

**Additivität der Substituenteneffekte
in den Protonenresonanz-spektren von Cymantrenen**
(9. Mitt. über Cymantrenderivate)¹

Von

H. Egger und A. Nikiforov

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. November 1968)

An Hand der NMR-Spektren von etwa 150 ringsubstituierten Cyclopentadienyl-mangantricarbonylen wird gezeigt, daß sich die Lage der Ringprotonensignale weitgehend additiv aus den Beiträgen der einzelnen Substituenten berechnen läßt. An Beispielen werden Anwendung, Geltungsbereich und Grenzen dieses Konzepts diskutiert. In diesem Zusammenhang wurden u. a. Cymantren- β -dialdehyd, Cymantren- β -dinitril und Nitrocymantren erstmals dargestellt. Für die Verschiebungswerte von Substituenten am Cyclopentadienylring und an einem Benzolring gelten annähernd lineare Beziehungen zwischen der α - und ortho- bzw. der β - und meta-Position.

Additivity of Substituent Effects in Cymantrene ¹H-NMR Spectra (Cymantrenes, IX.)

On the basis of the NMR spectra of about 150 substituted cyclopentadienyl manganese tricarbonyls it is demonstrated, that the chemical shifts of ring protons may be calculated in a mainly additive manner from the contributions of the single substituents. Examples of the application, range and limits of this concept are discussed. Among other compounds cymantrene β -dicarboxaldehyde, cymantrene β -dinitrile, and nitrocymantrene were prepared for the first time. Approximately linear relationships between the α and ortho, and the β and meta position, resp., apply to the shifts of substituents on the cyclopentadienyl and benzene ring.

¹ 8. Mitt.: H. Egger und A. Nikiforov, Mh. Chem. **100**, 242 (1969).

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Ringsubstitutionsreaktionen an Cyclopentadienyl-mangantricarbonylen („Cymantrenen“)^{2, 3} nimmt die Protonenresonanzspektroskopie sowohl bei der Konstitutionsermittlung und Analyse der Produkte⁴ als auch bei der Korrelation ihrer Eigenschaften mit denen anderer aromatischer Systeme den wichtigsten Platz ein. In der vorliegenden Arbeit soll auf das Verhalten der Cyclopentadienyl-(„CP“-)Ringprotonen in Cymantrenderivaten eingegangen werden; in einer vorhergehenden Mitteilung¹ wurden Aspekte der magnetischen Nichtäquivalenz von Substituentenprotonen diskutiert.

Auf die Gründe der besonderen Eignung von Cymantrenen für solche Studien innerhalb der Gruppe der CP-Metallocene wurde bereits früher hingewiesen². Die Grundzüge der NMR-Spektren monosubstituierter Cymantrene sind bekannt⁵; sie entsprechen, abgesehen vom Fehlen des zweiten CP-Ringes, weitgehend den Verhältnissen bei Ferrocenen⁶⁻⁸.

Unsere Ergebnisse stammen aus der Untersuchung von etwa 150 mono- bis tetrasubstituierten Cymantrenen, wobei die verfügbaren Substituenten die meisten der an anderen Aromaten untersuchten umfassen. Als Standardlösungsmittel wählten wir CDCl₃. Nur sehr wenige Verbindungen waren darin nicht ausreichend löslich. Es wurden etwa 5–7proz. Lösungen mit Tetramethylsilan als innerem Standard gemessen. In diesem Bereich haben wir keine störende Konzentrationsabhängigkeit der Verschiebungswerte beobachtet. Die Reproduzierbarkeit liegt bei $\pm 0,02$ ppm. Als Bezugspunkt für alle Angaben von chemischen Verschiebungen der Ringprotonen von Cymantrenen verwenden wir in der Folge das unsubstituierte Cymantren ($\delta = 4,75$ ppm), dem wir den Wert 0 zuteilen. Verschiebungswerte, die bei höherer Feldstärke (kleineren δ -Werten) liegen, erhalten *positives* Vorzeichen, solche bei niedrigerer Feldstärke (größerem δ -Werten) *negatives* Vorzeichen, wie es den bisherigen Gepflogenheiten entspricht⁹.

Multiplettsysteme und Kopplungskonstanten

Bei monosubstituierten Cymantrenen treten die Ringprotonen als A_2B_2 -Systeme auf⁵; man findet meist 2 Pseudotripletts. Bei den *di-*

² H. Egger und A. Nikiforov, Mh. Chem. **99**, 2296 (1968).

³ H. Egger und A. Nikiforov, Mh. Chem. **99**, 2311 (1968).

⁴ K. Schlögl, H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **98**, 82 (1967).

⁵ L. M. C. Shen, G. G. Long und C. G. Moreland, J. Organomet. Chem. **5**, 362 (1966).

⁶ K. L. Rinehart, jr., D. E. Bublitz und D. H. Gustafson, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 970 (1963).

⁷ Y. Nagai, J. Hooz und R. A. Benkeser, Bull. Chem. Soc. Jap. **37**, 53 (1964).

⁸ M. Rosenblum, Chem. of the Iron Group Metallocenes, Part I, New York 1965.

