

Synthese neuer 3-substituierter Pyrrole

Klaus-Peter Stefan^{*)**}, Wolfgang Schuhmann^b, Harun Parlar^c und Friedhelm Korte^d

Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, Institut für ökologische Chemie^a,
Schulstraße 10, D-8050 Freising-Attaching

Institut für Chemie der TU München-Weihenstephan, Lehrstuhl für allgemeine Chemie und Biochemie^b,
Am Löwentor, D-8050 Freising-Weihenstephan

Universität GH Kassel, Fachbereich Biologie/Chemie, Lehrstuhl für analytische Chemie^c,
Heinrich-Plett-Straße 40, D-3500 Kassel-Oberzwehren

Institut für Chemie der TU München-Weihenstephan, Lehrstuhl für ökologische Chemie^d,
Am Löwentor, D-8050 Freising-Weihenstephan

Eingegangen am 8. Juli 1988

Keywords: Pyrroles, substituted in position 3 / 1-(Triisopropylsilyl)pyrroles, substituted in position 3

Die Synthese von 3-Alkyl- (4), 3-(ω -Bromalkyl)- (5), 3-Iod- (6), 3-Formyl- (9a) und 3-Acetyl-1-(triisopropylsilyl)pyrrol (9b), von 2-[1-(Triisopropylsilyl)-3-pyrrolyl]-2-propanol (7), 1-(Triisopropylsilyl)-3-pyrrolylcarbonsäure (8) und 7-[1-(Triisopropylsilyl)-3-pyrrolyl]heptansäure (10) sowie die Desilylierung dieser Produkte zu den entsprechenden 3-substituierten Pyrrolen 11 wird beschrieben. Zwischenstufen der Darstellung sind 1-(Triisopropylsilyl)pyrrol (1), 3-Brom- (2) und 3-Lithio-1-(triisopropylsilyl)pyrrol (3).

Synthesis of New 3-Substituted Pyrroles

The synthesis of 3-alkyl- (4), 3-(ω -bromoalkyl)- (5), 3-iodo- (6), 3-formyl- (9a), 3-acetyl-1-(triisopropylsilyl)pyrrole (9b), of 2-[1-(triisopropylsilyl)-3-pyrrolyl]-2-propanol (7), 1-(triisopropylsilyl)-3-pyrrolylcarboxylic acid (8), and 7-[1-(triisopropylsilyl)-3-pyrrolyl]heptanoic acid (10) as well as the desilylation of these products to the corresponding 3-substituted pyrroles 11 is described. Intermediates in these syntheses are 1-(triisopropylsilyl)pyrrole (1), 3-bromo- (2), and 3-lithio-1-(triisopropylsilyl)pyrrole (3).

In der Elektrochemie werden chemisch modifizierte Elektroden beschrieben, an die redoxaktive Gruppen über Anker-moleküle kovalent gebunden sind¹⁾. Eine andere Möglichkeit zur Modifizierung von Elektroden bieten funktionalisierte, leitfähige Polypyrrol-Filme. Da Substituenten in 2- oder 5-Position die Polymerisation von Pyrrol-Derivaten verhindern, muß die Funktionalisierung in Position 1 oder 3 erfolgen. Die Polymerisation *N*-substituierter Pyrrole führt zu Filmen, deren elektrische Leitfähigkeit um Größenordnungen geringer ist als die von Polypyrrol^{2,3)}. Erfolgversprechender scheint die Derivatisierung von Polypyrrol⁴⁾ oder die Polymerisation 3-substituierter Pyrrole⁵⁾ zu sein. Daher ist die Synthese 3-substituierter Pyrrole auch im Hinblick auf ihre Polymerisationsfähigkeit von Interesse.

3-Substituierte Pyrrole sind nur schwer zugänglich, da die direkte elektrophile Substitution am Pyrrol-Ring nahezu ausschließlich in 2-Position⁶⁾ erfolgt. Die beiden gebräuchlichsten Methoden zur Darstellung 3-substituierter Pyrrole

sind in Schema 1 wiedergegeben^{6c)}. G ist eine elektronenziehende Gruppe, die weitere Substitutionen in 4-Position orientiert, und R ein voluminöser Substituent, der die Substitution in 2-Position sterisch erschwert^{6c)}.

