

sich in  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung und entsprechen dem *α-Keto-δ-hydroxy-valeriansäure-2.4-dinitrophenylhydrazon*. Zur Analyse wird bei  $90^\circ$  i. Hochvak. getrocknet.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_4$  (231.2) Ber. C 42.31 H 3.87 N 17.95 Gef. C 42.48 H 3.97 N 17.58

386 mg XXIII werden, wie oben beschrieben, in 15 ccm 1 *n*  $\text{HClO}_4$  decarboxyliert.

Gef.  $\text{CO}_2$  71.0 mg Ber.  $\text{CO}_2$  73.2 mg

GÜNTER KRESZE und HORST GOETZ

Zur Struktur der Fulvene

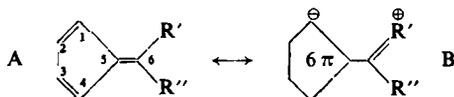
EIGENSCHAFTEN EINIGER PHENYLFULVENE

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin,  
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 18. Juni 1957)

Es werden einige *p*-substituierte Phenylfulvene synthetisiert und ihre Dipolmomente, Molrefraktionen, UV- und IR-Spektren gemessen. An Hand dieser Befunde wird der Einfluß von Elektronendonator-Substituenten auf die Elektronenstruktur des Fulvensystems diskutiert.

Das Problem der Struktur der Fulvene ist seit der Entdeckung dieser Körperklasse immer wieder behandelt worden, Ergebnisse und offene Fragen sind in den kürzlich erschienenen Zusammenfassungen<sup>1,2)</sup> zusammengestellt. Wir wollten zur Lösung dieses Problems einen Beitrag leisten durch Untersuchung des Einflusses, den polare Substituenten auf das Verhalten des Fulvensystems ausüben. Die Beantwortung dieser Frage ist wesentlich für die Entscheidung darüber, wie weit die polare (innermolekular-ionoide) Grenzformel B



Anteil an der Mesomerie der Grund- und Anregungszustände besitzt und welche Wirkungen sie auf die Eigenschaften des Systems ausübt: Mit steigendem Donatorcharakter der 6-ständigen Substituenten wird die Grenzformel B stabilisiert; dadurch wächst ihre Beteiligung an der Mesomerie. Untersucht man also den Einfluß der Donatorstärke von  $\text{R}'$  bzw.  $\text{R}''$  auf die Eigenschaften ähnlicher Fulvene, so erhält man Aussagen über die Wirkung, die eine Vergrößerung des Anteils von B an der Mesomerie des Fulvensystems auf dessen Verhalten ausübt. Behandelt wurde der Sub-

<sup>1)</sup> J. H. DAY, Chem. Reviews 53, 167 [1953].

<sup>2)</sup> E. D. BERGMANN in Progress in Organic Chemistry 3, S. 81, Butterworths Scientific Publications, London 1955.

stuenteneinfluß bisher fast ausschließlich bei Derivaten des Fluorens<sup>3)</sup>; wir haben nun einige *p*-substituierte Phenylfulvene dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht.

In der Reihe des 6-Methyl-6-phenyl-fulvens wurden dabei außer der Stammverbindung die *p*-Methyl-, *p*-Methoxy- und *p*-Piperidino-Verbindung behandelt: der Donatorcharakter des Substituenten (+ I bzw. + E > -I-Effekt) steigt in dieser Folge an. Dargestellt wurden außerdem noch - als Beispiel für Acceptorsubstituenten (-I > +E) - das 6-*p*-Chlor- und 6-*p*-Bromphenyl-6-methyl-fulven. Beide verharzen jedoch so schnell, daß sich Messungen an ihnen nicht erfolgreich durchführen ließen.

Der Einfluß der Art des zweiten 6-ständigen Substituenten - vor allem mögliche sterische Wirkungen - wurde geprüft durch Vergleich von 6-[*p*-Methoxy-phenyl]-fulven (R'' = H) mit 6-Methyl- (R'' = CH<sub>3</sub>) und 6-Phenyl-6-[*p*-methoxy-phenyl]-fulven (R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

#### I. SYNTHESE

Die Verbindungen wurden synthetisiert durch Kondensation von Cyclopentadien mit den substituierten Acetophenonen, Benzaldehyden bzw. Benzophenonen in Methanollösung unter Stickstoff; als Katalysator erwies sich 25--40-proz. Kalilauge im allgemeinen als am besten geeignet<sup>4)</sup>. Bei der Umsetzung von *p*-Methoxy-benzophenon mußte Na-Methylat verwendet werden. Die flüssigen und die tiefschmelzenden Fulvene wurden durch Destillation im Ölpumpenvakuum unter Reinstickstoff über eine heizbare kleine Kolonne, die festen durch Säulenchromatographie und mehrfache Kristallisation aus Petroläther (Sdp. 50--80°) gereinigt. Während die bei der Kondensation gebildeten polymeren Produkte so gut abgetrennt werden können, halten die Fulvene die Ausgangsketone hartnäckig zurück. Der Reinigungserfolg wurde daher IR-spektroskopisch am Verschwinden der Carbonylbande und refraktometrisch überprüft. Vor jeder Messung wurden die Verbindungen nochmals umkristallisiert bzw. destilliert; die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse wurde an zwei verschiedenen Proben des 6-Methyl-6-phenyl-fulvens nachgeprüft (s. u.).

#### II. DIPOLMOMENTE UND LADUNGSVERTEILUNG

Der Anteil, den die polare Grenzformel B an der Mesomerie des Fulvensystems besitzt, kann am einfachsten durch die Bestimmung der Dipolmomente und durch Vergleich der experimentellen mit den theoretischen, durch Vektoraddition erschlossenen Werten ermittelt werden. Auf diese Weise hat auch BERGMANN<sup>3)</sup> bei *p,p'*-Dichlor- und *p,p'*-Bis-dimethylamino-benzhydryliden-fluoren auf Wechselwirkungen zwischen polarer Gruppe und Kern geschlossen. Wir haben Dielektrizitätskonstanten und Brechungsindices von Benzollösungen unserer Substanzen bei 20° gemessen. Die Auswertung erfolgte nach E. A. GUGGENHEIM<sup>5)</sup>; die so erhaltenen Dipolmomente zeigt Tab. I. Bei dem angewendeten Berechnungsverfahren wird die Atompolarisation des gelösten Stoffes angenähert durch Lösungsmittelsterme abgeschätzt; die so erhaltenen Dipolmomente sind nach unserer Erfahrung eher niedriger als höher als bei anderen Verfahren; eine hierbei auftretende Polaritätserhöhung entspricht daher mit größerer

<sup>3)</sup> E. D. BERGMANN und Mitarbb., Bull. Soc. chim. France, Mém. 1952, 703, 709.

<sup>4)</sup> G. CRANE, C. E. BOORD und A. L. HENNE, J. Amer. chem. Soc. 67, 1237 [1945].

<sup>5)</sup> Trans. Faraday Soc. 45, 714 [1949].

Wahrscheinlichkeit einem tatsächlichen Struktureffekt. Folgende Beobachtungen seien vorab geschildert.

1. Die Messungen waren bei 6-Methyl-6-phenyl-fulven gut reproduzierbar: zwei unabhängig voneinander dargestellte und gereinigte Proben zeigten praktisch identische Dipolmomente (1.19 und 1.22 D).

2. Beim Stehenlassen von 6-[*p*-Methoxy-phenyl]-fulven in Benzollösung sinkt — infolge einsetzender Polymerisation — das Dipolmoment im Verlauf einiger Tage von 2.17 D auf 2.03 D. Im Vergleich zu theoretischen Werten überhöhte Dipolmomente können also nicht auf Verunreinigung durch Polymerisationsprodukte zurückgeführt werden.

