

Albrecht Mannscheck und Ulrich Kölle

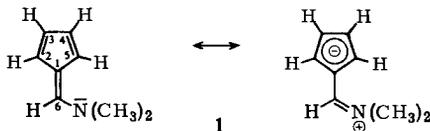
## Untersuchung des H/D-Austauschs und der Protonenresonanz von 6-Dimethylamino-fulvenen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 26. Juli 1968)

6-Dimethylamino-fulven (**1**) wird von  $\text{CH}_3\text{OD}$  im Sinne einer elektrophilen Substitution in 2- und 5-Stellung deuteriert; unter der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung ergab sich in  $\text{CH}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$  (3 : 1) bei  $60^\circ$  eine Halbwertszeit von 3.7 Stdn. H-3 und H-4 werden langsamer gegen Deuterium ausgetauscht, ebenso das Proton in der 4-Position von 6-Dimethylamino-2.3-benzo-fulven (**15**). Die  $\tau$ - und  $J$ -Werte von **1**, **10**, **15**, **17** und **18** wurden ermittelt; die vicinalen Kopplungskonstanten der Fulvenprotonen erlauben Aussagen über die Beteiligung polarer Grenzstrukturen am Grundzustand.

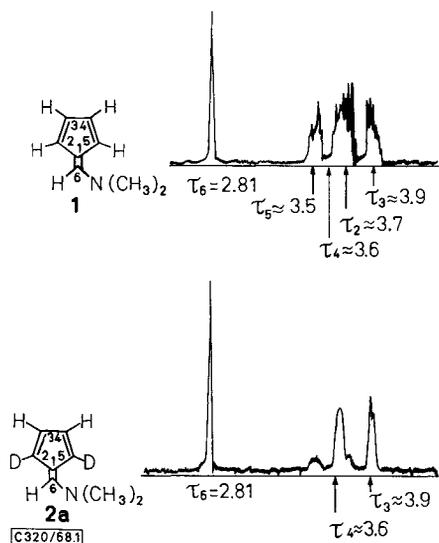
Im 6-Dimethylamino-fulven (**1**) werden durch  $\text{CH}_3\text{OD}$  zwei Ringprotonen überraschend leicht durch Deuterium ersetzt<sup>1)</sup>. Neben dem Mechanismus dieser Reaktion war vor allem die Frage zu klären, in welchen Positionen des Fulvens dieser H/D-Austausch stattfindet. Als analytisches Hilfsmittel zur Unterscheidung der vier Ringwasserstoffatome bot sich die Protonenresonanz-Spektroskopie an. Darüber hinaus war zu erwarten, daß die mit dieser Methode bestimmbaren Kopplungskonstanten nähere Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse in 6-Dimethylamino-fulvenen geben würden.



### H/D-Austausch von 6-Dimethylamino-fulven (**1**)

Das NMR-Spektrum von **1** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei  $35^\circ$  (Abbild. 1, oberer Teil) zeigt ein Methyl-Singulett bei  $\tau = 6.81$ , eine ABCD-Absorption mit Ringprotonen bei  $\tau \approx 3.5$ , 3.6, 3.7 und 3.9 und die H-6-Resonanz bei  $\tau_6 = 2.81$ ; letztere hat eine Halbwertsbreite von 1.7 Hz und läßt keine Aufspaltungen erkennen. Erst durch Berücksichtigung der Ergebnisse des H/D-Austauschs von **1** gelang es uns, das erwähnte ABCD-Spektrum eindeutig zu analysieren; diese Analyse wird daher erst auf S. 247 beschrieben.

<sup>1)</sup> A. Mannscheck und U. Kölle, Tetrahedron Letters [London] 1967, 863.

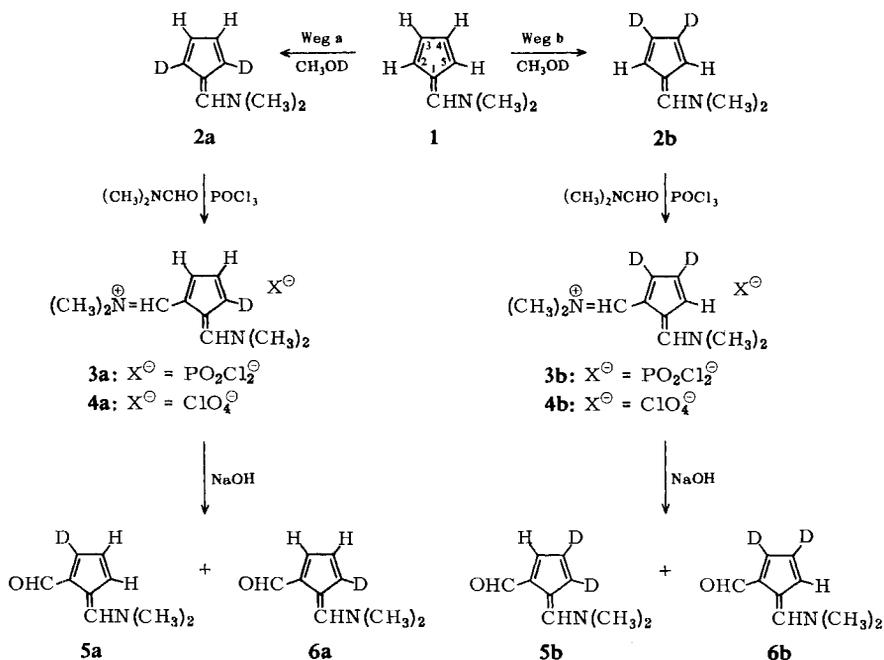


Abbild. 1. NMR-Signale der Fulvenprotonen von 6-Dimethylamino-fulven (**1**) (oben) und der entsprechenden dideuterierten Verbindung **2a** (unten) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei 100 MHz.  
Zur Zuordnung vgl. S. 247

