

0.192 g (34%) of a yellowish oil, from which crystals could be obtained in petroleum ether. Recrystallization gave white crystals of 8. M.p. 77°. R_f (hexane/AcOEt 2:1) 0.49. IR: 1740, 1725, 1239. ^1H - and ^{13}C -NMR: cf. Table 2. MS: 318 (M^+), 276 (32), 275 (82), 259 (34), 258 (100), 230 (91), 201 (54), 184 (50), 157 (54). Anal. calc. for $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (318.37): C 67.91, H 6.97; found: C 68.14, H 7.08.

Ethyl 3-[2-Ethoxy-3-(dimethylphosphono)prop-2-enyl]-2-oxocyclopentanecarboxylate (5d). To a soln. of 0.065 mol of LDA, prepared from 31.0 ml of 2.095M BuLi in hexane and 6.58 g (0.065 mol) of (i-Pr) $_2$ NH was added a soln. of 5 g (32 mmol) of 2-ethoxycarbonylcyclopentanone **4** in 10 ml of THF at -70° . After warming and stirring at 0° for 1 h, the mixture was cooled to -70° , and a soln. of 8.8 g (0.032 mol) of dimethyl (3-bromo-2-ethoxypropyl)phosphonate [14] was added. Stirring for 30 min at -70° and for 12 h at RT. and workup with AcOEt gave an oil, which was purified by flash chromatography (AcOEt/CH $_3$ OH 20:1) to give 2.51 g (27%) of **5d** as a 2.3:1 mixture of diastereoisomers. **Major isomer:** R_f (AcOEt/CH $_3$ OH 20:1) 0.21. IR: 1755, 1725, 1612. ^1H -NMR: 1.26–1.38 (2t, 7.0, 7.4, 6 H); 1.59–1.76 (m, 1 H); 2.08–2.28 (m, 2 H); 2.28–2.40 (m, 1 H); 2.51–2.68 (m, 1 H); 2.81 (ddd, 14.3, 8.5, 1.5, 1 H); 3.03 (ddd, 14.2, 5.2, 1.5, 1 H); 3.19 (dd, 10.7, 8.1, 1 H); 3.7 (dd, 11.4, 1.8, 6 H); 3.82 (q, 7.0, 2 H); 4.22 (q, 7.4, 2 H); 4.48 (d, 5.9, 1 H). ^{13}C -NMR: 13.5 (q); 13.8 (q); 24.6 (t); 25.9 (t); 31.9 (t); 46.4 (d); 51.61 (q); 51.64 (q); 54.2 (d); 60.8 (t); 63.5 (t); 82.9 (dd, 206.7); 169.1 (d); 172.1 (sd, 22.9); 211.1 (s). MS: 348 (M^+), 302, 273, 229, 220, 193, 165, 151, 137, 83. **Minor isomer:** ^{13}C -NMR: 13.5 (q); 13.7 (q); 24.4 (q); 26.4 (t); 32.2 (t); 46.2 (d); 51.48 (q); 51.50 (q); 53.4 (t); 54.2 (t); 63.47 (t); 83.6 (dd, 205.6); 168.6 (s); 172.2 (sd, 22.9).

Ethyl 1-(But-3-ynyl)-3-[2-ethoxy-3-(dimethylphosphono)prop-2-enyl]-2-oxocyclopentanecarboxylate (5e). The solid K^+ salt, prepared from 2.0 g (5.8 mmol) of **5d** and 0.36 g of 82% KH (7.4 mmol) in 40 ml of THF was after removal of the solvent dissolved in 40 ml of DMSO, treated with 1.080 g (6 mmol) of 4-iodobut-1-yne and stirred for 24 h. After workup and low-bar chromatography 0.94 g of **5d** and 0.59 g (49% based on turnover of **5d**) of **5e** as a 3:1 mixture of diastereoisomers were obtained. **Major isomer:** R_f (AcOEt/CH $_3$ OH 20:1) 0.38. IR: 3310, 1750, 1725, 1620. ^1H -NMR: 1.25–1.34 (2t, 7.0, 6 H); 1.27–1.36 (m, 1 H); 1.80–1.93 (m, 2 H); 1.97 (m, 1 H); 2.04–2.20 (m, 2 H); 2.20–2.28 (m, 1 H); 2.28–2.40 (m, 1 H); 2.40–2.54 (m, 1 H); 2.54–2.67 (m, 1 H); 2.77 (dd, 8.8, 1.0, 1 H); 2.94 (ddd,

14.0, 4.1, 1.5, 1 H); 3.70 (dd, 11.4, 1.8, 6 H); 3.81 (q, 7.0, 2 H); 4.20 (q, 7.0, 2 H); 4.46 (d, 6.3, 1 H). ^{13}C -NMR: 14.0 (q); 14.1 (q); 14.4 (t); 26.3 (t); 33.4 (t); 32.1 (t); 33.5 (t); 47.1 (d); 51.9 (q); 52.1 (q); 59.8 (s); 61.6 (t); 63.8 (t); 68.9 (d); 83.1 (dd, 207.4); 83.4 (s); 170.5 (s); 172.8 (sd, 22.5); 214.0 (s). MS: 400 (M^+), 281, 165, 151, 137, 84, 83. **Minor isomer:** ^{13}C -NMR: 14.0 (q); 14.1 (q); 14.4 (t); 25.0 (t); 30.5 (t); 32.6 (t); 32.1 (t); 46.5 (d); 52.0 (q); 59.6 (d); 61.5 (t); 68.9 (d); 83.3 (dd, 207.4); 83.4 (s); 170.9 (q); 172.8 (sd, 22.5); 213.4 (s).

Ethyl 2-(But-3-ynyl)-2-oxo-3-[2-oxo-3-(dimethylphosphono)propyl]cyclopentanecarboxylate (5f). A soln. of 0.60 g (1.5 mmol) of **5e** in 10 ml of CH $_2$ Cl $_2$ and 20 ml of 70% CF $_3$ COOH was refluxed for 45 min. After treatment with sat. NaHCO $_3$ soln. and evaporation of CH $_2$ Cl $_2$ the crude product was purified by low-bar chromatography (AcOEt/CH $_3$ OH 20:1) to give 0.45 g (81%) of **5f** as a 1.1:1 mixture of diastereoisomers.

Isomer a: R_f (AcOEt/CH $_3$ OH 20:1) 0.25. IR: 3310, 1750, 1725. ^1H -NMR: 1.26 (t, 7.0, 3 H); 1.62 (ddd, 12.5, 5.2, 1.2, 1 H); 1.80–1.94 (m, 1 H); 1.98 (t, 2.2, 1 H); 2.0–2.37 (m, 5 H); 2.55 (dd, 12.9, 6.3, 1 H); 2.62–2.92 (m, 2 H); 3.12 (d, 22.8, 2 H); 3.05–3.18 (m, 1 H); 3.79 (dt, 11.4, 2.2, 6 H); 4.18 (q, 7.0, 2 H). ^{13}C -NMR: 14.1 (q); 14.3 (t); 26.7 (t); 31.4 (t); 33.4 (t); 41.5 (td, 127.8); 44.5 (d); 44.8 (t); 53.1 (q); 53.2 (q); 59.7 (s); 61.6 (t); 69.1 (d); 83.2 (s); 170.3 (s); 199.4 (s); 214.3 (s); MS: 372 (M^+), 320, 153, 151, 124, 87, 85, 83.

