

Abb. 3. Struktur des Addukts **4** im Kristall;  $\odot$  = Si [10].

durch Verwendung von 1,2-Dihydrocyclobutabenzolkomplexen mit andern  $ML_x$ -Resten, durch die Anwendung milderer Ringöffnungsbedingungen und/oder durch alternative Wege zu  $\pi$ -komplexierten *ortho*-Chinodimethankomplexen überwunden werden.

### Experimentelles

Das Diastereomergemisch von *syn*-**2** und *anti*-**2** (70%) aus dem Arenaaustausch mit Tricarbonyl(naphthalin)chrom wurde durch Flashchromatographie mit Hexan/Ether 4/1 getrennt (*syn*-**2**:  $R_f = 0.13$ , *anti*-**2**:  $R_f = 0.19$ ).

*syn*-**2**: Fp(Hexan) = 59–60 °C, IR (Hexan,  $\nu(\text{CO})$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1984(\text{s})$ ,  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.18$  (t, 3H,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 2.60 (dd, 1H,  $J = 5.5, 14$  Hz;  $\text{H}_{\text{anti-C2}}$ ), 2.86 (dd, 1H,  $J = 1.5, 14$  Hz;  $\text{H}_{\text{syn-C2}}$ ), 3.18–3.46 (m, 2H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.12 (t, 1H,  $J = 6$  Hz;  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.20 (dd, 1H,  $J = 2, 5.5$  Hz;  $\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.46 (t, 1H,  $J = 6$  Hz;  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.52 (d, 1H,  $J = 6$  Hz;  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.83 (d, 1H,  $J = 6$  Hz;  $\text{H}_{\text{arom}}$ ). Korrekte Elementaranalyse.

*anti*-**2**: Fp(Hexan) = 71.5–72.5 °C, IR (Hexan,  $\nu(\text{CO})$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1984(\text{s})$ ,  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.02$  (t, 3H,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 2.59 (dd, 1H,  $J = 1.7, 14$  Hz;  $\text{H}_{\text{anti-C2}}$ ), 2.98 (dd, 1H,  $J = 4, 14$  Hz;  $\text{H}_{\text{syn-C2}}$ ), 3.08–3.24 (m, 2H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.16 (t, 1H,  $J = 6$  Hz;  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.33 (t, 1H,  $J = 6$  Hz;  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.60 (d, 1H,  $J = 6$  Hz;  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.69 (dd, 1H,  $J = 1.7, 4$  Hz;  $\text{H-C1}$ ), 5.02 (d, 1H,  $J = 6$  Hz;  $\text{H}_{\text{arom}}$ ). Korrekte Elementaranalyse.

**4**: Eine entgaste Lösung von 0.200 g (0.70 mmol) *syn*-**2** in 2 mL *trans*-Bis(trimethylsilyl)ethen wurde in einem geschlossenen Rohr 6 h bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde der Überschuß an Olefin durch Kurzwegdestillation abgetrennt, der Rückstand in Diethylether gelöst, die Lösung filtriert und zur Trockene eingedampft. Flashchromatographie an Silicagel (Hexan/Ether 4/1) ergab 170 mg **4** (53%,  $R_f = 0.48$ ), gefolgt von 10 mg **5** (3%,  $R_f = 0.35$ ) und 70 mg *syn/anti*-**2** (35%).

Fp (EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ ) = 78–80 °C, IR (Hexan,  $\nu(\text{CO})$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1970(\text{s})$ ,  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.20$  (s, 9H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.00 (s, 9H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.80–0.94 (m, 1H, H-C3), 1.10 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.55 (dd, 1H,  $J = 4, 6.7$  Hz; H-C2), 2.00 (dd, 1H,  $J = 7.5, 15.6$  Hz;  $\text{H}_{\text{anti-C4}}$ ), 2.55 (dd, 1H,  $J = 13, 15.6$  Hz;  $\text{H}_{\text{syn-C4}}$ ), 3.42–3.58 (m, 2H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.44 (d, 1H,  $J = 6.7$  Hz; H-C1), 4.49–4.58 (m, 2H; H-C6,7), 4.70 (d, 1H,  $J = 5.5$  Hz; H-C5), 5.55 (d, 1H,  $J = 5.7$  Hz; H-C8).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 234.20, 112.74, 110.14, 93.23, 92.29, 90.75, 90.56, 77.71, 66.47, 28.16, 27.71, 18.65, 15.58$ . Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 11. Dezember 1989 [Z 3677]

