

Klaus Hartke und Gerhild Salamon

Heterosubstituierte Fulvene, IV¹⁾

Im 5-Ring unsubstituierte 6.6-Diamino-fulvene

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 4. August 1969)

Tetrasubstituierte Thioharnstoffe lassen sich mit Methyljodid in die *S*-Methyl-isothiuronium-jodide **3** überführen, die ihrerseits mit Cyclopentadienylnatrium die 6.6-Diamino-fulvene **1** bilden. Einzelne Vertreter von **1** sind auch aus Cyclopentadien und Chlorformamidiniumchloriden **4** in Gegenwart von Triäthylamin zugänglich. Die IR-, UV- und NMR-Spektren von **1** und **3** werden diskutiert.

Heterosubstituted Fulvenes, IV¹⁾

In the 5-Membered Ring Unsubstituted 6,6-Diaminofulvenes

Alkylation of tetrasubstituted thioureas with methyl iodide leads to *S*-methyl isothiuronium iodides **3**, which have been transformed to 6,6-diaminofulvenes **1** by condensation with cyclopentadienyl sodium. Some compounds of type **1** are also obtainable from the reaction between cyclopentadiene and chloroformamidinium chlorides **4** in the presence of triethylamine. I.r., u.v., and n.m.r. spectra of **1** and **3** are discussed.

Von allen bisher bekannt gewordenen heterosubstituierten Fulvenen zeichnet sich die Gruppe der 6.6-Diamino-fulvene **1** durch besonders hohe Dipolmomente aus, die auf einen beträchtlichen Anteil der dipolaren Grenzstruktur **1B** am Grundzustand schließen lassen²⁾. So wurden z. B. für das 6.6-Bis-dimethylamino-fulven (**1a**) Werte von 5.4 D³⁾ und 5.45 D⁴⁾ gemessen. Daher sollten in dieser Gruppe charakteristische Unterschiede zu den klassischen 6.6-Dialkyl- oder 6.6-Diaryl-fulvenen besonders deutlich hervortreten.

Zur Zeit kennt man nur zwei Vertreter der 6.6-Diamino-fulvene. Meerwein und Mitarbb.⁵⁾ beschrieben die Darstellung des 1.3-Dimethyl-2-cyclopentadienyliden-imidazolidins (**1b**) aus Cyclopentadien und dem Acetal des 1.3-Dimethyl-imidazolidons-(2), während **1a** gleichzeitig aus Cyclopentadienylnatrium und Bis-dimethylamino-äthoxy-carbonium-tetrafluoroborat³⁾ bzw. Pentamethyl-isothiuronium-jodid⁴⁾ erhalten wurde. Es erscheint daher von Interesse,

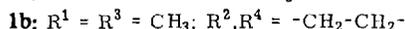
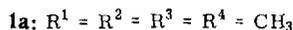
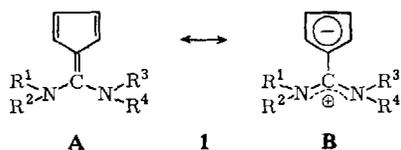
¹⁾ III. Mitteil.: K. Hartke und L. Sepúlveda, Arch. Pharmaz. **300**, 69 (1967).

²⁾ Sammelreferate über Fulvene: ^{2a)} E. D. Bergmann, Chem. Reviews **68**, 41 (1968); ^{2b)} P. Yates in „Advances in Alicyclic Chemistry“ (Herausgeber H. Hart und G. J. Karabatsos), S. 59, Academic Press, New York und London 1968; ^{2c)} insbesondere über heterosubstituierte Fulvene vgl. K. Hafner, K. H. Hufner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K. H. Vöpel, Angew. Chem. **75**, 35 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 123 (1963).

³⁾ K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. **678**, 39 (1964).

⁴⁾ K. Hartke, Tetrahedron Letters [London] **38**, 2737 (1964).

⁵⁾ H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961).



weitere 6.6-Diamino-fulvene mit möglichst unterschiedlichen *N*-Substituenten zu synthetisieren und in ihren Eigenschaften näher zu untersuchen. Hierüber wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

A) Tetrasubstituierte Thioharnstoffe 2

Von den oben angedeuteten Synthesewegen zeichnet sich derjenige über die Isothiuroniumsalze vermutlich durch die größte Anwendungsbreite aus. Einmal erfolgt die notwendige Alkylierung der tetrasubstituierten Thioharnstoffe zu den Isothiuroniumsalzen bereits mit Methyljodid bei Raumtemperatur in häufig exothermer Reaktion, zum anderen ist die Methylmercaptogruppe stärker nucleofug als die Alkoxygruppe in den entsprechenden Harnstoffsalzen.

Die benötigten, zum Teil noch nicht beschriebenen tetrasubstituierten Thioharnstoffe 2 wurden in Anlehnung an bekannte Syntheseverfahren gewonnen. Aus Thiohosgen und den entsprechenden sekundären Aminen erhielten wir **2a**, **2b** und **2c**, aus *N,N*-Dimethyl-thiocarbamidsäurechlorid und Morpholin **2d**. Der in ölgiger Form

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂
b	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
c	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
d	CH ₃	CH ₃	-[CH ₂] ₂ -O-[CH ₂] ₂ -	

anfallende Tetraisopropyl-thioharnstoff (**2b**) ließ sich durch Destillation nicht reinigen, weil dabei laut IR-Spektren partielle Zersetzung zu einem Isothiocyanat eintrat. Die anschließende *S*-Methylierung des Rohproduktes führte aber zu dem kristallinen und eindeutig charakterisierbaren Isothiuronium-jodid **3g**.

Die IR-Spektren aller von uns hergestellten Thioharnstoffe zeigen eine starke, charakteristische Bande bei 1510–1480/cm. Berechnungen am Beispiel des Tetramethylthioharnstoffs zufolge soll es sich hierbei um eine gekoppelte Schwingung der Thioharnstoffgruppierung handeln, die sich aus 89% $\nu_a(\text{CN})$ und 11% $\delta(\text{NCS})$ zusammensetzt⁶⁾. Entsprechend den Angaben von *Jensen* und *Nielsen*⁷⁾, die sich auf Messungen zahlreicher Thioharnstoffe stützen, finden wir weitere charakteristische Banden bei 1385–1315, 1105–1070 sowie 920–875/cm.

