

$D \approx 0.0154 \text{ cm}^{-1}$ ermitteln^[8], dem in der Punktdipolnäherung ein mittlerer Abstand der beiden ungepaarten Elektronen^[7] von $R_{\text{ESR}} \approx 540 \text{ pm}$ und somit eine *trans*-Konformation der beiden Sandwichkomplexeinheiten entspricht ($R_{\text{Mödel}} = 550 \text{ pm}$). 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 $(4)^{++}$ ($D = 0.0257 \text{ cm}^{-1}$ ^[4b]). 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}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 wohlaufgelöstes 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 N_2 mit wasserfreien und O_2 -freien Lösungsmitteln durchgeführt. – 5.4 g (26 mmol) $(6)^*$ werden in 300 cm^3 Methylcyclohexan mit 27.3 cm^3 (54.6 mmol) *n*-Butyllithium (5% Überschuß) und 8.4 cm^3 (54.6 mmol) Tetramethylethyldiamin 4 h bei $+90^\circ\text{C}$ metalliert. Anschließend werden bei -10°C 1.6 cm^3 (13 mmol) *o*-Bromanisol, gelöst in 50 cm^3 Methylcyclohexan zugetropft. Man rührt 7 h bei -10°C und 9 h bei Raumtemperatur, hydrolysiert mit $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, rührt noch 1 h und engt zur Trockne ein. Der schwarzbraune Rückstand wird in 200 cm^3 Toluol aufgenommen und über eine Säule (silanisiertes Silicagel, Länge 25 cm, \varnothing 2 cm) filtriert. Nach dreimaligem Spülen mit je 200 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 g $(6)^*$; 2) $180 \leq T \leq 210^\circ\text{C}$: 150 mg $(5)^{++}$, Ausbeute 13%, bezogen auf umgesetztes $(6)^*$. Aus Toluol/Petrolether (40:60) kristallisiert $(5)^{++}$ als schwarze, glänzende Plättchen.

Eingegangen am 28. August 1980 [Z 705]

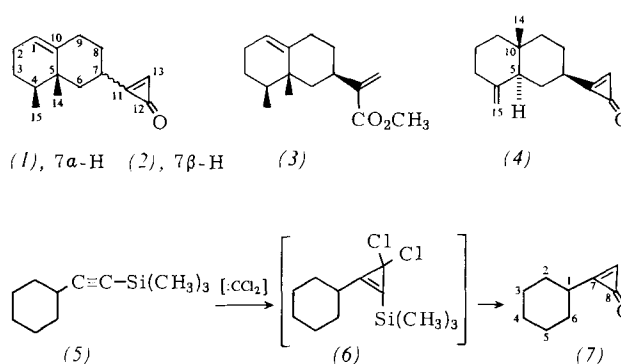
- [1] a) S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita: Molecular Spectroscopy of the Triplet State. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1969; b) L. Salem, C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 92 (1972).
- [2] a) D. C. Reitz, S. I. Weissman, J. Chem. Phys. 27, 968 (1957); 33, 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. 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, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{V}^{\oplus}$), 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, V^{\oplus}). Hochaufgelöst: $m/e = 412.0591$. Anders als bei der analogen Cr-Verbindung (4) [4a] ist beim V-Komplex $(5)^{++}$ die Intensität von 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. 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^[**]

Von Ferdinand Bohlmann, Jasmin Jakupovic, Lutz Müller und Angelika Schuster^[*]

Professor Hans Herloff Inhoffen
zum 75. Geburtstag gewidmet

Die oberirdischen Teile von *Telekia speciosa* (Schreb.) Baumg. (Compositae, Tribus Inulae) enthalten neben zahlreichen Sesquiterpen-Derivaten^[1] 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^[2] zum bekannten Methylester (3) ^[3]. IR- ($\nu = 1840$ und 1588 cm^{-1}) und ^1H -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 ^1H -NMR-Signale von (1) vollständig zuordnen. Auch das ^{13}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 ^1H - und ^{13}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}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^[4]. Die ^1H -NMR-Signale^[5] für die Cyclopropen-Protonen entsprechen ebenso wie die IR-Banden^[6] den Daten bekannter Verbindungen (Tabelle 1).

Bei der zweiten Komponente handelt es sich nach den ^1H -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 Vernoniae) 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.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von (1), (2), (4) und (7) (CDCl_3 , 400 MHz, TMS als innerer Standard), ^{13}C -NMR-Daten von (1) und (7) (CDCl_3) sowie weitere physikalische Daten von (1), (2) und (4).

