

ABXY-System aufweist. Reduktion von (5) mit LiAlD<sub>4</sub> führt in 48% Ausbeute zum Tetradeuterioaminal (6). Ein ABXY-System für acht Morphinolino-H-Atome<sup>[3]</sup> zeigt, daß der *endo*-Morpholinorest undeuteriert ist. Die *exo*-Morpholinolino-H-Atome erscheinen als Singulett bei  $\delta = 3.62$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>); *exo*-NCH<sub>2</sub>-Signale (vgl.<sup>[3]</sup>) sind nicht vorhanden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) findet man jeweils ausschließlich für die NCH<sub>2</sub>-Atome ein Triplet (δ = 50.2,  $^1J_{\text{H-13C}} = 133$  Hz) und für die NCD<sub>2</sub>-Atome ein Quintett (δ = 51.0,  $^1J_{\text{H-13C}} = 20$  Hz).

Aus (6) läßt sich in HFSO<sub>3</sub> bei -60 °C ein Iminium-Ion erzeugen und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch charakterisieren. Ein stark tieffeldverschobenes Singulett (δ = 204) und ein Dublett im Alkanbereich (δ = 21) (Tabelle 1) beweisen die

Tabelle 1. <sup>13</sup>C-NMR-Signale der untersuchten Kationen, δ-Werte, Lösungsmittel HFSO<sub>3</sub>, -60 °C, TMS als externer Standard.

	Morpholin	Bicyclus			
	OCH <sub>2</sub> (t)	NCH <sub>2</sub> (t)	C-7 (s)	C-1,6(d) ( $^1J_{\text{H-13C}}$ [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]			

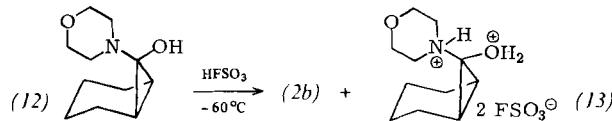
[a] Wegen der geringen Intensität nicht eindeutig zuzuordnen. [b] Nicht aufgelöstes Signal (Halbwertsbreite 50 Hz).

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 Morphinium-Salz (7), das für NCD<sub>2</sub> nur ein verbreitertes Signal ergibt. Innerhalb einer Fehlerrgrenze von 5% läßt sich für (7) keine Triplettaufspaltung ( $^1J_{\text{H-13C}} = 140$  Hz) und damit keine NCH<sub>2</sub>-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 Morphinoreste in (6) ist auch durch Solvolysen feststellbar. Aus (6) entsteht durch Methanolysie<sup>[3]</sup> (8), durch saure Hydrolyse<sup>[3]</sup> (10) und durch Umsetzung mit HCN (vgl.<sup>[6]</sup>) (9) in den jeweils angegebenen Konfigurationen. Massenspektroskopisch ergibt sich der [<sup>2</sup>H<sub>4</sub>]-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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren durch Integration der OCH<sub>2</sub>- und NCH<sub>2</sub>-Signale. Das bedeutet, daß bei der Reaktion von (6) mit Methanol oder H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup> zu mindestens 99% der *exo*-Morpholinorest ersetzt wurde.

Die geringere Selektivität bei der Umsetzung von (6) mit HCN wird auf eine Isomerisierung des Edukts zurückgeführt (längere Reaktionsdauer). Hierfür genügt in CH<sub>3</sub>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> (analog<sup>[3]</sup>) nur zu einem Isomerengemisch von (6). Nach dem Massenspektrum (Molekül-Massenlinie für <sup>2</sup>H<sub>0</sub>, <sup>2</sup>H<sub>4</sub> und <sup>2</sup>H<sub>8</sub>-Aminal) erfolgte die *exo*-*endo*-Isomerisierung auch intermolekular.