B) Isothiuronium-jodide 3

Die Methylierung der tetrasubstituierten Thioharnstoffe **2a–d** und einiger weiterer Vertreter mit Methyljodid liefert die bisher noch nicht beschriebenen Isothiuronium-jodide **3a–h**.

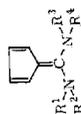
Obwohl einige Vertreter entsprechend Literaturangaben^{4,8)} hygroscopisch und unbe-

⁶⁾ R. K. Gosavi, U. Agarwala und C. N. R. Rao, J. Amer. chem. Soc. **89**, 235 (1967).

⁷⁾ K. A. Jensen und P. H. Nielsen, Acta chem. scand. **20**, 597 (1966).

⁸⁾ H. Lecher und C. Heuck, Liebigs Ann. Chem. **438**, 179 (1924).

Tab. 1. 6,6-Diamino-fulvene I



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	IR-Banden [cm ⁻¹]*)	UV-Spektren λ _{max} [mμ]	log ε	NMR-Spektren (DCCl ₃) τ [ppm]**)
1c	—[CH ₂] ₂ —O—	—[CH ₂] ₂ —	—[CH ₂] ₂ —O—	—[CH ₂] ₂ —	1540 1366 736	263 350	4.24 4.48	6.40 (8H, m): N—CH ₂ — 6.10 (8H, m): O—CH ₂ — 3.57 (4H, s): 5-Ring
1d	—[CH ₂] ₂ —O—	—[CH ₂] ₂ —	CH ₃	CH ₃	1548 1362 736	260 348	3.96 4.49	6.88 (6H, s): N—CH ₃ 6.53 (4H, m): N—CH ₂ — 6.17 (4H, m): O—CH ₂ — 3.63 (4H, m): 5-Ring
1e	—[CH ₂] ₅ —	—	—	—[CH ₂] ₅ —	1530 1368, 1357 735	265 351	4.19 4.51	8.32 (12H, s): —[CH ₂] ₃ — breit 6.53 (8H, s): N—CH ₂ — breit 3.64 (4H, m): 5-Ring
1f	—[CH ₂] ₅ —	—	CH ₃	CH ₃	1540 1361 733	264 347	4.05 4.43	8.30 (6H, s): —[CH ₂] ₃ — breit 6.86 (6H, s): N—CH ₃ 6.53 (4H, m): N—CH ₂ — breit 3.58 (4H, m): 5-Ring
1g	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1535 1370 738	269 352	4.03 4.47	8.85 (12H, t): CH ₃ 6.47 (8H, q): CH ₂ — 3.63 (4H, s): 5-Ring
1h	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	1603, 1545 1361 737	278 355	3.70 4.29	8.70 (12H, d): CH(CH ₃) ₂ 6.88 (6H, s): N—CH ₃ 6.08 (2H, sp): CH(CH ₃) ₂ 3.67 (4H, m): 5-Ring

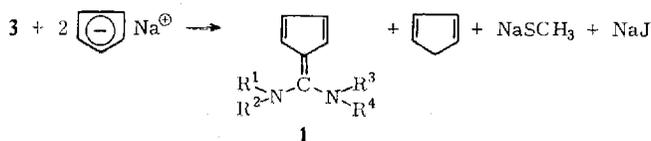
1 i	C_2H_5	C_2H_5	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	1608, 1534 1361	289 360	3.77 4.43	8.90 (6H, t): CH_2-CH_3 } über- 8.70 (12H, d): $CH(CH_3)_2$ } lagert
					736			6.50 (4H, q): CH_2-CH_3 } über- 6.00 (2H, sp): $CH(CH_3)_2$ } lagert 3.73 (4H, m): 5-Ring
1 j	CH_3	$CH(CH_3)_2$	CH_3	$CH(CH_3)_2$	1520 [KBr] 1357 [KBr] 738 [KBr]	263 355	3.90 4.43	8.74 (12H, d): $CH(CH_3)_2$ 7.13 (6H, s): $N-CH_3$ 5.82 (2H, sp): $CH(CH_3)_2$ 3.73 (4H, m): 5-Ring
1 k	CH_3	CH_3	CH_3	C_6H_5	1565 1370 740	299 365	3.80 4.27	7.08 (6H, s): $N-CH_3$ 6.62 (3H, s): $H_3CNC_6H_5$ 3.67 (4H, m): 5-Ring 3.3-2.6 (5H, m): 6-Ring
1 l	CH_3	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	1565 1370 744	~300 -315 379	Schulter 4.60	6.50 (6H, s): $N-CH_3$ 3.50 (4H, m): 5-Ring 3.2-2.6 (10H, m): 6-Ring

*) Wenn nicht anders angegeben, bis 1250/cm in CH_2Cl_2 , bis 650/cm in CS_2 gemessen.

**) d = Duplett, m = Multiplett, q = Quadruplett, s = Singulett, sp = Septett, t = Triplett.

C) 6.6-Diamino-fulvene aus Cyclopentadienylnatrium und Isothiuronium-jodiden 3

Die Isothiuronium-jodide **3** reagieren mit 2 Mol Cyclopentadienylnatrium bei Raumtemperatur zu den in Tab. 1 aufgeführten 6.6-Diamino-fulvenen **1c–I**.

