

Literatur

- 1 K. Hartke und H.-G. Gleim, *Liebigs Ann. Chem.* 1976, 716.
- 2 M. Asscher und D. Vofsi, *J. Chem. Soc.* 1964, 4962.
- 3 W.E. Truce, C.T. Goralski, L.W. Christensen und R.H. Bavry, *J. Org. Chem.* 35, 4217 (1970).
- 4 M.M. Tanaskov und M.D. Stadnichuk, *Zh. Obshch. Khim.* 43, 1200 (1973); *C.A.* 79, 53431d (1973) und *Zh. Obshch. Khim.* 45, 843 (1975); *C.A.* 83, 79320z (1975) sowie hier zit. ältere Literatur.
- 5 W.E. Truce und G.C. Wolf, *J. Org. Chem.* 36, 1727 (1971).
- 6 Y. Amiel, *J. Org. Chem.* 39, 3867 (1974).
- 7 M.D. Stadnichuk, T.B. Kryukova und A.A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.* 45, 838 (1975); *C.A.* 83, 79319f (1975).
- 8 L.R. Byrd und M.C. Caserio, *J. Org. Chem.* 37, 3881 (1972).
- 9 W.E. Truce, D.L. Heuring und G.C. Wolf, *J. Org. Chem.* 39, 238 (1974).
- 10 H.J. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* 21, 1991 (1967).
- 11 A.J. Bridges und J.W. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* 1983, 2359.
- 12 Wir danken Herrn Dr. *Mohr* für die Durchführung dieser Messungen; zur Methodik vgl. A. Binder und S. Ebel, *Z. Anal. Chem.* 272, 16 (1974).
- 13 O.W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3046 (1966).
- 14 F.C. Whitmore und N. Thurman, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 1068 (1923).
- 15 A.C. Poshkus, J.E. Herweh und F.A. Magnotte, *J. Org. Chem.* 28, 2766 (1963).
- 16 M. Quadvlieg in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. IX, S. 292, Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- 17 Die Substanz läßt sich wegen ihrer Dimerisierungsneigung nicht weiter reinigen.

[Ph 139]

Arch. Pharm. (Weinheim) 319, 898–910 (1986)

1,4-Pentadien-3-one, 26. Mitt.¹⁾**Darstellung s-trans/s-trans-fixierter 1,4-Pentadien-3-one sowie ihre Reaktion mit methylenaktiven Verbindungen****Reimund Kühn und Hans-Hartwig Otto***

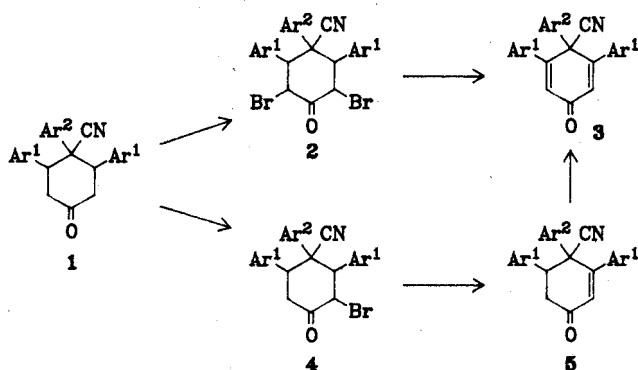
Pharmazeutisches Institut, LS Pharmazeutische Chemie, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str. 9, D-7800 Freiburg
Eingegangen am 23. August 1985

Die Titelverbindungen **3** werden auf verschiedenen Wegen aus **1** erhalten. Nur teilweise analog reagieren **10** bzw. **13**. Mit reaktiven Methylenverbindungen lassen sich eine Reihe gekreuzt konjugierter Systeme, **21–24**, gewinnen, deren Struktur untersucht und diskutiert wird.

1,4-Pentadien-3-ones, XXVI¹⁾: – Syntheses of *s-trans/s-trans* Fixed 1,4-Pentadien-3-ones and Their Reactions with Active Methylene Compounds

Title compounds **3** are prepared from **1** by several routes. Compounds **10** and **13** react partly different. Condensation of **3** with active methylene compounds yields a number of cross-conjugated systems. Their structures were elucidated by spectroscopic methods and are discussed.

s-trans/s-trans fixierte 1,4-Pentadienone (Cyclohexadienone **3**) lassen sich teilweise in guten Ausbeuten durch Dehydrobromierung von 2,6-Dibromcyclohexanonen **2** erhalten^{2,3)}. Bei der Bromierung der Cyclohexanone **1** konnten wir neben **2** unter veränderten Bedingungen auch Monobromderivate **4** erhalten, aus denen durch analoge Dehydrobromierung die Cyclohexenone **5** zugänglich sind. Hier soll nun über weitere Darstellungsmöglichkeiten von **5** sowie über die Umwandlung von **5** in **3** berichtet werden. Dabei haben wir neben **1** auch die Verbindungen **10** und **13** in die Untersuchungen einbezogen, da aus diesen cyclische Pentadienone zugänglich sein sollten, die nicht in 1,5-Stellung⁴⁾ durch Aromaten substituiert sind.



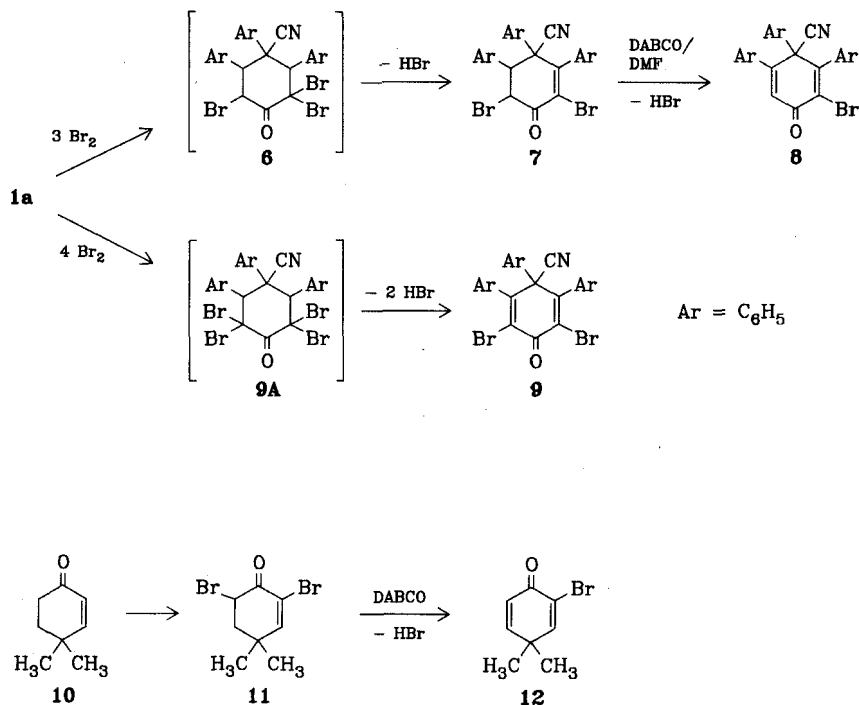
	a	b	c	d	e
Ar ¹	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
Ar ²	C ₆ H ₅	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄

Bromierung und Dehydrobromierung

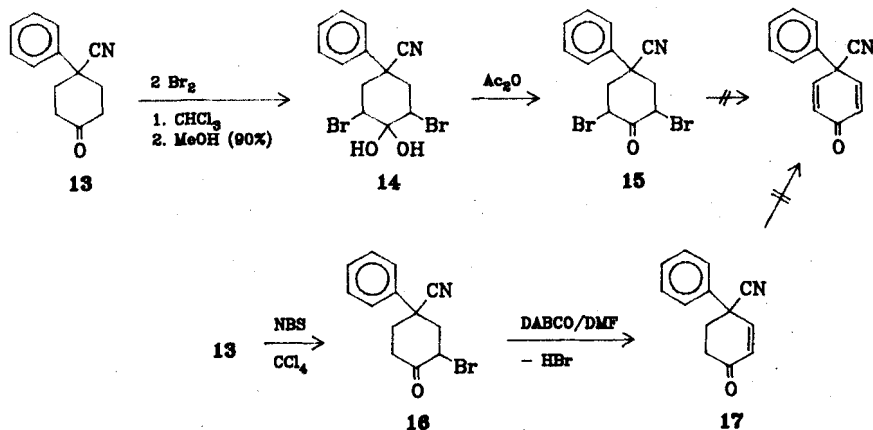
In Abhängigkeit von der verwendeten Brommenge und den Reaktionsbedingungen lassen sich aus **1** Mono-(**4**), Di-(**2**), Tri-(**6**) und Tetrabrom-(**9A**) Derivate erhalten. Diese können teilweise isoliert und charakterisiert werden (**2** und **4**), die höher substituierten Verbindungen unterliegen jedoch bei den gewählten Bedingungen einer wahrscheinlich HBr-katalysierten Dehydrobromierung⁴⁾, so daß in diesen Fällen sofort die entsprechenden ungesättigten Bromverbindungen **7** (und daraus **8**) und **9** erhalten werden. Die Dehydrobromierung von **2** bzw. **4** läßt sich entweder mit CaCO₃ in DMF²⁾ oder mit besseren Ausbeuten mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO®) in DMF durchführen.

⁴⁾ die Numerierung bezieht sich *nur* auf das Pentadienon-System.

Dabei konnten **5a-c** als farblose Kristalle in Ausbeuten bis zu 70 % d. Th. erhalten werden. Die Bromierung des Cyclohexenons **10** ist von *Bordwell*⁴⁾ ausführlich untersucht worden. Wir konnten **10** durch Behandeln mit der doppelt molaren Menge Brom in siedendem Chloroform in einem Schritt in **11** überführen, dessen Dehydrobromierung mit DABCO® das ebenfalls von *Bordwell* beschriebene **12**, jedoch in wesentlich besserer Ausbeute ergab.

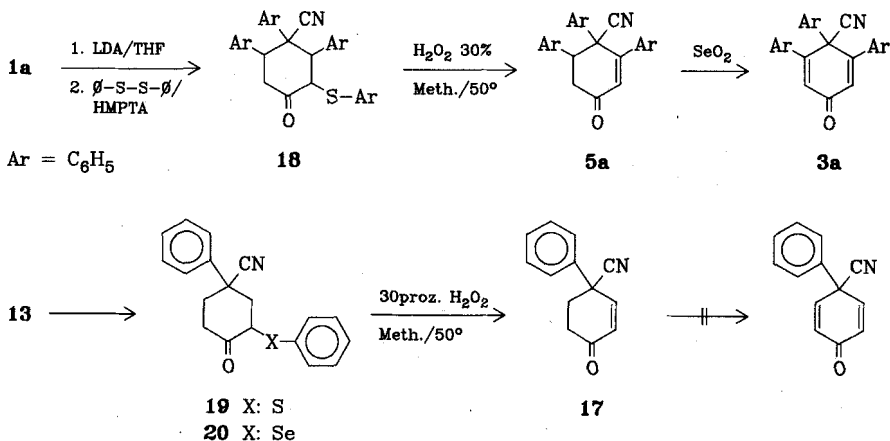


Überraschend verlief die Bromierung von 4-Oxo-1-phenyl-1-cyclohexancarbonitril (**13**). Wäßrig-methanol. Aufarbeitung des mit 2 Äquiv. Brom in CHCl₃ erhaltenen Produkts führte zur Isolierung des stabilen 3,5-Dibrom-Hydrates **14**. Keton **15** konnte daraus durch Umkristallisation aus Acetanhydrid erhalten werden, oder aus **13** durch Bromierung im wasserfreien Medium. Wie bei **1**, so läßt sich auch aus **13** ein Monobromderivat, **16**, erhalten. Im Gegensatz zu **15**, dessen Dehydrobromierung zum Pentadienon-System uns bis heute nicht gelang, kann **16** durch Behandlung mit DABCO® in das Cyclohexenon **17** überführt werden.



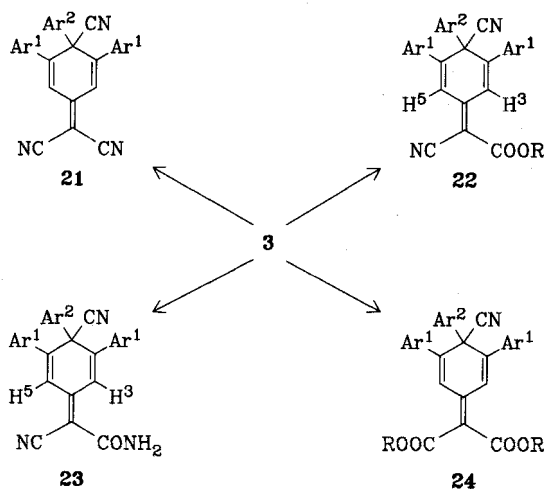
Andere Darstellung der Cyclohexadienone

Da die Bromierung-Dehydrobromierung nicht in allen Fällen befriedigende Ergebnisse lieferte, haben wir versucht, über die Sulfonylierung und Dehydrosulfonylierung⁵⁾ bzw. über die Se-analoge Reaktion⁶⁾ zu den gesuchten Systemen zu gelangen. Dabei ließ sich **1a** mit Diphenyldisulfid glatt in **18** überführen, dessen oxidative Dehydrosulfonylierung **5a** in einer Ausbeute von 65 % d. Th. ergab. Analog ließ sich **13** mit Diphenyldisulfid oder mit Phenylselenenylchlorid in **19** bzw. **20** überführen, wobei die Ausbeuten mit 40–50 % d. Th. als unbefriedigend bezeichnet werden müssen. Auch die oxidative Eliminierung ergab **17** nur in Ausbeuten von max. 40 %. Eine doppelte Sulfonylierung, wodurch, so hatten wir gehofft, **3** und andere Cyclohexadienone auf einem eleganten Wege zugänglich werden würden, konnte von uns nicht erreicht werden. Jedoch konnten die Cyclohexenone **5** durch SeO_2 -Oxidation glatt in **3** überführt werden. Der Versuch, **17** entsprechend zu oxidieren, führte nur zu Zersetzungsprodukten.



