

KLAUS HAFNER, HORST E. A. KRAMER, HANS MUSSO,
GOTTFRIED PLOSS und GÜNTHER SCHULZ

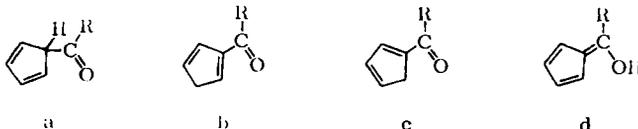
Über Wasserstoffbrücken, VII¹⁾

Die Struktur von 6-Hydroxy-fulven- oder
Cyclopentadien-aldehyden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München, dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn
(Eingegangen am 18. Februar 1964)

IR- und NMR-Spektren zeigen, daß *eine* Aldehyd- oder Ketogruppe am Cyclopentadien nicht ausreicht, um die tautomere 6-Hydroxy-fulven-Struktur zu stabilisieren. Bietet jedoch eine zweite Aldehydgruppe in der Nachbarstellung die Möglichkeit zu einer sehr festen intramolekularen Wasserstoffbrücke, so wird ausschließlich die 6-Hydroxy-fulven-aldehyd-(1)-Form ausgebildet. Die Struktur von 6-Amino-fulven-aldehyd-Derivaten wird ebenfalls aus den Spektren abgeleitet.

Cyclopentadien-aldehyde können in mehreren tautomeren Formeln, Ia–d, geschrieben werden. Die Darstellung dieser Verbindungen²⁾ wirft die Frage auf, ob sie in Lösung und im Kristall als Cyclopentadien, Ia–c, oder als 6-Hydroxy-fulven-Derivate Id vorliegen. In dieser Arbeit wird versucht, dieses Strukturproblem mit Hilfe von Schwingungs- (IR) und Protonenresonanzspektren (NMR) zu lösen.



I: R = H

II: R = CH₃

Der in reiner Form unbeständige und deshalb als Rohprodukt gemessene *Cyclopentadien-aldehyd* (I)³⁾ zeigt in konzentrierter und 10⁻³ m Tetrachlorkohlenstofflösung die typischen IR-Banden eines Aldehyds: bei 2801 und 2707/cm die C–H-Valenzschwingung und bei 1717, (1684s), 1676 und 1668/cm mehrere C=O-Banden, die den Tautomeren Ia, Ib und Ic zugeordnet werden können. Eine OH-Absorption oder andere Anzeichen für die 6-Hydroxy-fulven-Struktur Id lassen sich den Spektren nicht entnehmen.

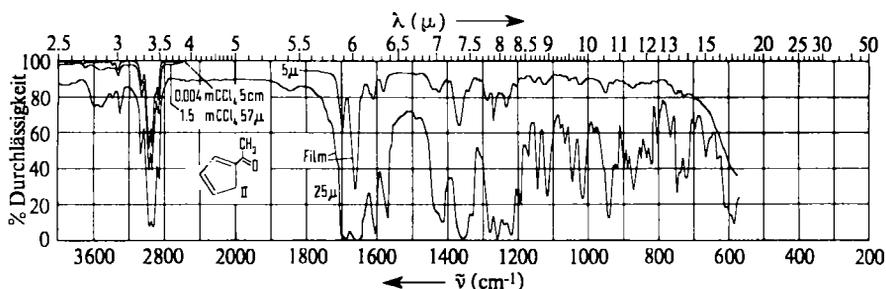
Acetyl-cyclopentadien (II)³⁾ liegt in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung ebenfalls ausschließlich als Gemisch der tautomeren Ketone IIa–c vor, in 20-proz.

¹⁾ VI. Mitteil.: H. MUSSO, Chem. Ber. 95, 1722 [1962].

²⁾ K. HAFNER, K. H. VÖPEL, G. PLOSS und C. KÖNIG, Liebigs Ann. Chem. 661, 52 [1963].

