

- [5] *A. W. Laubengayer & H. W. McCune*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2362 (1952).  
 [6] *M. W. Shafer & R. Roy*, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 275 (1954).  
 [7] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1962, System Nr. 52, Band Chrom, Teil B, S. 60.  
 [8] *R. C. Mackenzie*, Differential Thermal Analysis, Academic Press, London & New York 1970, Bd. 1, S. 292.  
 [9] *F. Freund*, Fortschr. chem. Forsch. **10**, 347 (1968).  
 [10] *F. Freund*, in: Reactivity of Solids (Herausg.: J. S. Anderson, M. W. Roberts & F. S. Stone), Proc. 7th I.S.R.S. Bristol 1972, Chapman & Hall, London 1972, S. 337.  
 [11] *ASTM-Karteikarte 16–817* (1966). Die Kartei wird neuerdings als XRPDF (X-ray Powder Diffraction File), die ASTM als JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) bezeichnet.  
 [12] *J. P. C. Broekhoff*, Briefliche Mitteilung vom 22. 5. 69.  
 [13] *G. Brauer*, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Enke, Stuttgart 1954, S. 1008.  
 [14] *J. D. Carruthers, K. S. W. Sing & J. Fenerty*, Nature **213**, 66 (1967); *J. D. Carruthers, J. Fenerty & K. S. W. Sing*, in: Reactivity of Solids (Herausg.: J. W. Mitchell), Proc. 6th I.S.R.S. Schenectady 1968 Wiley, New York 1969, S. 127; *F. S. Baker, J. D. Carruthers, R. E. Day, K. S. W. Sing & L. J. Stryker*, Discuss. Farad. Soc. Nr. 52, S. 173 (1971).  
 [15] *R. L. Burwell & H. S. Taylor*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 697 (1936).  
 [16] *Y. M. de Haan*, Nature **200**, 876 (1963).  
 [17] *B. C. Lippens & J. H. de Boer*, Acta Cryst. **17**, 1312 (1964); *G. Rothbauer, F. Zigan & H. O'Daniel*, Z. Krist. **125**, 317 (1967).  
 [18] *W. Feitknecht*, in Vorbereitung; *M. Müller*, Dissertation, Bern 1972.  
 [19] *W. Ruland*, 2nd Microsymposium «Structure of Organic Solids», Prag 1968, Pure Appl. Chem. **18**, 489 (1969).  
 [20] *L. G. Berg, K. P. Pribylov & R. A. Abdurakhmanov*, Zhurn. Neorganich. Khim. **15**, 2618 (1970); engl. Übers.: Russ. J. Inorg. Chem. **15**, 1357 (1970).  
 [21] *M. Sorrentino, L. Steinbrecher & F. Hazel*, J. Coll. Interf. Sci. **31**, 307 (1969).  
 [22] *H. U. Aegler*, Dissertation, Bern 1960; *K. Hochstrasser*, Dissertation, Bern 1971.  
 [23] *P. Ratnasamy & A. J. Leonard*, J. Phys. Chem. **76**, 1838 (1972).  
 [24] *L. S. Dent Glasser & R. Giovanoli*, Chimia **24**, 344 (1970).

## 82. Fulvene, VII.<sup>1)</sup> Analyse der <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren<sup>2)</sup>

von **Roger Hollenstein** und **Wolfgang von Philipsborn**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

**Rudolf Vögeli** und **Markus Neuenschwander**

Institut für organische Chemie der Universität Bern, Erlachstrasse 9a, 3000 Bern 9

(25. I. 73)

*Summary.* Carbon-13 and proton NMR. spectra of pentafulvene and of a series of 6-substituted fulvenes have been analysed and assigned by homo- and heteronuclear double resonance and with the aid of iterative computation. <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H chemical shifts are interpreted in terms of substituent effects and compared with  $\pi$ -electron charges calculated for the unsubstituted fulvene. From <sup>13</sup>C shifts a 10 percent contribution of dipolar structures to the electronic configuration of fulvene may be estimated. All long-range proton-proton coupling constants including relative signs and some proton-carbon couplings in the fulvene spin system have been determined and assigned.

<sup>1)</sup> VI. Mitteilung, s. [1].

<sup>2)</sup> <sup>13</sup>C-NMR.-Spektroskopie III., II. Mitt. s. [2].

Fulvene, cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einem gekreuzt konjugierten, nicht alternierenden  $\pi$ -Elektronensystem sind vom präparativen, spektroskopischen und theoretischen Standpunkt gleichermaßen interessante Verbindungen. Neben Pentafulven (**1**) und seinen Derivaten [3] [4] sind in neuerer Zeit das siebengliedrige Homologe, Heptafulven, das bisher nicht isolierte Triafulven, sodann Pentafulvalen und Heptafulvalen sowie die Sesquifulvalene und Calicene Gegenstand ausgedehnter chemischer und physikalischer Untersuchungen [5]. Hierbei wurden ausser UV.- und IR.-spektroskopischen Daten vor allem Protonenresonanzspektren und seit kurzem auch die Photoelektronenspektroskopie [6] zu strukturellen Aussagen, insbesondere über das Ausmass der cyclischen  $\pi$ -Elektronendelokalisation, herangezogen. Die  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren von Pentafulven [7] und Heptafulven [1] wurden gemessen, jedoch bisher nicht analysiert. Die Spektren von 6-mono- und 6,6-disubstituierten Pentafulvenen aber weisen auf Grund der gemessenen chemischen Verschiebungen und vicinalen Kopplungskonstanten auf eine im Grundzustand weitgehend olefinische Natur des  $\pi$ -Elektronensystems hin. Weitere strukturelle Information kann von den Kernresonanzspektren der am ungesättigten System direkt beteiligten Kohlenstoffatome erwartet werden. In der vorliegenden Arbeit berichten wir daher über die Analyse der  $^{13}\text{C}$ -Spektren sowie einiger hochaufgelöster  $^1\text{H}$ -Spektren von Pentafulven (**1**) und 6-substituierten Pentafulvenen. Die Protonenspektren werden zuerst diskutiert, da sich die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen auf [ $^1\text{H}$ ]- $^{13}\text{C}$ -Doppelresonanz experimente stützt.

**1.  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren von Fulvenen.** – Literaturdaten über Protonenspektren weisen eine Reihe sich widersprechender Zuordnungen auf, die möglicherweise auf den häufig stark degenerierten Charakter dieser Spektren zurückzuführen sind. Wir haben es deshalb unternommen, in drei ausgewählten Fällen eine vollständige Analyse auszuführen, welche es erlaubt, die gewonnenen Parameter zur Zuordnung der Spektren anderer substituierter Fulvene zu verwenden.

1.1. *6-t-Butylfulven (3)*. Das 220-MHz-Spektrum von **3** (olefinische Region) gemessen in  $\text{CDCl}_3$  ist in Fig. 1 a abgebildet. Es zeigt gut getrennte Resonanzen für die fünf verschiedenen Olefinprotonen. Das verbreiterte Singulett bei 6,40 ppm muss H-C(6) zugeordnet werden. Des weiteren beobachtet man zu beiden Seiten des Singuletts Multiplette mit AB-Charakter, welche den vicinalen Protonenpaaren H-C(1)/H-C(2) und H-C(3)/H-C(4) zuzuschreiben sind. Eine weitergehende Zuordnung ist nur mit Hilfe eines eindeutig identifizierten Referenzprotons sowie auf Grund der Kopplungskonstanten der Ringprotonen untereinander und mit H-C(6) möglich. Letztere Information kann dem 220-MHz-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) wegen begrenzter Auflösung nicht entnommen werden. Das 100-MHz-Spektrum der Verbindung in Deuteriobenzol (Fig. 1 b) erlaubt es, alle Kopplungskonstanten und approximativen chemischen Verschiebungen der fünf Protonen zu entnehmen. Diese Parameter wurden sodann mit einem LAOCOON-III-Programm optimiert und sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt. Die definitive Zuordnung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten beruht auf der Identifikation von H-C(1) mit der olefinischen Resonanz bei höchster Frequenz. Sie konnte durch ein Kern-Overhauser-Experiment getroffen werden: Sättigung der *t*-Butyl-Protonen bei 0,97 ppm bewirkt eine selektive Intensitätserhöhung für H-C(6) (6,09 ppm) sowie für das Multiplett bei höchster Frequenz.

