

ABXY-System aufweist. Reduktion von (5) mit  $\text{LiAlD}_4$  führt in 48% Ausbeute zum Tetradeuterioaminal (6). Ein ABXY-System für acht Morpholino-H-Atome<sup>[3]</sup> zeigt, daß der *endo*-Morpholinorest undeutert ist. Die *exo*-Morpholino-H-Atome erscheinen als Singulett bei  $\delta=3.62$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ); *exo*- $\text{NCH}_2$ -Signale (vgl.<sup>[3]</sup>) sind nicht vorhanden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) findet man jeweils ausschließlich für die  $\text{NCH}_2$ -Atome ein Triplett ( $\delta=50.2$ ,  $^1J_{\text{H } 13\text{C}}=133$  Hz) und für die  $\text{NCD}_2$ -Atome ein Quintett ( $\delta=51.0$ ,  $^1J_{\text{H } 13\text{C}}=20$  Hz).

Aus (6) läßt sich in  $\text{HFSO}_3$  bei  $-60^\circ\text{C}$  ein Iminium-Ion erzeugen und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch charakterisieren. Ein stark tieffeldverschobenes Singulett ( $\delta=204$ ) und ein Dublett im Alkanbereich ( $\delta=21$ ) (Tabelle 1) beweisen die

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der untersuchten Kationen,  $\delta$ -Werte, Lösungsmittel  $\text{HFSO}_3$ ,  $-60^\circ\text{C}$ , TMS als externer Standard.

	Morpholin		Bicyclus		
	$\text{OCH}_2$ (t)	$\text{NCH}_2$ (t)	C-7 (s)	C-1,6(d) ( $^1J_{\text{H } 13\text{C}}$ [Hz])	C-2,5, C-3,4 (t)
(2b)	71.1	54.3	204	21.0 (173)	19.8, 18.4
(11)	67.8	47.4	81.1	19.3 (163)	19.6, 16.0
(13)	66.6	48.8	81.5	21.9, 19.2 [a]	15.8
(7)	69.3	43.8 [b]			

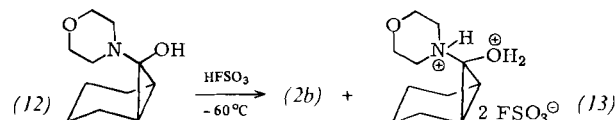
[a] Wegen der geringen Intensität nicht eindeutig zuzuordnen. [b] Nicht aufgelöstes Signal (Halbwertsbreite 50 Hz).

Cyclopropylidenammonium-Struktur von (2b)<sup>[4]</sup>. Bei einem teilweise<sup>[1e]</sup> oder vollständig<sup>[5]</sup> geöffneten Cyclopropyl-Kation würde das Dublett bei  $\delta=150$ –180 erscheinen. Das Cyclopropylidenmorpholinium-Salz (2b) unterscheidet sich deutlich vom Morpholinium-Salz (7), das für  $\text{NCD}_2$  nur ein verbreitertes Signal ergibt. Innerhalb einer Fehlergrenze von 5% läßt sich für (7) keine Triplettaufspaltung ( $^1J_{\text{H } 13\text{C}}=140$  Hz) und damit keine  $\text{NCH}_2$ -Gruppe nachweisen. Daraus folgt, daß bei der Erzeugung von (2b) aus (6) mit einer Selektivität von  $\geq 95\%$  der *exo*-Substituent abgespalten wurde.