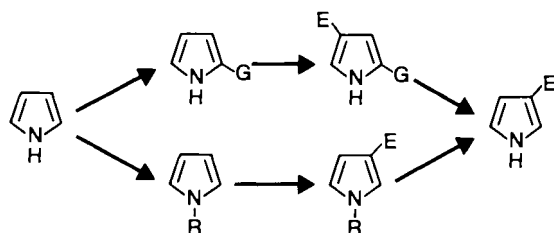
Eine Variation des von Muchowski et al.⁷⁾ und Kozirowski et al.⁸⁾ vorgeschlagenen Syntheseweges erlaubte uns, neue 3-substituierte Pyrrole darzustellen (Schema 2). Eine Untersuchung ihrer Polymerisationsfähigkeit ist in Vorbereitung.

Ergebnisse und Diskussion

Entsprechend Lit.^{7,8)} wird Pyrrol dabei zu 1-(Triisopropylsilyl)pyrrol (1) umgesetzt. Dieses reagiert mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) zu 3-Brom-1-(triisopropylsilyl)pyrrol (2). Durch Brom/Lithium-Austausch⁹⁾ wird aus 2 das 3-Lithio-Derivat 3 gebildet, das mit Elektrophilen zu den entsprechenden 3-substituierten Pyrrolen 4–9 umgesetzt wird, die durch Tetrabutylammonium-fluorid zu 11 desilyliert werden. Um die Ausbeuten zu verbessern, haben wir einige Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Reagenzienverhältnis) verändert sowie neue Elektrophile eingesetzt.

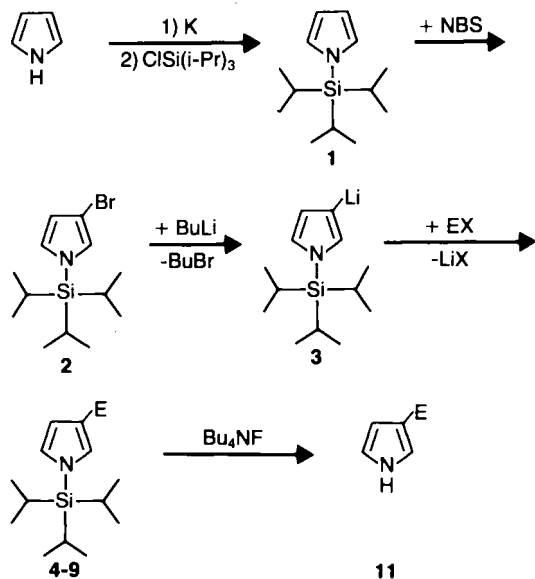
1 wird durch die Reaktion des Pyrrol-Anions mit Chlortriisopropylsilan dargestellt. Wird das Pyrrol-Anion nicht, wie in der Literatur^{7b)} beschrieben, aus Pyrrol und Natriumhydrid in *N,N*-Dimethylformamid (Ausb. 73%^{7b)}), sondern mit Hilfe von Kalium in THF analog der Synthese der *N*-(Arylsulfonyl)pyrrole¹⁰⁾ synthetisiert, steigt die Ausbeute auf 88%. Die Synthese mit Phasentransfer-Katalyse [beschrie-

Schema 1



^{*)} Neue Anschrift: ESPE, Fabrik pharmazeutischer Präparate GmbH & Co. KG, 8031 Seefeld/Oberbayern

Schema 2



EX	
4a-d	J(CH ₂) _n -CH ₃ (n=0-3)
4e	JCH(CH ₃) ₂
4f	JCH ₂ -CH=CH ₂
5a-j	Br(CH ₂) _n -X (a: X=Cl; n=3; b-j: X=Br; n=2-10)
6	J ₂ ; JCH ₂ R (R=CN; COOC ₂ H ₅)
7	(CH ₃) ₂ CO
8	CO ₂ /H ₂ O
9a,b	(CH ₃) ₂ NCOR (a: R=H; b: R=CH ₃)

ben für *N*-(Arylsulfonyl)indole¹¹⁾], liefert weniger als 25% Ausbeute.