Legt man das Dipolmoment von Dimethylfulven<sup>6)</sup> zugrunde und nimmt für das Partialmoment  $\mu_{\text{CH}_3}$  den Wert 0.4 D an, so ergibt sich für das Partialmoment des Fulvensystems  $\mu_{\text{F}} = 1.08$  D (Richtung zum Fünfring) — in guter Übereinstimmung mit dem kürzlich von I. THIEC und I. WIEMANN<sup>7)</sup> gemessenen Wert von 1.1 D für das Fulven selbst.

Versucht man, mit diesen Werten das Moment des 6-Methyl-6-phenyl-fulvens durch Vektoraddition zu errechnen, so erhält man stets — unabhängig von der Wahl des Partialmoments der Phenylgruppe,  $\mu_{\text{C}_6\text{H}_5}$ , — Werte, die größer als das tatsächlich beobachtete Moment 1.2 D sind. Mit  $\mu_{\text{C}_6\text{H}_5} = 0.8$  D, wie es bei Benzalketonen angenommen wird<sup>8)</sup>, ergibt sich z. B. 1.73 D. Auch für 6.6-Diphenyl-fulven erhält man so zu große Werte:  $\mu_{\text{beob.}} 1.34^6)$ ,  $\mu_{\text{ber.}} 1.88$  D. Die Polarität des Fulvensystems scheint danach in den disubstituierten Phenylfulvenen geringer zu sein als im Fulven selbst und in den Dialkylfulvenen. Eine mögliche Erklärung hierfür soll später diskutiert werden; bei der Bestimmung des Substituenteneinflusses verhindert diese Anomalie die Errechnung des genauen Momentwinkels  $\alpha$ . Es läßt sich aber leicht abschätzen, daß dieser Winkel beim Methylphenylfulven höchstens  $\pm 20^\circ$ , gerechnet von der Molekülachse aus, betragen kann. Damit und mit dem beobachteten Moment der Stammverbindung ergeben sich durch Vektoraddition und bei Annahme freier Drehbarkeit für die gewinkelten Substituenten OCH<sub>3</sub> und NR<sub>2</sub> für die substituierten Methylphenylfulvene die in Tab. 1 genannten Werte  $\mu_{\text{min}}$  ( $\alpha = -20^\circ$ ) bzw.  $\mu_{\text{max}}$  ( $\alpha = +20^\circ$ ).

Tab. 1. Dipolmomente der Phenylfulvene in Debye-Einheiten

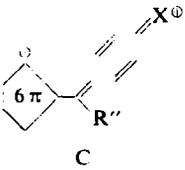
R''	X	$\mu_{\text{beob.}}$	$\mu_{\text{min}}$	$\Delta\mu$	$\mu_{\text{max}}$	$\Delta\mu$
CH <sub>3</sub>	H	1.19, 1.22	—	—	—	—
	CH <sub>3</sub>	1.34	1.33	0	1.53	-0.19
	OCH <sub>3</sub>	1.90	0.81	+1.09	1.32	+0.58
	Piperidino	2.75	1.85	+0.90	2.28	+0.47
H	OCH <sub>3</sub>	2.17	0.95	+1.22	1.03	+1.14
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	2.08	1.21	+0.87	1.21	+0.87
H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.65	2.23	+1.42	2.51	+1.14

<sup>6)</sup> G. W. WHELAND und D. E. MANN, J. chem. Physics 17, 264 [1949].

<sup>7)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] 1956, 177.

<sup>8)</sup> J. B. BENTLEY und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1949, 2957.

Zwischen den beobachteten und den errechneten Dipolmomenten bestehen auch bei der Verwendung der  $\mu_{\max}$ -Werte positive Differenzen. Diese Erhöhung der Polarität gegenüber dem Grundkörper kann nur auf eine im Vergleich zur Stammsubstanz stärkere „Beteiligung“ der polaren Grenzformel B — bzw. in unserem Fall der Formel C — zurückgeführt werden. Die  $\Delta\mu$ -Werte in der Reihe der 6-Methyl-6-phenyl-fulvene und auch bei den 6-Phenyl-fulvenen bestätigen dann die eingangs aufgestellte Behauptung: Je stärker die Donatorwirkung des *p*-ständigen Substituenten, desto größer ist auch die Beteiligung der polaren Grenzformel (mit dem  $6\pi$ -Zustand des Fünfrings) an der



Mesomerie der untersuchten 6-Phenyl-fulvene. Besonders eindrucksvoll zeigt sich dies beim 6-*p*-Dimethylamino-phenyl-fulven; hier stimmen unsere Ergebnisse mit Messungen von BERGMANN<sup>3)</sup> überein, der für 9-*p*-Dimethylamino-benzyliden-fluoren  $\mu = 3.90$  D fand. Berechnet man, ähnlich wie F. MOLL und E. LIPPERT<sup>9)</sup>, den formellen „Beitrag“, den die polare Grenzformel zur Mesomerie liefert, so erhält man Werte zwischen 3 und 8%, steigend mit wachsendem Donatorcharakter. — Welche Wirkungen diese innermolekulare Ladungsverschiebung hat, sollen die übrigen Eigenschaften der Verbindungen erkennen lassen.

### III. MOLREFRAKTION UND POLARISIERBARKEIT

Als erstes versuchten wir, aus der Molrefraktion  $MR_D$  Aussagen über die Beweglichkeit der Elektronen im Fulvensystem zu erhalten, und verglichen dazu die Meßwerte mit den aus Gruppen- und Atominkrementen nach VOGEL<sup>10)</sup> berechneten  $MR_D$ , bei denen alle „normalen“ Exaltationen berücksichtigt sind. Aus der Gegenüberstellung (Tab. 2) geht hervor:

Tab. 2. Molrefraktionen der Phenylfulvene

R''	X	$MR_D$ beob.	$MR_D$ ber.	$\Delta MR_D$
CH <sub>3</sub>	H	59.5	55.3	+4.2
	CH <sub>3</sub>	65.0	61.0	+4.0
	OCH <sub>3</sub>	70.6	62.65	+7.95
	Piperidino	88.0	82.1	+5.9
H	OCH <sub>3</sub>	69.4	58.0	+11.4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	93.7	82.4	+11.3
H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	90.0	65.6	+24.4

1. Bei dem Stammkörper, 6-Methyl-6-phenyl-fulven, tritt eine Exaltation auf, die auf Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen über das gesamte Doppelbindungssystem zurückgeführt werden kann.

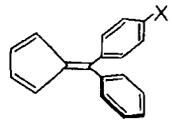
2. Diese Exaltation ist beim *p*-Methoxy- und *p*-Piperidino-Derivat deutlich größer als beim Stammkörper. Qualitativ kann man sagen: stärkere Beteiligung der polaren

<sup>9)</sup> Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 853 [1954].

<sup>10)</sup> Vgl. J. R. PARTINGTON, An advanced Treatise on Physical Chemistry IV, S. 50 (Longmans, Green & Co., London - New York - Toronto, 1953).

6 $\pi$ -Grenzformel macht die  $\pi$ -Elektronen leichter beweglich. Dies geht besonders deutlich auch aus der abnorm hohen Exaltation des 6-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-fulvens hervor; ein analoges  $\Delta MR_D$  wurde von BERGMANN<sup>3)</sup> bei dem entsprechenden Fluorenderivat gefunden (36 cm).

