

186. Substituenteneffekte auf die NMR-Spektren von Pentafulvenen¹⁾**(¹³C,¹³C)-NMR-Kopplungskonstanten (¹J(C,C))**von **Hansruedi Bircher** und **Markus Neuschwander***

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH–3012 Bern

(24. VIII. 89)

Substituent Effects on NMR Spectra of Pentafulvenes. ¹³C,¹³C-NMR Coupling Constants (¹J(C,C))

¹H- and ¹³C-NMR spectra of 6-monosubstituted pentafulvenes 1–8 have been analysed, and ¹J(C,C) coupling constants have been determined from 1D-inadequate spectra of ¹³C satellites. It turns out that ¹³C,¹³C coupling constants of the ring C-atoms, and especially $J(1,2)/J(3,4)$ and $J(2,3)$, reflect the extent of π delocalisation in the fulvene ring. With increasing electron-donating capacity of the substituent R, $J(1,2)/J(3,4)$ values are decreasing, while $J(2,3)$ (and $J(1,5)/J(4,5)$ as well) are increasing, and linear correlations of *Hammett* substituent constants σ^+ and ¹J(C,C) values are obtained.

1. Einleitung. – Pentafulvene mit unsubstituiertem Fünfring haben sich als Modellverbindungen zur Messung von Substituenteneffekten in gekreuzt konjugierten Molekülen sehr bewährt. Sie lassen sich nach einfachen Verfahren synthetisieren [2] und sind in Lösung für NMR-spektroskopische Messungen meist genügend stabil. Pentafulven selbst besitzt ein ebenes π -System und zeichnet sich durch deutlich alternierende Bindungslängen aus [3]. Substituenten am exozyklischen C(6)-Atom sind vom Ring weiter entfernt als bei benzoiden Aromaten, so dass sich z. B. störende sterische Einflüsse oder Elektronegativitätseffekte weniger auf die ¹H- und ¹³C-NMR-Signallagen auswirken. Dies hat zur Folge, dass sich weitreichende elektronische Substituenteneffekte in den NMR-Spektren der ¹H- und ¹³C-Kerne des Fünfrings zu erkennen geben.

Basierend auf früheren Arbeiten zur Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren [4] haben wir kürzlich eine systematische Reihe von 6-(*p*-X-phenyl)pentafulvenen sowie von 6-R- und 6,6-R¹,R²-disubstituierten Pentafulvenen untersucht [5]²⁾, wobei die Substituenten von schwachen bis zu starken Elektronendonator-Gruppen variiert wurden. Es zeigt sich, dass starke π -Donatoren wie z. B. NR₂-Gruppen zu einer Annäherung der vicinalen ³J(H,H)-Kopplungskonstanten der Ringprotonen führen. Beim Auftragen von $J(1,2)/J(3,4)$ und von $J(2,3)$ gegen die *Hammett*- σ^+ -Werte ergaben sich lineare Korrelationen. Dies wurde als Hinweis auf eine verstärkte π -Delokalisierung und damit auf einen teilweisen Bindungslängenausgleich im Fünfring gewertet. Tatsächlich zeigen vereinzelte Röntgenstrukturdaten von Pentafulvenen beim Übergang von 6,6-Dimethylpentafulven [8] zu 6,6-Bis(dimethylamino)pentafulven [9] eine Annäherung der Bindungslängen im Fünfring an.

¹⁾ 57. Mitteilung über Fulvene, Fulvalene; 56. Mitteilung: [1].

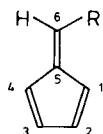
²⁾ Analoge Befunde für 6-Methyl-6-(*p*-X-phenyl)pentafulvene wurden nach dem Erscheinen unserer Kurzmitteilung [6] von *Sardella et al.* [7] veröffentlicht.