Isomer b: ^{13}C -NMR: 14.0 (q); 14.4 (t); 25.3 (t); 30.9 (t); 32.2 (t); 41.4 (dd, 127.8); 43.7 (t); 44.5 (d); 53.0 (q); 53.1 (q); 59.1 (s); 61.6 (d); 68.8 (d); 83.7 (s); 171.0 (s); 199.4 (s); 213.6 (s).

8-(But-3-ynyl)bicyclo[3.3.0]oct-1-en-3-one (9c, d). A mixture of 0.635 g (1.71 mmol) of **5f** and 2 ml of 40% (Bu) $_4$ N $^+$ OH $^-$ (3.0 mmol) in 40 ml of toluene/H $_2$ O 1:1 was vigorously stirred at RT. for 18 h. After neutralization with 2N HCl and extraction with CH $_2$ Cl $_2$, the crude product was purified by low-bar chromatography (pentane/Et $_2$ O 5:2) to give 0.16 g (54%) of **9c** and **9d** as a 1:9 mixture of diastereoisomers. Preparative GC (Carbowax 20%, 43 cm, 160 $^\circ$) provided **9c** and **9d** in pure form.

9c: R_f (pentane/Et $_2$ O 5:2) 0.22. GC (2): 36.95 min. IR: 3310, 1710, 1650. ^1H -NMR: 1.13–1.35 (m, 2 H); 1.48–1.62 (m, 2 H); 1.65–1.75 (m, 1 H); 1.88–2.0 (m, 1 H); 2.0 (t, 2.8, 1 H); 2.08 (dd, 18.0, 3.3, 1 H); 2.14–2.22 (m, 1 H); 2.24–2.37 (m, 2 H); 2.62 (ddd, 18.0, 6.6, 0.8, 1 H); 2.89–3.08 (m, 2 H); 5.90 (t, 2.0, 1 H). ^{13}C -NMR: 17.1 (t); 29.5 (t); 31.4 (t); 32.2 (t); 37.7 (d); 42.6 (t); 46.1 (d); 69.1 (d); 83.4 (s); 123.5 (d); 194.1 (s); 210.8 (s). MS: 174 (M^+), 146, 132, 131, 118, 117, 105, 104, 91.

9d: R_f (pentane/Et $_2$ O 5:2) 0.17. GC (2): 35.98 min. IR: 3310, 1700, 1650. ^1H -NMR: 1.18 (ddd, 12.2, 7.7, 1 H); 1.58–1.69 (m, 1 H); 1.69–1.86 (m, 2 H); 2.02 (t, 2.6, 1 H); 2.11 (ddd, 17.6, 2.9, 1.5, 1 H); 2.20 (dd, 12.1, 6.6, 1 H); 2.29–2.36 (m, 3 H); 2.62 (dd, 17.6, 6.3, 1 H); 2.89–3.0 (m, 1 H); 3.01 (p, 7.7, 1 H); 5.9 (t, 1.8, 1 H). ^{13}C -NMR: 17.0 (t); 30.9 (t); 33.2 (t); 33.5 (t); 38.1 (d); 42.4 (t); 45.6 (d); 69.2 (d); 83.3 (s); 125 (d); 192.9 (s); 211.0 (s). MS: 174 (M^+), 146, 133, 131, 118, 117, 105, 104, 91.

Received: December 11, 1990

- [1] a) J. Mani, S. Schuttel, C. Zhang, P. Bigler, C. Müller, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 487; b) R. Keese, 'Organic Synthesis: Modern Trends', Ed. O. Chizhov, Blackwell Scientific Publ., Oxford, 1987, p. 43.
- [2] R. Mitschka, J. Ohldrich, K. Takahashi, U. Weiss, J.V. Silverton, J.M. Cook, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4521.
- [3] B.R. Venepalli, W.C. Agosta, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 399.
- [4] R. Keese, W. Luef, J. Mani, S. Schuttel, M. Schmid, C. Zhang, 'Strain and its Implications in Organic Chemistry', Eds. A. de Meijere and S. Blechert, Kluwer Academic Publ., 1989, p. 283.
- [5] a) P.L. Pauson, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 5855; b) P.L. Pauson, 'Organometallics in Organic Synthesis', Eds. A. de Meijere and H. tom Dieck, Springer Verlag, Berlin, 1987, p. 233.
- [6] N.E. Schore, M.J. Knudsen, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 569.
- [7] S. Shambayati, W.E. Crowe, S.L. Schreiber, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 5289.
- [8] P. Bigler, unpublished results.
- [9] W. Luef, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 547.
- [10] M. Thommen, Diploma Thesis, University Bern, in preparation.
- [11] R. Keese, A. Pfenninger, A. Roesle, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 326.
- [12] B. Stofer Vogel, D. Bourgin, R. Keese, unpublished results.
- [13] E.M. Kaiser, J.D. Petty, P.L.A. Knutson, *Synthesis* **1977**, 509.
- [14] E. Piers, B. Abeysekera, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1114.
- [15] J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2226.

Chimia 45 (1991) 24–27

© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Synthese und Abfangen eines hochgespannten Cyclopropens**

Michel Mühlebach [1] und Markus Neuschwander*

Abstract. Two synthetic sequences towards tricyclo[3.2.1.0 2,4]octa-2(4),6-diene (**12**) have been investigated starting with 1,1,2-tribromo-2-(trimethylsilyl)cyclopropane (**13**) (Schemes 1 and 2). F $^-$ -induced elimination **13**→**14a** and reaction with cyclopentadiene gives tricyclic dibromo precursor **15a** in a 87% yield. Subsequent reaction of **15a** with *t*-BuLi produces the highly strained cyclopropene **12** which has been trapped by [4+2] cycloaddition with diphenylisobenzofuran (40% yield). NMR-spectroscopic evidence of 2,4-disubstituted tricyclo[3.2.1.0 2,4]oct-6-enes **15a**, **15b**, and **16** (Table) is briefly discussed.

Einleitung

Gespannte Moleküle haben den organischen Chemiker seit langem fasziniert. Cyclopropene zählen zu den einfachsten

Molekülen, welche eine beträchtliche Ringspannung aufweisen. Sie sind deshalb sowohl bindungstheoretisch wie spektroskopisch von erheblichem Interesse, jedoch als einfache reaktive C $_3$ -Synthesebausteine

auch synthetisch attraktiv [2]. Leider werden synthetische Anwendungen und spektroskopische Untersuchungen durch die hohe thermische Instabilität der unsubstituierten Cyclopropene eingeschränkt. Bicyclische Cyclopropene mit aussergewöhnlichen Bindungsverhältnissen gewinnt man formal beim Ersatz der beiden Vinyl-H-Atome durch eine kurze Alkylkette. Theoretische Berechnungen zeigen nämlich, dass die olefinischen Substituenten der Bicyclen **1–4** nicht in einer Ebene liegen [3]. Dies lässt auf eine hohe Reaktivität der zentralen (C=C)-Bindung schliessen. Tat-

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. M. Neuschwander
Institut für organische Chemie
Universität Bern

Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

** Diese Arbeit wurde teilweise durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20-26167.89) unterstützt.

0.192 g (34%) of a yellowish oil, from which crystals could be obtained in petroleum ether. Recrystallization gave white crystals of 8. M.p. 77°. R_f (hexane/AcOEt 2:1) 0.49. IR: 1740, 1725, 1239. ^1H - and ^{13}C -NMR: cf. Table 2. MS: 318 (M^+), 276 (32), 275 (82), 259 (34), 258 (100), 230 (91), 201 (54), 184 (50), 157 (54). Anal. calc. for $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (318.37): C 67.91, H 6.97; found: C 68.14, H 7.08.

