

Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, X<sup>1,2)</sup>

## Synthese und Eigenschaften von *all-α*-Poly(*N*-methylpyrrolen)

Thomas Kauffmann\* und Herbert Lexy

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 10. März 1981

*all-α*-Poly(*N*-methylpyrrole) mit 2–6, 8 und 16 Pyrroleinheiten (**2–8**) wurden durch Lithiierung von *N*-Methylpyrrol, Umsetzung mit Übergangsmetallhalogeniden (beste Ausbeute meist mit NiCl<sub>2</sub>) und Wiederholungen dieser Prozesse synthetisiert. Diese Verbindungen sind überraschend empfindlich gegen Hitze und Licht.

### Transition Metal Activated Organic Compounds, X<sup>1,2)</sup>

#### Synthesis and Properties of *all-α*-Poly(*N*-methylpyrroles)

*all-α*-Poly(*N*-methylpyrroles) with 2–6, 8, and 16 pyrrole units (**2–8**) were synthesized by lithiation of *N*-methylpyrrole, subsequent reaction with transition metal halides (best yields with NiCl<sub>2</sub> as a rule) and repetitions of these processes. These compounds are surprisingly sensitive to heat and light.

Die metallorganische oxidative Kupplung<sup>3)</sup> hat als Synthesemethode den großen Nachteil, gezielte Synthesen unsymmetrischer Kupplungsprodukte nur selten zu ermöglichen. Sie ist jedoch von großem präparativem Wert, wenn die Kupplung mehrfach wiederholt werden kann<sup>3)</sup>. Diese günstige Anwendungsmöglichkeit zeigt sich auch bei der Synthese der *all-α*-verknüpften Poly(*N*-methylpyrrole) (= „*all-α*-Poly(*N*-methylpyrrole)“) <sup>4)</sup>, von denen bisher nur der einfachste Vertreter, das 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrrol<sup>5)</sup> (**2**), bekannt war.

### A) Synthesen

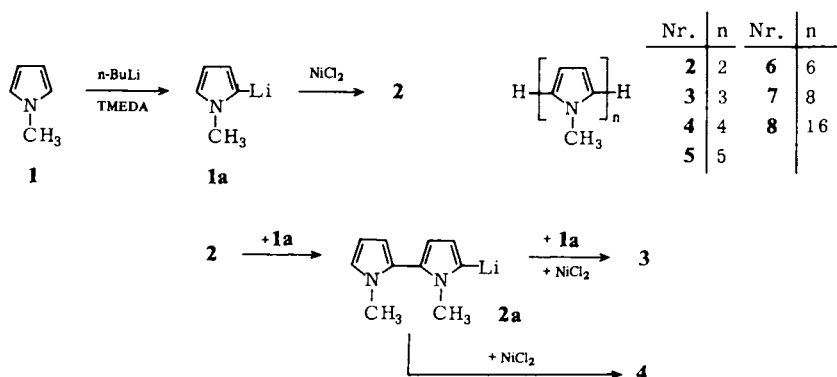
#### a) 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrrol (**2**)

1-Methylpyrrol (**1**) wird durch *n*-Butyllithium spezifisch in der 2-Stellung lithiiert<sup>5,6)</sup>. Durch anschließende Umsetzung mit CuCl<sub>2</sub> erhielten Gronowitz et al.<sup>5)</sup> in 8proz. Ausbeute das Kupplungsprodukt **2**. Für die Verbesserung der Synthese boten sich drei Ansatzpunkte: Lithiierung, Kupplung und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

Bei der *Lithiierung* von 1-Methylpyrrol (**1**) wurde ein Lithiierungsgrad von maximal 70% erreicht (Tetramethylethyldiamin [TMEDA] als Aktivator)<sup>5)</sup>. Während es den Autoren dabei auf möglichst weitgehende Lithiierung des eingesetzten **1** ankam, ist es für eine ökonomische oxidative Kupplung günstiger, das Lithiierungsreagenz durch

Überschuß an **1** möglichst vollständig umzusetzen, denn bei der Kupplung führt überschüssiges n-Butyllithium durch direkte Einbeziehung in den Kupplungsprozeß und durch Bislithiierung von **1** zu Nebenprodukten. Außerdem ist das Lithiierungsmittel wesentlich teurer als **1**. Wir fanden, daß bei Anwendung von 1.5 mol **1** das n-Butyllithium (1 mol) völlig verbraucht wird.

Zur Optimierung der *Kupplung* zu 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrrol (**2**) wurden sowohl die Temperaturen als auch die Kupplungsreagenzien (CuCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>) variiert. Während nach Einwirkung von O<sub>2</sub> nur 4% **2** isoliert wurden, erhöhte sich die Ausbeute an isoliertem Produkt bei Verwendung von CuCl<sub>2</sub> oder CoCl<sub>2</sub> auf etwa 50% und bei Anwendung von NiCl<sub>2</sub> sogar auf 82%. Als Nebenprodukte entstanden in geringem Maße höhere Homologe von **2**; von diesen konnten nach der Kupplung mit NiCl<sub>2</sub> die Verbindungen **3–6** (Ausbeute 2.0, 3.9, 0.3, 1.7%) isoliert werden.