- [1] J. L. Charlton, M. J. Alauddin, *Tetrahedron* **40** (1987) 2873.
- [2] W. Oppolzer, *Synthesis* 1978, 793.
- [3] E. P. Kündig, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 1855.
- [4] C. Elschenbroich, J. Koch, S. Schneider, B. Sprangenberg, P. Schiess, *J. Organomet. Chem.* **317** (1986) 41.
- [5] H. G. Wey, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* **350** (1988) C8.
- [6] B. J. Arnold, P. G. Sammes, T. W. Wallace, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 409.
- [7] E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.* **286** (1985) 183. Alle hier beschriebenen Reaktionen wurden mit

racemischem **1** durchgeführt. Die Arenaaustauschreaktion lieferte zwei Diastereomerenpaare des Komplexes **2**. Der Kürze halber ist in der Gleichung und in den Abbildungen nur je ein *syn*- und ein *anti*-Enantiomer gezeigt.

- [8] W. S. Trahanovsky, R. J. Card, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2897.
- [9] W. A. Bubbs, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **29** (1976) 1685.
- [10] Kristallstrukturdaten für *syn*-**2**: Ein geeigneter Kristall ( $0.25 \times 0.25 \times 0.30$  mm) wurde unter Argon in eine Lindemann-Kapillare eingeschmolzen. Orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ;  $a = 9.938(2)$ ,  $b = 10.296(3)$ ,  $c = 12.330(2)$  Å;  $V = 1261.6(5)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.496$  g cm<sup>-3</sup>. Auf einem Philips-PW-1100-Diffraktometer wurden 1584 Friedel-Paare vermessen [ $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.886$  mm<sup>-1</sup>, Graphitmonochromator,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan,  $F(000) = 584$ ,  $T \approx 295$  K], davon 2002 Reflexe mit  $|F_o| > 3\sigma(F_o)$  und  $|F_o| > 4$ . Die Struktur wurde durch direkte Methoden (Multan 80) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) verfeinert (XRAY 76). Die Verfeinerung des absoluten Strukturparameters ( $x = 0.51(4)$ ) [18] zeigte klar das Vorliegen eines Inversions-Zwillings mit 50% beider Enantiomere. Basierend auf 2002 beobachteten Reflexen wurden folgende Endwerte erhalten:  $R = 0.032$ ,  $R_w = 0.035$ . – Kristallstrukturdaten für **4**: Ein geeigneter Kristall ( $0.05 \times 0.20 \times 0.35$  mm) wurde unter Argon in eine Lindemann-Kapillare eingeschmolzen. Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a = 8.494(1)$ ,  $b = 11.331(1)$ ,  $c = 14.513(2)$  Å,  $\alpha = 78.57(2)$ ,  $\beta = 74.40(2)$ ,  $\gamma = 68.26(3)^\circ$ ;  $V = 1233.7(4)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.23$  g cm<sup>-3</sup>. Auf einem Philips-PW-1100-Diffraktometer wurde 3014 unabhängige Reflexe vermessen [ $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.568$  mm<sup>-1</sup>, Graphitmonochromator,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan,  $F(000) = 484$ ,  $T \approx 295$  K], davon 1864 mit  $|F_o| > 4\sigma(F_o)$ . Die Struktur wurde durch direkte Methoden (Multan 87) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) verfeinert (XTAL 2.4). Basierend auf 1864 beobachteten Reflexen wurden folgende Endwerte erhalten:  $R = 0.072$ ,  $R_w = 0.044$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Die Fehlergrenze der Aktivierungsparameter basiert auf einer 90%-Wahrscheinlichkeit der Werte der Geschwindigkeitskonstanten.
- [12] In Anbetracht der strukturellen Analogie isolierter Komplexe [13–15] ist ein intermediärer *ortho*-Chinodimethankomplex ein plausibler Vorschlag, ohne daß andere mögliche Zwischenprodukte, etwa ein  $\eta^6$ -Arendiradikal-komplex, ausgeschlossen werden können. Auch der Entropieeffekt könnte andere Ursachen haben, z. B. einen mehr zwitterionischen Charakter des Übergangszustands.
- [13] M. Yalpani, R. Benn, R. Goddard, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) 49.
- [14] J. Blagg, S. G. Davies, G. L. Goodfellow, K. H. Sutton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1283.
- [15] a) F. Edelmann, S. Töfke, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **309** (1986) 87; b) S. Töfke, U. Behrens, *Angew. Chem.* **99** (1987) 134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 147; c) J. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, M. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2037.
- [16] J. Dunogués, R. Calas, N. Ardoin, C. Biran, P. Ladouyade, *J. Organomet. Chem.* **32** (1971) C31.
- [17] Kinetische Messungen wurden nicht durchgeführt, doch zeigte die HPLC-Analyse von Proben, die während der Cycloaddition entnommen wurden, daß die Bildungsgeschwindigkeit von **4** um einiges kleiner ist als die *syn/anti*-Isomerisierung. Die Isomerisierung läuft in *trans*-1,2-Bis(trimethylsilyl)ethen ungefähr gleich schnell ab wie in Benzol.
- [18] G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **41** (1985) 500.