Ethyl 3-[2-Ethoxy-3-(dimethylphosphono)prop-2-enyl]-2-oxocyclopentanecarboxylate (5d). To a soln. of 0.065 mol of LDA, prepared from 31.0 ml of 2.095M BuLi in hexane and 6.58 g (0.065 mol) of (i-Pr) $_2$ NH was added a soln. of 5 g (32 mmol) of 2-ethoxycarbonylcyclopentanone 4 in 10 ml of THF at -70° . After warming and stirring at 0° for 1 h, the mixture was cooled to -70° , and a soln. of 8.8 g (0.032 mol) of dimethyl (3-bromo-2-ethoxypropenyl)phosphonate [14] was added. Stirring for 30 min at -70° and for 12 h at RT. and workup with AcOEt gave an oil, which was purified by flash chromatography (AcOEt/CH $_3$ OH 20:1) to give 2.51 g (27%) of 5d as a 2.3:1 mixture of diastereoisomers. **Major isomer:** R_f (AcOEt/CH $_3$ OH 20:1) 0.21. IR: 1755, 1725, 1612. ^1H -NMR: 1.26–1.38 (2t, 7.0, 7.4, 6 H); 1.59–1.76 (m, 1 H); 2.08–2.28 (m, 2 H); 2.28–2.40 (m, 1 H); 2.51–2.68 (m, 1 H); 2.81 (ddd, 14.3, 8.5, 1.5, 1 H); 3.03 (ddd, 14.2, 5.2, 1.5, 1 H); 3.19 (dd, 10.7, 8.1, 1 H); 3.7 (dd, 11.4, 1.8, 6 H); 3.82 (q, 7.0, 2 H); 4.22 (q, 7.4, 2 H); 4.48 (d, 5.9, 1 H). ^{13}C -NMR: 13.5 (q); 13.8 (q); 24.6 (t); 25.9 (t); 31.9 (t); 46.4 (d); 51.61 (q); 51.64 (q); 54.2 (d); 60.8 (t); 63.5 (t); 82.9 (dd, 206.7); 169.1 (d); 172.1 (sd, 22.9); 211.1 (s). MS: 348 (M^+), 302, 273, 229, 220, 193, 165, 151, 137, 83. **Minor isomer:** ^{13}C -NMR: 13.5 (q); 13.7 (q); 24.4 (q); 26.4 (t); 32.2 (t); 46.2 (d); 51.48 (q); 51.50 (q); 53.4 (t); 54.2 (t); 63.47 (t); 83.6 (dd, 205.6); 168.6 (s); 172.2 (sd, 22.9).

Ethyl 1-(But-3-ynyl)-3-[2-ethoxy-3-(dimethylphosphono)prop-2-enyl]-2-oxocyclopentanecarboxylate (5e). The solid K^+ salt, prepared from 2.0 g (5.8 mmol) of 5d and 0.36 g of 82% KH (7.4 mmol) in 40 ml of THF was after removal of the solvent dissolved in 40 ml of DMSO, treated with 1.080 g (6 mmol) of 4-iodobut-1-yne and stirred for 24 h. After workup and low-bar chromatography 0.94 g of 5d and 0.59 g (49% based on turnover of 5d) of 5e as a 3:1 mixture of diastereoisomers were obtained. **Major isomer:** R_f (AcOEt/CH $_3$ OH 20:1) 0.38. IR: 3310, 1750, 1725, 1620. ^1H -NMR: 1.25–1.34 (2t, 7.0, 6 H); 1.27–1.36 (m, 1 H); 1.80–1.93 (m, 2 H); 1.97 (m, 1 H); 2.04–2.20 (m, 2 H); 2.20–2.28 (m, 1 H); 2.28–2.40 (m, 1 H); 2.40–2.54 (m, 1 H); 2.54–2.67 (m, 1 H); 2.77 (dd, 8.8, 1.0, 1 H); 2.94 (ddd,

14.0, 4.1, 1.5, 1 H); 3.70 (dd, 11.4, 1.8, 6 H); 3.81 (q, 7.0, 2 H); 4.20 (q, 7.0, 2 H); 4.46 (d, 6.3, 1 H). ^{13}C -NMR: 14.0 (q); 14.1 (q); 14.4 (t); 26.3 (t); 33.4 (t); 32.1 (t); 33.5 (t); 47.1 (d); 51.9 (q); 52.1 (q); 59.8 (s); 61.6 (t); 63.8 (t); 68.9 (d); 83.1 (dd, 207.4); 83.4 (s); 170.5 (s); 172.8 (sd, 22.5); 214.0 (s). MS: 400 (M^+), 281, 165, 151, 137, 84, 83. **Minor isomer:** ^{13}C -NMR: 14.0 (q); 14.1 (q); 14.4 (t); 25.0 (t); 30.5 (t); 32.6 (t); 32.1 (t); 46.5 (d); 52.0 (q); 59.6 (d); 61.5 (t); 68.9 (d); 83.3 (dd, 207.4); 83.4 (s); 170.9 (q); 172.8 (sd, 22.5); 213.4 (s).

Ethyl 2-(But-3-ynyl)-2-oxo-3-[2-oxo-3-(dimethylphosphono)propyl]cyclopentanecarboxylate (5f). A soln. of 0.60 g (1.5 mmol) of 5e in 10 ml of CH $_2$ Cl $_2$ and 20 ml of 70% CF $_3$ COOH was refluxed for 45 min. After treatment with sat. NaHCO $_3$ soln. and evaporation of CH $_2$ Cl $_2$ the crude product was purified by low-bar chromatography (AcOEt/CH $_3$ OH 20:1) to give 0.45 g (81%) of 5f as a 1.1:1 mixture of diastereoisomers.

Isomer a: R_f (AcOEt/CH $_3$ OH 20:1) 0.25. IR: 3310, 1750, 1725. ^1H -NMR: 1.26 (t, 7.0, 3 H); 1.62 (ddd, 12.5, 5.2, 1.2, 1 H); 1.80–1.94 (m, 1 H); 1.98 (t, 2.2, 1 H); 2.0–2.37 (m, 5 H); 2.55 (dd, 12.9, 6.3, 1 H); 2.62–2.92 (m, 2 H); 3.12 (d, 22.8, 2 H); 3.05–3.18 (m, 1 H); 3.79 (dt, 11.4, 2.2, 6 H); 4.18 (q, 7.0, 2 H). ^{13}C -NMR: 14.1 (q); 14.3 (t); 26.7 (t); 31.4 (t); 33.4 (t); 41.5 (td, 127.8); 44.5 (d); 44.8 (t); 53.1 (q); 53.2 (q); 59.7 (s); 61.6 (t); 69.1 (d); 83.2 (s); 170.3 (s); 199.4 (s); 214.3 (s); MS: 372 (M^+), 320, 153, 151, 124, 87, 85, 83.