Reaktionen mit Methylenverbindungen

Während bei offenkettigen Pentadienen bei basenkatalysierten Reaktionen mit aktiven Methylenverbindungen die 1,4-Addition offensichtlich bevorzugt ist, beobachtet man bei **3** und analogen Systemen unter entsprechenden Bedingungen fast ausschließlich 1,2-Addition, der in der Regel eine Wasserabspaltung folgt^{7,8)}. So kann **3** mit Malondinitril entweder in Gegenwart von NaOMe/MeOH oder in EtOH mit β -Alanin zu **21**, mit Cyanessigestern unter ähnlichen Bedingungen zu **22** und mit Cyanacetamid zu **23** umgesetzt werden. Die Reaktionen mit Malonestern zu **24** ließen sich nur in Gegenwart von TiCl_4 /Pyridin erreichen. Alkoholat oder β -Alanin waren hier nicht effektiv. Bei Versuchen, die Cyclohexadienone **8**, **9** oder **12** entsprechend umzusetzen, konnten bisher in keinem Falle positive Ergebnisse erhalten werden.



Ar^1 und Ar^2 wie vorstehend.

a-d $\text{R} = \text{CH}_3$. **E** $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

Die spektroskopischen Daten von **21–24** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Alle an der exocyclischen Doppelbindung cyan-substituierten Verbindungen sind in den IR-Spektren durch eine sehr intensive Schwingungsbande knapp über 2200 cm^{-1} gekennzeichnet, während das Nitril an C-1 nur teilweise als schwache Bande bei 2240 cm^{-1} gefunden wird. Neben den Ester-carbonylbanden findet sich bei allen Verbindungen noch eine intensive Bande bei ca. 1640 cm^{-1} , die der unsymmetrisch substituierten Doppelbindung zugeordnet wird. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die Signale der Protonen H-3 und H-5 durch Anisotropieeffekte der Nitril- bzw. Estergruppen deutlich tieffeldverschoben. Bei **21** und **24** werden sie (bis auf **21b** und **24b**) von den Aromatensignalen überdeckt. Bei den unsymmetrisch substituierten Verbindungen **22** und **23** ist dagegen eines der beiden Protonen wesentlich weiter tieffeldverschoben, so daß es als Dublett bei ca. $\delta = 8,5\text{ ppm}$ registriert wird. $J = 2\text{ Hz}$ spricht für eine W-Kopplung mit dem anderen Proton, dessen Signal jedoch nur bei **22a** nicht von den Aromatensignalen überdeckt wird. Derartig unterschiedliche Tieffeldverschiebungen sind in der

Tab. 1: Spektroskopische Daten von 21–24

Verbindung	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	H-5	H-3	λ_{max}	lg ϵ
21a	2215	—	1640	—*)	—	350	4.42
21b	2220	—	1645	7.23 s**)	7.23 s	365	4.37
21d	2220	—	1640	—	—	355	4.39
21e	2220	—	1650	—	—	355	4.38
22a	2205,	2240	1720	7.65 d***)	8.40 d	345	4.44
22b	2205,	2240	1720	1640	8.53 d	345	4.40
22d	2205,	2240	1720	1645	8.47 d	345	4.40
22E	2205,	2240	1720	1645	8.33 d	345	4.44
23	2200,	2240	1680 Amid	1645	8.40 d	345	4.40
24a	—	2240	1720, 1700	1635	—	317	4.29
24b	—	2240	1720	1645	7.50 s	318	4.32
24d	—	2240	1720	1645	—	310	4.30
24E	—	2240	1720, 1700	1640	—	312	4.25

*) -: Signal des Protons wird durch Signale im Aromatenbereich überlagert

**) s: Singulett, d: Dublett (Kopplungskonstante jeweils 2 Hz)

***) in [D₆]-Benzol

Literatur besonders für Heterofulvene zahlreich beschrieben^{9,10)}, jedoch ist eine Zuordnung relativ schwierig. In Übereinstimmung mit Shro¹⁰⁾ zeigt die Estergruppe einen stärker entschirmenden Effekt als die Nitrilgruppe (**24b**, **21b**). Entsprechend stehen H-3 und die Estergruppe (bzw. bei **23** CONH₂) in den unsymmetrischen Verbindungen **22** und **23** auf der gleichen Seite der Doppelbindung. In **21–24** muß u.E. eine gewisse Verdrillung der exocyclischen Doppelbindung gegen die Ringebene diskutiert werden, wie sie auch bei gekreuzt konjugierten Pentaenen diskutiert wird^{11,12)}. Diese sollte bei **24** am größten und bei **21** am geringsten sein. Auch bei **22** und **23** ist sie relativ gering, so daß der entschirmende Einfluß der Estergruppe auf H-3 voll zur Wirkung kommt. Damit in Übereinstimmung stehen die UV/VIS-Spektren, in denen das langwellige Maximum von **24** bis zu 47 nm gegenüber **21–23** hypsochrom verschoben ist, was mit der Annahme einer stärkeren Verdrillung in Einklang steht.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, sowie der Chemie Linz AG für die großzügige Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Schmp.: (unkorr.): Linström-Block. – IR-Spektren (KBr): Perkin-Elmer 1310, Beckmann IR 4240. – NMR-Spektren: Varian T 60, Bruker WP 80; δ -Werte; TMS als inn. Stand.; Meßtemp. $\approx$ 37°; Lösungsmittel CDCl₃, falls nicht anders angegeben. – UV/VIS-Spektren (CHCl₃): Beckmann 25. – Massenspektren: Finnigan GC-MS 4000. Elementaranalysen: Pharmazeutisches Institut. – Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Lösungsmittel über Aluminiumoxid 150 Typ T (E. Merck) getrocknet und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt. Reaktionen in THF oder Toluol wurden in einer abgeflamten Apparatur unter Stickstoff durchgeführt.