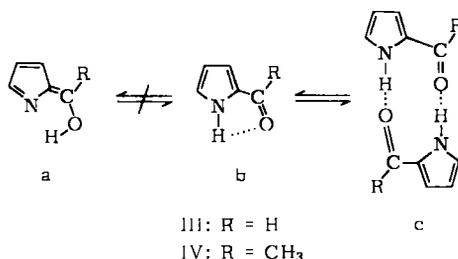
³⁾ K. HAFNER, G. SCHULZ und K. WAGNER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Lösung und in der reinen Flüssigkeit erkennt man im IR-Spektrum (Abbild. 1) um 3520/cm eine sehr wenig intensive, verwaschene Bande, die durch Wasserspuren oder einen geringen Gehalt an 6-Hydroxy-fulven II d gedeutet werden kann. Die C=O-Bande des nichtkonjugierten Ketons II a liegt bei 1701/cm, die konjugierten Ketone II b und c geben Anlaß zur verbreiterten C=O-Bande bei 1671/cm. Die Anwesenheit von drei Ketonen im Tautomerengemisch von II erkennt man auch im NMR-Spektrum an drei Signalen für die Methylgruppen bei 2.23, 2.29 und 2.32 ppm. Eine sehr schnelle Umwandlung der drei Tautomeren ineinander ist somit bei Raumtemperatur in Tetrachlorkohlenstoff ausgeschlossen.



Abbild. 1. IR-Spektrum des Gemisches der Acetyl-cyclopentadiene (IIa–c) als Film und in Tetrachlorkohlenstofflösung

Auch beim *Pyrrrol-aldehyd*-(2) (III b) und *2-Acetyl-pyrrrol* (IV b) ist ein Gleichgewicht mit einem 6-Hydroxy-azafulven (III a, IV a) denkbar. Die IR-Spektren zeigen beim Aldehyd III in 10^{-3} m Tetrachlorkohlenstofflösung eine intensive und wie im Pyrrrol- α -carbonsäureester⁴⁾ nur schwach assoziierte NH-Valenzschwingungsbande bei 3452/cm neben einer sehr breiten, wenig intensiven NH-Bande um 3271/cm, deren Intensität mit steigender Konzentration auf Kosten der ersten stark zunimmt und die deshalb dem Dimeren III c zugeordnet werden muß.

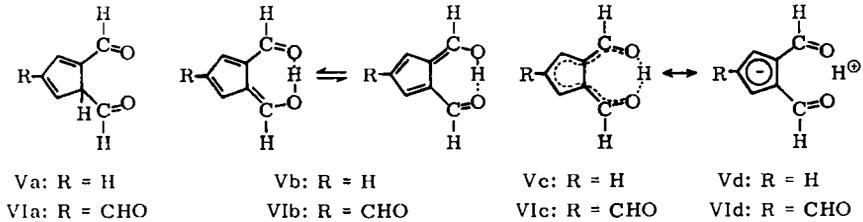


In dem etwas stärker polaren Chloroform liegt das Gleichgewicht bei derselben Konzentration mehr auf der Seite des Monomeren. Das NMR-Signal für den Aldehydwasserstoff liegt bei 9.50 ppm an der für Aldehyde und nicht für Hydroxy-methylen-gruppen gewohnten Stelle. Das Methylketon IV verhält sich spektroskopisch analog. Somit liegen beide Verbindungen eindeutig in der Acyl-pyrrrol-Struktur b vor, ein Gleichgewicht mit a ist nicht nachzuweisen. Dafür liegt nach dem weiter unten Gesagten auch kein Grund vor, denn nach der langwelligen Carbonylabsorption bei

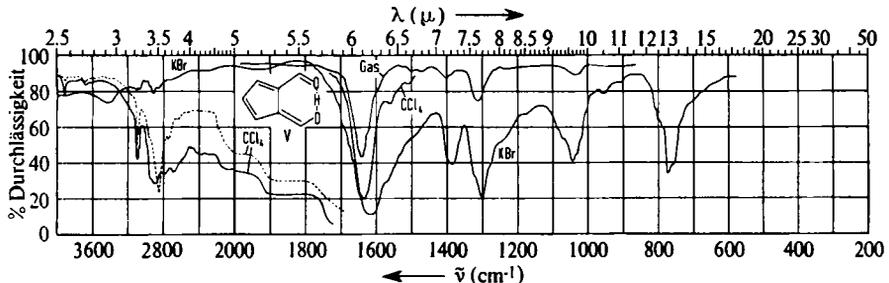
4) L. P. KUHN und G. G. KLEINSPEHN, J. org. Chemistry **28**, 721 [1963].

1654 und 1642/cm werden diese Verbindungen als vinyloge Säureamide in der Amino-keton-Form stabilisiert.

