

133. Fulven

von **Doris Meuche**¹⁾, **M. Neuenschwander**²⁾, **H. Schaltegger**²⁾ und
H. U. Schlunegger³⁾

(8. V. 64)

Fulven wurde erstmals von THIEC & WIEMANN [1]⁴⁾ nach der Methode von THIELE & BALHORN [2] dargestellt und untersucht. Im Anschluss an die Beobachtung, dass sich Fulven bei der Bestrahlung von Benzol mit UV.-Licht bildet [3], wurde von ANGUS, MC-DONALD BLAIR & BRYCE-SMITH das von THIEC & WIEMANN angegebene Verfahren zur Darstellung des Fulvens nachgearbeitet [4], wobei es aber nicht gelang, Fulven rein zu gewinnen. Die Identifizierung des photochemisch entstandenen Produktes stützte sich lediglich auf den Vergleich des UV.-Spektrums⁵⁾ und der Daten des Maleinsäure-Adduktes mit den entsprechenden Angaben in [1]. Es schien deshalb nützlich, die genannten Angaben zu präzisieren und zu erweitern, um so mehr als es sich beim Fulven um einen Kohlenwasserstoff handelt, der auch vom theoretischen Standpunkt aus gesehen ein erhebliches Interesse beansprucht.

Das nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode in reiner Form erhaltene Fulven liegt bei Raumtemperatur als leicht flüchtiges, gelbes Öl mit stechendem Geruch vor. Unter Vakuum oder Stickstoff lässt es sich bei -70° einige Wochen aufbewahren. An der Luft bilden sich nach kurzer Zeit Umwandlungsprodukte. Verdünnte Lösungen (ca. 5-proz.) in Feinsprit, Cyclohexan, Tetrachlor- und Schwefelkohlenstoff sind relativ beständig.

Das UV.-Spektrum des Fulvens (Fig. 1) stimmt – abgesehen von einem kleineren $\log \epsilon$ -Wert des Minimums bei ca. $280 m\mu$ – mit demjenigen überein, welches THIEC & WIEMANN an einer drei Tage alten, sorgfältig bei -70° aufbewahrten Probe aufgenommen hatten [1]. (Das von den französischen Autoren anhand einer frischen Probe beobachtete Absinken der Absorptionskurve auf Werte $\epsilon < 10$ im Bereich 270 bis $300 m\mu$ und die Verschiebung des Maximums bei $373 m\mu$ nach $360 m\mu$ dürfte auf einen Messfehler zurückzuführen sein, da wir ein derartiges Verhalten nie beobachten konnten.)

Die IR.-Spektren (Fig. 2) zeigen im Gebiet der C–H-Streckschwingungen starke Banden (*s*) bei 3076 und 2986 cm^{-1} , mittelstarke (*m*) Banden bei 3099 , 3046 und 2924 cm^{-1} und schwache Banden (*w*) bei 3121 , 3012 , 2962 , 2902 , 2864 und 2836 cm^{-1} . Im Frequenzbereich der C=C-Streckschwingungen treten Schwingungen bei 1689 (*w*), 1675 (*m*), 1629 (*m*), 1594 (*m*) und 1515 cm^{-1} (*m*) auf. Weitere kennzeich-

¹⁾ Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

²⁾ Institut für organische Chemie der Universität Bern.

³⁾ Gerichtlich-medizinisches Institut der Universität Bern.

⁴⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1215.

⁵⁾ Verhältnis der ϵ -Werte der Maxima der kurzwelligen und langwelligen Bande:

$$[3]: \text{Benzol } \epsilon_{242} m\mu / \epsilon_{365} m\mu = 48,3, 48,4, 51,2, 54,4$$

$$[1]: \text{Feinsprit } \epsilon_{242} m\mu / \epsilon_{373} m\mu = 51,3 \text{ (frisches Produkt)}$$

$$\text{Feinsprit } \epsilon_{242} m\mu / \epsilon_{362} m\mu = 49,0 \text{ (drei Tage altes Produkt)}$$

$$\text{Fig. 1: } \epsilon_{242} m\mu / \epsilon_{360} m\mu = 51,4.$$

nende Banden, welche auch bei 6,6-Dialkyl- und 6-Vinyl-fulvenen [5] vorkommen, erscheinen bei 1482 (s), 1340 (s), 1077 (s), 926 (s), 893 (m), 874 (m), 862 (w), 768 (s) («out-of-plane-Bending»-Schwingung) und 614 cm^{-1} (s).