Die Unterscheidung von H-C(3) und H-C(4) lässt sich durch einen Vergleich mit den Spektren 6,6-disubstituierter Fulvene treffen, da H-C(4) in diesen Verbindungen eine selektive Verschiebung nach höheren Frequenzen erfährt (siehe Kap. 1.4.).

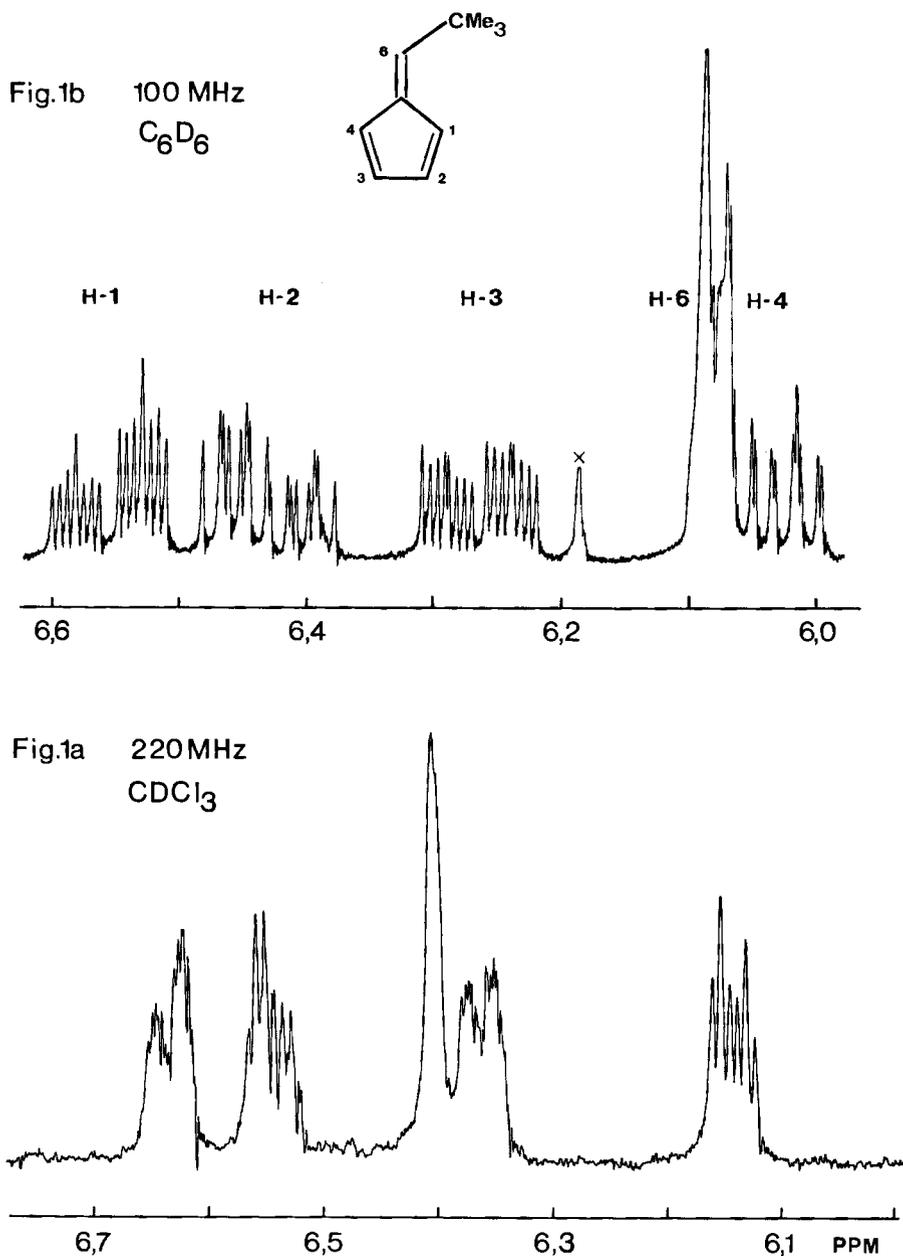


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren von 6-t-Butylfulven (3).

a) in CDCl<sub>3</sub>, 220 MHz, olefinische Region; b) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz.