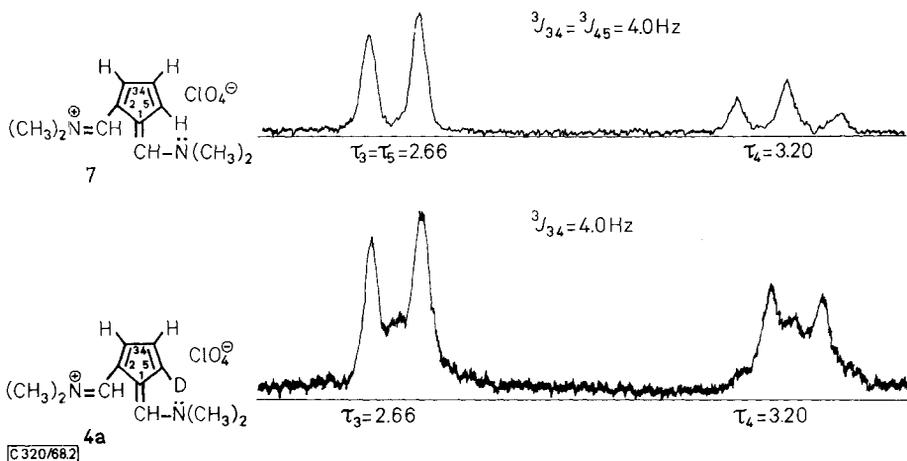
In  $\text{CH}_3\text{OD}$  tauscht **1** bei  $40^\circ$  die beiden bei  $\tau \approx 3.5$  und  $3.7$  absorbierenden Wasserstoffatome rascher gegen Deuterium aus als die übrigen Ringprotonen. Isoliert man nämlich das dideuterierte Fulven, so findet man bei  $\tau \approx 3.5$  und  $3.7$  jeweils noch rund 0.1 Protonen, bei  $\tau \approx 3.6$  und  $3.9$  ungefähr 0.9 Protonen (Abbild. 1, unterer Teil). Für diese Ermittlung des Protonengehalts diente das H-6-Signal als Integrations-Standard, d. h. es wurde angenommen, daß **1** in 6-Stellung keinen H/D-Austausch erleidet.

Nun wäre zu klären, ob die Deuterierung von **1** in der 2- und 5- oder in der 3- und 4-Stellung rascher erfolgt, d. h. ob der im Formelschema zu **2a** führende Weg **a** oder der **2b** ergebende Weg **b** bevorzugt wird. Zur Entscheidung dieser Frage unterwarfen wir das erhaltene dideuterierte Produkt in absol. Tetrahydrofuran der Vilsmeier-Reaktion, die bei **1**, wie Hafner, Vöpel, Ploss und König<sup>2)</sup> zeigten, in der 2-Stellung erfolgt. Dem dabei entstandenen Imonium-dichlorophosphat konnte nun Struktur **3a** mit einem Deuteriumatom oder Formel **3b** mit zwei Deuteriumatomen zukommen. Wegen der Unbeständigkeit des Dichlorophosphats lösten wir es sofort nach seiner Herstellung in absol. Methanol bei  $-50^\circ$  und führten es mit  $\text{NaClO}_4$  in absol. Methanol in das stabilere deuterierte Perchlorat der Struktur **4a** bzw. **4b** über. Weder bei dieser Umsetzung noch bei der eigentlichen Vilsmeier-Reaktion kann nach unseren Erfahrungen Deuterium in nennenswertem Umfang gegen Wasserstoff ersetzt worden sein, so daß das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbild. 2, unterer Teil) von **4a** bzw. **4b** auch zwischen den Strukturen **2a** und **2b** entscheidet. Der obere Teil von

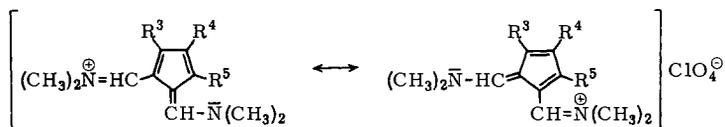
<sup>2)</sup> K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss und C. König, Liebigs Ann. Chem. **661**, 52 (1963).



Abbild. 2 zeigt zunächst die Resonanz der olefinischen Protonen des undeuterierten Perchlorats **7** in Dimethylsulfoxid- $d_6$ . Die Ring-Wasserstoffatome ergeben erwartungsgemäß ein  $A_2X$ -Spektrum ( $\tau_3 = \tau_5 = 2.66$ ,  $\tau_4 = 3.20$ ,  $^3J_{34} = ^3J_{45} = 4.0$  Hz). Im deuterierten Perchlorat (**4a** bzw. **4b**) findet man 1.1 Protonen bei  $\tau_3 = \tau_5 = 2.66$ ,

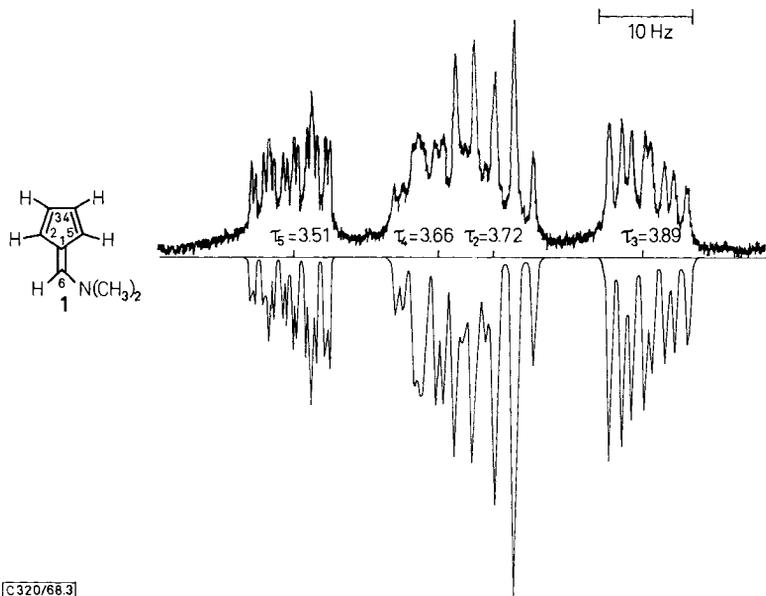


Abbild. 2. Ringprotonen-NMR-Signale des undeuterierten Imonium-perchlorats **7** (oben) und der entsprechenden deuterierten Verbindung **4a** (unten) in Dimethylsulfoxid- $d_6$  bei 60 MHz. Näheres zur Aufspaltung der Absorptionen s. Text