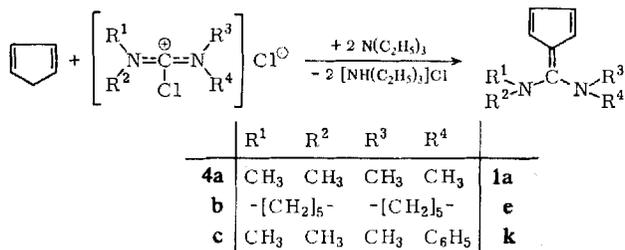


Dabei sinkt die Fulvenausbeute mit steigender Raumfüllung der *N*-Substituenten. Vermutlich wird der nucleophile Angriff des Cyclopentadienyl-Anions am zentralen C-Atom der Isothiuronium-jodide **3** sterisch behindert und läßt mit zunehmender Größe der *N*-Substituenten Nebenreaktionen in den Vordergrund treten. Die Synthese gelang zwar noch mit dem *S*-Methyl-*N,N*-diäthyl-*N',N'*-diisopropyl-isothiuronium-jodid (**3e**) und dem *N,N',S*-Trimethyl-*N,N'*-diisopropyl-isothiuronium-jodid (**3f**), aber nicht mehr mit dem *S*-Methyl-*N,N,N',N'*-tetraisopropyl-isothiuronium-jodid (**3g**) und dem *S*-Methyl-*N,N,N',N'*-tetraphenyl-isothiuronium-jodid (**3h**).

Das 6-Dimethylamino-6-morpholino-fulven (**1d**) konnte je nach der Art des Umkristallisierens in zwei Modifikationen erhalten werden. Von diesen wandelt sich die nadelförmige (mögliche Raumgruppen $P2_1/c - C_{2h}5$)¹¹⁾ auf dem Kofler-Schmelzblock bei 70.5–71.5° in die tafelförmige (mögliche Raumgruppen $P2_12_12_1 - D_{2d}$) um, die bei 89–90° schmilzt.

D) 6.6-Diamino-fulvene aus Cyclopentadien und Chlorformamidinium-chloriden 4

Die vorstehend beschriebene Synthese der 6.6-Diamino-fulvene **1** aus Cyclopentadienylnatrium und den Isothiuronium-jodiden **3** ist apparativ aufwendig, da infolge der Oxydationsempfindlichkeit des Cyclopentadienyl-Anions unter Reinststickstoff gearbeitet werden muß. Wir haben daher versucht, das Cyclopentadienylnatrium durch Cyclopentadien und eine Hilfsbase, z. B. Triäthylamin, zu ersetzen. Mit diesem Reagenz kondensieren die Isothiuroniumsalze **3** jedoch nicht, da ihre Elektrophilie vermutlich unzureichend ist. Tauscht man hingegen in **3** die Methylmercaptogruppe gegen das stärker nucleofuge Chlor aus, so erhält man die Chlorformamidinium-chloride **4**, die sich im Sinne der nachstehenden Reaktionsgleichung mit Cyclopentadien umsetzen¹²⁾.



¹¹⁾ H. Burzlaff, R. Salamon, K. Hartke und G. Salamon, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 25**, 990 (1969).

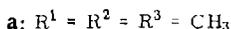
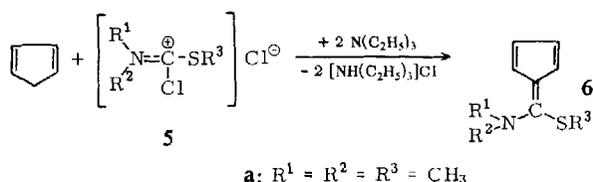
¹²⁾ Diese neue Fulvensynthese ist einer Privatmitteilung zufolge auch im Arbeitskreis von Prof. K. Hafner gefunden worden.

Auf diesem Wege konnten die Fulvene **1a**, **1e** und **1k** ohne Schutzgas in Tetrahydrofuran/Methylenchlorid bei -10° bis 20° hergestellt werden.

Die Einzelschritte des Reaktionsablaufes sind nicht bekannt. In Analogie zu der zuerst beschriebenen Synthese könnte man zunächst die Entstehung eines Cyclopentadienyl-Anions postulieren, das das Chlorformamidinium-chlorid **4** nucleophil angreift; als Primärschritt denkbar wäre aber auch ein elektrophiler Angriff von **4** an einer Doppelbindung des Cyclopentadiens.

Die benötigten Chlorformamidinium-chloride **4** sind vor einigen Jahren erstmals von *Eilingsfeld* und Mitarbb.¹³⁾ durch Umsetzen von überschüssigem Phosgen mit tetrasubstituierten Harnstoffen oder Thioharnstoffen dargestellt worden. Die in der Literatur beschriebenen Salze **4a–c** ließen sich ohne Schwierigkeiten gewinnen, doch mißlang aus die Synthese weiterer Beispiele (u. a. aus *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-harnstoff, *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-thioharnstoff und Bis-morpholino-harnstoff). Daher ist die Anwendungsbreite dieser neuen Fulvendarstellung bislang von seiten der Chlorformamidinium-chloride **4** begrenzt.

Auch die nach *Eilingsfeld* und *Möbius*¹⁴⁾ aus Thion- oder Dithiocarbamidsäureestern mit Phosgen erhältlichen Mercaptoformamid-chloride **5** lassen sich mit Cyclopentadien und Triäthylamin ohne Schutzgas zu den 6-Dialkylamino-6-alkylmercapto-fulvenen **6** umsetzen, wie wir am Beispiel von **6a**¹⁵⁾ zeigen konnten.



E) IR-, UV-, NMR-Spektren

Die Fulvenstruktur von **1c–l** ergibt sich aus den in Tab. I aufgeführten IR-, UV- und NMR-Daten. Wie bei der Mehrzahl der heterosubstituierten Fulvene^{1,2b,c,15)} und dem bereits bekannten 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (**1a**) findet sich in den IR-Spektren die erste Fulvenbande, die wahrscheinlich von einer gekoppelten Schwingung der semicyclischen Doppelbindung mit den Ringdoppelbindungen herrührt, bei $1520\text{--}1565/\text{cm}$; sie zeichnet sich durch besonders hohe Extinktion aus. Eine in der Regel etwas schwächere und häufiger gespaltene Bande bei $1357\text{--}1370/\text{cm}$ kommt dem Bereich der C-Methyl-Deformationsschwingungen sehr nahe, unterscheidet sich von diesen jedoch durch größere Intensität. Sie soll ebenfalls von einer charakteristischen Ringschwingung des Fulvensystems herrühren¹⁶⁾. Deformationsschwingungen der vier benachbarten Wasserstoffatome am Fulvenring verursachen vermutlich die sehr intensive Absorption bei $733\text{--}744/\text{cm}$. Sie wird von einer schwächeren Bande bei $700\text{--}710/\text{cm}$ begleitet, die bei den Fulvenen **1h** und **1i** mit zwei Isopropylgruppen am gleichen N-Atom nur andeutungsweise vorhanden ist. Fulvene mit *N*-Phenyl-Substituenten (z. B. **1k** und **1l**) erschweren die Zuordnung in dieser Region, da ent-

¹³⁾ H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber. **97**, 1232 (1964).