Die in der Literatur genannte geringe Ausbeute an **2**<sup>5)</sup> führen wir hauptsächlich auf ungünstige Aufarbeitung zurück, denn **2** ist besonders in verunreinigtem Zustand sehr instabil und muß daher in einem gekühlten Raum und unter Ausschluß von Sonnenlicht durch Chromatographie an kurzen Säulen zügig von den ebenfalls instabilen höheren Homologen abgetrennt werden.

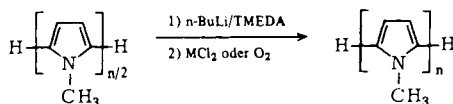
Die Bildung der Nebenprodukte dürfte teilweise dadurch bedingt sein, daß **1** in untergeordnetem Maße bislithiiert wird<sup>5)</sup> und durch Umlithierungsprozesse **2a** und das analoge Lithiierungsprodukt von **3** entstehen. Solche Umlithierungen sind plausibel, da beim Übergang von **1** zu **2** die Acidität ansteigt (siehe C).

#### b) Höhere *all-α*-Poly(*N*-methylpyrrole)

Der in Substanz dargestellte Diaromat **2** ließ sich unter den gleichen Bedingungen wie 1-Methylpyrrol (**1**) nach Schema 1 mit n-Butyllithium lithieren und mit NiCl<sub>2</sub> zum *Quater(N-methylpyrrol)* **4** kuppeln, wobei zu weniger als 3% längerkettige *all-α*-Poly(*N*-methylpyrrole) entstanden. Die analoge Umsetzung von **4** lieferte das *Octi(N-methylpyrrol)* **7**. Während in der Reihe der *all-α*-Polythiophene wegen der Schwerlöslichkeit des *all-α*-Octithiophens höhere Glieder bisher nicht synthetisierbar waren<sup>4,7)</sup>, konnte das in Tetrahydrofuran noch ausreichend lösliche **7** nach Lithiierung mit NiCl<sub>2</sub> zum farblosen *Sexideci(N-methylpyrrol)* **8**<sup>8)</sup> gekuppelt werden, das sich an

der Luft rasch rot färbte. Die erzielten Ausbeuten sowie die Ausbeuten bei entsprechenden Umsetzungen mit  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  oder  $\text{O}_2$  statt  $\text{NiCl}_2$  sind in Tab. 1 angegeben. Ein Vergleich der mit  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{CuCl}_2$  erzielten Ausbeuten zeigt, daß  $\text{NiCl}_2$  für die Synthese kurzkettiger *all*- $\alpha$ -Poly(*N*-methylpyrrole) günstiger ist.

Schema 1



Tab. 1. Kupplungen nach Schema 1 mit verschiedenen Oxidationsmitteln

Edukt	Produkt	$\text{NiCl}_2$	$\text{CuCl}_2$	Ausb. [%]		$\text{O}_2$
				$\text{CoCl}_2$ bzw. $\text{MnCl}_2$		
1	2	82	52	49 bzw. 14		4
2	4	53	40	a)		16
4	7	21	29	a)		a)
7	8	7	10	a)		a)

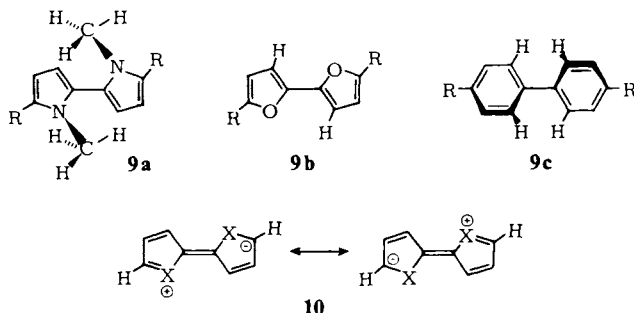
a) Nicht durchgeführte Umsetzung.

Allgemein läßt sich sagen, daß bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Kupplungen mit  $\text{NiCl}_2$  höhere Temperaturen nötig sind und die Reaktionen weniger heftig ablaufen als mit  $\text{CuCl}_2$ . Außerdem entstehen keine wasserbeständigen Komplexe der Reaktionsprodukte, und der Anteil an Verharzungsprodukten ist geringer.

Da bei metallorganischen oxidativen Kupplungen freie Radikale in der Regel nicht auftreten<sup>3)</sup>, ist anzunehmen, daß die zu *all*- $\alpha$ -Poly(*N*-methylpyrrolen) führenden CC-Verknüpfungen im Zuge von reduktiven Eliminierungen an Übergangsmetallkomplexen erfolgen<sup>9)</sup>.

## B) Physikalische Eigenschaften

Mit den *all*- $\alpha$ -Poly(*N*-methylpyrrolen) 2–8 wurden Verbindungen erschlossen, die in ihren physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften von analogen Verbindungen des Furans<sup>1,4)</sup> und Thiophens<sup>4,7,10)</sup> deutlich abweichen, da die Methylgruppen die coplanare Einstellung der aromatischen Ringe sterisch deutlich hindern (vgl. 9a mit 9b).