Die unterschiedliche Substituierbarkeit der beiden Morpholinreste in (6) ist auch durch Solvolysen feststellbar. Aus (6) entsteht durch Methanolyse<sup>[3]</sup> (8), durch saure Hydrolyse<sup>[3]</sup> (10) und durch Umsetzung mit  $\text{HCN}$  (vgl.<sup>[6]</sup>) (9) in den jeweils angegebenen Konfigurationen. Massenspektroskopisch ergibt sich der  $[\text{H}_4]$ -Morpholin-Anteil für (8) zu 0.1%, für (10) zu 1% und für (9) zu 8%<sup>[7]</sup>. Mit geringerer Genauigkeit erhält man das gleiche Ergebnis auch aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren durch Integration der  $\text{OCH}_2$ - und  $\text{NCH}_2$ -Signale. Das bedeutet, daß bei der Reaktion von (6) mit Methanol oder  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$  zu mindestens 99% der *exo*-Morpholinorest ersetzt wurde.

Die geringere Selektivität bei der Umsetzung von (6) mit  $\text{HCN}$  wird auf eine Isomerisierung des Edukts zurückgeführt (längere Reaktionsdauer). Hierfür genügt in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bereits die Acidität von (7). Wegen des gleichzeitigen Entstehens von (7) führten auch Versuche zur Herstellung von (6) aus (3) und 3,3,5,5-Tetradeuteriomorpholin<sup>[8]</sup> (anlog<sup>[3]</sup>) nur zu einem Isomerengemisch von (6). Nach dem Massenspektrum (Molekül-Massenlinie für  $^2\text{H}_0$ ,  $^2\text{H}_4$  und  $^2\text{H}_8$ -Aminale) erfolgte die *exo-endo*-Isomerisierung auch intermolekular.

Das Halbaminale (10) wird in  $\text{HFSO}_3$  bei  $-60^\circ\text{C}$  nicht in das erwartete (2b), sondern in ein Ammonium-Salz (11), vermutlich ein diprotoniertes Salz, umgewandelt. Im Gegensatz zu (2b), das sich bereits bei  $-20^\circ\text{C}$  in  $\text{HFSO}_3$  unter Ringöffnung verändert, ist (11) auch bei  $+20^\circ\text{C}$  mehrere Stunden stabil. Gibt man jedoch das zu (10) isomere (12)<sup>[3]</sup> bei  $-60^\circ\text{C}$  zu  $\text{HFSO}_3$ , so entsteht das Iminium-Salz (2b). In geringer Intensität [ca. 20% von (2b)] finden sich  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale (Tabelle 1), die nach einem Vergleich mit dem Spektrum von (11) dem Salz (13) zugeordnet werden<sup>[10]</sup>.



Sowohl die Reaktionen von (6), (10) und (12) in  $\text{HFSO}_3$  als auch die Solvolysen zeigen klar, daß in einem 7-Aminonorcaran-Derivat der *exo*-Substituent die bevorzugte Abgangsgruppe ist. Anders als bei den Solvolysen können bei den Umsetzungen in  $\text{HFSO}_3$  Gleichgewichtsreaktionen vernachlässigt werden. Demnach sind die Befunde in  $\text{HFSO}_3$  auf eine sterisch bedingte, schnellere Protonierung des *exo*-Substituenten zurückzuführen. Da zur Erzeugung von (2b) eine nicht protonierte Aminogruppe notwendig ist, führen nur *exo*-protoniertes (6) und (12), nicht aber (10), zu (2b).

#### Arbeitsvorschrift

(5): Ein Gemisch von 6.8 g (3), 2.3 g (4) und 2.6 g Ethyldiisopropylamin (je 20 mmol) wird in 20  $\text{cm}^3$  wasserfreiem Acetonitril 1.5 h auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt und wie beschrieben<sup>[10]</sup> aufgearbeitet. Ausbeute an (5): 5.2 g (88%);  $\text{Fp}=160^\circ\text{C}$ .