Das Halbaminal (10) wird in HFSO<sub>3</sub> bei -60 °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 °C in HFSO<sub>3</sub> unter Ringöffnung verändert, ist (11) auch bei +20 °C mehrere Stunden stabil. Gibt man jedoch das zu (10) isomere (12)<sup>[3]</sup> bei -60 °C zu HFSO<sub>3</sub>, so entsteht das Iminium-Salz (2b). In geringer Intensität [ca. 20% von (2b)] finden sich <sup>13</sup>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 HFSO<sub>3</sub> 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 HFSO<sub>3</sub> Gleichgewichtsreaktionen vernachlässigt werden. Demnach sind die Befunde in HFSO<sub>3</sub> 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 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Acetonitril 1.5 h auf 70 °C erhitzt und wie beschrieben<sup>[10]</sup> aufgearbeitet. Ausbeute an (5): 5.2 g (88%); Fp = 160 °C.

(6): 4.4 g (15 mmol) (5) und 1.3 g (30 mmol) LiAlD<sub>4</sub> erhitzt man in 30 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) 70 h unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des THF wird der Rückstand fünfmal mit 50 cm<sup>3</sup> Pentan extrahiert. Entfernen des Pentans gibt 1.9 g (48%) reines (6); Fp = 75 °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. Jendrala, 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 <sup>13</sup>C-NMR-Werte sind für (2a) angegeben, ein Protonen-koppeltes 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. Lehners, Chem. Ber. 92, 1608 (1959); b) W. I. M. van Tilborg, H. Steinberg, Th. J. de Boer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 290 (1974); c) E. Vilsmaier, L. Scheiber, Synthesis 1980, 465.
- [7] Bestimmt am Verhältnis der M<sup>+</sup>- zur (M+4)<sup>+</sup>-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 Tripletspezies

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

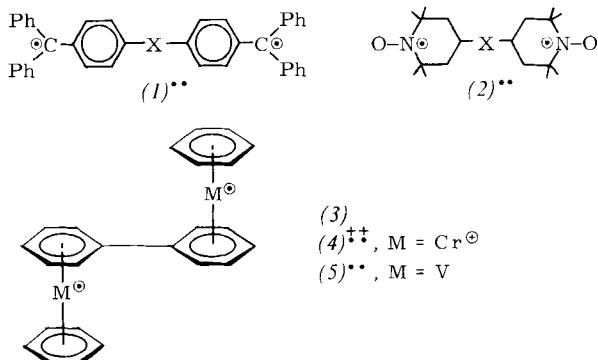
Von Christoph Elschenbroich und Jürgen Heck<sup>[†]</sup>

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

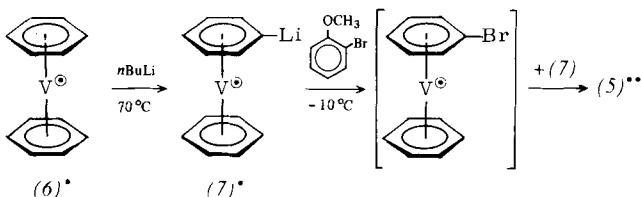
[†] Prof. Dr. Ch. Elschenbroich, Dipl.-Chem. J. Heck  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

[\*\*] Metall-π-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  $\{\mu\text{-}(\eta^6\text{:}\eta^6\text{-Biphenyl})\text{-bis}[(\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}(1)]\}^{++}$ <sup>[4b]</sup> isoelektronischen Neutralkomplexes  $\mu\text{-}(\eta^6\text{:}\eta^6\text{-Biphenyl})\text{-bis}[(\eta^6\text{-benzol})\text{vanadium}(0)]$  (5)<sup>••</sup>. Die neue Intersandwichverbindung (5)<sup>••</sup> erhielten wir durch Metallierung von (6)<sup>\*</sup> mit *n*-Butyllithium, bei der neben (7)<sup>\*</sup> auch höher metallierte Produkte



entstanden, und anschließende Kupplung als schwarz glänzende, überaus luftrömpfindliche Kristalle; sie sind in Toluol mäßig löslich und in Ethern nahezu unlöslich. (5)<sup>••</sup> lässt sich sublimieren ( $>180^\circ\text{C}/<10^{-4}$  Torr; Zers.  $285^\circ\text{C}$ ). Die Zusammensetzung von (5)<sup>••</sup> folgt aus der Elementaranalyse sowie dem hochauflösten Massenspektrum<sup>[5]</sup>.