Belegt wird dies besonders durch die *UV-Spektren*: In der Reihe der *all-α*-Polyfurane<sup>1,4)</sup> und -thiophene<sup>4,7)</sup> wird das längstwellige Absorptionsmaximum ( $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang) bei Verlängerung der Kette um eine Einheit jeweils etwa um 40–60 nm bathochrom verschoben (Abb. 1). Bei den *all-α*-Poly(*N*-methylpyrrolen) erreicht das Absorptionsmaximum dagegen schon nach vier Einheiten einen annähernd konstanten Wert. Erwartungsgemäß liegen die Werte für entsprechende Poly-*p*-benzole<sup>11)</sup>, bei denen nur *o*-ständige H-Atome die Coplanarität behindern (vgl. **9a** mit **9c**), zwischen denen der *all-α*-Poly(*N*-methylpyrrole) und denen der *all-α*-Polyfurane bzw. -thiophene.

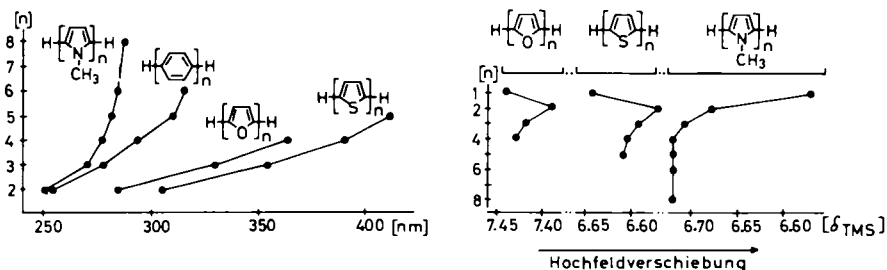


Abb. 1. Langwelligste UV-Absorptionsmaxima von Polyaromaten in Abhängigkeit von der Zahl der Kerne

Abb. 2. NMR-Signale der  $\alpha$ -Wasserstoffatome von *all-α*-Polyfuranen ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>1)</sup>, -thiophenen ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ )<sup>7)</sup> und -(*N*-methylpyrrolen) ( $\text{CDCl}_3$ ) in Abhängigkeit von der Zahl der aromatischen Kettenglieder

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren fällt auf, daß die Hochfeldverschiebung, die beim Übergang vom Furan zum 2,2'-Bifuran<sup>1,12)</sup> sowie beim Thiophen zum 2,2'-Bithiophen<sup>7,10)</sup> beobachtet wird (Abb. 2) und die mit Elektronenanreicherung an den  $\alpha$ -H-Atomen durch starke Beteiligung von mesomeren Grenzformeln des Typs **10** deutbar ist, beim Übergang vom 1-Methylpyrrol zum 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrol nicht gefunden wird, was durch starke Verdrillung der Kernebenen gegeneinander bedingt ist. Es zeigt sich in diesem Fall die bei Kettenverlängerung in der Reihe der *all-α*-Polyfurane<sup>1)</sup> und -thiophene<sup>7)</sup> beim Übergang vom „Dimeren“ zu den höheren Homologen beobachtete und noch nicht gedeutete Tieffeldverschiebung (Abb. 2) schon am Anfang der homologen Reihe. Auffällig ist weiterhin, daß diese Tieffeldverschiebung in der Reihe der *all-α*-Poly(*N*-methylpyrrole) sich mit jedem weiteren Kettenglied rascher verringert als in der Reihe der analogen Polyfurane und -thiophene (Abb. 2).

Drastische Unterschiede bestehen zwischen den *all-α*-Poly(*N*-methylpyrrolen) und *all-α*-Polythiophenen auch im *Schmelzpunkt*, allerdings erst ab vier aromatischen Kettengliedern (Abb. 3)<sup>4)</sup>. Der langsamere Anstieg der Schmelzpunkte bei den *all-α*-Poly(*N*-methylpyrrolen) zeigt, daß die Gitterkräfte hier nur noch schwach anwachsen. – Die viel bessere *Löslichkeit* der *all-α*-Poly(*N*-methylpyrrole) im Vergleich zu den *all-α*-Polythiophenen in Tetrahydrofuran war, wie erwähnt, bei der Darstellung des Sedicaromaten **8** entscheidend.

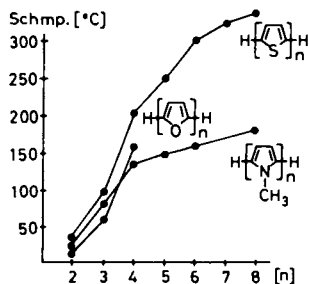


Abb. 3. Schmelzpunkte von Polyaromaten in Abhängigkeit von der Zahl der aromatischen Kettenglieder  $n^4$ )

Im Vergleich zu den *all*- $\alpha$ -Polyfuranen und besonders zu den *all*- $\alpha$ -Polythiophenen zeigen die *all*- $\alpha$ -Poly(*N*-methylpyrrole) deutlich höhere *Lichtempfindlichkeit*. Am wenigsten ausgeprägt ist diese Labilität beim Quater(*N*-methylpyrrol) **4**.