(6): 4.4 g (15 mmol) (5) und 1.3 g (30 mmol)  $\text{LiAlD}_4$  erhitzt man in 30  $\text{cm}^3$  wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) 70 h unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des THF wird der Rückstand fünfmal mit 50  $\text{cm}^3$  Pentan extrahiert. Entfernen des Pentans gibt 1.9 g (48%) reines (6);  $\text{Fp}=75^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 4. September 1980 [Z 702]

- [1] a) S. J. Cristol, R. M. Sequeira, C. H. De Puy, J. Am. Chem. Soc. 87, 4007 (1965); b) U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. von R. Schleyer, T. Su, G. W. van Dine, Tetrahedron Lett. 1967, 3639; c) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 80, 603 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 588 (1968), zit. Lit.; d) Ausnahme: Diazonium-Gruppe, vgl. W. Kirmse, H. Jendralla, Chem. Ber. 111, 1857 (1978); e) G. A. Olah, G. Liang, D. B. Ledlie, M. G. Costopoulos, J. Am. Chem. Soc. 99, 4196 (1977); X. Creary, J. Org. Chem. 41, 3734 (1976).
- [2] E. Jongejan, H. Steinberg, Th. J. de Boer, Synth. Commun. 4, 11 (1974).
- [3] E. Vilsmaier, W. Tröger, Angew. Chem. 91, 860 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 798 (1979); E. Vilsmaier, W. Tröger, G. Haag, Chem. Ber. 114, 67 (1981).
- [4] Ähnliche  $^{13}\text{C}$ -NMR-Werte sind für (2a) angegeben, ein Protonen-gekoppeltes Spektrum konnte hier jedoch nicht erhalten werden; E. Jongejan, Dissertation, Universität Amsterdam 1976.
- [5] G. A. Olah, G. Liang, J. Am. Chem. Soc. 94, 6434 (1972).
- [6] a) H. Böhme, H. Ellenberg, O. E. Herboth, W. Lehnert, Chem. Ber. 92, 1608 (1959); b) W. I. M. van Tilborg, H. Steinberg, Th. J. de Boer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 290 (1974); c) E. Vilsmaier, L. Scheiber, Synthesis 1980, 465.
- [7] Bestimmt am Verhältnis der  $M^{+}$ - zur  $(M+4)^{+}$ -Massenlinie.
- [8] P. le Cam, J. Sandström, Chem. Scr. 1, 65 (1971).
- [9] Zugabe von (10) zeigt, daß diese Signale nicht von (11) hervorgerufen werden.
- [10] E. Vilsmaier, C. M. Klein, Angew. Chem. 91, 861 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 800 (1979).

#### Synthese und ESR-Charakterisierung der Triplettpezies

$\mu$ -( $\eta^6$ : $\eta^6$ -Biphenyl)-bis[( $\eta^6$ -benzol)vanadium]<sup>[\*\*]</sup>

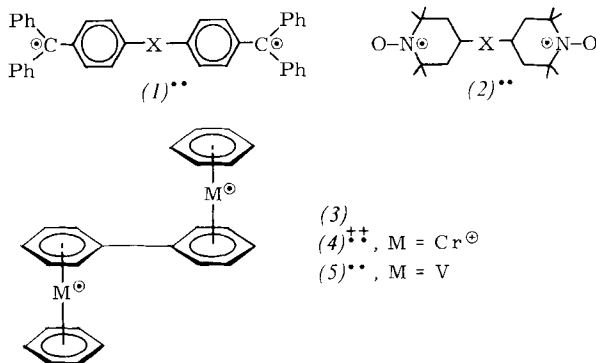
Von Christoph Elschenbroich und Jürgen Heck<sup>[\*]</sup>

Während in einem echten Diradikal die Elektronen der beiden Radikalzentren weder gepaart noch ungepaart, sondern voneinander unabhängig sind, so daß ESR-spektroskopisch

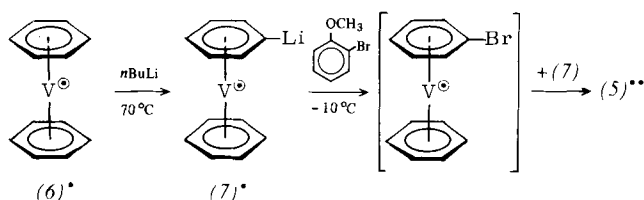
[\*] Prof. Dr. Ch. Elschenbroich, Dipl.-Chem. J. Heck  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