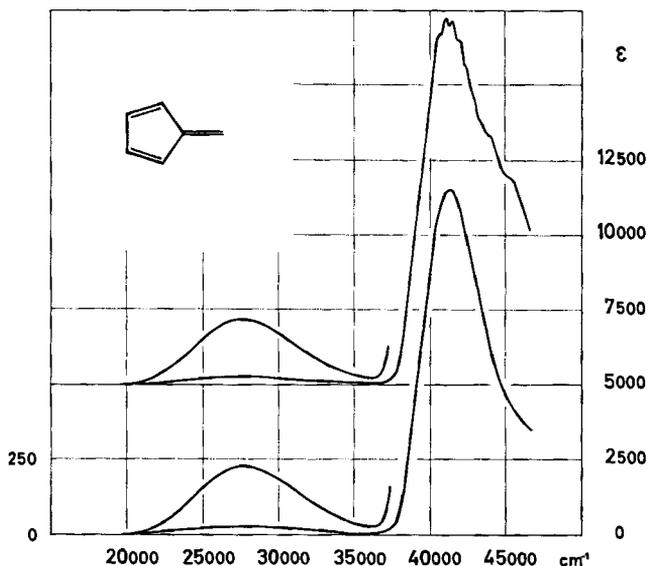


Fig. 1. UV.-Spektren des Fulvens

Unten: Lösungsmittel Feinsprit: $\lambda_{max} = 241,5$ (4,06), 360 (2,35) $m\mu$ (log ϵ).

Oben: Lösungsmittel Cyclohexan: $\lambda_{max} = 243,5$ (4,10), 241,0 (4,10), 362 (2,33) $m\mu$ (log ϵ); Schulterstellen: 257,5 (3,60), 253,5 (3,81), 251,5 (3,94), 247,5 (4,04), 245,0 (4,08), 238,5 (4,08), 236,0 (4,04), 233,5 (4,00), 230,5 (3,95), 227,5 (3,94) und 222,5 (3,80) $m\mu$ (log ϵ). (Von zwei unabhängig ausgeführten Ansätzen wurden in Cyclohexan drei, in Feinsprit zwei Messungen mit Einwaagen von ca. 20 mg unter Stickstoff in entgastem Lösungsmittel mit einer Übereinstimmung von $\pm 3\%$ in den ϵ - und $\pm 0,5\text{ m}\mu$ in den λ -Werten ausgeführt. Die Spektren zeigen keine signifikanten Unterschiede von denjenigen, welche an nicht eingewogenen, direkt im Lösungsmittel aufgefangenen Proben aufgenommen wurden. Diese Substanz war vorher mehrmals gas-chromatographiert und im Hochvakuum destilliert worden).

Im NMR.-Spektrum⁶⁾ (Fig. 3) bilden die Fulvenprotonen bei 100 MHz ein $A_2B_2X_2$ -System. Die Signale der A_2 - und B_2 -Protonen mit einer mittleren chemischen Verschiebung von $\delta_A = 6,44$ ppm, $\delta_B = 6,11$ ppm⁷⁾ sind stark aufgespalten. Die X_2 -Protonen liefern bei $\delta_X = 5,78$ ppm ein schmales Triplett oder Pseudotriplett mit einer Kopplungskonstanten von ca. 1 Hz. Für die Fulvenringprotonen ist eine *ortho*-Kopplung von ca. 5 Hz, eine *meta*-Kopplung von 1,5–2,0 Hz zu erwarten (vgl. Spektrum von 6-Vinylfulven [5]). Die kompliziert aufgespaltenen A_2 - und B_2 -Signale dürften aus diesem Grunde den Ringprotonen, die nur schwach aufgespaltenen X_2 -Signale den exocyclischen Methylenprotonen zugeschrieben werden. Das Intensitätsverhältnis

⁶⁾ Herrn PD Dr. W. v. PHILIPSBORN danken wir für die Aufnahmen auf dem VARIAN HR-100-Spektrometer und die Kalibrierung der NMR.-Spektren mit einem HEWLETT-PACKARD Counter (Genauigkeit $\pm 0,1$ Hz).

