

Klaus Hartke und Gerhild Salamon

Heterosubstituierte Fulvene, V¹⁾

Im 5-Ring negativ substituierte 6.6-Diamino-fulvene

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

(Eingegangen am 4. August 1969)



Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid (5) bildet mit Methoxycarbonyl-, Bis-methoxycarbonyl- und Cyan-cyclopentadienylsalzen die im 5-Ring entsprechend substituierten 6.6-Bis-dimethylamino-fulvene 6, 7 und 8; Vilsmeier-Formylierung des 6.6-Bis-dimethylamino-fulvens liefert zwei Diformyl-Derivate 9 und 11. Die Strukturzuordnung der erhaltenen Fulvene erfolgt spektroskopisch; die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren wird diskutiert.

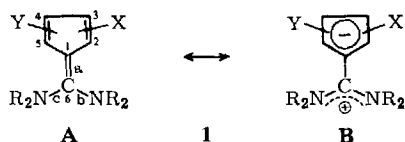
Heterosubstituted Fulvenes, V¹⁾

6,6-Diaminofulvenes with Electronegative Substituents in the 5-Membered Ring

Condensation of tetramethyl chloroformamidinium chloride (5) with methoxycarbonyl-, bis(methoxycarbonyl)-, and cyanocyclopentadienyl salts leads to the correspondingly substituted 6,6-bis(dimethylamino)fulvenes 6, 7 and 8. Vilsmeier formylation of 6,6-bis(dimethylamino)fulvene yields the diformyl derivatives 9 and 11. Structure elucidation of the fulvenes obtained is based on spectroscopic data; the temperature dependence of the n.m.r. spectra is discussed.



In der vorstehenden Arbeit¹⁾ wurden Synthese und Eigenschaften verschiedener im 5-Ring unsubstituierter 6.6-Diamino-fulvene **1** (X = Y = H) beschrieben.

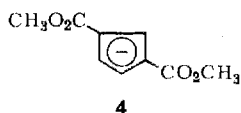
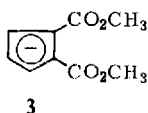
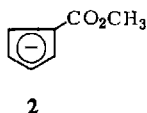


Ihre NMR-spektroskopische Untersuchung ergab für Temperaturen oberhalb -60° ungehinderte Rotation um die Bindungen b und c innerhalb der Zeitskala des NMR-Spektrophotometers. Wir hofften, mit Hilfe stark elektronegativer Substituenten X und Y den Anteil der Grenzstruktur B am Grundzustand der 6.6-Diamino-fulvene **1** zu erhöhen und dadurch die Bindungsordnungen von a, b und c zu beeinflussen. Im folgenden wird zunächst über Synthese und Strukturbeweis geeigneter Vertreter berichtet und abschließend die beobachtete Temperaturabhängigkeit ihrer NMR-Spektren diskutiert.

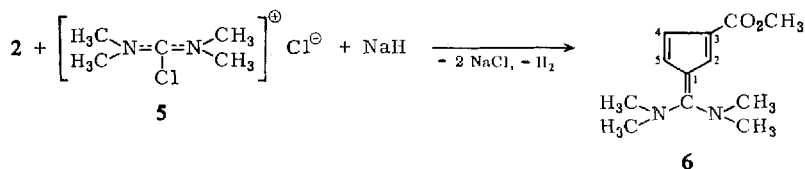
¹⁾ IV. Mitteil.: K. Hartke und G. Salamon, Chem. Ber. 103, 133 (1970), vorstehend.

A) Methoxycarbonyl-6.6-diamino-fulvene

Methoxycarbonyl-cyclopentadienylsalze lassen sich nach *Peters*²⁾ aus Cyclopentadienylnatrium und Chlorameisensäure-methylester darstellen. In Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen bildet sich dabei vornehmlich das Mono-methoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Anion (**2**) oder ein Gemisch der beiden stellungsisomeren Bis-methoxycarbonyl-cyclopentadienylsalze **3** und **4**, das nach NMR-Messungen von *Kende* und Mitarbb.³⁾ aus 5 Tln. **3** und 1 Tl. **4** bestehen soll.



Wir erhielten durch Reaktion von 1 Mol Cyclopentadien, 3 Mol Natriumhydrid, 1 Mol Chlorameisensäure-methylester und 1 Mol Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**5**) nach chromatographischer Reinigung das 6.6-Bis-dimethylamino-3-methoxycarbonyl-fulven (**6**).