[\*\*] Metall- $\pi$ -Komplexe von Benzolderivaten, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: Ch. Elschenbroich, H. Burdorf, Z. Naturforsch. B 36, 94 (1981).

pisch nicht zwischen Mono- und Diradikal unterschieden werden kann, gibt sich ein Triplett-Radikal durch eine Nullfeldaufspaltung sowie durch eine charakteristische Hyperfeinstruktur zu erkennen<sup>[1]</sup>. Der Übergang zwischen Diradikal und Triplett-Radikal ist jedoch gleitend, und es ist daher wichtig, das Ausmaß der Spin-Spin-Wechselwirkung in Abhängigkeit von Natur, Abstand und Ladung der Radikalzentren zu studieren. Derartige Untersuchungen sind insbesondere an entsprechend verknüpften Paaren von Triphenylmethyl-Radikalen (1)<sup>[2]</sup> sowie an Bisnitroxiden (2)<sup>[3]</sup> durchgeführt worden.



Unser Interesse gilt paramagnetischen Intersandwichverbindungen vom Typ (3)<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über Herstellung und Eigenschaften des zum Dikation {μ-(η<sup>6</sup>:η<sup>6</sup>-Biphenyl)-bis[(η<sup>6</sup>-benzol)chrom(II)]} <sup>++</sup> (4)<sup>++</sup> <sup>[4b]</sup> isoelektronischen Neutralkomplexes μ-(η<sup>6</sup>:η<sup>6</sup>-Biphenyl)-bis[(η<sup>6</sup>-benzol)vanadium(0)] (5)\*\*. Die neue Intersandwichverbindung (5)\*\* erhielten wir durch Metallierung von (6)\* mit *n*-Butyllithium, bei der neben (7)\* auch höher metallierte Produkte



entstanden, und anschließende Kupplung als schwarz glänzende, überaus luftempfindliche Kristalle; sie sind in Toluol mäßig löslich und in Ethern nahezu unlöslich. (5)\*\* läßt sich sublimieren (>180 °C / <10<sup>-4</sup> Torr; Zers. 285 °C). Die Zusammensetzung von (5)\*\* folgt aus der Elementaranalyse sowie dem hochaufgelösten Massenspektrum<sup>[5]</sup>.

(5)\*\* ergibt im Gegensatz zu (4)<sup>++</sup> bereits bei Raumtemperatur in flüssiger Lösung ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum ( $g = 1.988 \pm 0.001$ ), das in Abbildung 1 dem Spektrum des einkernigen Komplexes (6)\* gegenübergestellt ist. Während die Hyperfeinstruktur für (6)\* durch die Vanadiumkopplung  $a$  ( $1 \text{ } ^{51}\text{V} = 63.8 \pm 0.3 \text{ G}$ <sup>[6]</sup> ( $1 \text{ } ^{51}\text{V} = 7/2$ ) sowie durch eine kleine Protonenkopplung  $a$  ( $12 \text{ } ^1\text{H} = 4.0 \pm 0.1 \text{ G}$ <sup>[6]</sup>) geprägt ist, besteht das Spektrum des Zweikernkomplexes (5)\*\* aus 15 Linien im Intensitätsverhältnis 1:2:3:4:5:6:7:8:7... im Abstand von  $31.0 \pm 0.5 \text{ G}$ . Somit koppeln die ungepaarten Elektronen in (5)\*\* mit *beiden* <sup>51</sup>V-Kernen, und es liegt ein rascher Austausch vor, d. h. die Austauschwechselwirkung  $J$  ist wesentlich größer als die Hyperfeinwechselwirkung  $a$  (<sup>51</sup>V).

