

- [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).

[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. Madelung 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].

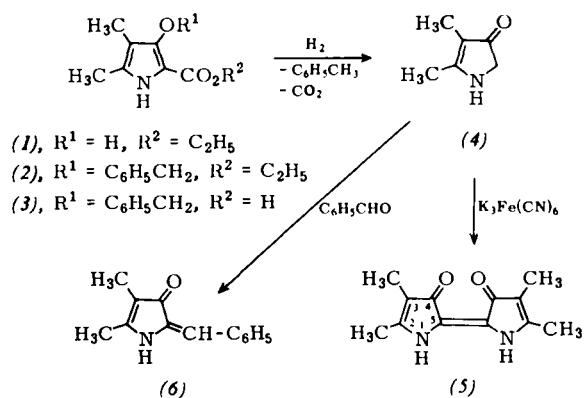
[5] *H. Bauer, Chem. Ber.* 100, 1704 (1967).

[6] *R. Chong u. P. S. Clezy, Austral. J. Chem.* 20, 935 (1967).

Tetramethyl-pyrrol-indigo

Von *H. Bauer* [*]

Im Rahmen der Untersuchungen farbiger Oxidationsprodukte aus β -Hydroxy-pyrrol-Derivaten^[1] wurde ein alkylsubstituiertes 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'-Diphenyl-^[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 Benzoxyverbindung (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 Hydroxypyrrrol (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.

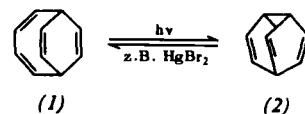
Eingegangen am 8. Juli 1968 [Z 833]

- [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. Madelung* u. *L. Obermann*, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2870 (1930).
 - [4] *E. Benary* u. *B. Silbermann*, Ber. dtsh. 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 $HgBr_2$ 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 eingeengt 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 ($F_p = 39-39,5^\circ\text{C}$) eindeutig Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (1) [1, 2]. Ausgehend von Bullvalen lässt sich (1) somit unter Verwendung von HgBr_2 leicht und in präparativ ergiebiger Weise synthetisieren. Die Umlagerung gelang bisher außer durch HgX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) auch durch ZnBr_2 (in CH_3OH , 36 Std. bei 20 °C, 34 % Ausbeute) und SbBr_3 (in CS_2 , 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 eingeengten 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 eingeengten Pentanextrakt der Umsetzung von (4) (in CH_3OH , 40 Std. bei 20°C) wird (7) durch Destillation und Umkristallisation rein erhalten, $\text{Fp} = 45-45,5^\circ\text{C}$. Die Verbindungen (5)-(8) wurden anhand ihrer Spektren (UV, IR, NMR) charakterisiert. Aus den bisher vorliegenden Daten ist es nicht möglich, in (8)₀ das olefinisch gebundene Fluor-Atom einer der drei möglichen Positionen zuzuordnen.

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