	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
7	H	H	H
8	D	H	D
9	H	D	H

0.9 Protonen<sup>3)</sup> bei  $\tau_4 = 3.20$  (Abbild. 2, unterer Teil). Berücksichtigt man, daß das Ausgangsprodukt **2a** bzw. **2b** in den vier Ringpositionen  $0.1 + 0.1 + 0.9 + 0.9$  Wasserstoffatome enthielt, so sind laut obenstehendem Formelschema bei Bevorzugung von Weg **a** 1.0 Protonen bei  $\tau_3 = \tau_5 = 2.66$  und 0.9 Protonen bei  $\tau_4 = 3.20$ , bei Bevorzugung von Weg **b** jedoch 1.0 bzw. 0.1 Wasserstoffatome zu erwarten. **1** wird also in 2- und 5-Position rascher deuteriert (Weg **a** im Formelschema) als in 3- und 4-Stellung. Das erhaltene deuterierte Perchlorat entspricht überwiegend der Struktur **4a**; berücksichtigen wir den angegebenen Ringprotonen-Gehalt des deuterierten Ausgangsproduktes, so werden wir in unserem „deuterierten Perchlorat“ in untergeordnetem Maße auch Salze wie **4b**, **7**, **8** und **9** erwarten. In Abbild. 2 erkennt



[C320/68.3]

Abbild. 3. NMR-Signale der Fünfringprotonen von **1** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei 100 MHz.  
Gemessenes (oben) und berechnetes Spektrum (unten)

<sup>3)</sup> Als Integrations-Standard diente das Signal der exocyclischen Methinprotonen bei  $\tau = 1.16$ ; die Angaben wurden aus fünf Integralkurven ermittelt. Eine Veränderung des Protonengehalts durch H/D-Austausch mit dem Lösungsmittel Dimethylsulfoxid- $d_6$  konnte ausgeschlossen werden.

man dementsprechend außer den beiden Dubletts ( ${}^3J_{34} = 4.0$  Hz) bei  $\tau_3 = 2.66$  und  $\tau_4 = 3.20$ , die **4a** zukommen, einige intensitätsschwache Absorptionen, die den Ringprotonen von Verbindungen wie **4b**, **7**, **8** und **9** zuzuordnen sind.

Bei einigen der unabhängig voneinander durchgeführten Versuche dieser Art wurde das deuterierte Imonium-dichlorophosphat **3a** mit  $2n$  NaOH bei etwa  $5^\circ$  hydrolysiert. Wir erhielten dabei, wie die  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigten, eine Mischung von **5a** und **6a** statt dem bei Überwiegen des Weges **b** zu erwartenden Gemisch von **5b** und **6b**.

Die Geschwindigkeit der Deuterierung von **1** konnte wegen der geringen Unterschiede der chemischen Verschiebungen für die Ringprotonen (Abbild. 1) lediglich abgeschätzt werden. Unter der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung erhielten wir in  $\text{CH}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$  (3 : 1) bei  $60^\circ$  aus der zeitlichen Verringerung von Signalintensitäten<sup>4)</sup> Halbwertszeiten von 3.7 Stdn. für den H/D-Austausch von H-2 und H-5 und von 170 Stdn. für die Deuterierung der 3- und der 4-Stellung. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß bei  $60^\circ$  der Reaktionsverlauf nicht durch nachträgliche thermische Wasserstoff- bzw. Deuteriumverschiebung beeinflusst ist. Setzte man der Lösung eine Spur Natriummethanolat zu, so wurde der Austausch eindeutig verlangsamt. Von der Ermittlung einer Halbwertszeit sahen wir ab, da gleichzeitig eine Zersetzungsreaktion abläuft. Letzteres gilt auch für die Deuterierung in Gegenwart einer zehntel-molaren Menge an  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ , die eine Beschleunigung der Reaktion bewirkte.

### Analyse des Protonenresonanz-Spektrums von 6-Dimethylamino-fulven (1)

Die gemessene ABCD-Absorption der Ringprotonen von **1** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  ist in Abbild. 3 dem berechneten Spektrum gegenübergestellt, das mit folgenden Parametern erhalten wurde<sup>5)</sup>:

	${}^3J_{23} = 4.58$ Hz
	${}^4J_{24} = 1.90$ Hz
$\nu_2 = 627.6$ Hz ( $\tau_2 = 3.72$ )	${}^4J_{25} = 2.10$ Hz
$\nu_3 = 611.4$ Hz ( $\tau_3 = 3.89$ )	${}^4J_{26} = 0.00$ Hz
$\nu_4 = 633.6$ Hz ( $\tau_4 = 3.66$ )	${}^3J_{34} = 2.48$ Hz
$\nu_5 = 649.3$ Hz ( $\tau_5 = 3.51$ )	${}^4J_{35} = 1.38$ Hz
$\nu_6 = 719.0$ Hz ( $\tau_6 = 2.81$ )	${}^5J_{36} = 0.00$ Hz
	${}^3J_{45} = 4.55$ Hz
	${}^5J_{46} = 0.85$ Hz
	${}^4J_{56} = 0.45$ Hz

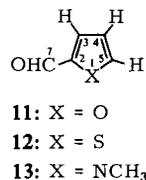
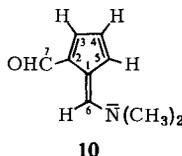
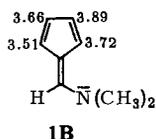
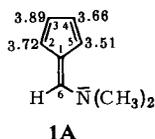
Die Frequenzen  $\nu_2$  bis  $\nu_6$  sind auf das Signal von Tetramethylsilan bezogen.

Die hier und in den Abbild. 1 und 3 angegebene Zuordnung der Absorptionen zu den Ringprotonen von **1** wurde folgendermaßen getroffen: Berücksichtigt man, daß es sich bei den leicht austauschbaren Protonen bei  $\tau = 3.51$  und  $3.72$  mit Sicherheit um H-2 und H-5

<sup>4)</sup> Einzelheiten s. U. Kölle, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1967.

<sup>5)</sup> Das gemessene Spektrum zeigt für die vier Protonen etwas verschiedene Linienbreiten. Dies wird auf nicht aufgelöste Kopplungen zurückzuführen sein. Dem berechneten Spektrum wurden daher für H-5 eine abweichende Halbwertsbreite  $b$  und eine abweichende Höhe  $h$  der höchsten Linien der ABCD-Absorption zugrunde gelegt: H-5  $b = 0.3$  Hz,  $h = 21.5$  Skalenteile; H-2, H-3, H-4  $b = 0.6$ ,  $h = 18.0$ .

handelt und daß die beiden größten Kopplungskonstanten (4.58 und 4.55 Hz) auf Grund der Erfahrungen<sup>6,7)</sup> bei Fulvenen nur  ${}^3J_{23}$  und  ${}^3J_{45}$  darstellen können, so kommen nur noch die Zuordnungen<sup>8)</sup> **1A** und **1B** in Betracht.