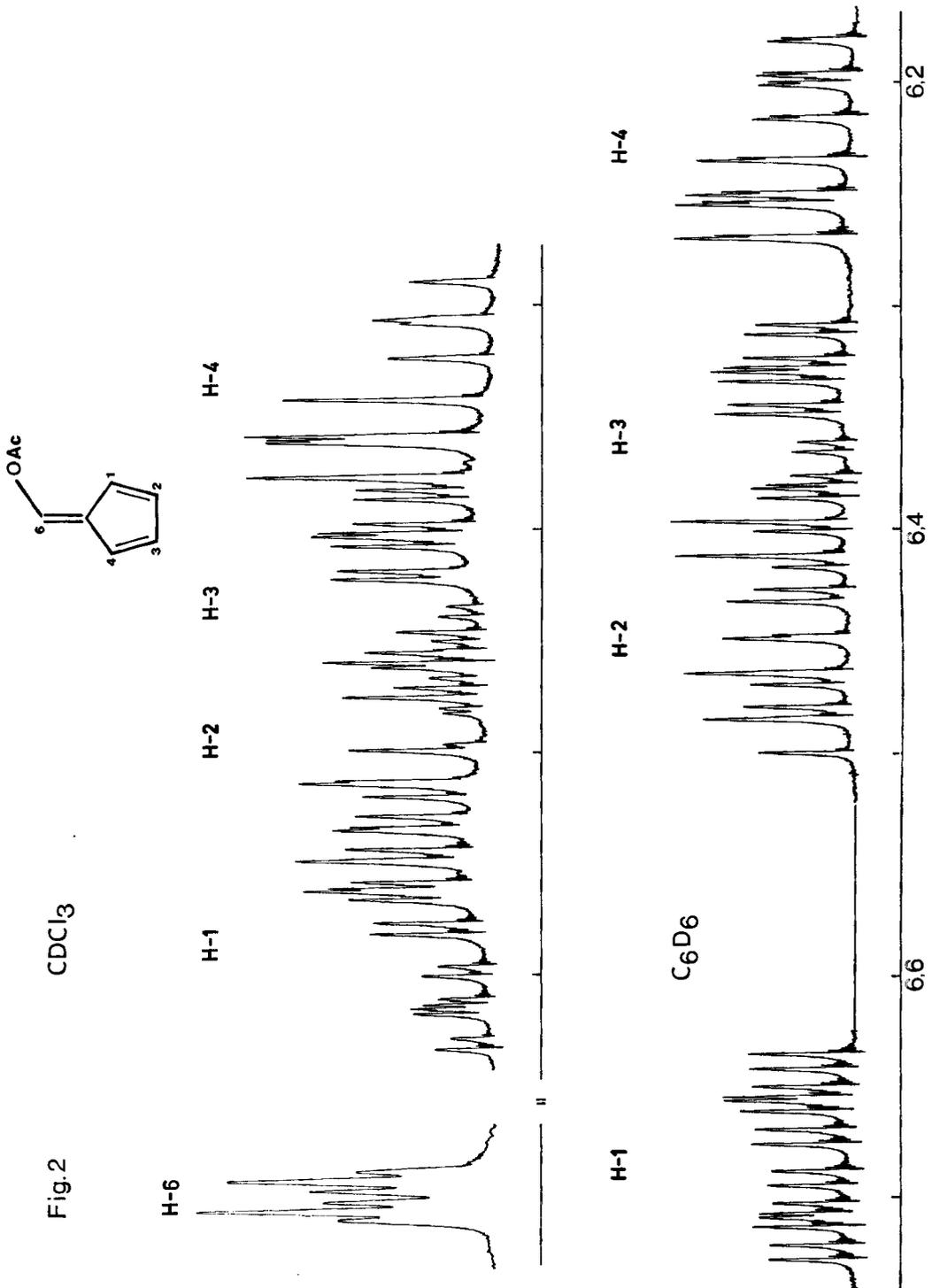


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (100 MHz) von 6-Acetoxyfufven (4), olefinische Region, in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

1.2. 6-Acetoxyfulven (**4**). Diese Verbindung liefert in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  für die fünf Olefinprotonen ebenfalls hochaufgelöste Spektren von ca. 60 Linien (Fig. 2). Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden in gleicher Weise wie bei Verbindung **3** bestimmt und sind in Tab. 1 und 2 enthalten. Die Kopplungskonstanten der Ringprotonen für die in Tab. 2 angegebene Zuordnung, insbesondere die *long-range*-Kopplungen mit H-C(6), stehen in sehr guter Übereinstimmung mit dem am 6-*t*-Butylfulven gefundenen Parametersatz. Deshalb kann die Sequenz der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen, die in **3** gesichert ist, auch für 6-Acetoxyfulven übernommen werden.

1.3. Fulven (**1**). Das  $^1\text{H}$ -Spektrum von Pentafulven (**1**) ist vom Typ AA' MM' XX' (Fig. 3). Die spektralen Parameter dieses komplizierten Spinsystems lassen sich mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten bestimmen, da die drei Protonensorten gut

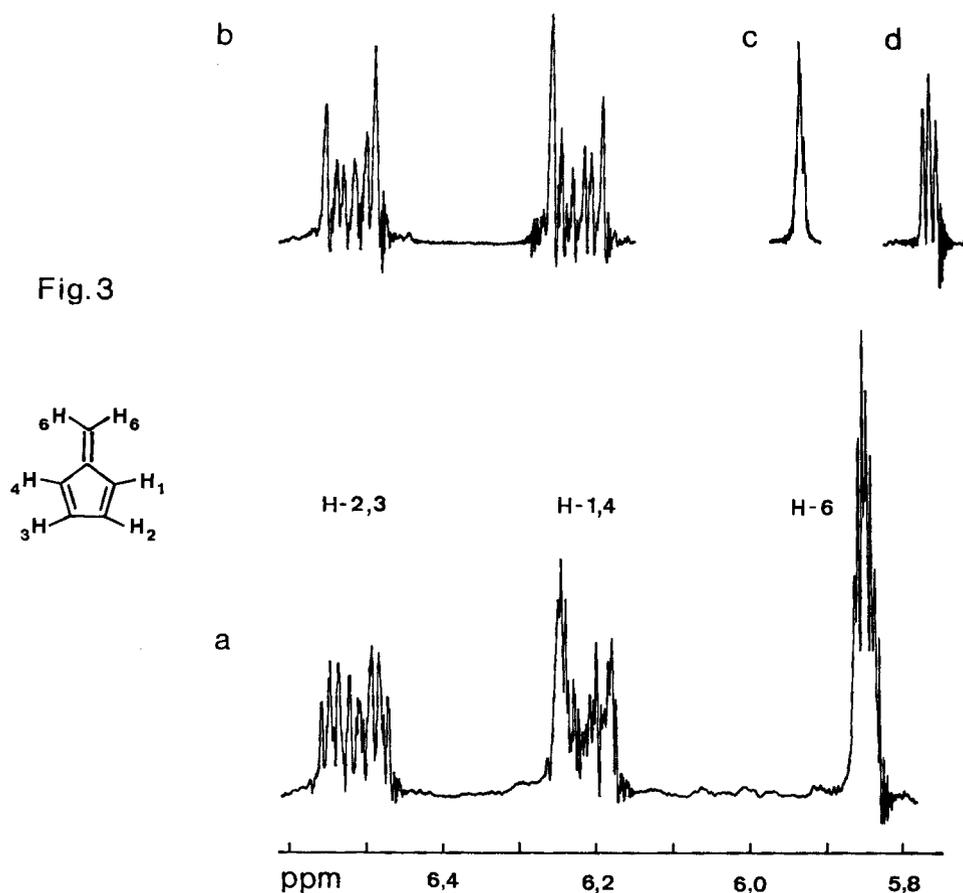
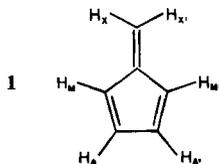


Fig. 3.  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren (100 MHz) von Fulven (**1**).

a) normales Spektrum; b) Doppelresonanzspektrum mit  $\nu_2 = 585$  Hz, H(6); c) Doppelresonanzspektrum von H(6) mit  $\nu_2 = 650$  Hz, H(2) & H(3); d) Doppelresonanzspektrum von H(6) mit  $\nu_2 = 618$  Hz, H(1) & H(4).

getrennte Resonanzen liefern. Bestrahlt man die geminalen Protonen an C(6), so beobachtet man ein AA'MM'-Spektrum von 16 Linien (Fig. 3b), dem die Kopplungen der Ringprotonen leicht entnommen werden können. Die *long-range*-Kopplungen dieser Protonen mit H-C(6) erhält man durch zwei weitere Entkopplungsexperimente,



bei denen die Multiplette bei 6,2 bzw. 6,5 ppm bestrahlt werden ( $\nu_2$ ). Unter diesen Bedingungen beobachtet man für die Resonanz von H-C(6) in einem Fall ( $\nu_2 = 618$  Hz) ein scharfes "Triplet" mit 1,85 Hz Abstand der beiden äusseren Linien (Fig. 3d), im anderen Fall ( $\nu_2 = 650$  Hz) ein weniger gut aufgelöstes Triplet von 0,6 Hz Breite (Fig. 3c). Da die Grössenordnung der *long-range*-Kopplungen aus der Analyse der Spektren von **3** und **4** bekannt ist, folgt, dass  $|J_{AX} + J_{A'X}| = 1,85$  Hz und  $|J_{MX} + J_{M'X}| = 0,6$  Hz und damit die in Fig. 3 angegebene Zuordnung der Multiplette bei 6,2 und 6,5 ppm. Das 6-Spinsystem kann sodann mit einem vorläufigen Parameterersatz berechnet werden. Die geminale und die *long-range* Kopplungskonstanten können durch Vergleich der gemessenen und berechneten Resonanz von H-C(6) iterativ verbessert werden. Unter der Annahme gleicher Vorzeichen für  $J_{MX}$  und  $J_{M'X}$  resp.  $J_{AX}$  und  $J_{A'X}$  (vgl. 1.4) lassen sich mit dem verbesserten Parameterersatz die beobachteten Doppelresonanzspektren gut berechnen. Die auf diese Weise bestimmten Kopplungen sind in Tab. 2, die chemischen Verschiebungen in Tab. 1 aufgeführt. Die gute Übereinstimmung der am Fulven (**1**) bestimmten *long-range*-Kopplungen mit den an **3** und **4** gefundenen Werten beweist die auf Grund der Analyse der chemischen Verschiebungen von Fulvenen getroffene Zuordnung für **1** (Kap. 1.4.).

