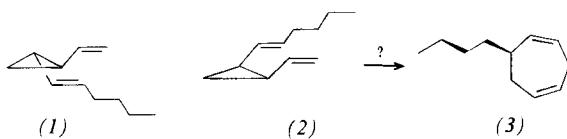


- [4] I. Bernal, E. A. V. Ebsworth, J. A. Weil, Proc. Chem. Soc., London 1959, 57; J. A. Weil, J. K. Kinnaird, J. Phys. Chem. 71, 3341 (1967).
[5] Alle Arbeiten unter N₂-Schutz und Feuchtigkeitsausschluß.
[6] Dargestellt nach M. D. Rausch, R. A. Genetti, J. Org. Chem. 35, 3888 (1970).
[7] a) Organikum, 12. Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973, S. 584; b) Präparat der Fa. Fluka-Feinchemikalien. – Die zur Stabilisierung zugesetzte Essigsäure wird durch Waschen mit Wasser entfernt. Die Verbindung ist bei -35°C monatelang unzersetzt haltbar.

Modelle für die Biosynthese natürlich vorkommender Divinylcyclopropane und Cycloheptadiene^{**}

Von Manfred Schneider und Angelika Erben^{*}

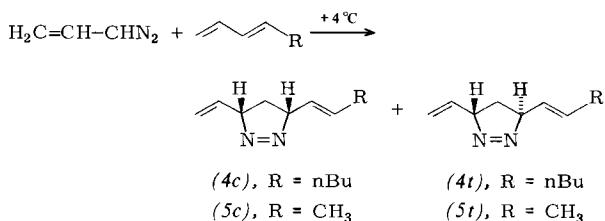
Aus Gameten von Braunalgen (Dictyopteris) wurden die Dictyopterene A (1) und C' (3) isoliert^[1]. Vermutlich verläuft die Biosynthese von (3) über das (nicht natürlich vorkommen-



de) cis-Divinylcyclopropan (2). (1) und (2) entstehen dabei wahrscheinlich durch Einführung einer Methylengruppe aus aktivem Methyl (S-Adenosylmethionin)^[2] in die entsprechenden 1,3,5-Decatriene (aus Fettsäuren), wobei (2) unter den Bedingungen der Biosynthese (ca. +15°C) durch Cope-Umlagerung in (3) übergeht. (1) kommt als Vorstufe für (3) auf diesem Wege nicht in Betracht, da es bis 150°C thermostabil ist^[3].

Monosubstituierte cis-Divinylcyclopropane vom Typ (2) sollten durch Zersetzung geeignet substituierter 3,5-Divinyl-1-pyrazoline ebenso wie (1) und (3) leicht zugänglich sein^[4]. Die Beteiligung der Cope-Umlagerung bei der Biosynthese von (3) könnte so am Modell studiert werden.

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von 3-Diazo-1-propen an trans-1,3-Octadien^[5] liefert die cis- und trans-3-(trans-1-Hexenyl)-5-vinyl-1-pyrazoline (4c) und (4t). Analog entstehen durch Addition an trans-1,3-Pentadien die cis- und trans-3-(trans-1-Propenyl)-5-vinyl-1-pyrazoline (5c) und (5t). Die Cycloaddition verläuft ausschließlich in der angegebenen Weise und liefert die 1-Pyrazoline im Isomerenverhältnis 1:1 (NMR-Integration).

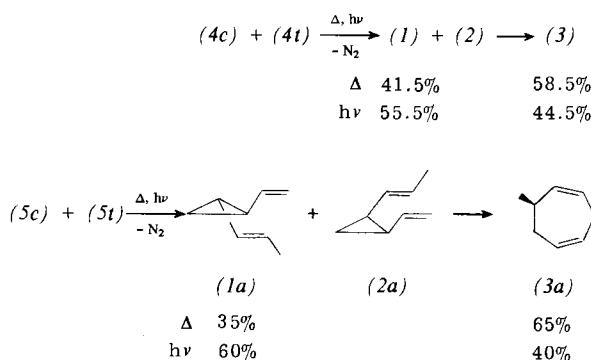


(4c) + (4t) zerfallen thermisch (30–60°C) und photochemisch (0°C, n-Pantan, Pyrexfilter, Hanau TQ 150) unter Bildung von trans-1-(trans-1-Hexenyl)-2-vinylcyclopropan (1) und 6-Butyl-1,4-cycloheptadien (3). Analog erhält man aus (5c) + (5t) trans-1-(trans-1-Propenyl)-2-vinylcyclopropan (1a) und 6-Methyl-1,4-cycloheptadien (3a).