3,5-Dibrom-1-(4-nitrophenyl)-4-oxo-2,6-diphenylcyclohexan-1-carbonitril (2d)

3.9 g (10 mmol) **1d**¹³⁾ werden in 50 ml heißem Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung werden 3.2 g (20 mmol) Brom unter ständigem Rühren zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird bis zum vollständigen Abkühlen gerührt und danach der Niederschlag abfiltriert. Ausb. 4.7 g (82 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 239–240° (Eisessig). – IR: 3080, 3060, 3030 (CH), 2240 (CN), 1660 (CO) cm^{-1} . – ¹H-NMR: $\delta(\text{ppm}) = 4.16$ (m, 2H, H-2 und H-6), 5.81 (m, 2H, H-3 und H-5), 6.40–8.20 (m, 14H, Aromaten-H). $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3$ (554.3) Ber. C 54.2 H 3.27 Br 28.8 N 5.1. Gef. C 54.0 H 3.35 Br 28.4 N 4.9.

3,5-Dibrom-1-(4-chlorphenyl)-2,6-bis(4-methylphenyl)-4-oxocyclohexan-1-carbonitril (2e)

Wie vorstehend aus 4.1 g (10 mmol) 1-(4-Chlorphenyl)-2,6-bis(4-methylphenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-carbonitril (**1e**)¹³⁾ und 3.2 g (20 mmol) Brom; Ausb. 4.0 g (68 % d. Th.), farblose Kristalle; Schmp. 220–222° (Eisessig). – IR(KBr): 3020, 2920, 2860 (CH), 2240 (CN), 1750 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR: $\delta(\text{ppm}) = 2.16$ (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 4.16 (m, 2H, H-2 und H-6), 5.77 (m, 2H, H-3 und H-5), 6.40–7.40 (m, 12H, Aromaten-H). $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{ClNO}$ (571.8) Ber. C 56.7 H 3.88 N 2.5 Gef. C 56.5 H 3.80 N 2.5.

1-(4-Nitrophenyl)-4-oxo-2,6-diphenyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (3d)

Aus 5.5 g (10 mmol) **2d** und 1.25 g (11 mmol) DABCO® wie in Lit.³⁾ beschrieben. Ausb. 2.2 g (55 % d. Th.), gelbe Kristalle, Schmp. 157° (Methanol). – IR: 3060 (CH), 1665 (CO), 1520, 1345 cm^{-1} (NO₂). – ¹H-NMR: $\delta(\text{ppm}) = 6.65$ (s, 2H, H-3 und H-5), 6.95–8.08 (m, 14H, Aromaten-H). $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (392.4) Ber. C 76.5 H 4.11 N 7.1 Gef. C 76.2 H 4.01 N 7.3.

1-(4-Chlorphenyl)-2,6-bis(4-methylphenyl)-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (3e)

Wie vorstehend aus 5.7 g (10 mmol) **7e** und 1.25 g (11 mmol) DABCO®; Ausb. 2.2 g (55 % d. Th.), hellgelbe Kristalle, Schmp. 146–148° (Methanol). – IR: 3030, 2920 (CH), 2240 (CN) 1655 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR: $\delta(\text{ppm}) = 2.35$ (s, 6H, CH₃), 6.65 (s, 2H, H-3 und H-5), 7.15 (s, 8H, Aromaten-H), 7.35 (s, 4H, Aromaten-H). – $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{ClNO}$ (409.9) Ber. C 79.1 H 4.92 Cl 8.7 N 3.4 Gef. C 78.8 H 4.79 Cl 8.5 N 3.3.

3-Brom-4-oxo-1,2,6-triphenylcyclohexan-1-carbonitril (4a)

Darstellung nach Lit.²⁾.

3-Brom-2,6-bis(4-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-carbonitril (4b)

Wie **4a** aus **1b**. Ausb. 2.0 g (80 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 204–206° (Ether). – IR: 3010, 2960, 2940, 2840 (CH), 2240 (CN), 1735 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR: $\delta(\text{ppm}) = 3.0$ –4.5 (m, 4H, H-2, H-5, H-5', H-6), 3.82 (s, 3H, Ar-CH₃), 3.93 (s, 3H, Ar-CH₃), 6.10 (d, J = 13 Hz, 1H, H-3), 6.6–8.2 (m, 12H, Aromaten-H). – $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}_3$ (503.4) Ber. C 64.4 H 4.61 Br 15.9 N 5.6 Gef. C 64.1 H 4.45 Br 16.0 N 5.5.

1-(4-Chlorphenyl)-3-brom-4-oxo-2,6-diphenylcyclohexan-1-carbonitril (4c)

Wie **4a** aus **1c**. Ausb. 1.8 g (75 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 213–215° (Ether). –

4-Oxo-1,2,6-triphenyl-2-cyclohexen-1-carbonitril (5a)

a) Durch Dehydrobromierung von **4a**: entweder nach Lit.²⁾ mit CaCO_3/DMF oder analog Lit.³⁾ aus 4.3 g (10 mmol) **4a** und 11 mmol DABCO®. Ausb. 3.0 g (70 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 135° (Methanol).

b) Zu einer Lösung von 2.3 g (5 mmol) **18** in 50 ml Methanol werden bei Raumtemp. 2.8 g 30proz. H_2O_2 unter Rühren tropfenweise zugegeben. Danach erwärmt man die Lösung auf 50° und rührt solange, bis da kein Ausgangsprodukt mehr nachgewiesen werden kann. Man verdünnt mit 50 ml Wasser, extrahiert dreimal mit je 25 ml Ether, trocknet die vereinigten Extrakte über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird umkristallisiert; Ausb. 1.1 g (65 %), Schmp. 133–135° (Methanol). -

2,6-Bis(4-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-4-oxo-2-cyclohexen-1-carbonitril (5b)

Aus 5.0 g (10 mmol) **4b** und 11 mmol DABCO® analog Lit.³⁾ Ausb. 2.3 g (55 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 168° (Methanol). - IR: 3030, 2920 (CH), 2240 (CN), 1675 (CO), 1600 (C=C), 1530, 1340 cm^{-1} (NO_2). - $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 2.20$ (s, 3H, CH_3), 2.25 (s, 3H, CH_3), 3.30 (m, 3H, H-5, H-5', H-6), 6.60–7.40 (m, 11H, H-3 und Aromaten-H), AB-Signale ($\delta_A = 7.65$, $\delta_B = 8.25$, $J = 15$ Hz, Aromaten-H). - $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ (422.5) Ber. C 76.8 H 5.25 N 6.6 Gef. C 76.6 H 5.13 N 6.7.

1-(4-Chlorphenyl)-4-oxo-2,6-diphenyl-2-cyclohexen-1-carbonitril (5c)

Wie vorstehend aus 4.8 g (10 mmol) **4c** und 11 mmol DABCO®. Ausb. 1.9 g (50 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 167° (Methanol). - IR: 3060, 3040, 2960 (CH), 2240 (CN), 1675 cm^{-1} (CO). - $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 3.15$ (m, 3H, H-5, H-5', H-6), 6.60–7.43 (m, 15H, H-3 und Aromaten-H). - $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{ClNO}$ (383.9) Ber. C 78.2 H 4.72 Cl 9.2 N 3.6 Gef. C 78.0 H 4.75 Cl 9.0 N 3.8.