Andererseits erfahren die ^{13}C -Signale der Fünfring-C-Atome beim Übergang zu starken π -Donator-Substituenten an C(6) eine systematische Hochfeld-Verschiebung, die in der Reihe $\text{C}(5) > \text{C}(2)/\text{C}(3) > \text{C}(1)/\text{C}(4)$ abnimmt [5]. MNDO-Rechnungen machen wahrscheinlich, dass dieser Effekt auf Änderungen der π -Ladungsdichte der Fünfring-C-Atome zurückzuführen ist, welche bei C(5) am stärksten und bei C(1)/C(4) am schwächsten sind.

Durch Substituenten an C(6) bewirkte systematische Änderungen des C-Gerüsts von Pentafulvenen sollten sich vor allem auch in den (^{13}C , ^{13}C)-NMR-Kopplungen zu erkennen geben. Möglicherweise könnten $^1J(\text{C},\text{C})$ -Werte Bindungslängenänderungen im Fünfring genauer widerspiegeln als $^3J(\text{H},\text{H})$ -Werte. $^1J(\text{C},\text{C})$ -Werte sind von ähnlichen Faktoren abhängig wie $^1J(\text{C},\text{H})$ -Werte [10]. Vor allem werden sie sehr stark vom Hybridisierungstyp der an der Kopplung beteiligten C-Atome beeinflusst, wobei die Grösse der Kopplung mit zunehmendem s-Anteil der beiden C-Orbitale stark ansteigt. Abschätzungen des Hybridisierungstyps aus den $^1J(\text{C},\text{H})$ -Werten [11] zeigen, dass bei einer Substituenten-Variation an C(6) von Pentafulvenen keine Änderung des s-Anteils der Orbitale von C(1)–C(4) eintritt [12]. Aus der Untersuchung von ^{13}C -NMR-Spektren benzoider Aromaten existieren Hinweise darauf, dass $^1J(\text{C},\text{C})$ -Werte mit zunehmender (C,C)-Bindungsordnung bzw. abnehmender Bindungslänge zunehmen [13]. Da allerdings verschiedene Ringsysteme verglichen wurden, liessen sich bisher keine guten Korrelationen ableiten [14]. Schliesslich bewirken Substituenten am (C,C)-Gerüst von Alkanen, Olefinen und Aromaten eine kleine, aber signifikante Zunahme des $^1J(\text{C},\text{C})$ -Wertes [15–17], die offensichtlich zu einem grossen Teil durch die zunehmende Elektronegativität des Substituenten bedingt wird. Bei substituierten Aromaten betrifft der Effekt vor allem $J(\text{C}(1), \text{C}(2))$ und fällt dann rasch ab [17].

Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass sich aus $^1J(\text{C},\text{C})$ -Werten von Pentafulvenen bei Variierung des Substituenten an C(6) Aussagen über Bindungslängenänderungen im Fünfring gewinnen lassen. Einmal wird der s-Charakter der Fünfring-C-Atome C(1)–C(4) durch Substituenten an C(6) nahezu nicht verändert [12]. Ferner dürften Substituenteneffekte, welche auf eine unterschiedliche Elektronegativität zurückgehen, vor allem $J(\text{C}(6), \text{C}(5))$ beeinflussen. Somit sollten die $^1J(\text{C},\text{C})$ -Werte der Ring-C-Atome und vor allem $J(1,2)$, $J(2,3)$ und $J(3,4)$ weitreichende elektronische Effekte, welche Bindungslängenänderungen zur Folge habe, widerspiegeln.

2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Pentafulvenen. – Eine Reihe von 6-substituierten Pentafulvenen 1–8 wurden nach bekannten Verfahren [1] synthetisiert und ihre ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren vermessen. Die Zuordnung der ^1H -NMR-Spektren erfolgte meist durch selektive (H,H)-Entkopplungsexperimente, wobei die bekanntermassen [4] grossen $^5J_{m}$ -Werte $J(2,6)$ von ca. 1,5 Hz wesentlich waren. Die wichtigsten ^1H -NMR-Daten sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefasst. Sie ergänzen die Werte bereits publizierter Fulvene ([4–6]). So nähern sich die vicinalen $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungswerte $J(1,2)/J(3,4)$ und $J(2,3)$ mit zunehmendem Elektronendonator-Charakter des Substituenten R an.



