gab **1t** mit noch 1,5% Gehalt an **1c** und **1c** mit noch 4,5% Gehalt an **1t**. Oxim von **1t**: Schmp. 108,5—110 °C (Lit.³: 107,5—108 °C).

Gleichgewichtseinstellung zwischen **1t** und **1c** (analytisch): 200 mg **1t** und 50 mg Natriummethylat wurden in 20 ml Methanol 5 h unter Rückfluß erwärmt, die erkaltete Lösung zwischen Wasser und Ether verteilt. Der gleiche Versuch wurde mit **1c** ausgeführt. GC-Analyse (s. o.) der Etherlösungen gab **1t**:**1c** = 5,17:1 von **1t** ausgehend und 5,16:1 von **1c** ausgehend.

Gleichgewichtseinstellung zwischen *trans*- und *cis*-1-Decalon analog zum vorstehenden Beispiel von reinem *trans*-1-Decalon und von Gemisch *trans:cis* = 7,3:1 ausgehend, gab *trans:cis* = 20,05:1 bzw. 20,93:1.

Knoevenagel-Kondensationen mit Malononitril: in Anlehnung an Lit.¹¹. 80 mmol Keton und 5,3 g (80 mmol) Malononitril (Merck, z. S.) werden mit Katalysator (z. B. 0,6 g Ammonacetat und 0,5 g Essigsäure = schwach saure Bedingungen; 0,6 g Piperidin und 0,2 g Essigsäure = basische Bedingungen) in 120 ml Benzol unter Rückfluß (110 °C Badtemp.) unter Benützung eines Wasserabscheiders (*Dean-Stark*) erwärmt, bis sich kein Wasser aus dem Kondensat mehr abscheidet (mehrere h). Waschen des erkalteten Reaktionsgemisches mit Wasser und Destillation des Eindampfrückstandes der Benzolschicht bei 0,1 Torr gibt das Kondensationsprodukt.

1-Dicyanomethylen-2-methylcyclohexan (**3**) wurde nach Lit.¹¹ dargestellt.

1-Dicyanomethylen-trans-2,5-dimethylcyclohexan (2t)

a) Aus **1t**, schwach saure Bedingungen: 1,5 h Wasserabscheidung. 8,25 g farbloses destilliertes Produkt, Sdp. 80—83 °C/0,08 Torr. Lösen in Ether und Stehenlassen bei —80 °C gab 5,8 g (42%) farblose Kristalle, Schmp. 8—10 °C, die nach Ausweis des GC neben **2t** 8,3% **2c** enthielten (20 m Glaskapillare Methylsilicongummi OV-1, Säulentemp. programmiert 60—260 °C mit 6°/min, Einspritzblock 190 °C, Detektor [FID]: 290 °C, Gas: H₂, 0,8 at, 0,1 µl injiziert, **2c** erscheint nach 7,1, **2t** nach 7,6 min. 70 m Glaskapillare Carbowax-20 M unter gleichen Temperaturbedingungen führt zum Auftreten nur eines Signals durch schnelle Äquilibration zwischen **2c** und **2t**.)

b) Aus Gemisch **1t + 1c**: 20 g Gemisch **1t + 1c**, erhalten durch Oxidation von 2,5-Dimethylcyclohexanol pract. Fluka (s. o.), erhitzte man mit 0,5 g Natriummethoxid und 30 ml Methanol 48 h unter Rühren und Rückfluß. Destillation gab 16,65 g (0,13 mol) Gemisch **1t:1c = 4,57:1**, Kp.: 55 °C/18 Torr. Dieses wurde mit Malononitril unter den schwach sauren Bedingungen und 1 h Wasserabscheidung umgesetzt. 16,0 g blaßgelbes destilliertes Produkt, bestehend aus **2t:2c = 3,15**. Mehrfache Umkristallisation aus Ether gab 3,95 g, die neben **2t** noch 2% **2c** enthielten. — H¹-NMR: siehe allgem. Teil. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 189, 112, 111,5, 82, 2 × 37,6, 32,1, 28,9, 26,1, 18,7, 18,1.