Isomer b: ^{13}C -NMR: 14.0 (q); 14.4 (t); 25.3 (t); 30.9 (t); 32.2 (t); 41.4 (dd, 127.8); 43.7 (t); 44.5 (d); 53.0 (q); 53.1 (q); 59.1 (s); 61.6 (d); 68.8 (d); 83.7 (s); 171.0 (s); 199.4 (s); 213.6 (s).

8-(But-3-ynyl)bicyclo[3.3.0]oct-1-en-3-one (9c, d). A mixture of 0.635 g (1.71 mmol) of 5f and 2 ml of 40% (Bu) $_4\text{N}^+\text{OH}^-$ (3.0 mmol) in 40 ml of toluene/H $_2$ O 1:1 was vigorously stirred at RT. for 18 h. After neutralization with 2N HCl and extraction with CH $_2$ Cl $_2$, the crude product was purified by low-bar chromatography (pentane/Et $_2$ O 5:2) to give 0.16 g (54%) of 9c and 9d in a 1:9 mixture of diastereoisomers. Preparative GC (Carbowax 20%, 43 cm, 160°) provided 9c and 9d in pure form.

9c: R_f (pentane/Et $_2$ O 5:2) 0.22. GC (2): 36.95 min. IR: 3310, 1710, 1650. ^1H -NMR: 1.13–1.35 (m, 2 H); 1.48–1.62 (m, 2 H); 1.65–1.75 (m, 1 H); 1.88–2.0 (m, 1 H); 2.0 (t, 2.8, 1 H); 2.08 (dd, 18.0, 3.3, 1 H); 2.14–2.22 (m, 1 H); 2.24–2.37 (m, 2 H); 2.62 (ddd, 18.0, 6.6, 0.8, 1 H); 2.89–3.08 (m, 2 H); 5.90 (t, 2.0, 1 H). ^{13}C -NMR: 17.1 (t); 29.5 (t); 31.4 (t); 32.2 (t); 37.7 (d); 42.6 (t); 46.1 (d); 69.1 (d); 83.4 (s); 123.5 (d); 194.1 (s); 210.8 (s). MS: 174 (M^+), 146, 132, 131, 118, 117, 105, 104, 91.

9d: R_f (pentane/Et $_2$ O 5:2) 0.17. GC (2): 35.98 min. IR: 3310, 1700, 1650. ^1H -NMR: 1.18 (ddd, 12.2, 7.7, 1 H); 1.58–1.69 (m, 1 H); 1.69–1.86 (m, 2 H); 2.02 (t, 2.6, 1 H); 2.11 (ddd, 17.6, 2.9, 1.5, 1 H); 2.20 (dd, 12.1, 6.6, 1 H); 2.29–2.36 (m, 3 H); 2.62 (dd, 17.6, 6.3, 1 H); 2.89–3.0 (m, 1 H); 3.01 (p, 7.7, 1 H); 5.9 (t, 1.8, 1 H). ^{13}C -NMR: 17.0 (t); 30.9 (t); 33.2 (t); 33.5 (t); 38.1 (d); 42.4 (t); 45.6 (d); 69.2 (d); 83.3 (s); 125 (d); 192.9 (s); 211.0 (s). MS: 174 (M^+), 146, 133, 131, 118, 117, 105, 104, 91.

Received: December 11, 1990

- [1] a) J. Mani, S. Schuttel, C. Zhang, P. Bigler, C. Müller, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 487; b) R. Keese, 'Organic Synthesis: Modern Trends', Ed. O. Chizhov, Blackwell Scientific Publ., Oxford, 1987, p. 43.
- [2] R. Mitschka, J. Ohldrich, K. Takahashi, U. Weiss, J.V. Silverton, J.M. Cook, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4521.
- [3] B.R. Venepalli, W.C. Agosta, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 399.
- [4] R. Keese, W. Luef, J. Mani, S. Schuttel, M. Schmid, C. Zhang, 'Strain and its Implications in Organic Chemistry', Eds. A. de Meijere and S. Blechert, Kluwer Academic Publ., 1989, p. 283.
- [5] a) P.L. Pauson, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 5855; b) P.L. Pauson, 'Organometallics in Organic Synthesis', Eds. A. de Meijere and H. tom Dieck, Springer Verlag, Berlin, 1987, p. 233.
- [6] N.E. Schore, M.J. Knudsen, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 569.
- [7] S. Shambayati, W.E. Crowe, S.L. Schreiber, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 5289.
- [8] P. Bigler, unpublished results.
- [9] W. Luef, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 547.
- [10] M. Thommen, Diploma Thesis, University Bern, in preparation.
- [11] R. Keese, A. Pfenninger, A. Roesle, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 326.
- [12] B. Stofer Vogel, D. Bourgin, R. Keese, unpublished results.
- [13] E.M. Kaiser, J.D. Petty, P.L.A. Knutson, *Synthesis* **1977**, 509.
- [14] E. Piers, B. Abeysekera, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1114.
- [15] J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2226.

Chimia 45 (1991) 24–27

© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Synthese und Abfangen eines hochgespannten Cyclopropens**

Michel Mühlebach [1] und Markus Neuschwander*

Abstract. Two synthetic sequences towards tricyclo[3.2.1.0 2,4]octa-2(4),6-diene (**12**) have been investigated starting with 1,1,2-tribromo-2-(trimethylsilyl)cyclopropane (**13**) (Schemes 1 and 2). F $^-$ -induced elimination **13**→**14a** and reaction with cyclopentadiene gives tricyclic dibromo precursor **15a** in a 87% yield. Subsequent reaction of **15a** with *t*-BuLi produces the highly strained cyclopropene **12** which has been trapped by [4+2] cycloaddition with diphenylisobenzofuran (40% yield). NMR-spectroscopic evidence of 2,4-disubstituted tricyclo[3.2.1.0 2,4]oct-6-enes **15a**, **15b**, and **16** (Table) is briefly discussed.

Einleitung

Gespannte Moleküle haben den organischen Chemiker seit langem fasziniert. Cyclopropene zählen zu den einfachsten

Molekülen, welche eine beträchtliche Ringspannung aufweisen. Sie sind deshalb sowohl bindungstheoretisch wie spektroskopisch von erheblichem Interesse, jedoch als einfache reaktive C $_3$ -Synthesebausteine

auch synthetisch attraktiv [2]. Leider werden synthetische Anwendungen und spektroskopische Untersuchungen durch die hohe thermische Instabilität der unsubstituierten Cyclopropene eingeschränkt. Bicyclische Cyclopropene mit aussergewöhnlichen Bindungsverhältnissen gewinnt man formal beim Ersatz der beiden Vinyl-H-Atome durch eine kurze Alkylkette. Theoretische Berechnungen zeigen nämlich, dass die olefinischen Substituenten der Bicyclen **1–4** nicht in einer Ebene liegen [3]. Dies lässt auf eine hohe Reaktivität der zentralen (C=C)-Bindung schliessen. Tat-

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. M. Neuschwander
Institut für organische Chemie
Universität Bern

Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

** Diese Arbeit wurde teilweise durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20-26167.89) unterstützt.

sächlich haben sich bisher die Grundkörper der Reihe einer Isolierung entzogen und sind nur durch Abfangreaktionen, meist durch [4+2]-Cycloadditionen, nachgewiesen worden.