Die Stellung der Methoxycarbonylgruppe am C-3 ergibt sich aus folgenden Daten. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 1684/cm, die einer konjugierten Carbonylgruppe zugeordnet werden muß. Kalottenmodellen zufolge steht eine Carbonylgruppe am C-2 aus sterischen Gründen nahezu senkrecht zur Ringebene und sollte bei höheren Wellenzahlen absorbieren. Im NMR-Spektrum (DCCl_3) erscheinen die Signale der Ringprotonen bei τ 3–4 als AMX-System in Form von drei Quadrupletts bei τ 3.02, 3.38 und 3.83. Eine Analyse erster Ordnung ergibt nachstehende Parameter.

$$\text{H-2: } \tau \text{ 3.02 } (J_{2,4} = 2.0 \text{ Hz; } J_{2,5} = 2.4 \text{ Hz})$$

$$\text{H-4: } \tau \text{ 3.38 } (J_{2,4} = 2.0 \text{ Hz; } J_{4,5} = 4.4 \text{ Hz})$$

$$\text{H-5: } \tau \text{ 3.83 } (J_{2,5} = 2.4 \text{ Hz; } J_{4,5} = 4.4 \text{ Hz})$$

Die erfolgte Zuordnung wird von den Meßergebnissen anderer Autoren⁴⁻⁷⁾ an Fulvenen und Calicenen gestützt, denen zufolge $J_{2,4}$ als kleinste Kopplungskonstante im Bereich von 1.4–2.0 Hz liegt. $J_{4,5}$ ist mit 4.2–5.5 Hz am größten, während für $J_{3,4}$ und $J_{2,5}$ Werte von 2.4–3.3 Hz bzw. 1.95–2.6 Hz angegeben werden. Für das nahe verwandte 6-Dimethylamino-6-methyl-3-methoxycarbonyl-fulven fanden *Childs* und Mitarbb.⁵⁾ $J_{2,4} = 2.0 \text{ Hz}$, $J_{2,5} = 2.6 \text{ Hz}$ und $J_{4,5} = 4.8 \text{ Hz}$.

2) *D. Peters*, J. chem. Soc. [London] **1959**, 1757.

3) *A. S. Kende, P. T. Izzo und P. T. MacGregor*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3359 (1966).

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

5) *R. F. Childs, R. Grigg und A. W. Johnson*, J. chem. Soc. [London] **C 1967**, 201.

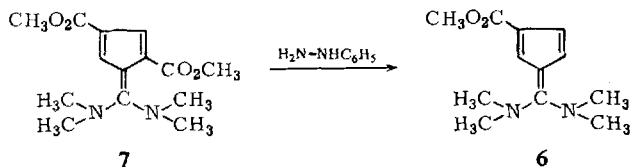
6) *J. H. Crabtree und D. J. Bertelli*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5384 (1967).

7) *A. Mannschreck und U. Kölle*, Chem. Ber. **102**, 243 (1969).

Die Umsetzung von 1 Mol Cyclopentadien mit 4 Mol Natriumhydrid, 2 Mol Chlorameisensäure-methylester und 1 Mol Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid (5) lieferte nach chromatographischer Aufarbeitung stets zwei Substanzen, die als 6,6-Bis-dimethylamino-3-methoxycarbonyl-fulven (6) und 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-bis-methoxycarbonyl-fulven (7) identifiziert wurden. Wider Erwarten ließen sich keine der Reaktion von 5 mit dem Bis-methoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Anion (3) entstammenden Fulvenen isolieren. Das NMR-Spektrum (DCCl_3) von 7 enthält drei Singulets: τ 6.91 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.25 (OCH_3) und 3.20 (Ringprotonen), von denen das mittlere bei stärkerer Dehnung zu einem Dublett ($\Delta\nu = 0.9$ Hz) aufspaltet. Dies deutet auf eine unsymmetrische Substitution des 5-Ringes hin mit den Methoxycarbonylgruppen am C-2 und C-3 oder am C-2 und C-4. Die Kopplungskonstante $J_{3,5} = 2-3$ Hz zwischen den beiden Ringprotonen konnte einem 100 MHz-NMR-Spektrum entnommen werden, das die ^{13}C -Satelliten des Signals bei τ 3.20 sichtbar machte⁸⁾. Ein solcher Wert ist nur mit der Struktur 7 vereinbar, da im Falle einer Substitution in 2- und 3-Stellung eine Kopplungskonstante von 4.2 bis 5.5 Hz zu erwarten gewesen wäre⁴⁻⁷⁾. Das IR-Spektrum steht mit dieser Strukturzuordnung im Einklang und zeigt eine stärker konjugierte C=O-Bande bei 1680/cm und eine weniger konjugierte bei 1706/cm. Die Methoxycarbonylgruppe am C-2 dürfte weitgehend aus der Ringebene herausgedreht sein, da sie keine zusätzliche Verschiebung des längstwelligsten UV-Absorptionsmaximums (in CH_2Cl_2) verursacht:

6,6-Bis-dimethylamino-fulven:	254 m μ (log $\epsilon \approx 3.93$), 343 (4.21)
6,6-Bis-dimethylamino- 3-methoxycarbonyl-fulven (6):	257 m μ (log $\epsilon \approx 4.31$), 352 (4.52)
6,6-Bis-dimethylamino- 2,4-bis-methoxycarbonyl-fulven (7):	256 m μ (log $\epsilon \approx 4.44$), 352 (4.62)

Durch Erhitzen von 7 in methanolischer Lösung mit Phenylhydrazin erfolgt überraschenderweise partielle Entacylierung zu 6 (Ausb. 90%). Dieser chemische Befund stützt zusätzlich die für 7 vorgeschlagene Struktur.



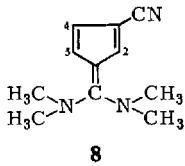
B) Cyan-6,6-diamino-fulvene

Die Umsetzung des Cyan-cyclopentadienylnatriums⁹⁾ mit dem Chlorformamidiniumsalz 5 lieferte nach chromatographischer Reinigung das 6,6-Bis-dimethylamino-3-cyan-fulven (8). Im NMR-Spektrum (DCCl_3) erscheinen die Methylprotonen als Singulett bei τ 6.88 und die Ringprotonen als AMX-System in Form dreier Quadru-

⁸⁾ Die ^{13}C -H-Kopplung für 7 beträgt $J^{13}\text{C-H} = 164$ Hz und steht in guter Übereinstimmung mit dem von Smith und Shoulders⁴⁾ beim 6,6-Dimethyl-fulven gefundenen Wert von 167 Hz.

⁹⁾ O. W. Webster, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3046 (1966).

pletts bei τ 3.85, 3.67 und 3.32. Eine Zuordnung kann auf Grund der Kopplungskonstanten erfolgen, die praktisch mit denen von **6** übereinstimmen und demzufolge die vorgeschlagene Struktur **8** stützen.



H-2: τ 3.32 ($J_{2,4} = 2.0$ Hz; $J_{2,5} = 2.3$ Hz)

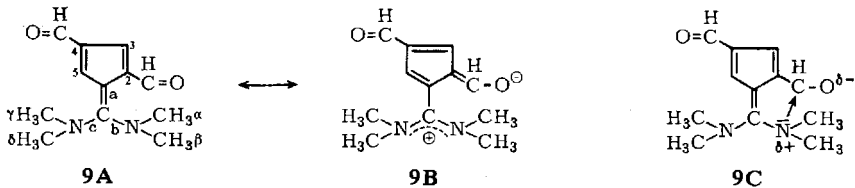
H-4: τ 3.67 ($J_{2,4} = 2.0$ Hz; $J_{4,5} = 4.4$ Hz)

H-5: τ 3.85 ($J_{2,5} = 2.3$ Hz; $J_{4,5} = 4.4$ Hz)