3,5-Dibrom-4-oxo-1,2,6-triphenyl-2-cyclohexen-1-carbonitril (7)

3.5 g (10 mmol) **1a** werden in 25 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst. Zur heißen Lösung werden unter kräftigem Rühren 4.8 g (30 mmol) Brom zugetropft. Danach wird 3 h zum Sieden erhitzt. Der nach dem Erkalten gebildete Niederschlag wird umkristallisiert; Ausb. 4.8 g (88 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 235° (Eisessig). - IR: 3060, 3020, 2040 (CH), 2240 (CN), 1700 cm^{-1} (CO). - $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 4.40$ (d, $J = 13$ Hz, 1H, H-6), 5.20 (d, $J = 13$ Hz, 1H, H-5), 6.60–7.60 (m, 15H, Aromaten-H). - $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{NO}$ (507.3) Ber. C 59.2 H 3.38 Br 31.5 N 2.8 Gef. C 58.9 H 3.34 Br 31.5 N 3.0.

3-Brom-4-oxo-1,2,6-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (8)

Entweder nach Lit.²⁾ mit CaCO_3 und DMF, oder wie vorstehend **5b** aus 5.1 g (10 mmol) **7** und 0.6 g (5.5 mmol) DABCO®. Ausb. 2.8 g (67 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 142° (Methanol). -

3,5-Dibrom-4-oxo-1,2,6-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (9)

Wie vorstehend **7** aus 3.5 g (10 mmol) **1a** und 6.4 g (40 mmol) Brom; Ausb. 3.7 g (75 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 172° (Eisessig). - IR: 3060, 3040 (CH), 2240 (CN), 1680 cm^{-1} (CO). - $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 6.72$ –7.62 (m, 15H, Aromaten-H). - MS (70 eV): $m/e = 505$ (3.2 %, M^+), 344 (100 %). - $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{NO}$ (505.2) Ber. C 59.4 H 2.99 Br 31.6 N 2.8 Gef. C 59.2 H 3.10 Br 31.4 N 2.9.

2,6-Dibrom-4,4-dimethyl-2-cyclohexenon (11)

Zu einer Lösung von 2.5 g (20 mmol) 4,4-Dimethyl-2-cyclohexenon⁴⁾ (**10**) in 50 ml Chloroform werden bei Siedetemp. 6.4 g (40 mmol) Brom unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe und völliger Entfärbung der Lösung wird auf Raumtemp. gekühlt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zugabe von Methanol liefert über Nacht im Kühlschrank farblose Kristalle; Ausb. 2.5 g (50 % d. Th.), Schmp. 93° (Lit.⁴⁾ 92–93°) (Methanol). -

2-Brom-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienon (12)

Wie vorstehend **5** aus 5.6 g (20 mmol) **11** und 2.5 g (22 mmol) DABCO®; Ausb. 3.0 g (75 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 78–80° (Lit.⁴⁾ 85–85.5° (Methanol). -

3,5-Dibrom-4,4-dihydroxy-1-phenylcyclohexan-1-carbonitril (14)

2 g (10 mmol) **13** werden in 50 ml heißem Chloroform mit 3.2 g (20 mmol) Brom versetzt und 30 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit wäßrigem Methanol versetzt. Beim Stehenlassen kristallisiert das Hydrat aus. Ausb. 2.1 g (60 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 165° (wäßriges Methanol). - IR: 3500 (OH), 3040, 3000, 2960, 2940 (CH), 2240 (CN), 1600 cm⁻¹ (Arom.). - ¹H-NMR: δ(ppm) = 2.75 (AB-Teil, 4H, H-2, H-2', H-6, H-6'), 4.65 (dd, J = 8 Hz und 10 Hz, 2H, H-3, H-5, X-Teil), 7.70 (s, 5H, Aromaten-H). - C₁₃H₁₃Br₂NO₂ (375.1) Ber. C 41.6 H 3.49 Br 42.6 N 3.7 Gef. C 41.1 H 3.39 Br 42.6 N 4.0.

3,5-Dibrom-4-oxo-1-phenylcyclohexan-1-carbonitril (15)

2 g (10 mmol) **13** werden in 25 ml Acetanhydrid gelöst. Unter Rühren werden 3.2 g (20 mmol) Brom zugetropft und solange weitergerührt, bis sich die Lösung entfärbt hat. (Falls notwendig, wird gelinde erwärmt). Beim Stehenlassen bilden sich farblose Kristalle; Ausb. 2.5 g (70 % d. Th.), Schmp. 162° (Acetanhydrid). - IR: 3060, 3030, 2950, 2930 (CH), 2240 (CN), 1760 cm⁻¹ (CO). - ¹H-NMR: δ(ppm) = 3.00 (AB-Teil, 4H, H-2, H-2', H-6, H-6'), 5.50 (X-Teil, 2H, H-3, H-5), 7.20–7.80 (m, 5H, Ar-H). - C₁₃H₁₁Br₂NO (357.1) Ber. C 43.7 H 3.11 Br 44.8 N 3.9 Gef. C 42.5 H 3.06 Br 43.8 N 3.8.

3-Brom-4-oxo-1-phenylcyclohexan-1-carbonitril (16)

2 g (10 mmol) **13** werden in 50 ml wasserfreiem CCl₄ mit 1.95 g (10 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt und 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ausb. 1.9 g (70 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 128° (Acetanhydrid). - IR: 3060, 2950, 2930 (CH), 2240 (CN), 1725 cm⁻¹ (C=O). - ¹H-NMR: δ(ppm) = 3.75 (m, 6H, H-2, H-2', H-5, H-5', H-6, H-6'), 5.15 (m, 1H, H-3), 7.45 (s, 5H, Aromaten-H). - C₁₃H₁₂BrNO (278.2) Ber. C 56.1 H 4.35 Br 28.7 N 5.0 Gef. C 55.3 H 4.20 Br 27.5 N 4.8.

4-Oxo-1-phenyl-2-cyclohexen-1-carbonitril (17)

a) 2.8 g (10 mmol) **16** und 1.25 g (11 mmol) DABCO® werden in 20 ml trockenem Acetonitril 10 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird nach Zusatz von 20 ml verd. Salzsäure dreimal mit je 20 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten Extrakte über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ausb. 1 g (50 % d. Th.), farblose Kristalle, Sdp. 140–142°/0.02 Torr. -

b) Aus 1.0 g (3.3 mmol) **19** und 2 ml 30proz. H₂O₂ analog **5a** (Methode b). Ausb. 250 mg (39 % d. Th.). -

c) Aus 1.0 g (2.8 mmol) **20** und 2 ml 30proz. H₂O₂ analog **5a** (Methode b). Ausb. 200 mg (35 % d. Th.). - IR: 3080, 3005, 2950, 2920 (CH), 2240 (CN), 1725 cm⁻¹ (CO). - ¹H-NMR: δ(ppm) = 2.25 (m, 4H, H-5, H-5', H-6, H-6'), 7.04, 6.40 (AB, 2H, J = 10 Hz), 7.62 (s, 5H, Aromaten-H). - C₁₃H₁₁NO (197.2) Ber. C 79.2 H 5.62 N 7.1 Gef. C 78.8 H 5.80 N 6.9.