Nach der Vorschrift^{7,8)} führt die Bromierung von 1 mit äquimolarer Menge NBS in THF bei -78°C zu einem Gemisch aus 2- und 3-Brom-1-(triisopropylsilyl)pyrrol (2) (15:85)^{7a)}. Wir erhielten mit dieser Methode geringere Ausbeuten. Neben den beiden Brom-Derivaten treten auch im Isopropyl-Rest bromierte Verbindungen auf. Letzterer verhält sich wie ein Allyl-System, da die N-Si-Bindung in *N*-Silylpyrrolen partiellen Doppelbindungscharakter besitzt¹²⁾. Da die Substitution an Aromaten im Gegensatz zu Allyl-Positionen durch polare Lösungsmittel begünstigt wird¹³⁾, wurde THF durch Aceton ersetzt. Jetzt betragen die Ausbeuten 90–95%.

Butyllithium (BuLi) reagiert mit 2 unter Brom/Lithium-Austausch, der im Gegensatz zu der beschriebenen Methode^{7,8)} (-78°C) mit guter Ausbeute auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Neben 3 bildet sich Butylbromid, das durch ein weiteres Äquivalent BuLi unter Bildung von Octan abgefangen werden muß, da es sonst in Konkurrenz zum eingesetzten Elektrophil tritt. Verhindert wird diese Reaktion durch Verwendung von *t*-BuLi, jedoch mit Verringerung der Ausbeute. Da BuLi-Überschuß zu unerwünschten Nebenreaktionen führt, trägt eine stöchiome-

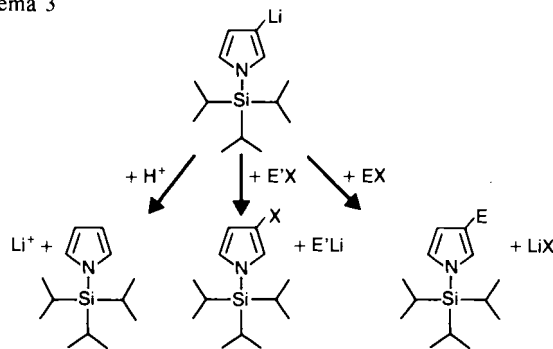
trische BuLi-Zugabe (2 Äquivalente BuLi oder 1 Äquivalent *t*-BuLi) wesentlich zu guten Ausbeuten bei.

Die in Lit.^{7a,8)} beschriebene Reaktion von 3 mit Iodmethan kann problemlos wiederholt werden. Mit guten Ausbeuten verlaufen auch die Reaktionen mit Iodethan, 1-Iodpropan und 1-Iodbutan unter Bildung der entsprechenden 3-Alkyl-1-(triisopropylsilyl)pyrrole 4a–d. Voluminöse Elektrophile dagegen erschweren die Substitution oder machen sie unmöglich. Isopropylbromid und *tert*-Butyliodid reagieren nicht mit 3. Nach wäßriger Aufarbeitung zeigt die GC-Analyse die Rückbildung von 1 an. Dagegen kann durch GC/MS-Untersuchung im Falle der Reaktion mit Isopropyl-iodid ein Peak (ca. 4%) dem erwarteten 3-Isopropyl-1-(triisopropylsilyl)pyrrol (4e) zugeordnet werden.

Allylbromid reagiert, wie in der Literatur⁸⁾ beschrieben, zu 3-Allyl-1-(triisopropylsilyl)pyrrol (4f), mit Allylchlorid dagegen kann 4f nicht nachgewiesen werden. Somit fällt auch im Falle der untersuchten Reaktion die Reaktivität der Halogen-Derivate in der Reihe I > Br > Cl.

Als Hauptprodukt der Reaktion von 3 mit 1-Brom-3-chlorpropan tritt 3-(3-Chlorpropyl)-1-(triisopropylsilyl)pyrrol (5a) auf. Dagegen entsteht bei der Reaktion mit 1-Brom-2-chlorethan oder 1,2-Dibromethan 3-Brom-1-(triisopropylsilyl)pyrrol (2). Um nachzuweisen, daß vor der Zugabe des Elektrophils das Lithium-Derivat 3 vorlag, wurde eine Probe des Reaktionsgemisches mit Wasser versetzt, mit Hexan extrahiert und gaschromatographisch untersucht. Es konnte ausschließlich 1 nachgewiesen werden.