Im *Cyclopentadien-dialdehyd* (V)² ist weder im IR- noch im NMR-Spektrum eine freie Aldehydgruppe oder Hydroxygruppe zu erkennen. Das auffallend bandenarme IR-Spektrum stimmt für den Gaszustand, die 10^{-2} bis 10^{-3} m Lösung (CCl_4) und den Kristall (KBr und Hostafion-Öl) überein (Abbild. 2) und läßt bei 3101 und 3082/cm scharfe C—H-Banden erkennen, denen ein breiter verwaschener Absorptionsbereich von 3000 bis 2500/cm folgt. Durch Schütteln der Lösung mit schwerem Wasser wird die Intensität in diesem Bereich bis auf eine jetzt deutlich erkennbare Bande bei 2853/cm verringert. Dieser Absorptionsbereich kann einer sehr festen intramolekularen O—H...O-Wasserstoffbrücke zugeordnet werden; im Spektrum der deuterierten Substanz ist jedoch eine entsprechend verschobene Bande um 2000/cm nicht zu erkennen. Die breite und intensivste Bande des Spektrums bei 1631/cm rührt zweifellos von den im Sinne der Formel Vc delokalisierten C=O- und C=C-Doppelbindungen

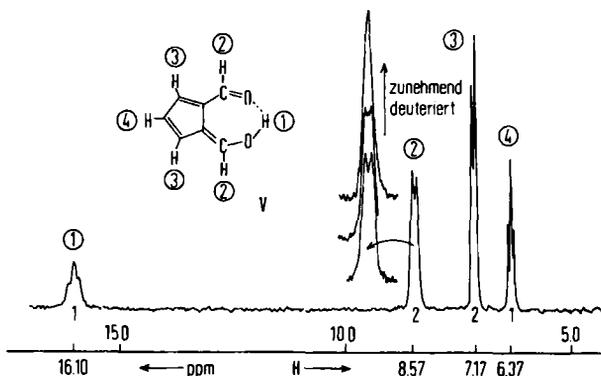


her. Da die CH-Banden beim Deuterieren nicht verschoben werden, ist ein Gleichgewicht mit jeglichen Cyclopentadien-dialdehyd-Strukturen, z. B. Va, ausgeschlossen, und die Verbindung muß als chelierter 6-Hydroxy-fulven-aldehyd-(2) (Vb) vorliegen.



Abbild. 2. IR-Spektrum des 6-Hydroxy-fulven-aldehyds-(2) (V) in Kaliumbromid, $5 \cdot 10^{-3}$ m in Tetrachlorkohlenstoff, im Gaszustand bei 100° , — — — deuteriert in Tetrachlorkohlenstoff

Die Schlußfolgerung aus den IR-Spektren wird durch das NMR-Spektrum (Abbild. 3) bestätigt. Es zeigt vier verschiedene Arten von Protonen im Verhältnis 1:2:2:1 an (Triplet 6.37 ppm, Dublett 7.17 ppm, $J_{3,4} = 3.6$ Hz, Dublett 8.57 ppm und Triplet 16.10 ppm, $J_{1,2} = 7.9$ Hz), deren Lage und Multiplizität eindeutig, wie im Spektrum angegeben, zugeordnet werden können. Die beiden Aldehydwasserstoffe sind gleichwertig, und ihr Signal liegt mit 8.57 ppm bei auffallend hohen Feldstärken zwischen den Signalen, wie man sie für eine freie Aldehydgruppe (9.8 ppm) und eine Hydroxy-



Abbild. 3. NMR-Spektrum des 6-Hydroxy-fulven-aldehyds-(2) (V) in Tetrachlorkohlenstoff

methylengruppe =CH—OH (6.7 ppm) erwarten sollte⁵⁾. Sie koppeln beide mit dem sauren Proton, dessen Signal wiederum zu einem Triplet aufspaltet. Beim Kühlen auf -56° werden diese beiden Signale schärfer und symmetrisch, beim Erwärmen auf $+60^\circ$ verwaschen sie je zu einem breiten Maximum⁶⁾. Die chemische Verschiebung der Resonanz des sauren Protons nach 16.10 ppm liegt dort, wo man sie für chelierte Enole mit sehr fester H-Brücke^{7,8)} erwartet. Das saure Proton muß entweder wie in der chelierten Enolform des Acetylacetons⁹⁾ sehr schnell zwischen den beiden Sauerstoffatomen hin und her pendeln (Vb), sich also auf einer Potentialkurve mit zwei symmetrischen Energieminima bewegen oder wie im Maleat-Monoanion^{8,10)} symmetrisch zwischen beiden Sauerstoffatomen in einem Potentialminimum wie in Formel c schwingen.