Mit Hilfe des Kern-Overhauser-Effekts (NOE)<sup>9)</sup> wurde **1B** folgendermaßen ausgeschlossen: **1** in Aceton-d<sub>6</sub>/Cyclohexan (5 : 1) zeigt bei 100 MHz und -40° auf Grund der hohen Schwelle der Rotation um die =C-N-Bindung<sup>1)</sup> zwei Methyl-Singulets bei  $\tau = 7.17$  und  $7.29$ ; das übrige Spektrum ähnelt dem von Abbild. 1. Werden die Absorptionen bei  $\tau = 7.17$  (bzw.  $7.29$ ) gesättigt, so erhöht sich die Signalintensität bei  $\tau \approx 3.5$  um rund 25% (bzw. 20%), während die übrigen Intensitäten etwa gleichbleiben. Diese Erhöhungen wurden durch Mittelung von je 8–10 Integrationskurven bestimmt; als Integrations-Standard diente das Multiplett bei  $\tau \approx 3.9$ . Wenn **1B** zuträfe, müßte bei der Einstrahlung die Absorption bei  $\tau \approx 3.7$  intensiver werden, da sie in **1B** H-5 entspricht und den N-Methylgruppen benachbart ist.

Die Zuordnung **1A** läßt sich, wie auf S. 249 gezeigt wird, außerdem durch die weitreichenden Kopplungen mit H-6 stützen, die durch Doppelresonanz abgesichert wurden. *Crabtree* und *Bertelli*<sup>10)</sup> sowie *Downing*, *Ollis* und *Sutherland*<sup>11)</sup> haben kürzlich ebenfalls <sup>1</sup>H-NMR-Parameter für **1** ermittelt, die mit unseren Ergebnissen praktisch übereinstimmen. Sie konnten jedoch keine eindeutige Zuordnung angeben, insbesondere weil sie  ${}^5J_{46}$  und  ${}^4J_{56}$  nicht beobachteten.

### 6-Dimethylamino-2-formyl-fulven (10)

Das erstmals von *Hafner* und Mitarbb.<sup>2)</sup> dargestellte **10** zeigt in CDCl<sub>3</sub> 100-MHz-Resonanzen bei  $\tau = 6.60$  und  $6.71$  (Singulets, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $\tau_6 = 1.14$  (Halbwertsbreite 2.2 Hz),  $\tau_7 = 0.26$  (Dublett,  ${}^5J_{57} = 1.1$  Hz) und die Absorption für die Ringprotonen, deren Auswertung nach ABX folgende Parameter ergab:

$$\begin{array}{ll}
 \nu_3 = 703.4 \text{ Hz} (\tau_3 = 2.97) & {}^3J_{34} = 3.1 \text{ Hz} \\
 \nu_4 = 649.4 \text{ Hz} (\tau_4 = 3.51) & {}^4J_{35} = 1.5 \text{ Hz} \\
 \nu_5 = 694.5 \text{ Hz} (\tau_5 = 3.06) & {}^3J_{45} = 4.5 \text{ Hz}
 \end{array}$$

6) *Y. Kitahara, I. Murata, K. Shirahata, S. Katagiri* und *H. Azumi*, Bull. chem. Soc. Japan **38**, 780 (1965); dort weitere Literaturangaben.

7) *S. Kende, P. T. Izzo* und *P. T. McGregor*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3359 (1966); dort weitere Literatur.

8) Die bei **1A** und **1B** außerhalb der Fulvenringe angegebenen Zahlen sind die  $\tau$ -Werte der Ringprotonen.

9) Vgl. *J. G. Colson, P. L. Lansbury* und *F. D. Saeva*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4987 (1967).

10) *J. H. Crabtree* und *D. J. Bertelli*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5384 (1967).

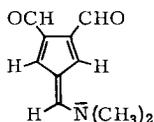
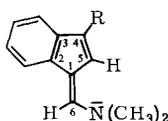
11) *A. P. Downing, W. D. Ollis* und *I. O. Sutherland*, unveröffentlichte Ergebnisse, für deren Mitteilung wir Herrn Prof. *Ollis*, Sheffield, danken möchten.

Die Multipletts von H-4 und H-5 sind außerdem mit  $^5J_{46} = 0.7$  und  $^5J_{57} = 1.1$  Hz aufgespalten, was durch Entkopplung bestätigt wurde. Die fehlenden Kopplungskonstanten (z. B.  $^4J_{37}$ ) sind kleiner als 0.5 Hz.

Die hier gegebene Zuordnung von H-3, H-4 und H-5 zu den Resonanzen bei  $\tau = 2.97$ , 3.51 und 3.06 ergibt sich aus dem Vergleich mit den Ring-Kopplungskonstanten anderer Fulvene<sup>7)</sup>. Eine Umkehrung der Zuordnung von H-3 und H-5 ist auch deshalb unwahrscheinlich, weil sich dann  $^4J_{37} = 1.1$  Hz und  $^5J_{57} = 0$  ergeben würde; diese Werte stimmen mit den Befunden bei **11**<sup>12)</sup>, **12**<sup>13)</sup> und **13**<sup>13)</sup> ( $^4J_{37} < 0.2$ ,  $^5J_{57} = 0.8$  bis 1.2 Hz) schlechter überein als die obigen Ergebnisse  $^4J_{37} < 0.5$  und  $^5J_{57} = 1.1$  Hz.

Eine Lösung von **10** in  $\text{CH}_3\text{OD}$  wurde 8 Tage bei  $35^\circ$  gehalten. Dabei zeigte sich kein Anzeichen eines H/D-Austauschs. Auch bei **14** konnten wir keine Deuterierung feststellen<sup>4)</sup>.

In Formel **10** wurde die Dimethylamino-Gruppe so angeordnet, daß das gesamte Molekül eine ebene Konformation einnehmen kann, in der maximale Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen und des freien Elektronenpaares am N-Atom möglich ist. Eine solch weitgehende Delokalisierung ist wegen der hohen Energieschwelle<sup>1,14)</sup> der Rotation um die  $=\text{C}-\text{N}$ -Bindung in **10** naheliegend. Aus ähnlichen Gründen wurde in **15** die Dimethylamino-Gruppe vom Benzolring abgewandt gezeichnet.