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen  $\delta_H$  (ppm) der Fulvene **1–8** (27°)

Substituent	Lsgm.	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(6)		
<b>1</b>	–	CDCl <sub>3</sub>	6,22	6,53	6,53	6,22	5,85	
<b>2</b>	6- <i>n</i> -Propyl	CDCl <sub>3</sub>	6,35–6,54			6,11	6,34	a)
<b>3</b>	6- <i>t</i> -Butyl	CDCl <sub>3</sub>	6,66	6,57	6,36	6,14	6,40	b)
		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	6,547	6,433	6,261	6,045	6,086	c)
<b>4</b>	6-Acetoxy	CDCl <sub>3</sub>	6,579	6,505	6,424	6,344	7,849	d)
		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	6,679	6,448	6,349	6,232	7,814	e)
<b>5</b>	6-Dimethylamino	CDCl <sub>3</sub>	6,5–6,6		6,32	6,41	7,28	f)
<b>6</b>	6,6-Tetramethylen	CDCl <sub>3</sub>		6,4				g)
<b>7</b>	6,6-Pentamethylen	CDCl <sub>3</sub>		6,5				h)
<b>8</b>	6,6-Hexamethylen	CDCl <sub>3</sub>		6,45				i)

a) 2,43; 1,48; 0,89 ppm: –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>      f) 3,20 ppm: N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

b) 1,27 ppm: C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.      g) 2,8, 1,8 ppm: (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

c) 0,97 ppm: C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.      h) 2,65, 1,7 ppm: (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.

d) 2,27 ppm: OCOCH<sub>3</sub>.      i) 2,75, 1,55 ppm: (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.

e) 1,57 ppm: OCOCH<sub>3</sub>.

Tabelle 2. *Kopplungskonstanten*  $J_{HH}$  ( $\pm 0,05$  Hz) *der Fulvene 1, 3, 4, 5*

Lsgm.	1,2	2,3	3,4	1,3	2,4	1,4	1,6	4,6	2,6	3,6	a)
<b>1</b> CDCl <sub>3</sub>	5,10	1,95	5,10	1,30	1,30	1,95	-0,42	-0,18	1,40	0,45	b)
<b>3</b> C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	5,25	2,11	5,15	1,17	1,62	1,95	-0,58	-0,30	1,40	0,59	
<b>4</b> CDCl <sub>3</sub>	5,24	2,05	5,30	1,40	1,43	1,99	-0,70	-0,13	1,55	0,45	
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	5,27	2,05	5,30	1,40	1,50	2,01	-0,70	-0,18	1,56	0,45	
<b>5</b> CDCl <sub>3</sub>		2,4	4,6	1,5	2,2	2,2					
CD <sub>3</sub> CN	4,55	2,48	4,58	1,38	1,90	2,10	0,45	0,0	0,85	0,0	[11]

a)  $J_{1,6} = {}^4J_{ct}$ ;  $J_{4,6} = {}^4J_{cc}$ ;  $J_{2,6} = {}^6J_{ttt}$ ;  $J_{3,6} = {}^6J_{tcc}$ .b) Die geminale Kopplungskonstante  $J_{6,6}$  ergab sich zu  $< 0,1$  Hz.

1.4. *Diskussion und Vergleich mit Literaturdaten.* In den Spektren 6-monosubstituierter Fulvene erscheint von den Ringprotonen H-C(1) stets bei höchsten Frequenzen. Dies wurde ausser an den hier analysierten Verbindungen **3** und **4** auch bei 6-Phenylfulven [8] und 6-Dimethylaminofulven (**5**) [8]–[11] beobachtet. Die Sequenz der  $\delta_H$ -Werte für 6-*t*-Butyl-, 6-Acetoxy- und 6-Phenylfulven lautet  $\delta(H_1) > \delta(H_2) > \delta(H_3) > \delta(H_4)$ , während sich in 6-Dimethylaminofulven die Lage von H-C(3) und H-C(4) vertauscht. Die auf *Van-der-Waals*- bzw. Anisotropieeffekten des Substituenten in 6-Stellung beruhende Entschirmung von H-C(1) entfällt im Falle des unsubstituierten Fulvens (**1**). H-C(1) wird deshalb – wie H-C(4) in den 6-substituierten Verbindungen – bei tieferen Frequenzen erwartet, was durch die Analyse des Spektrums von **1** bestätigt wird (vgl. 1.3). Andererseits liegen H-C(1) und H-C(4) bei 6,6-disubstituierten Fulvenen aus den gleichen Gründen meist bei höheren Frequenzen als H-C(2) und H-C(3), z. B. bei 6,6-Dimethyl-[8], 6,6-Diphenyl-[12] [13] und 6-Dimethylamino-6-methylfulven [9]. In den Spektren der 6,6-Tetra-, Penta- und Hexamethylenfulvene **6**, **7** und **8** fallen die Resonanzen der vier Olefinprotonen dagegen annähernd zusammen, mit einem Zentrum bei 6,4–6,5 ppm (CDCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>), was der Resonanzlage von H-C(1) und H-C(4) der anderen 6,6-disubstituierten Verbindungen entspricht.

Die Reihenfolge  $\delta_{2,3} > \delta_{1,4}$  bei Fulven (**1**) steht in Übereinstimmung mit den nach verschiedenen quantenchemischen Näherungen für den Grundzustand berechneten  $\pi$ -Ladungsordnungen. Eine vergleichende Darstellung der Resultate dieser Verfahren wurde von *Heilbronner* gegeben [14]. Sowohl einfache HMO-Rechnungen als auch PPP- und MIM-Modelle liefern höhere  $\pi$ -Ladungsordnungen an C(1) und C(4) verglichen mit C(2) und C(3). Zu einer Korrelation von  $q_i$ - und  $\delta_H$ -Werten ist zu bemerken, dass die  $\pi$ -Ladungsordnung nur einer der Faktoren ist, welche die Lage der Vinylresonanzen bestimmen. So würde man auf Grund der berechneten  $\pi$ -Ladungsordnung für das terminale C(6) die Resonanz von H-C(6) bei höchsten Frequenzen, entsprechend geringster Abschirmung, erwarten. Im Gegensatz dazu weisen diese Protonen im Spektrum von Fulven die grösste Abschirmung auf.