Zur Generierung gespannter bicyclischer Cyclopropene eignen sich Reaktionen, welche entweder bei tiefer Temperatur in Gegenwart eines Cycloadditionspartners realisierbar sind, oder aber in der Gasphase ablaufen. So haben *Szeimies* und Mitarbeiter gezeigt, dass sich geeignet substituierte Bicyclobutane des Typs **5** durch HX-Elimination in Bicyclobutene **6** umwandeln lassen, welche z.B. mit Anthracen abgefangen werden können [4]. Ebenso ist der hochgespannte Grundkörper Methylidencyclopropen (= Triafulven) durch HX-Elimination aus 1-Methyliden-2-X-cyclopropanen zugänglich und mittels Cyclopentadien abgefangen worden [5][6]. Sehr geeignete Edukte sind ferner bicyclische 1,2-Dibromocyclopropane (vgl. **7**), welche sich sehr leicht durch (Halogen-Lithium)-Austausch und nachfolgende Br⁻-Eliminierung in bicyclische Cyclopropene (vgl. **3**) umwandeln lassen [7]. Besonders attraktiv ist schliesslich die F⁻-induzierte Eliminierung von 1-Halogen-2-(trimethylsilyl)cyclopropanen **8**→**4** [8], weil sich die Umsetzung auch in der Gasphase auf einer F⁻-beschichteten Säule durchführen lässt und das Cyclopropen anschliessend in der Kühlfalle abgefangen werden kann.

Hochgespannte Cyclopropene **9**–**12** gewinnt man auch durch formales Einfügen des Dreirings in ein bicyclisches Strukturelement. Verbindungen des Typs **9**–**12** sind einmal deshalb interessant, weil die (C=C)-Bindung durch die Substituenten stärker abgeschirmt wird, so dass an NMR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefer Temperatur gedacht werden kann. Andererseits lässt sich die Ringspannung durch Verkleinerung der Brücke sukzessive erhöhen und möglicherweise ¹³C-NMR spektroskopisch nachweisen. Kürzlich haben *Chenier* und *Southard* durch Enthalogenerung des entsprechenden 1,2-Dibromocyclopropan in Lösung bei -78° Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-2(4)-en (**10**) erzeugt und durch [4+2]-Cycloaddition mittels Diphenylisobenzofuran nachgewiesen [9]. Diese Ergebnisse veranlassen uns, über eigene Versuche zur Synthese von Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octa-2(4),6-dien (**12**) zu berichten.

Synthese und Abfangen von Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octa-2(4),6-dien (**12**)

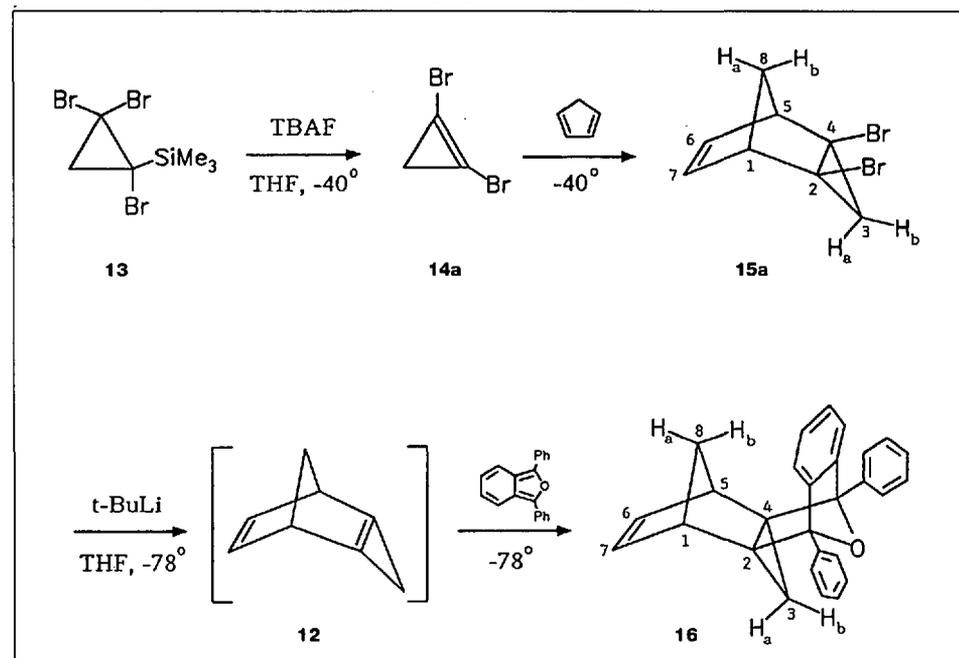
Zur Synthese der Zielverbindung **12** ist das bekannte [10] 1,1,2-Tribromo-2-(trimethylsilyl)cyclopropan (**13**) sehr geeignet, da ausgehend von **13** sowohl die F⁻-induzierte Eliminierung **13**→**14a** (Schema 1) als auch die Enthalogenerung **13**→**14b** (Schema 2) realisiert werden kann. Tatsächlich sind beide Schritte bereits verwirklicht

worden, allerdings wurden die Cyclopropene **14a** und **14b** nicht mit Cyclopentadien, sondern mit Furan und Diphenylisobenzofuran abgefangen [10]. Führt man die Eliminierung **13**→**14a** in Gegenwart von Cyclopentadien durch [11], so lässt sich das gewünschte Cycloaddukt **15a** mit hoher Ausbeute (87%) isolieren. Die Struktur von **15a** steht in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten (vgl. Tab.) sowie mit den Spektren des früher auf anderem Wege gewonnenen 2-Bromo-4-chloro-Derivats [12]. Insbesondere geht die *endo*-Konfiguration des Dreirings aus der charakteristischen 'W-Kopplung' (*J*(3b,8a) = 2,39 Hz) sowie aus der hohen Frequenz von C(8) (59,93 ppm) hervor [13].

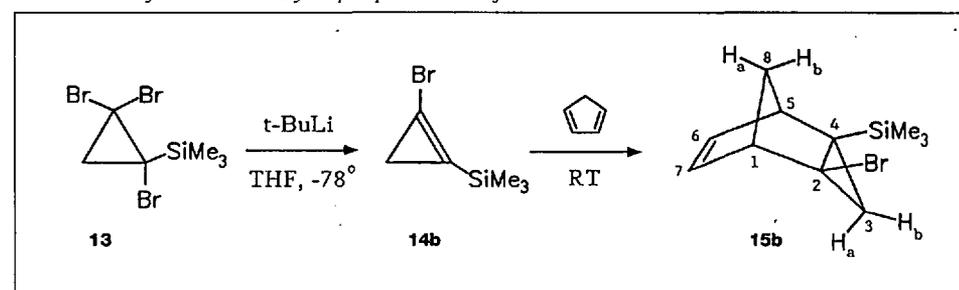
Damit eröffnet sich ein einfacher Weg zum bisher unbekanntem gespanntem Tricyclus **12**, welcher sehr einfach durch Enthalogenerung des Vorläufers **15a** verwirklicht werden kann. Wird eine THF-Lösung von **15a** bei -80° in Gegenwart von Diphenylisobenzofuran mit *t*-BuLi umgesetzt, so isoliert man nach dem Aufarbeiten mit rund 40% Ausbeute [14] und mit hoher Stereoselektivität ein kristallines farbloses Cycloaddukt, dem aufgrund der spektroskopischen Daten und insbesondere der NMR-Spektren (Tab., Fig.) die Struktur **16** zukommt: Im ¹H-NMR-Spektrum (Fig.)