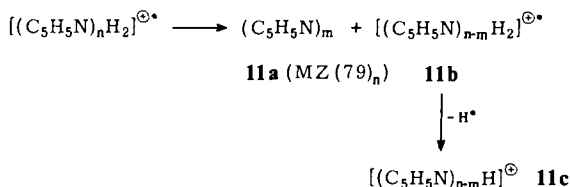
Parallel zur verringerten thermischen Stabilität äußert sich eine Besonderheit bei der *Massenspektrometrie*: Bei den Vertretern mit 2–5 Methylpyrrol-Einheiten beobachtet man entsprechend den Verhältnissen am *N*-Methylpyrrol<sup>13,14</sup>) den Molekülpeak als Basispeak und Fragmentierung durch Abspaltung der *N*-Methylgruppen und Aufspaltung der Pyrrolringe. Vom Sexi(*N*-methylpyrrol) **6** an aufwärts tritt dieses Fragmentierungsmuster immer mehr in den Hintergrund zugunsten der Spaltung der Bindungen zwischen den Kernen. Tab. 2 zeigt, wie bei den längerkettigen *all*- $\alpha$ -Poly(*N*-methylpyrrolen) mit steigender Kettenlänge der Molekülpeak an Intensität verliert und die durch letztere Spaltungsart entstehenden Peaks in der Intensität zunehmen.

Tab. 2. Massenspektroskopie von *all*- $\alpha$ -Poly(*N*-methylpyrrolen)

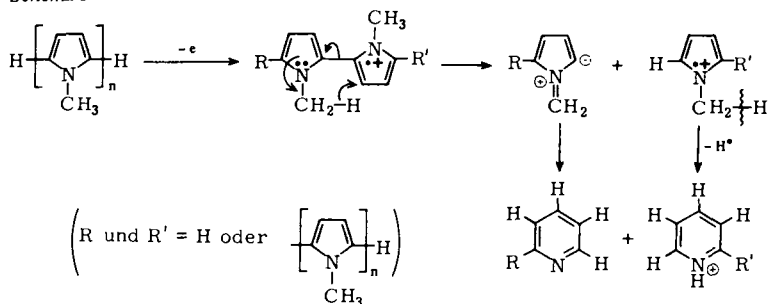
Substanz	Aromatische Kettenglieder	$M^+$ -Ionen	Anteil der Ionen am Gesamtionenstrom [%] Durch Spaltungen zwischen den <i>N</i> -Methylpyrrol-Einheiten entstehende Ionen
<b>2</b>	2	54	—
<b>3</b>	3	73	—
<b>4</b>	4	91	—
<b>5</b>	5	70	—
<b>6</b>	6	72	5
<b>7</b>	8	58	19
<b>8</b>	16	21	44

Bei den Bindungsspaltungen zwischen den Kernen entsteht nach Schema 2 jeweils ein positiv geladenes, relativ wasserstoffreiches Fragment **11b** (MZ im experimentellen Teil jeweils unterstrichen) und – wie aus den Massendifferenzen zum  $M^+$ -Peak oder höheren Fragmenten **11b** hervorgeht – ein ungeladenes, relativ wasserstoffarmes Fragment **11a**. Außerdem treten neben den Fragmenten **11b** in der Regel noch um ein H-Atom ärmere Fragmente **11c** auf. Unter Berücksichtigung der über die Massenspektrometrie von *N*-Alkylpyrrolen bekannten Informationen<sup>14</sup>), wird der Mechanismus dieser Fragmentierungen gemäß Schema 3 gedeutet<sup>15</sup>).

Schema 2



Schema 3



Die Ursache dafür, daß die Spaltung nach Schema 2 erst bei den höheren *all-α*-Poly(*N*-methylpyrrolen) auftritt, ist noch ungeklärt. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß analoge Spaltungen bei *all-α*-Poly(*N*-alkylpyrrolen) mit Alk = Ethyl, Propyl und Isopropyl bereits bei Vertretern mit vier aromatischen Kettengliedern beobachtet werden<sup>15</sup>. Wahrscheinlich spielt die bei diesen Verbindungen anzunehmende stärkere Verdrillung der Kernebenen gegeneinander eine Rolle.

Daß die Effekte im Massenspektrum (Tab. 2) bei 6–8 nicht einfach durch höheres Erhitzen (geringere Flüchtigkeit) der Probe bedingt sind, zeigt folgendes:

a) *all-α*-Poly(*N*-alkylpyrrole) (Alkyl = Propyl, Isopropyl), die ähnliche Schmelz- und Siedepunkte wie die entsprechenden Poly(*N*-methylpyrrole) aufweisen, werden im Massenspektrometer unter vergleichbaren Bedingungen sehr viel stärker und bereits bei kleineren Kettenlängen ( $n \geq 4$ ) durch Spaltung der Bindung zwischen den Kernen fragmentiert als die Poly(*N*-methylpyrrole)<sup>15</sup>.

b) Bei der Massenspektrometrie wurde nicht über 150 °C aufgeheizt, und in Kontrollversuchen konnte beim Erhitzen der Verbindungen 6–8 auf 200 °C keine Fragmentierung festgestellt werden.

### C) Relative Acidität

In der Reihe der *all-α*-Polythiophene<sup>4,7,10</sup> und -furane<sup>1</sup>) nimmt die Acidität gegenüber *n*-Butyllithium mit steigender Zahl der aromatischen Kettenglieder zu. Wir fanden bei Konkurrenzversuchen, in denen die Stoffpaare 1 + 2 sowie 2 + 4 im Molverhältnis 1:1:1 mit *n*-Butyllithium umgesetzt und die Lithiierungsgrade<sup>16</sup>) bestimmt wurden, analoges Verhalten (Tab. 3).