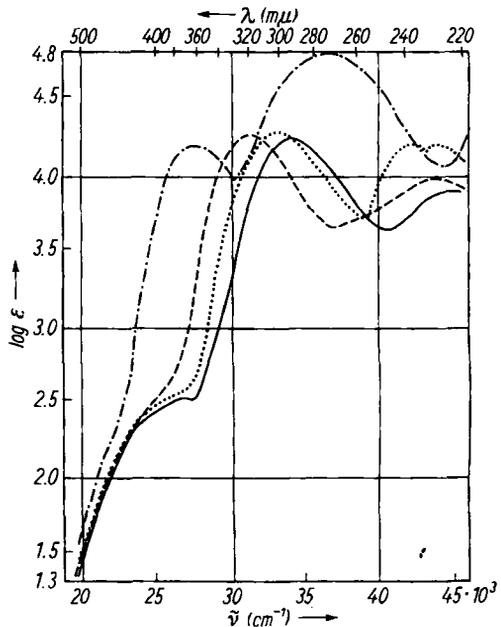
3. Bei den *p*-Methoxy-phenylfulvenen fällt  $\Delta MR_D$  in der Folge  $R'' = H, C_6H_5 > CH_3$ . Anscheinend macht sich hier bei der Polarisierbarkeit eine sterische Hinderung der Mesomerie bemerkbar: Beim 6-Methyl-6-[*p*-methoxy-phenyl]-fulven hindert die Methylgruppe in *jeder* Lage die Coplanarität des *p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Restes mit dem Fulvensystem; daher ist die Exaltation kleiner als bei der 6-mono-substituierten Verbindung. Die Tatsache, daß das 6-Phenylderivat die gleiche Exaltation zeigt wie die monosubstituierte Verbindung, läßt dann darauf schließen, daß in beiden Verbindungen der *p*-Methoxyphenyl-Kern in einer Ebene mit dem Fulvenrest liegt, das konjugierte System also in beiden Fällen das gleiche ist. Im Disubstitutionsprodukt muß dann der unsubstituierte Phenylkern aus der Ebene herausgedreht sein (siehe nebenstehende Formel).



Ähnliches hat R. N. JONES<sup>11)</sup> beim 1.1-Diphenyl-äthylen diskutiert.

#### IV. UV-SPEKTREN UND ELEKTRONENANREGUNGSZUSTÄNDE

Die Tatsache, daß die *Polarisierbarkeit* des 6-Phenyl-fulven-Systems von der Art des *p*-Substituenten deutlich abhängig ist, läßt ähnliche Effekte auch bei der *Anregbarkeit* der  $\pi$ -Elektronen vermuten. Wir haben daher den Substituenteneinfluß auf



Abbild. 1  
UV-Spektren von  
6-Methyl-6-[*p*-X-phenyl]-fulvenen.

- X = H,
- ..... CH<sub>3</sub>,
- OCH<sub>3</sub>,
- · - · Piperidino

<sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. **65**, 1818 [1943].

die UV-Spektren bei den Phenylfulvenen untersucht. Die Spektren einfacher Fulvene sind öfter gemessen worden<sup>1,2)</sup>. Fulven selbst zeigt eine starke Bande bei  $41\,320\text{ cm}^{-1}$  ( $\log \epsilon 4.12$ ) und eine schwache bei  $26\,800\text{ cm}^{-1}$  ( $\log \epsilon 2.45$ )<sup>7)</sup>; 6,6-Dialkyl-fulvene absorbieren analog bei  $37\,040$  ( $\log \epsilon 4.2$ ) und  $27\,400\text{ cm}^{-1}$  ( $\log \epsilon 2.50$ ). Bei Diphenylfulven ist die *schwache*, langwellige Bande als Schulter zu erkennen<sup>12)</sup>, bei Phenylfulvenen wurde sie bisher nicht beobachtet. Die *starke* Bande wird bathochrom verschoben: 6-Phenyl-fulven absorbiert bei  $33\,300\text{ cm}^{-1}$ , 6,6-Diphenyl-fulven bei  $30\,500\text{ cm}^{-1}$ ; eine neue kurzwellige Bande tritt bei  $40\,800$ – $43\,480$  bzw.  $40\,320\text{ cm}^{-1}$  ( $\log \epsilon 4.17$ ) auf, die bei den Alkylfulvenen über  $50\,000\text{ cm}^{-1}$  liegen dürfte. Quantenmechanische Berechnungen von A. L. SKLAR<sup>13)</sup> zeigen, daß die längstwellige Bande dem Übergang in einen Anregungszustand mit wenig polarem Charakter entsprechen sollte, während an dem Anregungszustand, der der zweiten starken Bande entspricht, polare Formeln großen Anteil besitzen müßten.

Der Einfluß polarer Substituenten auf die UV-Absorption sollte sich nach dem Vorstehenden vor allem bei der starken zweiten Bande bemerkbar machen. Abbild. 1 zeigt nun die Absorptionskurven der 6-Methyl-6-phenyl-fulvene (Maxima s. Tab. 3).

Folgende Aussagen sind möglich:

1. Alle Spektren zeigen zwei starke Banden, zusätzlich im langwelligen Gebiet, bei  $25\,000$ – $26\,000\text{ cm}^{-1}$ , eine Schulter. Diese ist ohne Zweifel nach Lage und Extinktionskoeffizienten dem gleichen Übergang zuzuordnen wie die schwache langwellige Bande bei Fulven selbst.

2. Bei den 6-Methyl-6-phenyl-fulvenen und den 6-Phenyl-fulvenen verschiebt sich das Maximum der ersten starken Bande („*p*-Bande“) mit zunehmendem Donatorcharakter des *p*-Substituenten stark ins Langwellige.

Tab. 3. UV-Maxima der Phenylfulvene  
(Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ , Intensitäten in  $\log \epsilon$ )

$R'' = \text{CH}_3$	$X = \text{H}$	34014 (4.22)	43860 (3.90)
	$\text{CH}_3$	33003 (4.26)	42373 (4.21)
	$\text{OCH}_3$	31250 (4.26)	43478 (3.97)
	Piperidino	27777 (4.19)	36650 (4.79)
$R'' = \text{H}$	$X = \text{H}^{14)}$	33333	40800–43478
	$\text{OCH}_3$	29647 (4.39)	42017 (3.95)
	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	25641 (4.52)	40000 (4.12)
$R'' = \text{C}_6\text{H}_5$	$X = \text{OCH}_3$	29240 (4.35)	41667 (4.23)

Wir können nun annehmen, daß an sich die polare Grenzformel B (bzw. C und Analoga) die energiereichere ist, daß ihr Energieinhalt aber mit steigendem Donatorcharakter des Substituenten X immer geringer wird; in demselben Maße wird die Formel immer stärker an der Mesomerie beteiligt. Andererseits sinkt der Energieinhalt des tatsächlichen, mesomeren Zustandes um so stärker, je „gleichmäßiger“ die Grenzformeln an der Mesomerie beteiligt sind.

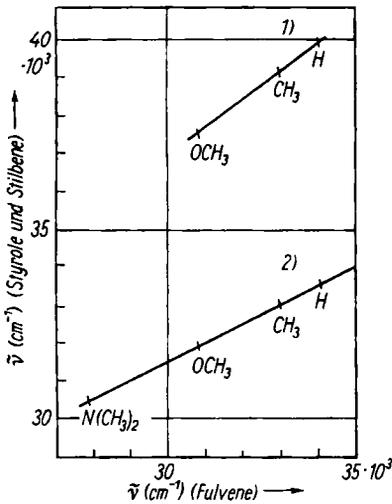
<sup>12)</sup> E. D. BERGMANN und Y. HIRSHERG, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17, 1091 [1950].

<sup>13)</sup> J. chem. Physics 5, 669 [1937].

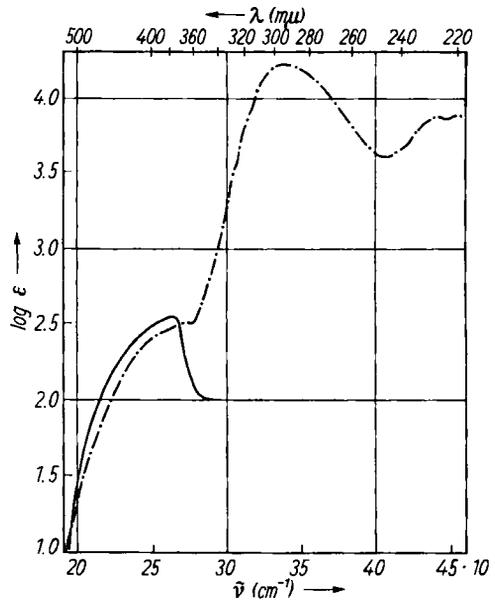
<sup>14)</sup> J. H. DAY und J. C. LUKMAN, Ohio J. Sci. 52, 335 [1952].

