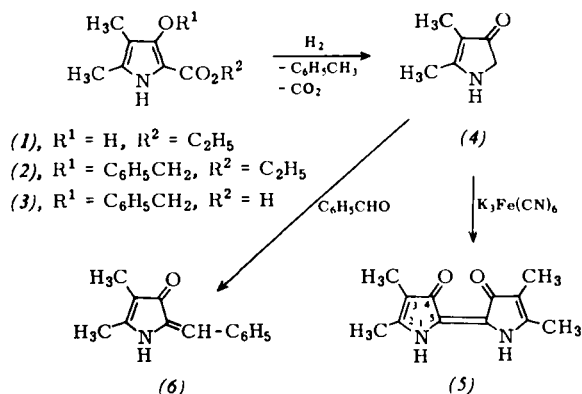


- [6] A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, H. C. Brown, M. M. Rogić u. M. W. Rathke, J. Amer. chem. Soc. 89, 5708 (1967).
 [7] H. C. Brown, M. M. Rogić, M. W. Rathke u. G. W. Kabalka, J. Amer. chem. Soc. 89, 5709 (1967).
 [8] R. Köster u. Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. 704, 70 (1967).
 [9] H. Meerwein 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^[*]

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



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)^[6] wird mit Benzylchlorid zur Benzoxymethylester (2) umgesetzt (9–10 Std. in Aceton/K₂CO₃ unter Rückfluß), die durch Verseifung mit 2 N NaOH/CH₃OH die Carbonsäure (3) liefert. Durch hydrogenolytische Debenzylierung mit PdO/H₂ in Äthanol entsteht unter gleichzeitiger Decarboxylierung das Hydroxypyrrol (4) (nach dem NMR-Spektrum in D₆-DMSO, τ = 2,63 (1H); τ = 4,62 (2H), D; τ = 7,95 (3H), S; τ = 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⁻¹; UV/S (CH₃OH): λ_{\max} = 313 nm (log ϵ = 4,28), 428 (3,81)]. Durch K₃Fe(CN)₆ 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⁻¹. UV/S (CHCl₃): λ_{\max} = 315 nm (log ϵ = 4,07); 528 (3,85). NMR (CF₃COOH): τ = 0,1 (1H); τ = 7,48 (3H); τ = 8,03 (3H). Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 218.

Eingegangen am 8. Juli 1968 [Z 833]

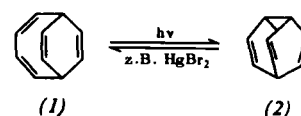
[*] Dr. H. Bauer
 Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
 69 Heidelberg, Jahnstraße 29

- [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^[*]

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



Darstellung von (1) aus (2):

Ein Gemisch aus 5 g Bullvalen (2)^[3], 3 g HgBr₂ 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^[**] (identifiziert durch Vergleich der Retentionszeiten bzw. der IR-Spektren der abgetrennten Komponenten mit denen von authentischem Material^[4]). 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)^[1,2]. Ausgehend von Bullvalen läßt sich (1) somit unter Verwendung von HgBr₂ leicht und in präparativ ergiebiger Weise synthetisieren. Die Umlagerung gelang bisher außer durch HgX₂ (X = Cl, Br, J) auch durch ZnBr₂ (in CH₃OH, 36 Std. bei 20 °C, 34 % Ausbeute) und SbBr₃ (in CS₂, 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)^[5], Methoxycarbonyl- (4)^[6] und Fluorbullvalen (5)^[7] lassen sich präparativ wie Bullvalen (2) umlagern. Die eingengten Pentanextrakte der Umsetzungen von (3) (in CH₃OH, 24 Std. bei 20 °C) und (5) (in CH₃OH, 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 CH₃OH, 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)_O das olefinisch gebundene Fluor-Atom einer der drei möglichen Positionen zuzuordnen.