Nach der vorwiegend an intermolekularen H-Brücken in Kristallen vorgenommenen Klassifizierung von R. BLINC und D. HADŽI¹¹⁾ dürfte es sich hier um ein symmetrisches Doppelminimum mit sehr niedriger Potentialschwelle handeln. Eine genauere Aussage über die Position des Protons in der Molekel ist nur noch aus sehr präzisen C—O-Abstandsbestimmungen einer normalen Röntgenanalyse oder der Temperaturabhängigkeit der Neutronenbeugung zu erhoffen¹⁰⁾.

Das als A_2X -System erscheinende Dublett bei 8.57 ppm und das Triplet bei 16.10 ppm kann auch durch ein ABX-System gedeutet werden, wenn $J_{AB} \gg (V_A - V_B) + \frac{1}{2}(J_{AX} - J_{BX})$ und $V_A - V_B \pm \frac{1}{2}(J_{AX} - J_{BX}) = 0$ ist¹²⁾. Für eine long range-Kopplung zwischen A und B in der Größe von 8 Hz gibt es jedoch keine Hinweise. Außerdem weiß man von unsymmetri-

5) E. W. GARBISCH, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1696 [1963].

6) Dieses kann man durch ein mit steigender Temperatur schneller werdendes Umklappen der Aldehydgruppe um 180° erklären.

7) S. FORSÉN und M. NILSSON, Arkiv Kemi **19**, 569 [1962].

8) S. FORSÉN, J. chem. Physics **31**, 852 [1959].

9) L. W. REEVES, Canad. J. Chem. **35**, 1351 [1957].

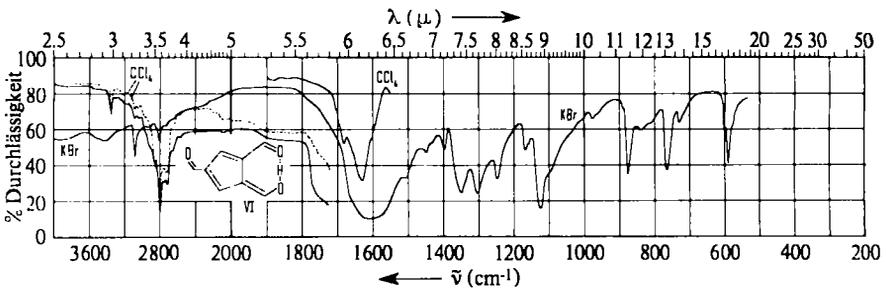
10) S. W. PETERSON und H. A. LEVY, J. chem. Physics **29**, 948 [1958].

11) R. BLINC und D. HADŽI, Spectrochim. Acta [London] **16**, 852 [1960]; R. BLINC, D. HADŽI und A. NOVAK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 567 [1960].

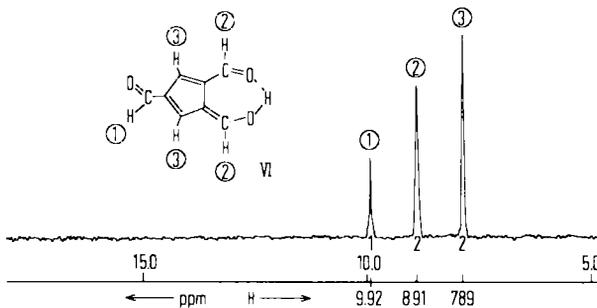
12) K. B. WIBERG und B. J. NIST, The Interpretation of NMR-Spectra, S. 21, W. A. Benjamin, New York 1962; J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, Highresolution Nuclear Magnetic Resonance, S. 133 ff., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1959.

schen H-Brücken, z. B. im Enol-Acetylaceton⁹⁾, daß durch den Platzwechsel des Protons beide Methylgruppen die gleiche chemische Verschiebung besitzen, also chemisch äquivalent werden, was eine im Spektrum erkennbare Kopplung ausschließt; und zuletzt bricht das Dublett bei 8.57 ppm beim Deuterieren zu einem verbreiterten Singulett zusammen, was nicht der Fall sein dürfte, wenn die Aldehydprotonen verschieden wären und stark miteinander koppeln würden.

Im 6-Hydroxy-fulven-dialdehyd-(2.4) (VI)²⁾ ist das saure Proton analog gebunden, denn man erkennt es im IR-Spektrum nicht (Abbild. 4). Die dritte nicht benachbarte Aldehydgruppe ist in Lösung deutlich durch die C—H-Banden bei 2720 und 2800/cm und die C=O-Absorption bei 1685/cm (CCl₄) und 1680/cm (CHCl₃) neben der intensiven breiten Chelatbande bei 1621/cm zu sehen.



