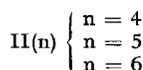
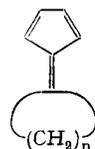
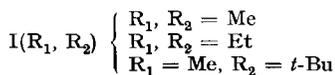
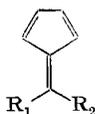


145. 6,6-Dialkyl- und 6,6-Polymethylen-fulvene

von Doris Meuche

(29. III. 66)

In der vorliegenden Arbeit wird über die Elektronen-Spektren (Tab. 1, Fig. 1 und 2), IR.-Spektren (Tab. 2, Fig. 3 und 4) und die NMR.-Spektren (Tab. 3) von 6,6-Dialkyl- und 6,6-Polymethylen-fulvenen berichtet. Die Verbindungen I(R_1, R_2) und II(n) wurden nach THIELE & BALHORN hergestellt [1] [2].



Elektronenspektren. Die Zuordnung der Banden bei 360 nm und 272 nm zu Übergängen vom Symmetrietypus ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ und ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ wurde in einer vorhergehenden Arbeit auf Grund von MO-Modellrechnungen vorgenommen [3].

Die Feinstruktur der A_1 -Bande, die man in Cyclohexan als Lösungsmittel beobachtet, fehlt, wenn man dieses durch Feinsprit ersetzt. Besonders ausgeprägt ist die Feinstruktur der A_1 -Bande im Spektrum von II(5). Im Spektrum von II(4) ist sie hingegen weniger scharf und im Spektrum von II(6) stark verwaschen. Dies lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass der Sechsring in der relativ starren Sesselform vorliegt, während der Fünfring und in verstärktem Masse der Siebenring eine gewisse Beweglichkeit aufweisen. Demzufolge liegen II(4) und II(6) in einer Reihe nur wenig voneinander abweichenden Konformationen vor, was zu einer geringfügigen Verschiebung der Banden und dadurch zu einer Verwischung der Feinstruktur führt. Die bedeutend schwächeren B_2 -Banden der Verbindungen weisen untereinander praktisch dieselbe Kurvenform und die gleiche Lage auf.

IR.-Spektren. Im Gebiet der C=C-Schwingung treten Banden verschiedener Intensität auf. THIELE & WIEMANN [4] ordnen die schwache Bande bei 1629 cm^{-1} von I(H,H), I(Me,H) und I(Me,Me) den Fünfring-Doppelbindungen zu, da diese Bande auch im Spektrum von Cyclopentadien bei derselben Frequenz vorkommt. Sie tritt ebenfalls in den restlichen Spektren der Fig. 3 und 4 bei praktisch derselben Wellenzahl auf, abgesehen von der sterisch stark gehinderten Verbindung I(Me, *t*-Bu), welche eine intensive Bande bei 1605 cm^{-1} aufweist. In der Reihe der Polymethylenverbindungen II(4), II(5) und II(6) findet man des weitern, entsprechend den Spektren I(Me,Me) 1646 , I(Et, Et) 1638 , eine starke Bande bei II(4) 1654 , II(5) 1644 und II(6) 1630 cm^{-1} vor. Diese Bande fehlt im Spektrum von I(Me, *t*-Bu). Weitere charakteristische Banden der Fulvene I(R_1, R_1) und II(n) treten bei 1475 , 1372 , 1087 , 895 und 765 cm^{-1} auf [5].

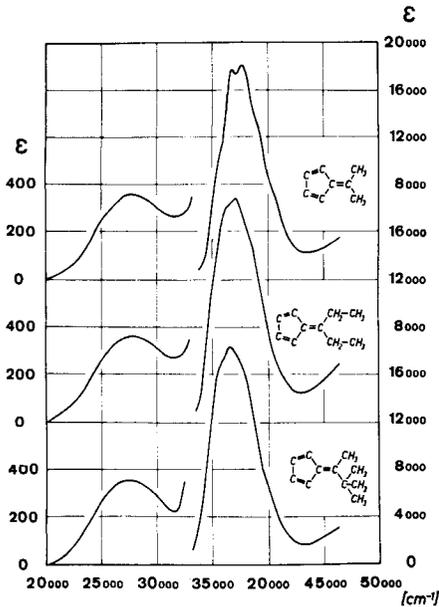


Fig. 1. Elektronenspektren 6,6-dialkylsubstituierter Fulvene
Lösungsmittel: Cyclohexan