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

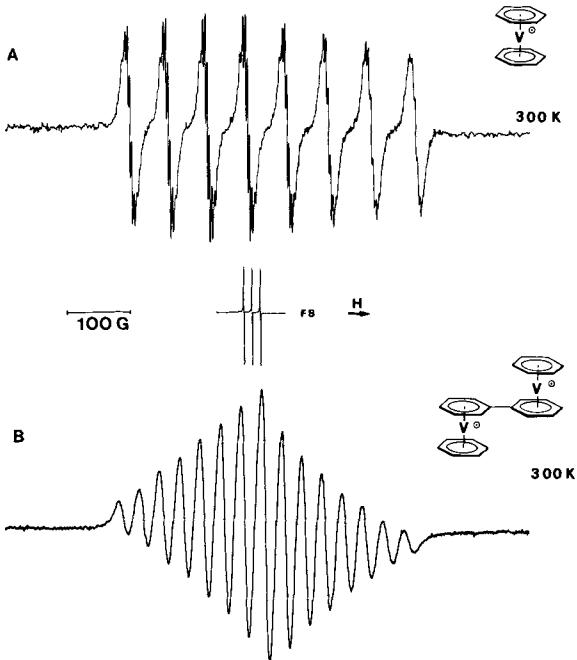


Abb. 1. X-Band-ESR-Spektren des einkernigen Komplexes (6)<sup>\*</sup> (A) und des zweikernigen Komplexes (5)<sup>••</sup> (B) bei Raumtemperatur in flüssiger Lösung (Toluol). FS = Fremysches Salz,  $g = 2.0056$ .

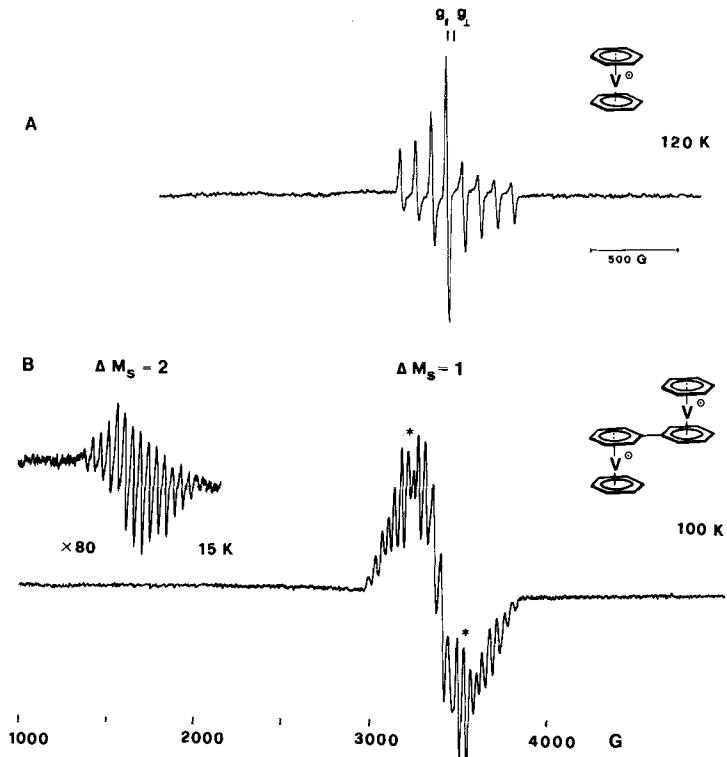


Abb. 2. X-Band-ESR-Spektren der Komplexe (6)<sup>\*</sup> (A) und (5)<sup>••</sup> (B) in glasartig erstarrter Lösung (Toluol). Der  $g \approx 4$ -Bereich wurde 80fach verstärkt aufgenommen. Mit Sternchen markierte Linien: Zentren der beiden äußeren  $^{51}\text{V}$ -Multiplets im Abstand 2  $D$ .