1-Dicyanomethylen-cis-2,5-dimethylcyclohexan (2c)

a) Aus **1c**, schwach saure Bedingungen: 1,5 h Wasserabscheidung. 6,9 g (50%) farbloses destilliertes Produkt, Sdp. 88 °C/0,08 Torr, bestehend aus **2c:2t = 10**. Die Substanz kristallisiert aus konzentrierten Lösungen bei —70 °C, schmilzt jedoch weit unter 0 °C. — H¹-NMR: siehe allgem. Teil. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 189, 112, 111,5, 82, 38,7, 36,4, 35,6, 32,7, 28,2, 22,4, 18,7.

b) Aus Gemisch **1t + 1c**, erhalten durch Oxidation von 2,5-Dimethylcyclohexanol pract. Fluka (s. o.), basische Bedingungen: 5 h Wasserabscheidung. 7,5 g (54%) hellgelbes destilliertes Produkt, Sdp. 83 °C/0,07 Torr, bestehend aus **2c:2t = 5,73**. Verlängerung der Reaktionsdauer führt zur Erhöhung des Verhältnisses **2c:2t** bis auf den Gleichgewichtswert von 8,8, jedoch auch zu starker Verringerung der Ausbeute durch Bildung dunkler undestillabler Anteile.

c) Aus Gemisch **2t + 2c** (Verhältnis beliebig, z. B. 6:4): 26,44 g Gemisch **2t:2c = 6:4**, 2,72 g Piperidin und 0,87 g Essigsäure wurden in 270 ml Benzol 24 h unter Rückfluß erwärmt. Waschen mit H₂O, 1 n HCl, H₂O und ges. NaHCO₃-Lösung, Eindampfen und Destillation gab 14,99 g gelbes Destillat, Sdp. 60 °C/0,01 Torr, und 3,43 g dunklen Rückstand. Das Destillat nach Wiederholung der Waschprozedur und der Destillation gab 10,99 g farbloses Destillat, Sdp. 64 °C/0,02 Torr, bestehend aus **2c:2t = 7,22**, und 0,31 g dunklen Rückstand.

Gleich geltend für **2t** wie **2c**: UV (*n*-Hexan): λ_{max} (log ε) = 240 nm (4,58). — IR (unverd.): 2960, 2935, 2870, 2230, 1590, 1465, 1455, 1435, 1380 cm⁻¹ (starke Banden). Unter 1380 cm⁻¹ schwächere Banden, für **2t** und **2c** verschieden. — MS (70 eV): *m/e* = 174 (16%, M⁺), 159 (33), 146 (14), 132 (27), 119 (18), 105 (16), 91 (19), 83 (65), 78 (22), 69 (62), 55 (100), 41 (88), 27 (51).

C₁₁H₁₄N₂ (174,2). Ber. C 75,82, H 8,10, N 16,08.

2t: Gef. C 75,64, H 8,00, N 16,08.

2c: Gef. C 75,73, H 8,10, N 16,06.

1-Dicyanomethylen-4 a, 8 a-trans-decahydronaphthalin (4t)

Aus reinem *trans*-1-Decalon oder Gemisch *trans*:*cis* = 20 mit gleichem Ergebnis, schwach saure Bedingungen (2,8 ml Essigsäure und 0,28 ml Piperidin), 12 h Wasserabscheidung. Destillation gab 4,2 g unverändertes Decalon, Sdp. 60—62 °C/0,08 Torr, und 6,8 g, Sdp. 130—135 °C/0,08 Torr, welche nach einiger Zeit kristallisierten. Nach zweimaliger Kristallisation bei —70 °C aus Pentan oder Diisopropylether 4,9 g (46%, bezogen auf nicht wiedergewonnenes Decalon) Schmp. 53—55 °C, Reinheit $\geq 99\%$ (Bestimmung des Verhältnisses *4c*:*4t*:Decalon durch ^{13}C -NMR, ^1H -breitbandenkoppelt). — UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 240 nm (4,16). — IR (KBr): 2 935, 2 865, 2 850, 2 227, 1 575, 1 454 (starke Banden), $< 1360 \text{ cm}^{-1}$. — ^{13}C -NMR (CDCl_3 , unentkoppelt sowie ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen): $\delta = 187,1, 113,0, 112,8, 81,4$ (je ein s), 51,6 (d, $J = 124,8 \text{ Hz}$), 44,4 (d, $J = 122 \text{ Hz}$), 36,0, 34,4, 32,0, 29,6, 26,4, 26,3, 25,6 (je ein t, $J = 124,8$ bis $133,2 \text{ Hz}$). — ^1H -NMR: siehe allgem. Teil.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (200,3). Ber. C 77,96, H 8,05, N 13,99.
Gef. C 77,96, H 8,03, N 14,05.