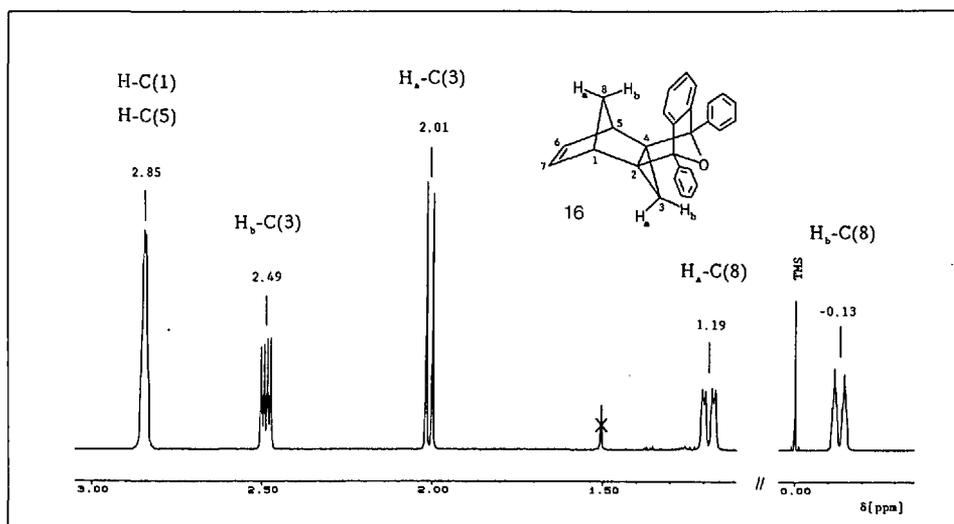
fallen die *Multipletts* von H-C(8) und H-C(3) aufgrund ihrer Signallagen und Aufspaltungen auf, sie lassen sich durch COSY-Experimente unterscheiden. H_b-C(3) erscheint als *dd* bei 2,49 ppm und koppelt nicht nur mit H_a-C(3) (*d* bei 2,01 ppm, *J* = 5,70 Hz), sondern auch mit H_a-C(8) (verwischtes *dd* bei 1,19 ppm). Diese typische 'W-Kopplung' (*J*(3b,8a) = 2,76 Hz) stützt die *endo*-Konfiguration des Dreirings, welche im ¹³C-NMR-Spektrum auch durch die hohe Frequenz von C(8) (59,84 ppm) belegt wird. Ferner kann die Anordnung des Diphenylisobenzofuran-Strukturelements in **16** durch folgende spektroskopische Befunde gestützt werden: Verglichen mit den ¹H-NMR-Spektren von **15a** und **15b** erfährt H_b-C(8) von **16** eine dramatische Hochfeldverschiebung um rund 2,5 ppm nach -0,13 ppm (Fig.), was mit dem Ringstromeffekt des zu H_b-C(8) *syn*-ständigen aromatischen Rings leicht erklärt werden kann. Andererseits wäre bei Gültigkeit des Strukturvorschlags **16** zu erwarten, dass H_b-C(3) durch das benachbarte O-Atom eine Tieffeldverschiebung erfahren würde, welche verglichen mit **15a** und **15b** in der Tat rund 1 ppm beträgt [15] [16]. Schliesslich dürfte die auffallende Abnahme von *J*(1,8a) = *J*(5,8a) auf < 0,5 Hz auf eine Verzerrung des Norbornen-Gerüsts und somit auf eine Än-

Schema 1. Synthese und Abfangen des gespannten Cyclopropens **12**



Schema 2. Synthese der Cyclopropen-Vorstufe **15b**

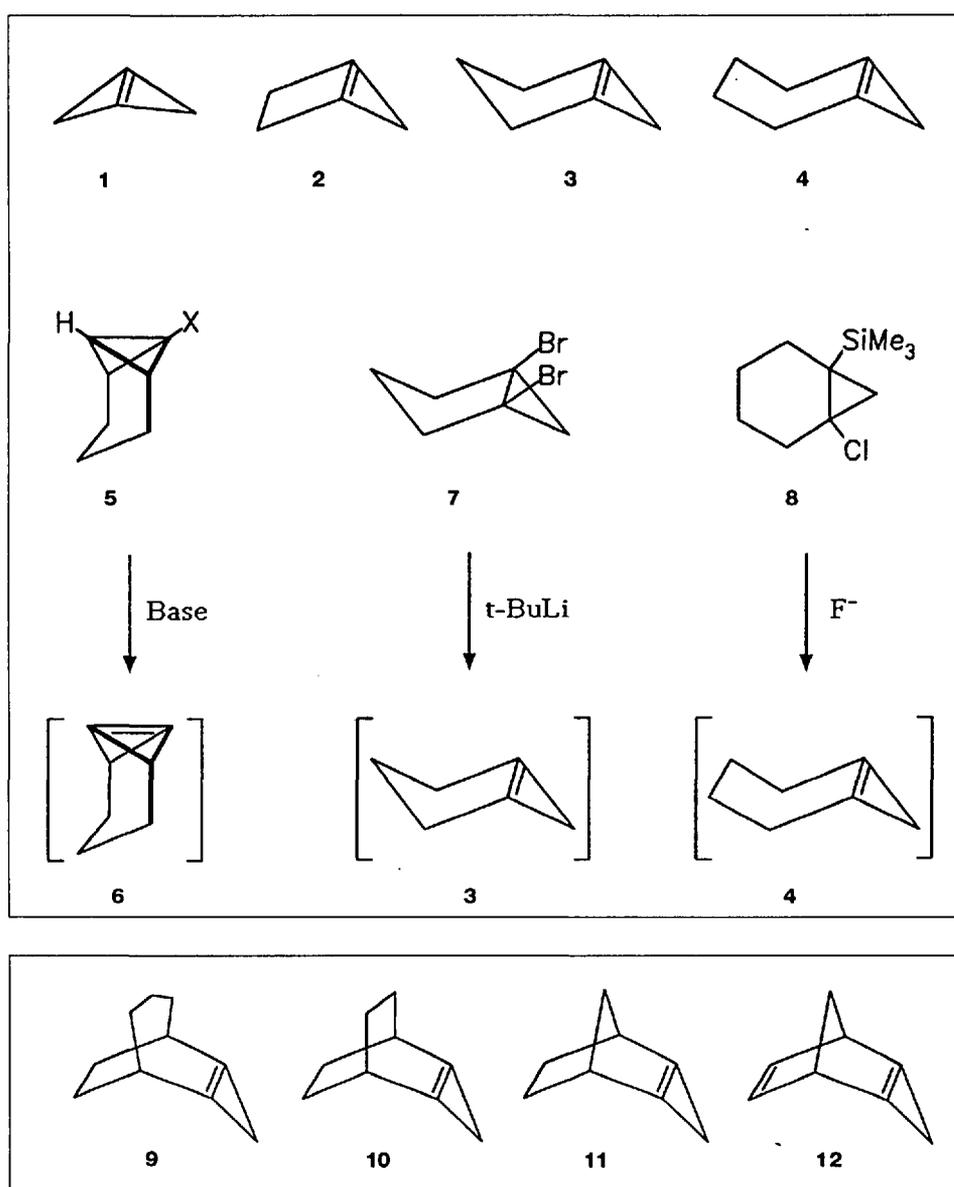




Figur. Alkylbereich des ¹H-NMR-Spektrums von **16** (300 MHz, CDCl₃)