Da nun nach unseren Ergebnissen mit steigenden Donatoreigenschaften von X auch die *Anregungsenergie* des Elektronensystems kleiner wird, muß an der Mesomerie im angeregten Zustand die polare Grenzformel B (bzw. C) relativ noch stärker beteiligt sein als im Grundzustand der Moleküle. Das heißt aber, daß dieser Anregungszustand, der zu der „*p*-Bande“ gehört, stärker polar gebaut ist als der Grundzustand — in Übereinstimmung mit den Voraussagen von SKLAR<sup>13)</sup>.

Trägt man die Wellenzahlen der Absorptionsmaxima unserer Fulvene gegen die analogen Werte entsprechend substituierter Styrole<sup>15)</sup> bzw. Stilbene<sup>16)</sup> auf, so ergeben sich Geraden (Abbild. 2). Dies weist einmal daraufhin, daß die Maxima analogen Übergängen zugeordnet werden können, zum anderen zeigt die Folge in der Größe des Anstiegs, Fulvene > Styrole > Stilbene, daß bei den 6-Phenyl-fulvenen Elektronendonatorgruppen am Phenylkern einen besonders starken Einfluß auf die Absorption ausüben.



Abbild. 2. Vergleich der Wellenzahlen der UV-Absorptionsmaxima *p*-substituierter Styrole (1) und Stilbene (2) mit denjenigen der entspr. Methylphenylfulvene



Abbild. 3. UV-Spektrum von 6-Methyl-6-phenyl-fulven in Heptan (---) und CS<sub>2</sub> (—)

3. Bei den 6-[*p*-Methoxy-phenyl]-fulvenen ergibt sich für die Absorptionsmaxima und die Extinktion der „*p*-Bande“ die gleiche Folge wie bei den Molrefraktionen:  $R'' = \text{H, C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3$ . Wir werten dies als weiteren Hinweis auf den Einfluß sterischer Hinderung der Coplanarität. Nach der Näherungsformel von E. A. BRAUDE<sup>17)</sup>

$$\epsilon/\epsilon_0 = \cos^2 \varphi$$

<sup>15)</sup> K. C. BRYANT, GR. T. KENNEDY und E. M. TAUNER, J. chem. Soc. [London] 1949, 2389; H. A. LAITINEN, F. A. MILLER und T. D. PARKS, J. Amer. chem. Soc. 69, 2707 [1945].

<sup>16)</sup> B. ARENDS, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1936 [1931]; E. HERTEL und H. LÜHRMANN, Z. physik. Chem., Abt. B 44, 201 [1939].

<sup>17)</sup> Experientia [Basel] 11, 457 [1955].

ist der Verdrehungswinkel  $\varphi$ , um den der 6-Phenylkern aus der Ebene des Fulvensystems herausgedreht ist, abschätzbar aus dem Extinktionskoeffizienten der Bande für die Verbindung,  $\epsilon$ , und dem für eine eben gebaute Vergleichsverbindung,  $\epsilon_0$ . Für 6-Methyl-6-[*p*-methoxy-phenyl]-fulven ergibt sich danach ein Verdrillungswinkel von ca. 30°.

Eine Anomalie der Fulvenspektren ist noch zu klären: Wie BERGMANN<sup>2)</sup> berichtet, ist die Absorption von 6.6-Diphenyl-fulven in CS<sub>2</sub> im Vergleich zu der in dem sonst benutzten Lösungsmittel Dioxan stark bathochrom verschoben: das in CS<sub>2</sub> (durchlässig bis 29000 cm<sup>-1</sup> bei 1 cm Schichtdicke) beobachtete Maximum liegt bei ca. 26700 cm<sup>-1</sup> statt bei ca. 30500 cm<sup>-1</sup>. Dieser große Effekt wird auf Komplexbildung und stärkere Polarisierung des Systems durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zurückgeführt<sup>18)</sup>.

Wir haben zur Prüfung dieser Annahme bei 6-Methyl-6-phenyl-fulven das Spektrum und das Dipolmoment in CS<sub>2</sub> gemessen. Das Dipolmoment war in CS<sub>2</sub> (1.13 D) und in Benzol (1.17 D) praktisch gleich groß, eine spezifische Wechselwirkung zwischen Fulven und Lösungsmittel läßt sich so also nicht nachweisen. Das Spektrum zeigt Abbild. 3. Die in CS<sub>2</sub> gefundene Bande ist danach in Lage und Intensität fast identisch mit der „Vorbande“, die wir bei allen unseren Fulvenen in Heptan beobachtet haben. Wir glauben daher, daß die Phenylfulvene in CS<sub>2</sub> keine Bathochromie zeigen, sondern daß in diesem Lösungsmittel die sonst oft verdeckte „Vorbande“ deutlich beobachtbar wird.

Damit ergibt sich im übrigen eine formelle Analogie zwischen den Anregungsstufen des Fulven- und Benzolsystems:

Nebenbande	38 500 cm <sup>-1</sup>	verboten	ca. 27 000 cm <sup>-1</sup>	schwach
1. Hauptbande	50 000 cm <sup>-1</sup>	stark	37 000—41 000 cm <sup>-1</sup>	stark
2. Hauptbande	55 000 cm <sup>-1</sup>	stark	> 50 000 cm <sup>-1</sup>	stark

#### V. IR-SPEKTREN UND MOLEKÜLSCHWINGUNGEN

Von allen untersuchten Fulvenen wurden die IR-Spektren aufgenommen; die flüssigen Verbindungen wurden dabei in Substanz (als Filme), die festen in KBr eingebettet, z. T. auch in CCl<sub>4</sub>-Lösung untersucht.

Wir versuchten, charakteristische Banden des Fulvensystems zu finden, um aus ihrer Lage Rückschlüsse auf die Molekularstruktur der Verbindungen zu gewinnen. Das IR-Spektrum der Stammsubstanz, des Fulvens, ist durch die Arbeit von THIEC und WIEMANN<sup>7)</sup> bekannt. Wir verglichen unsere Spektren außerdem mit denen von Verbindungen, die ebenfalls den 6 $\pi$ -Zustand des Fünfringes besitzen sollten, und zwar: Diazocyclopentadien<sup>19)</sup> und Dicyclopentadienyl-Fe, -Ni und -Ru, bei denen E. R. LIPPINCOTT und R. D. NELSON<sup>20)</sup> eine Schwingungszuordnung vorgenommen haben. Die charakteristischen Banden des Phenylkerns, der Methylgruppe und der sonstigen Substituenten (OCH<sub>3</sub>, NR<sub>2</sub>) treten in den IR-Spektren der untersuchten Fulvene in normaler Lage auf.

<sup>18)</sup> Vgl. auch A. L. LE ROSEN und CH. E. REID, J. chem. Physics 20, 233 [1952].

<sup>19)</sup> W. VON E. DOERING und C. H. DEPUY, J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 [1953].

<sup>20)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 4990 [1955].

Bei den übrigen starken und mittelstarken Banden erlaubt der Vergleich folgende Aussagen:

Die Banden der 6-Phenyl-fulvene, die nicht auf Schwingungen der Substituenten R' oder R'' zurückgeführt werden können, besitzen zum größten Teil Analoga in den Spektren des Fulvens (I) selbst, des Diazocyclopentadiens (II) und des Ferrocens (III). In Tab. 4 sind die Banden aufgeführt, die bei den meisten untersuchten Verbindungen, einschließlich I–III, auftreten, sie sind den Angaben von LIPPINCOTT und NELSON<sup>20)</sup> über Bandenlagen und Zuordnungen bei III gegenübergestellt. Die in der Tab. genannten Banden sind im übrigen auch in dem kürzlich von C. H. SCHMIDT<sup>21)</sup> angegebenen IR-Spektrum des 6- $\alpha$ -Furyl-fulvens vorhanden.