4-Oxo-1,2,6-triphenyl-3-phenylsulfonylcyclohexan-1-carbonitril (18)

Zu einer Lösung von 1.1 g (10 mmol) Lithiumdiisopropylamid (LDA), hergestellt durch Mischen von 0.65 g (10 mmol) n-Butyllithium (als 15proz. Suspension in Hexan) und 1.0 g (10 mmol) Diisopropylamin in 10 ml THF bei 0°, werden 3.5 g (10 mmol) **1a**, gelöst in 10 ml THF, bei 0° hinzugegeben. Nach 1 h wird die Lösung des Enolats zu einer Lösung von 2.2 g (10 mmol) Diphenyldisulfid in 15 ml HMPTA gegossen. Nach 1.5 h bei Raumtemp. wird mit verd. Salzsäure

hydrolysiert. Man extrahiert zweimal mit jeweils 25 ml Ether, trocknet über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Ausb. 3.2 g (70 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 195° (Methanol). – IR: 3065, 3040, 2930 (CH), 2240 (CN), 1650 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 3.57$ (m, 5H, H-2, H-3, H-5, H-5', H-6), 6.60–7.70 (m, 20H, Aromaten-H). – $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{NOS}$ (459.6) Ber. C 81.0 H 5.48 N 3.1 S 7.0 Gef. C 80.7 H 5.41 N 3.2 S 6.8.

4-Oxo-1-phenyl-3-phenylsulfenylcyclohexan-1-carbonitril (19)

Zu einer Lösung von 1.1 g (10 mmol) LDA, werden 2.0 g (10 mmol) **13**, gelöst in 10 ml THF, bei 0° zugetropft. Nach 1 h wird diese Lösung in eine Lösung von 2.2 g (10 mmol) Diphenyldisulfid in 15 ml HMPTA gegossen. Nach 1.5 h bei Raumtemp. wird mit verd. Salzsäure hydrolysiert, dreimal mit je 25 ml CHCl_3 extrahiert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Weitere Aufarbeitung: sc, Merck Kieselgel 60, 0.2–0.5 mm, Ether/Hexan (3:7); Ausb. 1.25 g (40 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 102° (Ether). – IR: 3060, 2940 (CH), 2240 (CN), 1720 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 2.60$ (m, 6H, $\text{H}_{\text{alicycl.}}$), 4.35 (m, 1H, H-3), 7.00–7.60 (m, 10H, Aromaten-H). – $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (307.4) Ber. C 74.2 H 5.58 N 4.6 S 10.4 Gef. C 74.0 H 5.64 N 4.5 S 10.3.

4-Oxo-1-phenyl-3-phenylselenenylcyclohexan-1-carbonitril (20)

Zu einer 0.1 M Lösung des Enolats von **13** in 10 ml THF (Darst. analog **19**) werden während 30 min bei -78° 1.9 g (10 mmol) Phenylselenenylchlorid, gelöst in 10 ml THF, zugegeben. Man läßt auf 0° erwärmen und rührt noch 90 min. Danach wird mit 10 ml verd. Salzsäure hydrolysiert und analog **19** (s.o.) verfahren. Ausb. 1.8 g (50 % d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 110° (Ether). – IR: 3060, 2930 (CH), 2240 (CN), 1710 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 2.70$ (m, 6H, $\text{H}_{\text{alicycl.}}$), 4.80 (m, 1H, H-3), 7.10–7.70 (m, 10H, Aromaten-H). – $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NOSe}$ (354.3) Ber. C 64.4 H 4.84 N 4.0 Gef. C 64.1 H 4.98 N 3.9.

Allgemeine Darstellung der 4-(Dicyanmethylen)-1,2,6-triaryl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitrile **21**

A) 10 mmol **3** und 12 mmol Malondinitril werden in wenig Methanol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Man fügt soviel Methanol hinzu, daß sich bei Siedetemp. gerade eine klare Lösung bildet. Nach Zusatz von 1 ml 10proz. Natriummethylat-Lösung wird solange weitergerührt, bis Trübung einsetzt. Man neutralisiert mit verd. Salzsäure und läßt die Lösung auf Raumtemp. abkühlen. Der gebildete Niederschlag wird umkristallisiert.

B) 10 mmol **3** und 12 mmol Malondinitril werden mit 25 mg β -Alanin in 25 ml 90proz. Ethanol zum Sieden erhitzt. Man hält die Lösung solange bei Siedetemp. bis Trübung einsetzt, läßt dann auf Raumtemp. abkühlen und kristallisiert den gebildeten Niederschlag aus Methanol um.

4-(Dicyanmethylen)-1,2,6-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (**21a**): Aus 3.5 g (10 mmol) **3a** Weg A: Ausb. 1.6–3.2 g (40–80 % d. Th.). – Weg B: Ausb. 3.6 g (90 % d. Th.), gelbe Kristalle, Schmp. 248° (Methanol). – IR: 3060 (CH), 2215 (CN), 1640 cm^{-1} (C=C). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 350 nm (4.42). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 7.00$ –7.60 (m, 17H, Aromaten-H, H-3, H-5). – $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (395.5) Ber. C 85.0 H 4.33 N 10.6 Gef. C 84.8 H 4.32 N 10.5.

4-(Dicyanmethylen)-2,6-bis(4-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (**21b**): Aus 500 mg **13b** Weg A: Ausb. 500 mg (89 % d. Th.). – Weg B: Ausb. 500 mg (89 % d. Th.), gelbe Kristalle, Schmp. 182–184° (Methanol). – IR: 3080, 3030, 2920 (CH), 2220 (CN), 1645 (C=C), 1525, 1345 cm^{-1} (NO_2). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 365 nm (4.37). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 2.30$ (s, 6H, CH_3), 7.05 (s, 8H, Aromaten-H), 8.11, 7.41 (AB-System, 4H, $J = 9\text{ Hz}$, Aromaten-H), 7.23 (s, 2H, H-3, H-5). – $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ (468.5) Ber. C 76.9 H 4.30 N 12.0 Gef. C 76.8 H 4.26 N 11.8.