Molmasse: 200 (MS), 195 (vaporimetr. in Benzol).

1-Dicyanomethylen-4 a, 8 a,cis-decahydronaphthalin (4c)

a) Aus reinem *trans*-1-Decalon oder *trans-cis*-Decalon-Gemischen mit gleichem Ergebnis, basische Bedingungen, 8 h Wasserabscheidung. Destillation gab 2,3 g unverändertes Decalon, Sdp. 60—62 °C/0,08 Torr, und 12,3 g, Sdp. 130—135 °C/0,08 Torr, welche nach Ausweis des ^{13}C -NMR zu $> 90\%$ aus *4c* bestanden. Nach zweimaliger Kristallisation aus Diisopropylether unterhalb von 0 °C 7,2 g (55%, bezogen auf nicht wiedergewonnenes Decalon), Schmp. 44—46 °C, Reinheit $\geq 99\%$. Zwei kristalline Proben von *4c* und *4t*, bei Raumtemperatur vermischt, ergaben eine Flüssigkeit.

b) Aus *4t*: Die Lösung von 14,1 g *4t*, 80 ml Benzol, 1,5 g Piperidin und 0,7 g Essigsäure, 8 h unter Rückfluß erwärmt und wie zuvor aufgearbeitet, gab 12,9 g, Sdp. 135—140 °C/0,1 Torr, nach zweimaliger Kristallisation aus Diisopropylether unterhalb von 0 °C 7,6 g (54%), Schmp. 44—46 °C.

UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 240 nm (4,21). — IR (KBr): 2 935, 2 870, 2 850, 2 230, 1 578, 1 448, 1 430 (starke Banden), $< 1360 \text{ cm}^{-1}$. — ^{13}C -NMR (CDCl_3 , unentkoppelt sowie ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen): $\delta = 188,7, 112,0, 111,7, 82,1$ (je ein s), 45,8 (d, $J = 130,4 \text{ Hz}$), 37,3 (d, $J = 124,8 \text{ Hz}$), 30,7, 30,5, 26,9, 26,6, 25,9, 24,5, 20,1 (je ein t, $J = 119,3$ bis $130,4 \text{ Hz}$). — ^1H -NMR: siehe allgem. Teil.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (200,3). Ber. C 77,96, H 8,05, N 13,99.
Gef. C 77,96, H 8,04, N 14,07.

Molmasse: 200 (MS), 196 (vaporimetr. in Nitromethan).

Literatur

35. Mitt.: Görner H., Leitich J., Polansky O. E., Riemer W., Ritter-Thomas U., Schlamann B., Mh. Chem. **111**, 309 (1980).
- Cotterill W. D., Robinson M. J. T., Tetrahedron **20**, 777 (1964).
- Hückel W., Ibrahim M. G. E. D., Chem. Ber. **91**, 1970 (1958).

- ⁴ *Eliel E. L., Allinger N. L., Angyal S. J., Morrison G. A.*, Conformational Analysis, Kapitel 2. New York: Interscience. 1965.
- ⁵ *Johnson F., Malhotra S. K.*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5492 (1965); *Malhotra S. K., Johnson F.*, ebenda **87**, 5493 (1965).
- ⁶ *Sevin A., Cense J. M.*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 969.
- ⁷ Lit.⁴, S. 44.
- ⁸ *Zimmerman H. E., Mais A.*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3644 (1959).
- ⁹ *Allinger N. L.*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5727 (1959).
- ¹⁰ *Sandborn L. T.*, Org. Synth., Coll. Vol. **1**, 340 (1948).
- ¹¹ *Campaigne E., Ellis R. L.*, J. Org. Chem. **32**, 2372 (1967).