- | | |
|------------|-------------------------|
| 1 R = Ph | 5 R = MeS |
| 2 R = i-Bu | 6 R = MeO |
| 3 R = t-Bu | 7 R = Me ₂ N |
| 4 R = AcO | 8 R = NaO |

Tab. 1. ¹H-NMR-Signallagen von 1–8 ((D₆)Aceton, δ [ppm] relativ zu TMS)

Nr.	R	H–C(1)	H–C(2)	H–C(3)	H–C(4)	H–C(6)	CH/CH ₂	X-Me	[^o]
1	Ph	6,72	6,65	6,48	6,34	7,29	7,38; 7,42; 7,63		22
2	i-Bu	6,52	6,49	6,40	6,19	6,46	2,43/1,82	0,94	22
3	<i>t</i> -Bu	6,65	6,53	6,32	6,14	6,45		1,28	22
4	AcO	6,57	6,51	6,45	6,41	7,92		2,29	22
5	MeS	6,35	6,40	6,25	6,07	7,36		2,40	–20
6	MeO	6,50	6,37	6,23	6,30	7,14		3,95	–20
7	Me ₂ N	6,38	6,33	6,11	6,26	7,20		3,15	22
8	NaO ^{a)}	6,41	5,83	5,27	6,02	7,30			22

^{a)} Lösungsmittel: (D₅)Pyridin.

Tab. 2. J(H, H)-Werte von 1–8 ((D₆)Aceton, ± 0,09 Hz)

Nr.	R	J(1,2)	J(1,3)	J(1,4)	J(1,6)	J(2,3)	J(2,4)	J(2,6)	J(3,4)	J(3,6)	J(4,6)
1	Ph	5,37	1,21	2,01	–0,74	2,10	1,55	1,59	5,17	0,63	–0,33
2	i-Bu	5,35	1,31	1,98	–0,75	2,10	1,49	1,57	5,19	0,44	–0,29
3	<i>t</i> -Bu	5,44	1,20	1,98	–0,75	2,12	1,66	1,57	5,15	0,62	–0,29
4	AcO	5,24	1,40	1,99	–0,70	2,05	1,43	1,55	5,30	0,45	–0,13
5	MeS	5,15	1,35	2,00	–0,81	2,13	1,58	1,43	5,09	0,51	< 0,15
6	MeO	5,11	1,45	1,98	–0,62	2,11	1,60	1,54	5,03	0,30	< 0,15
7	Me ₂ N	4,77	1,39	2,15	–0,52	2,51	1,88	1,02	4,50	0,25	< 0,15
8	NaO ^{a)}	4,06	1,95	1,97	–0,48	2,54	1,89	1,29	4,06	< 0,15	< 0,15

^{a)} Lösungsmittel: (D₅)Pyridin.

Tab. 3. ¹³C-NMR-Signallagen der Fulven-C-Atome von 1–8 ((D₆)Aceton, ±0,1 ppm relativ zu TMS)

Nr.	R	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
1	Ph	120,7	136,2	131,1	128,2	146,0	138,7
2	i-Bu	120,5	134,0	131,6	126,8	148,0	142,3
3	<i>t</i> -Bu	118,9	133,1	127,5	127,8	142,1	151,9
4	AcO	118,0	133,3	131,3	124,8	130,6	139,8
5	MeS	117,9	132,9	128,8	124,0	141,5	145,1
6	MeO	116,7	130,1	126,9	124,5	126,3	156,8
7	Me ₂ N	114,7	125,1	119,1	124,9	118,2	149,2
8	NaO ^{a)}	109,5	116,3	113,3	119,9	126,8	179,2

^{a)} Lösungsmittel: (D₅)Pyridin.