**14****15**: R = H**16**: R =  $\text{CH}_3$ 

### 6-Dimethylamino-2.3-benzo-fulven (**15**)

**15** in  $\text{CCl}_4$  zeigt bei 60 MHz ein Methyl-Singulett bei  $\tau = 7.19$ , ein Multiplett von  $\tau = 2.4$  bis 3.1 (Benzol-H und H-6) und ein AB-Spektrum ( $\nu_4 = 397.2$  Hz,  $\tau_4 = 3.38$ ;  $\nu_5 = 404.8$  Hz,  $\tau_5 = 3.26$ ;  $^3J_{45} = 5.3$  Hz), dessen Intensitäten mit den berechneten übereinstimmen. Der A- und der B-Teil weisen verschiedene Halbwertsbreiten auf ( $b_4 = 2.1$ ,  $b_5 = 1.1$  Hz). Dieser Befund legt nahe, daß H-6 mit H-4 stärker als mit H-5 gekoppelt ist, da auch bei **1** und **10** für  $^5J_{46}$  größere Werte (0.7 und 0.85 Hz) als für  $^4J_{56}$  ( $< 0.5$  Hz) gemessen wurden.

Die für **1** auf Grund des Overhauser-Effekts angenommene Zuordnung wird durch diese Gesetzmäßigkeit gestützt; träfe nämlich **1B** zu, so müßte H-6 mit den Protonen bei  $\tau = 3.72$  und 3.89 gekoppelt sein, statt, wie beobachtet, mit den Wasserstoffatomen bei 3.51 und 3.66.

In  $\text{CH}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$  (3 : 1) bei  $60^\circ$  wird H-4 in **15** langsam gegen Deuterium ausgetauscht (Halbwertszeit  $\sim 100$  Stdn.). Dies geht aus der Abnahme der relativen Intensität des Dubletts bei  $\tau_4 = 3.35$  hervor<sup>4)</sup>; die H-5-Resonanz fällt in diesem Lösungsmittel, anders als in  $\text{CCl}_4$ , mit der Absorption zusammen, die H-6 und den Benzolprotonen zuzuordnen ist. Neben dieser Reaktion beobachteten wir, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei **1**, eine Zersetzung von **15**, so daß die Isolierung von 4-

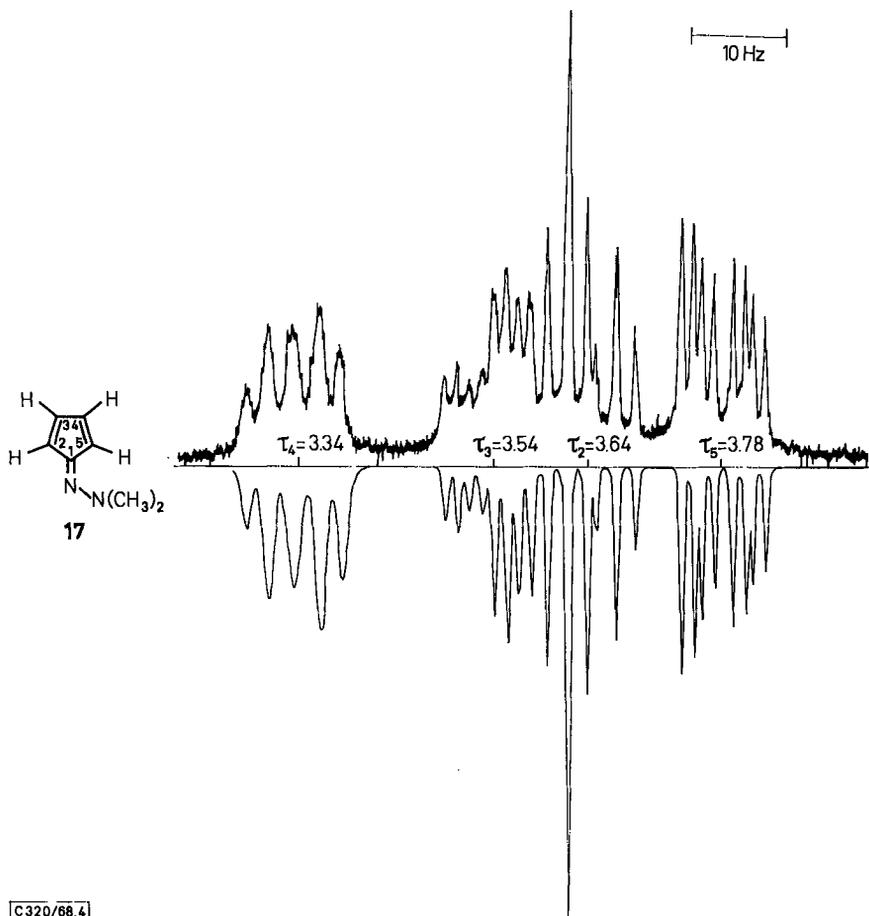
<sup>12)</sup> K.-I. Dahlqvist und S. Forsén, J. physic. Chem. **69**, 4062 (1965).

<sup>13)</sup> A. A. Khan, S. Rodmar und R. A. Hoffman, Acta chem. scand. **21**, 63 (1967).

<sup>14)</sup> A. P. Downing, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, Chem. Commun. **1967**, 143.

Deutero-6-dimethylamino-2,3-benzo-fulven nicht möglich ist. H-5 in **16** wird unter analogen Bedingungen praktisch nicht gegen Deuterium ausgetauscht.

Aus diesem Befund ergibt sich die oben angegebene Zuordnung  $\tau_4 = 3.38$  und  $\tau_5 = 3.26$  für **15** in  $\text{CCl}_4$ . Stünde das substituierbare Proton bei 3.38 in 5-Stellung, so sollte es auch in **16** gegen Deuterium ausgetauscht werden. In analoger Weise wird **15** in 4-Position formyliert<sup>15)</sup>, während uns unter ähnlichen Bedingungen die Formylierung von **16** nicht gelang. Die obige Zuordnung ist mit den chemischen Verschiebungen in  $\text{CCl}_4$  vereinbar: Wir fanden für das olefinische Wasserstoffatom im 3-Methyl-inden  $\tau = 4.03$ , für das entsprechende Proton im Inden 3.65, d. h. eine Verschiebung durch Einführung einer Methylgruppe um  $\Delta\tau = +0.38$ . Legt man für **15** die angegebene Zuordnung zugrunde, so findet man  $\Delta\tau = 3.47 - 3.26 = +0.21$ , da das Methylderivat **16**  $\tau_5 = 3.47$  zeigt. Die gegenteilige Zuordnung ergibt dagegen nur  $\Delta\tau = 3.47 - 3.38 = +0.09$ .