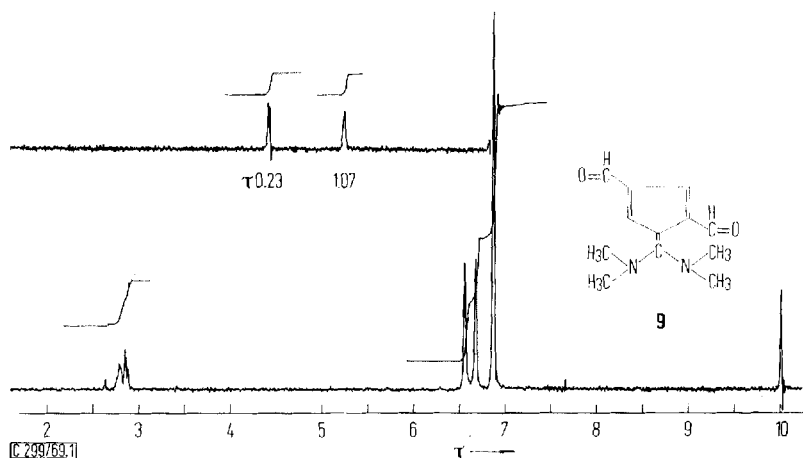
C) Formyl-6.6-diamino-fulvene

Weitere negativ substituierte 6.6-Diamino-fulvene konnten durch Vilsmeier-Formylierung von 6.6-Bis-dimethylamino-fulven erhalten werden. Nach Hydrolyse des Reaktionsansatzes fielen bei der Aufarbeitung zwei Substanzen in Form gelber (Schmp. 149–150°) und farbloser Kristalle (Schmp. 206–208°) an, die laut Elementaranalyse Diformyl-6.6-bis-dimethylamino-fulvene darstellten.

Das IR-Spektrum (in KBr) der gelben Substanz zeigt zwei stark konjugierte Carbonylbanden bei 1645 und 1596/cm. Ihr NMR-Spektrum (vgl. Abbild.) enthält im Bereich der *N*-Methylprotonen ein Singulett bei τ 6.87 sowie ein Dublett bei τ 6.62 und läßt Rotationsbehinderung vermuten. Das AB-System der beiden Ringprotonen bei τ 2.82 zeigt eine Kopplungskonstante von $J \sim 2$ Hz und ist im A-Teil durch erneute Kopplung ($J \sim 1$ Hz) mit dem bei tieferem Feld liegenden Aldehydproton (τ 0.23) aufgespalten. Das Vorhandensein von zwei getrennten Signalen für die Aldehydprotonen ist nur mit einer unsymmetrischen Substitution im 5-Ring vereinbar; von den beiden dann noch möglichen Strukturen kommt auf Grund der Kopplungskonstante zwischen den Ringprotonen nur noch **9** in Frage.



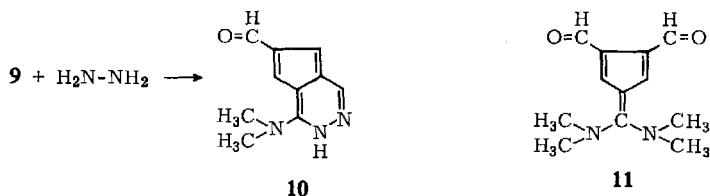
Wie aus einem Vergleich mit dem später zu diskutierenden NMR-Spektrum des farblosen Isomeren **11** hervorgeht, dürfte das Aldehydprotonensignal bei τ 0.23 der 4-Formylgruppe zuzuordnen sein, die vermutlich mit 5-H koppelt. Vergleichbare Kopplungen eines Aldehydwasserstoffes mit einem *o*-ständigen Ringproton wurden bereits beim 6-Dimethylamino-2-formyl-fulven⁷⁾ und beim 5.6-Dipropyl-1-formyl-pentatriafulvalen³⁾ beobachtet. Für die Lage des Protonensignals der 2-Formylgruppe bei ungewöhnlich hohem Feld (τ 1.07) scheint der Hinweis auf einen besonders hohen Anteil der mesomeren Grenzstruktur **9B** am Grundzustand u.E. keine ausreichende Erklärung zu sein. Betrachtungen am Kalottenmodell zeigen vielmehr, daß die der 2-Formylgruppe benachbarte Dimethylaminogruppe weitgehend aus der Konjugationsebene herausgedreht ist, so daß sich das freie Elektronenpaar am Stickstoff und der Carbonylkohlenstoff unmittelbar berühren. Dies dürfte zu einer



NMR-Spektrum des 6,6-Bis-dimethylamino-2,4-diformyl-fulvens (**9**) in DCCl_3 bei 40°

Wechselwirkung im Sinne von **9C** führen und das zugehörige Protonensignal nach höherem Feld verschieben. *Pestemer* und *Lauerer*¹⁰⁾ beobachteten selbst an Lösungen von tertiären Aminen und Aldehyden eine solche Wechselwirkung, die zu einer längerwelligen Absorption der Carbonylbande im IR-Spektrum führt.

Struktur **9** konnte auch durch Reaktion mit Hydrazin zum 1-Dimethylamino-6-formyl-2*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin (**10**) gestützt werden, dessen spektroskopische Daten im experimentellen Teil aufgeführt sind.