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden vor allem aufgrund von (¹H, ¹³C)-korrelierten 2D-NMR-Spektren zugeordnet (Tab. 3). Die Richtigkeit der Zuordnung ging auch aus den (¹³C, ¹³C)-Kopplungskonstanten hervor (vgl. später). Die ¹³C-NMR-Spektren der Fulvene 1–8 bestätigen die früheren Beobachtungen [5], wenn auch die Streuung bei 6-substituierten Pentafulvenen grösser ist als bei exozyklisch überbrückten 6,6-disubstituierten Verbindungen [5]: Während C(6) durch verschiedene Effekte beeinflusst wird, bewirken Elektronendonator-Gruppen an C(6) eine Hochfeld-Verschiebung der Ring-C-Atome, die qualitativ in der Reihe C(5) > C(2)/C(3) > C(1)/C(4) abnimmt.

3. (^{13}C , ^{13}C)-Kopplungen von Pentafulvenen. – Zur Messung von (^{13}C , ^{13}C)-Kopplungen an Proben natürlicher Häufigkeit ist die 1D-INADEQUATE-Pulsfolge [18] besonders vorteilhaft, da dadurch die ^{13}C -Hauptsignale weitgehend unterdrückt und die ^{13}C -Satellitenpaare als je negatives und positives Signal leicht erkennbar werden. Vor allem lassen sich oft auch Fernkopplungen von einigen Hz erkennen, welche im verstärkten Normalpektrum meist im Fuss des Hauptsignals verloren gehen. Zudem werden naturgemäss auch die Signale von Verunreinigungen unterdrückt. Ein charakteristischer Ausschnitt aus dem INADEQUATE-Spektrum von 6-Phenylpentafulven (**1**) ist in *Fig. 1* wiedergegeben. In einigen wenigen Fällen wurden die $^1J(\text{C},\text{C})$ -Werte direkt durch Messung der ^{13}C -Satelliten von verstärkten Spektren bzw. von *Power*-Spektren erhalten (vgl. *Exper. Teil*). Die direkte Messung hat den Vorteil einer besseren Auflösung, jedoch den Nachteil einer schwierigeren Erkennung der ^{13}C -Satelliten, insbesondere in Gegenwart von Verunreinigungensspuren.

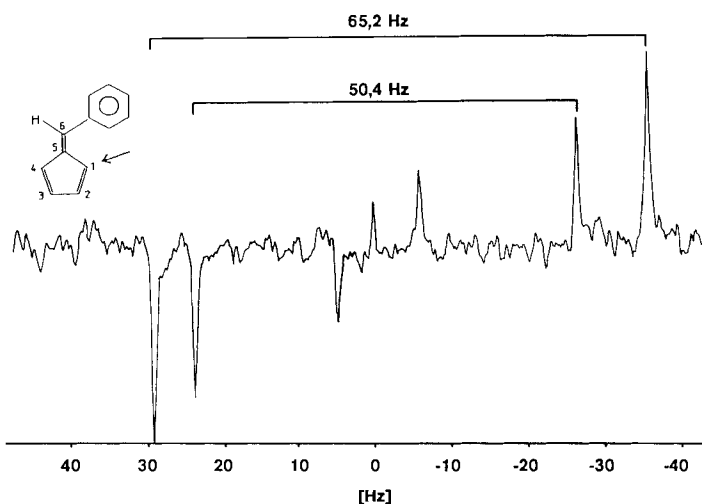


Fig. 1. Ausschnitt von $C(1)$ des INADEQUATE-Spektrums von 6-Phenylpentafulven (**1**)

Tab. 4. $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ -Werte von **1–8** ((D_6) Aceton, $\pm 0,3$ Hz)

Nr.	R	$J(1,2)$	$J(2,3)$	$J(3,4)$	$J(4,5)$	$J(1,5)$	$J(5,6)$	Experiment ^{a)}
1	Ph	65,2	48,2	65,7	49,7	50,4	69,6	I, S
2	i-Bu	65,6	48,4	65,8	50,0	50,5	69,0	I
3	t-Bu	65,1	48,2	– ^{b)}	49,1	50,1	69,0	I
4	AcO	65,4	48,7	65,8	51,1	50,7	82,4	S
5	MeS	65,1	48,9	65,5	51,2	50,5	– ^{b)}	I, P
6	MeO	64,4	49,5	64,9	51,8	51,4	78,2	I
7	Me ₂ N	62,3	50,7	62,6	52,7	54,4	70,9	I
8	NaO ^{c)}	60,3	52,8	61,0	54,6	55,1	66,6	S