Abbild. 4. NMR-Signale der Fünfringprotonen von **17** in  $\text{CDCl}_3$  bei 100 MHz. Gemessenes (oben) und berechnetes Spektrum (unten)

<sup>15)</sup> Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 2783 (1965).

### 6-Dimethylamino-6-aza-fulven (17)

17<sup>16)</sup> zeigt in CDCl<sub>3</sub> bei 100 MHz ein Methyl-Singulett bei  $\tau = 6.62$  und eine ABCD-Absorption. Diese ist in Abbild. 4 dem mit folgenden Parametern<sup>17)</sup> berechneten Spektrum gegenübergestellt:

$$\nu_2 = 636.1 \text{ Hz } (\tau_2 = 3.64)$$

$$\nu_3 = 645.8 \text{ Hz } (\tau_3 = 3.54)$$

$$\nu_4 = 666.3 \text{ Hz } (\tau_4 = 3.34)$$

$$\nu_5 = 622.0 \text{ Hz } (\tau_5 = 3.78)$$

$${}^3J_{23} = 5.08 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{24} = 2.05 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{25} = 2.10 \text{ Hz}$$

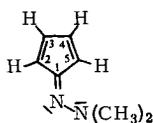
$${}^3J_{34} = 2.50 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{35} = 1.30 \text{ Hz}$$

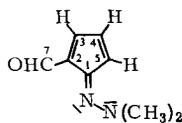
$${}^3J_{45} = 5.45 \text{ Hz}$$

Die beim Hydrazon 17 getroffenen Zuordnungen ergeben sich aus dem Vergleich mit den *J*-Werten anderer Fulvene<sup>6,7)</sup> sowie denen des Enamins 1.

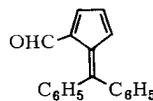
Eine Lösung von 17 in CH<sub>3</sub>OD wurde bei 60° allmählich zersetzt, so daß keine sicheren Aussagen über die Deuterierung möglich sind.



17



18



19

### 6-Dimethylamino-2-formyl-6-aza-fulven (18)

18<sup>16)</sup> zeigt in CDCl<sub>3</sub> bei 60 MHz ein Methyl-Singulett bei  $\tau = 6.44$ , eine CHO-Resonanz bei  $\tau_7 = -0.04$  und ein ABX-Spektrum für die Ringprotonen, dessen Auswertung folgende Parameter ergab:

$$\nu_3 = 438.4 \text{ Hz } (\tau_3 = 2.69)$$

$$\nu_4 = 403.1 \text{ Hz } (\tau_4 = 3.28)$$

$$\nu_5 = 384.6 \text{ Hz } (\tau_5 = 3.59)$$

$${}^3J_{34} = 3.2 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{35} = 1.3 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{45} = 5.2 \text{ Hz}$$

Die Linienbreiten der Resonanzen von H-3, H-4 und CHO lassen auf nichtaufgelöste Kopplungen ( $J < 0.6$  Hz) schließen;  ${}^5J_{57}$  ist jedoch kleiner als 0.2 Hz.

Die für das Hydrazon 18 angegebenen Zuordnungen beruhen auf dem Vergleich mit den Kopplungskonstanten des Enamins 10 sowie denen anderer Fulvene<sup>6,7)</sup>. Es fällt auf, daß  ${}^5J_{57}$  im Gegensatz zu den Verhältnissen bei 10, 11, 12 und 13 ( ${}^5J_{57} = 0.8$  bis 1.2 Hz) praktisch Null ist. Dieser Befund spricht jedoch nicht gegen die bei 18 getroffene Zuordnung, da das Formylproton auch mit H-3 und H-4 höchstens schwach gekoppelt ist. Das CHO-Proton in 19 weist ebenfalls keine nennenswerten Spin-Wechselwirkungen auf<sup>7)</sup>.

### Diskussion des H/D-Austauschs

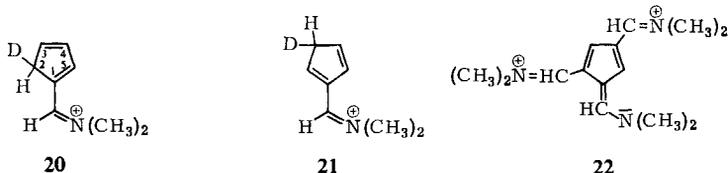
Die gefundene Bevorzugung der Deuterierung von 1 in 2- und 5-Stellung stimmt mit einer HMO-Berechnung<sup>18)</sup> des Grundzustands überein. Sie ergab für C-2 eine freie Valenz von 0.478, für C-3 von nur 0.427; damit sollte der erste Schritt einer

<sup>16)</sup> K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. **678**, 39 (1964).

<sup>17)</sup> Das gemessene Spektrum zeigt wie das von 1 (vgl. Fußnote<sup>4)</sup>) für die vier Protonen etwas verschiedene Linienbreiten. Dem berechneten Spektrum liegen zugrunde für H-2 und H-5  $b = 0.5$  Hz,  $h = 24$  Skalenteile; H-3,  $b = 0.7$ ,  $h = 16$ ; H-4,  $b = 1.2$ ,  $h = 13$ .

<sup>18)</sup> R. Zahradnik, J. Michl und C. Jutz, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 3227 (1965).

elektrophilen Substitution durch das Teilchen  $D^{\oplus}$  in 2-Position kinetisch begünstigt sein. Dasselbe würde sich für den Fall einer thermodynamischen Steuerung dieser Reaktion ergeben, da eine HMO-Rechnung<sup>4)</sup> für **20** eine höhere  $\pi$ -Energie ergab als für **21**. Die Verlangsamung des Austauschs durch Natriummethanolat und die Beschleunigung durch  $CF_3CO_2D$  sind mit einem  $S_E$ -Mechanismus vereinbar, ebenso das Ausbleiben der Reaktion bei **10** und **14**, d. h. nach Einführung der elektronenanziehenden Formylgruppe<sup>19)</sup>. Der langsame Austausch von H-4 in **15** stimmt ebenfalls mit der HMO-Berechnung<sup>18)</sup> überein; das bei einer Substitution der 5-Position zu durchlaufende Kation (vgl. **21**) wäre *ortho*-chinoid und damit energetisch ungünstig.