⁷⁾ Diese δ -Werte wurden abgeschätzt, ihre Genauigkeit dürfte $\pm 0,03$ ppm betragen.

der A_2 -, B_2 -, X_2 -Signale beträgt 1:1:1. Der kleine Unterschied zwischen der mittleren chemischen Verschiebung der Ringprotonen des Fulvens ($\delta = 6,28$ ppm) und derjenigen der olefinischen Protonen von Cyclopentadien ($\delta = 6,42$ ppm) [6] steht in guter Übereinstimmung mit den diamagnetischen Suszeptibilitätsmessungen von THIEC & WIEMANN [1]. Auch die theoretischen Berechnungen von PULLMAN & PULLMAN [7]

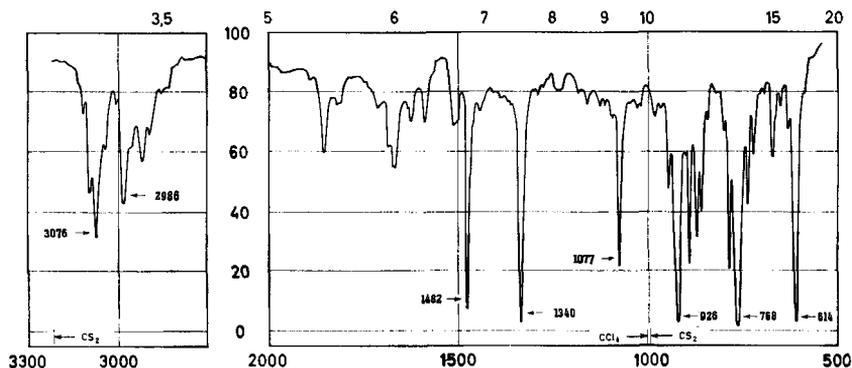


Fig. 2. IR-Spektrum des Fulvens

Lösungsmittel: Tetrachlor- bzw. Schwefelkohlenstoff, Konzentration 5%; Spektrograph: PERKIN-ELMER Gitterspektograph, Modell 125. Kennzeichnende Banden: 3121 (*w*), 3099 (*m*), 3076 (*s*), 3046 (*m*), 3012 (*w*), 2986 (*s*), 2962 (*w*), 2924 (*m*), 2902 (*w*), 2836 (*w*), 2836 (*w*), 1897 (*w*), 1860 (*m*), 1820 (*w*), 1718 (*w*), 1689 (*w*), 1675 (*m*), 1629 (*m*), 1594 (*m*), 1515 (*m*), 1482 (*s*), 1445 (*w*), 1340 (*s*), 1295 (*w*), 1238 (*w*), 1188 (*w*), 1165 (*w*), 1132 (*w*), 1116 (*w*), 1097 (*w*), 1077 (*s*), 1034 (*w*), 1024 (*w*), 985 (*w*), 969 (*w*), 947 (*m*), 926 (*s*), 903 (*w*), 893 (*m*), 874 (*m*), 862 (*w*), 845 (*w*), 827 (*w*), 804 (*w*), 787 (*m*), 768 (*s*), 738 (*m*), 725 (*m*), 697 (*w*), 674 (*m*), 654 (*w*), 635 (*w*), 614 (*s*), 590 cm^{-1} (*w*).

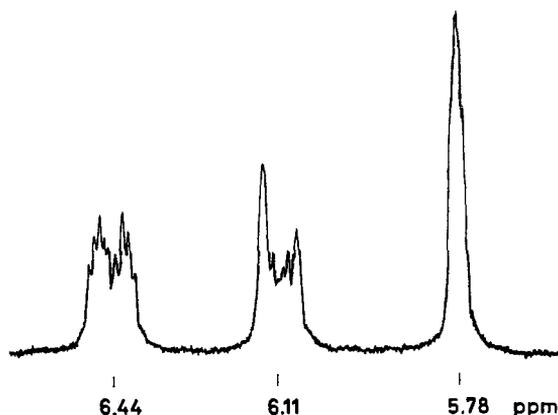


Fig. 3. NMR-Spektrum des Fulvens bei 100 MHz

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff, mit Tetramethylsilan als internem Standard, Konzentration ca. 2%⁶.