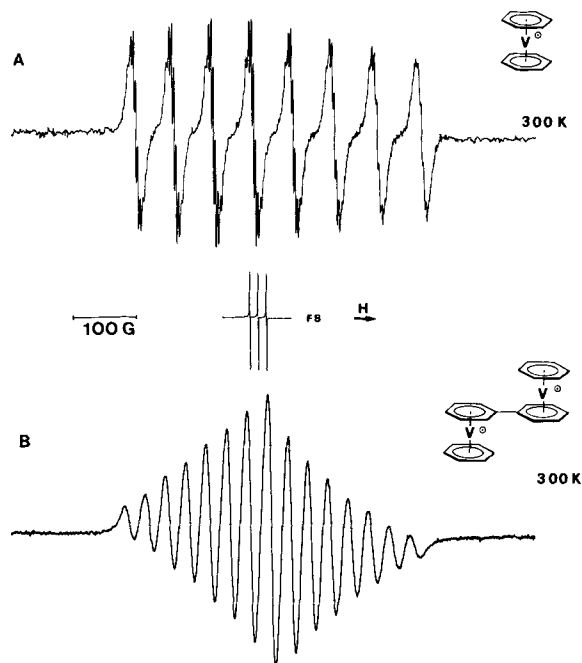


Abb. 1. X-Band-ESR-Spektren des einkernigen Komplexes (6)\* (A) und des zweikernigen Komplexes (5)\*\* (B) bei Raumtemperatur in flüssiger Lösung (Toluol). FS = Fremysches Salz,  $g = 2.0056$ .

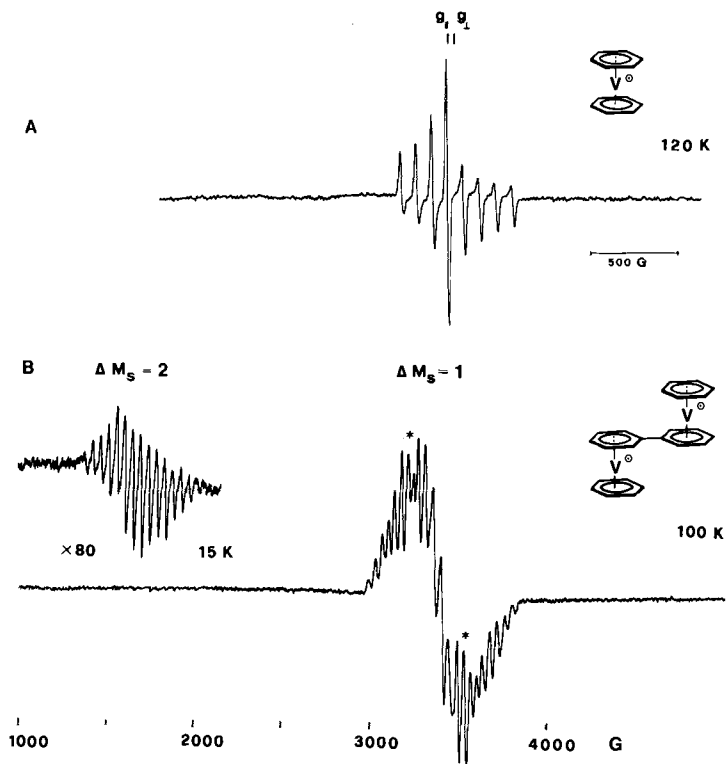


Abb. 2. X-Band-ESR-Spektren der Komplexe (6)\* (A) und (5)\*\* (B) in glasartig erstarrter Lösung (Toluol). Der  $g \approx 4$ -Bereich wurde 80fach verstärkt aufgenommen. Mit Sternchen markierte Linien: Zentren der beiden äußeren <sup>51</sup>V-Multiplets im Abstand 2  $D$ .