Tab. 3. Konkurrenzlithiierung mit n-Butyllithium

Stoffpaar	H/Li-Austausch in $\alpha$ -Stellung zum N	Gesamtausbeute an Lithiierungsprodukten [%]
1-Methylpyrrol (1)/ 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrol (2)	31 : 69	96
2/Quater(N-methylpyrrol) (4)	25 : 75	80

Aufgrund der Versuchsbedingungen (1 h Erhitzen unter Rückfluß in Ether) sind die Lithiierungen thermodynamisch kontrolliert. Die Ursache für die somit festgestellte zunehmende Stabilität der Lithiumverbindungen mit wachsender Zahl der aromatischen Ringe wird in Zusammenhang mit den besser untersuchten analogen Verhältnissen bei den *all*- $\alpha$ -Polythiophenen<sup>4,7,10</sup> und -furanen<sup>1)</sup> an anderer Stelle diskutiert werden.

Die durchgeführten Lithiierungsgradbestimmungen<sup>16)</sup> erlauben keine Aussage darüber, in welchem Maße bei den Konkurrenzversuchen an **2** und **4** Wasserstoff/Lithium-Austausch an *beiden* terminalen  $\alpha$ -Positionen erfolgt<sup>5)</sup>. Beim zu **2** analogen 2,2'-Bithiophen wurde im Gegensatz zum *all*- $\alpha$ -Ter- und -Quaterthiophen bei Anwendung von einem Moläquivalent praktisch keine Bis-lithiierung beobachtet<sup>7,10)</sup>. Bei **2** würde aber deutliche Bis-lithiierung unter analogen Bedingungen nicht überraschen, da infolge Verdrillung der Ringebenen gegeneinander die elektronische Wechselwirkung zwischen den Ringen deutlich geringer sein dürfte als beim 2,2'-Bithiophen.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* (Forschungsprojekt „Ummetallierung“) sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N<sub>2</sub> in trockenen N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Lithiierungsmittel diente n-Butyllithium in n-Hexan ( $\approx 2$  M). Die bei den Säulentrennungen<sup>17)</sup> angegebenen Zahlen bedeuten Säulenlänge und -durchmesser. – IR: Perkin-Elmer-Infracord 137. – UV: Unicam S.P. 800 (Leitz). – <sup>1</sup>H-NMR: Varian A 56/60, HA 100 und FT Bruker WH 90 (innerer Standard TMS,  $\delta = 0.00$  ppm). – MS: Varian CH-7 bei 70 eV. – Spezielle Abkürzungen: Ether = Diethylether, THF = Tetrahydrofuran, TMEDA = Tetramethylethylendiamin; Siedebereiche: Ligroin 80–110°C, Benzin 60–90°C, Petrolether 30–60°C.

### 1) Oxidative Kupplung von 2-Lithio-1-methylpyrrol (**1a**) mit NiCl<sub>2</sub> zu **2–6**

#### 1.1) 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrol (**2**)

a) *Lithiierung*: 2.02 g (25.0 mmol) 1-Methylpyrrol (**1**), 1.51 g (13.0 mmol) TMEDA und 15.0 mmol nBuLi in 50 ml Ether/THF (1 : 1) wurden 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Bestimmung des Lithiierungsgrades<sup>16)</sup> ergab 60proz. Lithiierung am C-2, so daß sich das eingesetzte nBuLi vollständig umgesetzt haben muß.

b) *Kupplung*: 20.25 g (250 mmol) 1-Methylpyrrol (**1**) wurden mit 15.43 g (133 mmol) TMEDA und 150 mmol nBuLi in 150 ml Ether/THF (1 : 1) analog 1.1.a) lithiiert, wobei sich ein gelblich-weißer Niederschlag bildete. Bei  $-40^\circ\text{C}$  setzte man 27.06 g (209 mmol) wasserfreies NiCl<sub>2</sub> zu. Nach schwachem Erwärmen setzte exotherme Reaktion ein, die durch Kühlen unter Kontrolle gehalten werden mußte. Nach Erreichen der Raumtemp. wurde noch 0.5 h gerührt und die nun schwarze Lösung bei 0°C mit wenig Methanol protolysiert. Man setzte 200 ml Ether hinzu und extrahierte mehrmals mit Wasser. Die wäßrigen Phasen wurden anschließend noch mit Ether aus-

geschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, getrocknet und säulenchromatographisch (25 × 6 cm, Aluminiumoxid, Petrolether) getrennt. Die erste Fraktion lieferte 9.83 g (82%) **2**, das durch Kugelrohrdestillation (70 °C/0.1 Torr) als farbloses Öl erhalten wurde. Beim Abkühlen kristallisierte **2** vollständig: Schmp. 14–15 °C<sup>18</sup>) (Lit.<sup>5</sup>) Sdp. 77–78 °C/0.4 Torr).