Elektrophile Substitutionen an Fulvenen sind in einer Reihe von Fällen<sup>20)</sup> beobachtet worden. Insbesondere haben *Hafner* und Mitarbb.<sup>2)</sup> **1** durch Vilsmeier-Reaktion formyliert. Da **7** bzw. das entsprechende Dichlorophosphat in 4-Stellung rascher deuteriert werden als in 3- und 5-Position<sup>4)</sup>, ist es verständlich, daß mit *zwei* Mol Vilsmeier-Komplex in **1** nicht H-2 und H-5, sondern H-2 und H-4 unter Bildung von **22** substituiert werden<sup>2)</sup>. Weitere elektrophile Substitutionen von **1** und seinen Abkömmlingen waren nicht bekannt.

## Diskussion der vicinalen Kopplungskonstanten

Die *J*-Werte der Ring-Wasserstoffatome wurden in dieser Arbeit als positiv angenommen, wie dies für die olefinischen Protonen des Cyclopentadiens gezeigt wurde<sup>21)</sup>. Alle spektralen Parameter, mit Ausnahme derjenigen von **1**, wurden in  $CDCl_3$  oder  $CCl_4$  als Lösungsmittel gemessen; die  $\tau$ -Werte der Ringprotonen von **1** unterschieden sich in  $CDCl_3$  weniger voneinander als in  $CD_3CN$ , so daß im Hinblick auf die Spektrenanalyse das letztere Solvens gewählt wurde. Die Angaben der Literatur<sup>22)</sup> für Fulvene zeigen jedoch, daß die vicinalen Kopplungskonstanten von **1** ohne weiteres mit den übrigen in der Tab. zusammengestellten <sup>3</sup>*J*-Werten verglichen werden dürfen.

Vicinale Kopplungskonstanten (in Hz) von 6-Dimethylamino-fulvenen

	X	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	<sup>3</sup> <i>J</i> <sub>23</sub>	<sup>3</sup> <i>J</i> <sub>34</sub>	<sup>3</sup> <i>J</i> <sub>45</sub>
	<b>1</b>	CH	H	4.6	2.5	4.6
	<b>10</b>	CH	CHO	—	3.1	4.5
	<b>15</b>	CH	Benzo	—	—	5.3
	<b>17</b>	N	H	5.1	2.5	5.5
	<b>18</b>	N	CHO	—	3.2	5.2

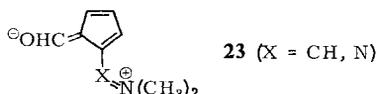
<sup>19)</sup> Vgl. den elektrophilen H/D-Austausch bei Azulenen: *C. Weiss, W. Engewald* und *H. Müller*, *Tetrahedron* [London] **22**, 825 (1966); dort weitere Literatur.

<sup>20)</sup> *K. Hafner* und *K. L. Moritz* in *G. A. Olah* (Editor), *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Bd. IV, S. 127, Interscience Publishers, New York 1965; *E. D. Bergmann*, *Chem. Reviews* **68**, 41 (1968).

<sup>21)</sup> *S. L. Manatt* und *D. D. Elleman*, persönliche Mitteilung, für die wir Herrn Dr. *Manatt*, Pasadena, danken möchten.

<sup>22)</sup> *W. B. Smith, W. H. Watson* und *S. Chiranjeevi*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1438 (1967).

Betrachten wir zunächst  ${}^3J_{34}$ , so finden wir in **1** und **17** den Wert 2.5 Hz, wie er ähnlich in einer Reihe 6,6-disubstituierter Fulvene erhalten wurde<sup>6,7)</sup>. In den Formylverbindungen **10** und **18** ist dieser Wert auf 3.1 bzw. 3.2 Hz erhöht, während  ${}^3J_{45}$  durch Einführung der CHO-Gruppe geringfügig erniedrigt wird (Tab.). Der allgemeine Zusammenhang<sup>22)</sup> zwischen  ${}^3J$ -Werten und  $\pi$ -Bindungsordnungen  $p$  legt nahe, daß hier  ${}^3J_{34}$  und  ${}^3J_{45}$  durch zusätzliche Beteiligung der Grenzstruktur **23** einander angenähert werden<sup>23)</sup>.



Die Bedeutung von **23** für die Formylfulvene **10** und **18** geht auch aus den im Vergleich zu **1** und **17** erhöhten Energieschwellen der Rotation um die =C–N- bzw. =N–N-Bindung hervor<sup>1)</sup>. Zahlenwerte  $p_{23}$  und  $p_{34}$  für die  $\pi$ -Bindungsordnungen der C-2/C-3- und der C-3/C-4-Valenz sind für **1** aus einer HMO-Rechnung<sup>18)</sup> bekannt. Die Wertepaare  ${}^3J_{23}/p_{23}$  und  ${}^3J_{34}/p_{34}$  liegen ungefähr auf der von *Smith* und Mitarbb.<sup>22)</sup> angegebenen  ${}^3J/p$ -Korrelationsgeraden. Der Vergleich von  ${}^3J_{23}$ - und  ${}^3J_{45}$ -Werten der Enamine (X = CH) mit denen der Hydrazone (X = N) in der Tab. zeigt eine deutliche Erhöhung um 0.5 bis 0.9 Hz in den letzteren. Im Grundzustand von **17** und **18** ist also durch das Stickstoffatom in 6-Stellung die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen im Sinne polarer Grenzstrukturen (s. z. B. die Formeln **1** und **23**) verringert. Diese Folgerung ist mit den Dipolmomenten von **1** (4.48 D)<sup>2)</sup> und **17** (3.3 D)<sup>16)</sup> sowie mit den Energieschwellen<sup>1)</sup> der Rotation um die =C–N- bzw. =N–N-Bindung in **1** (13.4 kcal/Mol) und **17** (<11 kcal/Mol) sowie in **10** (17.0 kcal/Mol) und **18** (11.8 kcal/Mol) vereinbar. **15** ähnelt in der Rotationsschwelle<sup>1)</sup> (10.4 kcal/Mol) und im  ${}^3J_{45}$ -Wert (5.3 Hz) den Fulvenen **17** und **18**, da der Benzolring in **15** die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen des Fünfrings im Vergleich zu **1** erschwert<sup>24)</sup>.

Herrn Prof. Dr. *H. A. Staab* sind wir für die Förderung dieser Arbeit sehr dankbar. Herrn Prof. Dr. *K. Hafner*, Darmstadt, verdanken wir wichtige Hinweise. Herrn Dr. *J. C. Jochims* und Fräulein *G. Taigel*, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, sei für die NMR-Spektren bei 100 MHz und für die Entkopplungs- und Overhauser-Experimente, Frau *G. Rissmann* für Spektren bei 60 MHz gedankt. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* unterstützte diese Untersuchung durch eine Sachbeihilfe.