^{*} Dr. M. Schneider, A. Erben
Institut für Chemie der Universität Hohenheim
Postfach 106, 7000 Stuttgart 70

^{**} Wir danken Dr. W. Pickenhagen (Fa. Firmenich & Cie., Genf) für Spektren von (1) und (3). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Die auf diese Weise leicht zugänglichen Naturstoffe (1) und (3) waren in allen spektroskopischen Daten identisch mit den isolierten und durch mehrstufige Synthesen gewonnenen Verbindungen^[6]. (1a) und (3a) wurden eindeutig identifiziert^[4].



Tieftemperaturphotolyse von (4c) + (4t) bei -45°C^[7] liefert ausschließlich (1) und cis-1-(trans-1-Hexenyl)-2-vinylcyclopropan (2). Auf analoge Weise führt die Tieftemperaturphotolyse von (5c) + (5t) zu (1a) und cis-1-(trans-1-Propenyl)-2-vinylcyclopropan (2a). Die neuen Verbindungen (2) und (2a) sind bis -20°C mehrere Stunden haltbar und lagern sich bei 0–20°C quantitativ in die 1,4-Cycloheptadiene (3) bzw. (3a) um. Beide Reaktionen lassen sich ¹H-NMR-spektroskopisch durch Beobachtung der allylischen Protonen von (3) ($\delta = 2.18$ und 2.86 ppm) und (3a) ($\delta = 2.25$ und 2.83 ppm) direkt verfolgen.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 6 g Natrium in 100 ml Triethylenglykol tropft man unter Rühren bei 20°C und 15 Torr 6 g N-Allyl-N-nitrosopharnstoff in 50 ml Triethylenglykol. Das gebildete 3-Diazo-1-propen (ca. 10 mmol, 0.7 g) wird in einer Kühlzelle bei -78°C kondensiert, die mit 30 mmol trans-1,3-Octadien oder -Pentadien beschickt war. Die tiefrote Mischung wird bis zur vollständigen Entfärbung bei +4°C aufbewahrt (ca. 4 Tage), in n-Pantan aufgenommen und zur Entfernung des Pyrazols mit Eiswasser gewaschen. Nach dem Trocknen werden alle flüchtigen Bestandteile bei 0°C/15 Torr abkondensiert. Die so erhaltenen Pyrazoline (4c) + (4t) (1.5 mmol) oder (5c) + (5t) (1.4 mmol) werden ohne weitere Reinigung in einer Zwangsumlaufanlage (Hanau TQ 150, Pyrexfilter) bei 0°C photolysiert oder in n-Heptan bei 30–60°C thermolysiert. Die Produkte (1) und (3) bzw. (1a) und (3a) werden nach destillativer Aufarbeitung gaschromatographisch (3 m 10% OV 17 auf Chromosorb W) isoliert.

Eingegangen am 17. Januar 1977 [Z 651]

- [1] L. Jaenicke, D. G. Müller, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 30, 61 (1973).
[2] J. H. Law, Acc. Chem. Res. 4, 199 (1971).
[3] Photochemisch ist die Umwandlung nur durch photosensibilisierte Bestrahlung mit kurzwelligem UV zu erreichen: W. Pickenhagen, F. Näf, G. Ohloff, P. Müller, J.-C. Perlberger, Helv. Chim. Acta 56, 1868 (1973).
[4] M. Schneider, J. Reboll, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 283; M. Schneider, Angew. Chem. 87, 717 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 707 (1975).
[5] Dargestellt durch Dehydratisierung (KHSO₄, 160°C) von 3-Octen-1-ol (aus Acrolein und n-Pentylmagnesiumbromid) und folgende fraktionierende Destillation. Kleine Mengen der cis-Form werden durch I₂-katalysierte Belichtung zur trans-Form isomerisiert.
[6] R. E. Moore, J. A. Pettus, Jr., J. Mistysyn, J. Org. Chem. 39, 2201 (1974); G. Ohloff, W. Pickenhagen, Helv. Chim. Acta 52, 880 (1969).
[7] Die Bestrahlung erfolgt über einen Quarz-Lichtleiter direkt im NMR-Gerät (Bruker HX 90 R mit modifiziertem Probenkopf): Lampe: Philips SP1000W; Filter: UG1.