### 1.2) 1,1',1''-Trimethyl-2,2':5',2''-terpyrrol (**3**)

Die zweite Fraktion der Säulentrennung von 1.1.b) lieferte 180 mg (2.0%) **3**, das nach Umkristallisation bei 82 °C (aus Petrolether) schmolz. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 271 nm (4.13). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.31 (s; 3H, 1'-CH<sub>3</sub>), 3.52 (s; 6H, 1-, 1''-CH<sub>3</sub>), 6.17–6.21 (m; 6H, CH=CH), 6.71 (dd; J<sub>5,4</sub> = 3.5 Hz, J<sub>5,3</sub> = 3.5 Hz; 2H, H-C-N). – MS (70 eV): m/e = 240 (18%, M<sup>+</sup> - 1), 239 (100, M<sup>+</sup>), 238 (12), 224 (25), 197 (7), 143 (9), 119.5 (7).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub> (239.3) Ber. C 75.28 H 7.16 N 17.56 Gef. C 75.11 H 7.23 N 17.13

### 1.3) 1,1',1'',1'''-Tetramethyl-2,2':5',2''':5'',2''''-quaterpyrrol (**4**)

Die dritte Fraktion der Säulentrennung von 1.1.b) lieferte 300 mg (3.9%) **4** mit Schmp. 134 °C (aus Benzin) (siehe 3.1)).

### 1.4) 1,1',1'',1''',1''''-Pentamethyl-2,2':5',2''':5'',2''''':5''''',2''''''-sekipyrrol (**5**)

Die vierte Fraktion der Säulentrennung von 1.1.b) bestand aus 20 mg (0.3%) **5** mit Schmp. 145 °C (aus Ligroin). – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 285 nm (4.37). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.33–3.40 (m; 9H, 1', 1'', 1'''-CH<sub>3</sub>), 3.52 (s; 6H, 1-, 1''''-CH<sub>3</sub>), 6.19–6.32 (m; 10H, CH=CH), 6.60–6.78 (m; 2H, H-C-N). – MS (70 eV): m/e = 399 (5%, M<sup>+</sup> + 2), 398 (33, M<sup>+</sup> + 1), 397 (100, M<sup>+</sup>), 396 (5), 382 (5), 198.5 (10), 196 (5), 119 (9), 105 (23), 77 (9).

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub> (397.5) Ber. C 75.54 H 6.85 N 17.62 Gef. C 75.53 H 7.00 N 17.89

### 1.5) 1,1',1'',1''',1''''',1''''''-Hexamethyl-2,2':5',2''':5'',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-sexipyrrol (**6**)

Die fünfte Fraktion der Säulentrennung von 1.1.b) bestand aus 120 mg (1.7%) **6** mit Schmp. 160 °C (aus Ligroin). – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 286 nm (4.43). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.35 (s; 6H, 1', 1''''-CH<sub>3</sub>), 3.38 (s; 6H, 1', 1''''''-CH<sub>3</sub>), 3.53 (s; 6H, 1-, 1''''''''-CH<sub>3</sub>), 6.18–6.33 (m; 12H, CH=CH), 6.60–6.80 (m; 2H, H-C-N). – MS (70 eV): m/e = 478 (10%, M<sup>+</sup> + 2), 477 (40, M<sup>+</sup> + 1), 476 (100, M<sup>+</sup>), 461 (5), 397 (10), 238.5 (7), 238 (17), 222 (5), 118 (5), 94 (7), 42 (6), 40 (5).

C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub> (476.6) Ber. C 75.60 H 6.77 N 17.63 Gef. C 75.62 H 6.95 N 17.56

## 2) Oxidative Kupplung von **1** mit anderen Reagenzien

Bei analogen Ansätzen wie in 1.1.b), bei denen andere Übergangsmetallhalogenide zur Kupplung verwendet wurden, erhielt man folgende Ausbeuten an **2**: CuCl<sub>2</sub>: 6.23 g (52%); CoCl<sub>2</sub>: 5.87 g (49%); MnCl<sub>2</sub>: 1.68 g (14%).

Zur Kupplung mit Sauerstoff wurden 10.13 g (125 mmol) **1** mit 7.66 g (66 mmol) TMEDA und 75 mmol nBuLi analog 1.1.a) lithiiert. Man leitete nun Sauerstoff durch die Lösung, wobei sie sich erwärmte und braun färbte. Nach 1 h wurde hydrolysiert. Die Aufarbeitung analog 1.1.b) ergab 240 mg (4.0%) **2**.

## 3) Synthese von 1,1',1'',1'''-Tetramethyl-2,2':5',2''':5'',2''''-quaterpyrrol (**4**) aus **2**

### 3.1) Kupplung mit NiCl<sub>2</sub> (beste Synthese von **4**)

a) *Lithiierung*: 1.76 g (11.0 mmol) **2** wurden mit 7.5 mmol nBuLi und 0.75 g (6.5 mmol) TMEDA in 50 ml Ether/THF (1:1) analog 1.1.a) lithiiert. Bestimmung des Lithierungsgrades<sup>16</sup>) ergab 60proz. Lithiierung, so daß sich das eingesetzte nBuLi vollständig umgesetzt haben muß.