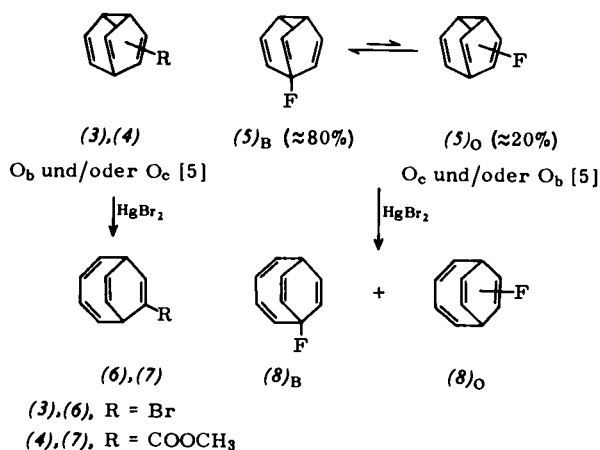


Tabelle 1. Umlagerungen der monosubstituierten Bullvalene (3)–(5).

Verb.	Prod.	Ausb. (%)	λ_{max} (nm) (e) [a]	¹ H-NMR [b]
(3)	(6)	84 [c]	256 (3340) 265,5 (3270) 276 (2240) Sch	$\tau = 4,1$ (5 H), komplexes Multiplett; $\tau = 4,6$ (2 H), symm. 4-Liniensignal [d]; $\tau = 6,6$ (1 H), M; $\tau = 6,9$ (1 H), M
(4)	(7)	80	257 (3380) 266 (3320) 278 (2320) Sch	$\tau = 3,3$ (1 H), D ($J = 6,5$ Hz); $\tau = 4,2$ (6 H), M; $\tau = 6,2$, M; $\tau = 6,33$ (zusammen 4 H), S; $\tau = 6,7$ (1 H), Pseudoquartett ($J = 6,5$ Hz)
(5) _B \rightleftharpoons (5) _O	(8) _B	47 [c]	257 (3600) 266 (3660) 275 (2260) Sch	$\tau = 4,3$ (8 H), M; $\tau = 6,8$ (1 H), M
(5) _B \rightleftharpoons (5) _O	(8) _O	14 [c]	254 (3600) 263 (3680) 272 (2900) Sch	$\tau = 4,3$, M; $\tau = 5,0$ Pseudoquartett (zusammen 7 H); $\tau = 6,8$ (2 H), breites M [e]

[a] In Cyclohexan.

[b] Varian A 56/60 A; CCl₄-Lösung; TMS als innerer Standard.

[c] Gaschromatographisch ermittelt.

[d] Da dieses Signal, das den Protonen der Äthylenbrücke zukommt [1], nur 2 H entspricht, muß sich das Br an der Äthylenbrücke befinden.

[e] ¹⁹F-NMR: $\delta = +99,2$ ppm ($J = 4,8$ Hz), Pseudodublett; $\delta = +99,5$ ppm ($J = 4,8$ Hz), Pseudotriplett; $\delta = +99,8$ ppm ($J = 4,8$ Hz), Pseudodublett. Abstände Mitte der Dubletts zur Mitte des Triplets = 20,8 Hz; CCl₃F als äußerer Standard.

Sehr wahrscheinlich greifen die Schwermetallsalze mehr als Komplexbildner^[8] denn als Lewis-Säuren in die Reaktion ein. In Äther gelöstes (2) wird durch Bortrifluorid-Äther selbst bei längeren Einwirkungszeiten praktisch nicht verändert.

Eingegangen am 22. Juli 1968 [Z 837]

[*] Dipl.-Chem. H.-P. Löffler und Doz. Dr. G. Schröder
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[**] Anmerkung bei der Korrektur (27. Aug. 1968): *cis*-9,10-Dihydronaphthalin entsteht aus (1) in Gegenwart von HgBr₂ bei längeren Reaktionszeiten.

[1] M. Jones jr. u. L. T. Scott, J. Amer. chem. Soc. 89, 150 (1967).

[2] W. v. E. Doering u. J. W. Rosenthal, Tetrahedron Letters 1967, 349.

[3] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964).

[4] Wir danken Professor M. Jones jr. für das zur Verfügung gestellte IR-Spektrum von (1).

[5] O_b, O_c-Nomenklatur: B = Substituent steht am Brückenkopf; O = Substituent steht an einem olefinischen C-Atom (O_c näher am Cyclopropanring, O_b näher am Brückenkopf); siehe J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen u. G. Schröder, Chem. Ber. 98, 3385 (1965).