## Beschreibung der Versuche

Die 60 MHz-Spektren wurden mit einem A-60-, die 100 MHz-Spektren mit einem HA-100-Gerät der Firma Varian Associates bei 34–36° aufgenommen. Die  $\tau$ -Werte können einen Absolutfehler von  $\pm 0.04$  aufweisen. Die Genauigkeit der Kopplungskonstanten beträgt  $\pm 0.1$  Hz. — Zur Berechnung der Spektren dienten das Programm *Frequent IV*<sup>25)</sup> und die

<sup>23)</sup> Im Imonium-Salz **7** sind diese Werte gleich:  ${}^3J_{34} = {}^3J_{45} = 4.0$  Hz.

<sup>24)</sup> Vgl. *A. Streitwieser, jr.*, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 413, John Wiley and Sons, Inc., New York 1961.

<sup>25)</sup> *A. A. Bothner-By* und *C. Naar-Colin*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 231 (1961). Wir danken Herrn Prof. *Bothner-By* für die freundliche Überlassung des Programms.

Rechenmaschine<sup>26)</sup> IBM 7094. Die Linien jedes berechneten Spektrums wurden von einem Plotter<sup>26)</sup> als Spektralkurve aufgezeichnet (untere Teile der Abbild. 3 und 4). — Die Verbindungen **1**<sup>2)</sup>, **7**<sup>2)</sup>, **10**<sup>2)</sup>, **14**<sup>2)</sup>, **17**<sup>16)</sup> und **18**<sup>16)</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. CH<sub>3</sub>OD wurde aus Natriummethanolat und D<sub>2</sub>O der Firma Roth bereitete; der Deuterierungsgrad war nach Aussagen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren 90 bis 98%.

**2.5-Dideutero-6-dimethylamino-fulven (2a)**: 1.5 g (12 mMol) **1** wurden mit 12 ccm (290 mMol) CH<sub>3</sub>OD in einer Ampulle 60–70 Stdn. bei 40° gehalten. Nach Abziehen des Methanols wurde der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert: 1.0 g (67%) **2a** mit Schmp. 64–65° (**1**: Schmp.<sup>2)</sup> 67°). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbild. 1, unterer Teil) zeigte, daß die 2- und die 5-Stellung zu rund 90%, H-3 und H-4 zu ungefähr 10% deuteriert worden waren; als Integrations-Standard diente das H-6-Signal.

**5-Deutero-6-dimethylamino-2-dimethylimonomethyl-fulven-dichlorophosphat (3a) und -perchlorat (4a)**: **2a** wurde, wie für undeuteriertes **1** beschrieben<sup>2)</sup>, mit Dimethylformamid und Phosphoroxchlorid in **3a** umgewandelt, das anschließend mit Natriumperchlorat **4a** ergab. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril schmolz das gelbe Salz bei 225° (Zers.) (**7**: Schmp.<sup>2)</sup> 235–237°). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbild. 2, unterer Teil) zeigte, daß sich in 3- und 5-Stellung zusammen 1.1 Protonen und in 4-Position 0.9 Protonen befanden; als Integrations-Standard diente das Signal der exocyclischen =CH-Protonen.

**3-Deutero-6-dimethylamino-2-formyl-fulven (5a) und 5-Deutero-6-dimethylamino-2-formyl-fulven (6a)**: **3a** wurde, wie für das entsprechende undeuterierte Dichlorophosphat beschrieben<sup>2)</sup>, mit 2*n* NaOH bei etwa 5° unter Bildung einer Mischung von **5a** und **6a** hydrolysiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit **10**: 78–79° (**10**: Schmp.<sup>2)</sup> 83°). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Pyridin-d<sub>5</sub> zeigte, daß bei τ<sub>3</sub> = 2.92 und τ<sub>5</sub> = 3.15 zusammen 1.2 Protonen und bei τ<sub>4</sub> = 3.50 0.8 Protonen absorbierten; als Integrations-Standard diente das H-6-Signal.

**6-Dimethylamino-2.3-benzo-fulven (15)**: Aus Dimethylformamid-diäthylacetal<sup>27)</sup> und *Inden* wurden analog der Vorschrift von Arnold<sup>15)</sup> rote Blättchen von **15**, Schmp. 90–91°, in 53proz. Ausb. erhalten. IR (KBr): 1645, 1621/cm (semicyclische Doppelbindung). UV (n-Hexan): λ<sub>max</sub> 350 mμ (log ε = 4.36), 282 (4.22), 277 (4.23), 216 (4.02).

**6-Dimethylamino-4-methyl-2.3-benzo-fulven (16)**: 2.6 g (20 mMol) 3-Methyl-*inden* wurden mit 3.0 g (24 mMol) Dimethylformamid-diäthylacetal<sup>27)</sup> 1.5 Stdn. auf 120° erwärmt. Bei der Destillation der Mischung erhielt man ein braunes Öl (Sdp.<sub>0.5</sub> 150°), das im Kühlschrank erstarrte. Zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther (60–70°) lieferte 0.5 g (14%) schwach gelbliches, chromatographisch einheitliches **16**, Schmp. 60–61°. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 7.73 (C–CH<sub>3</sub>), J(CH<sub>3</sub>/H-5) = 1.2 Hz; 7.05 (N–CH<sub>3</sub>); 3.47 (H-5); 2.5 bis 3.5 (Benzol-H und H-6).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N (185.3) Ber. C 84.28 H 8.16 N 7.56 Gef. C 84.03 H 8.07 N 7.67

*Zeitliche Verfolgung der Deuterierung von 6-Dimethylamino-fulven (1) bzw. 6-Dimethylamino-2.3-benzo-fulven (15)*: Eine 0.36 *m* Lösung von **1** bzw. **15** in einer Mischung von CH<sub>3</sub>OD und CDCl<sub>3</sub> (3 : 1) wurde in einem <sup>1</sup>H-NMR-Röhrchen bei 60° im Thermostaten aufbewahrt. Für jeweils etwa 3 Min. wurde das Röhrchen in die bei 35° befindliche Spektrometer-Sonde übergeführt; bei der Auswertung wurden diese Meßzeiten unter der Annahme abgezogen, daß die Deuterierung bei 35° viel langsamer abläuft als bei 60°.

<sup>26)</sup> Ebenso danken wir dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, für die Gelegenheit zur Benützung dieser Maschine.

<sup>27)</sup> H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961).