^1H -NMR (δ -Werte) [a]				
	(1)	(2)	(4)	(7)
1-H	5.39 ddd	5.35 d(br)	1.65–1.35 m	2.79 dddd
2 α -H	2.01 m	2.2 m		1.98 m
2 β -H	1.95 m	1.95 m		1.73 m
3-H	1.41 m	1.65–1.5 m	2.1–1.9 m	1.65–1.35 m
4-H				
5-H	—	—	2.34 d(br)	—
6 α -H	1.56 dd	1.58 dd	1.62 m	1.98 m
6 β -H	2.34 ddd	2.10 ddd		1.73 m
7-H	3.05 dddd	2.98 dddd	2.78 dddd	—
8 α -H	1.70 dddd	1.41 dddd	1.62 m	—
8 β -H	2.20 dddd	1.79 d(br)	2.0 m	—
9 α -H	2.07 d(br)	2.33 d(br)	1.62 m	8.38 s
9 β -H	2.38 dddd	2.2 m		
13-H	8.46 d	8.39 s	8.40 s	—
14-H	0.88 s	0.95 s	0.78 s	—
15-H	0.89 s	0.84 d	4.76 ddd	—
			4.44 ddd	—

^{13}C -NMR (δ -Werte)				
(1)	(2)	(4)	(7)	
C-1 122.0	C-7 41.1	C-1 36.7	C-7 173.0	
C-2 29.1	C-8 29.2	C-2,6 29.3	C-8 159.0	
C-3 26.6	C-9 25.5	C-3,5 24.8	C-9 146.7	
C-4 34.0	C-10 144.5	C-4 25.6		
C-5 37.7	C-11 174.9			
C-6 41.1	C-12 158.4			
	C-13 147.4			
	C-14 15.4			
	C-15 19.5			

Sonstige Daten

(1), IR (CCl_4): $\nu = 1840, 1588 \text{ cm}^{-1}$ (Cyclopropanon); MS: $m/e = 216.151$ (M^+ , 14%), 201 ($M - \text{CH}_3$, 13), 188 ($M - \text{CO}$, 13), 173 (201–CO, 45), 131 (173– $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, Retro-Diels-Alder-Spaltung, 69), 91 (C_3H_7^+ , 100); $[\alpha]_D^{25} = -78$ ($\lambda = 589 \text{ nm}$), -81 (578), -93 (546), -161 (436) ($c = 0.65$, CHCl_3); (2), IR (CCl_4): $\nu = 1830, 1585 \text{ cm}^{-1}$ (Cyclopropanon); MS: $m/e = 216.151$ (M^+ , 12%); (4), IR (CCl_4): $\nu = 1835, 1600 \text{ cm}^{-1}$; MS: $m/e = 216.151$ (M^+ , 3%), 201 (11), 188 (21), 173 (45), 91 (100); $[\alpha]_D^{25} = +22$ ($\lambda = 589 \text{ nm}$), $+24$ (578), $+25$ (546), $+34$ (436) ($c = 0.1$, CHCl_3).

[a] Kopplungskonstanten J [Hz]: (1): 1,2 $\alpha = 1.9 = 2$; 1,2 $\beta = 5$; 2,9 = 2; 4,15 = 6.2; 6 α ,6 $\beta = 14$; 6 α ,7 = 6; 6 β ,7 = 2.5; 6 β ,8 $\beta = 2.5$; 7,8 $\alpha = 4.5$; 7,8 $\beta = 8\beta$,9 $\alpha = 8\beta$,9 $\beta = 2.4$; 7,13 = 1.5; 8 α ,9 $\alpha = 4.5$; 8 α ,9 $\beta = 8\alpha$,8 $\beta = 13$; 9 α ,9 $\beta = 14$; (2): 1,2 = 5; 4,15 = 6.5; 6 α ,6 $\beta = 13.5$; 6 α ,7 = 11; 6 β ,7 = 3.5; 6 β ,8 $\beta = 2$; 7,8 $\alpha = 13$; 7,8 $\beta \approx 1$; 8 α ,8 $\beta = 8\alpha$,9 $\beta = 13$; 8 α ,9 $\alpha = 4$; 9 α ,9 $\beta = 15$; (4): 3,15 = 5,15 = 15,15' ≈ 1.5 ; 5,6 $\beta = 12.5$; 6 α ,7 = 7,8 $\alpha = 4$; 6 β ,7 = 7,8 $\beta = 12.5$; (7): 1,2 $\alpha = 1.6\alpha = 3.5$; 1,2 $\beta = 1.6\beta = 9.5$.