^{a)} I = INADEQUATE-Experiment; S = Bestimmung der ^{13}C -Satelliten; P = 'Power'-Spektrum zur Bestimmung der ^{13}C -Satelliten.

^{b)} $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ -Wert konnte nicht bestimmt werden: **3**: System höherer Ordnung; **5**: schlechte Optimierung der Kopplungskonstante auf 50 Hz, sowie schlechtes (S/N)-Verhältnis.

^{c)} Lösungsmittel: (D_5)Pyridin.

Die gemessenen (^{13}C , ^{13}C)-Kopplungskonstanten der Pentafulvene **1–8** sind in *Tab. 4* zusammengestellt. Bei unpolaren Pentafulvenen **1–3** wird eine ausgeprägte Alternanz der $^1J(\text{C},\text{C})$ -Werte beobachtet. Ähnlich wie bei offenkettigen Dienen³⁾ sind Kopplungskonstanten über formale Doppelbindungen mit rund 65–69 Hz vergleichsweise gross, Kopplungskonstanten über formale (C–C)-Bindungen mit 48–50,5 Hz vergleichsweise klein.

Besonders wichtig ist die Feststellung, dass *Substituenten an C(6) die Kopplungskonstanten beeinflussen*. Es sei vorweggenommen, dass $J(5,6)$ -Werte keinen systematischen Trend zeigen, da sich wie erwartet mehrere Effekte überlagern. Dabei könnten vor allem Änderungen der Bindungsordnung sowie die unterschiedliche Elektronegativität der Substituenten, möglicherweise aber auch geringfügige Änderungen der Hybridisierung von C(6) und C(5) eine Rolle spielen. Mit Zunahme des Elektronendonator-Charakters des Substituenten an C(6) nehmen die Kopplungskonstanten $J(1,2)$ und $J(3,4)$ deutlich ab, dagegen die Kopplungskonstanten über die formalen (C–C)-Bindungen $J(2,3)$, $J(4,5)$ und $J(1,5)$ signifikant zu. Trägt man die gemessenen Werte gegen die *Hammetschen* Substituentenkonstanten σ^+ auf [19], die sich als Mass für elektronische Substituenteneffekte vielfach bewährt haben⁴⁾, so erhält man die Korrelationen von *Fig. 2*.

Die Auftragung von *Fig. 2* bestätigt den aus *Tab. 4* qualitativ abgeleiteten Trend: Mit Zunahme des Elektronendonator-Effekts von R nähern sich die $^1J(\text{C},\text{C})$ -Werte im Fünfring an. Beim Auftragen gegen σ^+ werden lineare Korrelationen erzielt, die für $J(1,2)$,