⁹ H. Suhr, Anwendung d. kernmagnet. Resonanz i. d. org. Chemie, Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg 1965.

substituierten Derivaten handelt es sich um *ABX*-Systeme, die häufig näherungsweise als A_2X -Systeme (Triplett/Dublett) erscheinen. *Tri*-substituierte Verbindungen müssen ein *AB*-Quartett aufweisen, sofern es sich nicht um eine symmetrische Verbindung mit einem Singlett handelt. *ABX*-Systeme von disubstituierten Ferrocenen wurden an einigen Beispielen von *Levenberg* und *Richards*¹⁰ vollständig analysiert. Im allgemeinen lassen sich aber die chemischen Verschiebungen der einzelnen Ringprotonen mit einer für unsere Problemstellung ausreichenden Genauigkeit auch ohne Rechnung durch das Zentrum der einzelnen Multiplikts festlegen⁹. Dies wird durch die relativ kleinen Kopplungskonstanten ermöglicht. Wir fanden in Übereinstimmung mit den Befunden an Ferrocenen^{6, 8, 10} für die α -Kopplungskonstante einen Wert um 2,5 Hz, für die β -Kopplungskonstante 1,5 Hz. Die Substituentenabhängigkeit ist gering, so daß die Ermittlung der Kopplungskonstante allein schon eine Zuordnung des Substitutionstyps mehrfach substituiertes Cymantrene erlaubt. Im Hinblick auf die Größe der Kopplungskonstanten sind *CP*-Metalloocene eher mit den aromatischen Fünfring-Heterocyclen (Furan, Thiophen) als mit Benzol vergleichbar^{9, 10}.

Das Additivitätskonzept

In ausführlichen Untersuchungen mehrerer Autoren⁹ ist nachgewiesen worden, daß sich bei meta- und para-disubstituierten Benzolderivaten die Beiträge der beiden Substituenten zur chemischen Verschiebung der Ringprotonen weitgehend additiv verhalten; bei ortho-Verbindungen treten starke Abweichungen von der Additivität auf. Analoge Beziehungen wurden bei Alkyl-acyl-ferrocenen nachgewiesen⁷. Wir haben die Brauchbarkeit dieses Konzepts an Cymantrenderivaten geprüft und haben es innerhalb des im folgenden abzugrenzenden Geltungsbereiches als außerordentlich leistungsfähig befunden.

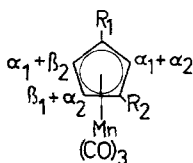
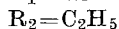
Zuordnung von α - und β -Protonen

Im Gegensatz zu Benzolderivaten⁹ bereitet die direkte Entnahme der chemischen Verschiebung der einzelnen Ringprotonen aus den Spektren monosubstituierter Cymantrene keine Schwierigkeiten. Die Zuordnung der — mit Ausnahme von Alkyleymantrenen — erhaltenen *zwei* Verschiebungswerte zu den α - bzw. β -Protonen wurde auf folgende Weise vorgenommen:

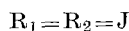
Bei vielen Substituenten ist auf Grund ihrer (von anderen Aromaten her) bekannten magnetischen Eigenschaften die α -Stellung durch beson-

¹⁰ *M. I. Levenberg* und *J. H. Richards*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2634 (1964).

ders starke Effekte (meist negativen Vorzeichens) erkennbar (vgl. Tab.!). In den nicht völlig eindeutigen Fällen haben wir häufig durch die zusätzliche Untersuchung einer *disubstituierten* Verbindung gesicherter Konstitution mit dem fraglichen Substituenten und einem zweiten (mit Verschiebungen von sicher bekannten Vorzeichen, i. a. Methyl oder Äthyl) eine Entscheidung treffen können. Unter der Annahme additiver Zusammensetzung der Beiträge beider Substituenten ist meist die eine der beiden Kombinationen wegen großer Diskrepanz zwischen erwarteten und gefundenen Werten auszuschließen, wie unten am Beispiel des β -Äthylacetamidocymantrens (**58b**) gezeigt ist. In ähnlicher Weise ist eine Festlegung möglich, wenn ein disubstituiertes Derivat mit zwei *gleichen* Substituenten in bekannter Position zugänglich ist (z. B. β -Dijodecymantren¹¹).



	Annahme I		Annahme II	
	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂
α	-36	+14	α +15	+14
β	+15	+10	β -36	+10
Ber.:	-26/-22/+29		-22/+25/+29	
	$\alpha_1 + \beta_2/\alpha_1 + \alpha_2/\beta_1 + \alpha_2$		$\beta_1 + \alpha_2/\alpha_1 + \beta_2/\alpha_1 + \alpha_2$	
Gef.:	-32/-19/+30			
$\Delta \equiv$ Differenz:	Ber.-Gef.: +6/-3/-1		+10/+44!/-1	



	Annahme I		Annahme II	
	α	β	α	β
	-25	+11	+11	-25
Ber.:	-50(1H)/-14(2H)		+22(1H)/-14(2H)	
Gef.:	-47(1H)/-16(2H)			
Δ :	-3/+2		+69!/+2	

In beiden Fällen ist also Annahme II eindeutig auszuschließen.

Verfahrensweise; Größe und Richtung der Verschiebungen

Erwartungsgemäß ist die Übereinstimmung bei α -disubstituierten Cymantrenen meist nicht so gut wie bei β -Isomeren, jedoch, zum Unterschied von ortho-disubstituierten Benzolderivaten, noch immer brauchbar. Wir betrachten dies als einen weiteren Hinweis auf eine merklich geringere Wechselwirkung benachbarter Substituenten im CP-Ring im Vergleich zum Benzolring, was nicht allein auf den größeren eingeschlossenen Winkel zurückzuführen sein dürfte. Die gegenüber der ortho-Kopplung vergleichsweise kleinen α -Kopplungskonstanten weisen in dieselbe Richtung.

¹¹ H. Egger und H. Falk, Mh. Chem. **99**, 1056 (1968).