¹⁴⁾ H. Eilingsfeld und L. Möbius, Chem. Ber. **98**, 1293 (1965).

¹⁵⁾ K. Hartke, E. Schmidt, M. Castillo und J. Bartulin, Chem. Ber. **99**, 3268 (1966).

¹⁶⁾ J. C. Wood, R. M. Eloffson und D. M. Saunders, Analytic. Chem. **30**, 1339 (1958).

sprechende Schwingungen der benzolischen H-Atome in denselben Bereich fallen. Zusätzlich beobachtet man bei **1h** und **1i** mit sterisch anspruchsvollen Gruppen im Bereich der ersten Fulvenabsorption bei 1600–1610/cm eine „Vorbande“ geringer Intensität, deren Herkunft bisher ungeklärt ist.

Die UV-Spektren der 6.6-Diamino-Fulvene **1c–l** zeigen nur geringe Abweichungen untereinander und gleichen denen anderer heterodisubstituierter Fulvene^{2b,3,15,17)}, die mit Dialkylamino- oder Alkylmercapto-Substituenten in 6-Stellung zwei intensive Banden im Bereich von 250–300 und um 350 m μ aufweisen. Innerhalb der Reihe **1c–j** sind lediglich bei den Vertretern **1h** und **1i** mit sterisch anspruchsvollen *N*-Substituenten beide Maxima schwach bathochrom verschoben. Dasselbe beobachtet man in etwas stärkerem Maße für **1k** und **1l**; bei letzterem ist das kurzwellige Maximum nur noch durch eine Schulter angedeutet.

Bei der Auswahl der darzustellenden 6.6-Diamino-fulvene haben wir uns u. a. von der Vorstellung leiten lassen, Vertreter mit möglichst großen, raumfüllenden *N*-Substituenten zu synthetisieren. Wir hofften, durch sterische Behinderung der coplanaren Anordnung der Dialkylamino-Gruppen eine Verdrillung der semicyclischen C=C-Doppelbindung zu erzwingen. Dieses Ziel ist von der Synthese her nur teilweise erreicht worden, da aus den Isothiuronium-jodiden **3g** und **3h** keine Fulvene mehr erhalten werden konnten. Somit gehören die Beispiele **1h** und **1i** mit jeweils einer Diisopropylamino-Gruppe zu den sterisch am stärksten behinderten Vertretern. Beide zeigen sowohl in den IR- als auch in den UV-Spektren geringfügige Abweichungen im Vergleich zu **1c–g**, doch lassen sich diese Unterschiede nicht mit einer nennenswerten Verdrillung um die semicyclische C=C-Doppelbindung erklären. Dies geht unseres Erachtens besonders eindeutig aus den UV-Daten hervor. Ein Verdrehen um 90° sollte zu einem Cyclopentadienyl-Anion und zu einem Amidinium-Kation führen, die beide wesentlich kürzerwellig absorbieren¹⁸⁾. Modellbetrachtungen legen vielmehr die Schlußfolgerung nahe, daß die bei coplanarer Anordnung der Dialkylamino-Gruppen in **1h** und **1i** resultierende sterische Spannung ebenso wirksam durch leichtes Verdrehen der C–N-Bindungen herabgesetzt werden kann. Wie aus den nachfolgend diskutierten Messungen der Rotationsbehinderung um die semicyclische C=C- bzw. die beiden C–N-Bindungen hervorgeht, ist die Aktivierungsenergie zur Rotation um eine C–N-Bindung wesentlich geringer als die zur Rotation um die semicyclische C=C-Doppelbindung.

In den NMR-Spektren erscheinen für die Fulvenringprotonen entweder Singulets oder wenig strukturierte, symmetrische Multipletts im Bereich von τ 3.50–3.73. Der tiefere Wert entspricht etwa dem für Dibenzylfulven (τ 3.48 in CCl₄)¹⁹⁾, der höhere dem für Dimethylfulven (τ 3.70 in CCl₄)¹⁹⁾. Somit sind keinerlei Abweichungen gegenüber den klassischen Fulvenen mit Alkyl- oder Arylgruppen in 6-Stellung festzustellen. Theoretisch wäre für die Ringprotonen der symmetrisch substituierten Fulvene **1c**, **1e**, **1j** und **1l** ein AA'BB'-System zu erwarten und für die der unsymmetrisch sub-

¹⁷⁾ R. Gompper und E. Kutter, Chem. Ber. **98**, 2825 (1965).

¹⁸⁾ O. W. Webster, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3046 (1966), gibt z. B. für das Kaliumsalz des Cyan-cyclopentadiens λ_{\max} 264 m μ , log ϵ = 4.20 (in H₂O) an.

¹⁹⁾ W. B. Smith und B. A. Shoulders, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3118 (1964).

stuierten Vertreter **1d**, **1f**, **1h**, **1j** und **1k** ein ABCD-System, falls eine denkbare Rotation um die semicyclische C=C-Doppelbindung in Bezug zur Zeitskala des NMR-Gerätes langsam erfolgt. Die häufig nur angedeutete Aufspaltung der relativ engen Multipletts läßt u. E. eine sichere Unterscheidung zwischen AA'BB'- und ABCD-Systemen nicht zu.