Das IR-Spektrum (in KBr) des farblosen Diformylfulvens weist ebenfalls zwei Carbonylbanden bei 1629 und 1597/cm auf. Sein NMR-Spektrum (DCCl_3) enthält 3 Singulets bei τ 6.83 (12H, N—CH₃), 3.08 (2H, Ringprotonen) und 0.27 (CHO), die auch in magnetisch stark anisotropen Lösungsmitteln wie Nitrobenzol, Chinolin oder Pyridin nicht aufspalten. Diese Daten beweisen eine symmetrische Struktur. Bei der Synthese ist ein Angriff des Formylierungsmittels in 2- und 5-Stellung des Fulvenringes aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich, denn nur durch weitgehend planare Anordnung der Substituenten kann das als Zwischenprodukt gebildete Bis-imoniums Salz stabilisiert werden. Auf Grund dieser Überlegung und im Vergleich zu den für **9** diskutierten spektroskopischen Daten kommt u. E. für das farblose Diformylfulven lediglich Struktur **11** in Betracht.

¹⁰⁾ *M. Pestemer* und *D. Lauerer*, *Angew. Chem.* **72**, 612 (1960).

II setzt sich ebenfalls leicht mit Hydrazin um; das sehr zersetzliche Reaktionsprodukt konnte jedoch nicht analysenrein erhalten werden. Nach Aussagen des NMR-Spektrums geht keine der beiden Dimethylaminogruppen bei der Reaktion verloren.

D) Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren negativ substituierter

6.6-Diamino-fulvene

Verschiedene Arbeitskreise haben in den letzten Jahren Rotationsbehinderungen in heterosubstituierten Fulvenen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht¹¹⁾. Für eine kurze Diskussion wesentlicher Ergebnisse, soweit sie in diesem Zusammenhang relevant sind, sei auf die vorstehende Arbeit verwiesen.

Von den oben beschriebenen, negativ substituierten 6.6-Diamino-fulvenen wurden das 6.6-Bis-dimethylamino-2.4-bis-methoxycarbonyl-fulven (**7**) und das 6.6-Bis-dimethylamino-3.4-diformyl-fulven (**II**) bis -70° sowie das 6.6-Bis-dimethylamino-3-methoxycarbonyl-fulven (**6**) bis -60° NMR-spektroskopisch vermessen. Dabei beobachteten wir zwar deutlich eine Signalverbreiterung, insbesondere für die N-CH₃-Gruppen, jedoch keinerlei Aufspaltung. Hieraus geht u.E. eindeutig hervor, daß innerhalb der Zeitskala des NMR-Gerätes schnelle Rotation um die Bindungen b und c (vgl. Formel I) erfolgt. Selbst der elektronenanziehende Effekt von zwei Methoxycarbonyl- oder zwei Formylsubstituenten im 5-Ring vermag die Bindungsordnung von b und c nicht so weit zu erhöhen, daß NMR-spektroskopisch meßbare Rotationsbehinderung auftritt.

Eine ebenso gesicherte Aussage bezüglich der Bindung a ist an Hand der bisher vorliegenden experimentellen Daten nicht möglich. Wegen des Fehlens einer zweizähligen Symmetrieachse kommen zur Beantwortung dieser Frage nur die Fulvene **6**, **7** und **8** in Betracht. Da bei den vermessenen Beispielen **6** und **7** für alle 4 CH₃-Gruppen nur ein einziges Singulett erscheint, sind zwei Erklärungen denkbar: Entweder findet schnelle Rotation um die Bindung a statt, oder der Anisotropieeffekt der Carbonylgruppen reicht für eine unterschiedliche Verschiebung der Signale der N-CH₃-Gruppen nicht aus. Eine sichere Entscheidung kann u. E. auch unter Berücksichtigung der nachstehend diskutierten Ergebnisse beim 6.6-Bis-dimethylamino-2.4-diformyl-fulven (**9**) nicht getroffen werden, obwohl dies ein von der Temperatur in charakteristischer Weise abhängiges NMR-Spektrum zeigt.