## Enzymkatalysierte Synthese von (S)-Cyanhydrinen\*\*

Von Uwe Niedermeyer und Maria-Regina Kula\*

Die enzymkatalysierte Addition von Blausäure an Aldehyd führt zu optisch aktiven Cyanhydrinen<sup>[1]</sup>. Diese bieten einen leichten Zugang z. B. zu chiralen  $\beta$ -Aminoalkoholen<sup>[2]</sup>,  $\alpha$ -Hydroxysäuren und Pyrethroid-Insektiziden<sup>[3]</sup>. Dabei sind Cyanhydrine grundsätzlich nur schwer mit hoher optischer Reinheit erhältlich, weil die optische Ausbeute der enzymkatalysierten asymmetrischen Synthese durch die pa-

[\*] Prof. Dr. M.-R. Kula, Dr. U. Niedermeyer  
Institut für Enzymtechnologie der Universität Düsseldorf  
in der KFA Jülich  
Postfach 2050, D-5170 Jülich

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

parallel ablaufende, nicht stereoselektive chemische Addition von Blausäure gemindert wird. Diese Reaktion ist in den meisten Lösungsmittelsystemen nicht vollständig zu unterdrücken<sup>[4]</sup>. Die Bedeutung der optisch aktiven Cyanhydrine einerseits sowie der Mangel an Methoden zur asymmetrischen Cyanhydrinsynthese andererseits veranlaßten uns, das Potential der enzymkatalysierten Cyanhydrinbildung eingehender zu untersuchen.

Die Synthese von (*R*)-Cyanhydrinen ist für mehrere Beispiele dokumentiert. Dabei ist eine Oxynitrilase (4.1.2.10) aus *Prunus amygdalus* (Bittermandeln) einer der effektivsten Katalysatoren<sup>[1, 5, 6]</sup>. Im Gegensatz dazu wurde die enzymatische Synthese von (*S*)-Cyanhydrinen bislang nicht untersucht<sup>[4]</sup>. Wir fanden nun, daß mit einer Oxynitrilase aus *Sorghum bicolor* (Mohrenhirse) (4.1.2.11), die in den sechziger Jahren unter vorwiegend botanischen Gesichtspunkten beschrieben wurde<sup>[7a, b]</sup>, die präparative Synthese von (*S*)-Cyanhydrinen mit hoher optischer Reinheit möglich ist<sup>[8]</sup>.