Die bei **1**, **3** und **4** gemessenen Kopplungskonstanten  $J_{HH}$  der Ringprotonen entsprechen Literaturdaten von 6-substituierten Fulvenen [8]–[13]. Ferner treten zusätzliche *long-range*-Kopplungen ( $|J| < 1,6$  Hz) der Ringprotonen mit H-C(6) auf, welche von uns bei **1**, **3** und **4** zum ersten Mal gemessen und zugeordnet wurden. Sie können nach ihrem Betrag in folgender Reihenfolge aufgeführt werden:  $J_{2,6}$  ( ${}^5J_{ttt}$ )  $>$   $J_{3,6}$  ( ${}^5J_{tcc}$ )  $\sim J_{1,6}$  ( ${}^4J_{ct}$ )  $>$   $J_{4,6}$  ( ${}^4J_{cc}$ ). Die relativ grosse Kopplung für die *all-trans*-

Anordnung von H–C(2) und H–C(6) steht in guter Übereinstimmung mit den an Butadien [15] und aromatischen Systemen [16] [17] beobachteten Daten und kann daher in hochaufgelösten Fulvenspektren zur Identifikation von H–C(2) dienen. Aus der Analyse des hochaufgelösten Spektrums von Fulven ergibt sich, dass  ${}^5J_{ttt}$  und  ${}^5J_{ttc}$  gleiches Vorzeichen aufweisen, ebenso wie  ${}^4J_{ct}$  und  ${}^4J_{cc}$ . Andererseits wurde für  ${}^4J_{ct}$  in 6-Acetoxyfulven ein negatives Vorzeichen bestimmt. Somit kann für beide Kopplungen der Ringprotonen H–C(1) und H–C(4) mit H–C(6) negatives Vorzeichen angenommen werden.

**2.  ${}^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren von Fulvenen.** – 2.1. *Analyse.* In der Literatur findet sich bisher nur das  ${}^{13}\text{C}$ -Spektrum des 6-Dimethylamino-6-methylfulvens [18], dessen Resonanzen teilweise zugeordnet wurden. Im Folgenden beschreiben wir die Spektren des Grundkörpers **1** sowie von sieben Verbindungen, welche in 6-Stellung mono- bzw. disubstituiert sind.

Das rauschentkoppelte Spektrum von **1** zeigt vier Resonanzen im olefinischen Bereich, welche unter *off-resonance*-Entkopplungsbedingungen ein Triplett bei 123,4 ppm (C(6)), zwei Dubletts bei 124,9 und 134,3 ppm und ein Singulett (C(5)) bei 152,6 ppm liefern. Die Zuordnung der beiden Dubletts kann auf Grund der reduzierten Kopplungskonstanten und der bekannten chemischen Verschiebungen der Protonen eindeutig getroffen werden. Hiernach liegen die Resonanzen von C(2) und C(3) bei höheren, diejenigen von C(1) und C(4) bei niedrigeren Frequenzen (s. Fig. 4). Das Spektrum von 6-*t*-Butylfulven (**3**) zeigt zwei Resonanzen bei 30,8 und 35,6 ppm für die Methylgruppen respektive das quartäre C-Atom der *t*-Butylgruppe, sowie sechs Resonanzlinien im olefinischen Bereich. Im kohärent *off-resonance*-entkoppelten Spektrum lässt sich das verbleibende olefinische Singulett dem quartären C-Atom C(5) zuordnen, während die fünf beobachteten Dubletts auf Grund der gemessenen reduzierten Kopplungskonstanten und der bekannten Protonenresonanzfrequenzen (vgl. 1.1.) mit den entsprechenden C-Atomen identifiziert werden können. Die hierbei erhaltene Sequenz der Kohlenstoffresonanzen ( $\delta_c$ ) lautet C(6) > C(5) > C(2) > C(3)  $\geq$  C(4) > C(1).

Im *off-resonance*-entkoppelten Spektrum von 6-*n*-Propylfulven (**2**) lassen sich die Signale von C(5) (Singulett) und C(4) eindeutig zuordnen, letzteres durch ein selektives heteronukleares Entkopplungsexperiment mit H–C(4), dessen Resonanz im Protonenspektrum abgetrennt ist. Die zweite Resonanz bei hohen Frequenzen (143,7 ppm) kann C(6) zugeordnet werden und erleidet beim Übergang zur *t*-Butylverbindung **3** eine Verschiebung um + 10,2 ppm. Dies steht im Einklang mit dem in ungesättigten Systemen bekannten  $\beta$ -Effekt von Alkylgruppen [19] [20]. C(1) wird, wie auch in allen anderen 6-monosubstituierten Fulvenen, in Analogie zu **3** mit dem Signal bei tiefster Frequenz identifiziert. Die Lage dieser Resonanz kann durch den sterischen Effekt des Substituenten an C(6) bedingt sein [21]. Die verbleibenden Signale bei 130,9 und 133,0 ppm müssen C(2) und C(3) zugeschrieben werden, eine Unterscheidung durch Doppelresonanz ist jedoch in diesem Fall nicht möglich. Die Lage dieser Resonanzen stimmt gut mit derjenigen von C(2) und C(3) in Cyclopentadien überein (Fig. 4).

In den Spektren der 6,6-Polymethylenverbindungen **6**, **7** und **8** können die Resonanzen der quartären olefinischen C-Atome leicht von denen der vier anderen Fulven-

Kohlenstoffe unterschieden werden. Die Lage von C(6) bei höchsten Frequenzen (158–162 ppm) verglichen mit *n*-Propylfulven (**2**) beruht auf dem Einfluss des zweiten Alkylsubstituenten. Die Resonanzen bei tiefsten Frequenzen schreiben wir – in Analogie zu **2** und **3** – C(1) und C(4) zu. Letztere wird wiederum durch den sterischen Effekt des zweiten Alkylsubstituenten an C(6) nach tieferen Frequenzen verschoben.

Die Analyse des Spektrums von 6-Acetoxyfulven (**4**) beruht wie diejenige von **3** auf der vollständigen Zuordnung des Protonenspektrums (vgl. 1.2) und führt zur eindeutigen Identifizierung aller Kohlenstoffresonanzen. *Off-resonance*-Entkoppelungsexperimente mit  $\nu_2 = 664$  und 627 Hz lieferten übereinstimmend folgende Sequenz der  $\delta$ -Werte: C(6) > C(2) > C(3) > C(5) > C(4) > C(1) (Tab. 3, Fig. 4). Die Lage der olefinischen Resonanzen von C(1), C(2), C(3) und C(4) von **4** stimmt gut mit derjenigen der entsprechenden C-Atome von *n*-Propylfulven (**2**) überein, was als eine Stütze der Zuordnungen für **2** betrachtet werden kann. Wie auch die UV.-Spektren zeigen, wird das  $\pi$ -Elektronensystem von Fulvenen und 6-Vinylfulvenen durch Acetoxygruppen in der Seitenkette nur sehr wenig beeinflusst. So stimmen die Absorptionslagen und Extinktionskoeffizienten beider Banden von 6-Alkylfulvenen und 6-Acetoxyfulven bzw. von 6-Vinylfulvenen und 6-(2-Acetoxyvinyl)-fulven weitgehend überein. Die C-Atome der exocyclischen Doppelbindung erleiden, wie zu erwarten, unter dem Einfluss des Substituenten stärkere Verschiebungen (vgl. 2.2).

In der 6-Dimethylaminoverbindung **5** lassen sich durch Doppelresonanzexperimente alle olefinischen Resonanzen zuordnen, ausser denjenigen bei 125,1 und 114,0 ppm, die – in Analogie zu den anderen monosubstituierten Fulvenen – C(2) bzw. C(1) zuzuschreiben sind (Fig. 4). Die Resonanzlinien der N-Methylgruppen sind im Temperaturbereich von 0° bis –20° stark verbreitert und erreichen unterhalb von –30° die Linienbreite der olefinischen C-Atome. Da letztere in diesem Bereich keine Temperaturabhängigkeit zeigen, muss das Phänomen auf gehinderter Rotation um die C(6)–N-Bindung beruhen [9–11].

