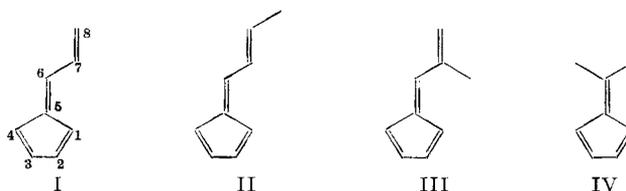


111. Methylvinylfulvene

von M. Neuenschwander¹⁾, Doris Meuche²⁾ und H. Schaltegger³⁾

(1. IV. 64)

Bei der alkalischen Kondensation von Cyclopentadien mit *trans*-Crotonaldehyd, Methacrolein bzw. Methylvinylketon bei -15° bzw. 0 bis -5° nach der Methode von THIELE [1]³⁾ entstehen 6-[1-Propenyl]-fulven (II), 6-Isopropenylfulven (III) bzw. 6-Methyl-6-vinyl-fulven (IV) [2]. Die anfallenden Rohprodukte lassen sich durch Wasserdampfdestillation, Chromatographie an Silicagel und Kristallisation aus tief-siedendem Petroläther reinigen. Die Ausbeuten [3]⁴⁾ betragen 22,7% II, 2,2% III, 0,5% IV.



Die drei isomeren Methyl-vinyl-fulvene II, III und IV liegen bei Raumtemperatur als tiefrote Öle vor, von ähnlichem Geruch wie I [4]. Gegenüber Luftsauerstoff und Wärme sind sie sehr empfindlich. Ihre Haltbarkeit nimmt in der Reihenfolge (II) > (IV) > (III) ab.

Bei der katalytischen Hydrierung von II, III und IV mit Palladium-Kohle entstehen nach Aufnahme von je vier Mol-Äquivalenten Wasserstoff die entsprechenden Butyl- und Isobutyl-cyclopentane.

An den *UV.-Spektren* der Methyl-vinyl-fulvene II, III und IV (Fig. 1; Tab. 1⁵⁾) lassen sich gegenüber demjenigen des unsubstituierten Vinylfulvens (I) [4] nur kleine Veränderungen beobachten. Die breite langwellige Bande bei $\lambda_{max} = 397 \text{ m}\mu$ von I ist in den Spektren von II, III und IV hypsochrom, die intensive kurzwellige Bande mit Feinstruktur bathochrom verschoben:

$$\begin{aligned} \lambda_{max_1}^I - \lambda_{max_1}^{III} &= +2 \text{ m}\mu, & \lambda_{max_1}^I - \lambda_{max_1}^{IV} &= +3 \text{ m}\mu, & \lambda_{max_1}^I - \lambda_{max_1}^{II} &= +5 \text{ m}\mu \\ \bar{\lambda}_{max_2}^I - \bar{\lambda}_{max_2}^{III} &= -3 \text{ m}\mu, & \bar{\lambda}_{max_2}^I - \bar{\lambda}_{max_2}^{IV} &= -9 \text{ m}\mu, & \bar{\lambda}_{max_2}^I - \bar{\lambda}_{max_2}^{II} &= -11 \text{ m}\mu. \end{aligned}$$

1) Institut für Organische Chemie der Universität Bern.

2) Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich.

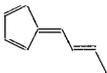
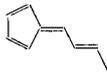
3) Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1032.

4) Die Kondensation in Gegenwart von sekundären Aminen scheint bessere Ausbeuten zu liefern; vgl. [3].

5) a. Von I, II, IV wurden mindestens zwei Messungen, von III eine Messung durchgeführt. Eine Zersetzung der Fulvene zeigt sich in den UV.-Spektren an einer gleichmässigen hypsochromen Verschiebung und einer Intensitätszunahme der schwachen langwelligen Banden. Die kurzwellige Bande bei 290–301 m μ verliert dabei rasch an Intensität, während ihre Lage und Feinstruktur unverändert bleiben. – b. Mittelwert von λ_{2b} und λ_{2c} , bzw. $\log \epsilon_{2b}$ und $\log \epsilon_{2c}$. – c. Wert unzuverlässig zufolge rascher Zersetzung, liegt zu stark hypsochrom im Vergleich zur Messung in Cyclohexanlösung.

Die Verbindung II mit der Methylgruppe an C-8 zeigt die grösste, die Verbindung III mit der Methylgruppe an C-7 die kleinste Veränderung gegenüber I. In Richtung und Betrag ist die durch die CH_3 -Gruppe hervorgerufene bathochrome Verschiebung der kurzwelligen Bande des Vinylfulvens vergleichbar mit derjenigen, welche man bei Polyenen mit gleich grossem π -Elektronensystem findet. Dort tritt der grösste Effekt ebenfalls bei endständiger Substitution auf.

Tabelle 1. *UV.-Spektren der Vinylfulvene.*
Lösungsmittel: Cyclohexan^{5a)}

Verbindung	λ_1 (m μ)	log ϵ	λ_{2a} (m μ)	log ϵ	λ_{2b} (m μ)	log ϵ	λ_{2c} (m μ)	log ϵ	λ_{2d} (m μ)	log ϵ	$\lambda_2^{5b)$ (m μ)	log ϵ
 I	397	2,27	305	4,30	295	4,52	285	4,48	277	4,30	290	4,50
 III	395	2,31	307	4,25	298	4,50	288	4,48	277	4,31	293	4,49
 IV	394	2,35	313	4,26	303	4,47	294	4,45	285	4,32	299	4,46
 II	392	2,39	317	4,31	307	4,57	296	4,55	288	4,42	301	4,56
Lösungsmittel: Feinsprit												
 I	395	2,28			293	4,48	286	4,46			289	4,47
 III	388 ^{5c)}	2,32			296	4,46	289	4,44			292	4,46
 IV	392	2,33			302	4,41	294	4,40			298	4,41
 II	389	2,39									300	4,49

Die intensive kurzwellige Bande von I und II weist eine ausgeprägte Feinstruktur auf. Die Auflösung der kurzwelligen Bande von III und IV ist weniger ausgeprägt und vergleichbar mit derjenigen des 6,6-Dimethylfulvens [5]. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass I und II als relativ starre koplanare Molekeln vorliegen, da eine Störung des Resonanzsystems durch sterische Hinderung im allgemeinen sehr rasch ein Verschwinden der Feinstruktur zur Folge hat. In III und IV scheint eine kleine sterische Wechselwirkung vorzuliegen, in der Grösse ungefähr vergleichbar mit derjenigen des 6,6-Dimethylfulvens. Versucht man, mittels den von BRAUDE & WAIGHT [6] angegebenen VAN DER WAALS-Radien für das Wasserstoffatom ($r = 0,65 \text{ \AA}$) und für die Methylgruppe ($r = 1,60 \text{ \AA}$) die sterische Wechselwirkung abzuschätzen, so findet man nur für III eine schwache Überlappung zwischen den Wirkungsradien der

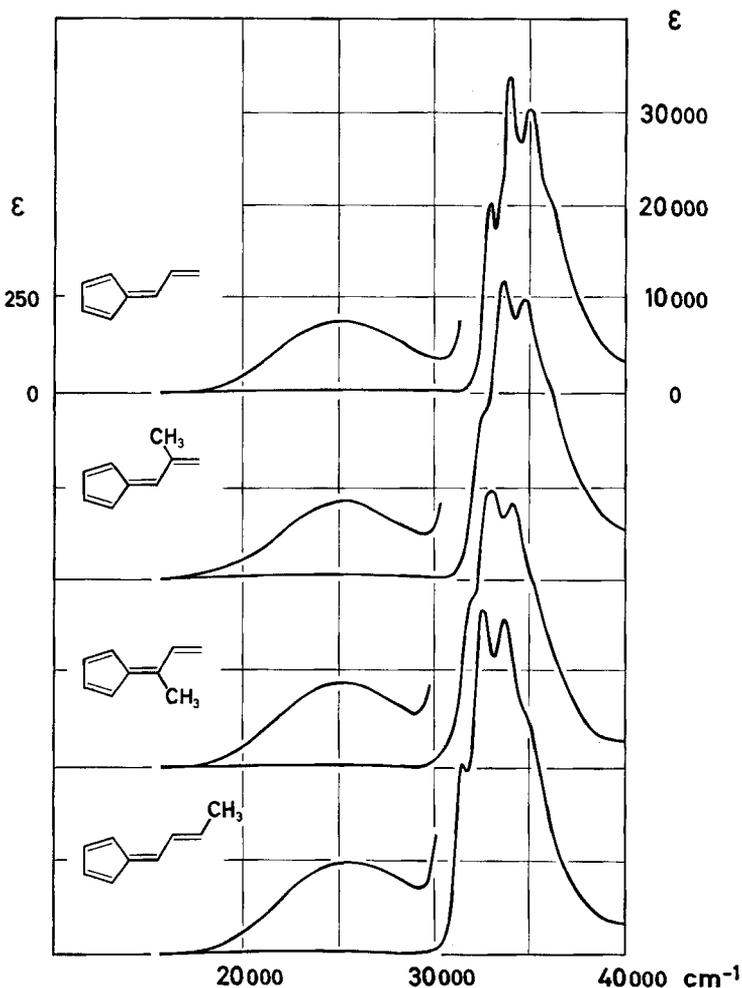


Fig. 1. UV.-Absorptionsspektren von 6-Vinylfulven (I), 6-[1-Propenyl]-fulven (II), 6-Isopropenylfulven (III) und 6-Methyl-6-vinyl-fulven (IV).

Lösungsmittel: Cyclohexan. Die ϵ -Werte der langwelligen Bande wurden im Maßstab 1:40 vergrößert.

Methylgruppe an C-7 und dem Wasserstoffatom an C-1. Über die theoretische Deutung der Spektren von I, II, III und IV wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Die IR.-Spektren von I, II, III und IV (Fig. 2; Tab. 2) zeigen im Gebiet der C=C-Streckschwingungen eine schwache Bande bei 1660 cm^{-1} und zwei starke Banden zwischen 1584 und 1607 cm^{-1} und zwischen 1613 und 1634 cm^{-1} . Den C=C-Streckschwingungen im Fulvenring des 6,6-Dimethylfulvens wurde von THIEC & WIEMANN [7] eine relativ schwache Bande bei 1622 cm^{-1} zugeordnet. Die symmetrische und asymmetrische C=C-C-Streckschwingung von substituierten *trans*-Butadienen, z. B. Isopren, liefert starke Banden bei 1600 resp. 1635 cm^{-1} [8]. Bei den beiden starken Banden zwischen 1584 und 1607 cm^{-1} und zwischen 1613 und 1634 cm^{-1} in den

Tabelle 2. IR-Frequenzen von Methylvinylfulvenen

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff bzw. Schwefelkohlenstoff (*s* = stark, *m* = mittelstark, *w* = schwach, *Sch* = Schulter)

Frequenzbereich (cm ⁻¹)							
1850–1750	1840 <i>w</i> 1800 <i>w</i>	1810 <i>w</i> 1795 <i>w</i>	1832 <i>w</i> 1798 <i>w</i>	1833 <i>m</i> 1805 <i>w</i>	1845 <i>w</i> 1807 <i>w</i>	1855 <i>m</i>	1840 <i>w</i> 1813 <i>w</i>
1750–1500	1655 <i>w</i> 1625 <i>s</i> 1596 <i>s</i> 1515 <i>w</i>	1650 <i>w</i> 1634 <i>s</i> 1607 <i>m</i>	1655 <i>w</i> 1617 <i>s</i> 1596 <i>s</i>	1661 <i>w</i> 1613 <i>s</i> 1584 <i>s</i> 1540 <i>m</i>	1660 <i>w</i> 1646 <i>s</i> 1622 <i>m</i> 1525 <i>w</i>	1665 <i>w</i>	1621 <i>m</i>
1500–1250	1478 <i>s</i> 1421 <i>s</i> 1366 <i>s</i> 1336 <i>m</i> 1295 <i>m</i>	1472 <i>s</i> 1455 <i>m</i> 1436 <i>w</i> 1381 <i>s</i> 1358 <i>w</i> 1335 <i>m</i> 1305 <i>w</i>	1480 <i>s</i> 1460 <i>m</i> 1445 <i>m</i> 1425 <i>m</i> 1383 <i>s</i> 1360 <i>w</i> 1338 <i>s</i> 1287 <i>w</i>	1473 <i>s</i> 1460 <i>w</i> 1439 <i>m</i> 1419 <i>m</i> 1378 <i>s</i> 1367 <i>s</i> 1304 <i>w</i>	1475 <i>s</i> 1475 <i>s</i> 1445 <i>s</i> 1372 <i>s</i> 1338 <i>w</i> 1304 <i>w</i>	1475 <i>s</i> 1342 <i>s</i>	1366 <i>s</i> 1290 <i>w</i>
1250–1000	1081 <i>s</i>	1216 <i>w</i> 1185 <i>w</i> 1135 <i>w</i> 1078/ 1071 <i>m</i>	1155 <i>w</i> 1092/ 1082 <i>m</i> 1019/ 1002 <i>w</i>	1157 <i>w</i> 1118 <i>w</i> 1089 <i>s</i> 1010 <i>s</i>	1149 <i>m</i> 1110 <i>w</i> 1089 <i>s</i> 996 <i>m</i>	1255 <i>w</i>	1234 <i>w</i> 1085 <i>m</i>
1000–650	986 <i>s</i> 920 <i>s</i> 888 <i>s</i> 801 <i>w</i> 761 <i>s</i> 712 <i>m</i> 655 <i>m</i>	988 <i>m</i> 967 <i>s</i> 922 <i>w</i> 896 <i>s</i> 801 <i>w</i> 759 <i>s</i> 731 <i>w</i>	978 <i>w</i> 914 <i>s</i> 899 <i>s</i> 839 <i>m</i> 799 <i>w</i> 760 <i>s</i> 711 <i>w</i>	979 <i>s</i> 913 <i>s</i> 895 <i>Sch</i> 843 <i>m</i> 804 <i>w</i> 764 <i>s</i> 705 <i>w</i> 682 <i>m</i> 652 <i>m</i>	920 <i>s</i> 895 <i>w</i> 854 <i>s</i> 807 <i>w</i> 760 <i>s</i> 665 <i>w</i>	950 <i>w</i> 930 <i>s</i> 896 <i>m</i> 769 <i>s</i>	957 <i>s</i> 912 <i>s</i> 886 <i>s</i> 802 <i>w</i> 655 <i>s</i>

Spektren der untersuchten Vinylfulvene könnte es sich dementsprechend vorwiegend um die C=C-Streckschwingung der exocyclischen Doppelbindungen handeln [9]. Diese sowie die folgende Zuordnung soll lediglich als eine Arbeitshypothese gewertet werden, da für eine definitive Identifikation weitere experimentelle Untersuchungen erforderlich sind. Die «in-plane-bending» Schwingungen der geminalen Methylengruppe

der Vinylsubstituenten treten in den Spektren von I, III und IV bei 1419 bis 1425 cm^{-1} (*s*), die «out-of-plane-bending» Schwingungen bei 913 bis 920 cm^{-1} (*s*), ihr Ober-ton zwischen 1832 und 1840 cm^{-1} (*w*) auf. In Übereinstimmung mit der Struktur von II fehlen diese Schwingungen im Spektrum von II. Die C–H «in-plane-bending» Schwingungen der Vinylgruppe liegen zwischen 1287 und 1305 cm^{-1} (*w*), die zugehörigen C–H «out-of-plane-bending» Schwingungen im Spektrum von I und IV zwischen 979 und 986 cm^{-1} (*s*). Die Verbindung II zeigt im Gebiet der C–H «in-plane-bending» Schwingungen *trans*-substituierter Äthylend zwischen 960 und 990 cm^{-1}

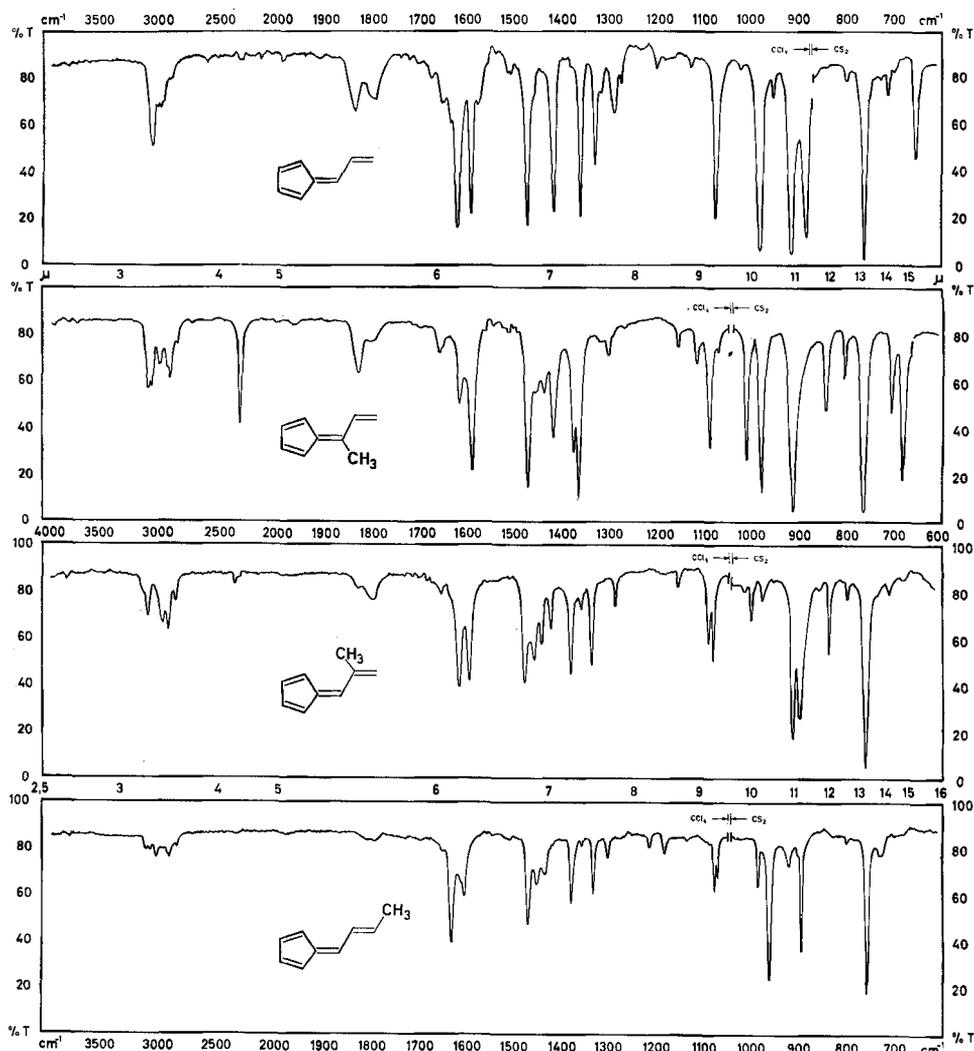


Fig. 2. IR.-Spektren von 6-Vinylfulven (I), 6-[1-Propenyl]-fulven (II), 6-Isopropenylfulven (III) und 6-Methyl-6-vinyl-fulven (IV)

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff bzw. Schwefelkohlenstoff.

zwei Banden bei 988 cm^{-1} (*m*) und 967 cm^{-1} (*s*). Die Zuordnung der Bending-Schwingungen der Methylgruppen ist durch das Vorkommen weiterer Schwingungen im gleichen Frequenzbereich erschwert. Die Banden bei 1378 und 1383 cm^{-1} (*m*)–(*s*) könnten durch die symmetrischen, diejenigen bei 1439 bis 1455 cm^{-1} (*m*) durch die asymmetrischen Bending-Schwingungen der Methylgruppen hervorgerufen werden. In den Spektren des Fulvens [7] [9], der 6,6-Dialkyl-, 6,6-Polymethylen- und 6-Vinyl-fulvene findet man überall eine scharfe intensive Bande zwischen 1470 und 1480 cm^{-1} . Des weitern sind Schwingungen bei 1358 – 1367 , 1336 , 1085 , 895 und 760 cm^{-1} («out-of-plane-bending» Schwingung) für 6,6-Dialkyl- und 6-Vinyl-fulvene kennzeichnend [4].

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen (δ -Werte in ppm) und Kopplungskonstanten von Methylvinylfulvenen⁶⁾7)⁸⁾

Untere fettgedruckte Indizes bedeuten die Stellung des Protons bzw. der Methylgruppe am Vinylfulven; mit $J_{x,y}$ wird die Kopplungskonstante zwischen H_x und H_y bzw. zwischen Me_x und H_y bezeichnet

Verbindung	H ₁	H ₂ H ₃	H ₄	R ₆	R ₇	R _{8-trans} **)	R _{8-cis} **)
 I	6,38*)	6,44*)	6,11	H: 6,63 ⁷⁾	H: 6,91 ⁷⁾	H: 5,55 ⁷⁾	H: 5,45 ⁷⁾
 II	6,33*)	6,42*)	6,06	H: ca. 6,5*)	H: ca. 6,7*)	H: 6,00	Me: 1,88
 III	6,36*)	6,50*)	6,08	H: 6,69	Me: 2,15	H: 5,35*)	H: 5,32*)
 IV		6,39*)		Me: 2,23	H: 7,12	H: 5,55	H: 5,39

*) Näherungswerte zufolge komplizierter Aufspaltung bzw. schlecht aufgelöster Signale.

***) In *trans*- bzw. *cis*-Stellung zu H_7 resp. Me_7 .

Kopplungskonstanten

I: $J_{3,4} = 5,0\text{ Hz} \cong J_{1,2}$; $J_{1,4} = J_{2,4} = 1,8\text{ Hz} \cong J_{1,3}$; $J_{6,7} = +11,0\text{ Hz}^7)$; $J_{7,8-trans} = +16,3\text{ Hz}^7)$; $J_{7,8-cis} = +9,7\text{ Hz}^7)$; $J_{8-cis,8-trans} = -1,8\text{ Hz}^7)$.

II: $J_{3,4} = 5,0\text{ Hz} \cong J_{1,2}$; $J_{1,4} = J_{2,4} = 1,8\text{ Hz} \cong J_{1,3}$; $J_{7,8-cis} = 0,8\text{ Hz}$; J_{8-cis} , $J_{8-trans} = 6,4\text{ Hz}$.

III: $J_{3,4} = 5,0\text{ Hz} \cong J_{1,2}$; $J_{1,4} = J_{2,4} = 1,8\text{ Hz} \cong J_{1,3}$; $J_{7,8-cis} = 1,0\text{ Hz}$; $J_{7,8-trans} = 1,3\text{ Hz}$; $J_{8-cis,8-trans} \cong 1,5\text{ Hz}$.

IV: $J_{7,8-trans} = +17,0\text{ Hz}$; $J_{7,8-cis} = +10,0\text{ Hz}$; $J_{8-cis,8-trans} = -1,2\text{ Hz}$.

Die Protonenresonanzspektren von I, II, III und IV wurden bei 60 und 100 MHz gemessen. Die chemischen Verschiebungen δ und die Kopplungskonstanten J der Fulven-, Vinyl- und Methyl-Protonen sind in Tab. 3⁶⁾7)⁸⁾ zusammengestellt.

⁶⁾ Die in Tab. 3 angegebenen δ -Werte wurden mit einer Messgenauigkeit von $\pm 0,02$ ppm, die Kopplungskonstanten von $\pm 0,25$ Hz anhand der A-60-Spektren bestimmt.

⁷⁾ Die Resonanzfrequenzen des ABXY-Spektrums (H_6 , H_7 , H_{8-cis} , $H_{8-trans}$) wurden auf dem HR-100-Spektrometer mit der «Wigglebeat» Methode unter Verwendung eines auf $\pm 0,1$ Hz geeichten HEWLETT-PACKARD Counters ermittelt. Die Lagen der berechneten Übergänge stimmen mit den experimentellen auf $\pm 0,002$ ppm überein.

⁸⁾ PD. Dr. W. v. PHILIPSBORN und Dr. A. MELERA danken wir für die Aufnahme und Kalibrierung der Spektren bei 100 MHz.

In den Spektren von I, II und III (Fig. 3a, 4a und 3b) bilden die Fulvenring-Protonen ABCX-Systeme. Die Zuordnung A, B \rightarrow H₂, H₃ und X, Y(C) \rightarrow H₄, H₁ wurde auf Grund der Multiplettaufspaltung der X- und Y(C)-Signale getroffen, welche je eine *ortho*-Kopplung von 5,0 Hz und zwei *meta*-Kopplungen von 1,8 Hz aufweisen. Der relativ grosse Unterschied von 0,27 ppm zwischen δ (H_x) = 6,08 ppm und δ (H_y) = 6,35 ppm lässt sich unter der Annahme ungefähr gleich grosser π -Elektronendichte an C-1 und C-4 durch die magnetische Anisotropie der Vinylgruppe erklären, die sich bei koplanarer Konstellation wegen der kleineren Entfernung von

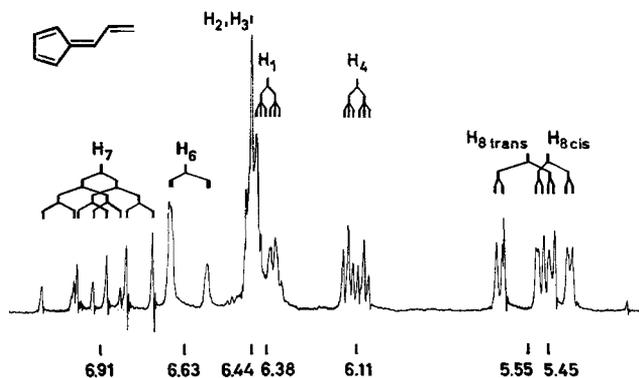


Fig. 3a. NMR.-Spektrum von 6-Vinylfulven bei 100 MHz

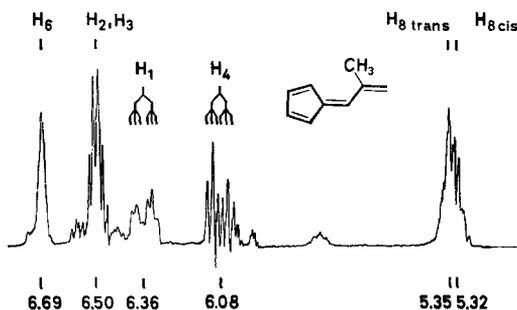


Fig. 3b. NMR.-Spektrum von 6-Isopropenylfulven bei 100 MHz

H₄ als stärkere Verschiebung nach tiefer Feldstärke auf δ (H₁) auswirkt. Das X-Multiplett bei höherer Feldstärke gehört somit zu H₄, das Y(C)-Multiplett zu H₁. Die beobachtete Sequenz der δ -Werte δ (H₂), δ (H₃) $>$ δ (H₁), δ (H₄) lässt sich mit der Sequenz der nach HÜCKEL berechneten π -Elektronendichten an den Kohlenstoff-orbitals des Vinylfulvenrings ($q_2 = q_3 = 1,098 < q_1 = q_4 = 1,118$) vereinbaren. Die Fulvenring-Protonen von IV (Fig. 4b) unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung weniger als diejenigen von I, II und III und bilden ein ABCD-Spektrum mit einem starken Signal bei $\delta = 6,39$ ppm. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, dass zwischen der mittleren chemischen Verschiebung der Fulvenring-Protonen von I bis IV (ca. 6,34–6,39 ppm), von 6,6-Dimethylfulven (6,31 ppm) und vom unsubstituierten Fulven (6,28 ppm) [9] praktisch kein Unterschied besteht.

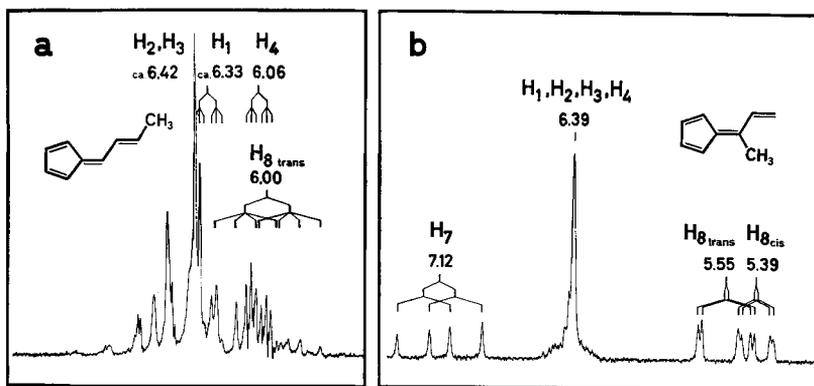


Fig. 4a. NMR.-Spektrum von 6-[1-Propenyl]-fulven bei 60 MHz

Fig. 4b. NMR.-Spektrum von 6-Methyl-6-vinyl-fulven bei 60 MHz

Die Protonen der Vinylsubstituenten von II, III und IV geben Anlass zu ABXY₃-Spektren mit folgender Zuordnung: A → H₇, B → H₆, X → H_{8-trans}, Y₃ → Me_{8-cis} in II; A → H_{8-trans}, B → H_{8-cis}, X → H₆, Y₃ → Me₇ in III; und A → H_{8-trans}, B → H_{8-cis}, X → H₇, Y₃ → Me₆ in IV. Die Methylprotonen von IV koppeln mit den Vinylprotonen überhaupt nicht. In III beträgt die Kopplung von Me₇ mit H_{8-trans} ca. 1,3 Hz, mit H_{8-cis} 1,0 Hz, in II von Me₈ mit H_{8-trans} 6,4 Hz und mit H₇ 0,8 Hz. Aus den Spektren von III und IV ist ersichtlich, dass die Signale von H₆ und H₇ bei tieferer Feldstärke liegen als diejenigen der Fulvenring-Protonen. Die geminalen Vinylprotonen H_{8-cis} und H_{8-trans} treten hingegen erst bei bedeutend höheren Feldstärken in Resonanz ($\delta = 5,3\text{--}5,6$ ppm). Die Signale des ABCY₃- oder ABXY₃-Systems (H₇, H₆, H_{8-trans}, Me_{8-cis}) in den Spektren von II lassen sich bei 60 und 100 MHz zufolge starker Überlappung nicht eindeutig interpretieren. Der δ -Wert von H_{8-trans} bei 6,00 ppm wurde durch Entkopplung des Methyldoubletts ($J_{\text{H}_{8\text{-trans}}, \text{Me}_{8\text{-cis}}} = 6,4$ Hz) bei 100 MHz ermittelt.

Das ABCD-System (H₇, H₆, H_{8-trans}, H_{8-cis}) im Spektrum von I bei 60 MHz [4] wird bei 100 MHz⁷⁾⁸⁾ zu einem leicht interpretierbaren ABXY-System. Die quantenmechanische Rechnung ergibt mit den Parametern $\delta(\text{H}_6) = 6,63$ ppm, $\delta(\text{H}_7) = 6,91$ ppm, $\delta(\text{H}_{8\text{-trans}}) = 5,55$ ppm, $\delta(\text{H}_{8\text{-cis}}) = 5,45$ ppm, $J_{6,7} = +11,0$ Hz, $J_{7,8\text{-trans}} = +16,3$ Hz, $J_{7,8\text{-cis}} = +9,7$ Hz und $J_{8\text{-cis}, 8\text{-trans}} = -1,8$ Hz betreffend Lage und Intensität eine befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Übergängen [10]. Die Kopplungen zwischen den Vinylprotonen H₇ und H_{8-trans} = +16,3 Hz, H₇ und H_{8-cis} = +9,7 Hz, sowie H_{8-trans} und H_{8-cis} = -1,8 Hz von I sind fast gleich gross wie diejenigen von IV ($J_{7,8\text{-trans}} = +17,0$ Hz, $J_{\text{H}_7, 8\text{-cis}} = +10,0$ Hz, $J_{8\text{-trans}, 8\text{-cis}} = -1,2$ Hz) und lassen sich mit den Kopplungen der Vinylgruppe des Styrols vergleichen: $J_{\text{trans}} = 17,2$ Hz, $J_{\text{cis}} = 10,6$ Hz, $J_{\text{gem.}} = 1,2$ Hz [10].

Die vorliegenden spektroskopischen Messungen sind gesamthaft gesehen mit nachstehender Interpretation vereinbar: In den untersuchten Vinylfulvenen besteht zwischen dem Fulvensystem und der Vinylgruppe im Grundzustand nur eine lockere Kopplung. Die gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen dem Fulvensystem und der Vinylgruppe sind klein, so dass im IR.- und NMR.-Spektrum die Eigenschaften der einzelnen Teilsysteme im wesentlichen unverändert beobachtet werden können.

DORIS MEUCHE dankt der STIFTUNG FÜR STIPENDIEN AUF DEM GEBIETE DER CHEMIE für die Gewährung eines Stipendiums.

DORIS MEUCHE (Projekt 2766) und H. SCHALTEGGER (Projekt 2523) sind dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Mitarbeiter: R. WENGER

Die UV.-Spektren wurden auf einem selbstregistrierenden ZEISS-Spektrometer Modell RPQ 20AV und auf einem BECKMAN-DU-Spektrometer in Cyclohexan und Feinsprit aufgenommen. Die IR.-Spektren wurden an ca. 5-proz. Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff gemessen. Die NMR.-Spektren wurden auf einem VARIAN-A-60- und auf einem VARIAN-HR-100-Spektrometer an ca. 5-proz. Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als interner Referenz aufgenommen⁹⁾). Die Retentionsindices wurden auf einem analytischen Gas-Chromatographen⁹⁾ [11] [12] unter der Leitung von Dr. E. KOVÁTS bestimmt. Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. KURT EDER, Laboratoire microchimique, Ecole de Chimie, Genf.

6-[1-Propenyl]-fulven (II): In einem Vierhals-Sulfonierungskolben wurden unter Stickstoff 200 ml abs. Äthanol mit 10 g frisch geschnittenem Natrium versetzt. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung kühlte man die Natriumalkoholat-Lösung auf -20° , gab 19,8 g (0,30 Mol) frisch monomerisiertes Cyclopentadien zu und liess bei -15° langsam 31,5 g (0,45 Mol) Crotonaldehyd (*trans*-2-Butenal) zutropfen. Nach beendeter Zugabe liess man die Lösung zwei Std. bei -15° ausreagieren. Dann wurde das Reaktionsgemisch langsam aus einem Tropftrichter in 700 ml siedendes Wasser in einem 1,5-l-Zweihalskolben mit Destillationsvorrichtung getropft. Das mit org. Lösungsmittel und Wasser übergehende Fulven wurde in einer gekühlten Vorlage aufgefangen und durch Ausschütteln mit Wasser und Destillation bei Raumtemperatur und bei 0,1–0,2 Torr gereinigt. Man erhielt so 8,3 g 97-proz. 6-[1-Propenyl]-fulven (Ausbeute 22,7%). Viermaliges Umkristallisieren aus tiefsiedendem Petroläther bei -30 bis -40° lieferte ein Produkt von mindestens 99% Reinheit gemäss Gas-Chromatogramm. $d_4^{18} = 0,897$, Smp. $-27,4$ bis $-27,0^{\circ}$. Retentionsindices: $I_{170}^A = 1134$, $I_{170}^P = 1387^9)$ [11] [12], Retentionszeit: $R_{80} = 47,1$ min¹⁰⁾.

C_9H_{10} Ber. C 91,47 H 8,53% Gef. C 91,52 H 8,35%

6-Isopropenylfulven (III): Die alkalische Kondensation von 0,30 Mol Cyclopentadien mit 0,45 Mol Methacrolein wurde gleich wie bei II ausgeführt. Nach der Wasserdampfdestillation und Destillation bei Raumtemperatur und bei 0,1–0,2 Torr erhielt man 2,2 g 70-proz. Rohprodukt (4,3%). Chromatographie an Silicagel (MÉRCK, Nr. 7734, Korngrösse 0,05 bis 0,2 mm) mit Petroläther unter Stickstoff lieferte 0,75 g 94-proz. III (2,2%). Nach anschliessender Umkristallisation aus Petroläther erhielt man mindestens 99-proz. III. $d_4^{18} = 0,919$, Smp. $-13,8$ bis $-12,9^{\circ}$; $I_{170}^A = 1119$, $I_{170}^P = 1351$, $R_{80} = 32,4$ min.

C_9H_{10} Ber. C 91,47 H 8,53% Gef. C 91,42 H 8,37%

6-Methyl-6-vinyl-fulven (IV): 0,30 Mol Cyclopentadien und 0,45 Mol Methylvinylketon liess man in Natriumalkoholat-Lösung (200 ml Äthanol abs. und 10 g Natrium) 3 Std. bei -5° reagieren. Wasserdampfdestillation lieferte 4,73 g ca. 7-proz. Rohprodukt, anschliessende Chromatographie an Silicagel mit Petroläther 180 mg 95-proz. IV (0,5%). Nach dreimaliger Umkristallisation aus Petroläther erhielt man rote Nadeln von 99-proz. Reinheit laut Gas-Chromatogramm. $d_4^{18} = 0,912$, Smp. $-31,2$ bis $-30,5^{\circ}$; $I_{170}^A = 1136$, $I_{170}^P = 1401$, $R_{80} = 44,2$ min.

C_9H_{10} Ber. C 91,47 H 8,53% Gef. C 91,64 H 8,73%

⁹⁾ Die Retentionsindices I [11] wurden auf einem früher beschriebenen analytischen Gas-Chromatographen [12] ermittelt. I_{170}^A wurden auf der apolaren Kolonne (Celite: Apiezon), I_{170}^P auf der polaren Kolonne (Celite: Emulphor-O) bei 170° gemessen. Kolonnendimensionen: Länge 240 cm, Innendurchmesser 0,6 cm.

¹⁰⁾ Die Retentionszeiten R_{80} wurden bei 80° auf einem PYE-Argon-Chromatographen bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases von 0,5 ml/s auf apolarer Kolonne [Squalan (10%) auf Celite 545 (80–120 mesh)] bestimmt. Kolonnendimensionen: Länge 120 cm, Innendurchmesser 4 mm.

Butylcyclopentan aus 6-[1-Propenyl]-fulven (II): Eine Lösung von 1,00 g II in 50 ml abs. Äther wurde mit 0,5 g 5-proz. Palladium-Kohle (BAKER) bei Raumtemperatur unter Wasserstoff geschüttelt. In ca. 1 Std. wurden vier Mol-Äquiv. Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung wurde abfiltriert, im Vakuum bei 12 Torr eingeeengt und im Kugelrohr destilliert (Vorlage mit Aceton-Trockeneis gekühlt). Es wurde 0,75 g gas-chromatographisch reines Butylcyclopentan (Ausbeute 70%) isoliert. $n_D^{20} = 1,4320$, $d_4^{22} = 0,782$; $R_{80} = 17,2$ min. Das IR.-Spektrum ist identisch mit dem von Butylcyclopentan [13].

C_9H_{14} Ber. C 85,63 H 14,37% Gef. C 85,55 H 14,14%

Isobutylcyclopentan aus 6-Isopropenylfulven (III): Eine Lösung von 126 mg III in 20 ml Petroläther (Sdp. 45°) wurde mit 100 mg 5-proz. Palladium-Kohle unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 1 Std. geschüttelt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 60 mg (45%) gas-chromatographisch reines Isobutylcyclopentan, dessen IR.-Spektrum mit der Literatur [14] übereinstimmte. $n_D^{20} = 1,4335$; $R_{80} = 12,7$ min.

sec-Butylcyclopentan aus 6-Methyl-6-vinyl-fulven (IV): Eine Lösung von 110 mg IV in 25 ml Cyclohexan wurde mit 100 mg 5-proz. Pd-Kohle unter Wasserstoff bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach 30 min waren die drei ersten Mol-Äquiv. Wasserstoff aufgenommen. Anschliessend wurde die Lösung mit 50 mg Platinoxid (FLUKA) nach ADAMS & SHRINER versetzt und während 4 Std. zu Ende hydriert. Nach dem Aufarbeiten wurden 90 mg gas-chromatographisch reines *sec*-Butylcyclopentan isoliert. $n_D^{20} = 1,4370$; $R_{80} = 16,5$ min.

C_9H_{18} Ber. C 85,63 H 14,37% Gef. C 85,65 H 14,45%

sec-Butylcyclopentan aus Cyclopentadien und sec-Butylbromid (Methode vgl. [15]): In einem Vierhals-Sulfonierungskolben löste man unter Stickstoff 6,5 g (0,28 Mol) Natrium in 200 ml Ammoniak, wobei Kolben und Rückflusskühler mit Aceton-Trockeneis gekühlt wurden. Unter kräftigem Rühren liess man innerhalb 30 min 18,2 g (0,28 Mol) frisch monomerisiertes Cyclopentadien, dann während 20 min 35 g (0,255 Mol) *sec*-Butylbromid zutropfen. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch 1 Std. auf -35° gehalten. Am Boden des Kolbens schied sich dabei das Reaktionsprodukt allmählich als zweite Phase ab. Das überstehende Ammoniak wurde in der Kälte abgesogen, das Reaktionsgemisch mit Äther versetzt und mit Wasser neutral gewaschen. Die Destillation von 19,4 g Rohprodukt bei Raumtemperatur und bei 0,1–0,2 Torr lieferte als Hauptfraktion 15,5 g *sec-Butylcyclopentadien*. Durch Erwärmen des Rückstandes bei 11 Torr wurden noch 2,6 g entdimerisiertes Produkt gewonnen (Ausbeute 58%). $n_D^{20} = 1,4598$, $d_4^{24} = 0,830$; UV.-Spektrum in Cyclohexan: $\lambda_{max} = 246,5$ m μ , $\log \epsilon = 3,497$.

C_9H_{14} Ber. C 88,45 H 11,55% Gef. C 88,30 H 11,49%

Eine Lösung von 6,1 g monomerem *sec*-Butylcyclopentadien in 100 ml Cyclohexan wurde mit 0,5 g 5-proz. Palladium-Kohle bei Raumtemperatur unter Wasserstoff geschüttelt, wobei das erste Mol-Äquiv. Wasserstoff rasch, das zweite sehr langsam aufgenommen wurde. Nach 2 Std. wurde die Temperatur auf 40–50° erhöht und weitere 3 Std. aushydriert. Das aufgearbeitete Produkt wurde bei Raumtemperatur und bei 0,1–0,2 Torr im Kugelrohr destilliert. $n_D^{20} = 1,4388$, $d_4^{24} = 0,794$; $R_{80} = 16,5$ min. Das Produkt zeigt dasselbe IR.-Spektrum wie *sec*-Butylcyclopentan aus 6-Methyl-6-vinyl-fulven.

C_9H_{18} Ber. C 85,63 H 14,37% Gef. C 85,63 H 14,29%

SUMMARY

6-[1-propenyl]-fulvene (II), 6-isopropenyl-fulvene (III) and 6-methyl-6-vinyl-fulvene (IV) have been prepared by condensation of cyclopentadiene with *trans*-crotonaldehyde, methacrolein and methyl vinyl ketone, using sodium ethylate as base. The UV-, IR.- and NMR.-spectra have been investigated.

Institut für organische Chemie
der Universität Bern

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. THIELE & H. BALHORN, *Liebigs Ann. Chem.* **348**, 1 (1906).
 [2] M. NEUENSCHWANDER, Dissertation Universität Bern 1963 (Mikrofilmkopien: Stadt- und Hochschulbibliothek Bern).
 [3] W. VON FREIESLEBEN, *Angew. Chem.* **75**, 576 (1963).
 [4] M. NEUENSCHWANDER, DORIS MEUCHE & H. SCHALTEGGER, *Helv.* **46**, 1760 (1963).
 [5] DORIS MEUCHE, J. MERZ & H. HEILBRONNER, *Helv.* (in Vorbereitung).
 [6] E. A. BRAUDE & E. S. WAIGHT, «The Relationship between the Stereochemistry and Spectroscopic Properties of Organic Compounds», in W. KLYNE, *Progress in Stereochemistry I*, 145, London 1954.
 [7] J. THIEC & J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. France* **23**, 177 (1956); **25**, 207 (1958).
 [8] R. N. JONES & C. SANDORFY, in A. WEISSBERGER, *Chemical Applications of Spectroscopy*, New York 1956.
 [9] DORIS MEUCHE, M. NEUENSCHWANDER, H. SCHALTEGGER & H. U. SCHLUNEGGER, *Helv.* (in Vorbereitung).
 [10] J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, New York 1959.
 [11] Vgl. z. B. E. sz. KOVÁTS, *Z. analyt. Chem.* **181**, 351 (1961).
 [12] P. TOH, E. KUGLER & E. KOVÁTS, *Helv.* **42**, 2519 (1959); E. HEILBRONNER, E. KOVÁTS & W. SIMON, *Helv.* **40**, 2410 (1957).
 [13] Dokumentation der Molekülspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, Karte Nr. 3574.
 [14] Dokumentation der Molekülspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, Karte Nr. 3575.
 [15] R. RIEMSCHEIDER & E. B. GRABITZ, *Mh. Chem.* **89**, 748 (1958).

112. Massenspektroskopie bei Cardenoliden und anderen stark hydroxylierten Steroiden

Glykoside und Aglykone, 256. Mitteilung¹⁾

von M. v. Ardenne, R. Tümmeler, Ek. Weiss und T. Reichstein

(1. IV. 64)

Die übliche Massenspektroskopie mit positiven, durch Elektronenstoss erzeugten Ionen hat sich bereits als äusserst wertvolle Methode zur Strukturermittlung organischer Naturstoffe erwiesen [1] [2] [3]²⁾. Unter günstigen Bedingungen erlaubt sie häufig auch die Ermittlung des genauen Molekulargewichts, was oft schon von ausschlaggebender Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung sein kann. Voraussetzung ist, dass der Stoff ohne Zersetzung einen Dampfdruck von mindestens 10^{-6} Torr erreichen kann, und dass seine positiven Ionen mindestens eine Lebensdauer von der Grössenordnung 10^{-5} Sekunden haben.

Wir prüften an einigen Modellen (I, II und III) wie sich einfache Cardenolidglykoside im Massenspektrographen verhalten³⁾. Es wurden zunächst Derivate von 2-Desoxyzuckern gewählt, weil diese Stoffe besonders leicht spaltbar sind. In den üblichen Apparaten, in denen die eingesetzten Stoffe als Kationen gemessen werden, liess

¹⁾ 255. Mitteilung: K. BRENNEISEN *et al.*, *Helv.* **47**, 814 (1964).

²⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1039.

³⁾ Das Massenspektrum von Somalin (I) ist inzwischen auch von Herrn Dr. SPITTELER [3] aufgenommen und teilweise interpretiert worden.