Tab. 4. Charakteristische Banden des Fulvensystems in den 6-Phenyl-fulvenen (Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>22)</sup>

Bandenlage	Intensität	Bandenlage bei III <sup>20)</sup>	Zuordnung bei III <sup>20)</sup>
1535–1565	mittelstark	1550	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1430–1450	stark	1408	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1300–1335	mittelstark bis stark	nicht bei II und III	
1250–1290	variabel	nicht bei III	
980–1000	mittelstark	1002	$\delta(\text{CH})$
910–920	mittelstark	900	Ringdeformation
890–910	stark	900	Ringdeformation
750–770	sehr stark	nicht bei II und III	
710–740	variabel	nicht bei I und III	

Zum weiteren Vergleich wurden die Spektren ähnlicher Verbindungen – 27 einfachere Styrylderivate sowie Diphenylpolyene<sup>23)</sup> – herangezogen. Dabei wurden folgende Koinzidenzen festgestellt:

a) Im Bereich 1535–1565  $\text{cm}^{-1}$  tritt – außer der bei 1560–1590 z. T. beobachtbaren Aromatenschwingung – bei den ähnlichen Verbindungen keine Absorption auf.

b) Alle Styrylderivate zeigen, gegebenenfalls zusätzlich zur  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ , mittelstarke bis starke Absorptionen im Bereich 1430–1470  $\text{cm}^{-1}$ .

c) Schwache bis mittelstarke Banden zwischen 1300 und 1330  $\text{cm}^{-1}$  sind bei vier Styrylthiazolinen<sup>24)</sup> und drei  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}$ -Verbindungen<sup>25)</sup> zu beobachten, bei den anderen Substanzen nicht.

d) 14 Styrylderivate zeigen Banden im Bereich 1250–1290  $\text{cm}^{-1}$ , die  $\omega,\omega'$ -Diphenylpolyene nicht.

e) Kurz unterhalb von 1000  $\text{cm}^{-1}$  absorbieren 17 der Styrylverbindungen, dabei zeigen die  $\omega,\omega'$ -Diphenylpolyene (von Dien ab) und die Substanzen mit der  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}$ -Gruppierung starke Absorption.

<sup>21)</sup> Chem. Ber. **90**, 1352 [1957].

<sup>22)</sup> Die Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation in der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Butterworth Scientific Publications, London W. C. 2, referiert werden.

<sup>23)</sup> K. LUNDE JR. und L. ZECHMEISTER, Acta chem. scand. **8**, 1421 [1954].

<sup>24)</sup> W. OTTING und F. DRAWERT, Chem. Ber. **88**, 1469 [1955].

<sup>25)</sup> G. GAMBONI, V. THEUS und H. SCHINZ, Helv. chim. Acta **38**, 255 [1955].

f) 16 Verbindungen, darunter alle Diphenyl-polyene, haben schwache bis mittelstarke Banden im Bereich  $910-930\text{ cm}^{-1}$ .

g) Stärkere Absorption zwischen  $890-910\text{ cm}^{-1}$  tritt nur bei den beiden stereoisomeren 4-Phenyl-buten-(3)-onen-(2)<sup>23)</sup> auf.

h) Alle  $\omega,\omega'$ -Diphenyl-polyene, die *cis*-Äthylengruppierungen enthalten, sowie *cis*-Zimtaldehyd und *cis*-4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) zeigen zusätzlich zur  $\gamma$ -Schwingung der aromatischen C-H-Bindung zwischen  $750$  und  $770\text{ cm}^{-1}$  eine mittelstarke bis starke Bande.

i) Absorption etwas oberhalb von  $710\text{ cm}^{-1}$  tritt ebenfalls bei den meisten *cis*-olefinischen Systemen auf (8 von 10 geprüften Verbindungen), meist als Doppelbande mit der  $\gamma$ (CH)-Bande.

Charakteristisch für das Fulvensystem scheint also vor allem die starke Bande bei  $890-910\text{ cm}^{-1}$  zu sein; den  $\gamma$ -Schwingungen des *cis*-substituierten Doppelbindungssystems kann — in Übereinstimmung mit Angaben von LUNDE und ZECHMEISTER<sup>23)</sup> und im Werk von L. J. BELLAMY<sup>26)</sup> — die Absorption bei  $750-770$  und  $710$  bis  $740\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.

Bei Ferrocen ist auch die Lage der IR-aktiven CH-Valenzfrequenz angegeben; wir haben die entsprechenden Banden bei den 6-Methyl-6-phenyl-fulvenen gemessen, die  $\nu$ (CH) liegt hier bei  $3060-3070\text{ cm}^{-1}$ , höher als sonst für Verbindungen des Typs *cis*-RCH:CHR beobachtet. III, das einen stark „aromatisierten“ Fünfring besitzen soll, zeigt die Bande bei  $3085\text{ cm}^{-1}$ . Dies zeigt wiederum — in Übereinstimmung mit unseren sonstigen Ergebnissen —, daß bei den von uns untersuchten 6-Phenyl-fulvenen der Cyclopentadienring stark negativiert ist.

Donatorgruppen üben auf die Lage der IR-Banden, soweit bisher erkennbar, nur geringe Wirkung aus; ohne Deutung sei lediglich auf drei Phänomene hingewiesen:

a) Die Bande bei  $1430-1450\text{ cm}^{-1}$  liegt bei den NR<sub>2</sub>-substituierten 6-Phenyl-fulvenen deutlich tiefer, bei  $1390-1400\text{ cm}^{-1}$ , ähnlich wie beim Ferrocen und beim Diazocyclopentadien.

b) Die Bande bei  $1300-1335\text{ cm}^{-1}$  spaltet bei allen drei Methoxyverbindungen auf.

c) Die Ringschwingung bei  $890-910$  und die Bande bei  $710-740\text{ cm}^{-1}$  scheinen sich mit steigender Polarität des Fulvensystems zu größeren Frequenzen hin zu verschieben.

## VI. DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTEN UND ASSOZIATION

Bei 6-Methyl-6-phenyl- und -6-*p*-tolyl-fulven wurde die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten im flüssigen Zustand zwischen  $20$  und  $50^\circ$  gemessen. Aus diesen Daten und den entsprechenden Werten für Brechungsindex und Dichte berechneten wir nach der Onsager-Formel<sup>27)</sup>

$$\mu^2 = \frac{9 k T}{4 \pi N_L} \cdot \frac{(2 \epsilon + n_D^2) (\epsilon - n_D^2)}{\epsilon (n_D^2 + 2)^2} \cdot \frac{M}{d}$$

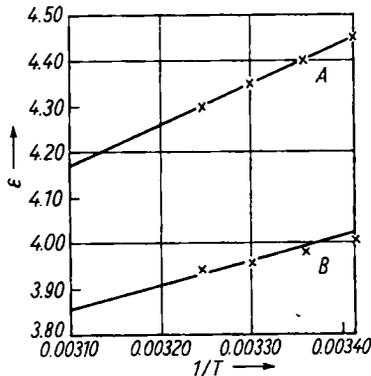
die Dipolmomente, die Tab. 5 zeigt.

<sup>26)</sup> The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Methuen & Co. Ltd., London 1954.

<sup>27)</sup> Vgl. CH. PH. SMYTH, Dielectric Behavior and Structure, S. 31, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1955.