Tabelle 3. *Chemische Verschiebungen*  $\delta_C$  (TMS,  $\pm 0,2$  ppm) *der Fulvene 1–8* ( $-5 \pm 5^\circ$ ) in  $CDCl_3$

	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)
<b>1</b>	124,9	134,3	134,3	124,9	152,6	123,4			
<b>2</b>	119,3	133,0	130,9	125,7	146,0	143,7	33,1	22,7	14,0
<b>3</b>	119,6	133,8	128,5	128,3	141,8	153,9	35,6	30,8	
<b>4</b>	117,5	133,1	131,4	124,1	130,0	138,8			a)
<b>5</b>	114,0	125,1	119,4	124,4	116,6	149,1			b)
<b>6</b>	121,1	129,3	129,3	121,1	138,0	162,5	33,0	26,0	
<b>7</b>	119,7	130,6	130,6	119,7	139,7	158,0	33,7	28,6	26,5
<b>8</b>	120,0	130,0	130,0	120,0	141,7	160,2	34,3	29,0	27,9

a) 167,3 ppm: C=O; 20,7 ppm: CH<sub>3</sub>.

b) 47,1 und 40,3 ppm: N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, T = –30°.

Mit der Absicht, <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungen zur Zuordnung der <sup>13</sup>C-Resonanzlinien in den oben beschriebenen Spektren heranziehen zu können, haben wir unentkoppelte Spektren von den Verbindungen **1**, **3**, **4** und **6** gemessen. Die Signale der olefinischen C-Atome in diesen Spektren sind sehr linienreich und entsprechen zum Teil Spektren höherer Ordnung, da die Ringprotonen nur kleine relative Verschiebungen aufweisen.

Dennoch können die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{CH}}$  der direkt gebundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome relativ leicht entnommen werden (Tab. 4). Der Einfluss von Substituenten auf diese Kopplungen ist in anderen Systemen eingehend untersucht worden [22]. Während für die Ringkohlenstoffatome relativ konstante und für  $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atome charakteristische Werte gefunden wurden, lässt sich C(6) anhand der grösseren Variationen von  $^1J_{\text{CH}}$  identifizieren. Eine weitere Informationsquelle stellen

Tabelle 4.  $^1J_{\text{CH}}$  Kopplungskonstanten ( $\pm 2$  Hz)

	$J_{\text{C(1)H}}$	$J_{\text{C(2)H}}$	$J_{\text{C(3)H}}$	$J_{\text{C(4)H}}$	$J_{\text{C(6)H}}$
<b>1</b>	170	166	166	170	160
<b>3</b>	172	166	167	170	150
<b>4</b>	170	167	~170	170	191
<b>6</b>	169	167	167	169	–

die verschiedenen *long-range*-Kopplungen ( $^2J_{\text{CH}}$ ,  $^3J_{\text{CH}}$  etc.) dar, welche den grossen Linienreichtum der unentkoppelten Spektren verursachen. Im unentkoppelten Spektrum von Fulven werden das Singulett von C(5), die Dublette von C(2), C(3) und C(1), C(4) sowie das Triplett von C(6) in Multiplette sehr unterschiedlicher Frequenzbreite (7–25 Hz) weiter aufgespalten. Aus den Multiplettbreiten lässt sich die Zahl der in olefinischen Systemen normalerweise grössten transoiden  $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungen entnehmen. Die Grösse dieser Kopplungen, z. B.  $J_{\text{C(5)H(2)}}$ ,  $J_{\text{C(2)H(4)}}$ ,  $J_{\text{C(1)H(3)}}$ ,  $J_{\text{C(1)H(6)}}$ , beträgt 10–12 Hz. Die cisoide  $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung  $J_{\text{C(6)H(1)}}$  ist kleiner als 3 Hz. Für die geminalen  $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplungen, z. B.  $J_{\text{C(2)H(3)}}$ ,  $J_{\text{C(2)H(1)}}$  wurden Werte zwischen 2 und 6 Hz gefunden. Eine genaue Bestimmung der Beträge dieser Kopplungskonstanten wird durch die Kompliziertheit der zu analysierenden Spinsysteme und Auflösungsprobleme erschwert, sodass eine strukturelle Auswertung der Parameter vorläufig zurückgestellt werden muss.

2.2. *Diskussion.* Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren von Fulvenen liefern für die einzelnen olefinischen C-Atome – im Gegensatz zu den sehr linienreichen oder aber häufig stark degenerierten Protonenspektren – gut getrennte Resonanzen zwischen 110 und 165 ppm. Die Verteilung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der Fulvene in diesem Bereich, der sowohl olefinische als auch aromatische  $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atome umfasst, wird in erster Linie durch Substituenteneffekte bestimmt. In den rauschentkoppelten Spektren lässt sich die Zahl der nichtäquivalenten Kohlenstoffatome leicht erkennen und damit zusammen mit den relativen Intensitäten auch die Mono- bzw. Disubstitution an C(6). Überdies erlaubt die geringere Intensität der quartären C-Atome C(5) bzw. C(6) eine Unterscheidung von den anderen Ringkohlenstoffen. Weitere Charakteristika der Spektren 6-substituierter Fulvene ergeben sich aus Fig. 4. C(6) erscheint in allen substituierten Verbindungen mit Ausnahme von **2** stets bei höchsten Frequenzen, während C(1) ohne Ausnahme bei tiefsten Frequenzen liegt. Letzteres im Gegensatz zu den Protonenspektren, in denen H–C(1) die geringste Abschirmung aufweist. Der Einfluss eines Alkylsubstituenten an C(6) auf die Resonanzlagen von C(1) resp. C(4) äussert sich in einer positiven Abschirmung des *cis*-ständigen Ringkohlenstoffs, das heisst einer Verschiebung dieser Resonanz nach *tieferer* Frequenz (vgl. hierzu  $\delta$  C(1,4) in **6**, **7** und **8** mit  $\delta$  C(4) in **2** und **3**). Folglich sollte die Resonanz von C(1) beim Übergang von