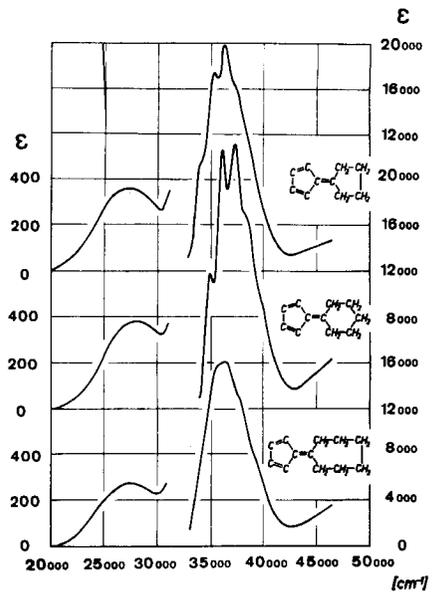


Fig. 2. Elektronenspektren von 6,6-Polymethylenfulvenen

Tabelle 1. UV-Spektren von 6,6-Dialkyl- und 6,6-Polymethylenfulvenen [3]
(Einheiten der λ -Werte: nm) Lösungsmittel: Cyclohexan

Verbindung	B_2 -Bande		A_1 -Bande							
	λ_{max}	$\log \epsilon_{max}$								
I(H,H)	362	2,33	258	3,60	243,5	4,10	241	4,10	236	4,04
I(Me, Me)	359	2,55			272	4,25	265	4,26		268,5
I(Et, Et)	360	2,55			274	4,26	269	4,27		271,5
I(Me, <i>t</i> -Bu)	365	2,57			273	4,32				273
II(4)	365,5	2,55	293	3,90	283,5	4,24	275,5	4,30	268	4,20
II(5)	357,5	2,58	286,5	4,07	276,5	4,35	268	4,36	261,5	4,23
II(6)	364	2,44 ^{b)}			280	4,28	274,5	4,28		277

Lösungsmittel: Feinsprit

I(H,H)	360	2,35			241,5	4,06	241,5	4,06		241,5
I(Me, Me)	357	2,58			271	4,24	266	4,24		268,5
I(Et, Et)	358,5	2,56			274	4,28	270	4,29		272
I(Me, <i>t</i> -Bu)	363	2,54			274	4,26				274
II(4)	363	2,58			282	4,22	276	4,25		279
II(5)	354,5	2,54			276	4,30	269	4,31		272,5
II(6)	362	2,51			276	4,26				276

^{a)} Mittelwert der A_1 -Bande mit Feinstruktur ^{b)} Fehlergrenze $\pm 0,15$, wegen rascher Zersetzung

Kernresonanzspektren. Die Fulven-Ringprotonen von I(Me,Me), I(Et,Et) und II(n) ($n = 4 - 6$) liefern in Tetrachlorkohlenstofflösung ein Singulett im Bereich 6,20 bis 6,40 ppm. Im Gegensatz dazu geben die Protonen des unsubstituierten Fulvens zu einem $A_2B_2X_2$ -Spektrum Anlass, wobei die A_2 - und B_2 -Signale den Protonen am Ring, die X_2 -Signale denen in Stellung 6,6 zugeordnet werden. Die Ringprotonen von I(Me,*t*-Bu) rufen das komplizierte Multipllett bei ca. 6,44 ppm hervor. Dies führen wir auf die sterische Hinderung der *t*-Butylgruppe zurück.