Abbild. 4. IR-Spektrum des 6-Hydroxy-fulven-dialdehyds-(2.4) (VI) in Kaliumbromid und $5 \cdot 10^{-3}$ m in Tetrachlorkohlenstoff; --- deuteriert in Tetrachlorkohlenstoff

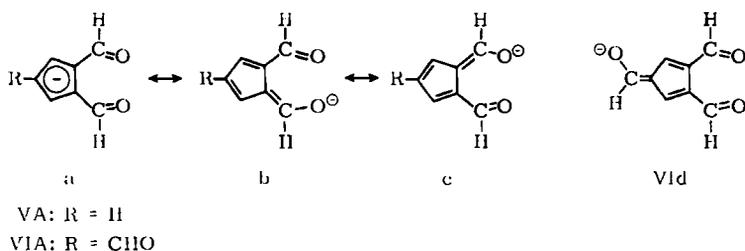


Abbild. 5. NMR-Spektrum des 6-Hydroxy-fulven-dialdehyds-(2.4) (VI) in Deuteriochloroform

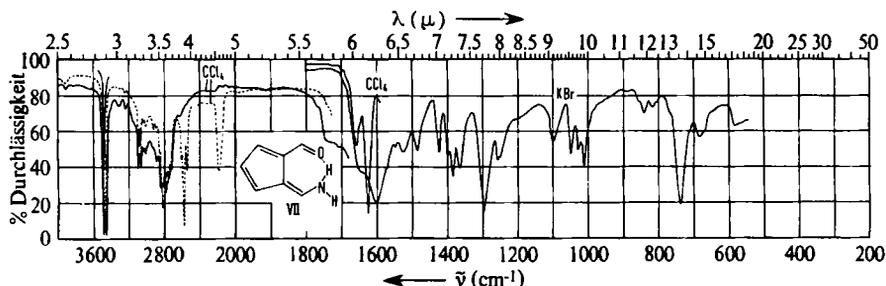
Das NMR-Spektrum von VI ist analog zuzuordnen (Abbild. 5). Man beobachtet jedoch bei Raumtemperatur keine Kopplung der benachbarten Aldehydprotonen, die ein etwas verbreitertes Singulett bei 8.91 ppm verursachen, mit dem sauren Wasserstoff, der selber im Spektrum nicht zu erkennen ist. Vielleicht sorgt ein rascher intermolekularer Austausch des gegenüber V um 2.7 pK-Einheiten stärker sauren Wasserstoffs über die freie Aldehydgruppe (9.92 ppm) für die Entkopplung. Bei einer Lebensdauer des Protons von 10^{-1} bis 10^{-2} Sek. ist die Bande möglicherweise so verbreitert, daß sie sich nicht mehr deutlich vom Untergrund abhebt. Ein noch schnellerer Platzwechsel sollte wieder zu einem scharfen Singulett führen.

Die Mesomeriestabilisierung der annähernd symmetrischen oder vollständig symmetrischen Zustände Vc und VIc ist offensichtlich, polare Grenzstrukturen, z. B. Vd und VI d, können nicht allein zur Stabilität des Grundzustandes beitragen, denn V ist bereits bei Raumtemperatur auffallend flüchtig, und beide lösen sich leicht in unpolaren Lösungsmitteln. Die Dipolmomente betragen in Benzol für V: $\mu = 2.38$ D; für VI: $\mu = 1.45$ D.

Beide Verbindungen sind als vinyloge Carbonsäuren auffallend stark sauer; für V: $pK = 4.5$; für VI: $pK = 1.8$. Während V in Methanol noch das Elektronenspektrum der freien Säure (λ_{\max} 244 m μ ($\epsilon \cdot 10^{-3} = 19.3$); 316 (9.8); 385 (7.5)) wie in n-Hexan (243 (19.5); 317 (9.8); 390 (5.6)) zeigt, das vom Spektrum des Natriumsalzes in Methanol (244 (22.8); 333 (13.4); 379 (16.4)) deutlich verschieden ist, liegt der Trialdehyd VI in Methanol bereits vollständig dissoziiert vor, n-Hexan: 270 (31.5); 330 (5.3); 379 (4.7); Methanol: 238 (7.7); 293 (41.7); 352 (9.1); Natriumsalz in Methanol: 293 (40.5); 352 (11.3). Die starke Aciditätserhöhung durch die dritte Aldehydgruppe in der Molekel zeigt deutlich, daß zur Stabilisierung der Anionen VA und VIA im Grundzustand nicht nur die Bereitschaft des Fünfringes zur Aufnahme der negativen Ladung verantwortlich ist (VAa, VIAa), sondern auch die der Sauerstoffatome (VAb \leftrightarrow VAc und VIAb-d).