Durch detaillierte Untersuchungen der Reaktionskinetik von enzymatischer und nichtenzymatischer Cyanhydrinbildung konnten wir zeigen, daß der Enantiomerenüberschuß des Produktes vor allem über den pH-Wert lenkbar ist. In Abbildung 1 ist beispielhaft die pH-Wert-Abhängigkeit der

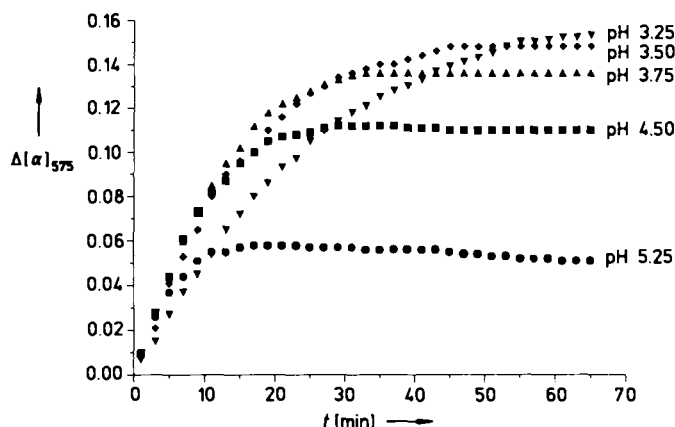


Abb. 1. Einfluß des pH-Wertes auf die asymmetrische Cyanhydrinsynthese bei 25 °C, anhand der Drehwertänderung  $\Delta[\alpha]_{575}$  bestimmt. Ausgangskonzentrationen: 27.5 mM 4-Hydroxybenzaldehyd, 500.0 mM HCN, 1.7 U mL<sup>-1</sup> (*S*)-Oxynitrilase.

enzymatischen Umsetzung von 4-Hydroxybenzaldehyd dargestellt. Deutlich ist erkennbar, daß unter sonst gleichen Bedingungen bei niedrigeren pH-Werten ein höherer Drehwert, d. h. eine höhere Enantiomerenreinheit erreicht wird, während die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt.

Carbonylverbindungen reagieren mit Blausäure in der nicht-enzymatischen Reaktion unterschiedlich schnell<sup>[9]</sup>. Diese unterschiedliche Reaktivität der Edukte bei der spontanen Cyanhydrinbildung sowie ihre Affinität zum Enzym bestimmen die Bedingungen, unter denen die Cyanhydrine nahezu ausschließlich enzymatisch gebildet werden.

Die Geschwindigkeit der durch die (*S*)-Oxynitrilase katalysierten Reaktion nimmt mit fallendem pH-Wert zwar ab, jedoch sind Umsetzungen bis zum pH-Wert 3.0 möglich. Dadurch ist ein relativ breites pH-Wert-Intervall zur Optimierung der Reaktion gegeben. Die im diskontinuierlichen Verfahren unter optimierten Bedingungen erhaltenen Ergeb-

nisse mit einigen Aldehyden sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Anders als bei der (*R*)-Oxynitrilase aus *Prunus amygdalus* werden von der (*S*)-Oxynitrilase aus *Sorghum bicolor* anscheinend keine aliphatischen Aldehyde umgesetzt. Das vorgestellte Verfahren liefert homocyclische aromatische (*S*)-Cyanhydrine mit sehr hoher optischer Reinheit.

Tabelle 1. Enzymatische Synthese von (*S*)-Cyanhydrinen in Natriumcitratpuffer bei 20 °C. 0.5 mmol Edukt wurden mit Blausäure im Überschuß inkubiert und die (*S*)-Cyanhydrine nach angegebener Zeit isoliert (diskontinuierliches Verfahren).

Carbonylverbindung	$t$ [min]	pH-Wert	Ausb. [%]	ee-Wert [%]
Benzaldehyd	45	3.25	80	96
3-Hydroxybenzaldehyd	40	3.20	90	98
4-Hydroxybenzaldehyd	25	3.75	87	99
3-Methylbenzaldehyd	90	3.25	80	96
Furfural	60	4.00	kein Umsatz	
Acetaldehyd	60	3.25	kein Umsatz	
( <i>R/S</i> )-3-Methylcyclohexanon	60	4.50	kein Umsatz	

In einem kontinuierlich geführten Versuch mit Katalysatorrückhaltung in einem Rührkesselreaktor (10 mL) wurde mit an Eupergit C<sup>[10]</sup> immobilisierter (*S*)-Oxynitrilase unter gleichen Bedingungen 21 mM 4-Hydroxybenzaldehyd zum entsprechenden (*S*)-Cyanhydrin umgesetzt (ee-Wert 98%). Bei einer Verweilzeit von 66 min und 85% Umsatz wurde eine Raum-Zeit-Ausbeute von 58 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> erreicht. Die Produktivität sowie der Enantiomerenüberschuß können durch höhere Katalysatorkonzentrationen noch verbessert werden<sup>[11]</sup>.