Der Triplettcharakter des Intersandwichkomplexes (5)\*\* wird durch sein ESR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung belegt (Abb. 2), das im Bereich  $g \approx 2$  eine linienreichere Struktur als das Spektrum des Einkernkomplexes (6)\* und bei  $g \approx 4$  ein Halbfeldsignal ( $\Delta M_S = 2$ ) aufweist. Aus der Gesamtbreite des Spektrums von (5)\*\* läßt sich unter Berücksichtigung der <sup>51</sup>V-Hyperfeinstruktur ein Nullfeldparameter

$D \approx 0.0154 \text{ cm}^{-1}$  ermitteln<sup>[8]</sup>, dem in der Punktdipolnherung ein mittlerer Abstand der beiden ungepaarten Elektronen<sup>[7]</sup> von  $R_{\text{ESR}} \approx 540 \text{ pm}$  und somit eine *trans*-Konformation der beiden Sandwichkomplexeinheiten entspricht ( $R_{\text{Mol-dell}} = 550 \text{ pm}$ ). Anders als beim isoelektronischen Komplex  $(4)^{++}$  ist das Halbfeldsignal für  $(5)^{**}$  erst bei hoher Verstärkung beobachtbar. Dies ist in Einklang damit, daß die Nullfeldaufspaltung für  $(5)^{**}$  kleiner ist als für  $(4)^{++}$  ( $D = 0.0257 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[4b]</sup>). Ferner verteilt sich die Gesamtintensität des  $\Delta M_S = 2$  Signals bei  $(5)^{**}$  auf 15 Hyperfeinkomponenten [ $a(2^{51}\text{V}) = 43 \pm 1 \text{ G}$ ], während wegen des Überwiegens der nichtmagnetischen Kerne  $^{52}\text{Cr}$  (90.5%) für  $(4)^{++}$  nur eine Komponente auftritt.

Daß der Parameter  $D$  für  $(5)^{**}$  kleiner als für  $(4)^{++}$  ist, dürfte dazu beitragen, daß  $(5)^{**}$  im Gegensatz zu  $(4)^{++}$  in flüssiger Lösung ein wohlaufgelstes ESR-Spektrum liefert. Die Ausmittlung der Nullfeldaufspaltung wird bei  $(5)^{**}$  auch durch eine kürzere Korrelationszeit der Molekülbewegung gefördert, denn als Neutralkomplex hat  $(5)^{**}$  wohl einen kleineren effektiven Radius als das solvatisierte Dikation  $(4)^{++}$ .

#### Arbeitsvorschrift

Die Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$  mit wasserfreien und  $\text{O}_2$ -freien Lösungsmitteln durchgeführt.  $\sim 5.4 \text{ g}$  (26 mmol)  $(6)^*$  werden in  $300 \text{ cm}^3$  Methylcyclohexan mit  $27.3 \text{ cm}^3$  (54.6 mmol) *n*-Butyllithium (5% Überschuß) und  $8.4 \text{ cm}^3$  (54.6 mmol) Tetramethylethylendiamin 4 h bei  $+90^\circ\text{C}$  metalliert. Anschließend werden bei  $-10^\circ\text{C}$   $1.6 \text{ cm}^3$  (13 mmol) *o*-Bromanisol, gelöst in  $50 \text{ cm}^3$  Methylcyclohexan zugetropft. Man rührt 7 h bei  $-10^\circ\text{C}$  und 9 h bei Raumtemperatur, hydrolysiert mit  $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ , rhrt noch 1 h und engt zur Trockne ein. Der schwarzbraune Rückstand wird in  $200 \text{ cm}^3$  Toluol aufgenommen und über eine Säule (silanisiertes Silicagel, Länge 25 cm,  $\varnothing$  2 cm) filtriert. Nach dreimaligem Spülen mit je  $200 \text{ cm}^3$  Toluol werden die vereinigten Filtrate zur Trockne eingengt. Bei der Sublimation ( $< 10^{-4}$  Torr) des schwarzbraunen Rückstandes wurden zwei Fraktionen erhalten: 1)  $T = 120^\circ\text{C}$ :  $4.14 \text{ g}$   $(6)^*$ ; 2)  $180 \leq T \leq 210^\circ\text{C}$ :  $150 \text{ mg}$   $(5)^{**}$ , Ausbeute 13%, bezogen auf umgesetztes  $(6)^*$ . Aus Toluol/Petroläther (40:60) kristallisiert  $(5)^{**}$  als schwarze, glänzende Plättchen.