Tabelle 1. Relative chemische Verschiebungen monosubstituierter Cymantrene $Cy-R$

Nr.	R=	Verschiebung in Hundertstel ppm (α/β)	Nr.	R=	Verschiebung in Hundertstel ppm (α/β)
1	H	0/0	26	NO ₂	- 105/- 5
2	CH ₃	+ 16/+ 12	27	OCH ₃	+ 29/+ 29
3	C ₂ H ₅	+ 14/+ 10	28	SH	- 14/+ 6
4	<i>n</i> -C ₃ H ₇	+ 14/+ 10	29	SCH ₃	- 9/+ 5
5	<i>i</i> -C ₃ H ₇	+ 15/+ 8	30	SS- <i>Cy</i>	- 28/- 2
6	<i>t</i> -C ₄ H ₉	- 3/+ 19	31	SO ₂ Cl	- 80/- 18
7	<i>n</i> -C ₉ H ₁₉	+ 14/+ 10	32	F	+ 8/+ 32
8	CH ₂ -C ₆ H ₅	+ 14/+ 10	33	Cl	- 16/+ 12
9	CH ₂ - <i>Fc</i>	+ 16/+ 12	34	Br	- 21/+ 10
10	CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	+ 10/+ 10	35	J	- 25/+ 11
11	CH=CH ₂	- 14/+ 7	36	HgCl	- 26/- 3
12	C(CH ₃)=CH ₂	- 17/+ 7	37	Hg- <i>Cy</i>	- 32/+ 3
13	<i>Cy</i>	- 22/+ 1	38	CHO	- 70/- 17
14	C \equiv CH	- 30/+ 6	39	COCH ₃	- 68/- 11
15	C \equiv N	- 56/- 8	40	COC ₂ H ₅	- 69/- 11
16	CH ₂ OH	- 6/+ 4	41	CO(CH ₂) ₇ CH ₃	- 69/- 10
17	CH ₂ OCH ₃	- 5/+ 5	42	COC ₆ H ₅	- 73/- 13
18	CHOHCH ₃	- 7/+ 11	43	CO- <i>Fc</i>	- 85/- 15
19	CHOAcCH ₃	- 13/+ 11	44	CONH ₂	- 62/- 8
20	C(OH)(CH ₃) ₂	- 15/+ 14	45	COOCH ₃	- 68/- 3
21	CH ₂ Cl	- 16/+ 4	46	COOCH ₂ C ₆ H ₅	- 71/- 1
22	NH ₂	+ 50/+ 23	47	COCl	- 85/- 19
23	NHCH ₂ C ₆ H ₅	+ 58/+ 21	48	CH=CH-COCH ₃	- 36/- 7
24	NHAc	- 36/+ 15	49	CH=CH-COOCH ₃	- 34/- 5
25	NHCOOCH ₂ C ₆ H ₅	- 18/+ 20	50	CCl=CH-CHO	- 61/- 12

Cy = Cymantrenyl-, *Fc* = Ferrocenyl-.

Wir verwendeten für alle Berechnungen von Signallagen disubstituierter Cymantrene mit Ausnahme der Alkylgruppen direkt die Werte aus den monosubstituierten, ohne mit dem vorliegenden Datenmaterial irgendwelche Ausgleichsrechnungen durchzuführen. Zur Voraussage für tri- (bzw. tetra-)substituierte Verbindungen setzt man zweckmäßigerweise Werte aus entsprechenden di- (bzw. tri-)substituierten Produkten ein. Cyclische Derivate werden formal wie α -disubstituierte behandelt. Ein solches stufenweises Vorgehen führt auch bei den höhersubstituierten Verbindungen meist noch zu brauchbaren Resultaten.

Bei Monoalkylcymantrenen findet man nur *eine* mehr oder weniger stark verbreiterte oder aufgespaltene Signalgruppe; dies ist auf den geringen Unterschied zwischen der α - und β -Verschiebung von Alkylgruppen zurückzuführen. Da diese Werte nicht direkt aus den Spektren zu entnehmen sind, haben wir für die Rechnungen die Verschiebungsbeiträge

der Alkylgruppen so festgelegt, daß möglichst gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten bei disubstituierten Verbindungen erreicht wird. Wir fanden die Werte + 16/+ 12 für Methyl, + 14/+ 10 für Äthyl und + 15/+ 8 für Isopropyl geeignet. Die *tert.*-Butylgruppe fällt deutlich aus der Reihe (Tab.!); sie zeigt eine überraschend große Differenz zwischen α - und β -Protonen, so daß im Spektrum zwei klar getrennte Pseudotriplets erscheinen. Überdies erleiden die α -Protonen eine geringe negative Verschiebung, was bei keiner anderen Alkylgruppe auftritt. Bei einem Vergleich der Alkylgruppen ist die Tendenz zu deutlicherer Unterscheidung zwischen α - und β -Protonen mit zunehmender Verzweigung gut erkennbar (stärkere Aufspaltung). Beide letztgenannten Effekte wurden an analogen Ferrocenderivaten nicht beobachtet⁷.

Mehrere Substituenten, so vor allem die Halogene und einige O-Funktionen, wirken auf die β -Stellung wie schwache Elektronendonatoren (Überwiegen des + *M*-Effektes?), während die α -Stellung, wahrscheinlich durch magnetische Anisotropie und den induktiven Effekt, eine Verschiebung zu tieferem Feld erleidet (scheinbare Erniedrigung der Elektronendichte). Alle Carbonylsubstituenten wirken erwartungsgemäß magnetisch stark abschirmend (Minus-Verschiebung), und zwar auf die β -Protonen wesentlich geringer (Anisotropie der C=O-Gruppe); auch „vinyloge“ Carbonylverbindungen wie *Cy*-CH=CH-COCH₃, *Cy*-CH=CH-COOCH₃ und *Cy*-CCl=CH-CHO verhalten sich entsprechend. In den Schwefel-Substituenten -S-S-R, -SH und -SCH₃ sind die Effekte insgesamt relativ klein, aber ebenfalls in der α -Stellung immer negativ. Die Methoxylgruppe zeigt, wie am Benzolring, starke Donatoreigenschaften.