In den letzten beiden Jahren sind verschiedene Arbeiten erschienen, die Rotationsbehinderungen bei heterosubstituierten Fulvenen NMR-spektroskopisch untersuchen²⁰⁻²²). Sie befassen sich hauptsächlich mit Fulvenen, die in 6-Stellung nur eine Dialkylamino-Gruppe aufweisen und im Ring unsubstituiert sind oder ein bis zwei Formylgruppen tragen. Dabei wurde für die Mehrzahl eine gehinderte Rotation um die C-N-Bindung festgestellt und u. a. die für die Rotation erforderliche freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger aus der Koaleszenztemperatur T_c der beiden verschiedenen N-Alkylsignale bestimmt oder die Aktivierungsenergie durch Messungen von Signalhalbwertsbreiten über einen größeren Temperaturbereich ermittelt. Grenzfälle sind beispielsweise das 6-Dimethylamino-6-methyl-fulven, für das in DCCl_3 eine Koaleszenztemperatur von $T_c = -65^\circ$ und eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 10.7 \pm 0.2 \text{ kcal/Mol}$ ²²) gemessen wurde, und das 6-Dimethylamino-3,4-diformyl-fulven mit $T_c = +106^\circ$ und $\Delta G^\ddagger = 20.2 \pm 0.3 \text{ kcal/Mol}$ in Cyclohexanon²⁰). Dazwischen fällt der Grundkörper, das unsubstituierte 6-Dimethylamino-fulven, mit $T_c = -16.5^\circ$ und $\Delta G^\ddagger = 13.4 \pm 0.3 \text{ kcal/Mol}$ in Aceton- d_6 ¹⁵). Die Energiebarriere für freie Rotation um die semicyclische C=C-Doppelbindung ist höher und wurde von Bertelli und Mitarb.²¹) sowie Ollis und Mitarb.²²) in einigen Fällen bestimmt, denen die Koaleszenztemperatur eines ABCD-Spektrums der Ringprotonen zu einem AA'BB'-System zugrunde liegt. Für das 6-Dimethylamino-fulven wurden in Dimethylsulfoxid auf diesem Wege Werte von $T_c = 148^\circ$ und $\Delta G^\ddagger = 22.1 \pm 0.5 \text{ kcal/Mol}$, für das 6-Dimethylamino-6-methyl-fulven Werte von $T_c = 38^\circ$ und $\Delta G^\ddagger = 16.4 \pm 0.5 \text{ kcal/Mol}$ gefunden²²). Beim 6-Dimethylamino-3,4-diformyl-fulven zeigen die nicht äquivalenten Ringprotonen in 2- und 5-Stellung selbst bis zu Temperaturen von 180° getrennte, kaum verbreiterte Signale bei $\tau 2.50$ und 2.69 . Dies entspricht einem $\Delta G^\ddagger > 27 \text{ kcal/Mol}$ ²²).

Unsere bei 40° für die 6,6-Diamino-fulvene **Ic**–**I** aufgenommenen NMR-Spektren lassen keine getrennten Signale für gleiche α -Substituenten an den N-Atomen erkennen. Auch bei tieferen Temperaturen verändern sich diese Spektren nicht, wie wir beispielsweise bis -80° am 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (**Ia**)^{3,4}), bis -45° am 6,6-Bis-piperidino-fulven (**Ie**) und bis -45° am 6,6-Bis-methylphenylamino-fulven (**II**) nachweisen konnten. Hieraus geht eindeutig hervor, daß bis zu den genannten Temperaturen schnelle Rotation um die C-N-Bindung im Vergleich zur Zeitskala des NMR-Gerätes erfolgt. Diese Aussage steht im Einklang mit den Ergebnissen der zuvor zitierten Autoren. Obwohl die Dipolmomente der 6,6-Diamino-fulvene **I** durchschnittlich um 1 Debye größer sind als die der 6-Amino-fulvene, wird bei ersteren die positive Teilladung am C-6 auf zwei benachbarte Stickstoffatome verteilt, so daß der Doppelbindungscharakter jeder einzelnen C-N-Bindung dennoch kleiner ist als bei den 6-Amino-fulvenen. Nach Herausdrehen einer Dialkylamino-Gruppe aus der Molekelenebene steht die andere also immer noch in Konjugation mit dem π -Elektronensystem des Fulvens, so daß die für eine solche Rotation notwendige Aktivierungsenergie

20) A. Mannschreck und U. Koelle, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 863.

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

22) A. P. Downing, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, Chem. Commun. **1967**, 143, und **1968**, 1053, sowie J. chem. Soc. [London] **B 1969**, 111.

gering sein dürfte. Selbst für das 6-Dimethylamino-6-äthoxy-fulven konnten *Ollis* und Mitarbb.²²⁾ bis -60° keine Rotationsbehinderung für die Dimethylamino-Gruppe mehr feststellen.

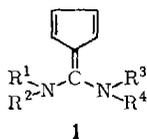
Wie schon erwähnt wurde, erlaubt die weitgehend symmetrische Struktur der bisher dargestellten 6.6-Diamino-fulvene **1** keine Aussage über die Höhe der Rotationsbarriere um die semicyclische C=C-Doppelbindung. Unter anderem um hierauf eine Antwort zu finden, haben wir einige unsymmetrisch substituierte 6.6-Diamino-fulvene mit stark elektronenziehenden Substituenten im 5-Ring dargestellt und ihre Eigenschaften näher untersucht. Hierüber wird jedoch in der nachstehenden Arbeit berichtet *).

F) Dipolmomente

In Ergänzung zum bereits bekannten Dipolmoment für das 6.6-Bis-dimethylamino-fulven (**1a**) haben wir einige weitere Vertreter dieser Gruppe vermessen (Tab. 2).