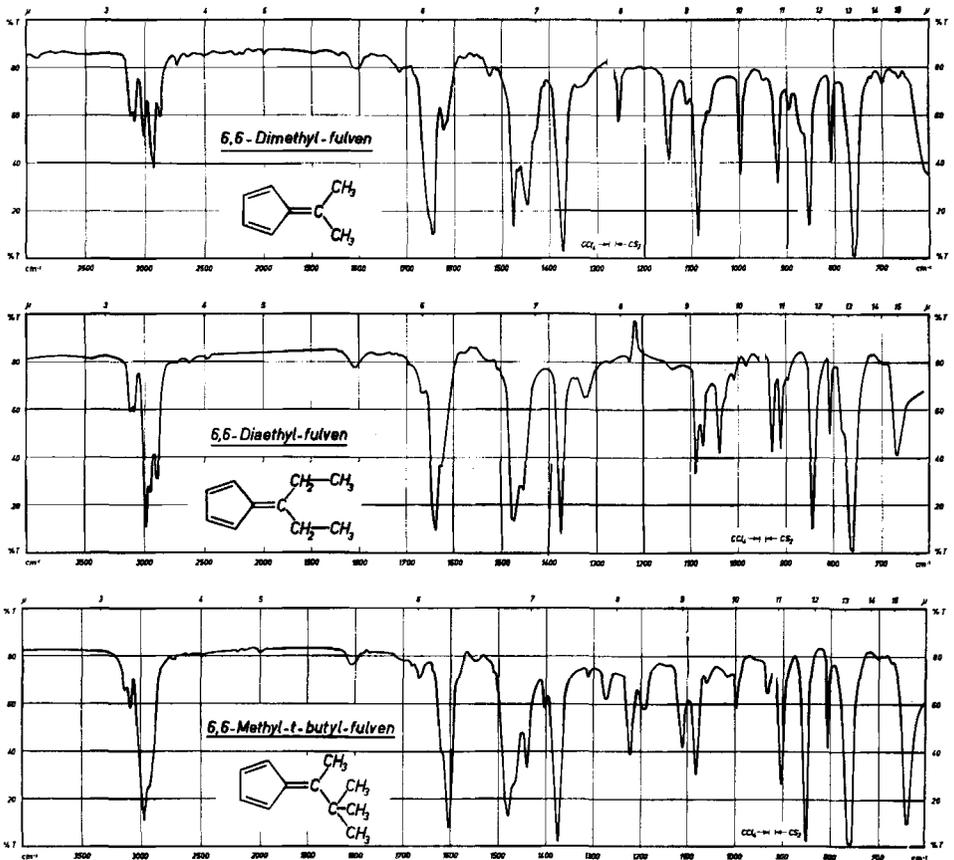


Fig. 3. IR-Spektren dialkylsubstituierter Fulvene

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff

Alle Signale der Fulven-Ringprotonen liegen im selben Bereich wie die Doppelbindungsprotonen des Cyclopentadiens. Diese Tatsache wurde in einer Arbeit von SMITH & SHOULDERS [6] in dem Sinne erklärt, dass im ungestörten Fulven lokalisierte Doppelbindungen vorliegen, die nur einen sehr geringen Ringstrom erlauben. Dies bestätigt die von uns aus den Elektronenspektren gezogenen Schlüsse, die ebenfalls auf eine ausgeprägte Lokalisierung der drei Doppelbindungen des Fulvens im elektronischen Grundzustand hinweisen [3]. Die Lage des Methylprotonensignals von

Tabelle 2. *IR.-Frequenzen von 6,6-Dialkyl- und 6,6-Polymethylen-fulvenen*
 Lösungsmittel: Tetrachlor- bzw. Schwefel-Kohlenstoff; Intensität: *w* = schwach, *m* = mittel,
s = stark; S = Schulterstelle