Wegen seines extrem großen negativen Verschiebungsbetrages (- 105 in α) ist Nitrocymantren von besonderem Interesse. Die Synthese gelang über das Diazoniumsalz aus Aminocymantren durch Umsetzung mit Hexanitrokobaltat/Nitrit¹². Nitrocymantren ist eine überraschend tief orange gefärbte (UV-Spektrum s. exper. Teil!), stabile, sublimierbare Substanz; seine Konstitution wurde durch die Mikrohydrierung, sein Massen- und IR-Spektrum gesichert.

Ergebnisse und Geltungsbereich

In der Tab. sind die auf Cymantren bezogenen chemischen Verschiebungen von 50 monosubstituierten Cymantrenen angegeben. Unter Verwendung dieser Daten wurden die Signale der Ringprotonen von rund 100 weiteren, mehrfach substituierten Cymantrenderivaten vorausberechnet. Der Großteil der NMR-Spektren wurde bereits in vorhergehenden Arbeiten^{1, 2, 3} veröffentlicht. Dabei lag die mittlere Abweichung der ber. von

¹² H. H. Hodgson und E. Marsden, J. Chem. Soc. [London] **1944**, 22.

den gef. Werten (in den Beispielen mit Δ bezeichnet) unter $\pm 0,05$ ppm. Bei einzelnen Verbindungen (durchwegs α -disubstituierten) traten allerdings größere Abweichungen (über 0,10 ppm) auf. Es handelt sich um solche Verbindungen, in denen die zwei benachbarten Substituenten eine direkte Wechselwirkung aufeinander ausüben. Sie kommt im allgemeinen durch eine starke Rotationsbehinderung voluminöser Gruppen oder etwa durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zustande. An einigen Beispielen sollen die Grenzen des Additivitätskonzepts gezeigt werden.

Bei α -Amino-acetylcymantren und α -Acetamido-acetylcymantren² ist infolge intramolekularer H-Brücken eine besonders große Diskrepanz festzustellen, da Substituenten mit starken Anisotropieeffekten wie C=O-Gruppen einen konformationsabhängigen Einfluß auf die einzelnen Ringprotonen haben. So ist auch verständlich, daß α -Alkyl-benzoylcymantrene größere Abweichungen aufweisen, α -Alkyl-acetylcymantrene jedoch kaum. Ebenso ist zu erklären, weshalb die Ringprotonensignale von Ketonen mit der C=O-Gruppe in einem Ring nicht mit denen offenkettiger Ketone verglichen werden dürfen. Nicht einmal die beiden homologen Ringketone α -Ketotrimethylen-cymantren (5-Ringketon) und α -Ketotetramethylen-cymantren (6-Ringketon) haben gleiche Signallagen.

Eine Äthylgruppe reicht als α -Substituent in einigen Fällen offenbar für eine merkliche Behinderung der benachbarten Gruppe aus; z. B. überschreiten die Abweichungen der gef. von den ber. Signallagen bei α -Äthylbenzyl-, α -Äthyl-vinyl- und α -Äthyl-(1-hydroxyäthyl)-cymantren 0,10 ppm. Eine solche Diskrepanz ist meist nur bei dem Proton festzustellen, das neben dem durch die Äthylgruppe „behinderten“ Substituenten liegt.

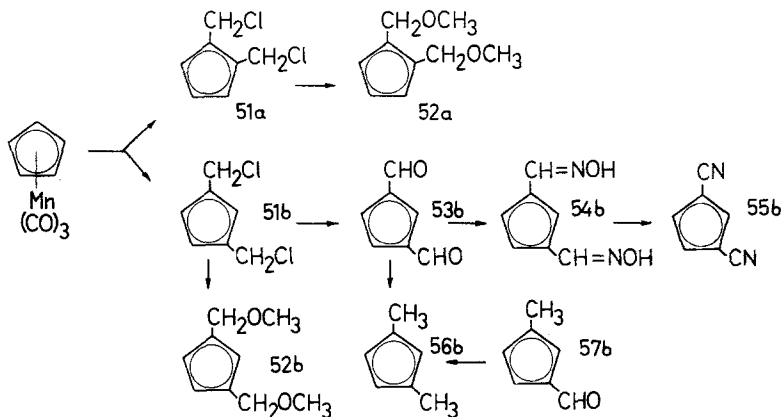
Ein völlig den Vorhersagen widersprechendes NMR-Spektrum liefert α -Diäthylcymantren³: Ein Dublett (2H) und ein Triplett (1H), die relativ weit voneinander entfernt sind und zudem, verglichen mit der analogen Verbindung Tetramethylen-cymantren, in umgekehrter Reihenfolge auftreten. Im Spektrum des α -Dimethylcymantrens findet man dagegen alle drei Ringprotonen praktisch an der gleichen Stelle als Pseudo-singlett.

Anwendungsbeispiele

Die Konstitutionszuordnung stellungsisomerer Cymantrenderivate, ein grundlegendes Problem bei der Untersuchung mehrfach substituierter Cymantrene, läßt sich in den meisten Fällen mit Hilfe der dargelegten Methode durchführen. Das Vorliegen beider Isomeren ist gewöhnlich nicht erforderlich. Einige Beispiele aus unseren Untersuchungen sollen dies erläutern.