weisen darauf hin, dass in Fulven, verglichen mit dem isomeren Benzol, ein bedeutend kleinerer Ringstrom zu erwarten ist [8]. Verglichen mit den theoretischen Voraussetzungen der π -Elektronendichten nach einer verbesserten SCF-Rechnung von

FRANÇOIS & JULG [9], welche für die Lage der UV.-Übergänge befriedigende Resultate ergibt, liegen die Signale der exocyclischen Methylenprotonen bei unerwartet hoher Feldstärke.

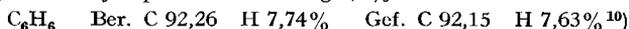
Die Polarogramme (Lösungsmittelsystem: Dioxan/Wasser 3:1; Leitelektrolyt: 0,1M Tetrabutylammoniumjodid) weisen zwei reversible einelektronische Stufen bei einem Halbstufenpotential von $-1,70$ und $-1,90$ V, bezogen auf das Potential der gesättigten Kalomel-Elektrode, auf [10].

Im Massenspektrum erscheint das Hauptsignal bei m/e 78. Bemerkenswert sind Fragmente bei m/e 77 (Protonabspaltung), m/e 52; 51; 50 und 39. Ein sehr schwaches Signal bei m/e 156 könnte von einem geringen Anteil an dimerisiertem Fulven herühren [11].

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS unterstützt (DORIS MEUCHE, Projekt 2766; H. SCHALTEGGER, Projekt 2523).

Experimenteller Teil

Fulven aus Cyclopentadien und Formaldehyd. In einen 2,5-l-Sulfonierungskolben wurden unter Stickstoff bei -15° zu einer Natriumalkoholatlösung [12]⁸⁾ (1,8 l 96-proz. Äthanol und 25 g Natrium) 198 g (3 Mol) monomerisiertes Cyclopentadien gegeben. Unter starkem Rühren und ständiger Kühlung des Reaktionsgemisches auf -10 bis -15° liess man 250 g ca. 40-proz. wässrige Formaldehydlösung zutropfen. Nach drei Std. Reaktionsdauer gab man die tief gelbe Lösung tropfenweise in siedendes Wasser und fing das mit Wasser und Lösungsmittel übergehende Fulven in gekühlter Vorlage auf. Das gelbe Destillat wurde bei $+2^\circ$ mit 1 l Dichlordifluormethan (Freon 21, Sdp. $8-9^\circ$) verdünnt, mit Eiswasser ausgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Man trennte die Hauptmenge Lösungsmittel bei Raumtemperatur und Normaldruck durch fraktionierte Destillation unter Verwendung einer auf 5° gekühlten RASCHIG-Kolonnen ab. Ein starker Stickstoff-Strom wurde durch die vereinigten Destillationsrückstände geleitet und das mit Lösungsmittel übergehende Fulven in gut gekühlten Vorlagen (Aceton/ CO_2) aufgefangen. Man erhielt so 17,8 g Rohprodukt mit einem Fulvengehalt von ca. 10%. Diese Lösung wurde auf einem präparativen Gas-Chromatographen bei 40° aufgetrennt⁹⁾. Das isolierte Fulven zeigte im analytischen Gas-Chromatographen eine Reinheit von mindestens 99%. Die Ausbeute – bezogen auf eingesetztes Cyclopentadien – betrug 0,6%.