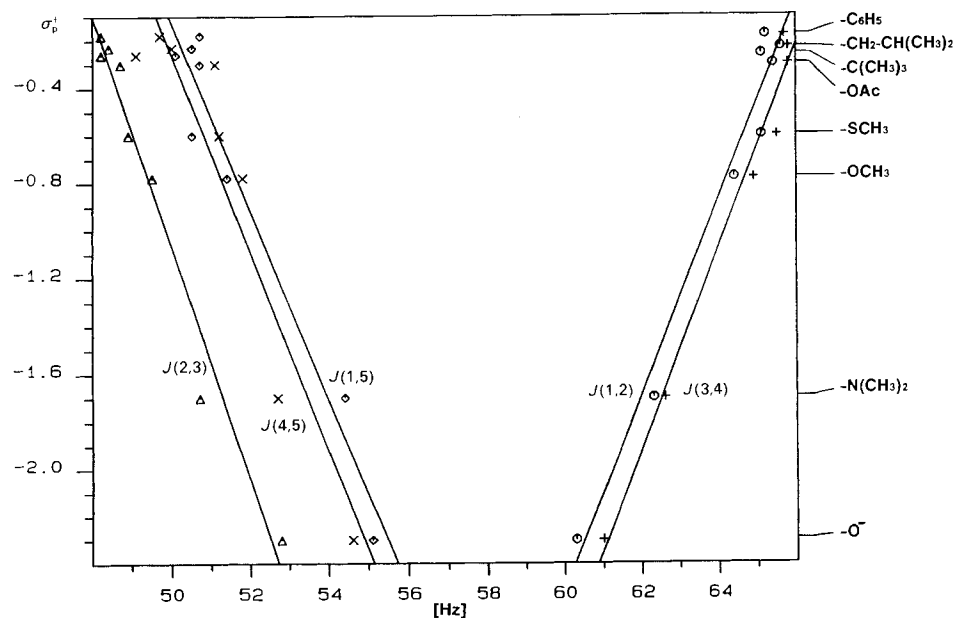


Fig. 2. Substituentenabhängigkeit der $^1J(\text{C},\text{C})$ -Kopplungskonstanten der Ring-C-Atome von Pentafulvenen

³⁾ Werte von Butadien [10]: $J(1,2) = 68,6$, $J(2,3) = 53,7$ Hz.

⁴⁾ So erhält man beim Auftragen von $^3J(\text{H},\text{H})$ oder von $\delta(^{13}\text{C})$ von C(6)-substituierten Pentafulvenen *vs.* σ^+ lineare Korrelationen [5].

$J(2,3)$ und $J(3,4)$ von ähnlicher Güte, dagegen für $J(4,5)$ und $J(1,5)$ etwas schlechter sind⁵⁾. Ferner fällt auf, dass sich $J(1,2)$ und $J(3,4)$ nur sehr wenig voneinander unterscheiden, während $J(4,5)$ und $J(1,5)$ wohl eine ähnliche Substituentenabhängigkeit wie $J(2,3)$ zeigen, jedoch je um rund 2 Hz grösser sind als $J(2,3)$. Diese systematische Abweichung ist kaum auf die unterschiedlichen Bindungslängen zurückzuführen; denn sowohl die spärlichen Röntgenstrukturdaten [8] [9] wie auch MNDO-Rechnungen [5] weisen darauf hin, dass die (C–C)-Bindungslängen $r(4,5)$ und $r(1,5)$ eher etwas grösser sind als $r(2,3)$. Sie sind möglicherweise auf die veränderte (und substituentenabhängige) Geometrie von C(5) verglichen mit den andern Ring-C-Atomen zurückzuführen.

Ohne Zweifel lassen sich weitreichende elektronische Effekte der Substituenten am besten den Kopplungskonstanten $J(1,2)$, $J(2,3)$ und $J(3,4)$ entnehmen, welche beim Auftragen gegen σ^+ auch die besten Korrelationskoeffizienten⁵⁾ ergeben. *Wir interpretieren die beobachtete Substituentenabhängigkeit der $^1J(C,C)$ -Kopplungskonstanten als Ausdruck der Bindungslängenänderung im Fünfring.* Die Ergebnisse zeigen, dass sich mit zunehmendem Elektronendonator-Effekt des Substituenten R die Kopplungskonstanten $J(2,3)$ und $J(1,2)/J(3,4)$ annähern, da ein zunehmender Bindungslängenausgleich im Fünfring eintritt. Umgekehrt lassen sich aus den $^1J(C,C)$ -Werten von Pentafulvenen auch Hinweise auf die Bindungslängenalternanz bzw. das Ausmass der π -Delokalisierung im Fünfring erhalten. Dies ist um so wichtiger, als nur sehr wenige Röntgenstruktur- und Mikrowellen-Spektroskopie-Resultate vorliegen. Bildet man in *Fig. 2* den Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden von $J(1,2)/J(3,4)$ und $J(2,3)$, so bestimmt man auf der Abszisse einen Wert von 56,4 Hz für eine vollständige π -Delokalisierung im Fünfring von Pentafulvenen. Dieser Wert stimmt mit dem für das (volldelokalisierte) Benzol gemessenen $^1J(C,C)$ -Wert von 56,0 Hz gut überein.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass $^1J(C,C)$ -Kopplungskonstanten ähnlich wie $^3J(H,H)$ -Kopplungskonstanten [5] als Mass zur Bestimmung der π -Delokalisierung sowie zur Erkennung von Bindungslängenänderungen im Fünfring von Pentafulvenen dienen können. $^1J(C,C)$ -Kopplungskonstanten sind zwar weniger leicht zugänglich als $^3J(H,H)$ -Kopplungskonstanten, spiegeln jedoch weitreichende elektronische Substituenteneffekte eher noch zuverlässiger wider.