Tab. 5. Dipolmomente von 6-Methyl-6-phenyl- und -6-*p*-tolyl-fulven nach ONSAGER  
 (in Debye-Einheiten)

$t$ (°C)	6-Methyl-6-phenyl-fulven	6-Methyl-6- <i>p</i> -tolyl-fulven	
		Messung bei steigender Temperatur	Messung bei fallender Temperatur
20	1.13	1.37	1.34
25	1.14	1.37	
30	1.15	1.37	1.36
35	1.16	1.37	
40	1.16	1.374	1.364
50	1.17	1.38	


 Abbild. 4. Dielektrizitätskonstanten von 6-Methyl-6-phenyl- (B) und 6-Methyl-6-*p*-tolyl-fulven (A) in Abhängigkeit von der Temperatur

Folgende Aussagen sind möglich:

1. Die Dipolmomente der beiden Verbindungen sind — im Rahmen der Fehlergrenzen — gleich den Werten, die in Benzollösung bestimmt wurden. Da bei der Onsager-Beziehung zwar die unspezifische Dipol-Dipolwechselwirkung berücksichtigt ist, jede spezifische Assoziation aber sich in einem Abweichen der  $\mu$ -Werte für die Flüssigkeit von den Lösungsdaten bemerkbar machen muß, bedeutet unser Ergebnis: In den unverdünnten flüssigen Phenylfulvenen ist keine spezifische Assoziation bemerkbar.

2. Dies geht auch aus der Temperaturabhängigkeit der DK-Werte hervor:

Für  $\epsilon \gg n^2$  soll die Näherung  $\epsilon = A + B/T$  (vgl. l. c.<sup>20</sup>) gelten, falls keine spezifische Assoziation in der Flüssigkeit auftritt. Wie Abbild. 4 zeigt, ist die Gleichung bei den beiden untersuchten Fulvenen erfüllt.

3. Bei 6-Methyl-6-*p*-tolyl-fulven haben wir die DK-Messungen an derselben Probe erst bei steigender, dann bei fallender Temperatur durchgeführt. (Versuchsdauer 2 Stdn.) Die Dipolmomente bei jeweils gleichen Temperaturen unterscheiden sich nicht sehr, das später bestimmte Moment ist jedoch in allen drei Fällen etwas kleiner. Die Wärmepolymerisation des Fulvens während des Versuchs erfolgt also, wie zu erwarten, unter Momentverminderung.

## VII. REAKTIONSFÄHIGKEIT

Bisher können hier nur wenige qualitative Aussagen gemacht werden. Bei den 6-Methyl-6-aryl-fulvenen steigt die Beständigkeit (unter  $N_2$ ) in der Reihe der *p*-Substituenten  $H, CH_3 < OCH_3, \text{Piperidino}$ ; mit steigender Begünstigung der polaren Grenzformel scheint also die Stabilität der Fulvene gegen Polymerisation zuzunehmen. Vielleicht ist auch so zu deuten, daß wir von der *p*-Tolylverbindung noch ein Maleinsäureanhydrid-Addukt erhielten, jedoch nicht mehr von dem *p*-Methoxyderivat. Vor weiteren Aussagen muß folgendes beachtet werden: Die Beantwortung der Frage, welchen Einfluß die Molekularstruktur auf die Reaktionsfähigkeit der Fulvene ausübt, ist gleichbedeutend mit Aussagen über den Konstitutionseinfluß auf Ausgangs- und *Übergangszustand* einer speziellen Reaktion. Bei den Additionsreaktionen des Fulvensystems ist nun im *Übergangszustand* bestimmt eine weitgehende Näherung beider Reaktionspartner anzunehmen.

Sterische Hinderung dieses Nahekommens sollte danach Stabilisierung des Systems gegen Addition bewirken. Vielleicht ist so die bei den 6-R''-6-[*p*-methoxy-phenyl]-fulvenen beobachtete Reihenfolge der Beständigkeit zu verstehen:  $R'' = C_6H_5 > CH_3$

H. Bei sehr starker Negativierung des Cyclopentadienringes scheint auch bei un gehinderter Reaktionsmöglichkeit die Stabilisierung zu überwiegen: 6-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-fulven ist die beständigste der untersuchten Verbindungen.

Wir hoffen, später mehr und Sicheres über dies Problem berichten zu können.

## ZUSAMMENFASSUNG

Wir versuchten, aus Daten physikalischer Eigenschaften Aussagen über den Einfluß polarer Substituenten auf die Struktur des Fulvensystems zu gewinnen. Jede einzelne Eigenschaft gab dabei Hinweise, die Summe aller läßt folgende Schlüsse verhältnismäßig sicher zu:

1. Bei den 6-Phenyl-fulvenen können am Benzolkern *p*-ständige Substituenten an der Mesomerie teilnehmen, Donatorgruppen erhöhen dabei den „Anteil“ der polaren Grenzformel ganz erheblich.

2. In dem Maße, wie der Einfluß dieser Grenzformel zunimmt, steigt auch die Polarisierbarkeit des Elektronensystems.

3. Die intensive UV-Bande bei  $25000 - 35000 \text{ cm}^{-1}$  der 6-Phenyl-fulvene ist einem Übergang in einen Anregungszustand zuzuschreiben, an dem die polare Grenzformel stärkeren Anteil hat als am Grundzustand.

4. Das Fulvensystem ist durch charakteristische IR-Banden gekennzeichnet.

5. Zweitsubstituenten in 6-Stellung des Fulvensystems können die Teilnahme des Phenylkerns an der Mesomerie sterisch hindern. In diesem Sinne deuten wir auch die Anomalie bei dem Dipolmoment des 6-Methyl-6-phenyl-fulvens: wie bei den *p*-substituierten Derivaten ist bei der Stammverbindung eine coplanare Lage von Phenylkern und Fulvensystem nicht möglich, die Konjugation über das gesamte  $\pi$ -Elektronensystem ist sterisch gehindert, das Dipolmoment entspricht daher angenähert dem des Fulvens selbst.

Herrn Prof. NERDEL danken wir für seinen Rat bei dieser Arbeit.

Frl. Dr. FAASS danken wir für die Ausführung der Mikroanalysen, Herrn Dr. HEERING und Herrn LEMMERICH von der Fa. Siemens-Schuckert-AG., Kabelwerk, für die Aufnahme eines Teils der IR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*6-Methyl-6-phenyl-fulven*<sup>28)</sup>: In einem Vierhalskolben, versehen mit Tropftrichter, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und einem Kühler, durch den ein KPG-Rührer ging, wurden 45 g KOH in 150 ccm Methanol unter Reinstickstoff gelöst (KOH-Anfangskonzentration 38 Gew.-%), die Lösung wurde auf  $-5^{\circ}$  abgekühlt. Dazu wurde innerhalb von 40 Min. unter Rühren eine Mischlösung von 100 g *Acetophenon* (Sdp.  $201^{\circ}$ ) und 55 g frisch dargestelltem monomerem *Cyclopentadien* (Sdp.  $41^{\circ}$ ) in 100 ccm Methanol gegeben; die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg dabei auf  $29^{\circ}$ . Die rote Lösung wurde unter  $N_2$  noch 40 Min. bei Zimmertemperatur gerührt, dann zwischen Äther und Eiswasser verteilt; die abgetrennte wäßr. Schicht wurde schnell mit verd. Schwefelsäure neutralisiert (Phenolphthalein) und zweimal ausgeäthert. Die Ätherauszüge wurden zweimal mit Wasser gewaschen (Abtrennung harziger Schmierer) und dann mit  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach Absaugen des Äthers unter  $N_2$  wurde das Fulven aus einem Metallbad im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert.

Fractionen: I, Sdp.<sub>3,5</sub>  $80-106^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.5568; II, Sdp.<sub>3,5</sub>  $106-111^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.6292; III, Sdp.<sub>3,5</sub>  $111^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.6373.