Eingegangen am 28. August 1980 [Z 705]

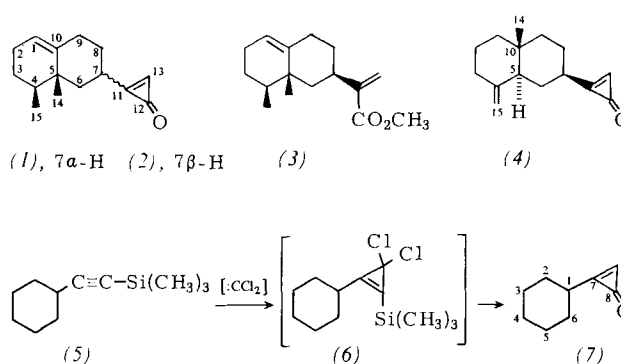
- [1] a) S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita: Molecular Spectroscopy of the Triplet State. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1969; b) L. Salem, C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 92 (1972).
- [2] a) D. C. Reitz, S. I. Weissman, J. Chem. Phys. 27, 968 (1957); 33, 700 (1960); b) R. K. Waring, G. J. Sloan, ibid. 40, 772 (1964).
- [3] a) R. M. Dupeyre, H. Lemaire, A. Rassat, J. Am. Chem. Soc. 87, 3771 (1965); b) R. Briere, R. M. Dupeyre, H. Lemaire, C. Morat, A. Rassat, P. Rey, Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 3290; c) B. Nickel, A. Rassat, Tetrahedron Lett. 1978, 633; d) S. H. Glarum, J. H. Marshall, J. Chem. Phys. 47, 1374 (1967).
- [4] a) Ch. Elschenbroich, J. Heck, Angew. Chem. 89, 497 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 479 (1977); b) Ch. Elschenbroich, J. Heck, J. Am. Chem. Soc. 101, 6773 (1979).
- [5] EI/MS (70 eV):  $m/e = 412$  (53.4%,  $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{V}^{\oplus}$ ), 332 (100,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{V}^{\oplus}$ ), 283 (20.8,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{V}^{\oplus}$ ), 254 (41,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{V}^{\oplus}$ ), 228 (12.3,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{V}^{\oplus}$ ), 205 (16.9,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{V}^{\oplus}$ ), 203 (7.9,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{V}^{\oplus}$ ), 154 (10.3,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{V}^{\oplus}$ ), 152 (7.1,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{V}^{\oplus}$ ), 129 (8.4,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{V}^{\oplus}$ ), 78 (30,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{V}^{\oplus}$ ), 51 (40.5,  $\text{V}^{\oplus}$ ). Hochaufgelst:  $m/e = 412.0591$ . Anders als bei der analogen Cr-Verbindung  $(4)$  [4a] ist beim V-Komplex  $(5)^{**}$  die Intensität von  $\text{M}^{\oplus}$  hoch. Ferner tritt für  $(5)$  ein Signal  $m/e = 332$  (Eliminierung von  $\text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{H}$ ) als Basis-Massenlinie auf. Das entsprechende Signal  $m/e = 334$  wird dagegen im Massenspektrum von  $(4)$  nicht beobachtet.
- [6] Ch. Elschenbroich, F. Sthler, Chimia 28, 730 (1974).
- [7] N. D. Chasteen, R. L. Belford, Inorg. Chem. 9, 169 (1970).
- [8] In unserer Abschätzung haben wir angenommen, daß der Abstand zwischen den beiden acht äußersten Linien (in Abb. 2 mit Sternchen markiert) dem Betrag  $2D$  entspricht. (Die Analyse des Spektrums wurde durch Simulation bestätigt.)
- [9] Die Intensität formal verbotener ( $\Delta M_S = 2$ )-Übergänge nimmt mit abnehmendem Abstand der ungepaarten Elektronen, d. h. mit zunehmender Dipol-Dipol-Wechselwirkung  $D$ , zu.