Frequenzbereich (cm ⁻¹)							I(H,H) [2]	 [2]
	I(Me,Me) [2]	I(Et,Et)	I(Me, <i>t</i> -Bu)	II(4)	II(5)	II(6)		
1700–1500	1660 <i>w</i>	1665 <i>w</i>	1665 <i>w</i>		1662 <i>w</i>	1662 <i>w</i>	1667 <i>m</i>	
	1646 <i>s</i>	1638 <i>s</i>		1654 <i>s</i>	1644 <i>s</i>	1630 <i>s</i>		
	1622 <i>m</i>	1624 <i>m</i>	1605 <i>s</i>	1615 <i>m</i>	1625 <i>m</i>	1620 <i>m</i>	1629 <i>w</i>	1621 <i>m</i>
1500–1340							1594 <i>w</i>	
	1475 <i>s</i>	1475 <i>s</i>	1479 <i>s</i>	1470 <i>s</i>	1475 <i>s</i>	1474 <i>s</i>	1482 <i>s</i>	
		1454 <i>m</i>	1455 <i>m</i>	1457 <i>w</i>	1453 <i>s</i>	1455 <i>s</i>		
	1445 <i>s</i>		1440 <i>m</i>		1445 <i>s</i>	1435 <i>s</i>	1445(<i>w</i> ,S)	
				1426 <i>s</i>				
1340–1100			1400 <i>w</i>					1366 <i>s</i>
	1372 <i>s</i>	1374 <i>s</i>	1375 <i>s</i>	1367 <i>s</i>	1375 <i>s</i>	1375 <i>s</i>		
					1352 <i>s</i>	1352 <i>s</i>		
							1340 <i>s</i>	
1340–1100		1322 <i>w</i>		1315 <i>w</i>	1315 <i>w</i>		1295 <i>w</i>	
				1270 <i>w</i>	1273 <i>w</i>	1268 <i>w</i>		
					1268 <i>w</i>	1268 <i>w</i>		
	1255 <i>w</i>				1247 <i>w</i>			
			1220 <i>m</i>	1224 <i>m</i>			1238 <i>w</i>	1234 <i>w</i>
			1192 <i>w</i>			1225 <i>w</i>		
				1163 <i>w</i>		1203 <i>w</i>	1198 <i>w</i>	
1149 <i>m</i>	1140 <i>w</i>				1193 <i>w</i>	1165 <i>w</i>		
1100–650				1124 <i>w</i>			1132 <i>w</i>	
				1110 <i>w</i>			1116 <i>w</i>	
					1095 <i>s</i>			
	1087 <i>m</i>	1087 <i>m</i>	1082 <i>m</i>	1080 <i>s</i>	1085 <i>s</i>	1090 <i>s</i>		1085 <i>s</i>
		1075 <i>m</i>					1077 <i>s</i>	
		1065 <i>w</i>			1068 <i>m</i>			
		1038 <i>m</i>					1034 <i>w</i>	
		1010 <i>w</i>			1014 <i>w</i>	1016 <i>w</i>		
	996 <i>w</i>		995 <i>w</i>		1001/990 <i>s</i>			
		984 <i>w</i>			985 <i>s</i>	982 <i>w</i>	985 <i>w</i>	
				943 <i>m</i>	952 <i>m</i>	952 <i>m</i>	947 <i>m</i>	957 <i>s</i>
	920 <i>m</i>	929 <i>m</i>	930 <i>w</i>	925 <i>m</i>			926 <i>s</i>	
		910 <i>m</i>			918 <i>m</i>		903 <i>w</i>	912 <i>w</i>
	895 <i>w</i>	895 <i>w</i>	903 <i>s</i>	895 <i>w</i>	891 <i>w</i>	895 <i>m</i>	893 <i>w</i>	
						862 <i>w</i>		
854 <i>s</i>	843 <i>s</i>	852 <i>s</i>	855 <i>s</i>	856 <i>m</i>	845 <i>m</i>			
				812 <i>m</i>	825 <i>w</i>	827 <i>w</i>		
807 <i>m</i>	808 <i>m</i>	805 <i>m</i>	807 <i>w</i>	806 <i>m</i>	806 <i>m</i>	804 <i>w</i>	802 <i>w</i>	
760 <i>s</i>	762 <i>s</i>	760 <i>s</i>	757 <i>s</i>	760 <i>s</i>	757 <i>s</i>	768 <i>m</i>		
			674 <i>w</i>	675 <i>s</i>	674 <i>w</i>	674 <i>w</i>		
	667 <i>m</i>							
			638 <i>m</i>			654 <i>w</i>	655 <i>s</i>	
						614 <i>s</i>		