Bei III trat im IR-Spektrum noch eine deutliche Carbonylbande auf, die Fraktion wurde daher weiter durch Destillation an einer heizbaren Vigreux-Kolonnen (Kolonnentemperatur  $20^{\circ}$  unter dem Sdp. des Fulvens) gereinigt, Ausb. 37 g (26 % d. Th.). Reines *6-Methyl-6-phenyl-fulven* hat Sdp.<sub>0,3</sub>  $89^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.6383,  $d_4^{20}$  1.0204. Die DK-Werte, Brechungsindices und Dichten für verschiedene Temperaturen zeigt Tab. 6.

Das Fulven wurde unter Reinstickstoff im Eisschrank aufbewahrt und vor jeder Messung, wie oben beschrieben, destilliert.

Analog wurden dargestellt:

*6-Methyl-6-p-tolyl-fulven*, durch Zugabe von 100 g *p-Methyl-acetophenon* (Sdp.  $227^{\circ}$ ) und 56 g *Cyclopentadien* zu einer Lösung von 75 g KOH in 200 ccm Methanol; Ausb. 36 g (27 % d. Th.), Sdp.<sub>0,4</sub>  $117.5^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.6330,  $d_4^{20}$  1.0011.

$C_{14}H_{14}$  (182.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.73 H 7.86

*6-Methyl-6-[p-methoxy-phenyl]-fulven*, durch Zugabe von 100 g *p-Methoxy-acetophenon* (Sdp.<sub>1,5</sub>  $131^{\circ}$ , Schmp.  $38^{\circ}$ ) und 45 g *Cyclopentadien* in 100 ccm Methanol zu 75 g KOH in 200 ccm Methanol. Das Reaktionsgemisch erstarrte kristallin; bei den Destillationen wurden daher Vorstoß und Vorlage von außen geheizt; Ausb. an Reinprodukt 7.8 g (5.6 %), Schmp.  $66-67^{\circ}$ , Sdp.<sub>0,3</sub>  $127^{\circ}$ ,  $n_D^{25}$  1.6219,  $d_4^{25}$  0.9895.

$C_{14}H_{14}O$  (198.3) Ber. C 84.81 H 7.12 Gef. C 84.56 H 7.27

*6-[p-Methoxy-phenyl]-fulven*<sup>29)</sup> wurde analog der 6-Methylverbindung durch Zugabe von 130 g *Anisaldehyd* (Sdp.<sub>12</sub>  $117.5^{\circ}$ ) und 65 g *Cyclopentadien* in 100 ccm Methanol zu 35 g

<sup>28)</sup> a) J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 666 [1900]; b) R. B. THOMPSON und H. S. BLOCK, Amer. Pat. 2512698, C. 1951 I, 529.

<sup>29)</sup> a) J. THIELE und H. BALHORN, Liebigs Ann. Chem. **348**, 1 [1906]; b) V. GRIGNARD und C. COURTOT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **158**, 1763 [1914]; C. COURTOT, Ann. Chimie **4**, 68 [1915].

KOH in 200 ccm Methanol dargestellt; Anfangstemperatur  $-12^{\circ}$ . Das Reaktionsgemisch erstarrte zu einem Kristallbrei, der schnell unter  $\text{CO}_2$  abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen wurde. Nach Aufnehmen in Äther, gründlichem Auswaschen, Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  unter Absaugen des Lösungsmittels wurde zuerst mehrmals aus Alkohol (Abtrennung gelber und harziger Produkte), dann aus Petroläther (Sdp.  $50-80^{\circ}$ ) durch Abkühlen der Lösung auf  $-70^{\circ}$  umkristallisiert. Ausb. 16 g (9.1 % d. Th.), Schmp.  $70.5^{\circ}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$  (183.2) Ber. C 84.75 H 6.57 Gef. C 84.80 H 6.66

Das Fulven ist sehr empfindlich; 20 Min. an der Luft aufbewahrt, ergab die Analyse: C 83.90, H 6.54.

6-*p*-Dimethylamino-phenyl]-fulven, durch Zugabe von 25 g Cyclopentadien zu einer Lösung von 40 g KOH und 50 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd (Sdp.<sub>1</sub>  $155^{\circ}$ , Schmp.  $70$  bis  $71^{\circ}$ ) in 360 ccm Methanol, Reaktionstemperatur  $-12$  bis  $-15^{\circ}$ . Das Rohprodukt wurde 6mal aus Petroläther (Sdp.  $50-80^{\circ}$ ) umkristallisiert; Ausb. 8 g (12 %). Bei Aufarbeitung durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol bzw. Petroläther, dann Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Elution mit Benzol stieg die Ausbeute auf 30 %, Schmp.  $106.5^{\circ}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$  (197.3) Ber. C 85.24 H 7.67 N 7.10  
Gef. C 85.15, 85.29 H 7.70, 7.70 N 7.13

6-Phenyl-6-*p*-methoxy-phenyl]-fulven: Zu einer Lösung von 8 g Na in 200 ccm absol. Methanol wurden im  $\text{N}_2$ -Strom 20 g Cyclopentadien in 30 ccm Methanol gegeben und die Lösung auf  $45^{\circ}$  erwärmt. Hierzu wurden im Verlauf von 30 Min. 50 g *p*-Methoxy-benzophenon (Schmp.  $62^{\circ}$ ) in 150 ccm Methanol gegeben, das Reaktionsgemisch wurde dann unter erneutem Zusatz von 10 g Cyclopentadien noch 90 Min. bei  $45-50^{\circ}$  gehalten. Nach Zersetzen mit Eis, Ausäthern, Waschen des Ätherauszuges, Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Absaugen des Äthers wurde der Rückstand mit Petroläther angerieben und die Petrolätherlösung (Rückstand Keton) zweimal aus heißem Alkohol umkristallisiert. Die weitere Reinigung erfolgte durch dreimaliges Chromatographieren der Benzollösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Elution mit Benzol (Keton und Polymere werden erst durch Chloroform eluiert); anschließend wurde noch einmal aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 13 g (21 %), Schmp.  $83.5-84.5^{\circ}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$  (260.3) Ber. C 87.66 H 6.20 Gef. C 87.28 H 6.29

*p*-Piperidino-acetophenon: Ein Gemisch aus 130 g *p*-Brom-acetophenon und 300 ccm Piperidin wurde 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht; nach 30 Stdn. war das Produkt teilweise fest geworden. Nach Zusatz von 300 ccm Alkohol wurde mit Eiswasser zersetzt, ausgeäthert und der Ätherauszug nach Auswaschen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Absaugen der flüchtigen Bestandteile wurde das Keton dreimal aus viel Petroläther (Sdp.  $50-80^{\circ}$ ) umkristallisiert. *p*-Piperidino-acetophenon kristallisiert in farblosen Blättchen, Schmp.  $88.5-89.5^{\circ}$ , Ausb. 25 g (19 % d. Th.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}$  (203.3) Ber. C 76.81 H 8.34 N 6.89 Gef. C 76.76 H 8.56 N 6.78

6-Methyl-6-*p*-piperidino-phenyl]-fulven: Zu der Lösung von 40 g KOH in 200 ccm Methanol wurden bei  $-5^{\circ}$  gleichzeitig eine Lösung von 30 g *p*-Piperidino-acetophenon und 20 g Cyclopentadien in 200 ccm Methanol sowie 40 g KOH portionsweise zugegeben; das braungefärbte Reaktionsgemisch wurde danach 3 Stdn. bei  $35-40^{\circ}$  gerührt. Nach Zersetzen mit Eiswasser wurde in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Benzol chromatographiert. Bei dem ersten Durchlaufchromatogramm wurden Fulven und Ausgangsketon zusammen eluiert, eine Trennung konnte weder durch Kristallisation aus Petroläther noch durch verlustreiche Destillation (Sdp.<sub>0.4</sub>  $198-205^{\circ}$ ) erreicht werden. Bei erneuter Chromatographie des Destillats aus

Benzol ließ sich jedoch das Fulven rein (nach IR-Spektrum frei von Keton) in einer Ausb. von 5.4 g (14 %) isolieren. Die Substanz ist ein rotes Öl, Schmp. ca.  $-17^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  ca. 1.673.

