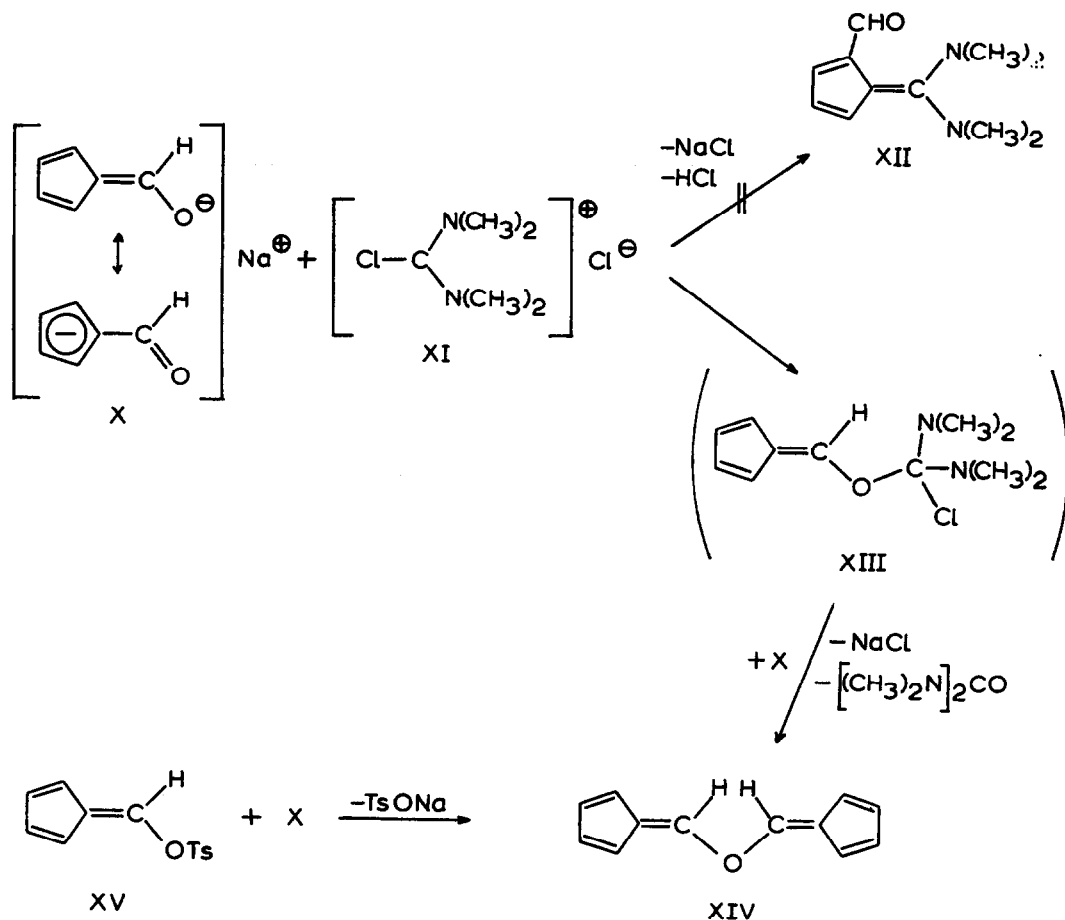


Auch das Natrium-formyl-cyclopentadienid X, das mit N,N-Dimethyl-chlor-formimmonium-chlorid das N,N-Dimethyl-aldimmonium-chlorid von II ergibt (3), reagiert mit N.N.N'.N'-Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid XI (4) nicht zum C-Acylierungs-Produkt XII. Vielmehr vereinigt sich X mit XI - ebenso wie mit Carbonsäurehalogeniden (5) - unter O-Acylierung zu dem nicht isolierbaren Fulven-Derivat XIII, das offenbar rasch von einem zweiten Molekül X am exocyclischen C-Atom zu dem bisher unbekanntem, thermisch wenig beständigen 6.6'-Di-fulvenyl-äther XIV (gelbe Kristalle, Schmp. 74 - 75° C) nucleophil substituiert wird. Dabei lassen sich neben 59 % XIV (ber. auf eingesetztes X) 65 % Tetramethyl-harnstoff und NaCl isolieren. Entsprechend liefert die Umsetzung von X mit 6-Fulvenyl-tosylat XV (3, 5) den Äther XIV in 66%iger Ausbeute.

Die Konstitution von XIV beweisen Elementaranalyse, UV-, NMR- und Massen-Spektren (Tab. 1) sowie die quantitative Mikrohydrierung, bei der die für 6 Doppelbindungen berechnete H<sub>2</sub>-Menge verbraucht wird. Bei dem durch Elektronenstoß induzier-

ten Zerfall von XIV werden Bruchstücke der gleichen Massen beobachtet wie im Massenspektrum des Diphenyläthers (6).



Mit nucleophilen Agentien reagiert XIV bereits bei 20° C unter O-C-Spaltung; z. B. mit Lithium-piperidid zu dem bekannten 6-Piperidino-fulven XVI (3) und Lithium-formyl-cyclopentadienid.

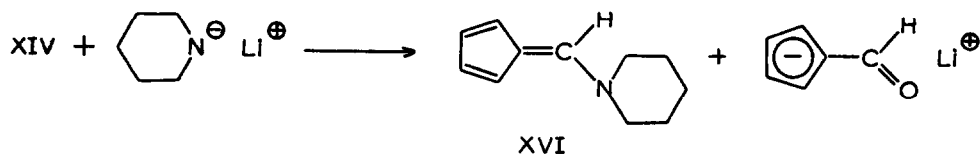


Tabelle I

	UV		NMR	
	$\lambda_{\max}$	nm (log $\epsilon$ )	T (TMS als interner Standard)	
VI	235 (4.05)	303 (4.51)	1.49/S/2H	2.54/S/2H
	376 (4.36)	(in MeOH)	6.29/S/6H	6.43/S/6H
			6.85/S/12H (in CD <sub>3</sub> CN)	
VII	300 (4.51)		-0.05/S/2H	3.06/S/2H
	346 (4.41)	(in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	6.86/S/12H (in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	
VIII	258 (4.49)	320 (3.92)	-5.70/(breites Signal)/1H 1.27/S/2H	
	390 (3.69)	(in Dioxan)	2.45/S/2H	6.88/S/6H (in CDCl <sub>3</sub> )
IX	256 (4.57)	320 (3.87)	-2.60/S/2H <sup>a)</sup>	0.85/S/2H
	377 (3.72)	(in Dioxan)	2.17/S/2H	(in DMSO-d <sub>6</sub> )
XIV	249 (3.63)	256 (3.65)	2.83/D/2H	3.23-3.77/M/8H (in CDCl <sub>3</sub> )
	315 (4.58)	(in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )		
	Massenspektrum (m/e): 170 (45%) 142 (31%) 141 (100%) 115 (39%)			

a) Infolge raschen Austausches wird für die Protonen der Carboxyl-Gruppe und der Wasserstoffbrücke nur ein Signal gefunden.

## LITERATUR

1. K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, Angew. Chem. **75**, 35 (1963); K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss u. C. König, Liebigs Ann. Chem. **661**, 52 (1963).
2. K. Hartke u. G. Salamon, Chem. Ber. **103**, 147 (1970). Durch Formylierung von IV bei 80 - 90° C erhielten die Autoren neben VII auch das 6.6-Bis(dimethyl-amino)-2.4-diformyl-fulven.
3. K. Hafner, G. Schulz u. K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. **678**, 39 (1964); G. Schulz, Dissertation, Universität München (1965).
4. H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder u. H. Weidinger, Chem. Ber. **97**, 1232 (1964).
5. K. Hafner, W. Bauer u. G. Schulz, Angew. Chem. **80**, 800 (1968); W. Bauer u. K. Hafner, ibid. **81**, 787 (1969).
6. J. H. D. Eland u. C. J. Danby, J. chem. Soc. (London) **1965**, 5935.