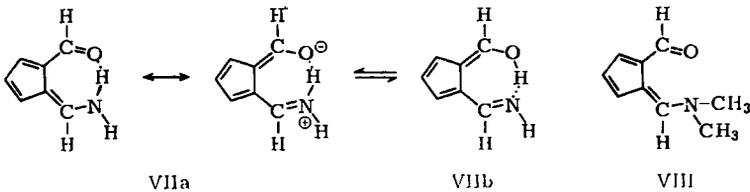
6-Amino-fulven-aldehyd-(2) (VII)² liegt als Amino-aldehyd VIIa und nicht als Imino-enol VIIb vor. Das IR-Spektrum (Abbild. 6) zeigt nur eine freie NH-Gruppe



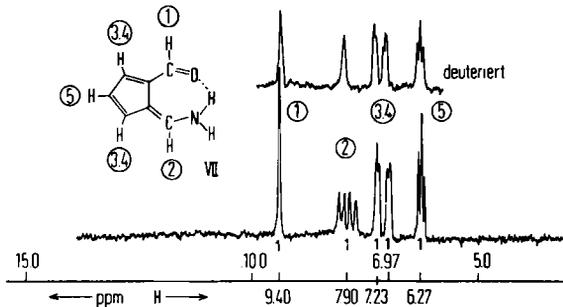
Abbild. 6. IR-Spektrum des 6-Amino-fulven-aldehyds-(2) (VII) in Kaliumbromid und $5 \cdot 10^{-3} m$ in Tetrachlorkohlenstoff; --- deuteriert in Tetrachlorkohlenstoff

als scharfe Bande bei 3482/cm an. Das assoziierte und vom freien NH vollständig entkoppelte Proton ist in den CH-Banden nicht zu erkennen und wird erst nach Deuterieren an einer breiten Bande um 2195/cm sichtbar. Daß diese Bande nicht einer

assoziierten OH-Bande zugeordnet werden darf, entnimmt man dem NMR-Spektrum (Abbild. 7), in dem das Aldehydproton als scharfes Singulett bei 9.40 ppm auftritt, also dort, wo man eine Aldehydgruppe und nicht eine Hydroxymethylengruppe erwartet⁵⁾. Das Proton in 6-Stellung des 6-Amino-fulvens absorbiert bei 7.90 ppm als Quadruplett, denn es koppelt mit $J = 8$ und $J = 15$ Hz mit zwei ungleichen, untereinander nicht rasch austauschenden Protonen der Aminogruppe, die sich selber, nur kaum erkennbar, als zwei sehr breite Signale vom Untergrund des NMR-Spektrums in Aceton abheben.



Daß die Aufspaltung des Signals bei 7.90 ppm tatsächlich durch die Kopplung mit den beiden Protonen der Aminogruppe zustande kommt, wird durch Deuterieren bewiesen, denn hierbei verschmilzt das Quadruplett zu einem Singulett (Abbild. 7)¹³⁾.



Abbild. 7. NMR-Spektrum des 6-Amino-fulven-aldehyds-(2) (VII) in Aceton

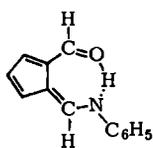
Zwar muß man im IR-Spektrum die CH-Absorption zwischen 2720 und 2830/cm der Aldehydgruppe zuordnen, die Carbonylbande liegt aber oberhalb von $6\ \mu$, wo man bei 1659/cm eine schwache Bande erkennt, die beim Übergang von Tetrachlorkohlenstoff auf Chloroform als Lösungsmittel in der Lage konstant bleibt und eine sehr intensive Bande, die von 1628/cm in Tetrachlorkohlenstoff nach 1622/cm in Chloroform um 6/cm langwellig verschoben wird, also den größeren C=O-Charakter hat^{14, 15)}. Es sei darauf hingewiesen, daß in der Dimethylamino-Verbindung VIII die kürzerwellige Bande bei 1649/cm intensiver ist und um 11/cm nach 1638/cm verschoben wird, während die etwas schwächere bei 1608/cm konstant bleibt.

¹³⁾ Vgl. hierzu G. O. DUDEK und R. H. HOLM, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3914 [1961]; **84**, 2691 [1962].