[6] H. Röttle, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1967.

[7] J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttle u. G. Schröder, Tetrahedron Letters 1968, 3941.

[8] G. N. Schrauzer, P. Glockner u. R. Merényi, Angew. Chem. 76, 498 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 509 (1964), beschreiben die durch Eisenpentacarbonyl ausgelöste Reaktion: komplex gebundenes (2) \rightarrow komplex gebundenes (1).

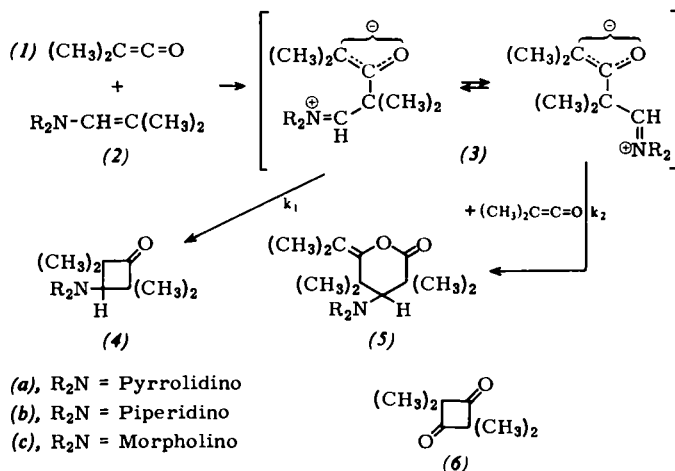
Cyclobutanone aus Enaminen und Ketenen in zweistufiger Addition

Von P. Otto, L. A. Feiler und R. Huisgen[*]

cis-Stereospezifität^[1-3] und Lösungsmittelabhängigkeit der Additionskonstante^[4] bieten starke Hinweise, daß die Cycloadditionen der Ketene an Olefine und Vinyläther einstufige Mehrzentrenreaktionen sind. Die ausschließliche Bildung von Cyclobutanonen (keine Diels-Alder-Addukte) aus Ketenen und 1,3-Dienen deutet in die gleiche Richtung^[5]. Enamine scheinen dagegen – zumindest im polaren Solvens – nach einem anderen Mechanismus zu reagieren. Offenbar ist der Zweistufenprozeß über ein Zwitterion gemäß (3) bevorzugt.

Aus der Umsetzung des Dimethylketens (1) mit 1-Piperidino-(2b) und 1-Dimethylamino-isobuten in polaren Solventien isolierten Hasek und Martin^[6] neben den Cyclobutanonen (4) auch 2:1-Addukte (5)^[7] sowie 3:1-Addukte ungeklärter Struktur.

Wir fanden, daß die Cyclobutanone (4) gegen Dimethylketen (1) in Acetonitril auch bei mehrtägiger Einwirkung resistent sind. Erst in Gegenwart von 1 Äquivalent Bortrifluorid-Äther in CH₂Cl₂ bildeten sie die 2:1-Addukte (5).



Wir zeigen hier, daß (4) und (5) über eine gemeinsame Zwischenstufe entstehen und schlagen für diese das Zwitterion (3) vor. Bei niedriger Stationärkonzentration an (1) schließt (3) den Ring irreversibel zum Cyclobutanon (4). Mit steigender Konzentration an (1) gewinnt die 1,4-Dipolare Cycloaddition^[8] von (3) an (1) an Bedeutung. An den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die Bildung von (3) aus (1) und (2), schließen sich rasche konkurrierende Reaktionen an:

$$d(4)/d(5) = k_1/k_2 \text{ (Dimethylketen)}$$

Die folgenden Versuche 1 und 2 beweisen die Abhängigkeit des Verhältnisses (4):(5) von der Konzentration an (1) und von der Zugabeweise. 1: Setzte man der Lösung von 42,6 mmol 1-Pyrrolidino-isobuten (2a) in 35 ml Acetonitril bei 20°C in 30 min 11,9 mmol Dimethylketen (1) in 15 ml