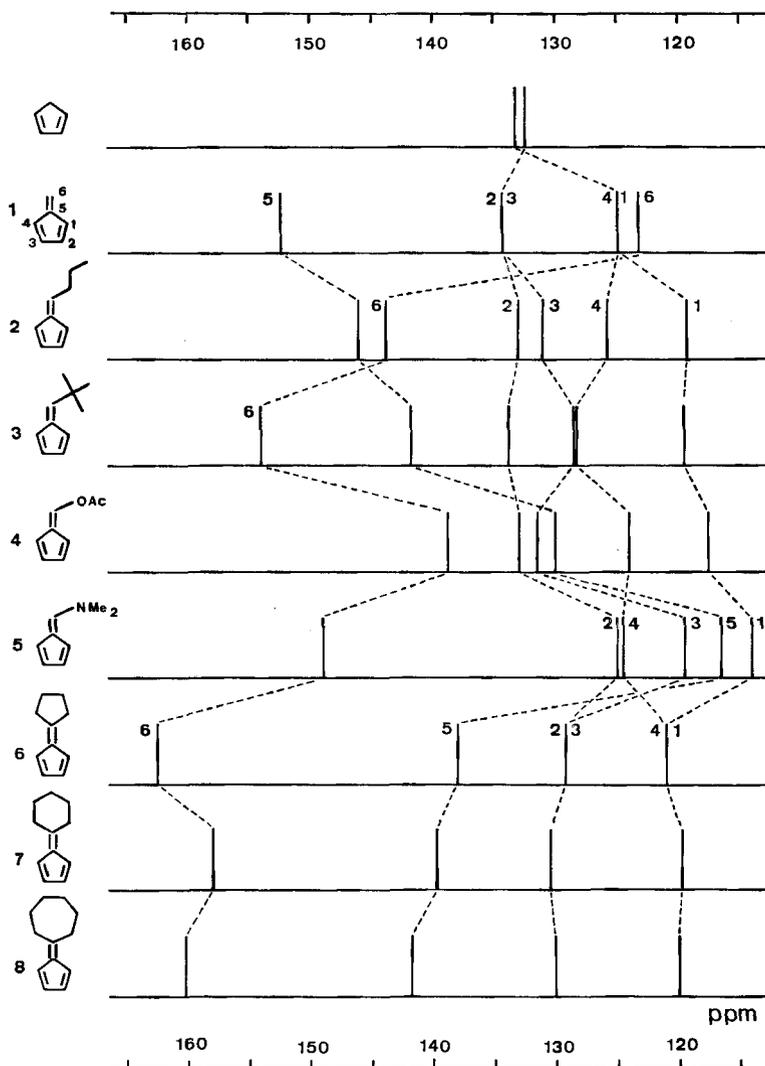


Fig. 4. Schematische  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren der Fulvene (1–8) und Korrelation der chemischen Verschiebungen ( $\delta_{\text{C}}(\text{TMS}) = 0$ ).

6-*t*-Butylfulven (3) und 6-*n*-Propylfulven (2) zum unsubstituierten Fulven nach höheren Frequenzen verschoben werden, was sich aus Tab. 3 entnehmen lässt. Im Gegensatz zu diesen  $^{13}\text{C}$ -Daten ergibt sich aus den Protonenresonanzspektren 6-substituierter Fulvene (vgl. 1.4.), dass Substituenten an C(6) die Resonanz von H-C(1) resp. H-C(4) stets nach *höheren* Frequenzen verschieben. Bemerkenswert ist der Einfluss eines Alkylsubstituenten an C(6) auf die Resonanzanlage dieses C-Atoms, welches von 123,4 ppm in Fulven nach 143,7 ppm in 6-*n*-Propylfulven und 162,5 ppm in Tetramethylenfulven verschoben wird. Diese Verschiebung von ca. 20 ppm pro

Alkylsubstituent setzt sich aus dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Effekt der Substituenten zusammen [19] [23].

Substitution an C(6) durch Heteroatome verursacht nicht nur charakteristische Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen von C(6) und C(1), sondern auch der Ringkohlenstoffe C(5), C(2) und C(3). C(5) wird in der Acetoxyverbindung **4** und der Dimethylaminoverbindung **5** stark nach tieferen Frequenzen verschoben, was auf den mesomeren Effekt des Heteroatoms zurückgeführt werden kann. Der +M-Effekt der Dimethylaminogruppe wirkt sich auch auf die vinylogenen Kohlenstoffatome C(2) und C(3) aus, deren Resonanzen bei sehr tiefen Frequenzen liegen. Hieraus kann auf eine erhöhte  $\pi$ -Elektronendichte an C(2) und C(3) geschlossen werden, was jedoch nicht unbedingt mit einer erhöhten cyclischen  $\pi$ -Elektronendelokalisation (erhöhtem aromatischem Charakter) gleichzusetzen ist. Die vicinalen Proton-Proton-Kopplungskonstanten  $J_{1,2}$ ,  $J_{2,3}$  und  $J_{3,4}$  (Tab. 2) hingegen, welche bei **5** eine geringere Alternanz als bei alkylsubstituierten Fulvenen zeigen, weisen auf einen erhöhten Bindungsausgleich hin [9] [11] [24]. Die zur Deutung des hohen Dipolmomentes von **5** (4,5 D) erforderliche Ladungstrennung wird durch die beobachteten chemischen Verschiebungen von C(2), C(3) und C(5) bestätigt. Für die Resonanz von C(6) kann auf Grund des induktiven Effektes des Heteroatoms eine Verschiebung nach höheren Frequenzen relativ zu **2** erwartet werden. Dies tritt in der Dimethylaminoverbindung **5** ein, während C(6) in der Acetoxyverbindung **4** bei unerwartet tiefer Frequenz (138,8 ppm) liegt, was jedoch auch für die entsprechende Resonanz in Vinylacetat (141,6 ppm) gefunden wird [25].

Auch für Fulven, einfache 6-alkyl- und 6,6-dialkylsubstituierte Fulvene kann auf Grund der gemessenen Dipolmomente (1,0–1,5 D) auf einen polaren Charakter des Fulvenskeletts geschlossen werden. Zu dieser Frage lassen sich die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen des terminalen C(6) heranziehen. Eine Berechnung der Verschiebungen von C(5) und C(6) von Fulven und alkylsubstituierten Fulvenen mit Hilfe additiver Inkremente nach *Savitsky & Namikawa* [19] ergibt für C(5) eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten, während die experimentellen Verschiebungen von C(6) um 14–19 ppm zu gross sind (Tab. 5). Diese Verschiebungen nach

Tabelle 5. Berechnete und experimentelle Verschiebungen von C(5) und C(6) der Fulvene **1**, **2**, **3**, **7**

		Inkrement <sup>a)</sup>	$\delta_{\text{ber}}^{\text{TMS}}$	$\delta_{\text{exp}}^{\text{TMS}}$	$\Delta\delta^{\text{b)}$
C(5)	<b>1</b>	2f+h	151,8	152,6	0,8
	<b>2</b>	2f+i	144,6	146,0	1,4
	<b>3</b>	2f+i	144,6	141,8	-2,8
	<b>7</b>	2f+j	139,1	139,7	0,6
C(6)	<b>1</b>	2a+j	109,3	123,4	14,1
	<b>2</b>	a+c+j	124,9	143,7	18,8
	<b>3</b>	a+c+j	137,6	153,9	16,3
	<b>7</b>	2c+j	140,5	158,0	18,5

a) Alle Inkremente [19] sind relativ zu Benzol (128,5 ppm). a: 31,8 ppm (—H); c: 16,2 ppm (—CH<sub>2</sub>—); e: 3,5 ppm (—C<); f: 16,9 ppm (—CH=); g: 15,8 ppm (—C=); h: -57,1 ppm (=CH<sub>2</sub>); i: -49,9 ppm (=CH—); j: -44,4 ppm (=C<).

b)  $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{ber}}$ .

höheren Frequenzen können als geringere Abschirmung von C(6) infolge einer positiven Partiaalladung aufgefasst werden. Der Einfluss einer lokalisierten Elementarladung auf die chemische Verschiebung eines aromatischen Kohlenstoffatoms ist zu 160 ppm ermittelt worden [26], während für aliphatische Carboniumionen ein höherer Wert von 306 ppm diskutiert wird [27]. Das beobachtete Verschiebungsinkrement für C(6) der Fulvene entspricht somit je nach Bezugswert 5–12% einer positiven Ladungseinheit. Eine Polarisierung der gleichen Grössenordnung ist auf Grund der experimentellen Dipolmomente von Fulvenen abgeschätzt worden [3] [4] [28].

Im unsubstituierten Fulven zeigen die Ringkohlenstoffatome C(1) und C(2) im Vergleich zu Cyclopentadien eine grosse relative Verschiebung (9,4 ppm). Dieser Unterschied und die Reihenfolge  $\delta C(2) > \delta C(1)$  entsprechen den Ergebnissen der Protonenresonanz. Die bereits erwähnten quantenchemischen Rechnungen postulieren für Fulven höhere  $\pi$ -Ladungsordnungen an C(1) als an C(2); es ist jedoch fraglich, ob die beobachteten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen als eine Bestätigung der berechneten relativen  $\pi$ -Ladungsordnungen aufgefasst werden können. Die Resonanzlage von C(6) in den verschiedenen Fulvenen zeigt, dass Substituenteneffekte und Einflüsse auf die  $\sigma$ -Elektronenverteilung dominieren können.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Projekte Nr. 2.653.72 und 2.333.70) für die Unterstützung dieser Arbeit.