Zur Bestimmung der ee-Werte wurden die Cyanhydrine zu den entsprechenden Aminoethanolen reduziert<sup>[12]</sup>. Diese wurden perfluorpropionyliert und dann direkt auf einer chiralen Säule gaschromatographisch analysiert<sup>[13]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Das Enzympräparat wurde aus 5 d alten Pflanzen von *Sorghum bicolor* mit gängigen proteinchemischen Methoden gewonnen. Die eingesetzte (*S*)-Oxynitrilase-Stammlösung hatte eine Aktivität von 83 U mL<sup>-1</sup> (53 U mg<sup>-1</sup>), wobei 1 U die Bildung von einem  $\mu$ mol 4-Hydroxymandelsäurenitril pro Minute bei 20 °C und pH 3.75 katalysiert.

Beispiel: 61 mg (0.5 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd werden in 9.4 mL 50 mM Natriumcitratpuffer (pH 3.75) gelöst und auf 20 °C temperiert. Nach Zugabe von 500  $\mu$ L Oxynitrilase-Lösung und 800  $\mu$ L 4.2 M wäßriger HCN-Lösung wird die Reaktion polarimetrisch verfolgt. Nach 15–30 min ist die Reaktion beendet (konstanter Drehwert). Das Reaktionsgemisch wird viermal mit je 10 mL Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und das Produkt im Vakuum getrocknet, Ausbeute: 64.8 mg (83%).

Zur Bestimmung der optischen Reinheit werden 1–2 mg des Cyanhydrins mit 250  $\mu$ L einer 1 M Lösung von Diboran (Aldrich-Chemie, Steinheim) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur innerhalb 30 min reduziert. Nach Hydrolyse des überschüssigen Diborans mit einigen Tropfen Ethanol und Abziehen der Lösungsmittel wird der erhaltene Aminoalkohol direkt mit 20  $\mu$ L Pentafluorpropionsäureanhydrid bei Raumtemperatur in Dichlormethan acyliert. Das überschüssige Anhydrid wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und gaschromatographisch analysiert (FS-Chirasil-Val, Macherey-Nagel, Düren).

Eingegangen am 15. November 1989 [Z 3635]

[\*] Anmerkung der Redaktion (16. März 1990): Im Heft 9/1990 von *Tetrahedron Lett.* ist eine Kurzmitteilung erschienen, die sich ebenfalls mit der enzymkatalysierten Synthese von (*S*)-Cyanhydrinen beschäftigt: F. Effenberg, B. Hörsch, S. Förster, T. Ziegler, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 1249 (Eingang 22. Dezember 1989).

- [1] W. Becker, U. Benthin, E. Eschenhof, E. Pfeil, *Biochem. Z.* 337 (1963) 156.
- [2] W. Becker, H. Freund, E. Pfeil, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 1079.
- [3] T. Matsuo, T. Nishioka, M. Hirano, Y. Suzuki, K. Tsushima, N. Itaya, H. Yoshioka, *Pestic. Sci.* 1980, 202.
- [4] H.-H. Hustedt, E. Pfeil, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 640 (1961) 15.

- [5] F. Effenberger, T. Ziegler, S. Förster, *Angew. Chem.* 99 (1987) 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 458.  
 [6] J. Brussee, E. C. Roos, A. van der Gen, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 4485.  
 [7] a) C. Bové, E. E. Conn, *J. Biol. Chem.* 236 (1961) 207; b) M. K. Seely, R. S. Criddle, E. E. Conn, *ibid.* 241 (1966) 4457.  
 [8] U. Niedermeyer, M.-R. Kula, Patentanmeldung P 3823866 (14. Juli 1988).  
 [9] J. W. Baker, W. L. Bright, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 1089.  
 [10] Röhm Pharma: Produktinformation und Datenblätter zu Eupergit C und Eupergit C 250 L, Darmstadt 1987.  
 [11] U. Kragl, U. Niedermeyer, C. Wandrey, M.-R. Kula, *Enzyme Eng.* 10, im Druck.  
 [12] M.-L. Anhoury, P. Crooy, R. De Neys, J. Eliars, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 1015.  
 [13] W. König, I. Benecke, S. Sievers, *J. Chromatogr.* 238 (1982) 427.

