

ZUR ACYLIERUNG VON FULVENEN

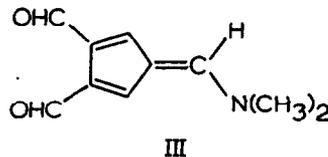
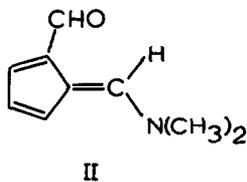
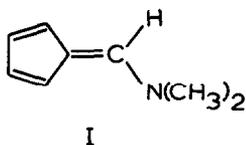
6.6'-DI-FULVENYL-ÄTHER

Klaus Hafner und Frank Schmidt

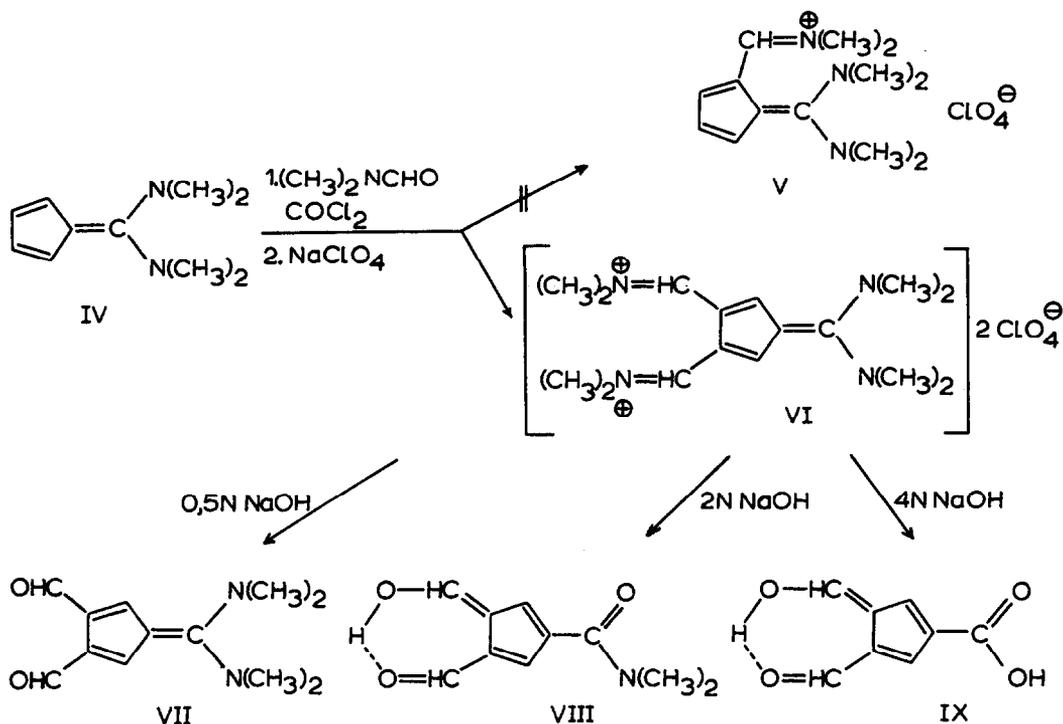
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Received in Germany 10 May 1971; received in UK for publication 17 May 1971)

6-Dimethylamino-fulven I lässt sich nach dem Vilsmeier-Verfahren mit Dimethylformamid/Phosphoroxychlorid bzw. Phosgen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in das 2-Formyl- bzw. 3.4-Diformyl-6-dimethylamino-fulven II bzw. III überführen (1).