**Experimenteller Teil.** – Die untersuchten Fulvene wurden nach folgenden Vorschriften hergestellt: **1** [29], **2**, **6**, **7** [30], **3** [31], **4** [32], **5** [33], **8** [34]. Die Reinheitskontrolle erfolgte durch Protonenresonanzspektroskopie.

Die Protonenspektren wurden auf einem *Varian-HA-100*(MHz)-Gerät in Probenröhrchen von 5 mm Durchmesser bei 27° aufgenommen. Die Konzentrationen betragen 50–80 mg/ml. Die den iterativen Rechnungen zu Grunde liegenden Linienfrequenzen der gedehnten Spektren wurden auf  $\pm 0,1$  Hz genau bestimmt; Referenz TMS.

Die Aufnahme der Kohlenstoffspektren erfolgte mit einem *Varian-XL-100-15*-Gerät, das mit einer Pulseinheit und einem 620/L-16k-Computer ausgerüstet ist, in Probenröhrchen von 12 mm Durchmesser bei  $-5 \pm 5^\circ$ . Es wurden die gleichen Konzentrationen wie bei der Protonenresonanz verwendet mit einem typischen Probenvolumen von 2 ml. Die Deuteriumresonanz des Lösungsmittels diente zur internen Feld-Frequenz-Stabilisierung. Bezüglich der Genauigkeit der ermittelten Parameter vgl. Tab. 3, 4. Unter den Aufnahmebedingungen für Protonen-rauschenkoppelte Spektren standen 1 Datenpunkt pro 2,5 Hz, für unentkoppelte Spektren 1 Datenpunkt pro 0,7 Hz zur Verfügung.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Neuenschwander & W. K. Schenk*, *Chimia* **26**, 194 (1972).
- [2] *R. Hollenstein & W. von Philipsborn*, *Helv.* **56**, 320 (1973).
- [3] *P. Yates*, *Advances in Alicyclic Chemistry* **2**, 59 (1968).
- [4] *K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm & K. H. Vöpel*, *Angew. Chem.* **75**, 35 (1963).
- [5] *E. D. Bergmann*, *Chem. Rev.* **68**, 41 (1968).
- [6] a) *R. Gleiter, E. Heilbronner & A. de Meijere*, *Helv.* **54**, 1029 (1971); b) *E. Heilbronner, R. Gleiter, H. Hopf, V. Hornung & A. de Meijere*, *ibid.* **54**, 783 (1971).
- [7] *D. Meuche, M. Neuenschwander, H. Schaltegger & H. U. Schlunegger*, *Helv.* **47**, 1211 (1964).
- [8] *M. L. Heffernan & A. J. Jones*, *Austr. J. Chem.* **19**, 1813 (1966).
- [9] *A. P. Downing, W. D. Ollis & I. O. Sutherland*, *J. chem. Soc. B*, 111 (1969).
- [10] *J. H. Crabtree & D. J. Bertelli*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5384 (1967).
- [11] *A. Mannschreck & U. Kölle*, *Chem. Ber.* **102**, 243 (1969).

- [12] Y. Kitahara, I. Murata, K. Shirahata, S. Katagiri & H. Azumi, Bull. chem. Soc. Japan 38, 780 (1965).
- [13] W. B. Smith & B. A. Shoulders, J. Amer. chem. Soc. 86, 3118 (1964).
- [14] P. A. Straub, D. Meuche & E. Heilbronner, Helv. 49, 517 (1966).
- [15] R. T. Hobgood & J. H. Goldstein, J. Mol. Spectr. 12, 76 (1964).
- [16] O. Sciacovelli & W. von Philipsborn, Org. Magn. Res. 3, 339 (1971).
- [17] K. D. Bartle, D. W. Jones & R. S. Matthews, Rev. Pure & Appl. Chem. 19, 191 (1969).
- [18] W. D. Crow & M. N. Paddon-Row, J. Amer. chem. Soc. 94, 4746 (1972).
- [19] G. B. Savitsky & K. Namikawa, J. phys. Chemistry 68, 1956 (1964).
- [20] R. A. Friedel & H. L. Retcofsky, J. Amer. chem. Soc. 85, 1300 (1963).
- [21] a) D. K. Dalling & D. M. Grant, J. Amer. chem. Soc. 94, 5318 (1972); b) D. M. Grant & B. V. Cheney, *ibid.* 89, 5315 (1967).
- [22] a) G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund & J. A. Pople, J. Amer. chem. Soc. 92, 1 (1970); b) C. Juan & H. S. Gutowsky, J. chem. Physics 37, 2198 (1962).
- [23] D. E. Dorman, M. Jautelat & J. D. Roberts, J. org. Chemistry 36, 2757 (1971).
- [24] H. L. Ammon & G. L. Wheeler, Chem. Commun. 1971, 1032.
- [25] G. E. Maciel, J. phys. Chemistry 69, 1947 (1965).
- [26] a) P. C. Lauterbur, Tetrahedron Letters 274 (1961); b) H. Spiessche & W. G. Schneider, *ibid.* 468 (1961).
- [27] G. A. Olah & A. M. White, J. Amer. chem. Soc. 90, 1884 (1968).
- [28] G. Kresze & H. Goetz, Chem. Ber. 90, 2161 (1957).
- [29] H. Schaltegger, M. Neuenschwander & D. Meuche, Helv. 48, 955 (1965).
- [30] R. Kyburz, H. Schaltegger & M. Neuenschwander, Helv. 54, 1037 (1971).
- [31] R. Iseli, Dissertation, Bern (1971).
- [32] K. Hafner, G. Schulz & K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 678, 39 (1964).
- [33] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön & G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).
- [34] S. I. Khromov, E. S. Balenkova & E. G. Treshchova, Vestnik Moskov. Univ., Ser. Mat., Mekh., Astron., Fiz. i Khim. 14, 143 (1959); Chem. Abstr. 54, 9798e (1960).

### 83. Isolierung und Aminosäuresequenz von Substanz P aus Pferdedarm

von Rolf Otto Studer, Arnold Trzeciak und William Lergier

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., 4002 Basel

(24. I. 73)

*Summary.* The isolation and amino acid sequence of substance P from horse intestine is reported. The sequence, H-Arg-Pro-Lys-Pro-Gln-Gln-Phe-Phe-Gly-Lcu-Met-NH<sub>2</sub> is identical with the sequence reported for substance P isolated from bovine hypothalami.

Von Euler und Gaddum [1] hatten 1931 beim Studium der Verteilung von Acetylcholin in Geweben die schon früher gelegentlich mitgeteilte Beobachtung gemacht, dass saure alkoholische Extrakte aus verschiedenen Geweben des Pferdes neben Acetylcholin und Histamin noch eine Substanz enthalten müssen, die ebenfalls den isolierten Kaninchendarm kontrahiert und am atropinisierten Kaninchen kurz-dauernd den Blutdruck senkt. Die Substanz konnte in grösseren Mengen im Darm und im Gehirn des Pferdes nachgewiesen werden. Der getrocknete Extrakt erhielt von den Autoren die Bezeichnung P (= powder), woraus der Name Substanz P (SP) für das aktive Prinzip entstand.