4-(Dicyanmethylen)-1-(4-nitrophenyl)-2,6-diphenyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (**21d**): Aus 600 mg **3d** Weg A: Ausb. 500 mg (75 % d. Th.), gelbe Kristalle, Schmp. 215–216° (Methanol). – IR: 3110, 3080, 3010 (CH), 2220 (CN), 1645 (C=C), 1520, 1345 cm^{-1} (NO_2). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 355 nm (4.39). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm})$ = 7.00–7.62 (m, 14H, Aromaten-H, H-5, H-3), 8.23 (δ_{A} eines AB-Systems, J = 9 Hz, 2H, Aromaten-H). – $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (440.5) Ber. C 76.4 H 3.66 N 12.7 Gef. C 76.5 H 3.71 N 12.6.

4-(Dicyanmethylen)-1-(4-chlorphenyl)-2,6-bis(4-methylphenyl)-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (**21e**): Aus 2.05 g (5 mmol) **3e** Weg B: Ausb. 2 g (87 % d. Th.), gelbe Kristalle, Schmp. 250° (Ethanol). – IR: 3030, 2920 (CH), 2220 (CN), 1650 cm^{-1} (C=C). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 355 nm (4.38). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm})$ = 2.35 (s, 6H, CH_3), 7.00–7.40 (m, 14H, Aromaten-H, H-3, H-5). – $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{ClN}_3$ (458.0) Ber. C 78.7 H 4.40 Cl 7.7 N 9.2 Gef. C 78.4 H 4.51 Cl 7.6 N 9.3.

*Allgemeine Darstellung der 4-(Cyan-alkoxycarbonylmethylen)-1,2,6-triaryl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitrile **22** und **23***

Eine Lösung von 10 mmol **3** und 10 mmol Cyanessigsäureester in 25 ml Alkohol wird mit 0.1 g Na als Natriumalkoholat versetzt und bis zu 3 h zum Sieden erhitzt. Die Lösung bleibt 2–3 d im Kühlschrank, der Niederschlag wird umkristallisiert.

4-(Cyan-methoxycarbonylmethylen)-1,2,6-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (**22a**): Aus 3.5 g (10 mmol) **3a** und 1.0 g (10 mmol) Cyanessigsäuremethylester. Ausb. 3.1 g (73 % d. Th.), hellgelbe Kristalle, Schmp. 165° (Lit.¹³) 165–166° (Methanol). – IR: 3060, 2960 (CH), 2240, 2005 (CN), 1720 (CO), 1640 cm^{-1} (C=C). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 345 nm (4.44). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta(\text{ppm})$ = 3.75 (s, 3H, COOCH_3), 6.90–7.50 (m, 15H, Aromaten-H), 7.65 (d, J = 2 Hz, 1H, H-5), 8.40 (d, J = 2 Hz, 1H, H-3). – $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (428.5) Ber. C 81.3 H 4.70 N 6.5 Gef. C 81.5 H 4.79 N 6.7.

4-(Cyan-methoxycarbonylmethylen)-2,6-bis(4-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (**22b**): Aus 600 mg **3b** und 150 mg Cyanessigsäuremethylester. Ausb. 500 mg (84 % d. Th.), hellgelbe Kristalle, Schmp. 181–182° (Methanol). – IR: 3080, 3030, 2950, 2920 (CH), 2240, 2005 (CN), 1720 (CO), 1640 (C=C), 1525, 1345 cm^{-1} (NO_2). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 345 nm (4.40). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm})$ = 2.30 (s, 6H, CH_3), 3.93 (s, 3H, COOCH_3), 7.10 (s, 8H, Aromaten-H), 7.20–8.26 (m, 5H, Aromaten-H, H-5), 8.53 (d, J = 2 Hz, 1H, H-3). – $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ (501.5) Ber. C 74.2 H 4.62 N 8.4 Gef. C 74.1 H 4.70 N 8.3.

4-(Cyan-methoxycarbonylmethylen)-1-(4-nitrophenyl)-2,6-diphenyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (**22d**): Aus 1 g **3d** und 150 mg Cyanessigsäuremethylester. Ausb. 950 mg (82 % d. Th.), hellgelbe Kristalle, Schmp. 211–213° (Methanol). – IR: 3080, 3060, 2950 (CH), 2240, 2005 (CN), 1720 (C=O), 1645 (C=C), 1525, 1345 cm^{-1} (NO_2). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 345 nm (4.40). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm})$ = 3.93 (s, 3H, COOCH_3), 7.00–7.62 (m, 13H, Aromaten-H, H-5), 8.20 (δ_{A} eines AB-Systems, J = 9 Hz, 2H, Aromaten-H), 8.47 (d, J = 2 Hz, 1H, H-3). – $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ (473.5) Ber. C 73.6 H 4.04 N 8.9 Gef. C 72.1 H 3.93 N 9.0.

4-(Cyan-ethoxycarbonylmethylen)-1,2,6-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (**22e**): Aus 1.75 g (5 mmol) **3a** und 0.6 g (6 mmol) Cyanessigsäureethylester. Ausb. 1.4 g (65 % d. Th.), hellgelbe Kristalle, Schmp. 186° (Ethanol). – IR: 3080, 3060, 3030, 2980, 2940 (CH), 2240, 2005 (CN), 1720

(CO), 1645 cm^{-1} (C=C). – UV: λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 345 nm (4.44). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm})$ = 1.38 (t, 3H, CH_2CH_3), 4.33 (q, 2H, CH_2CH_3), 6.92–7.40 (m, 16H, Aromaten-H, H-5), 8.33 (d, J = 2 Hz, 1H, H-3). – $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (442.5) Ber. C 81.4 H 5.01 N 6.3 Gef. C 81.5 N 5.10 N 6.4.

4-(Cyan-carbamoylmethylen)-1,2,6-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (**23**): Aus 1.75 g (10 mmol) **3a** und 420 mg (5 mmol) Cyanacetamid. Ausb. 1.0 g (45 % d. Th.), gelbe Kristalle, Schmp. 235° (Methanol). – IR: 3460, 3340, 3145 (NH_2 Amid), 3080, 3060 (CH), 2240, 2000 (CN), 1680 (CO Amid), 1645 cm^{-1} (C=C). – UV: λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 345 nm (4.40). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm})$ = 6.25 (s, breit, 2H, CONH_2), 7.00–7.40 (m, 16H, Aromaten-H, H-5), 8.40 (d, J = 2 Hz, 1H, H-3). – $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (413.5) Ber. C 81.3 H 4.63 N 10.2 Gef. C 80.3 H 4.69 N 10.2.