b) *Kupplung*: 18.56 g (116 mmol) **2** wurden mit 75 mmol nBuLi und 7.65 g (66 mmol) TMEDA in 100 ml Ether/THF (1:1) analog 1.1.a) lithiiert. Die Kupplung mit 17.48 g (135 mmol) NiCl<sub>2</sub>



analog 1.1.b) lieferte nach säulenchromatographischer Trennung (25 × 6 cm, Aluminiumoxid, Benzin) 6.27 g (53%) **4** mit Schmp. 134 °C (aus Benzin). – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 279 nm (4.27). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.33 (s; 6H, 1'-, 1''-CH<sub>3</sub>), 3.52 (s; 6H, 1-, 1'''-CH<sub>3</sub>), 6.18–6.27 (m; 8H, CH=CH), 6.60–6.80 (m; 2H, H-C-N). – MS (70 eV): *m/e* = 319 (26%, M<sup>+</sup> + 1), 318 (100, M<sup>+</sup>), 303 (17), 159 (9), 42 (6).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub> (318.4) Ber. C 75.44 H 6.96 N 17.59 Gef. C 75.42 H 6.98 N 17.58

Außerdem erhielt man 80 mg (1.0%) **6** und 130 mg (1.6%) **7**.

### 3.2) Mit anderen Kupplungsreagenzien

Die analoge Umsetzung mit CuCl<sub>2</sub> lieferte 4.73 g (40%) **4**. Außerdem wurden 1.76 g (11.0 mmol) **2** analog 1.1.a) lithiiert und nach 2) mit Sauerstoff umgesetzt. Man erhielt 190 mg (16%) **4**.

4) *Synthese von 1,1',1'',1''',1''''',1''''''',1''''''''-Octamethyl-2,2':5',2''':5'',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-octipyrrol (7) aus 4*

a) *Lithiierung*: 340 mg (1.1 mmol) **4** wurden mit 1.1 mmol nBuLi und 124 mg (1.1 mmol) TMEDA analog 1.1.a) umgesetzt. Bestimmung des Lithiierungsgrades<sup>16)</sup> ergab 100proz. Lithiierung.

b) *Kupplung*: 1.71 g (5.4 mmol) **4** wurden mit 5.4 mmol nBuLi und 0.61 g (5.3 mmol) TMEDA in 40 ml Ether/THF (1:1) analog 1.1.a) lithiiert. Oxidative Kupplung mit 2.01 g (15 mmol) wasserfreiem CuCl<sub>2</sub> analog 1.1.b) lieferte nach säulenchromatographischer Trennung (50 × 3 cm, Aluminiumoxid, Toluol) 490 mg (29%) **7**, das sich bei 178–182 °C (aus Ligroin) zersetzte. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 287 nm (4.53). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.35–3.39 (m; 18H, 1'- – 1''''''-CH<sub>3</sub>), 3.53 (s; 6H, 1-, 1''''''-CH<sub>3</sub>), 6.20–6.30 (m; 16H, CH=CH), 6.60–6.80 (m; 2H, H-C-N). – MS (70 eV): *m/e* = 636 (13%, M<sup>+</sup> + 2), 635 (49, M<sup>+</sup> + 1), 634 (100, M<sup>+</sup>), 556 (15), 555 (38), 317.5 (10), 317 (21), 277 (11), 43 (21).

C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub> (634.8) Ber. C 75.69 H 6.67 N 17.64 Gef. C 75.71 H 6.76 N 17.58

Eine zu 3.1.b) analoge Umsetzung mit NiCl<sub>2</sub> als Kupplungsreagenz lieferte 355 mg (21%) **7**.

### 5) *Synthese von all-α-Sexideci(N-methylpyrrol) (8)<sup>8)</sup> aus 7*

0.64 g (1.0 mmol) **7**, 1.0 mmol nBuLi und 0.12 g (1.0 mmol) TMEDA wurden in 40 ml Ether/THF (1:1) 2 h bei 0 °C gerührt. Die dunkelrote Farbe der Lösung schlug bei der Zugabe von 335 mg (2.5 mmol) wasserfreiem CuCl<sub>2</sub> nach Dunkelbraun um. Nach 1 h wurde hydrolysiert und analog 1.1.b) aufgearbeitet. Die säulenchromatographische Trennung (50 × 2 cm, Aluminiumoxid, Toluol/Methanol 100:1) ergab als zweite Fraktion 60 mg (9.5%) **8** in Form eines farblosen Pulvers, das sich an der Luft sehr schnell rot färbte und unter Stickstoff bei 240–246 °C (aus Toluol) unter Zersetzung schmolz. – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.30–3.41 (m; 42H), 3.54 (s; 6H), 6.17–6.33 (m; 32H), 6.60–6.80 (m; 2H, H-C-N). – MS (70 eV)<sup>19)</sup>: *m/e* = 1268 (23%, M<sup>+</sup> + 2), 1267 (92, M<sup>+</sup> + 1), 1266 (100, M<sup>+</sup>), 1188 (8), 1187 (10), 1109 (8), 1108 (12), 1030 (9), 1029 (11), 951 (8), 950 (15), 872 (8), 871 (11), 793 (5), 792 (8), 714 (5), 713 (9), 635 (10), 634 (20), 556 (14), 555 (30), 492 (7), 477 (9), 476 (22), 475 (13), 413 (9), 398 (5), 397 (13), 334 (8), 333 (9), 319 (9), 318 (15), 278 (7), 255 (7), 239 (13), 238 (7), 222 (8), 197 (7), 173 (10), 160 (16), 159 (13), 145 (9), 143 (9), 133 (9), 130 (8), 128 (18), 127 (14), 106 (11), 94 (31), 93 (11), 92 (14), 91 (8), 82 (36), 81 (18), 80 (53), 79 (20), 69 (10), 53 (9), 44 (34), 43 (16), 42 (20), 41 (14), 40 (10), 39 (15), 36 (11).

