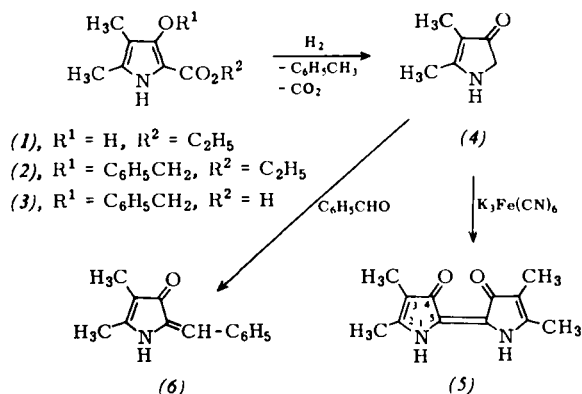


- [6] A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, H. C. Brown, M. M. Rogić u. M. W. Rathke, J. Amer. chem. Soc. 89, 5708 (1967).  
 [7] H. C. Brown, M. M. Rogić, M. W. Rathke u. G. W. Kabalka, J. Amer. chem. Soc. 89, 5709 (1967).  
 [8] R. Köster u. Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. 704, 70 (1967).  
 [9] 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/ $\text{K}_2\text{CO}_3$  unter Rückfluß), die durch Verseifung mit 2 N NaOH/ $\text{CH}_3\text{OH}$  die Carbonsäure (3) liefert. Durch hydrogenolytische Debenzylierung mit  $\text{PdO}/\text{H}_2$  in Äthanol entsteht unter gleichzeitiger Decarboxylierung das Hydroxypyrrol (4) (nach dem NMR-Spektrum in  $\text{D}_6$ -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  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/S ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4,28$ ), 428 (3,81)]. Durch  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  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  $\text{cm}^{-1}$ . UV/S ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 315 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4,07$ ); 528 (3,85). NMR ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ):  $\tau = 0,1$  (1H);  $\tau = 7,48$  (3H);  $\tau = 8,03$  (3H). Massenspektrum: Molekülion bei  $m/e = 218$ .

Eingegangen am 8. Juli 1968 [Z 833]

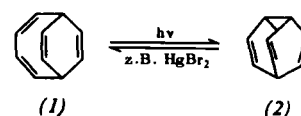
[\*] Dr. H. Bauer  
 Max-Planck-Institut für medizinische Forschung  
 69 Heidelberg, Jahnstraße 29

- [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  $\text{HgBr}_2$  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 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  $\text{HgBr}_2$  leicht und in präparativ ergiebiger Weise synthetisieren. Die Umlagerung gelang bisher außer durch  $\text{HgX}_2$  (X = Cl, Br, J) auch durch  $\text{ZnBr}_2$  (in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 36 Std. bei 20 °C, 34 % Ausbeute) und  $\text{SbBr}_3$  (in  $\text{CS}_2$ , 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)<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  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 24 Std. bei 20 °C) und (5) (in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 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  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 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.