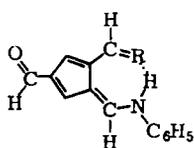
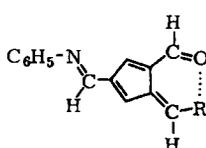
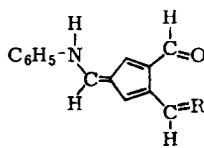
¹⁴⁾ H. GÖTZ, E. HEILBRONNER, A. R. KATRITZKY und R. A. Y. JONES, *Helv. chim. Acta* **44**, 387 [1961].

¹⁵⁾ R. MECKE und E. FUNCK, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **60**, 1124 [1956]; K. NAKAMOTO, P. J. MCCARTHY und A. E. MARTELL, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1272 [1961]; L. J. BELLAMY und L. BEECHER, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 4487; L. J. BELLAMY und R. F. BRAUCH, ebenda **1954**, 4491.

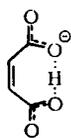
Die Unschärfe der Bande des assoziierten Protons und die langwellige Lage der vinylogenen Säureamid-C=O-Absorption gestatten es nicht, die Struktur für die 6-amino-substituierten Fulven-aldehyde an Hand der IR-Spektren eindeutig zu entscheiden. Die NMR-Spektren dagegen zeigen jedoch an der Aufspaltung des 6-CH-Signals, daß auch die Verbindungen IX bis XI als 6-Amino-fulven-Derivate zu formulieren sind. Ein Gleichgewicht mit der Imino-enol-Form VII b ist dadurch nicht ausgeschlossen. Da jedoch das Signal des Aldehydprotons nicht merklich durch die Kopplung mit dem beweglichen Wasserstoff aufgespalten wird und nicht nach hohen Feldstärken verschoben ist, muß das Gleichgewicht weit auf der Seite des Amino-aldehyds VII a liegen. Die Amino-keton-Form VII a wird gegenüber der Imino-enol-Form VII b bevorzugt, 1. weil die Wasserstoffbrücke in VII a besser mesomeriestabilisiert werden kann, 2. die Säureamidmesomerie in VII b zum Teil verlorenginge und 3. die Enol-Form VII b stärker sauer sein müßte als VII a¹³⁾. Zum Amino-keton-Imino-enol-Gleichgewicht siehe ferner l. c.¹⁶⁻¹⁹⁾.



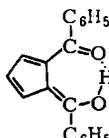
IX

Xa: R = O
X1a: R = N-C₆H₅Xb: R = OH
X1b: R = NH-C₆H₅Xc: R = O
X1c: R = N-C₆H₅

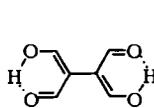
Beim Monoanilino-Derivat X sind 3 isomere Formeln Xa, b und c möglich. Die beiden NMR-Signale für die Aldehydprotonen (Tab.) bei 9.77 und 9.54 ppm und die Kopplung der Protonen in der -NH-CH=-Gruppierung ($J = 13.8$ Hz) beweisen Formel Xa. Bei XI sind analog die Isomeren XIa, b und c denkbar. Die Lage des Signals für die Aldehydgruppe (9.61 ppm) und die jeweils zu zwei Protonen integrierten Signale bei 8.18 und 7.33 ppm (Tab.), die zwei Äquivalenten Methylen- und Fünfringprotonen angehören, sind nur mit der Struktur XIa und einem raschen Platzwechsel des Protons vereinbar. Dementsprechend ist auch die Kopplungskonstante =CH-NH...N=CH- mit $J = 7.4$ Hz nur halb so groß wie bei IX und X. Auch hier ist die Zuordnung auf Grund des IR-Spektrums nicht eindeutig; obwohl die C-H-Banden bei 2731 und 2716/cm von einer Aldehydgruppe stammen müssen, ist der N-H-Wasserstoff nicht als scharfe Bande zu erkennen, denn er führt zu einer sehr breiten Absorption von 2800-2200/cm, die beim Deuterieren in den Bereich von 2100-1800/cm verschoben wird.



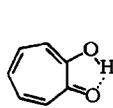
XII



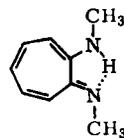
XIII



XIV



XV



XVI

- 16) A. BURAWAY, A. G. SALEM und A. R. THOMPSON, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 4793.
 17) R. E. BOZAK und K. L. RINEHART, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1589 [1962].
 18) B. EISTERT, W. REISS und H. WURZLER, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 133 [1962].
 19) J. J. CHARETTE, *Spektrochim. Acta [London]* **19**, 1275 [1963].