#### Natürlich vorkommende Cyclopropenon-Derivate<sup>[\*\*]</sup>

Von Ferdinand Bohlmann, Jasmin Jakupovic, Lutz Mller und Angelika Schuster<sup>[\*]</sup>

Professor Hans Herloff Inhoffen  
zum 75. Geburtstag gewidmet

Die oberirdischen Teile von *Telekia speciosa* (Schreb.) Baumg. (Compositae, Tribus Inulae) enthalten neben zahlreichen Sesquiterpen-Derivaten<sup>[1]</sup> zwei schwer trennbare, relativ polare Verbindungen der Summenformel  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$ , bei denen es sich jedoch nach dem IR-Spektrum nicht um Alkohole handelt. Die Hauptkomponente reagiert mit Methanol in Gegenwart von 4-Pyrrolidinopyridin<sup>[2]</sup> zum bekannten Methylester  $(3)$ <sup>[3]</sup>. IR- ( $\nu = 1840$  und  $1588 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Daten ( $\delta = 8.46$ , d,  $J = 1.5 \text{ Hz}$ ) sprechen für das Vorliegen des Cyclopropenon-Derivates  $(1)$ . Durch Spin-Entkopplung lassen sich die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von  $(1)$  vollständig zuordnen. Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist gut mit der Struktur  $(1)$  vereinbar.



Da für monosubstituierte Cyclopropenone keine Daten bekannt waren, haben wir Cyclohexylcyclopropenon  $(7)$  durch Addition von Dichlorcarben an  $(5)$  hergestellt. Die wahrscheinlich intermediär auftretende Dichlorverbindung  $(6)$  hydrolysiert bereits bei der Aufarbeitung, und man erhält in mäßiger Ausbeute  $(7)$ , dessen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten denen des Naturstoffes weitgehend entsprechen (Tabelle 1). Die Stellung von 7-H in  $(1)$  folgt aus den Kopplungskonstanten und der Stereochemie von  $(3)$ . Bemerkenswert ist die extreme Tieffeld-Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von C-11 bei  $(1)$  und von C-7 bei  $(7)$ , die unter anderem auf die Unsymmetrie der Verbindungen zurückzuführen sein dürfte. Bei disubstituierten Verbindungen ist sie weniger stark<sup>[4]</sup>. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale<sup>[5]</sup> für die Cyclopropen-Protonen entsprechen ebenso wie die IR-Banden<sup>[6]</sup> den Daten bekannter Verbindungen (Tabelle 1).

Bei der zweiten Komponente handelt es sich nach den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (Tabelle 1) zweifellos um das Eudesman-Derivat  $(4)$ . Zwar sind nur wenige Signale nach den Regeln 1. Ordnung interpretierbar, doch ist das Spektrum dem entsprechenden Eudesmane sehr ähnlich. Es fehlt die allylische Kopplung für 13-H, die chemische Verschiebung von 13-H ist jedoch fast die gleiche wie bei  $(1)$ .

Aus *Lychnophora passerina* Gardn. (Compositae, Tribus Vernoniaeae) haben wir ebenfalls  $(1)$  sowie ein isomeres Cyclopropenon isoliert, dem die Struktur  $(2)$  zukommen dürfte.

[\*] Prof. Dr. F. Bohlmann [\*], Dr. J. Jakupovic, Dipl.-Chem. L. Mller, A. Schuster

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*] Korrespondenzautor.

[\*\*] Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 353. Mitteilung. – 352. Mitteilung; A. Rustaiyan, C. Zdero, F. Bohlmann, Phytochemistry 20, (1981), im Druck.