Allgemeine Darstellung der 4-[Bis(alkoxycarbonyl)methylen]-1,2,6-triaryl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitrile 2a

Zu 20 ml wasserfreiem THF werden bei 0° unter kräftigem Rühren 10 mmol TiCl_4 in 5 ml trockenem CHCl_3 gelöst, getropft. Es bildet sich ein flockiger, gelber Niederschlag. Dann tropft man nacheinander 5 mmol Malonsäuredialkylester unter 5 mmol **3**, beides in THF gelöst, dazu. Unter kräftigem Rühren werden während 2 h 20 mmol trockenes Pyridin in 5 ml THF zugetropft, wobei die Temp. 0° nicht übersteigen soll. Dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch bis zu 20 h. Man versetzt mit 25 ml Wasser, extrahiert dreimal mit je 25 ml Ether, wäscht die organische Phase nacheinander mit 25 ml ges. NaCl-Lösung, 25 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und 25 ml ges. NaCl-Lösung. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand umkristallisiert.

4-[Bis(methoxycarbonyl)methylen]-1,2,6-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (**24a**): Aus 1.75 g (5 mmol) **3a** und 0.7 g (5.5 mmol) Malonsäuredimethylester. Ausb. 0.75–1.5 g (33–65 % d. Th.), hellgelbe Kristalle, Schmp. 159–160° (Methanol). – IR: 3030, 2980 (CH), 1720, 1700 (CO), 1635 cm^{-1} (C=C). – UV: λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 317 nm (4.29). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm})$ = 3.90 (s, 6H, COOCH_3), 7.00–7.60 (m, 17H, Aromaten-H, H-3, H-5). – $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (461.5) Ber. C 78.1 H 5.02 N 3.0 Gef. C 77.8 H 4.98 N 3.2.

4-[Bis(methoxycarbonyl)methylen]-2,6-bis(4-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (**24b**): Aus 2.1 g (5 mmol) **3b** und 0.7 g (5.5 mmol) Malonsäuredimethylester. Ausb. 1.8 g (71 % d. Th.), hellgelbe Kristalle, Schmp. 231–233° (Methanol). – IR: 3080, 3030, 3000, 2950, 2920 (CH), 2240 (CN), 1720 (CO), 1645 (C=C), 1525, 1345 cm^{-1} (NO_2). – UV: λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 318 nm (4.32). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm})$ = 2.32 (s, 6H, CH_3), 3.93 (s, 6H, COOCH_3), 7.13 (s, 8H, Aromaten-H), 7.50 (s, 2H, H-3, H-5), AB-System (δ_A = 8.13, δ_B = 7.53, J = 9 Hz, 4H, Aromaten-H). – $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$ (534.6) Ber. C 71.9 H 4.90 N 5.2 Gef. C 71.8 H 4.89 N 5.2.

4-[Bis(methoxycarbonyl)methylen]-1-(4-nitrophenyl)-2,6-diphenyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (**24d**): Aus 1.95 g (5 mmol) **3d** und 0.7 g (5.5 mmol) Malonsäuredimethylester. Ausb. 1.8 g (71 % d. Th.), hellgelbe Kristalle, Schmp. 200–202° (Methanol). – IR: 3080, 3060, 2950 (CH), 2240 (CN), 1720 (CO), 1645 (C=C), 1525, 1345 cm^{-1} (NO_2). – UV: λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 310 nm (4.30). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm})$ = 3.92 (s, 6H, COOCH_3), 7.00–7.62 (m, 14H, Aromaten-H, H-3, H-5), 8.13 (δ_A eines AB-Systems, J = 9 Hz, 2H, Aromaten-H). – $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ (506.5) Ber. C 71.1 H 4.38 N 5.5 Gef. C 71.2 H 4.13 N 5.6.

4-[Bis(ethoxycarbonyl)methylen]-1,2,6-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonitril (**24E**): Aus 1.75 g (5 mmol) **3a** und 670 mg (5 mmol) Malonsäurediethylester. Ausb. 1.2 g (50 % d. Th.), hellgelbe Kristalle, Schmp. 130° (Ethanol). – IR: 3040, 2970 (CH), 2240 (CN), 1720, 1700 (CO), 1640 cm^{-1} (C=C). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 312 nm (4.25). – $^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) = 1.30 (t, 6H, CH_2CH_3), 4.35 (q, 4H, CH_2CH_3), 6.90–7.50 (m, 17H, Aromaten-H, H-3, H-5). – $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{NO}_4$ (489.6) Ber. C 78.5 H 5.56 N 2.9 Gef. C 78.3 H 5.50 N 3.0.

Literatur

- 1 25. Mitt. D. Kleffel, C. Kratky und H.-H. Otto, Liebigs Ann. Chem. 1985, 1012.
- 2 U. Ebner, C. Kuckländer, R. Kühn, A. Charaf und H.-H. Otto, Liebigs Ann. Chem. 1982, 2172.
- 3 A. Charaf und H.-H. Otto, Arch. Pharm. (Weinheim) 316, 887 (1983).
- 4 F.G. Bordwell und K.H. Wellmann, J. Org. Chem. 28, 2544 (1963).
- 5 B.M. Trost, T.N. Salzmann und K. Hiroi, J. Am. Chem. Soc. 98, 4887 (1976).
- 6 H.J. Reich, J. M. Renga und I.L. Reich, J. Am. Chem. Soc. 97, 5434 (1975).
- 7 U. Ebner, R. Kühn und H.-H. Otto, Arch. Pharm. (Weinheim), 315, 1052 (1982).
- 8 R. Kühn und H.-H. Otto, Arch. Pharm. (Weinheim) 316, 732 (1983).
- 9 G. Seitz, H.G. Lehmann und H. Mönnighoff, Liebigs Ann. Chem. 757, 93 (1972); G. Seitz und H.G. Lehmann, Liebigs Ann. Chem. 1975, 331; G. Seitz, R.A. Olsen und H. Mönnighoff, Arch. Pharm. (Weinheim) 312, 120 (1979).
- 10 I. Belsky, H. Dodiuk und Y. Shro, J. Org. Chem. 39, 989 (1974).
- 11 J. Janssen und W. Lüttke, J. Mol. Struct. 81, 207 (1982) und dort zit. frühere Literatur.
- 12 B. Hagenbruch und S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. 1984, 340; H. Berneth, B. Hagenbruch, S. Hünig und B. Ort, *ibid.* 1984, 354; und dort zit. Literatur.
- 13 Dissertation U. Ebner, Marburg 1976.

[Ph 140]

Arch. Pharm. (Weinheim) 319, 910–916 (1986)

Reaktionen von Cotarnin und Hydrastinin mit NH-aciden Verbindungen

Hans Möhrle* und Barbara Grimm

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 4000 Düsseldorf 1

Eingegangen am 10. September 1985

Die Reaktionsprodukte von Hydrastinin mit Phenylhydrazin und Phenylsemicarbazid bilden in Lösung Gleichgewichte zwischen offenkettiger und cyclischer Form aus. Die Umsetzungen von Hydrastinin mit Anilin sowie von Cotarnin mit Harnstoff geben ausschließlich ringgeschlossene Verbindungen.