Lage der Signale in den NMR-Spektren, in ppm (ν in Hz)

							
6-Hydroxy-fulven-aldehyd-(2) (V)	16.10 (T 6.5)	—	8.57 (D 6.5)	—	7.17 (D 3.5)	6.37 (T 3.5)	—
	16.2 (T 6)	—	8.73 (D 6.0)	—	7.45 (D 3.8)	6.62 (D 3.8)	—
6-Hydroxy-fulven-dialdehyd-(2.4) (VI)	?	9.92	8.91	—	7.89	—	—
6-Amino-fulven-aldehyd-(2) (VII)	?	9.58	—	7.73 (Q 15; 8.0)	7.38; 7.08 (D 4.0; 4.0)	6.48 (T 3.8)	—
	11.2 ?	9.40	—	7.90 (Q 15; 7.5)	7.23; 6.97 (D 4.0; 4.0)	6.27 (T 4.0)	—
	8.2 ?	—	—	—	—	—	—
6-Anilino-fulven-aldehyd-(2) (IX)	13.7 (D 13.5)	9.42	—	7.89 (D 13.5)	6.88 (D 3.8)	6.34 (T 3.8)	7.27
6-Anilino-fulven-dialdehyd-(2.4) (X)	14.1 (D 13.8)	9.77; 9.54	—	8.27 (D 13.8)	7.72; 7.60	—	7.40
	—	9.81; 9.65	—	8.88 (D 13.8)	7.77; ?	—	7.50
6-Anilino-fulven-dialdehyd-(2.4)-monoanil (XI)	~15.9	9.61	—	8.18 (D 7.4)	7.33	—	7.17

D = Dublett; T = Triplett; Q = Quadruplett.

In der Literatur findet man mehrere Verbindungen, bei denen in jüngster Zeit die gleichen oder ähnliche Strukturprobleme diskutiert wurden.

Im kristallisierten Monomaleat-Ion XII ist die H-Brücke symmetrisch^{10, 20)}; bei XIII²¹⁾ (IR: C=O 1639/cm) liegt das gleiche Problem vor wie in V und VI; XIV²²⁾ ist nach den IR-Daten (OH 2800–1800; C=O 1560/cm) sehr ähnlich, im Tropolon XV²³⁾ und XVI²⁴⁾ (IR: NH 3247/cm) sind die 5-Ring-H-Brücken jedoch nicht so fest, was einen raschen Platzwechsel natürlich nicht verhindert.

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman-Spektralphotometer DK2, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Gerät 421 aufgenommen; bei den Lösungsspektren betrug die Schichtdicken, wenn nicht anders vermerkt, 100 μ und 5 cm, und es wurde mit reinem Lösungsmittel kompensiert. Für die NMR-Messungen bei Raumtemperatur diente ein Varian A 60-Gerät, bei verschiedenen Temperaturen das Varian V-4300 B (60 MHz)-Spektrometer. Zum Deuterieren überschichtete man die Lösungen mit Deuteriumoxyd²⁵⁾. Die Dipolmomente wurden in Benzol bei 25° gemessen²⁶⁾ und nach dem Hedestrand-Verfahren²⁷⁾ ausgewertet.

Fräulein U. SCHWABE, Frau H. HESSE und Herrn Dr. G. BÄHR danken wir für die Hilfe bei der Aufnahme der Spektren, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die großzügige Unterstützung.

- ²⁰⁾ In wäBr. Lösung liegt nach kinetischen Messungen jedoch keine besondere Stabilisierung des Monomaleat-Ions durch H-Brücken vor; M. EIGEN und W. KRUSE, *Z. Naturforsch.* **18b**, 857 [1963].
- ²¹⁾ W. J. LINN und W. H. SHARKEY, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4970 [1957].
- ²²⁾ S. TROFIMENKO, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1357 [1963].
- ²³⁾ K. KURATANI, M. TSUBOI und T. SHIMANOCHI, *Bull. chem. Soc. Jap.* **25**, 250 [1952]; B. E. BRYANT, J. C. PARIAND und W. C. FERNELIUS, *J. org. Chemistry* **19**, 1886 [1954].
- ²⁴⁾ W. R. BRASEN, H. E. HOLMQUIST und R. E. BENSON, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3125 [1961].
- ²⁵⁾ H. MUSSO und I. SEEGER, *Chem. Ber.* **93**, 796 [1960].
- ²⁶⁾ Apparatur nach R. HUISGEN und H. WALZ, *Chem. Ber.* **89**, 2616 [1956].
- ²⁷⁾ G. HEDESTRAND, *Z. physik. Chem.* **2**, 428 [1929].