Bei der Acetylierung der Halogen-cymantrene nach *Friedel—Crafts* entstehen Gemische von α - und β -Isomeren. Die Zuordnung des Haupt- bzw. Nebenproduktes zur α - oder β -Struktur gelingt eindeutig auf Grund der Lage der Ringprotonen. Im Falle des β -Chlor-acetylcymantrens wurde

die Konstitution auch auf chemischem Wege sichergestellt². Bei der Acetylierung von Fluorcymantren konnten wir nur ein Isomeres mit Sicherheit nachweisen, dem laut NMR-Spektrum die β -Struktur zukommt². Ähnlich läßt sich das Hauptprodukt der Acetylierung von Methylthiocymantren und Methoxycymantren als α -Isomeres identifizieren¹³.



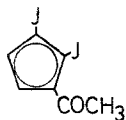
Die Sicherheit der Methode kann (z. B. bei unbefriedigender Übereinstimmung mit den ber. Werten) noch erhöht werden, wenn einer der Substituenten chemisch in einen anderen umgewandelt wird (z. B. $\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$) und neuerlich die Voraussagen geprüft werden. Ein gutes Beispiel für die mehrfache Anwendung dieses Verfahrens bildet die Synthese des Cymantren- β -dinitrils: Bei der Chlormethylierung von Cymantren bildet sich als Nebenprodukt (etwa 10%) Di-(chlormethyl)-cymantren (α/β -Gemisch). Dessen Umsetzung mit Urotropin nach *Sommelet* ergab den Dialdehyd. Die Isolierung des gesuchten β -Dialdehyds aus dem komplexen Reaktionsgemisch gelang mit Hilfe des vorausberechneten NMR-Spektrums. Die Fraktion mit den Ringprotonensignalen an der erwarteten Stelle wurde weiter gereinigt. Der Dialdehyd wurde dann ins Dioxim übergeführt und dieses mit Carbodiimid zum Dinitril dehydratisiert. Schließlich konnte durch die Clemmensen-Reduktion des β -Dialdehyds zum bekannten β -Dimethylcymantren³ auch eine chemische Korrelation hergestellt werden. Der Anteil an α -Di-(chlormethyl)-cymantren war für eine Isolierung des α -Dialdehyds zu gering. Wir konnten aber über die wesentlich glatter verlaufende Reaktion des Chlormethylierungsgemisches mit Na-Methoxid α -Di(methoxymethyl)-cymantren¹ chromatographisch isolieren. Bei allen genannten Verbindungen besteht gute bis ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den ber. und gef. Lagen der Ringprotonensignale (vgl. untenstehende Übersicht!).

¹³ H. Egger und A. Nikiforov, Mh. Chem., in Vorbereitung.

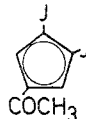
Beispiele zum Geltungsbereich:

$R_1 = \text{NHCOCH}_3$ $R_2 = \text{COCH}_3$	α -Isomeres Ber.: $-53/-47/+4$ Gef.: $-117/-32/+2$ $\Delta +64!/-15/+2$	β -Isomeres Ber.: $-104/-53/-47$ Gef.: $-95/-62(2\text{H})$ $\Delta -9/+9/+15$
$R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$ $R_2 = \text{COCH}_3$	Ber.: $-58/-1/+3$ Gef.: $-55/-2/+9$ $\Delta -3/+1/-6$	Ber.: $-58/-54/+3$ Gef.: $-60/-55/-1$ $\Delta +2/+1/+4$
$R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$ $R_2 = \text{COC}_6\text{H}_5$	Ber.: $-63/-3/+1$ Gef.: $-39/-11/+12$ $\Delta -24!/+8/-11$	Ber.: $-63/-59/+1$ Gef.: $-64(2\text{H})/-5$ $\Delta +1/+5/+6$

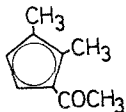
Trisubstituierte aus disubstituierten Verbindungen:



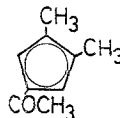
$$\begin{aligned} \text{Ber.: } & -62/-39 \\ \text{Gef.: } & -72/-50 \\ \Delta & +10/+11 \end{aligned}$$



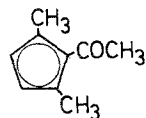
$$\begin{aligned} \text{Ber.: } & -96 \\ \text{Gef.: } & -94 \\ \Delta & -2 \end{aligned}$$

(Beide Verb. aus α -Dijodycmantren ber.)

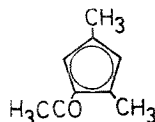
$$\begin{aligned} \text{Ber.: } & -44/+13 \\ \text{Gef.: } & -44/+12 \\ \Delta & \pm 0/+1 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{Ber.: } & -44 \\ \text{Gef.: } & -51 \\ \Delta & +7 \end{aligned}$$

(Beide Verb. aus α -Dimethyleymantren ber.)

$$\begin{aligned} \text{Ber.: } & +19 \\ \text{Gef.: } & +23 \\ \Delta & -4 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{Ber.: } & -38/+19 \\ \text{Gef.: } & -35/+12 \\ \Delta & -3/+7 \end{aligned}$$

(Beide Verb. aus β -Dimethyleymantren ber.)