Der Triplettcharakter des Intersandwichkomplexes (5)<sup>••</sup> 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)<sup>\*</sup> und bei  $g \approx 4$  ein Halbfeldsignal ( $\Delta M_S = 2$ ) aufweist. Aus der Gesamtbreite des Spektrums von (5)<sup>••</sup> lässt sich unter Berücksichtigung der  $^{51}\text{V}$ -Hyperfeinstruktur ein Nullfeldparameter

$D \approx 0.0154 \text{ cm}^{-1}$  ermitteln<sup>[8]</sup>, dem in der Punktdipolnäherung 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 ( $R_{\text{Modell}} = 550 \text{ pm}$ ). Anders als beim isoelektronischen Komplex (4)<sup>++</sup> ist das Halbfeldsignal für (5)<sup>..</sup> erst bei hoher Verstärkung beobachtbar. Dies ist in Einklang damit, daß die Nullfeldaufspaltung für (5)<sup>..</sup><sup>[9]</sup> kleiner ist als für (4)<sup>++</sup> ( $D = 0.0257 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[4b]</sup>. Ferner verteilt sich die Gesamtintensität des  $\Delta M_S = 2$  Signals bei (5)<sup>..</sup> 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)<sup>++</sup> nur eine Komponente auftritt.

Daß der Parameter  $D$  für (5)<sup>..</sup> kleiner als für (4)<sup>++</sup> ist, dürfte dazu beitragen, daß (5)<sup>..</sup> im Gegensatz zu (4)<sup>++</sup> in flüssiger Lösung ein wohlauflöstes ESR-Spektrum liefert. Die Ausmittelung der Nullfeldaufspaltung wird bei (5)<sup>..</sup> auch durch eine kürzere Korrelationszeit der Molekülbewegung gefördert, denn als Neutralkomplex hat (5)<sup>..</sup> wohl einen kleineren effektiven Radius als das solvatisierte Dikation (4)<sup>++</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

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

Eingegangen am 28. August 1980 [Z 705]

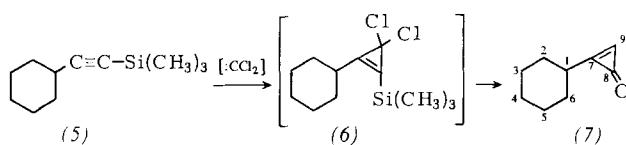
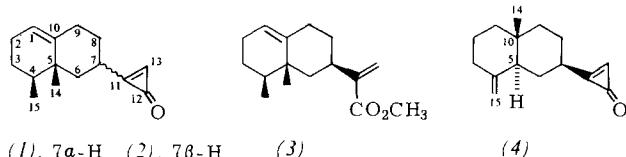
- [1] a) S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita: Molecular Spectroscopy of the Triplet State. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1969; b) L. Salem, C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 92 (1972).
- [2] a) D. C. Reitz, S. J. Weissman, J. Chem. Phys. 27, 968 (1957); 33, 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. Brière, 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%,  $M^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{V}^{\oplus}$ ), 332 (100,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{V}^{\oplus}$ ), 283 (20.8,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{V}^{\oplus}$ ), 254 (41,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{V}^{\oplus}$ ), 228 (12.3,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}^{\oplus}$ ), 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,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}^{\oplus}$ ), 152 (7.1,  $\text{C}_{12}\text{H}_8^{\oplus}$ ), 129 (8.4,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{V}^{\oplus}$ ), 78 (30,  $\text{C}_6\text{H}_6^{\oplus}$ ), 51 (40.5,  $\text{V}^{\oplus}$ ). Hochauflöst:  $m/e = 412.0591$ . Anders als bei der analogen Cr-Verbindung (4) [4a] ist beim V-Komplex (5)<sup>..</sup> die Intensität von  $M^+$  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. Stohler, 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 Müller 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 <sup>1</sup>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 <sup>1</sup>H-NMR-Signale von (1) vollständig zuordnen. Auch das <sup>13</sup>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 intermedial auftretende Dichlorverbindung (6) hydrolysiert bereits bei der Aufarbeitung, und man erhält in mäßiger Ausbeute (7), dessen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>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 <sup>13</sup>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 <sup>1</sup>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 <sup>1</sup>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 Vernonieae) 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. Müller, 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.