Die Autoren danken dem *Schweizerischen Nationalfond* (Projekt Nr. 2000-4.903, alte Nr. 2.003-0.86) für die Unterstützung der Arbeit, sowie Herrn Dr. C. Müller für die engagierte Mithilfe bei der Aufnahme der NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Synthese der Pentafulvene. 1: [20]; 2: [20]; 3: [20]; 4: [21]; 6: [22]; 7: [23]; 8: [21].

6-(Methylthio)pentafulven (5). Durch Umsetzung von *in situ* hergestelltem 6-Bromopentafulven [24] mit MeSnA in Gegenwart von Kronenether in THF bei -40° , Filtration durch eine Fritte mit Celite 545, erneute Filtration über Alox basisch I bei -20° sowie Chromatographie über Kieselgel mit Et₂O. Nicht optimierte Vorschrift: [25], Ausbeute < 10%.

Analyse der 1H -NMR-Spektren (cf. Tab. 1 und 2). Die 1H -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AM-400 Spektrometer mit Dual-Probenkopf in sorgfältig filtrierten und entgasten Lsg. in (D₆)Aceton (8 in (D₅)Pyridin)

⁵⁾ Die Korrelationskoeffizienten betragen 0,985 für $J(1,2)$, 0,984 für $J(2,3)$, 0,990 für $J(3,4)$, 0,939 für $J(4,5)$ und 0,975 für $J(1,5)$. Sie sind grösser als diejenigen der entsprechenden $^3J(H,H)$ -Kopplungskonstanten, welche für dieselben Pentafulvene 1–8 0,956 für $J(1,2)$, 0,964 für $J(2,3)$ und 0,870 für $J(3,4)$ betragen.

gemessen. Aufnahme-temp. vgl. *Tab. 1*. 8 Scans mit einer spektralen Breite von 2960 Hz und 64 K Datenpunkten wurden akkumuliert, was einer digitalen Auflösung von 0,09 Hz entspricht. Die nach Null-Auffüllung auf 128 K, Multiplikation mit einer Gauss-Wägefunktion und Fourier-Transformation direkt aus dem Spektrum ermittelten Werte von J und δ wurden durch Simulation/Iteration mittels PANIC [26] optimiert.