Tab. 2. Dipolmomente von 6.6-Diamino-fulvenen **1** in Benzol bei 20°

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Debye
1a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5,4 ²⁾ , 5,45 ³⁾
e	-[CH ₂] ₅ -		-[CH ₂] ₅ -		5,6
j	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	5,5
l	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	3,5



Aus den Ergebnissen läßt sich ableiten, daß man für 6.6-Dialkylamino-fulvene Dipolmomente um 5,5 D erwarten sollte. Alkylaryl-amino-Gruppen als Substituenten in 6-Stellung vermindern diesen Wert bereits um etwa 2 D. Offenbar sinkt hier der Anteil der dipolaren Grenzstruktur **1B** am Grundzustand infolge der geringeren Basizität der N-Atome. Der für **1l** gemessene Wert liegt somit in derselben Größenordnung wie er für 6.6-Bis-alkoxy-³⁾ und 6.6-Bis-alkylmercapto-fulvene¹⁵⁾ gefunden wurde.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sind wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die spektroskopischen Daten wurden mit folgenden Geräten erhalten: IR-Spektren mit dem PE 221 der Firma Perkin-Elmer, UV-Spektren mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II und NMR-Spektren mit dem Varian A 60 und A 60-A. Zur Messung der Dipolmomente diente das Dipolmeter 01 der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb.; die in Benzol als Lösungsmittel bei 20° erhaltenen Meßdaten wurden nach dem Verfahren von *Guggenheim*²³⁾ und *Smith*²⁴⁾ ausgewertet. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Zur Ermittlung der Jodgehalte wurden die Salze **3** nach *Volhard* titriert.

*) K. Hartke und G. Salamon, Chem. Ber. **103**, 147 (1970), nachstehend.

23) E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 (1949); **47**, 573 (1951).

24) I. W. Smith, Trans. Faraday Soc. **46**, 394 (1950).

N.N'-Dimethyl-*N.N'*-diisopropyl-thioharnstoff (**2a**): 23.0 g (0.20 Mol) *Thiophosgen* in 250 ccm trockenem Benzol werden tropfenweise unter Eiskühlung mit 29.2 g (0.40 Mol) *Methylisopropylamin* in 50 ccm Benzol versetzt, 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt und über Nacht stehengelassen. Ausgefallenes Aminhydrochlorid wird abgesaugt, das Benzol i. Vak. abdestilliert und das als gelbbraune Flüssigkeit zurückbleibende *Thiocarbamidsäurechlorid* mit weiteren 29.2 g (0.40 Mol) *Methylisopropylamin* in 250 ccm absol. Äther 30 Stdn. gekocht. Nach 3tägigem Stehenlassen bei Raumtemp. schüttelt man mit Wasser aus, trocknet die Ätherphase über Calciumsulfat, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand i. Wasserstrahlvak.: 16.5 g (43%) eines gelben Öls, Sdp.₁₁ 130–132°.

$C_9H_{20}N_2S$ (188.3) Ber. C 57.40 H 10.70 N 14.88 S 17.03

Gef. C 57.34 H 10.79 N 14.85 S 16.98

IR-Hauptbanden (Film): 1488, 1387, 1350, 1307, 1106 (breit), 909/cm.

NMR(DCCl₃)²⁵⁾: τ 8.87 (12 H, d), 7.13 (6 H, s), 5.38 (2 H, sp).

N.N-Dimethyl-*N'.N'*-diisopropyl-thioharnstoff (**2c**): 23.0 g (0.20 Mol) *Thiophosgen* in 200 ccm trockenem Benzol werden langsam mit 44.5 g (0.44 Mol) *Diisopropylamin* in 100 ccm Benzol versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. filtriert man das Aminhydrochlorid ab, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert das zurückbleibende *N.N*-Diisopropyl-thiocarbamidsäurechlorid aus absol. Äther um. Hiervon werden 15.3 g (0.085 Mol) in 250 ccm absol. Äther mit 7.7 g (0.17 Mol) *Dimethylamin* (in 30proz. äthanol. Lösung) 4 Stdn. gekocht. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels liefert die Destillation i. Vak. 5.8 g (37%) eines gelben Öls, Sdp._{0.2} 65°.

$C_9H_{20}N_2S$ (188.3) Ber. C 57.40 H 10.70 N 14.88 S 17.03

Gef. C 57.62 H 10.70 N 14.44 S 17.21

N.N-Dimethyl-*N'.N'*-[3-oxa-pentamethylen]-thioharnstoff (**2d**): 37.0 g (0.30 Mol) *N.N*-Dimethyl-thiocarbamidsäurechlorid²⁶⁾ in 300 ccm trockenem Benzol werden mit 52.0 g (0.60 Mol) *Morpholin* in 100 ccm Benzol tropfenweise versetzt und anschließend 24 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels wird aus Äther unter Abkühlen auf –60° umkristallisiert. 40.0 g (77%) farblose Kristalle, Schmp. 56°.

$C_7H_{14}N_2OS$ (174.3) Ber. C 48.24 H 8.10 N 16.07 Gef. C 48.35 H 8.07 N 15.92

IR-Hauptbanden (KBr): 1504, 1385, 1357, 1107 (breit), 873/cm.

Methylierung der Thioharnstoffe zu S-Methyl-isothiuronium-jodiden 3: Der *Thioharnstoff* wird in der angegebenen Menge trockenem Äther oder trockenem Aceton gelöst und mit überschüss. *Methyljodid* mehrere Stdn. bis Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden mit Äther gewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet (hierauf beziehen sich die Ausbeuten) und in dieser Form mit Cyclopentadienylnatrium umgesetzt. Zur Analyse wurden die *Jodide 3* in der Regel durch Lösen in Methylenchlorid und Ausfällen mit Äther gereinigt.

S-Methyl-N.N;N'.N'-bis-[3-oxa-pentamethylen]-isothiuronium-jodid (**3a**): Aus 6.5 g (25 mMol) *N.N;N'.N'*-Bis-[3-oxa-pentamethylen]-thioharnstoff und 6.4 g (45 mMol) *Methyljodid* in 60 ccm Aceton werden nach 4 Stdn. 9.8 g (91%) farblose Kristalle abfiltriert. Schmp. ab 170° (Zers.).

$C_{10}H_{19}N_2O_2S$ (358.3) Ber. C 33.53 H 5.35 J 35.42 N 7.82

Gef. C 33.40 H 5.35 J 35.43 N 7.62

IR-Hauptbanden (KBr): 1564, 1430, 1353, 1299, 1271, 1108, 868/cm.

NMR (DCCl₃)²⁵⁾: τ 7.12 (3 H, s), 6.02 (16 H, s).

²⁵⁾ Die gebrauchten Abkürzungen werden unter Tab. I erläutert.