Die eindeutige Zuordnung der 3 Methylsignale in dem bei 40° aufgenommenen Spektrum von **9** (vgl. Abbild.) bereitet Schwierigkeiten. Wir vermuten, daß das Singulett bei τ 6.87 von den α,β -CH₃-Gruppen (vgl. **9A**) hervorgerufen wird, während das Dublett bei τ 6.62 den γ - und δ -CH₃-Gruppen zuzuordnen ist. Nach Aussage eines Kalottenmodelles von **9** sollte die α,β -Dimethylaminogruppe infolge sterischer Hinderung weitgehend aus der Molekelenebene herausgedreht sein, während die γ,δ -Dimethylaminogruppe in Konjugation zum Fulvensystem steht. An letztere müßte daher vornehmlich die positive Teilladung von C-6 weitergegeben werden, und ihr Resonanzsignal sollte demzufolge bei tieferem Feld erscheinen. Diese Überlegung wird von dem in Chinolin aufgenommenen Spektrum gestützt, in dem die Lage des Singuletts mit τ 6.90 kaum beeinflusst, das Dublett hingegen stark nach höherem Feld bis τ 7.32 verschoben ist. Als π -Base dürfte das Chinolin bevorzugt mit dem positiven Zentrum am C-6 und am konjugierten N-Atom in Wechselwirkung treten. Hierdurch werden die γ,δ -CH₃-Gruppen stärker abgeschirmt als die aus der Ebene herausgedrehten α,β -CH₃-Gruppen.

¹¹⁾ Vgl. vorstehende Arbeit¹⁾, dort I. c. 20-22).

Unterhalb -7° zeigt das NMR-Spektrum des Fulvens **9** insgesamt vier Methylsignale, oberhalb $+75^\circ$ nur noch zwei. Unterhalb -7° muß also die Rotation um alle in Frage kommenden Bindungen, nämlich a, b und c, behindert sein. Im Bereich von -7 bis $+75^\circ$ kann lediglich *eine* Dimethylaminogruppe frei rotieren (entsprechend den vorstehenden Überlegungen vermutlich die α, β -Gruppe), während sich oberhalb $+75^\circ$ beide Dimethylaminogruppen im Vergleich zur Zeitskala des Spektrophotometers schnell drehen. Aus den genannten Koaleszenztemperaturen (-7° und $+75^\circ$ in DCCl_3) und der maximalen Signalaufspaltung wurden nach der Eyring-Gleichung die freien Aktivierungsenthalpien bestimmt:

$$\Delta G^\ddagger = 13.9 \pm 0.2 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta G^\ddagger = 18.4 \pm 0.2 \text{ kcal/Mol}$$

Interessanterweise gelang es trotz Erwärrens bis 150° in Chinolin nicht, die behinderte Rotation um die Bindung a aufzuheben.

Diese Beobachtungen am Fulven **9** bezüglich der Rotation um die C-N-Bindungen b und c stehen durchaus im Einklang mit den Ergebnissen der vorstehenden Arbeit und denen anderer Autoren¹¹⁾.

Wie schon erwähnt, dürfte die positive Teilladung am C-6 hauptsächlich an die konjugierte Dimethylaminogruppe weitergegeben werden, und die Energiebarriere für c sollte dann in derselben Größenordnung liegen wie sie für heterosubstituierte Fulvene mit nur einer Dialkylaminogruppe in 6-Stellung gefunden wurde¹¹⁾.

Schwieriger interpretierbar sind die Ergebnisse bezüglich der Bindung a. Einerseits sollte die sterische Spannung in **9** die Energiebarriere für eine Rotation um a herabsetzen, andererseits müßte eine elektronische Wechselwirkung im Sinne von **9C** sie erhöhen. Welchem der beiden Faktoren die größere Bedeutung zukommt, ist schwer abzuschätzen. Beim derzeitigen Stand der Untersuchungen muß **9** daher als ein Sonderfall angesehen werden, der u. E. keine zu verallgemeinernde Schlußfolgerungen betreffs Bindung a in anderen 6,6-Diamino-fulvenen erlaubt.

Gerade in dieser Frage haben auch die Messungen anderer Autoren¹¹⁾ an unterschiedlich substituierten 6-Dialkylamino-fulvenen zu Ergebnissen geführt, die untereinander nicht widerspruchsfrei sind. Wie ein Vergleich der in der vorstehenden Arbeit referierten Meßdaten zeigt, steht der relativ niedrigen Energieschwelle für eine Rotation um a beim 6-Dimethylamino-fulven ($\Delta G^\ddagger = 22.1 \text{ kcal/Mol}$) und besonders beim 6-Dimethylamino-6-methylfulven ($\Delta G^\ddagger = 16.4 \text{ kcal/Mol}$) die relativ hohe beim 6-Dimethylamino-3,4-diformylfulven ($\Delta G^\ddagger > 27 \text{ kcal/Mol}$) entgegen. Andererseits rotiert die C-N-Bindung beim 6-Dimethylamino-fulven leichter als beim Diformylderivat entsprechend den theoretischen Erwartungen. Zur wirklichen Klärung der Bindungsverhältnisse in heterosubstituierten Fulvenen sind daher Methoden erforderlich, die eindeutiger Aussagen erlauben; in diesem Zusammenhang soll demnächst über Röntgenstrukturanalysen einiger Vertreter mit zwei Heterosubstituenten berichtet werden *).