Anwendungsbeispiele zur Konstitutionsermittlung*:

	α -Isomeres	β -Isomeres
$R_1 = \text{Cl}$ $R_2 = \text{COCH}_3$	Ber.: $-56/-27/+1$ Gef.: $-59/-28/-1$ $\Delta +3/+1/+2$	Ber.: $-84/-56/-27$ Gef.: $-81/-61/-28$ (Hauptprod.) $\Delta -3/+5/+1$
$R_1 = \text{SCH}_3$ $R_2 = \text{COCH}_3$	Ber.: $-63/-20/-6$ Gef.: $-61(1\text{H})/-5(2\text{H})$ $\Delta -2/-15/-1$	Ber.: $-77/-63/-20$ Gef.: $-66(2\text{H})/-22(1\text{H})$ $\Delta -11/+3/+2$
$R_1 = R_2 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$	Ber.: $\pm 0(2\text{H})/+10(1\text{H})$ Gef.: $-5(2\text{H})/+14(1\text{H})$ $\Delta +5/-4$	Ber.: $-10(1\text{H})/\pm 0(2\text{H})$ Gef.: $-14(1\text{H})/\pm 0(2\text{H})$ $\Delta +4/\pm 0$

* R_1 und R_2 beziehen sich auf die Formel von S. 486.

	α -Isomeres	β -Isomeres
$R_1=R_2=CHO$	Ber.: $-87(2H)/-34(1H)$	Ber.: $-140(1H)/-87(2H)$ Gef.: $-130(1H)/-83(2H)$ Δ $-10/-4$
$R_1=R_2=CN$	Ber.: $-64(2H)/-16(1H)$	Ber.: $-112(1H)/-64(2H)$ Gef.: $-107(1H)/-62(2H)$ Δ $-5/-2$

Aus den angeführten Beispielen wird eine zweite wertvolle Aussage des Additivitätskonzepts ersichtlich. Durch den für jede Gruppe mehr oder weniger charakteristischen Verschiebungsbeitrag erhält man einen zusätzlichen Hinweis auf die Art der funktionellen Gruppe. So erkannten wir die gelungene Synthese des Nitrocymantrens (s. o.) primär aus dem NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes, da für die α -Protonen eine außergewöhnlich starke Verschiebung zu niedrigen Feldstärken zu erwarten war.

Korrelation der Verschiebungen mit denen anderer Aromaten

Der Bereich der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen von Cymantrenderivaten erstreckt sich über etwa 2 ppm. Innerhalb eines solchen Bereiches, aber bei tieferem Feld, liegen auch die chemischen Verschiebungen von Benzolprotonen und Thiophenprotonen⁹. Es war nun von Interesse, die α - bzw. β -Verschiebungswerte am Cymantren mit solchen an verschiedenen Positionen des Benzolringes (oder des Thiophenringes) zu vergleichen. Auf Grund des nunmehr vorliegenden größeren Datenmaterials könnte ein Einblick in die Elektronendichteverhältnisse der Ringpositionen von *CP*-Metalloenen gewonnen werden, wobei allerdings spezifisch magnetische Effekte zu berücksichtigen sind, die den Zusammenhang mit der Elektronenverteilung stark verfälschen können. Solche störende Einflüsse sind besonders bei den α -Protonen zu erwarten; sie sollten jedoch weitgehend wegfallen, wenn diese α -Protonen mit den ähnlichen Einflüssen unterliegenden ortho-Protonen am Benzolring verglichen werden. Die naheliegende Vermutung, daß α - mit ortho- und β - mit meta-Protonen vergleichbar sind, wurde schon früher an Hand einzelner vorhandener Daten geäußert^{5, 14}. In der Abbildung sind die (auf die Grundverbindungen Cymantren und Benzol bezogenen) Verschiebungen von Substituenten unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften am *CP*-Ring des Cymantrens und am Benzolring gegeneinander aufgetragen; α ist mit ortho und β mit meta korreliert. Daraus ist ersichtlich, daß eine weit über einen qualitativen Zusammenhang hinausgehende Abhängigkeit besteht. In beiden Diagrammen liegen die Meßpunkte recht befriedigend um eine Gerade, deren Neigung nicht viel von 1 verschieden ist. Eine

¹⁴ M. D. Rausch und V. Mark, J. Org. Chem. 28, 3225 (1963).

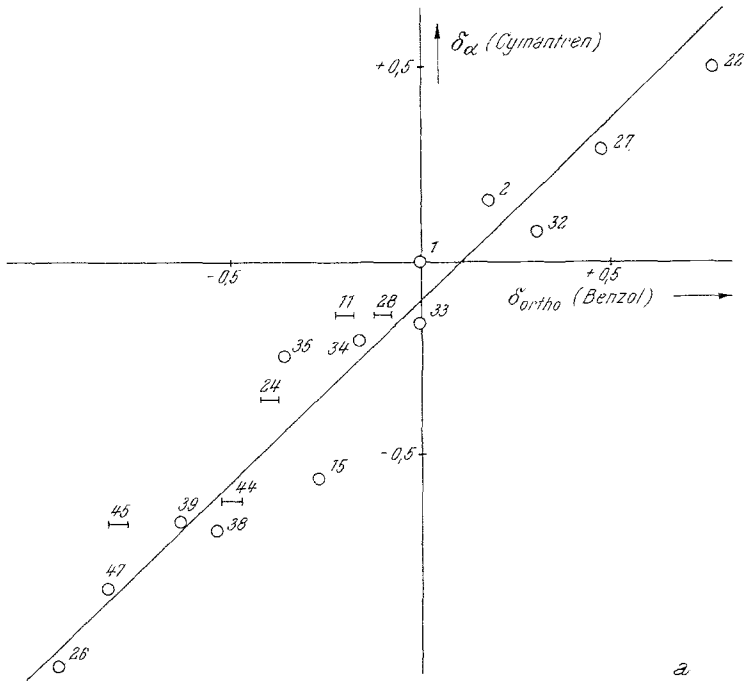


Abb. 1 a

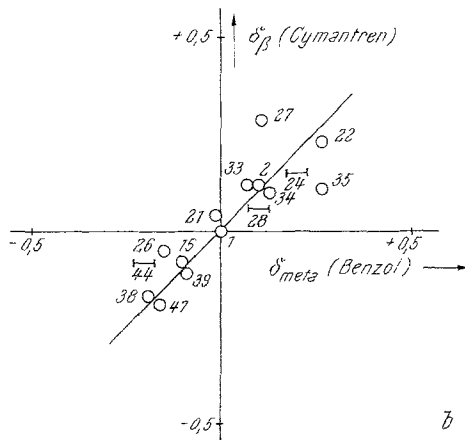


Abb. 1 b

Korrelation der chemischen Verschiebungen von Cymantrenprotonen mit denen von Benzolprotonen. Die Werte für die Benzolderivate sind Arbeiten von Dailey und Mitarb.¹⁵ entnommen

¹⁵ a) P. L. Corio und B. P. Dailey, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3043 (1956);
 b) J. S. Martin und B. P. Dailey, J. Chem. Phys. **39**, 1723 (1963).

strenge lineare Beziehung zwischen den beiden Reihen von Verschiebungen ist bei den sehr verschiedenartigen untersuchten funktionellen Gruppen nicht zu erwarten. Ein noch umfangreicherer Vergleich wird in erster Linie durch die Unsicherheit verhindert, mit der die genauen Verschiebungsbeträge von Benzolderivaten aus ihren komplizierten Spektren zu entnehmen sind⁹. Der gegenüber α - und ortho-Protonen viel engere Bereich, in dem β - und meta-Protonen zu finden sind, kommt deutlich zum Ausdruck. Eine Parallelität zwischen α - und β -Stellung, wie sie von Thiophen- und Furanprotonen bekannt ist⁹, besteht bei *CP*-Ringprotonen im allgemeinen nicht.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Schlögl für sein förderndes Interesse. Die Massenspektren verdanken wir Herrn Dr. G. Schaden, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt. Der eine von uns (A. N.) ist dem Bundesministerium für Unterricht für die Gewährung eines Stipendiums zu besonderem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden am Heizmikroskop nach Kofler bestimmt. Die Siedepunktangaben bedeuten die Badtemperatur bei der Destillation im Kragenkolben. Zur Chromatographie dienten Al_2O_3 nach Brockmann (Säule) bzw. Kieselgel G (DC). Alle Operationen wurden unter weitgehendem Ausschluß von direktem Tageslicht vorgenommen. Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Instrumente: MS: CH 4 B (Krupp MAT), NMR: A-60 A (Varian), IR: Spectrophotometer 237 (Perkin-Elmer).

Nitrocymantren (26)

Festes Cymantrendiazoniumchlorid aus 440 mg (2 mMol) Aminocymantren¹⁶ wurde in 15 ml kaltem Wasser aufgenommen, 0,2 g pulv. CaCO_3 zugesetzt und die Lösung bei 0° mit 5 ml einer kalt gesätt. Lösung von $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ vermischt¹². Diese Lösung wurde sofort bei 0° in eine Mischung von je 10 ml kalt gesätt. Lösungen von NaNO_2 und krist. CuSO_4 in Gegenwart von 1 g frisch gefälltem Cu_2O eingerührt. Nach 15 Min., als die N_2 -Entwicklung beendet war, haben wir das Reaktionsgemisch noch 10 Min. auf 50° erhitzt und nach dem Abkühlen mit Äther extrahiert. Den Extrakt haben wir nach dem Trocknen über MgSO_4 an einer kurzen Al_2O_3 -Säule chromatographiert (Benzol) und durch präparative DC von geringen Anteilen Cymantren befreit. Nach der Destillation (80—90°/0,005 Torr) erhielten wir 95 mg (19% d. Th.) Nitrocymantren als orange gefärbte Kristalle vom Schmp. 79—80° (Hexan).

IR (KBr): 1520 und 1350 cm^{-1} . UV (Äthanol): 375 nm (1500), 310 nm (1300).

MS: $MG = 249$; 193 ($M-2\text{CO}$), 165 ($M-3\text{CO}$; 100%), 119 (165— NO_2), 93 (165— MnOH), 72 (MnOH), 55 (Mn). NMR siehe Tab.!

$\text{C}_8\text{H}_4\text{MnNO}_5$. Ber. C 38,58, H 1,62, N 5,62.
Gef. C 38,90, H 1,88, N 5,41.

¹⁶ M. Cais und N. Narkis, J. Organomet. Chem. 3, 269 (1965).

Bei der Mikrohydrierung von Nitrocymantren mit Raney-Ni in Äthanol (Raumtemp., Atmosphärendruck) erhielt man unter Aufnahme von 3 Mol H₂ Aminocymantren (8,35 mg Substanz verbrauchten 2,27 ml H₂, ber.: 2,47 ml). Seine Identität wurde durch den Vergleich des IR-Spektrums mit dem von authent. Material bewiesen.

Cymantrencarbonsäurenitril (15) aus 44

Zu einer Lösung von 100 mg (0,40 mMol) **44**⁵ in 3 ml Dimethylformamid (*DMF*) wurde bei 0° unter Rühren 0,6 ml SOCl₂ zugetropft. Nach 15 Min. bei Raumtemp. haben wir mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde mit gesätt. NaHCO₃-Lösung neutral gewaschen, getrocknet und abgedampft. Es wurden 70 mg (75% d. Th.) kristallines Cymantrencarbonsäurenitril (**15**), Schmp. 72—73° (Petroläther, *PÄ*) erhalten (Lit.-Schmp. 70—71,5°¹⁷).

Cymantren-β-dialdehyd (53b)

Di-(chlormethyl)-cymantren (Isomerengemisch) wurde durch fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes der Chlormethylierung von Cymantren mit Chlormethyl-methyläther/SnCl₄ angereichert¹. 3 g des Produktes wurden mit 10 g Urotropin 1 Stde. in 50 ml 50proz. Essigsäure¹⁸ auf 120—130° erhitzt, nach dem Abkühlen mit H₂O verdünnt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Der Extrakt wurde mit gesätt. NaHCO₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Durch präpar. *DC* (Benzol) wurde außer Monoaldehyd auch eine langsam wandernde Zone abgetrennt und bei 80—120°/0,005 Torr destilliert. Aus diesem Produkt konnte durch mehrfache Chromatographie im System Benzol/Methanol 10:1, Destillation (80—90°/0,005 Torr) und Umkristallisieren aus Äther/*PÄ* 190 mg reiner Cymantren-β-dialdehyd vom Schmp. 79—80° isoliert werden.

IR (CCl₄): 1705 cm⁻¹ (C=O).

MS: *MG* = 260; 204 (*M*—2 CO), 176 (*M*—3 CO), 148 (*M*—4 CO), 132 (176—CO₂), 119 (148—CHO), 93 (148—Mn), 80 (MnC₂H), 65 (C₅H₅), 56 (MnH), 55 (Mn).

C₁₀H₅MnO₅. Ber. C 46,18, H 1,94. Gef. C 46,35, H 2,08.

Clemmensen-Reduktion von 53b zu β-Dimethylcymantren (56b)

20 mg Cymantren-β-dialdehyd wurden in 3 ml Benzol mit 10 ml eines Gemisches von Methanol/konz. HCl 1:5 und etwa 200 mg amalgam. Zn-Staub 90 Min. am Wasserbad reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung und Chromatographie an Al₂O₃ (*PÄ*) wurde das Produkt destilliert. Wir erhielten 7 mg eines gelben Öles, dessen IR-Spektrum identisch mit dem von authent. β-Dimethylcymantren⁸ war.

Cymantren-β-dinitril (55b)

Herstellung des Cymantren-β-dioxims: 80 mg (0,30 mMol) **53b** wurden mit 0,20 g NH₂OH·HCl und 0,20 g krist. Natriumacetat in 5 ml wäbr.

¹⁷ A. N. Nesmejanov, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov und Yu. V. Markarov, Izv. Akad. Nauk SSR (Ser. Chim.) **1967**, 953; [Chem. Abstr. **68**, 13 141 a (1968)].

¹⁸ A. N. Nesmejanov, K. N. Anisimov und Z. B. Valueva, Dokl. Akad. Nauk SSR **162**, 112 (1965); [Chem. Abstr. **63**, 5666 (1965)].

Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann haben wir mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde über $MgSO_4$ getrocknet und lieferte nach Abdampfen des Äthers 50 mg krist. Dioxim (**54b**), das ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

Zur Wasserabspaltung wurde das Oxim 5 Stdn. in 4 ml Benzol mit 0,4 g Dicyclohexylcarbodiimid auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch haben wir nach dem Abkühlen filtriert und durch präpar. DC (Benzol) gereinigt. Wir erhielten nach dem Umkristallisieren aus Äther/*PÄ* 21 mg (29% d. Th., bez. auf **53b**) Cymentren- β -dinitril, Schmp. 137—138°.

IR(CCl_4): 2240 cm^{-1} (CN). MS: $MG = 254$; 226 ($M-CO$), 198 ($M-2CO$), 170 ($M-3CO$), 81 (MnCN), 55 (Mn).

$C_{10}H_8MnN_2O_3$. Ber. C 47,27, H 1,19, N 11,03.
Gef. C 47,05, H 1,40, N 10,87.

β -Äthyl-acetamidocymantren (**58b**)

20 mg β -Äthyl-aminocymantren² wurden in 0,3 ml absol. Pyridin mit 0,3 ml Ac_2O 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt wurde nacheinander mehrmals mit 5proz. HCl und dann mit gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeeengt. Nach der Destillation des Rückstandes (120—130°/0,005 Torr) isolierten wir 12 mg (51% d. Th.) **58b** als hellgelbes Öl.

$C_{12}H_{12}MnNO_4$. Ber. C 49,84, H 4,18, N 4,84.
Gef. C 49,62, H 4,30, N 5,01.

1-Cymantrenyl-buten-(1)-on-(3) (**48**)

Zu einer Lösung von 460 mg (2 mMol) Vinylcymantren¹⁹ in 8 ml absol. CS_2 wurde bei Raumtemp. 300 mg (2,25 mMol) $AlCl_3$ zugegeben und unter Rühren 0,5 ml Acetylchlorid zugetropft. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde nach 20 Min. mit Eis zersetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Den Extrakt haben wir mit gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet und an einer Al_2O_3 -Säule (14 \times 2,6 cm) von Vinylcymantren (mit *PÄ*) abgetrennt. Die nächstfolgende, mit Benzol/Äther (9:1) eluierte Zone lieferte 370 mg (68% d. Th.) kristallines Produkt. Die analysierte Probe wurde durch präpar. DC gereinigt und aus Äther/*PÄ* umkristallisiert: Schmp. 54—55°.

IR(CCl_4): 1670 ($C=O$) und 1615 ($C=C$) cm^{-1} .

$C_{12}H_9MnO_4$. Ber. C 52,96, H 3,33. Gef. C 52,88, H 3,34.

¹⁹ A. N. Nesmejanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und I. B. Zlotina, Dokl. Akad. Nauk SSR **154**, 391 (1964); [Chem. Abstr. **60**, 10 705 (1964)].