²⁶⁾ R. H. Goshorn, W. W. Lewis jr., E. Jaul und E. J. Ritter, Org. Synthesis, Coll. Vol. IV, S. 310 (1963).

N.N.S-Trimethyl-N'.N'-[3-oxa-pentamethylen]-isothiuronium-jodid (3b): 8.7 g (50 mMol) **2d** und 10.6 g (75 mMol) *Methyljodid* werden in 75 ccm Aceton 15 Min. zum Sieden erhitzt und nach 4stdg. Stehenlassen vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl kristallisiert durch Anreiben mit Äther. 13.4 g (85%) farblose Kristalle aus Essigester, Schmp. 104 – 106°.

$C_8H_{17}N_2OSJ$ (316.2) Ber. C 30.39 H 5.42 J 40.13 N 8.86
Gef. C 29.98 H 5.55 J 40.45 N 8.91

IR-Hauptbanden (KBr): 1585, 1430, 1361, 1276, 1252, 1111, 872/cm.

NMR (DCCl₃)²⁵: τ 7.18 (3 H, s), 6.45 (6 H, s), 6.02 (8 H, s, breit).

N.N.S-Trimethyl-N'.N'-pentamethylen-isothiuronium-jodid (3c): 12.9 g (75 mMol) *N.N-Dimethyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff* werden mit 15.6 g (110 mMol) *Methyljodid* in 150 ccm Aceton 2 Stdn. stehengelassen. Der nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand liefert nach ca. 3 Tagen 17.8 g (76%) farblose, hygroskopische Kristalle.

$C_9H_{19}N_2SJJ$ (314.2) Ber. J 40.39 Gef. J 39.97

N.N.S-Trimethyl-N'.N'-diisopropyl-isothiuronium-jodid (3d): Aus 3.6 g (19 mMol) **2c** und 4.1 g (29 mMol) *Methyljodid* in 80 ccm absol. Äther erhält man nach 2 Tagen 5.8 g (92%) farblose Kristalle. Schmp. ab 158° (Zers.).

$C_{10}H_{23}N_2SJJ$ (330.3) Ber. C 36.37 H 7.02 J 38.42 N 8.48
Gef. C 36.32 H 7.04 J 38.80 N 8.20

IR-Hauptbanden (KBr): 1568, 1378, 1321, 1237, 1103, 896/cm.

NMR (DCCl₃)²⁵: τ 8.46 (12 H, d), 7.22 (3 H, s), 6.43 (6 H, s), 5.74 (2 H, sp).

S-Methyl-N.N-diäthyl-N'.N'-diisopropyl-isothiuronium-jodid (3e): 8.1 g (45 mMol) *N.N-Diisopropyl-thiocarbamidsäurechlorid* (Darst. vgl. bei **2c**) werden mit 6.6 g (90 mMol) *Diäthylamin* in 50 ccm absol. Äther 2 Tage stehengelassen. Man filtriert von ausgefallenem Aminhydrochlorid ab, versetzt mit 10.0 g (70 mMol) *Methyljodid* und erhält nach 24 Stdn. 9.9 g (61%) farblose Kristalle. Schmp. ab 145° (Zers.).

$C_{12}H_{27}N_2SJJ$ (358.3) Ber. C 40.22 H 7.60 J 35.44 N 8.72
Gef. C 40.18 H 7.41 J 35.80 N 7.43

N.N'.S-Trimethyl-N.N'-diisopropyl-isothiuronium-jodid (3f): Aus 12.0 g (64 mMol) *N.N'-Dimethyl-N.N'-diisopropyl-thioharnstoff (2a)* und 14.0 g (100 mMol) *Methyljodid* in 150 ccm absol. Äther erhält man nach 2 Tagen 19.9 g (95%) farblose, hygroskopische Kristalle. Schmp. 122 – 123°.

$C_{10}H_{23}N_2SJJ$ (330.3) Ber. C 36.37 H 7.02 N 8.48 Gef. C 36.44 H 7.05 N 8.11

IR-Hauptbanden (KBr): 1554, 1322, 1233, 1118 (breit), 905/cm.

NMR (DCCl₃)²⁵: τ 8.54 (12 H, d), 7.20 (3 H, s), 6.78 (6 H, s), 5.42 (2 H, sp).

S-Methyl-N.N.N'.N'-tetraisopropyl-isothiuronium-jodid (3g): 23.0 g (0.20 Mol) *Thiophosgen* in 250 ccm trockenem Benzol werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 81.0 g (0.80 Mol) *Diisopropylamin* in 200 ccm Benzol versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. kocht man 6 Stdn. unter Rückfluß, filtriert von ausgefallenem Aminhydrochlorid ab und versetzt mit 43.0 g (0.30 Mol) *Methyljodid*. Der nach 24stdg. Stehenlassen gebildete Niederschlag wird verworfen; nach weiteren 2 Tagen kann man 15.5 g (20%) gelbe Kristalle abfiltrieren. Schmp. ab 150° (Zers.).

$C_{14}H_{31}N_2SJJ$ (386.4) Ber. C 43.52 H 8.09 J 32.87 N 7.26 S 8.30
Gef. C 43.43 H 8.09 J 32.04 N 6.67 S 8.24

IR-Hauptbanden (KBr): 1516, 1414, 1380, 1282, 1087, 905, 731/cm.

NMR (DCCl₃)²⁵: τ 8.40 (24 H, d), 7.20 (3 H, s), 5.71 (4 H, sp).

S-Methyl-N.N.N'-tetraphenyl-isothiuronium-jodid (3h): Aus 3.8 g (10 mMol) *Tetra-phenylthioharnstoff* und 7.1 g (50 mMol) *Methyljodid* in 800 ccm absol. Äther erhält man nach 2 Wochen 4.9 g (94%) gelborangefarbene Kristalle. Schmp. ab 190° (Zers.).

C₂₆H₂₃N₂SJ (522.5) Ber. C 59.77 H 4.44 J 24.29 N 5.36

Gef. C 59.78 H 4.40 J 24.04 N 5.13

IR-Hauptbanden (KBr): 1587, 1351, 1305, 800, 760, 692/cm.