## Neue planare $\pi$ -Systeme

Von Henning Hopf\* und Martin Kreutzer

Von allen Cyankohlenstoff-Verbindungen<sup>[1]</sup> wird keine so vielfältig in der organischen Synthese genutzt wie das 1957 entdeckte Tetracyanethylen **1**<sup>[2]</sup>. Mit den Augen des Kohlenwasserstoffchemikers betrachtet ist **1** ein Tetraazaderivat des bis heute unbekannten Tetraethynylethens **3**, R = H, eines vermutlich ebenfalls sehr reaktiven und präparativ wertvollen kreuzkonjugierten  $\pi$ -Systems. Wir haben uns das Ziel gesetzt, sowohl **3**<sup>[3]</sup> als auch die Cyan(ethynyl)ethene **2a–d** herzustellen, die formal aus **1** durch sukzessiven Ersatz seiner Cyan- durch Me<sub>3</sub>Si-C $\equiv$ C-Gruppen entstehen. Außerdem interessieren uns zu Vergleichszwecken die niedriger substituierten Cyan(ethynyl)ethene **2e–j**. Was einigen der Zwischenglieder **2**, die in Tabelle 1 ohne Berücksichtigung diastereomerer Formen zusammengefaßt sind, an Symmetrie

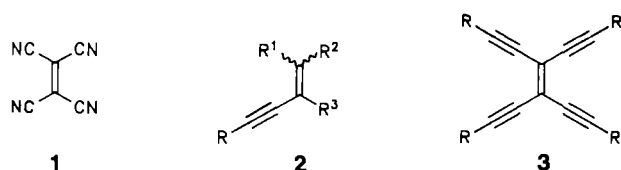


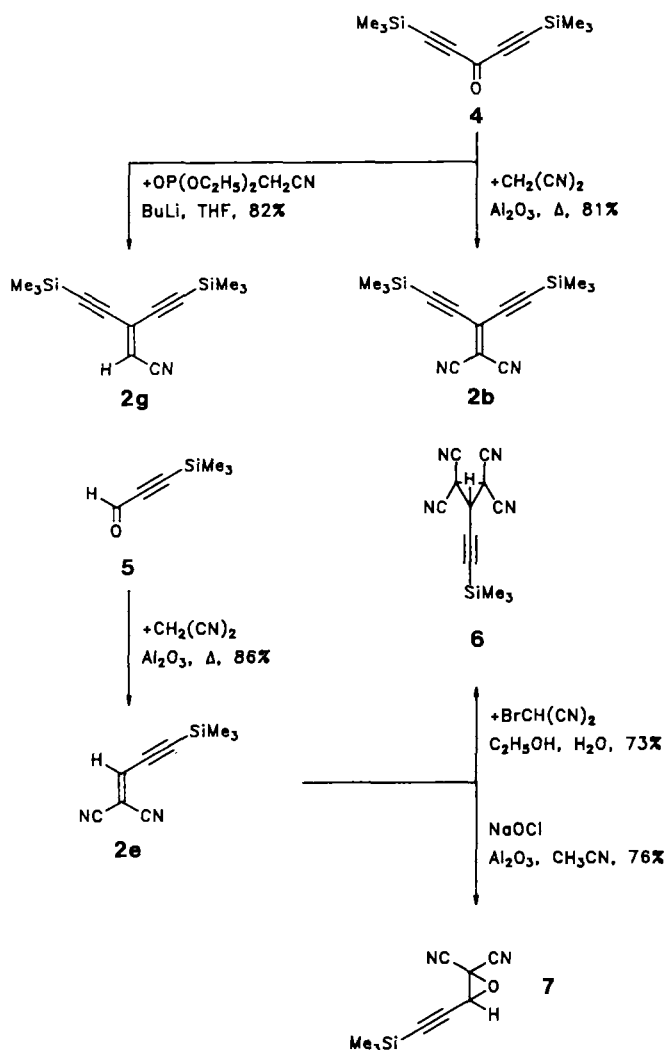
Tabelle 1. Zusammenstellung der in dieser Zeitschrift aufgeführten Cyan(ethynyl)ethene **2**. Erstmals synthetisiert wurden 2-[3-Trimethylsilyl-1-(trimethylsilyl)ethynyl]-2-propynyliden]malononitril **2b** und 5-Trimethylsilyl-3-(trimethylsilyl)ethynyl]pent-2-en-4-innitril **2g**; für **2e** [4] wurde ein modifizierter Weg entwickelt. R in **2** ist immer SiMe<sub>3</sub>.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>2a</b>	CN	CN	CN	<b>2f</b>	CN	H	CN
<b>2b</b>	CN	CN	C $\equiv$ CR	<b>2g</b>	CN	H	C $\equiv$ CR
<b>2c</b>	C $\equiv$ CR	CN	CN	<b>2h</b>	C $\equiv$ CR	CN	H
<b>2d</b>	CN	C $\equiv$ CR	C $\equiv$ CR	<b>2i</b>	CN	H	H
<b>2e</b>	CN	CN	H	<b>2j</b>	H	H	CN