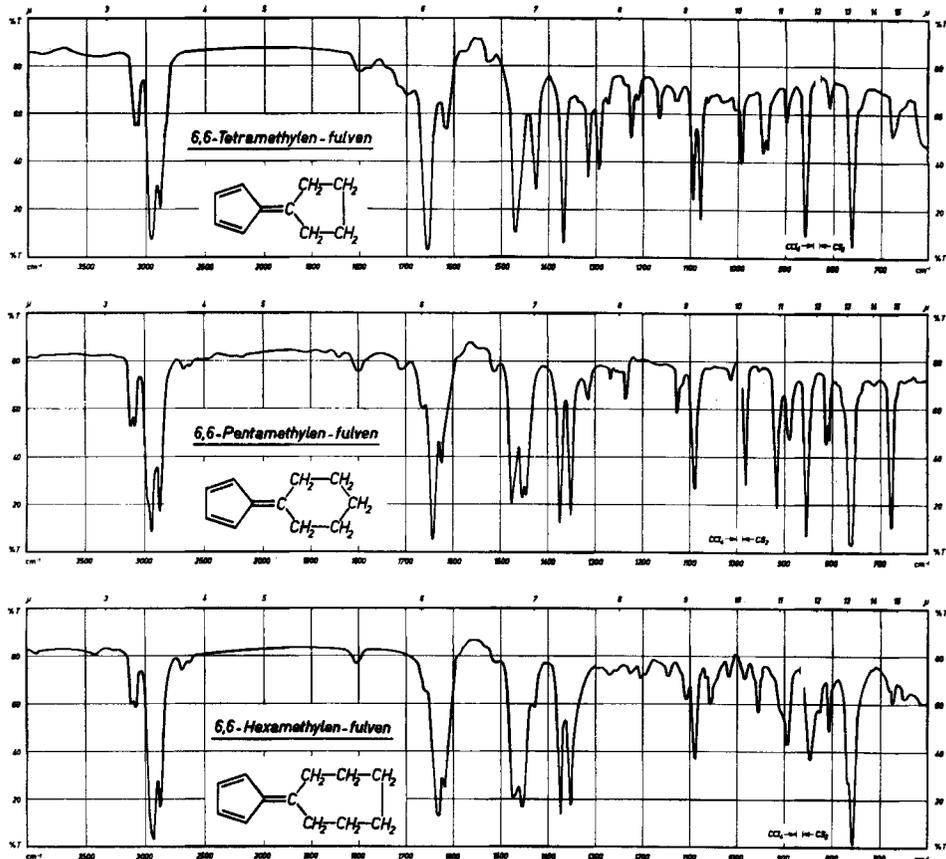


Fig. 4. IR.-Spektren von 6,6-Polymethylen-fulvenen

Tabelle 3. NMR.-Spektren von 6,6-Dialkyl- und 6,6-Polymethylen-fulvenen¹⁾
 δ -Werte in ppm, gemessen an 5–10-proz. Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff
 Standard: 1% Tetramethylsilan intern

Fulven	Ringprotonen	α -CH ₂ - Protonen	β, γ, δ -CH ₂ - Protonen	CH ₃ -Protonen
I(H,H)	5,78; 6,11; 6,44			
I(Me,Me)	6,34	S		2,17 S
I(Et,Et)	6,34	S	2,55 Q	1,19 S
I(Me,t-Bu)	(6,40) $\left\{ \begin{array}{l} 6,32 \\ \dots 6,37 \\ 6,40 \end{array} \right.$	M		2,16 S; 1,26 S
II(4)	6,23	S	2,58 M	1,80 M
II(5)	6,38	S	2,68 M	ca. 1,80 M
II(6)	6,36	S	2,68 M	ca. 1,58 M

S = Singulett; Q = Quadruplett; M = höhere Multipletts.