NMR (DCCl₃)²⁵⁾: τ 7.59 (3 H, s), 2.60 (20 H, s, breit).

6,6-Diamino-fulvene 1 aus *Cyclopentadienylnatrium* und den *Isothiuronium-jodiden 3*: Zu einer Suspension von 60 mMol *Natriumhydrid* oder *Natriumsand* in absol. Tetrahydrofuran wird unter Reinststickstoff und zeitweiligem Kühlen in Eis eine äquimolare Menge *Cyclopentadien* getropft. Nach Beendigung der H₂-Entwicklung rührt man noch 30 Min. bei Raumtemp. weiter und versetzt die orangefarbene Lösung von *Cyclopentadienylnatrium* portionsweise mit 30 mMol *Isothiuronium-jodid 3*. Der Reaktionsansatz wird nach weiteren 2 Std. mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung durchgeschüttelt, die organische Phase kurze Zeit über Calciumsulfat getrocknet und das Tetrahydrofuran im Rotationsverdampfer abgezogen. Falls nichts anderes angegeben ist, werden Festsubstanzen aus Ligroin mit Aktivkohle umkristallisiert, Flüssigkeiten destilliert. Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf einmal umkristallisierte oder einmal destillierte Produkte (Tab. 3).

Tab. 3. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten 6,6-Diamino-fulvene I

-fulven	Schmp. (umkrist. aus)	% Ausb.	Summenformel Mol.-Gew.)	C	Analysen H N	
6,6-Bis-morpholino- (Ie)	186–188° (Aceton, –60°)	81	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ (248.3)	Ber. 67.71 Gef. 67.79	8.12 8.07	11.28 11.33
6-Dimethylamino-6-morpholino- (Id)	70.5–71.5° ^{a)} 89–90° ^{a)}	55	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O (206.3)	Ber. 69.87 Gef. 69.86	8.80 8.73	13.58 13.47
6,6-Bis-piperidino- (Ie) ^{27a)}	150–151°	76	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ (244.4)	Ber. 78.64 Gef. 78.83	9.90 9.97	11.46 11.28
6-Dimethylamino-6-piperidino- (If)	76° (Äther, –60°)	62	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ (204.3)	Ber. 76.42 Gef. 76.51	9.87 9.94	13.71 13.43
6,6-Bis-diäthylamino- (Ig) ^{27b)}	66° (Äther, –60°)	59	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ (220.4)	Ber. 76.31 Gef. 76.49	10.98 11.23	12.71 12.96
6-Dimethylamino-6-diisopropylamino- (Ih)	37°	41	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ (220.4)	Ber. 76.31 Gef. 76.27	10.98 11.22	12.71 12.43
6-Diäthylamino-6-diisopropylamino- (Ii)	Sdp. _{0,02} 105–110°	42	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ (248.4)	Ber. 77.36 Gef. 77.34	11.36 11.05	11.28 11.26
6,6-Bis-methylisopropylamino- (Ij)	55° ^{b)} (Äther, –30°)	43	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ (220.4)	Ber. 76.31 Gef. 76.46	10.98 10.91	12.71 12.38
6-Dimethylamino-6-methylphenylamino- (Ik) ^{27b)}	Sdp. _{0,2} 145–150°	62	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ (226.3)	Ber. 79.61 Gef. 80.03	8.02 8.51	12.38 12.12
6,6-Bis-methylphenylamino- (Il) ^{27c)}	145–146°	78	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ (288.4)	Ber. 83.30 Gef. 83.20	6.99 6.99	9.71 9.35

a) Löst man die Substanz ohne Wärmezufuhr in Äther und kühlt auf –60° ab, so entstehen gelbe Nadeln vom Umwandlungspunkt 70.5–71.5°. Löst man die Substanz in siedendem Ligroin und läßt sie durch Abkühlen auf Raumtemp. auskristallisieren, werden direkt gelbe Tafeln vom Schmp. 89–90° gebildet.

b) Das flüssige Rohprodukt wurde zunächst destilliert und lieferte ein gelbes Öl (Sdp._{0,3} 145°), das kristallisierte.

6,6-Diamino-fulvene 1 aus *Cyclopentadien* und *Chlorformamidinium-chloriden 4*: Zu einer gerührten Suspension von 0.1 Mol *Chlorformamidinium-chlorid*¹³⁾ in 170 ccm absol. Tetrahydrofuran + 30 ccm wasserfreiem Methylenchlorid gibt man bei 0 bis –10° 0.1 Mol *Cyclopentadien* und anschließend tropfenweise im Verlaufe von ca. 15 Min. 0.2 Mol *Triäthylamin* in

²⁷⁾ Für das als Ausgangsmaterial benötigte Isothiuronium-jodid vgl.: ^{27a)} *Dow Chemical Co.* (Erf. *H. Tolkmith*) Amer. Pat. 3087931, C. A. 59, 10002 (1963); ^{27b)} l. c. ⁷⁾; ^{27c)} l. c. ⁹⁾.

50 ccm Tetrahydrofuran. Nach 4 Stdn. fügt man nochmals 0.025 Mol Cyclopentadien hinzu, entfernt nach einer weiteren Stde. das Kühlbad und läßt noch 12 Stdn. bei Raumtemp. nachrühren. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Ligroin ausgekocht und daraus umkristallisiert. Auf diesem Weg wurden die nachstehenden 6.6-Diamino-fulvene **1** erhalten:

6.6-Bis-dimethylamino-fulven (1a)^{3,4}, 69% Ausb.

6.6-Bis-piperidino-fulven (1e), 64% Ausb.

6-Dimethylamino-6-methylphenylamino-fulven (1k), 28% Ausb.

*6-Dimethylamino-6-methylmercapto-fulven (6a)*¹⁵: Aus 12.0 g (68 mMol) *N,N*-Dimethylmethylmercapto-formamid-chlorid (**5a**)¹⁴, 4.5 g (85 mMol) Cyclopentadien und 14.0 g (136 mMol) Triäthylamin wurden entsprechend vorstehender Beschreibung 3.1 g (27%) gelbe Kristalle vom Schmp. 36°¹⁵ erhalten.

[298/69]