mangelt, dürfte ihnen – wegen der Polarisierung ihrer  $\pi$ -Elektronen – an reaktiver Vielfalt zukommen. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese von **2b** und **2g** sowie einen modifizierten Weg zu **2e**<sup>[4]</sup> und berichten über erste Reaktionen dieser neuen elektronenreichen  $\pi$ -Systeme.

Als Ausgangsmaterial für die beiden neuen Dialkine diente 1,5-Bis(trimethylsilyl)-1,4-pentadiin-3-on **4**<sup>[5]</sup>, das sich in guten Ausbeuten durch Wittig-Reaktion mit Diethylphosphonoacetonitril zu **2g**<sup>[6]</sup> und mit Malononitril zu **2b**<sup>[6]</sup> kon-

densieren läßt. Statt der in Schema 1 angegebenen Bedingungen läßt sich die Reaktion **4**  $\rightarrow$  **2b** auch unter typischen Knoevenagel-Bedingungen ( $\beta$ -Alanin; Ethanol/Essigsäure; 72%) durchführen; dieser Reaktionstyp wurde an konjugierten Acetylenketonen oder -aldehyden bisher kaum beschrieben<sup>[4]</sup>. Die Aluminiumoxid-katalysierte Reaktion<sup>[7]</sup> erwies sich auch im Falle der Verknüpfung von Trimethylsilylpropinal **5**<sup>[8]</sup> mit Malononitril zu **2e** als der Literaturvorschrift<sup>[4]</sup> überlegen.



Schema 1.

Da es sich bei den Derivaten **2** formal um Enine handelt und diese in Diels-Alder-Additionen als Dienkomponenten eingesetzt worden sind<sup>[9]</sup>, wurde versucht, **2b** und **2e** zunächst mit Maleinsäureanhydrid und Tetracyanethylen **1** umzusetzen; auch nach längeren Reaktionszeiten (2 Wochen, Raumtemperatur) war aber keine Reaktion eingetreten. Erwartungsgemäß gingen die drei Modelldiene 2,3-Dimethyl-1,3-butadien **8**, Cyclopentadien **11** und 9,10-Dimethylantracen **14** glatt [2+4]-Cycloadditionen ein, die sich jedoch in ihrer Positionselektivität<sup>[10]</sup> stark unterscheiden. Während mit **2e** die erwarteten Addukte **10**, **13** und **15**<sup>[6]</sup> gebildet werden (der Elektronenzug der Cyansubstituenten wirkt sich unmittelbar auf die nachbarständige Doppelbindung aus), reagiert **2b** mit **8** und **11** im Sinne eines vinylogenen Dienophils, dessen Doppelbindung erhalten bleibt. Inwiefern dieser drastische Reaktivitätsunterschied auch bei anderen Dienen auftritt oder ob hier ein Wechsel im Reaktionsmechanismus vorliegt, müssen weitere Untersuchungen

\* Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. M. Kreutzer  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Hagenring 30, D-3300 Braunschweig