Analyse der ^{13}C -NMR-Spektren (cf. *Tab. 3* und *4*). Für alle ^{13}C -Experimente wurde möglichst hochkonzentrierte, sorgfältig filtrierte und entgaste Lsg. in (D_6)Aceton (**8** in (D_5)Pyridin) verwendet⁶⁾. Die ^{13}C -Resonanzen wurden mittels (^1H , ^{13}C)-'shift'-Korrelation [27] zugeordnet. (^{13}C , ^{13}C)-Kopplungen wurden einerseits direkt aus den durch Akkumulation von 10000 Scans und 'Power'-Datenverarbeitung (durch quadrierte Absolutwert-Darstellung) erhaltenen ^{13}C -NMR-Spektren bestimmt. In den meisten Fällen (vgl. *Tab. 4*) wurden 1D-INADEQUATE-Experimente [18] mit folgenden Parametern durchgeführt: Sequenz *D1-90-D2-90-D3-90-t2*; Relaxations-Intervall 5 s; fixierte Evolutionszeit 1,25 ms (optimiert auf $^1J(\text{C,C}) = 50$ Hz); *D3* 3 μs ; Spektralbereich 18 500 Hz, 128 K Datenpunkte, entsprechend einer digitalen Auflösung von 0,29 Hz/Punkt; 10 112 Scans; Anwendung eines Exponentialfilters, Dauer des Experiments ca. 16 h.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Weber, R. Galli, G. Sabbioni, U. Stämpfli, S. Walther, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 41.
- [2] K. P. Zeller, 'Pentafulvenes', in 'Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie', Thieme, Stuttgart, Vol. 5/2c, S. 504.
- [3] P. A. Baron, R. D. Brown, F. R. Burden, J. J. Domaille, J. E. Kent, *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *43*, 401.
- [4] R. Hollenstein, V. von Philippsborn, R. Vögeli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 847.
- [5] P. Bönzli, A. Otter, M. Neuenschwander, H. Huber, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1052.
- [6] A. Otter, H. Mühle, M. Neuenschwander, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1626.
- [7] D. J. Sardella, C. M. Keane, P. Lemonias, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4962.
- [8] J. F. Chiang, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 261; H. L. Ammon, *ibid.* **1973**, *95*, 7093.
- [9] R. Böhme, H. Burzlaff, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 852.
- [10] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ' ^{13}C -NMR-Spektroskopie', Thieme, Stuttgart, 1984.
- [11] R. M. Lynden-Bell, N. Sheppard, *Proc. R. Soc. London, [Ser.] A* **1962**, *269*, 385; S. Mohanty, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *18*, 581.
- [12] A. Otter, M. Neuenschwander, unveröffentlicht.
- [13] P. E. Hansen, *Org. Magn. Reson.* **1979**, *12*, 109; S. Berger, *ibid.* **1984**, *22*, 47.
- [14] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ' ^{13}C -NMR-Spektroskopie', Thieme, Stuttgart, 1984, p. 500.
- [15] V. J. Bartuska, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* **1971**, *5*, 211; *ibid.* **1972**, *7*, 36.
- [16] G. A. Gray, P. D. Ellis, D. D. Traficante, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* **1969**, *1*, 41.
- [17] V. Wray, L. Ernst, T. Lund, H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* **1980**, *40*, 55.
- [18] A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempell, *J. Magn. Reson.* **1980**, *41*, 349; *ibid.* **1980**, *41*, 507.
- [19] L. P. Hammett, 'Physical Organic Chemistry', McGraw Hill, New York, 1940; H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4979; C. G. Swain, E. C. Lupton, *ibid.* **1968**, *90*, 4328.
- [20] M. Neuenschwander, R. Iseli, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1061.
- [21] K. Hafner, G. Schulz, K. Wagner, *Liebigs. Ann. Chem.* **1964**, *678*, 39.
- [22] P. L. Paulson, M. A. Sandler, E. Watts, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 860.
- [23] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Liebigs. Ann. Chem.* **1963**, *661*, 52.
- [24] M. G. Lazzara, J. J. Harrison, M. Rule, E. F. Hilinski, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2240.
- [25] H. Bircher, Diplomarbeit, Bern, 1987.
- [26] Bruker Aspect 3000 NMR Software Manual, Teil 3, 'NMR-Simulation und Iteration', Version 840419.
- [27] A. Bax, *J. Magn. Reson.* **1983**, *53*, 517; V. Rutar, *ibid.* **1984**, *58*, 306; J. A. Wilde, H. P. Bolton, *ibid.* **1984**, *59*, 343.

⁶⁾ Meist wurden ca. 300 mg Fulven in (D_6)Aceton gelöst und auf ca. 0,5 ml aufgefüllt. Wegen der schlechteren Löslichkeit von **8** wurde (D_5)Pyridin verwendet.