¹⁾ Die NMR.-Spektren wurden auf einem 25-MHz-TRÜB-TÄUBER und einem VARIAN-HR-60-Gerät gemessen. Für die Messungen auf dem Gerät der Firma TRÜB-TÄUBER danke ich Herrn Prof. H. PRIMAS und Herrn Dr. P. BOMMER bestens. Die Frequenzen wurden mit einem auf 0,1 Hz genauen HEWLETT-PACKARD Counter mit der Seitenbandmethode bestimmt.

I(Me,Me) bei 2,17 ppm sowie des Methylenprotonensignals von I(Et,Et) bei 2,55 ppm tritt, verglichen mit den entsprechenden Signalen des Toluols (2,34 ppm) und des Äthylbenzols (2,62 ppm) bei tiefem Feld auf. Dies dürfte wohl hauptsächlich auf die geringere π -Elektronendichte am Kohlenstoffatom C-6 zurückzuführen sein (vgl. [3])²⁾.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 3745) unterstützt.

SUMMARY

The electronic, infrared and NMR spectra of 6,6-dialkyl-fulvenes and of 6,6-poly-methylene-fulvenes are reported.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. THIELE & H. BALHORN, Liebigs Ann. Chem. 348, 1 (1906); J. THIELE, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 666 (1900). – J. H. DAY, Chem. Reviews 53, 167 (1953); J. H. DAY & J. C. LUKMAN, Ohio J. Sci. 52, 335 (1952); E. D. BERGMANN, «The Fulvenes», in J. W. COOK, «Progress in Organic Chemistry», Vol. 3 (1955), Butterworth Scientific Publications, London; W. v. FREIESLEBEN, Angew. Chem. 75, 576 (1963).
- [2] DORIS MEUCHE, M. NEUENSCHWANDER, H. SCHALTEGGER & H. U. SCHLUNEGGER, Helv. 47, 1211 (1964); H. SCHALTEGGER, M. NEUENSCHWANDER & DORIS MEUCHE, Helv. 48, 955 (1965); E. STURM & K. HAFNER, Angew. Chem. 20, 862 (1964); J. THIEC & J. WIEMANN, Bull. Soc. chim. France [5] 23, 177 (1956); 27, 1066 (1960); M. NEUENSCHWANDER, DORIS MEUCHE & H. SCHALTEGGER, Helv. 46, 1760 (1963); 47, 1022 (1964).
- [3] P. STRAUB, DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, Helv. 49, 517 (1966).
- [4] J. THIEC & J. WIEMANN, Bull. Soc. chim. France [5] 23, 177 (1956); 25, 207 (1958).
- [5] J. C. WOOD, R. M. ELOFSON & D. M. SAUNDERS, Analyt. Chemistry 30, 8, 1341 (1958).
- [6] W. B. SMITH & B. B. SHOULDERS, J. Amer. chem. Soc. 86, 3118 (1964).

²⁾ Die Reinheit der Verbindungen wurde anhand der NMR.-Spektren konzentrierter Lösungen sorgfältig überprüft.

146. Welkstoffe und Antibiotika

35. Mitteilung [1]

Konstitution des Diaporthins und Synthese der Diaporthinsäure

von E. Hardegger, W. Rieder, A. Walser und F. Kugler

(31. III. 66)

Aus Kulturfiltraten von *Endothia parasitica* (MURR.) AND., dem Erreger des Kastanienkrebses, isolierten wir seinerzeit in Mengen von 1–3 mg pro Liter ein Welktoxin $C_{13}H_{14}O_5$, welches als Diaporthin bezeichnet wurde [2]. In gleichen Mengen konnte neuerdings – vgl. exper. Teil – auch *p*-Hydroxybenzoesäure-methylester aus den Kulturfiltraten isoliert werden.

Das optisch aktive Diaporthin enthält 1 wahrscheinlich aromatisch gebundenes Carbonyl (IR.), 1 Methoxyl (ZEISEL), 1 C-Methyl (KUHN-ROTH) und 2 aktive H-Atome (ZEREWITINOFF), welche 2 Hydroxylgruppen zuzuordnen sind. Zumindest