Herrn Dr. U. Scheidegger von der Varian AG in Zürich danken wir vielmals für die Aufnahme der 100 MHz-NMR-Spektren, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Sachmitteln.

*) Siehe 6,6-Äthylendimercapto-fulven: H. Burzlaff, K. Hartke und R. Salamon, Chem. Ber. **103**, 156 (1970), nachstehend.

Beschreibung der Versuche

Die spektroskopischen Daten wurden mit Hilfe der folgenden Geräte erhalten: IR-Spektren mit dem PE 237 sowie dem PE 221 der Firma Perkin Elmer, NMR-Spektren mit dem Varian A 60, A 60-A sowie HA 100 und UV-Spektren mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

6.6-Bis-dimethylamino-3-methoxycarbonyl-fulven (6)

a) Zu einer gerührten Suspension von 2.5 g (105 mMol) *Natriumhydrid* in 100 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran und 10 ccm Methylenchlorid tropft man unter Reinststickstoff zunächst 2.3 g (35 mMol) *Cyclopentadien* und nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung 3.4 g (35 mMol) *Chlorameisensäure-methylester*. 1 Stde. später wird die ziegelrote Lösung mit 6.0 g (35 mMol) *Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid* (5)¹²⁾ versetzt, 30 Min. bei Raumtemp. weitergerührt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann filtriert man die ausgefallenen Salze ab, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und reinigt das zähe, rotbraune Rohprodukt auf einer Säule mit neutralem Al₂O₃ durch Eluieren mit Benzol. Die erhaltenen farblosen Kristalle (1.34 g, 17%) werden schichtchromatographisch mit Benzol/Chloroform/Äthanol (40 : 60 : 10) weiter gereinigt und aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 135°.

C₁₂H₁₈N₂O₂ (222.3) Ber. C 64.84 H 8.16 N 12.60 Gef. C 64.88 H 8.20 N 12.33

IR-Hauptbanden (KBr): 1684, 1538, 1276, 1175, 1124, 960, 914, 770, 714/cm.

NMR (DCCl₃): τ 6.90 (12 H, s), 6.24 (3 H, s), für Ringprotonen s. Abschnitt A.

UV: s. Abschnitt A.

b) 280 mg (1 mMol) 6.6-Bis-dimethylamino-2.4-bis-methoxycarbonyl-fulven (7) werden in 20 ccm Methanol mit 108 mg (1 mMol) *Phenylhydrazin* 3 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 200 mg (90%) farblose Kristalle, die mit dem auf Weg a erhaltenen Produkt identisch sind.

6.6-Bis-dimethylamino-2.4-bis-methoxycarbonyl-fulven (7): Zu einer gerührten Suspension von 5.75 g (0.24 Mol) *Natriumhydrid* in 200 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran und 20 ccm Methylenchlorid tropft man unter Reinststickstoff zunächst 4.0 g (0.06 Mol) *Cyclopentadien* und nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung 11.7 g (0.12 Mol) *Chlorameisensäure-methylester*. 4 Stdn. später werden 10.5 g (0.06 Mol) *Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid* (5)¹²⁾ zugesetzt, 30 Min. bei Raumtemp. weiter gerührt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird auf einer Säule mit neutralem Al₂O₃ gereinigt. Zuerst eluiert man mit 700 ccm Methylenchlorid/Ligroin (20 : 80) 1.65 g 6, anschließend mit 700 ccm Methylenchlorid/Ligroin (30 : 70) 3.25 g (19%) 7, das aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 166–168° bildet.

C₁₄H₂₀N₂O₄ (280.3) Ber. C 59.98 H 7.19 N 9.99 Gef. C 59.98 H 7.06 N 9.62

IR-Hauptbanden (KBr): 1706, 1680, 1563, 1548, 1274, 1202, 1060, 975/cm.

NMR und UV: s. Abschnitt A.

6.6-Bis-dimethylamino-3-cyan-fulven (8): Zu einer gerührten Suspension von 3.6 g (150 mMol) *Natriumhydrid* in 150 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran und 15 ccm Methylenchlorid tropft man unter Reinststickstoff 3.3 g (50 mMol) *Cyclopentadien* und anschließend eine Lösung von 3.1 g (50 mMol) *Chlorcyan* in 40 ccm Tetrahydrofuran. Nach Rühren über Nacht wird mit 8.6 g (50 mMol) *Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid*¹²⁾ (5) versetzt, nach weiteren 12 Stdn. von dem ausgefallenen Salz abfiltriert und vom Lösungsmittel i. Vak.