$C_{18}H_{21}N$  (251.4) Ber. C 86.02 H 8.42 N 5.57 Gef. C 85.45 H 8.84 N 4.89

Die Substanz ist sehr luftempfindlich.

*6-Methyl-6-[p-chlor-phenyl]-fulven*: Analog der unsubstituierten Verbindung durch Zugabe von 50 g *p*-Chlor-acetophenon (Sdp.  $239^{\circ}$ ) und 23 g Cyclopentadien in 100 ccm Methanol zu 32 g KOH in 200 ccm Methanol unter mäßigem Erwärmen. Die Verbindung ist ein tiefrotes Öl, Sdp.<sub>5</sub>  $151^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.6472; erhalten wurden 5.6 g (8.5 % d. Th.); der größte Teil des Fulvens verharzte bei der Destillation. Auch beim Aufbewahren unter  $N_2$  bei tiefer Temperatur tritt im Verlauf weniger Stunden Verharzung ein.

Analoge Ergebnisse wurden bei der *p*-Bromverbindung erhalten.

*Maleinsäureanhydrid-Addukt des 6-Methyl-6-p-tolyl-fulvens*: 3 g Maleinsäure-anhydrid und 5 g frisch destilliertes 6-Methyl-6-p-tolyl-fulven wurden in 50 ccm Benzol gelöst und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Der nach Absaugen des Benzols zurückbleibende krist. Niederschlag ließ sich aus 30 ccm Essigester umkristallisieren; das gleiche Produkt entstand beim Stehenlassen einer Lösung von 3 g Maleinsäure-anhydrid und 5 g Fulven bei Zimmertemperatur (36 Stdn.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp.  $30-50^{\circ}$ ) wurden 4 g weiße Kristalle erhalten, Schmp.  $91^{\circ}$ .

$C_{18}H_{16}O_3$  (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75 Gef. C 76.79 H 5.99

*Messungen*: Wie erwähnt, waren die Substanzen z. T. sehr luftempfindlich. Dies erklärt auch die Unstimmigkeiten, die bei einigen Analysen auftreten. Alle Einwaagen wurden daher möglichst unter Luftabschluß, unter Verwendung eines Manipulators, vorgenommen. Die Messungen zur Bestimmung der Dipolmomente an Lösungen wurden mit dem Dipolmeter 01 nach Dr. habil. K. SLEVOGT durchgeführt, die benutzte Einfüllvorrichtung war ähnlich der von W. STROHMEIER und K. NÜTZEL<sup>30)</sup> beschriebenen. Die DK-Werte der reinen Flüssigkeiten wurden mit Dekameter 03 nach Dr. SLEVOGT gemessen, die Brechungsindices mit einem Abbe-Refraktometer der Fa. Zeiß.

Tab. 6. DK-Werte und Brechungsindices der flüssigen Fulvene

a) 6-Methyl-6-phenyl-fulven, b) 6-Methyl-6-p-tolyl-fulven

	<i>t</i> (°C)	DK	$n_D^t$	$d_4^t$
a)	20	4.00 <sub>5</sub>	1.6381	1.0204
	25	3.98 <sub>9</sub>	1.6358	1.0160
	30	3.96 <sub>5</sub>	1.6341	1.0122
	35	3.94 <sub>1</sub>	1.6307	1.0074
	40	3.91 <sub>2</sub>	1.6280	1.0042
	50	3.84 <sub>6</sub>	1.6229	0.9956
b)	20	4.45 <sub>8</sub>	1.6329	1.0011
	25	4.40 <sub>4</sub>	1.6302	0.9967
	30	4.34 <sub>8</sub>	1.6279	0.9931
	35	4.30 <sub>2</sub>	1.6254	0.9894
	40	4.26 <sub>3</sub>	1.6230	0.9856
	50	4.17 <sub>5</sub>	1.6180	0.9779
	40	4.23 <sub>8</sub>	—	—
	30	4.32 <sub>0</sub>	—	—
20	4.38 <sub>1</sub>	—	—	

<sup>30)</sup> Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 538 [1955].

Das zu den Messungen verwendete Benzol hatte  $n_D^{20}$  1.5000, es war 2–3 Tage über Na-K-Legierung in der Umlaufapparatur getrocknet worden. Die UV-Spektren wurden im Beckman-DU-Spektrophotometer in n-Heptanlösung (Konzentrationen  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  Mol/l) aufgenommen, die IR-Spektren z. T. mit einem halbautomatischen Leitz-Gerät, z. T. mit einem Perkin-Elmer, Modell 21.

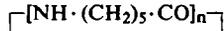
HELMUT ZAHN und HELMUT DETERMANN<sup>1)</sup>

SYNTHESE CYCLISCHER OLIGAMIDE  
DER  $\epsilon$ -AMINO-CAPRONSÄURE NACH DER AZIDMETHODE<sup>2)</sup>

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 22. Juni 1957)

Die Synthese der cyclischen Oligamide der  $\epsilon$ -Amino-capronsäure



(I,  $n = 2-6$ ) nach der Methode von SHEEHAN und RICHARDSON nahm folgenden Verlauf: Carbobenzyloxy-[oligo- $\epsilon$ -amino-caproyl]-hydrazid  $\rightarrow$  Amino-hydrazid-hydrobromid  $\rightarrow$  Amino-azid-hydrobromid  $\rightarrow$  Cycloamid.

Die erste Synthese eines cyclischen Oligamids der  $\epsilon$ -Amino-capronsäure ist E. REXROTH 1955 gelungen<sup>3)</sup>. Aus dem linearen Diamid wurde nach der Methode des gemischten Anhydrids von BOISSONNAS<sup>4)</sup> das cyclische Diamid I,  $n = 2$ , synthetisiert. Die Ausbeute war mit etwa 10 % sehr unbefriedigend. Daher prüften wir andere Methoden zur Synthese von Cycloamiden und fanden mit F. SCHMIDT<sup>5)</sup> die intramolekulare Aminolyse von Amino-oligamid-aziden nach J. C. SHEEHAN und W. L. RICHARDSON<sup>6)</sup> sehr geeignet für die Synthese von c\*)-Mono-hexamethylen-adipinamid und c\*)-Di-hexamethylen-adipinamid. So wurde beim 28gliedrigen Ring eine Ausbeute von 60 % erzielt. Inzwischen erschien eine vorläufige Mitteilung von M. ROTHE und F.-W. KUNITZ<sup>7)</sup> über die Synthese der ringförmigen Oligomeren des Caprolactams I,  $n = 2-4$ , aus den linearen Oligamid-thioestern durch innermolekulare Aminolyse in

1) Auszug aus der Diplomarb. H. DETERMANN, Univ. Heidelberg 1957.

2) IX. Mitteil. über Oligomere vom Polyamid- und Polyestertyp. VIII. Mitteil. vgl. H. ZAHN, P. MIRÓ und F. SCHMIDT, Chem. Ber. 90, 1411 [1957].

3) Dissertat. Univ. Heidelberg 1955. Vgl. H. ZAHN und E. REXROTH, Z. analyt. Chem. 148, 181 [1955].

4) R. A. BOISSONNAS und I. SCHUMANN, Helv. chim. Acta 35, 2229 [1952].

5) F. SCHMIDT, Versuche 1956 im Rahmen der Doktorarbeit; vgl. Vortrag Freiburg 1.2. 1957; Angew. Chem. 69, 239, 270 [1957].

6) J. Amer. chem. Soc. 76, 6329 [1954].

\*) c: Cyclo.

7) Angew. Chem. 68, 414 [1956]; vgl. „Neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Theorie und Praxis der Hochpolymeren“, Tagungsbericht 1956 der Chemischen Gesellschaft in der DDR und Mitteil.-Bl. der Chem. Ges. in der DDR 5, 71 [1957].