Tabelle. ¹H- und ¹³C-NMR-Signallagen (ppm in CDCl₃) sowie wichtigste H,H-Kopplungskonstanten (Hz) der Atome des Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-Gerüsts von **15a**, **15b**, und **16**

	15a	15b	16
H-C(1)	3,208	3,053	2,846
H _a -C(3)	2,024	1,059	2,010
H _b -C(3)	1,646	1,257	2,489
H-C(5)	3,208	2,905	2,846
H-C(6)	6,068	5,703	6,170
H-C(7)	6,068	6,021	6,170
H _a -C(8)	1,843	1,688	1,187
H _b -C(8)	2,489	2,127	-0,132
J _{1,8a}	1,29	1,29	< 0,5
J _{1,8b}	1,74	1,84	= 2
J _{3a,3b}	7,54	5,70	5,70
J _{3b,8a}	2,39	2,57	2,76
J _{8a,8b}	7,63	7,17	8,83
C(1)	55,23	55,29	43,44
C(2)	41,92	48,92	39,31
C(3)	39,58	31,18	32,90
C(4)	41,92	15,86	39,31
C(5)	55,23	47,38	43,44
C(6)	134,96	132,85	138,22
C(7)	134,96	131,55	138,22
C(8)	59,93	60,65	59,84



derung der entsprechenden *Dieder*-Winkel zurückzuführen sein.

Eine andere aussichtsreiche Vorstufe **15b** der Zielverbindung **12** ist nach *Schema 2* grundsätzlich durch Vertauschung der Eliminierungsschritte von *Schema 1* zugänglich: Die durch Alkylolithium induzierte Enthalogenerung des Cyclopropan **13** sollte unter schonenden Bedingungen zum 1-Bromo-2-(trimethylsilyl)-

cyclopropan (**14b**) führen, die anschließend [4+2]-Cycloaddition mit Cyclopentadien den Tricyclus **15b** ergeben. Wird die Enthalogenerung **13**→**14b** mit *t*-BuLi in THF bei -78° durchgeführt und anschließend Cyclopentadien zugesetzt, so lässt sich **15b** mit rund 50% Ausbeute isolieren, wobei die Konfiguration durch die NMR-Daten bewiesen wird (*Tab.*) [17].

Überraschenderweise verhält sich der

Tricyclus **15b** nach Vorversuchen in Lösung bei -30° bis -50° recht inert, so dass bisher eine F⁻-induzierte Elimination **15b**→**12** nicht gelungen ist. Dagegen bietet sich in Analogie zu Versuchen von *Billups et al.* [8] [18] eine Elimination in der Gasphase an, die bisher von uns noch nicht versucht worden ist.

Die vorliegenden Versuche zeigen, dass Cyclopropane des Typs **13** aussichtsreiche Vorstufen zur einfachen Synthese des bisher unbekanntes gespannten Cyclopropens **12** darstellen, welches als [4+2]-Cycloaddukt **16** zweifelsfrei nachgewiesen worden ist. Auf demselben Weg sollte grundsätzlich auch der Tricyclus **11** leicht zugänglich sein.

Experimentelles

Allgemeines. Alle Reaktionen wurden unter Inertatmosphäre in abs. Lsgm. durchgeführt, wobei mit Magnetrührer gerührt wurde. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert. NMR-Spektren (vgl. *Tab.*): Bruker AM-300, CDCl₃; δ-Werte bezüglich TMS in ppm. Kopplungskonstanten *J* in Hz. Abkürzungen: Tetrabutylammoniumfluorid: TBAF. Diphenylsilyloberzolofuran: DPIBF.

2,4-Dibromo-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (15a). In einem ausgeheizten 100-ml-Drehhals-Rundkolben mit Septum, Thermometer und Inertgas-Überleitung werden 2 g (5,70 mmol) 1,1,2-Tribromo-2-(trimethylsilyl)cyclopropan (**13**) [10] und 0,48 ml (385 mg, 5,82 mmol) Cyclopentadien in 20 ml THF gelöst. Man lässt auf -40° abkühlen (CO₂/Aceton) und tropft mittels Spritze während 15 min 8,3 ml einer 1,1 M TBAF Lsg. in THF (9,13 mmol) zu. Nach 5 min bei -40° lässt man die violette Lsg. innert 1 h auf 0° erwärmen und rührt 3 h bei RT. weiter. Das dunkelviolette Gemisch wird mit 100 ml Et₂O verdünnt, mit 100 ml H₂O gewaschen (→braun), die H₂O-Phase 2 x mit 50 ml Et₂O extrahiert, die org. Phasen noch einmal mit H₂O gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Abdampfen des Lsgm. i.RV. bei -20°/0,2 Torr erhält man braunes Rohmaterial, das über 25 g Kieselgel mit Pentan chromatographiert wird: 1,305 g (87%) farblose bis leicht gelbe Flüssigkeit **15a** mit charakteristischem Geruch. Für anal. Zwecke kann **15a** durch Kugelrohrdest. (60-70°/0,1 Torr) gereinigt werden.

¹H- (300 MHz, CDCl₃) und ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): vgl. Tabelle.

Generierung und Abfangen von Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octa-2(4),6-dien (12). In einem ausgeheizten 25-ml-Dreihals-Rundkolben mit Septum, Thermometer und Inertgas-Überleitung werden 200 mg (0,76 mmol) **15a** und 205 mg (0,76 mmol) DPIBF in 5 ml THF gelöst und während 15 min mittels Spritze bei -80° bis -75° 0,53 ml einer 1,4M *t*-BuLi Lsg. in Pentan (0,74 mmol) zugegeben. Nach jedem Tropfen verfärbt sich die gelbe Lsg. braun. Die gelbbraune Lsg. wird während 30 min bei -50°, dann 1 h bei RT. gerührt. Zur Elimination von evtl. überschüssigem DPIBF wird mit ca. 200 mg (ca. 2,0 mmol) Maleinsäure-anhydrid versetzt und 15 min weitergerührt. Das Gemisch wird mit 50 ml Et₂O verdünnt, im Scheidetrichter 2 x mit 2N NaOH, 1 x mit H₂O und 1 x mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und i.R.V. bei RT. einrotiert. Das ölige Rohprodukt wird in 2 Teilen durch präp. Schichtchromatographie gereinigt (Merck Art. 5717 PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke: 2 mm, Elutionsmittel Pentan/Et₂O 20:1, zweifache Elution). Die Zone mit einem R_F-Wert von 0,61 wird gesammelt und mit Et₂O extrahiert, das Eluat i.R.V. bei RT. eingedampft: 119,8 mg (42%) weisse Kristalle von **16**, die laut ¹H-NMR nur Spuren von Verunreinigungen enthalten. Schmp. 172–173° (Pentan). ¹H- (300 MHz, CDCl₃) und ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): vgl. Tabelle. MS: 374 (81, M⁺), 307 (100).

