

Die Synthese von 6-Hydroxyfulvenestern aus 7-Oxanorbornadien- bzw. 3-Oxaquadricyclanestern¹⁾

Dieter Stusche und Horst Prinzbach*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., Lehrstuhl für Organische Chemie, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21

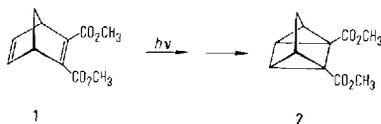
Eingegangen am 14. Juni 1973

Die 6-Hydroxyfulvenester **9a–d** entstehen bei der direkten Belichtung ($\lambda > 280$ nm) der Oxanorbornadienester **3a–d** in Ausbeuten von 5–10%, bei der acetone-sensibilisierten Anregung in Ausbeuten von 5–55% und bei der durch Cu^{I} - oder Ag^{I} -Salze katalysierten Isomerisierung der Oxaquadricyclanester **5a–d** in Ausbeuten von 40–60%.

Synthesis of 6-Hydroxyfulvene Esters from 7-Oxanorbornadiene- and 3-Oxaquadricyclane Esters¹⁾

The 6-hydroxyfulvene esters **9a–d** are formed upon direct excitation ($\lambda > 280$ nm) of the oxanorbornadiene esters **3a–d** in yields of 5–10%, upon acetone sensitized excitation in yields of 5–55% and upon Cu^{I} or Ag^{I} salt catalyzed isomerisation of the oxaquadricyclane esters **5a–d** in yields of 40–60%.

Die Isomerisierung des Norbornadien-diester **1** zum Quadricyclandiester **2** verläuft bei direkter Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ nm praktisch quantitativ²⁾. Auch bei zahlreichen weiteren Norbornadien-Derivaten wird diese $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition durch keinerlei Nebenreaktionen beeinträchtigt³⁾. Demgegenüber ist die unter gleichen Bedingungen ausgeführte Photoreaktion des Oxanorbornadien-diester **3a** nicht einheitlich. Zwar wird der Oxaquadricyclandiester **5a** mit hoher Selektivität ($> 80\%$) gebildet, doch entsteht daneben ein Konkurrenzprodukt, das sich durch ein intensives, rotverschobenes Absorptionsmaximum um 310 nm mit langsamem Abfall der Absorptionskurve in den sichtbaren Bereich hinein zu erkennen gibt⁴⁾.



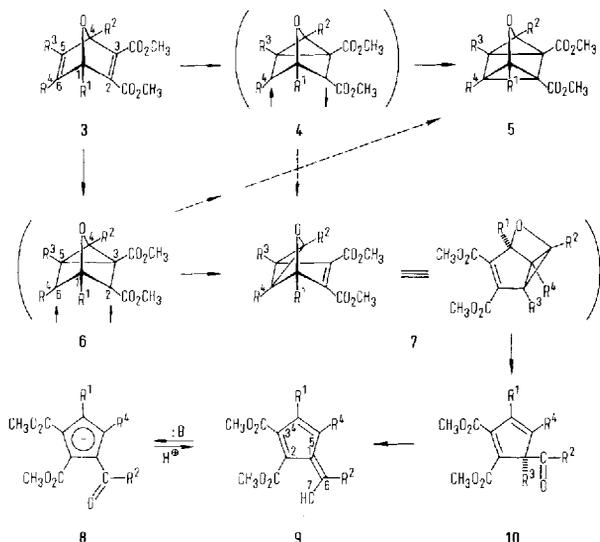
¹⁾ 51. Mitteilung in der Reihe Photochemische Umwandlungen; 50. Mitteil.: H. Sauter, H.-G. Hörster und H. Prinzbach, *Angew. Chem.*, im Druck.

²⁾ S. J. Cristol, J. K. Harrington und M. S. Singer, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1529 (1966).

³⁾ W. L. Dilling, *Chem. Rev.* **1966**, 372; R. N. Warrener und J. B. Bremner, *Pure Appl. Chem.* **16**, 117 (1966); H. Prinzbach, ebenda **16**, 17 (1968); H.-D. Scharf, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 216 (1969); G. Kaupp und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **52**, 959 (1969).

⁴⁾ D. Stusche, Diplomarbeit, Univ. Freiburg i. Br. 1968; W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2579 (1971).

Diese Konkurrenzreaktion tritt auch bei der Isomerisierung der verwandten Oxanorbornadien-Verbindungen **3b–d** in vergleichbarem Umfang auf (5–10%)⁵⁾. Wir haben diese Nebenprodukte als die 6-Hydroxyfulvendiester **9a–d** aufgeklärt. Zur Abtrennung der Hydroxyfulvene **9a–d** von den Tetracyclen **5a–d** nutzt man die bekannt hohe Acidität dieser Fulvene aus. Sie werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung in die Salze **8a–d** übergeführt und durch vorsichtiges Ansäuern praktisch verlustlos wieder freigesetzt⁶⁾.



	R^1	R^2	R^3	R^4
a	H	H	H	H
b	H	$CH_2OC_2H_5$	H	H
c	CH_3	CH_3	H	H
d	H	H	CO_2CH_3	CO_2CH_3
1b, 9, 10 d	CO_2CH_3	H	H	CO_2CH_3

Die als gelb-orangefarbene bis gelb-braune Öle (**9a–c**) bzw. als gelbe Kristalle (**9d**) isolierten Fulvene sind an der Luft unbeständig und zersetzen sich rasch zu tiefarbigem Polymeren. Sie werden in Form ihrer stabilen Natriumsalze **8a–d** aufbewahrt.

In Ausbeuten von 35–55% werden die Fulvene **9a–c** neben **5a–c** bei der durch Aceton sensibilisierten Energieübertragung erhalten, während die Ausbeute im Falle von **9d** unverändert niedrig (5%) bleibt.

5) H. Prinzbach, P. Vogel und W. Auge, *Chimia* **21**, 469 (1968); P. Würsch, Dissertation, Univ. Lausanne 1970.

6) Im Falle von **8d** läßt sich 1H -NMR-spektrometrisch zeigen, daß die Protonierung zuerst an einem 5-Ring-Kohlenstoffatom erfolgt.

In vergleichbaren Ausbeuten (40–60%) gewinnt man **9a–c** und **9d** durch Einwirkung katalytischer Mengen Silbertetrafluoroborat auf die Oxaquadricyclane **5a–d** (CH_2Cl_2 , 20°C). Die Umlagerungen **5a–c** \rightarrow **9a–c** lassen sich auch mit Kupfer(I)-chlorid katalysieren, nur daß diese weniger schnell ablaufen und daß zudem die Ausbeuten an **9a–c** durchweg geringer sind. Erwartungsgemäß wird die Geschwindigkeit der Ag^+ -katalysierten Reaktionen nachhaltig durch die Zahl der Esterreste beeinflusst; während die Diester **5a–c** in wenigen Minuten quantitativ umgesetzt sind, lagert sich der Tetraester **5d** erst in 1–2 Wochen um. NMR-Spektroskopisch läßt sich in CDCl_3 -Lösung das Auftreten von zwei nicht sehr stabilen, bislang nicht eindeutig identifizierten Zwischenprodukten wahrscheinlich machen (s. exp. Teil). Der Tetraester **5d** nimmt auch insofern eine Sonderstellung ein, als bei der Einwirkung äquivalenter Mengen AgBF_4 ein kristalliner Komplex ausfällt, dem lt. Elementaranalyse die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{AgBF}_4\text{O}_9$ (1:1) zukommt. Dieser ist im kristallinen Zustand stabil, zerfällt in Lösung aber in seine Komponenten. Da sich das in KBr registrierte IR-Spektrum additiv aus den Spektren der Komponenten zusammensetzt und insbesondere die $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingungen keine wesentlichen Änderungen aufweisen, nehmen wir an, daß bei **5d** die Komplexierung von AgBF_4 am Brückensauerstoffatom erfolgt ist⁷⁾.

Maßgebend für die Strukturzuordnung der Hydroxyfulvene waren die leichte Deprotonierbarkeit zu den korrespondierenden Basen **8a–d** und die typischen spektroskopischen Daten (s. exp. Teil). Im Einklang mit den von *Hafner* et al. beschriebenen 6-Hydroxyfulvenaldehyden⁸⁾ sowie mit einer Reihe sehr ähnlicher Systeme⁹⁾ sind die Diester **9a–c** in Methanol noch weitgehend undissoziiert und in ihren Elektronenspektren durch Maxima um 370, 320 und 240 nm charakterisiert, während der sehr viel acidere Tetraester **9d** in Methanol bereits bevorzugt als korrespondierende Base mit einem längstwelligen Maximum bei 333 nm vorliegt^{8,10)}. Die durch den sehr tiefen τ -Wert des Hydroxylprotons (7-H; $\tau = -5.2$ bis -6.5 in CCl_4) sowie durch das Fehlen der Formyl- $\text{C}=\text{O}$ -IR-Frequenz u. a. belegte starke Chelatisierung der Hydroxylgruppe legt eine Estergruppe in der Position C-2 fest. Die vicinale Stellung der zweiten Estergruppe (an C-3) folgt für **9a, b** aus der für Fulvene typischen Größenordnung der Kopplung $J_{4,5} = 5.0 \text{ Hz}$ ¹¹⁾ sowie aus der sehr tiefen Lage des 6-H-Signals für **9a, d**, was dessen Stellung an C-6 verlangt. Allerdings können allein auf der Basis der spektroskopischen Daten Alternativformeln für **9b** – mit ver-

⁷⁾ *G. Adames, C. Bibby und R. Grigg, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 491.*

⁸⁾ *K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss und G. Schulz, Chem. Ber. 97, 2066 (1964); vgl. auch W. J. Linn und W. H. Sharkey, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4970 (1957); H. M. Pickett, ebenda 95, 1770 (1973).*

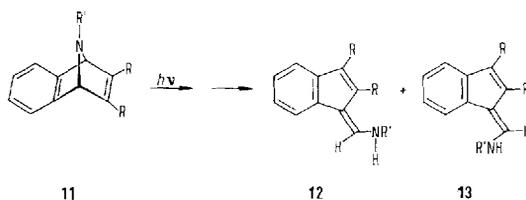
⁹⁾ *R. F. Childs, R. Grigg und A. W. Johnson, J. Chem. Soc. C 1967, 201; M. Mahendran und A. W. Johnson, Chem. Commun. 1970, 10; R. C. Allgrove, L. A. Cort, J. A. Elvidge und U. Eisner, J. Chem. Soc. C 1971, 434.*

¹⁰⁾ Vgl. die hohe Acidität des Cyclopentadien-tetraesters (*G. Seitz, Angew. Chem. 78, 680 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 670 (1966)*), und Cyclopentadien-pentaesters (*E. LeGoff und R. LaCount, J. Org. Chem. 29, 423 (1964)*).

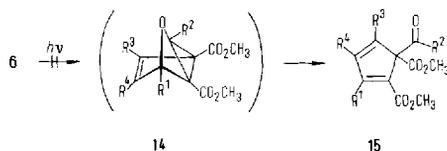
¹¹⁾ Für eine Übersicht s. *P. Yates in Advances in Alicycl. Chemistry, Academic Press, Bd. 2, S. 59 ff, New York 1968; H. L. Ammon und H. L. Wheeler, Chem. Commun. 1971, 2489.*

tauschten Substituenten an C-3 und C-6 (R^2) — sowie für **9c** nicht eindeutig ausgeschlossen werden. Zugunsten der hier formulierten Substituentenanordnung sprechen indes die für die Umlagerungen **3** → **9** sinnvollen Bildungswege.

Durch Kontrolleexperimente ist sichergestellt, daß die Hydroxyfulvene **9a–d** weder bei der direkten noch bei der sensibilisierten Belichtung über **5a–d** bzw. über die daraus thermisch entstehenden Oxepine gebildet werden. In Anlehnung an die durch Aceton sensibilisierten Di- π -Methan-Umlagerungen in phenyl-substituierten Norbornadienestern^{12a)} formulieren wir die Bildung von **9a–c** bei der indirekten Anregung über eine Di- π -Methan-Umlagerung auf der Stufe der Triplett-radikale **6a–c** zu den bisher hypothetischen 6-Oxatricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hept-3-en-Derivaten **7a–c**^{12b)}, über deren Isomerisierung zu **10a–c** und Enolisierung. Für **9d** kann dieser Mechanismus natürlich nicht zutreffen; hierfür bietet sich ein Bildungsweg vergleichbar etwa der Isomerisierung des Benzazanorbornadiens **11** zu den Benzaminofulvenen **12**, **13** an¹³⁾.



Daß in **6a–c** lediglich die durch eine Estergruppe aktivierte Bindung C-3/C-4 und nicht auch die Bindung C-4/C-5 zu **14a–c** bzw. **15a–c** wandert, ist im Einklang mit früheren Befunden¹⁴⁾. Allerdings addieren sich die Ausbeuten an **5a–c** und **9a–c** nicht völlig zu 100% (>95%); ein geringfügiger Anteil an **15a–c** kann deshalb nicht ausgeschlossen werden. Offen bleiben muß auch die Frage bezüglich der Zwischenprodukte (**4**¹⁵⁾?, **7**?) bei der direkten Photoreaktion.



Was das Verhalten der Oxatetracyclen **5a–d** gegenüber Ag^I - und Cu^I -Salzen betrifft, so ist der in der Stabilität des Komplexes aus **5d** mit $AgBF_4$ evidente retardierende Effekt der Esterreste durch zahlreiche Analogiebeispiele belegt¹⁶⁾. Gesichert ist auch, daß die Oxanorbornadiene **3a–d** mit den gleichen Salzen nicht die Fulvene

^{12a)} H. Prinzbach und M. Thyes, Chem. Ber. **104**, 2489 (1971).

^{12b)} Ein analoges, zusätzlich anelliertes, bicyclisches Azetidin ist kürzlich bei der acetonsensibilisierten Anregung des 7-*tert*-Butoxycarbonyl-2,3-benzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diens in 94% Ausb. isoliert worden. In Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure lagert sich dieses glatt zum entsprechenden Benzaminofulven um (J. S. Swenton, Privatmitteilung).

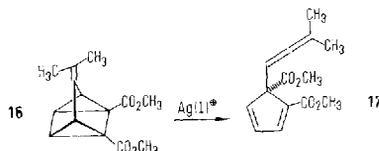
¹³⁾ G. Kaupp, J. Perreten, R. Leute und H. Prinzbach, Chem. Ber. **103**, 2288 (1970).

¹⁴⁾ Vgl. die Isomerisierung von **29** in l. c.¹²⁾, S. 2502.

¹⁵⁾ G. Kaupp, Angew. Chem. **83**, 361 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 340 (1971).

¹⁶⁾ Z. B. G. F. Koser, Chem. Commun. **1971**, 388; P. G. Gassmann, T. J. Atkins und J. T. Lumb, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7757 (1972); L. A. Paquette und J. S. Ward, Tetrahedron Lett. **1972**, 4909.

9a–d liefern, mithin nicht Zwischenstufen sein können. Darüber hinaus indes ist jede weitere mechanistische Deutung gegenwärtig problematisch. So ist es bereits fraglich, ob der Angriff des Katalysators an den vier Substraten **5a–d** in der gleichen Position erfolgt¹⁷⁾. Diese Schwierigkeiten werden zusätzlich verdeutlicht durch den Befund, wonach unter gleichen Bedingungen der Isopropyliden-quadricyclandiester **16**¹⁸⁾ zu dem Allen **17** mit geminalen Allen- und Esterresten isomerisiert wird¹⁹⁾.



Unbeschadet dieser mechanistischen Unklarheiten sind die durch Aceton sensibilisierte Photoisomerisierung von Oxanorbornadienestern bzw. die Ag^{I} - bzw. Cu^{I} -katalysierte Isomerisierung von Oxaquadricyclanestern zur Darstellung spezifisch substituierter 6-Hydroxyfulven-Abkömmlinge präparativ brauchbar²⁰⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind mit einem Bock-Monoskop bestimmt und nicht korrigiert. Die UV-Spektren wurden an einem Zeiss DMR 21, die IR-Spektren an einem PE Infracord und die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren an einem Varian A 60 D Spektrometer registriert. Alle τ -Werte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind – sofern nicht anders spezifiziert – auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen. Die Mikroanalysen wurden in der analytischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt. Als Lichtquellen wurden Hanau Q 81 Hg-Hochdruckbrenner eingesetzt; die Reaktionslösungen waren durchweg mit hochgereinigtem Stickstoff gesättigt.

6-Hydroxy-2,3-fulvendicarbonsäure-dimethylester (**9a**)

a) Aus **3a**: Die Lösung von 2.0 g (9.5 μmol) **3a** in 300 ml Äther (10°C) wird unter Pyrex-filtration belichtet, bis das Maximum bei 317 nm nicht mehr weiter ansteigt. Die gelbe Lösung wird mit wäbr. NaHCO_3 -Lösung extrahiert, die gelbbraune wäbr. Phase zweimal mit Methylenchlorid gewaschen, mit verd. Salzsäure angesäuert und rasch mit CCl_4 extrahiert. Aus der

¹⁷⁾ **9c** entsteht auch bei der durch konz. Schwefelsäure ausgelösten Isomerisierung von **5c** (*A. W. McCulloch, B. Stanovnik, D. G. Smith und A. G. McInnes, Can. J. Chem.* **49**, 241 (1971)).

¹⁸⁾ *H. Prinzbach, Pure Appl. Chem.* **16**, 17 (1968).

¹⁹⁾ *S. F. Nelsen, J. P. Gillespie und P. J. Hintz, Tetrahedron Lett.* **1971**, 2361; *D. Stusche, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br.* 1972. Für die jüngst publizierten Isomerisierungen von **3a, c** und **5a, c** zu **9a, c** mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ werden tentativ dipolare Rh-organische Zwischenstufen formuliert (*A. Bruggink und H. Hogeveen, Tetrahedron Lett.* **1972**, 4961).

²⁰⁾ Bei der Belichtung mehrerer CO_2CH_3 - bzw. CF_3 -substituierter 7-Azanorbornadien-Verbindungen²¹⁾ in Aceton war nur in einem einzigen Fall (*N-p*-Nitrophenylidicster) das 6-Aminofulven Hauptprodukt (ca. 80%)²²⁾.

²¹⁾ *R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta* **51**, 888 (1968).

²²⁾ *H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing, Angew. Chem.* **80**, 78 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 67 (1968); *J. Markert, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br.* 1973; *H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert, Chem. Ber.* **106**, 3824 (1973), nachstehend.

zweimal mit verd. Salzsäure gewaschenen Lösung wird **9a** in 7.5proz. Ausb. als gelbbraunes Öl (¹H-NMR-spektroskopisch und gravimetrisch als **8a** bestimmt) isoliert. **9a** zersetzt sich langsam an der Luft und muß unter N₂ aufbewahrt werden. Wird die Reaktion in Aceton unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt, beträgt die Ausbeute an isoliertem **9a** 38%.

b) Aus **5a**: Die Suspension von ca. 160 mg Silbertetrafluoroborat in einer Lösung von 0.64 g (3.0 mmol) **5a** in 50 ml CH₂Cl₂ wird bis zum völligen Umsatz von **5a** gerührt (ca. 10 min; Dünnschichtkontrolle). Nach Waschen mit Wasser, Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels fällt ein öliges Produkt an, das laut DC aus polymerem Material und **9a** besteht. Zur Reindarstellung wird **9a** an Sephadex LH 20 mit O₂-freiem Methanol chromatographiert; Ausb. 0.35 g (54%). Mit CuCl als Katalysator verläuft die Reaktion ca. dreimal langsamer; Ausb. 0.26 g (40%).

UV (Methanol): λ_{max} (ε) = 370 (2300); 317 (18500); 241 nm (8600); (Reproduzierbarkeit der ε-Werte ca. 10%). — IR (CCl₄): 2950, 1730, 1630 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = -5.21 (7-H, d, J_{7,6} = 13.0 Hz); 2.19 (6-H, d); 3.24 (4-H, d, J_{4,5} = 5.0); 3.62 (5-H, d); 6.10 (s, OCH₃); 6.19 (s, OCH₃).

Wegen seiner Zeretzlichkeit wird **9a** als Natriumsalz **8a** analysiert. Dazu wird die Lösung von 0.42 g (2.0 mmol) **9a** in ca. 20 ml CH₂Cl₂ mit überschüss. NaHCO₃-Lösung extrahiert, die wäbr. Phase zweimal mit wenig CH₂Cl₂ geschüttelt, das Wasser i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende NaHCO₃ mit Acetonitril digeriert. Das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende braune Öl kristallisiert aus wenig Aceton in gelben Kristallen, Zers.-P. 270°C.

UV (Methanol): λ_{max} (ε) = 331 (21000); 257 nm (11000). — IR (KBr): 3010, 2975, 2935, 2890 cm⁻¹. — ¹H-NMR (D₂O; TMS extern): τ = 0.40 (6-H, d, J_{5,6} = 0.6 Hz); 3.16 (4-H, d, J_{4,5} = 4.4 Hz); 3.23 (5-H, dd); 5.90 (s, OCH₃); 6.00 (s, OCH₃).

Na[C₁₀H₉O₅] (232.2) Ber. C 51.73 H 3.91 Gef. C 51.12 H 4.30

6-(Diäthoxymethyl)-6-hydroxy-2,3-fulvendicarbonsäure-dimethylester (**9b**)

a) Aus **3b**: 1.0 g (3.2 mmol) **3b** werden entsprechend **3a** in Äther bzw. in Aceton belichtet. Beim Einengen der Lösung scheidet sich zuerst der Oxaquadricyclandiester **5b**, schließlich **9b** als rotbraunes Öl ab. Ausb. 10 bzw. 53%.

b) Aus **5b**: 0.80 g (2.5 mmol) **5b** werden mit AgBF₄ bzw. CuCl entsprechend **5a** umgesetzt und das Rohprodukt zur Reindarstellung an Sephadex LH 20 chromatographiert. Ausb. 0.40 g (48%) bzw. 0.25 g (32%).

UV (Methanol): λ_{max} (ε) = 370 (3600); 320 (26000); 239 nm (11300); (Reproduzierbarkeit der ε-Werte ca. 10%). — IR (CCl₄): 2900, 1730, 1630 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = -6.20 (7-H, br.s); 2.63 (4-H, d, J_{4,5} = 5.0 Hz); 3.65 (5-H, d); 4.69 (8-H, br.s); 6.10 (s, OCH₃); 6.20 (s, OCH₃); 6.26; 6.38 (CH₂, m, J_{9,9'} = 9.5, J_{9,10} = J_{9',10} = 7.0 Hz); 8.76 (CH₃, t).

Zur Elementaranalyse wird **9b** entsprechend der Darstellung von **8a** in das Natriumsalz **8b** übergeführt. Rosa Kristalle, Zers.-P. 263–265°C (Aceton), 90–95%.

UV (Methanol): λ_{max} (ε) = 331 (19000); 288 nm (50000). — IR (KBr): 2970–2880, 1710, 1680, 1580 cm⁻¹. — ¹H-NMR (D₂O; TMS extern): τ = 3.16 (4-H, d, J_{4,5} = 4.5 Hz); 3.28 (5-H, d); 4.31 (8-H, s); 5.87 (s, OCH₃); 6.00 (s, OCH₃); 6.06 (CH₂, q, J_{9,10} = 7.0 Hz); 8.54 (CH₃, t).

Na[C₁₅H₁₉O₇] (334.3) Ber. C 53.89 H 5.73 Gef. C 53.60 H 5.51

6-Hydroxy-4,6-dimethyl-2,3-fulvendicarbonsäure-dimethylester (**9c**)

a) Aus **3c**: Belichtung in Äther bzw. Aceton sowie Aufarbeitung wie bei **3a**; gelbbraunes Öl. Aus 1.0 g (4.2 mmol) **3c** 0.12 g (12%) bzw. 0.58 g (58%).

b) Aus **5c**: Isomerisierung mit AgBF₄ bzw. CuCl sowie Isolierung und Reinigung wie bei **5a** beschrieben. Aus 0.90 g (3.9 mmol) **5c** 0.63 g (68%) bzw. 0.57 g (62%).

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 380$ (4900); 323 (12000); 235 nm (13500); (Reproduzierbarkeit der ϵ -Werte ca. 10%). — IR (CCl₄): 2900, 1730, 1530–1610 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = -5.37$ (7-H, s); 3.42 (5-H, q, $J_{5,\text{CH}_3} = 1.0$ Hz); 6.18 (s, OCH₃); 6.25 (s, OCH₃); 7.60 (6-CH₃, s); 8.02 (4-CH₃, d).

Das Natriumsalz **8c** wird entsprechend **8a** zu über 90% in rosaroten Kristallen gewonnen. Zers.-P. 240–242°C (Aceton).

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 330$ (20000); 249 nm (18000). — IR (KBr): 3000, 2945–2900, 1700–1670, 1650–1620, 1580–1550 cm⁻¹. — ¹H-NMR (D₂O; TMS extern): $\tau = 3.44$ (5-H, q, $J_{5,\text{CH}_3} = 1.0$ Hz); 5.90 (s, OCH₃); 6.00 (s, OCH₃); 7.44 (6-CH₃, s); 7.50 (4-CH₃, d).

6-Hydroxy-2,3,4,5-fulventetracarbonsäure-tetramethylester (**9d**)

a) Aus **3d**: Entsprechend **3a** durch Belichtung in Äther bzw. Aceton aus 1.0 g (3.1 mmol) **3d** jeweils 0.05 g (5%) gelbe Kristalle (CCl₄), Schmp. 116–116.5°C.

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 333$ (18000); 260 nm (17000). — IR (CCl₄): 3000, 2950, 1710–1750, 1610–1640 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = -6.50$ (7-H, d, $J_{7,6} = 13.5$ Hz); 1.33 (6-H, d); 6.00 (s, OCH₃); 6.05 (s, 2 OCH₃); 6.15 (s, OCH₃). — MS: $m/e = 326$ (M⁺, 43%); 311 (1); 295 (35); 294 (95); 279 (1); 263 (100); 247 (33); 236 (59); 204 (77).

C₁₄H₁₄O₉ (326.2) Ber. C 51.86 H 4.35 Gef. C 51.54 H 4.45

b) Mit Cu^I-Chlorid setzt sich **5d** auch in mehreren Tagen nicht um. Bei der wie für **5a** beschriebenen Umsetzung mit äquimolaren Mengen AgBF₄ scheidet sich aus der CH₂Cl₂-Lösung eine in farblosen Nadeln kristallisierende Verbindung aus, die bei –30°C unter Luftausschluß beständig ist, sich an der Luft unter Bildung intensiv rotgefärbter Produkte zersetzt. Schmp. 124–128°C.

C₁₄H₁₄O₉·AgBF₄ (520.9) Ber. C 32.28 H 2.71 Ag 20.71 Gef. C 31.65 H 3.07 Ag 21.01

c) Bleibt die Lösung von 0.65 g (2.0 mmol) **5d** in 20 ml CDCl₃ in Gegenwart katalytischer Mengen AgBF₄ längere Zeit (ca. 2 Wochen) stehen, läßt sich ¹H-NMR-spektrometrisch die Umlagerung zu einem instabilen Produkt (¹H-NMR: τ 6.05 (6H), 6.12 (6H), 7.99 (2H) verfolgen; dieses geht langsam in ein weiteres, unbeständiges Produkt über (¹H-NMR: u.a. τ 1.22 (Aldehyd?)). Schließlich (nach ca. 3 Wochen) liegt ein Produktgemisch vor, das lt. ¹H-NMR-Analyse ca. 50% des Fulvens **9d** enthält. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand aus CCl₄ umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (40%).

Das Natriumsalz **8d** wird entsprechend **8a** in über 90proz. Ausb. in Form von farblosen Kristallen gewonnen. Zers.-P. 280°C (Aceton).

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 330$ (14300); 272 nm (37500). — IR (KBr): 3020, 2990, 2950, 2880, 2830, 1730, 1680, 1645, 1620, 1600 cm⁻¹. — ¹H-NMR (D₂O; TMS extern): $\tau = -0.11$ (s, 6-H); 5.99 (s, 2 OCH₃); 6.02 (s, 2 OCH₃).

Beim Ansäuern einer wäbr. Lösung entsteht ein Produkt (¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 1.40$ (s, 1H); 6.03 (s, 2 OCH₃); 6.12 (s, 2 OCH₃)), das sich mit CCl₄ ausschüttern läßt und sich langsam in **9d** umlagert.

[225/73]