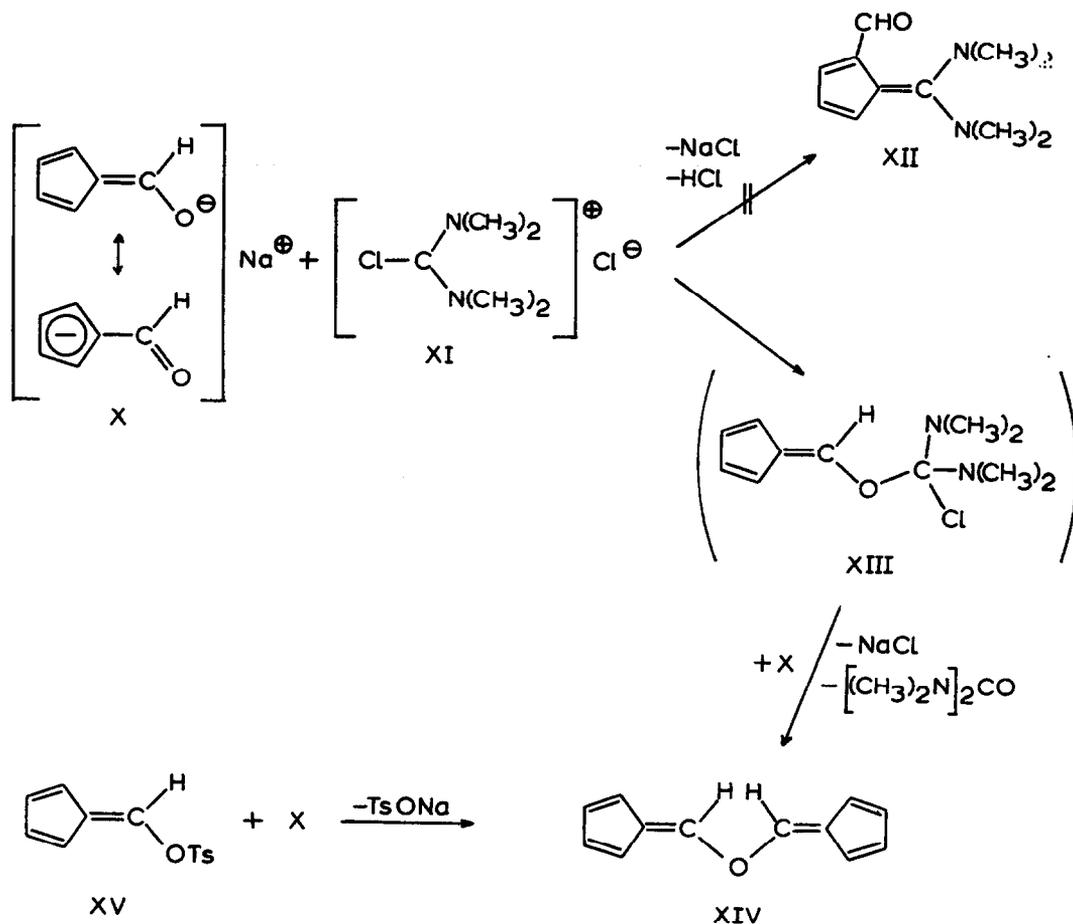
Im Gegensatz dazu liefert die gleiche Umsetzung des 6.6-Bis(dimethylamino)fulvens IV auch bei -50° C nicht das erwartete Monoformylierungs-Produkt V, sondern unmittelbar das 6.6-Bis(dimethylamino)-fulven-3.4-bis(N.N-dimethylaldimmonium)salz VI, das als Di-perchlorat in 84%iger Ausbeute isoliert werden konnte. Die alkalische Hydrolyse von VI bei 20° C ergibt in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration 25 % des erwarteten Dialdehyds VII (hellgelbe Nadeln, Schmp. $199 - 201^{\circ}$ C) (2) bzw. 33 % 2-Formyl-[6-hydroxy-fulven]-4-N.N-dimethylcarboxamid VIII (gelbe Blättchen, Schmp. $137 - 138^{\circ}$ C u. Z.) oder 21 % 2-Formyl-[6-hydroxy-fulven]-4-carbonsäure IX (gelbe Blättchen, Z. P. 210° C) (Tab. 1).



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 vereint 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 H₂-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	
	λ_{\max}	nm (log ϵ)	τ (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 ₃ CN)	
VII	300 (4.51)		-0.05/S/2H	3.06/S/2H
	346 (4.41)	(in CH ₂ Cl ₂)	6.86/S/12H (in CD ₂ Cl ₂)	
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 ₃)
IX	256 (4.57)	320 (3.87)	-2.60/S/2H ^{a)}	0.85/S/2H
	377 (3.72)	(in Dioxan)	2.17/S/2H	(in DMSO-d ₆)
XIV	249 (3.63)	256 (3.65)	2.83/D/2H	3.23-3.77/M/8H (in CDCl ₃)
	315 (4.58)	(in CH ₂ Cl ₂)		
	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(dimethylamino)-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.