2-Bromo-4-(trimethylsilyl)-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (15b). In einem ausgeheizten 25-ml-Dreihals-Rundkolben mit Septum, Thermometer und Inertgas-Überleitung wird eine Lsg. von 500 mg (1,42 mmol) **1,1,2-Tribromo-2-(trimethylsilyl)cyclopropan (13)** [10] in 5 ml THF auf -80° abgekühlt. Man tropft mittels Spritze während 15 min 1,01 ml einer 1,4M *t*-BuLi Lsg. in Pentan (1,41 mmol) zu. Dabei tritt eine deutliche Farbveränderung von violett über grünlich gelb bis braun ein. Innerhalb von 30 min wird unter Rühren von -80° auf -50°, sodann innert 10 min von -50° auf RT. erwärmt und rasch mit einer Lsg. von 0,116 ml (93 mg, 1,41 mmol) Cyclopentadien in 1 ml

THF versetzt. Das braune Gemisch wird weitere 4,5 h bei RT. gerührt, mit 50 ml Et₂O verdünnt, im Scheidetrichter mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und i. RV. bei -20°/0,2 Torr eingeeengt: 253,7 mg (69%) NMR-reines Rohprodukt **15b** als gelbliches Öl. Chromatographie über 15 g Kieselgel mit Pentan liefert 166,8 mg (46%) **15b** als farblose Flüssigkeit. ¹H- (300 MHz, CDCl₃) und ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): vgl. Tabelle.

Eingegangen am 30. November 1990

- [1] Teil der geplanten Dissertation von M.M., Universität Bern.
- [2] W.E. Billups, M.M. Haley, G. A. Lee, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1147; B. Halton, M.G. Banwell, 'Cyclopropenes', in 'The Chemistry of the Cyclopropyl Group', Ed. Z. Rappoport, Wiley, New York, 1987.
- [3] H.-U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, J.S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1210.
- [4] G. Szeimies, J. Harnisch, O. Baumgärtel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5183; U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, *ibid.* **1978**, *100*, 3966; U. Szeimies-Seebach, A. Schöffler, R. Römer, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1767; H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer, G. Germain, J.-P. Declercq, *ibid.* **1983**, *116*, 2285.
- [5] A. Weber, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 788; *ibid. Int. Ed.* **1981**, *20*, 774; A. Weber, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 29.
- [6] W.E. Billups, L.-J. Lin, E.W. Casserley, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3698; S.W. Staley, T.D. Norden, *ibid.* **1984**, *106*, 3699.
- [7] K.B. Wiberg, G. Bonneville, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5385.
- [8] W.E. Billups, L.-J. Lin, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1575.
- [9] P.J. Chenier, D.A. Southard, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3519; *ibid.* **1990**, *55*, 4333.
- [10] B.R. Dent, B. Halton, A.M.F. Smith, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1621.
- [11] In Abwesenheit von Cyclopentadien lässt sich 1,2-Dibromocyclopropen (**14a**) NMR-spektroskopisch nachweisen: Das charakteristische Singulett der CH₂-Gruppe bei 2,10 ppm (CDCl₃) verschwindet bei Zugabe von Cyclopentadien.
- [12] St. Walther, Dissertation, Universität Bern, 1985.
- [13] Während C(8) von *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en bei 63,7 ppm absorbiert, liegt C(8) des *exo*-Isomers bei 37,4 ppm! H. Günther, W. Herrig, H. Seel, S. Tobias, A. de Meijere, B. Schrader, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4329; K. Torii, M. Ueyama, T. Tsuji, H. Matsumura, H. Tanida, H. Iwamura, K. Kushida, T. Nishida, S. Satoh, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 327.
- [14] Die Abfangreaktion von **12** ist nur zu 40% effizient, die Struktur möglicher Nebenprodukte noch unbekannt. Als Folgereaktion von **12** ist vor allem die Dreiringöffnung zu einem Vinylcarben attraktiv, welches sich durch Umlagerung stabilisieren kann. Vgl. z.B. P. Müller, N. Pautex, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1630; N. Pautex, Dissertation, Universität Genf, 1989.
- [15] Trotz dieser überzeugenden Argumente soll versucht werden, die Struktur von **16** durch eine Röntgenstrukturanalyse zu bestätigen.
- [16] Sowohl die Signallage als auch die Kopplungskonstante *J*(3a,3b) von **16** sind den Werten analoger *syn*-konfigurierter Addukte von Diphenylisobenzofuran an Cyclopropene sehr ähnlich. Vgl. P. Müller, G. Bernardinelli, J. Pfyffer, D. Rodriguez, J.-P. Schaller, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 544.
- [17] Aufgrund von Vorversuchen verläuft der (Halogen-Li)-Austausch sogar schneller als die Deprotonierung von Cyclopentadien, so dass das Cyclopropan **13** mit *t*-BuLi sogar in Gegenwart von Cyclopentadien umgesetzt werden kann!
- [18] W.E. Billups, M.M. Haley, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1735; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1711.

Chimia 45 (1991) 27–29
© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Isolierung und Charakterisierung der Hauptcarotinoide aus Blütenblättern von *Brassica napus*

Bertold Debrunner und Hanspeter Pfander*

Abstract. From the yellow petals of rape (*Brassica napus*), five major carotenoids have been isolated. Based on UV/VIS, CD, 400-MHz ¹H-NMR, and mass spectra, they were identified as (9'Z)-neoxanthin, (all-E)- and (9Z)-violaxanthin, and (8'R)- and (8'S)-luteoxanthin.

Einleitung

Raps (*Brassica napus*) ist im gemässigten Klimabereich der nördlichen Hemisphäre die wirtschaftlich wichtigste Öl- und Eiweisspflanze. Genutzt werden in erster Linie die Samen, die bis zu 45% Rohfett enthalten, wovon 80–90% als Öl gewonnen werden kann, welches als Speiseöl in den Handel kommt. Als Nebenprodukte fallen

ein geringwertiges Stroh, sowie die als 'Ölkuchen' gehandelten Pressrückstände als wertvolles, da eiweissreiches Kraftfutter an [1]. Der Anbau von Raps hat in letzter Zeit weltweit an Bedeutung gewonnen. So wurde die Produktion von Rapsöl in den letzten 18 Jahren ungefähr verdreifacht [2]. Dies ist auch insbesondere den Züchtungserfolgen von 00-Sorten (erucasäurefrei, d.h. max. 2% Erucasäure im Gesamtfettsäuregehalt des

Samenöls und glucosinolatarm, d.h. max. 30 µmol Glucosinolate je g entfettetes Samenehl) zu verdanken.

Raps gehört wie Rübsen, alle Kohlarten, brauner Senf usw. in die Familie der Kreuzblütler (Brassicaceae) und ist die Stammform der Kohlrübe [3]. Der im Frühjahr beim Blühen stark verzweigte Hauptstengel trägt grosse, intensiv gelbe Blütentrauben, aus denen sich die zweifährigen Schoten mit zahlreichen Samen entwickeln. Dieser Hauptstengel ist sehr regenerationskräftig. Die Blütezeit erstreckt sich über mehrere Wochen, wobei ein nur sehr kleiner Teil der Blütenanlagen zur Schotenbildung kommt. Blühende Rapsfelder sind auch beliebte Bienenweiden.

Generell sind für die gelbe bis rote Farbe von Blütenblättern neben Flavonolglykosiden (z.B. Quercetin und Kämpferol), Betaxanthine (z.B. Indicaxanthin) und Anthocyanine sehr oft Carotinoide verantwortlich, beispielsweise in Narzissen [4] und Rosen. Die Farbstoffe von Rosenblüten

*Korrespondenz: Prof. Dr. H. Pfander
Institut für organische Chemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern