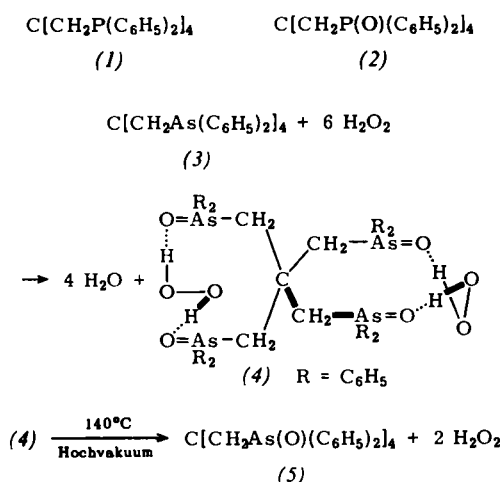


Tetrakis(diphenylarsorylmethyl)methan - Wasserstoffperoxid-1:2-Addukt (4), das erst beim Erhitzen im Hochvakuum unter Abspaltung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in das Tetrakis(diphenylarsorylmethyl)methan (5) übergeht.



Zusammensetzung und monomerer Bau von (4) und (5) werden durch Elementaranalysen und osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in CHCl<sub>3</sub> bewiesen. Nach Aufschlammern von (4) in verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> läßt sich mit TiOSO<sub>4</sub> Wasserstoffperoxid nachweisen. Die Strukturen von (4) und (5) folgen aus den IR-Spektren. Diese zeigen neben den Absorptionen von (3) [4] je eine breite Bande der (As=O)-Valenzschwingung [5] bei 895 cm<sup>-1</sup> (sst) sowie die zu erwartenden [6] Verschiebungen von  $\nu_{1,2}(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5)$  [4] und  $\nu(\text{AsC}_3)$  [4] um ca. 10 bzw. 40 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen. Im IR-Spektrum von (4) erscheinen zusätzlich die Absorptionen des addierten Wasserstoffperoxids, sie entsprechen in ihrer Lage weitgehend denen des kristallinen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [7] (Tabelle 1) und stimmen hinsichtlich der (O-H)-Valenzschwingungen auch recht gut mit den für (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>AsO·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beobachteten [8] überein. Aus der im Vergleich zum gasförmigen und flüssigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\nu(\text{O}-\text{H})$  bei ca. 3600 bzw. 3400 cm<sup>-1</sup>) [9] langwelligen Verschiebung von  $\nu_s$ - und  $\nu_{as}(\text{O}-\text{H})$  folgt, daß beide H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle, entsprechend den Erwartungen für (4), keine freien OH-Gruppen mehr besitzen und daher als zweizählige Additionspartner starke Wasserstoffbrücken zu den arsengebundenen Sauerstoffatomen ausbilden. Ihre intramolekulare, zweizählige Wirkungsweise ergibt sich aus der monomeren Molekülstruktur von (4): Die elfgliedrigen spirocyclisch verknüpften Ringe ermöglichen den H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekülen weiterhin die energetisch bevorzugte [10] trans-Anordnung der H-Atome beizubehalten. Für eine trans-Konfiguration der H-Atome spricht auch die geringe Intensität von  $\nu(\text{O}-\text{O})$  (geringes Dipolmoment der O-O-Gruppierung). Obwohl im Bereich der (O-O)-Valenzschwingungen [11] die intensitätsstarke, breite Absorption der (As=O)-Valenzschwingung auftritt und es denkbar wäre, daß sie  $\nu(\text{O}-\text{O})$  verdeckt, erscheint die Zuordnung zur Bande bei 920 cm<sup>-1</sup> doch sicher, da diese bei (5) fehlt. Die den (=O···H-)-Brücken entsprechende Valenzschwingung [5] wird der breiten Bande bei 2820 cm<sup>-1</sup> zugeordnet. Bis auf

Tabelle 1. IR-Absorptionen von (4) und kristallinem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [7] (cm<sup>-1</sup>).

Zuordnung	(4)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
$\nu_s(\text{O}-\text{H})$	3270 Sch	3291
$\nu_{as}(\text{O}-\text{H})$	3170 m-st	3208
$\nu(\text{O}\cdots\text{H}-)$	2820 m, breit	2732 [a]
$\delta_s(\text{O}-\text{O}-\text{H})$	1403 s-m	1404
$\delta_{as}(\text{O}-\text{O}-\text{H})$	1388 m-st	1380
$\nu(\text{O}-\text{O})$	920 s-m	880
$\rho_t(\text{O}-\text{O}-\text{H})$	640 s-m	635

[a]  $\nu(\text{O}\cdots\text{H}-)$  und/oder Ober- bzw. Kombinations-ton von  $\delta_s$ - und  $\delta_{as}(\text{O}-\text{O}-\text{H})$ .

wenige Ausnahmen [6] werden bei der Koordinierung von (As=O)-Gruppen an Metalle die  $\nu(\text{As}=\text{O})$ -Absorptionen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Daß bei (4) eine derartige Verschiebung praktisch nicht beobachtet wird, dürfte in der kleineren Masse und der geringeren Elektronenakzeptorfähigkeit der Protonen des Wasserstoffperoxids begründet sein.

#### Arbeitsvorschrift:

700 mg (0,71 mmol) (3) werden in 50 ml Aceton unter Rühren und Erhitzen unter Rückfluß mit 1 ml 30-proz. (ca. 9 mmol) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Hierbei geht (3) langsam in Lösung, und nach etwa 30 min liegt eine klare, farblose Lösung vor, die noch weitere 30 min erhitzt wird. Nach Entfernen von Aceton, Wasser und überschüssigem Wasserstoffperoxid im Vakuum bei 15 °C hinterbleibt eine farblose, ölige Flüssigkeit, die im Hochvakuum kristallin erstarrt. Der Rückstand wird nach ca. 30-min. Trocknen im Hochvakuum in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 50 ml Petroläther erneut gefällt. Das so analysenrein erhältliche (4) wird abfiltriert, viermal mit je 5 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. (4) ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CHCl<sub>3</sub> sehr gut löslich, in Aceton und Acetonitril gut und in Äther, Petroläther, CS<sub>2</sub> und Benzol nahezu unlöslich. Ausbeute 80%. Fp: ab 104 °C Abspaltung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Erhitzt man (4) 5–6 Std. im Hochvakuum auf 130–140 °C, so entsteht unter Abdestillieren von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ein bräunliches Produkt, das in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 25 ml Petroläther gefällt wird. Das auf diese Weise farblos und kristallin anfallende (5) wird abfiltriert, mehrmals mit 5 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Fp = 204–207 °C (Zers.).

Eingegangen am 11. Juni 1968 [Z 841]

[\*] Dr. J. Ellermann und Dipl.-Chem. D. Schirmacher  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Fahrstraße 17

[1] 18. Mitteilung über spiroheterocyclische und heterobicyclische Verbindungen. – 17. Mitteilung: J. Ellermann u. W. H. Gruber, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

[3] J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. 100, 2220 (1967); und die dort zitierte Literatur.

[4] J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 100, 1230 (1967).

[5] Die Schwingungen der vier (As=O)-Gruppen und (=O···H-)-Brücken sowie der zwei addierten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle werden nur einfach beobachtet, da die einzelnen (As=O)-Gruppen in (4) weder bindings- noch massenmäßig miteinander koppeln. Dies entspricht den Erwartungen nach der Methode der lokalen Symmetrie (vgl. F. A. Cotton, A. Liehr u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 2, 141 (1956)).

[6] G. B. Deacon u. R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1965, 6107; und die dort zitierte Literatur.

[7] R. L. Miller u. D. F. Hornig, J. chem. Physics 34, 265 (1961).

[8] G. V. Howell u. R. L. Williams, J. chem. Soc. (London) A 1968, 117.

[9] K. Nakamoto: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, New York 1963, S. 97.

[10] R. H. Hunt, R. A. Leacock, C. W. Peters u. K. T. Hecht, J. chem. Physics 42, 1931 (1965).

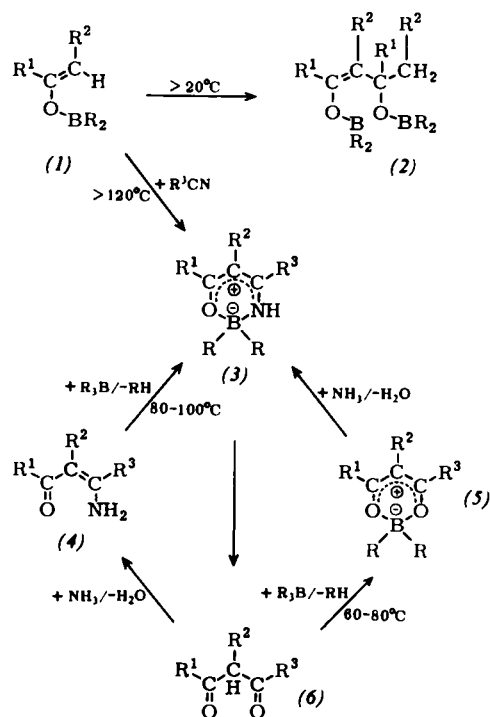
[11] W. P. Griffith u. T. D. Wickins, J. chem. Soc. (London) A 1968, 397.

## Addition substituierter Vinyloxyborane an Nitrile

Von R. Köster und W. Fenzl[\*]

Substituierte Vinyloxyborane vom Typ (1) dimerisieren bereits bei Raumtemperatur zu (2), während R<sub>2</sub>B-O-CH=CR<sub>2</sub><sup>2</sup> und R<sub>2</sub>B-O-CR<sup>1</sup>=CR<sub>2</sub><sup>2</sup> stabile, im allgemeinen unzersetz destillierbare Verbindungen sind [1]. Mit Nitrilen bilden sich aus (1) in einer gezielten Reaktion die thermisch und hydrolytisch stabilen, meist gelben bis orangefarbenen Heterocyclen (3) (vgl. Tabelle 1) mit resonanzstabilisiertem  $\pi$ -System.

Ihre Struktur wurde vor allem durch  $^1\text{H}$ -NMR- und Massenspektren ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ , Hauptbruchstücke:  $\text{M}-\text{Äthyl}$ ) bewiesen. (3d) (aus (4d) gewonnen) sowie einige Aryl-Derivate waren bereits bekannt<sup>[2]</sup>. Wir stellten (3d) jetzt auch aus (6d) über (4d) und (5d)<sup>[2a]</sup> her.



Die Addition von (1) an Nitrile zu (3) verläuft schnell oberhalb 120 °C. Am besten wird (1) (Varianten A–F) in Gegenwart eines Nitrils erzeugt und nicht isoliert.

Substituierte Vinyloxyborane (1) bilden sich neben Äthan aus Triäthylboran und einer Carbonylverbindung mit der Teilstruktur  $-\text{CH}_2\text{CO}-$  (Variante A). Mit Ketonen erhält man (1) in ca. 90 % Ausbeute, mit Aldehyden nur in Ausbeuten von etwa 40%. Gleichzeitig werden unter Abspaltung von Äthylen Diäthyl-alkoxyborane gebildet<sup>[3,4]</sup>. Mit Tripropylboran und höheren Trialkylboranen bilden auch Ketone keine wesentlichen Mengen an (1) oder (3) (ca. 7%). Aus Aldehyden  $\text{CHR}_2-\text{CHO}$  und Triphenyl- oder Tribenzylboran erhält man infolge nahezu quantitativer Enolyse die thermisch stabilen Alkenyloxydiorganoborane  $\text{R}_2\text{BOCH}=\text{CR}_2$ . (1) kann auch wie Vinyloxymetallverbindungen<sup>[5]</sup> durch 1,4-Addition von Triäthylboran an Methylvinylketon<sup>[6]</sup> (Variante B) oder Acrolein<sup>[7]</sup> (Variante C) erzeugt werden. Man erhält (1) ebenfalls aus enolisierbaren Aldehyden oder Ketonen mit Methoxy- (Variante D) oder Diäthylamino-dialkylboranen (Variante E) sowie durch Addition von z.B. Chlordiäthylboran an enolisierbare Aldehyde oder Ketone unter anschließender HCl-Abspaltung (Variante F). Alkenyloxyborane sind ferner allgemein zugänglich durch Oxidation

von Alkenylboranen mit Trimethylamin-*N*-oxid<sup>[8]</sup>. Die Ausbeuten an (3) bei der Addition von Nitrilen an nach Variante A, B, D oder E erzeugtes (1) sind wesentlich höher als beim Arbeiten nach Variante C und F.

Der Weg (1)  $\rightarrow$  (3) erlaubt gegenüber (6)  $\rightarrow$  (4)  $\rightarrow$  (3) größere Variationen (Bildung eines neuen C-Gerüsts). Trotz des vorgegebenen C-Gerüsts in (6) ist der Weg (6)  $\rightarrow$  (4)  $\rightarrow$  (3) nicht unbedingt gezielt gangbar: Bekanntlich sind aus  $\text{NH}_3$  und (6) (mit  $\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{Aryl}$  und Alkyl) nur (4) ( $\text{R}^1 = \text{Aryl}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Alkyl}$ ), nicht aber die isomeren (4) ( $\text{R}^1 = \text{Alkyl}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Aryl}$ ) zugänglich. Bei ähnlichen  $\text{R}^1, \text{R}^3$  (z.B. zwei Alkylgruppen) werden umgekehrt beim Weg (6)  $\rightarrow$  (3) sowohl über (4) als auch über (5) nicht trennbare Gemische beider Isomere erhalten.

#### 2,2-Diäthyl-4,6-diphenyl-2,3-dihydro-2H-1,3,2-oxazaborin (3a) über (1a) nach Variante A:

49 g Triäthylboran, 60 g Acetophenon (je 0,5 mol) und 103 g Benzonitril werden im 500-ml-Autoklaven 5 Std. bei 160 °C geschüttelt. Nach Ablassen von 10,1 ml Gas (84,2 %  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 12,8 %  $\text{C}_2\text{H}_4$  und 3,0 %  $\text{H}_2$ ) erhält man 196 g rotbraune Flüssigkeit, aus der man beim Destillieren im Vakuum nach 82 g Vorlauf (Nebenprodukte und Überschuß Benzonitril) 108 g (70 %) orangefarbenes, erstarrendes (3a) gewinnt. Nach Umkristallisieren aus Hexan schmilzt (3a) bei 83 bis 85 °C.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ): [ $\tau = 2,13$  (M), 2,54 (M)], 3,68 (S, breit), 4,05 (S), [9,12 (M), 9,48 (M)] im Verhältnis [2:(3 + 5)]:1:1:10.

#### 2,2-Diäthyl-6-methyl-4-phenyl-5-propyl-2,3-dihydro-2H-1,3,2-oxazaborin (3h) über (1h) nach Variante B:

Bei 140 °C tropft man zu 0,1–0,2 mol Benzonitril nach Zugabe von 1 ml Triäthylboran langsam äquivalente Mengen (je 0,1 mol) Methylvinylketon und Triäthylboran getrennt zu. Die Temperatur der Reaktionsmischung darf nicht unter 120 °C fallen. Anschließend wird noch 3–4 Std. bis 145 °C erhitzt. Beim Destillieren im Vakuum erhält man nach einem Vorlauf (bis  $\text{Kp} = 57^\circ\text{C}/10$  Torr) 15,4 g (57 %) orangefarbenes (3h) (wenig Rückstand). – Falls Nitril und Triäthylboran vorgelegt werden, fällt die Ausbeute an (3h) auf ca. 24 %.

Die Methode gestattet die Darstellung von bisher teilweise schwer zugänglichen Verbindungen. Unter den derzeit bekannten Kondensationen von Nitrilen mit Ketonen in Gegenwart unterschiedlichster Katalysatoren führt nämlich allein der Weg (1) über (3) (nach Hydrolyse) zu (6). Die Acylierung von Ketonen mit Carbonsäureanhydriden in Gegenwart von  $\text{BF}_3$ <sup>[9]</sup> führt analog über (5) ( $\text{R} = \text{F}$ )<sup>[10]</sup> zu (6). Möglicherweise fungiert auch dabei das (noch nicht isolierte) (1),  $\text{R} = \text{F}$ , als Zwischenprodukt. Die Addition von Vinyloxyboranen an Nitrile [(1)  $\rightarrow$  (3)] ist als neuer Typ einer Claisenkondensation<sup>[11]</sup> anzusehen. Ähnlich wie bei den gezielten Aldolkondensationen<sup>[12]</sup> ermöglicht ein geeignetes Zwischenprodukt, hier (1), gezielte Synthesen.

Eingegangen am 1. Juli 1968 [Z 835]

[\*] Dr. R. Köster und Dr. W. Fenzl  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] W. Fenzl, unveröffentlicht.

[2] M. F. Hawthorne u. M. Reintjes, J. Amer. chem. Soc. 86, 5016 (1964); J. org. Chemistry 30, 3851 (1965). Weitere (3) mit  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  und/oder *o*-Tolyl siehe M. J. S. Dewar u. R. C. Dougherty, Tetrahedron Letters 1964, 907.

[2a] B. M. Michailow u. Ju. N. Bubnow, Izvest. Akad. Nauk SSSR 1960, 1883; Chem. Abstr. 55, 16416b (1961).

[3] H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert u. H. Sönke, J. prakt. Chem. 147, 226 (1936).

[4] Vgl. B. M. Michailow, W. G. Kiselew u. Ju. N. Bubnow, Izvest. Akad. Nauk SSSR 1965, 898; Chem. Abstr. 63, 5535b (1965); B. M. Michailow, Ju. N. Bubnow u. W. G. Kiselew, Ž. obšč. Chim. 36, 62 (1966); Chem. Abstr. 64, 15908d (1966).

[5] R. H. Kirby, Iowa State Coll. J. Sci. 12, 137 (1937); Chem. Abstr. 32, 2902 (1938).

Tabelle 1. 2,2-Diäthyl-2,3-dihydro-2H-1,3,2-oxazaborine (3).

Verb.	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	Kp (°C/Torr)	Ausb. (3) (%)	Bildung von (1), Variante
(3a)	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	168–169/0,13 [a]	70 (34)	A (E)
(3b)	$\text{CH}_3$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	94–96/0,09	10	A
(3c)	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{CH}_3$	108–112/0,12 [b]	10	A
(3d)	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_3$	101–103/10	10	A
(3e)	$-(\text{CH}_2)_3-$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	109–113/10 <sup>-4</sup> [c]	88	A
(3f)	$-(\text{CH}_2)_4-$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	138/0,13	80	A
(3g)	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	98/0,2	37	B
(3h)	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	114–116/0,13	57	B
(3i)	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	119–121/0,13	19	E
(3j)	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	124–126/10 <sup>-4</sup>	66 (19)	A (E)

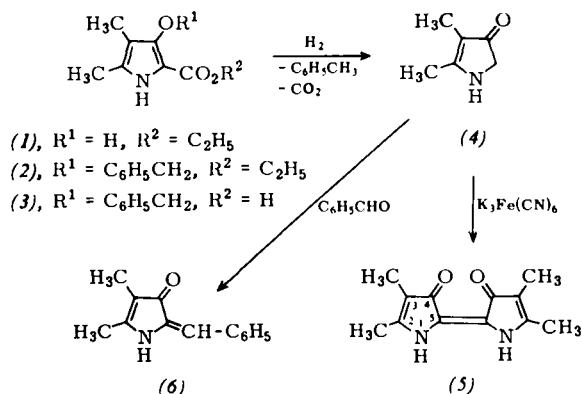
[a] Fp 83–85 °C; [b] Fp 61–63 °C; [c] Fp = 48–49 °C.

- [6] A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, H. C. Brown, M. M. Rogić u. M. W. Rathke, J. Amer. chem. Soc. 89, 5708 (1967).  
 [7] H. C. Brown, M. M. Rogić, M. W. Rathke u. G. W. Kabalka, J. Amer. chem. Soc. 89, 5709 (1967).  
 [8] R. Köster u. Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. 704, 70 (1967).  
 [9] H. Meerwein u. D. Vossen, J. prakt. Chem. (2) 141, 149 (1934).  
 [10] F. G. Young, F. C. Frostick, J. J. Sanderson u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 72, 3065 (1950); C. R. Hauser, F. C. Frostick u. E. H. Man, ibid. 74, 3231 (1952); A. N. Sagredos, Liebigs Ann. Chem. 700, 29 (1966).  
 [11] C. R. Hauser, F. W. Swamer u. J. T. Adams, Org. Reactions 8, 59 (1954).  
 [12] G. Wittig u. H. Reiff, Angew. Chem. 80, 8 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 7 (1968).

## Tetramethyl-pyrrol-indigo

Von H. Bauer<sup>[\*]</sup>

Im Rahmen der Untersuchungen farbiger Oxidationsprodukte aus  $\beta$ -Hydroxy-pyrrol-Derivaten<sup>[1]</sup> wurde ein alkyl-substituiertes  $\beta$ -Hydroxy-pyrrol (4) mit freier  $\alpha$ -Stellung synthetisiert, dessen Oxidation zu einem indigoiden Farbstoff (5)<sup>[2]</sup> mit bis jetzt kleinstem konjugiertem System führte. An Pyrrol-indigo-Verbindungen gab es bislang nur die 2,2'-Di-phenyl-<sup>[3]</sup>, 2,2'-Dimethyl-3,3'-bis(äthoxycarbonyl)-<sup>[4]</sup> und 2,2'-Bis(methoxycarbonyl)-Verbindung<sup>[5]</sup>.



Zu 2,2',3,3'-Tetramethyl-5,5'-bipyrrolinyliden-4,4'-dion (Tetramethyl-pyrrol-indigo) (5) gelangt man wie folgt: 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2-pyrrolcarbonsäure-äthylester (1)<sup>[6]</sup> wird mit Benzylchlorid zur Benzoxymethylester (2) umgesetzt (9–10 Std. in Aceton/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter Rückfluß), die durch Verseifung mit 2 N NaOH/CH<sub>3</sub>OH die Carbonsäure (3) liefert. Durch hydrogenolytische Debenzylierung mit PdO/H<sub>2</sub> in Äthanol entsteht unter gleichzeitiger Decarboxylierung das Hydroxypyrrol (4) (nach dem NMR-Spektrum in D<sub>6</sub>-DMSO,  $\tau$  = 2,63 (1H);  $\tau$  = 4,62 (2H), D;  $\tau$  = 7,95 (3H), S;  $\tau$  = 8,48 (3H), S liegt (4) als Keton vor), das mit Benzaldehyd zu 2,3-Dimethyl-5-benzyliden-4-pyrrolinon (6) kondensiert [orangefarbene Prismen aus Äthanol/Wasser, Fp = 195 bis 198 °C, IR (KBr): 3250, 3045, 3010, 2915, 2855, 1673, 1650, 1560 cm<sup>-1</sup>; UV/S (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  = 313 nm (log  $\epsilon$  = 4,28), 428 (3,81)]. Durch K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in wäßrigem Äthanol wird (4) zu (5) oxidiert, das sich in Form rotbrauner Nadeln abscheidet (umkristallisierbar aus Nitrobenzol, Pyridin oder DMF, sublimiert bei 200 °C im Hochvakuum, kein Fp bis 340 °C, in den üblichen Lösungsmitteln wenig löslich). IR (KBr): 3250, 2910, 2850, 1628, 1560, 1550, 1537 cm<sup>-1</sup>. UV/S (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 315 nm (log  $\epsilon$  = 4,07); 528 (3,85). NMR (CF<sub>3</sub>COOH):  $\tau$  = 0,1 (1H);  $\tau$  = 7,48 (3H);  $\tau$  = 8,03 (3H). Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 218.

Eingegangen am 8. Juli 1968 [Z 833]

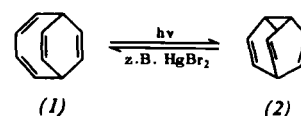
[\*] Dr. H. Bauer  
 Max-Planck-Institut für medizinische Forschung  
 69 Heidelberg, Jahnstraße 29

- [1] H. Bauer, Chem. Ber. 101, 1286 (1968).  
 [2] Zum Problem des Indigo-Chromophors siehe H. Hermann u. W. Lüttke, Chem. Ber. 101, 1715 (1968).  
 [3] W. Muelung u. L. Obermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2870 (1930).  
 [4] E. Benary u. B. Silbermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1363 (1913); R. S. Atkinson u. E. Bullock, Canad. J. Chem. 42, 1524 (1964).  
 [5] H. Bauer, Chem. Ber. 100, 1704 (1967).  
 [6] R. Chong u. P. S. Clezy, Austral. J. Chem. 20, 935 (1967).

## Durch Schwermetallsalze induzierte Umlagerungen im Bullvalensystem

Von H.-P. Löffler und G. Schröder<sup>[\*]</sup>

Bei der Bestrahlung mit UV-Licht entsteht aus Bicyclo[4.2.2]decatetraen (1) in guten Ausbeuten Bullvalen (2)<sup>[1,2]</sup>. Wir berichten über die durch Schwermetallsalze induzierte Rückreaktion (2)  $\rightarrow$  (1).



Darstellung von (1) aus (2):

Ein Gemisch aus 5 g Bullvalen (2)<sup>[3]</sup>, 3 g HgBr<sub>2</sub> und 90 ml Äther wird 24 Std. bei 22 °C gerührt. Über eine Kolonne wird bei schwachem Vakuum der Äther abgezogen, der Rückstand mit Pentan extrahiert, die Pentanlösung über eine Kolonne eingengt und der verbleibende Rückstand im Vakuum sublimiert (Ausbeute 4,5 g).

Gemäß dem Gaschromatogramm (Säule: 20 % Carbowax auf Chromosorb W; 140 °C) ist das Reaktionsprodukt praktisch einheitlich (ca. 98 %). In geringen Anteilen liegen vor: ca. 0,5% Bullvalen und ca. 1% cis-9,10-Dihydronaphthalin<sup>[\*\*]</sup> (identifiziert durch Vergleich der Retentionszeiten bzw. der IR-Spektren der abgetrennten Komponenten mit denen von authentischem Material<sup>[4]</sup>). Nach ihrem IR-, UV- und NMR-Spektrum ist die Hauptkomponente (Fp = 39–39,5 °C) eindeutig Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (1)<sup>[1,2]</sup>. Ausgehend von Bullvalen läßt sich (1) somit unter Verwendung von HgBr<sub>2</sub> leicht und in präparativ ergiebiger Weise synthetisieren. Die Umlagerung gelang bisher außer durch HgX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, J) auch durch ZnBr<sub>2</sub> (in CH<sub>3</sub>OH, 36 Std. bei 20 °C, 34% Ausbeute) und SbBr<sub>3</sub> (in CS<sub>2</sub>, 14 Std. bei 0 °C, 12% Ausbeute). Die Ausbeute wurde gaschromatographisch ermittelt.

Monosubstituierte Bullvalene (3)–(5) ergeben monosubstituierte Bicyclo[4.2.2]decatetraene (6)–(8), wobei die Stellung des Substituenten im bicyclischen Umlagerungsprodukt abhängig zu sein scheint von den das Gleichgewichtsgemisch beherrschenden Positionsisomeren des monosubstituierten Bullvalens.

Brom- (3)<sup>[5]</sup>, Methoxycarbonyl- (4)<sup>[6]</sup> und Fluorbullvalen (5)<sup>[7]</sup> lassen sich präparativ wie Bullvalen (2) umlagern. Die eingengten Pentanextrakte der Umsetzungen von (3) (in CH<sub>3</sub>OH, 24 Std. bei 20 °C) und (5) (in CH<sub>3</sub>OH, 48 Std. bei 20 °C) werden gaschromatographisch analysiert (Ausbeute siehe Tabelle 1) und die Bicyclo[4.2.2]decatetraen-Derivate (6) und (8) durch präparative Gaschromatographie abgetrennt.

Aus dem eingengten Pentanextrakt der Umsetzung von (4) (in CH<sub>3</sub>OH, 40 Std. bei 20 °C) wird (7) durch Destillation und Umkristallisation rein erhalten, Fp = 45–45,5 °C. Die Verbindungen (5)–(8) wurden anhand ihrer Spektren (UV, IR, NMR) charakterisiert. Aus den bisher vorliegenden Daten ist es nicht möglich, in (8)<sub>O</sub> das olefinisch gebundene Fluor-Atom einer der drei möglichen Positionen zuzuordnen.