Methylcyclopentan aus Fulven. Eine Lösung von 20 mg gas-chromatographisch gereinigtem Fulven in 0,4 ml Pentan wurde mit 50 mg 5-proz. Palladium-Kohle (BAKER) bei Raumtemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Innerhalb 30 Minuten wurden 3 Moläquivalente Wasserstoff aufgenommen. Zur Abtrennung des Katalysators destillierte man im Kugelrohr bei Normaldruck und einer Temperatur von $20-80^\circ$ und trennte den laut Gas-Chromatogramm einheitlichen Kohlenwasserstoff im BECKMAN-GC-2-Chromatographen (analytische Kolonne mit 10-proz. Squalan auf Chromosorb W) bei 40° vom Lösungsmittel ab. Die Methylcyclopentan-Fraktion wurde in Tetrachlorkohlenstoff für Spektroskopie aufgefangen. Der Kohlenwasserstoff wies auf der Squalan-Kolonnen dieselbe Retentionszeit auf wie Methylcyclopentan. IR.-Spektrum und NMR.-Spektrum bei 100 MHz zeigten keine Unterschiede von denjenigen von gas-chromatographisch gereinigtem Methylcyclopentan (FLUKA).

⁸⁾ Die Verwendung von Piperidin oder Trimethylamin als Base ergab nur schwach gelb gefärbte Wasserdampfdestillate, d. h. im besten Fall sehr wenig Fulven. Vgl. [12].

⁹⁾ BECKMAN-GC-2A-Chromatograph mit Wärmeleitfähigkeitszelle und Stickstoff als Trägergas: Die präparative Kolonne von 1,5 m Länge und 1,6 cm Innendurchmesser enthielt 30-proz. Carbowax 1000 Monostearat als stationäre Phase, aufgezogen auf 42–60 mesh C 22 Firebrick, die analytische Kolonne von 1,8 m Länge und 0,6 cm Innendurchmesser enthielt 10-proz. Squalan auf 100–120 mesh Chromosorb W (JOHNS-MANVILLE).

¹⁰⁾ Herrn Dr. KURT EDER, Laboratoire microchimique, Ecole de Chimie, Universität Genf, danken wir für die Elementaranalysen.

SUMMARY

Fulvene has been prepared by condensing cyclopentadiene with formaldehyde at -15° using sodium ethylate as a base. UV-, IR-, NMR.- and mass spectra as well as polarographic half-wave potentials have been recorded.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule Zürich
Institut für organische Chemie
der Universität Bern
Gerichtlich-medizinisches Institut
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. THIEC & J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. France* **23**, 177 (1956); **27**, 1066 (1960).
- [2] J. THIELE & H. BALHORN, *Liebigs Ann. Chem.* **348**, 1 (1906); J. THIELE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 666 (1900).
- [3] H. J. F. ANGUS, J. McDONALD BLAIR & D. BRYCE-SMITH, *J. chem. Soc.* **1960**, 2003.
- [4] H. J. F. ANGUS & D. BRYCE-SMITH, *J. chem. Soc.* **1960**, 1409.
- [5] M. NEUENSCHWANDER, DORIS MEUCHE & H. SCHALTEGGER, *Helv.* **46**, 1760 (1963), **47**, 1022 (1964).
- [6] G. VAN DYKE TIERS, *Tables of τ -values*, Minnesota 1958.
- [7] B. B. PULLMAN & A. PULLMAN, *Les Théories électroniques de la Chimie organique*, Paris 1952, p. 545.
- [8] J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, New York 1959.
- [9] PH. FRANÇOIS & A. JULG, *J. Chim. phys.* **57**, 490 (1960).
- [10] H. BLATTMANN, DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, *Helv.* (in Vorbereitung).
- [11] B. WILHALM, DORIS MEUCHE & M. NEUENSCHWANDER, *Helv.* (in Vorbereitung).
- [12] W. v. FREIESLEBEN, *Angew. Chem.* **75**, 576 (1963).

134. Recherches sur les arômes

10^e communication [1]¹⁾

Sur l'arôme des fraises fraîches.**Analyse des composés carbonylés, esters et alcools volatils**

par M. Winter et B. Willhalm

(14 V 64)

En entreprenant ce travail, notre but était d'examiner la nature de l'arôme des fraises fraîches. Nous avons déjà publié quelques résultats préliminaires il y a quelques années [2]. Les premières notions sur les composants de cet arôme ont été acquises grâce aux travaux de COPPENS & HOEJENBOS [3]. Par la suite, de nombreux autres chercheurs se sont attaqués à ce sujet [4–11]; voici une récapitulation des substances volatiles trouvées, classées d'après leur groupe fonctionnel:

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1227.