C<sub>80</sub>H<sub>82</sub>N<sub>16</sub> (1267.7) Ber. C 75.83 H 6.48 N 17.69 Gef. C 75.83 H 6.65 N 17.31

Eine analoge Umsetzung mit NiCl<sub>2</sub> als Kupplungsreagenz lieferte 40 mg (7.0%) **7**.

## 6) Bestimmung der relativen Acidität durch Konkurrenzlithiierung

6.1) *1-Methylpyrrol (1)*/*1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrrol (2)*: 0.41 g (5.0 mmol) **1**, 0.80 g (5.0 mmol) **2** und 5.0 mmol nBuLi wurden in 20 ml Ether 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Deuterolyse mit 0.5 ml D<sub>2</sub>O wurden das Lösungsmittel und **1** abdestilliert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (30 × 1 cm, Aluminiumoxid, Petrolether) gereinigt. Ergebnis der Lithiierungsgradbestimmung<sup>16)</sup>: Tab. 3.

6.2) *1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrrol (2)*/*all- $\alpha$ -Quater(N-methylpyrrol) (4)*: 0.16 g (1.0 mmol) **2**, 0.32 g (1.0 mmol) **4** und 1.0 mmol nBuLi wurden analog 6.1) umgesetzt. Ergebnis der Lithiierungsgradbestimmung<sup>16)</sup> nach 6.1)-analoger Aufarbeitung: Tab. 3.

- <sup>1)</sup> IX. Mitteil.: *Th. Kauffmann, H. Lexy* und *R. Kriegesmann*, Chem. Ber. **114**, 3667 (1981), vorstehend.
- <sup>2)</sup> Aus der Dissertation *H. Lexy*, Univ. Münster 1978.
- <sup>3)</sup> Übersichtsarbeit: *Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **86**, 321 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 291 (1974).
- <sup>4)</sup> *Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **91**, 1 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 1 (1979).
- <sup>5)</sup> *N. Gjøs* und *S. Gronowitz*, Acta Chem. Scand. **25**, 2596 (1971). Nach der Umsetzung von 1-Methylpyrrol mit 1 mol n-Butyllithium (in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin) und anschließend mit CO<sub>2</sub> erhielten die Autoren neben Monocarbonsäure (70%) keine Dicarbonsäure, Bislithiierung dürfte daher höchstens in untergeordnetem Maße eingetreten sein.
- <sup>6)</sup> *D. A. Shirley, B. H. Gross* und *P. A. Roussel*, J. Org. Chem. **20**, 225 (1955); *D. J. Chadwick*, J. Chem. Soc., Chem., Commun. **1974**, 790.
- <sup>7)</sup> *D. Körber*, Dissertation, Univ. Münster 1977.
- <sup>8)</sup> Auf die Wiedergabe der Bezeichnung dieser Verbindung nach der IUPAC-Nomenklatur (IUPAC-Regel A-54.2) analog **7** wird hier verzichtet.
- <sup>9)</sup> Zur CC-Verknüpfung durch reduktive Eliminierung siehe z. B. *A. Gillie* und *J. K. Stille*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4933 (1980); *H. A. Brune* und *J. Ertl*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 928.
- <sup>10)</sup> *H.-J. Streitberger*, Dissertation, Univ. Münster 1975.
- <sup>11)</sup> *A. E. Gillam* und *D. H. Hey*, J. Chem. Soc. **1939**, 1170; *J. Dale*, Acta Chem. Scand. **11**, 650 (1957).
- <sup>12)</sup> *H. Lexy*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1975.
- <sup>13)</sup> *M. Marx* und *C. Djerassi*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 678 (1968).
- <sup>14)</sup> *H. Budzikiewicz, C. Djerassi* und *D. H. Williams*, Mass Spectrometry of Organic Compounds, S. 596, Holden-Day, Inc., San Francisco 1967.
- <sup>15)</sup> *G. Helming*, Dissertation, Univ. Münster, voraussichtlich 1982.
- <sup>16)</sup> Bestimmung des Lithiierungsgrades: Deuterolyse eines Teils der Reaktionslösung mit D<sub>2</sub>O, Abdampfen des Lösungsmittels, Lösen des Rückstandes in CDCl<sub>3</sub> und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Bestimmung des Deuterolysegrades.
- <sup>17)</sup> Normalerweise wurde das Substanzgemisch im jeweiligen Eluiermittel gelöst auf die Säule gebracht. War das Substanzgemisch im Eluiermittel schwer löslich, wurde die in Chloroform gelöste Substanz mit dem entsprechenden Adsorptionsmittel versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Feststoff auf das Adsorbens der Säule geschichtet und eluiert.
- <sup>18)</sup> Es wurde nicht umkristallisiert.
- <sup>19)</sup> Da der Abbau im Massenspektrometer theoretisch interessant ist, werden hier sämtliche Fragmente angegeben.

[95/81]