

TOTALSYNTHESEN VON GALLENFARBSTOFFEN

I. EIN SYNTHETISCHER ZUGANG ZU 3,4-DIHYDRO-5(1H)-PYRROMETHENONEN

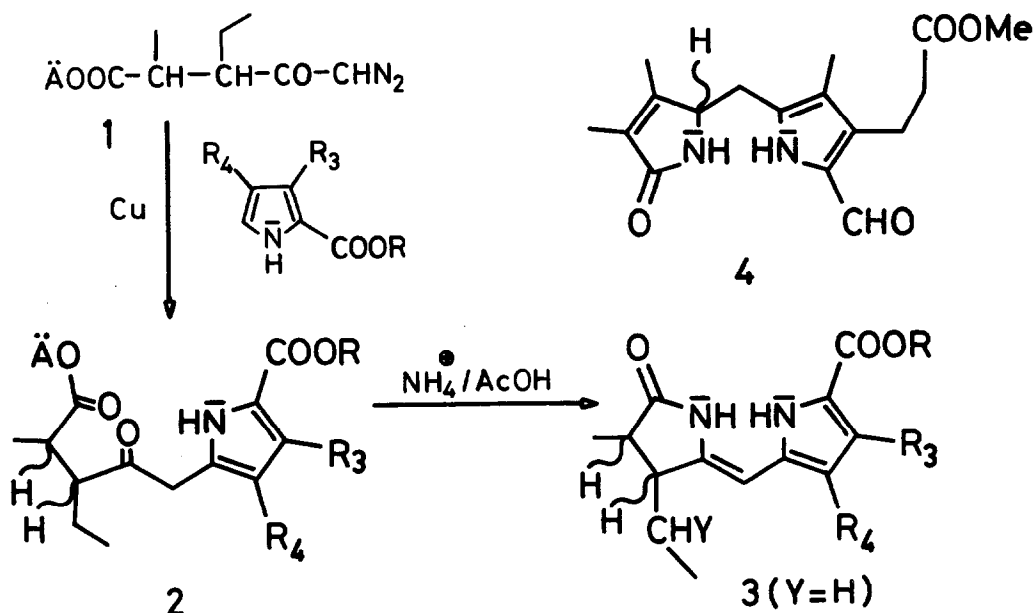
A. Gossauer und D. Miehe

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität

D-33-Braunschweig, Schleinitzstraße

(Received in France 27 May 1972; received in UK for publication 2 June 1972)

Mit Ausnahme der kürzlich synthetisierten γ -[(5-Methyl- und γ -[(4,5-Dimethylpyrrol-2-yl)-methylen]-butyrolactame¹⁾ sind Dihydropyrromethenone vom Typ 3 bisher in der Literatur nicht bekannt. Da sich Vertreter dieser Verbindungsklasse als Vorstufen für die Totalsynthese der nach den herkömmlichen Methoden nicht zugänglichen Gallenfarbstoffe der Bilirhodin-Reihe²⁾ eignen sollten, untersuchten wir die Möglichkeit, die beiden Derivate 3a und 3b durch Cyclisierung der entsprechenden offenkettigen Edukte 2a bzw. 2b nach dem Prinzip der bekannten Rugglischen Pyrrolinon-Synthese³⁾ darzustellen.



a : R = Ä , R₃ = R₄ = Me

b : R = t-Bu , R₃ = (CH₂)₂-COOMe R₄ = Me

δ -(Pyrrol-2-yl)-lävulinsäure-Derivate wurden erstmalig von J. Ratuský und F. Šorm durch Reaktion von δ -Diazolävulinsäureester mit N-Methylpyrrol in Gegenwart von Kupferpulver erhalten. Wir fanden, daß die Reaktion der höchstwahrscheinlich primär entstehenden Ketocarbene mit Pyrrolen auch bei höher substituierten Reaktionspartnern in befriedigenden Ausbeuten verläuft. Durch Umsetzung des aus 2-Äthyl-3-methylbernsteinsäureäthylester-1-monochlorid (Diastereomeren-Gemisch) und Diazomethan leicht zugänglichen Diazoketoesters 1 mit 3,4-Dimethylpyrrol-2-carbonsäureäthylester⁵⁾ oder mit 3-Methyl-4-(2-methoxycarbonyläthyl)-pyrrol-2-carbonsäure-tert-butylester⁶⁾ konnten 2a bzw. 2b dargestellt werden. Anschließende Reaktion mit Ammoniumacetat in Eisessig führte zu den entsprechenden Dihydropyrromethenonen 3a (Smp. 161°; $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 305 \text{ nm}$) und 3b (Smp. 107°; $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 305 \text{ nm}$), deren Konstitutionen massen-, IR- und protonenresonanzspektroskopisch bewiesen wurden. Insbesondere das Vorkommen eines Singulets bei $\delta = 5,26$ bzw. 5,24 ppm* (1H) und zweier breiter Singulette bei $\delta = 8,91$ bzw. 8,78 ppm und $\delta = 8,22$ bzw. 8,07 ppm*, mit je der einem Proton entsprechenden Intensität, sprechen eindeutig für das Vorliegen der exocyclischen Doppelbindung, bzw. der Lactam-Gruppe sowie des N-unsubstituierten Pyrrol-Ringes.

Dihydropyrromethenon 3b läßt sich glatt mit dem bereits von H. Plieninger und R. Steinsträsser⁷⁾ synthetisierten Aldehyd 4 zum Mesobilirhodin, das somit erstmalig totalsynthetisch zugänglich ist⁸⁾, kondensieren.

Versuche zur Darstellung von Derivaten des Typs 3 mit $Y \neq H$ sind im Hinblick auf eine Totalsynthese der Phycocyanin- und Phycoerythrin-Chromophore bereits im Gange.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) G. Traverso, A. Barco, G. P. Pollini, M. Anastasia, V. Sticchi, D. Pirillo, *Il Farmaco Ed. Sci.* **24** (1969), 946
- 2) Zur Konstitution des Mesobilirhodins s. W. Rüdiger, H.-P. Köst, *Liebigs Ann. Chem.* **738** (1970), 197
- 3) P. Ruggli, A. Maeder, *Helv. Chim. Acta* **25** (1942), 936
- 4) J. Ratuský, F. Šorm, *Coll. Czechoslv. Chem. Comm.* **23** (1958), 467
- 5) R. Grigg, A. W. Johnson, J. W. F. Wasley, *J. Chem. Soc.* 1963, 359
- 6) A. H. Jackson, G. W. Kenner, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. (C)* 1971, 502
- 7) H. Plieninger, R. Steinsträsser, *Liebigs Ann. Chem.* **723** (1969), 149
- 8) A. Gossauer und D. Mieke, unveröffentlicht

* Bezogen auf TMS als inneren Standard. Die Spektren wurden in CDCl_3 -Lösung mit einem Gerät VARIAN-HA-100 aufgenommen.