¹²⁾ H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber. 97, 1232 (1964).

befreit. Den Rückstand reinigt man zunächst an neutralem Al_2O_3 durch Eluieren mit Benzol/Äthanol (90:10), anschließend schichtchromatographisch mit Benzol/Chloroform/Äthanol (40:60:10). Aus der Hauptzone (größter R_F -Wert) erhält man nach Umkristallisieren aus Äthanol 1.34 g (14%) farblose Kristalle vom Schmp. 148°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (189.3) Ber. C 69.81 H 7.99 N 22.20 Gef. C 69.83 H 8.07 N 21.72

IR-Hauptbanden (KBr): 2175, 1550 (breit), 1480, 1315, 1224, 1154, 964, 831, 724/cm.

NMR (DCCl_3): s. Abschnitt B.

6.6-Bis-dimethylamino-2.4-diformyl-fulven (9): 3.0 g (20 mMol) frisch dest. *Phosphoroxychlorid* wird bei 0° unter Feuchtigkeitsausschluß in 20 ccm trockenes *Dimethylformamid* getropft. Nach 15 Min. setzt man anteilweise eine Lösung von 1.64 g (10 mMol) *6.6-Bis-dimethylamino-fulven*¹⁾ in 40 ccm *Dimethylformamid* zu und rührt noch 1 Stde. bei Raumtemp. sowie 2 Stdn. bei 80–90°. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird auf 15 g Eis gegossen, die Mischung unter guter Kühlung mit 50proz. *Natronlauge* stark alkalisch gemacht (pH 13–14) und über Nacht stehengelassen. Nach Abfiltrieren der ausgefallenen Salze schüttelt man 10–15 mal mit je 20 ccm Chloroform aus und wäscht die vereinigten Chloroformauszüge mit Wasser, bis dieses nur noch hellgelb gefärbt ist. Das in der organischen Phase enthaltene Rohprodukt liefert aus Äthanol 570 mg (26%) gelbe Kristalle vom Schmp. 149–150°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (220.3) Ber. C 65.43 H 7.32 N 12.72 Gef. C 65.03 H 7.43 N 12.63

IR-Hauptbanden (KBr): 1645, 1596, 1514, 1375, 1324, 1167, 733/cm.

NMR (DCCl_3): s. Abbild.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 269 m μ (log ϵ 4.46), 353 (4.17), 382 (4.21).

1-Dimethylamino-6-formyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin (10): 310 mg (1.4 mMol) **9** werden mit 70 mg (1.4 mMol) *Hydrazinhydrat* in 5 ccm Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand liefert aus Äthanol 186 mg (70%) gelbe Kristalle, die ab 195° unter Zers. schmelzen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ (189.2) Ber. C 63.48 H 5.86 N 22.21 Gef. C 63.46 H 5.86 N 22.19

IR-Hauptbanden (KBr): 3185, 3106, 3012, 1587, 1400, 1340, 1258, 1183, 900, 821, 756/cm.

NMR ($\text{DMSO}-d_6$): τ 6.91 (6H, s), 3.10 (2H, s), 0.90 (2 H, s); in Pyridin- d_5 : τ 6.91 (6 H, s), 2.90 (2 H, s), 1.07 (2 H, s), –2.20 (1 H, s, breit).

6.6-Bis-dimethylamino-3.4-diformyl-fulven (11): Die unter **9** beschriebene Reaktionsmischung wird mit 50proz. *Natronlauge* lediglich bis pH 8 neutralisiert und entsprechend den dortigen Angaben aufgearbeitet. Aus Äthanol 815 mg (37%) farblose Nadeln vom Schmp. 206–208°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (220.3) Ber. C 65.43 H 7.32 N 12.72 Gef. C 65.46 H 7.34 N 12.35

IR-Hauptbanden (KBr): 1626, 1590, 1534, 1462, 1329, 1267, 1176, 978, 893, 837, 731, 717/cm.

NMR (DCCl_3): s. Abschnitt C.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 301 m μ (log ϵ 4.54), 346 (4.44).

Wird die wäbr. Phase dieses Ansatzes auf pH 13–14 gebracht und erneut mit Chloroform ausgeschüttelt, so lassen sich 70 mg (3%) **9** isolieren.