Die veränderten Kopplungen für 7-H zeigen, daß der Cyclopropanon-Rest hier äquatorial angeordnet sein muß. Die ^1H -NMR-Daten von (2) (Tabelle 1) sind denen von (1) sehr ähnlich. Nur die chemischen Verschiebungen von 6-H und 8-H sind etwas anders als die entsprechenden von (1), da durch die veränderte Stereochemie die Abschirmungs-Effekte sich anders auswirken, wie Dreidring-Modellen zu entnehmen ist. (1), (2) und (4) sind die ersten natürlich vorkommenden Cyclopropanon-Derivate.

Experimentelles

Die oberirdischen Pflanzenteile wurden mit Ether-Petrol-ether (1:2) extrahiert und die Extrakte durch Säulenchromatographie und weiter durch DC (SiO_2) aufgearbeitet. 1.5 kg oberirdische Teile von *Telekia speciosa* gaben 25 mg (1) und 3 mg (4) [DC: Ether-Petrol-ether (1:1)], 650 g oberirdische Teile von *Lychnophora passerina* 10 mg (1) und 6 mg (2), während aus 100 g Wurzeln 8 mg (1) und 6 mg (2) isoliert wurden. (1) und (2) sind farblose Öle.

(7): Zu 100 mg (5) (hergestellt aus 1,1-Dibrom-2-cyclohexylethylen mit *n*-Butyllithium bei -78°C und anschließende Umsetzung mit Chlor(trimethyl)silan) in $5 \text{ cm}^3 \text{ CHCl}_3$ gab man 15 mg Benzyl(triethyl)ammoniumchlorid und tropfte unter Rühren bei 20°C 5 cm^3 50 proz. NaOH-Lösung hinzu. Nach 2 h goß man in $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, nahm in Ether auf und reinigte den Eindampfdruckstand durch DC (Ether); Ausbeute 60 mg (5) und 8 mg (7).

Eingegangen am 28. November 1980 [Z 710]

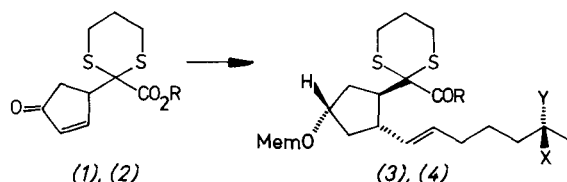
- [1] F. Bohlmann, J. Jakupovic, A. Schuster, *Phytochemistry* 20, (1981), im Druck.
- [2] G. Höfle, W. Steglich, *Synthesis* 1972, 619.
- [3] F. Bohlmann, C. Zdero, M. Silva, *Phytochemistry* 16, 1302 (1977).
- [4] E. V. Dehmlo, R. Zeisberg, S. S. Dehmlo, *Org. Magn. Reson.* 7, 418 (1975).
- [5] P. Crabbé, H. Carpio, E. Velarde, J. H. Fried, *J. Org. Chem.* 38, 1478 (1973).
- [6] R. Breslow, L. J. Altman, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 504 (1966).

Die Stereospezifität der Brefeldin-A-Cyclisierung^[**]

Von Peter Raddatz und Ekkehard Winterfeldt^[*]

Professor Hans Herloff Inhoffen
zum 75. Geburtstag gewidmet

Bei unserer Totalsynthese des Brefeldins A^[1] sind die epimeren Alkohole (3) und (4) sowie deren Silylether (3a) und (4a) wichtige Zwischenprodukte.



- (1), R = C_2H_5 (3), R = OC_2H_5 , X = OH, Y = H
 (2), R = Mem (4), R = OC_2H_5 , X = H, Y = OH
 (3a), R = OC_2H_5 , X = $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Y = H
 (4a), R = OC_2H_5 , X = H, Y = $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
 (3b), R = Mem, X = $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Y = H
 (4b), R = Mem, X = H, Y = $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
 (3c), R = H, X = $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Y = H
 (4c), R = H, X = H, Y = $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
 (3d), R = H, X und Y = H und OH

Sie können am einfachsten aus dem leicht herstellbaren Cyclopentenon-Derivat (1)^[2] durch Vinylcuprat-Addition der gesamten silylgeschützten Seitenkette an C-9 sowie anschließende Reduktions-Inversions-Sequenz^[1] mit ausgezeichnete Stereoselektivität erhalten werden. Führt man diese Sequenz mit dem entsprechenden Mem-Ester (4) durch, so ermöglicht die gute Komplexbildungsfähigkeit dieser speziellen Estergruppe^[3] in (3b) und (4b) die direkte Reduktion zum Gemisch der Aldehyde (3c)/(4c). Wittig-Kettenverlängerung, Verseifung und Silyletherspaltung erzeugen die Secosäure (5) als Epimerengemisch (C-15).

[*] Prof. Dr. E. Winterfeldt, Dipl.-Chem. P. Raddatz
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1B, D-3000 Hannover

[**] 4. Mitteilung über Cyclopentenone. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: [1].