Schema 3



Da der Lithium/Halogen-Austausch in der Literatur^{15,16)} vorwiegend für Arylhalogenide beschrieben wird, ist es bemerkenswert, daß im Falle aliphatischer Elektrophile, die eine dem Halogen benachbarte, elektronenanziehende Gruppe enthalten, anstelle der elektrophilen Substitution ein erneuter Lithium/Halogen-Austausch stattfindet (Schema 3). Da zu erwarten war, daß die Substitution mit wachsender Entfernung zwischen endständigen Halogen-Atomen zunimmt, haben wir 3 mit einer Reihe 1,ω-Dibromalkanen versetzt. Die Ausbeuten an 3-(ω-Bromalkyl)-1-(triisopropylsilyl)pyrrol 5b–j (in Abb. 1 als Funktion, der zwischen den endständigen Brom-Atomen liegenden CH₂-Gruppen) steigen von ca. 0,7% im Falle des 1,2-Dibromethans (GC-Bestimmung) auf etwa 80% an. Ein im GC dem Produktpeak von 5 vorgelagerter Peak (identifiziert durch GC/MS-Un-

tersuchung als dehydrobromiertes Produkt), ist ein im GC gebildetes Artefakt, wie aufgrund der Peakform, des variablen Verhältnisses der beiden Peaks bei Wiederholung der Analyse, des NMR-Spektrums und der Elementaranalyse bewiesen werden kann.

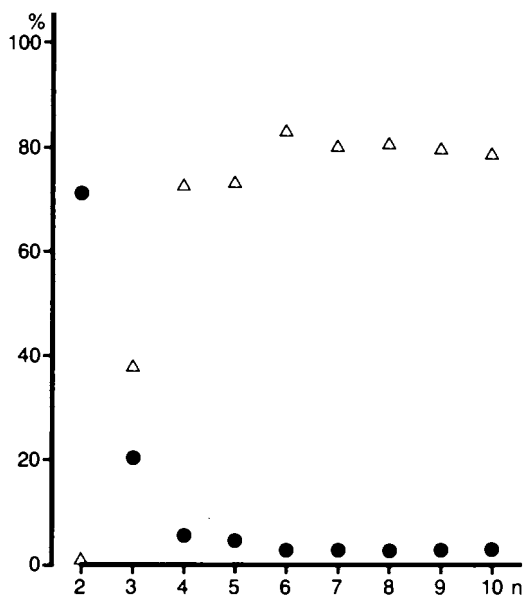


Abb. 1. Ausbeuten (%) an **5** (Δ) bzw. **2** (●) als Funktion der zwischen den endständigen Brom-Atomen liegenden CH₂-Gruppen (*n*).

Während im Falle des 1,4-Dibrombutans bereits die Substitutionsreaktion dominiert, wird bei (*E*)-1,4-Dibrom-2-buten ausschließlich **2** gebildet.

Neben 1-Brom-2-chlorethan, 1,2-Dibromethan und 1,4-Dibrom-2-buten kann der Lithium/Halogen-Austausch auch für Bromessigsäure-ethylester, 3-Brompropionsäuremethylester, Iodacetonitril und 3-Iodpropionsäure-ethylester beobachtet werden. Letztere bilden 3-Iod-1-(triisopropylsilyl)pyrrol (**6**), das auch aus **3** und Iod erhalten wird.

Protonendonatoren wie Bromessigsäure, Chlorphenole, Malonsäure-monoethylester-chlorid oder Wasser bewirken einen Lithium/Proton-Austausch mit Rückbildung von **1**.

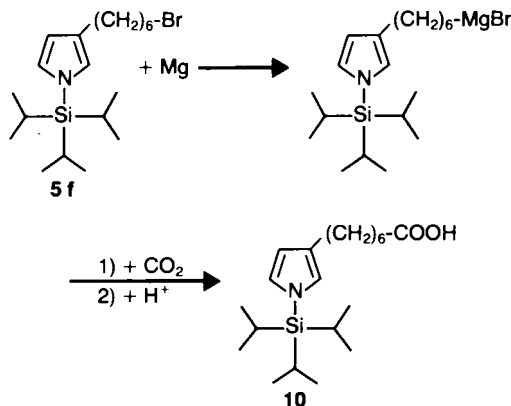
3 liefert mit Aceton 2-[1-(Triisopropylsilyl)-3-pyrrolyl]-2-propanol (**7**), aus dem durch Wasser-Abspaltung 2-[1-(Triisopropylsilyl)-3-pyrrolyl]propen entsteht (GC/MS-Nachweis).

Die beschriebene Reaktion^{7a,8)} mit CO₂ unter Bildung der 1-(Triisopropylsilyl)-3-pyrrolylcarbonsäure (**8**) verläuft problemlos.

Die Ausbeute der Reaktion mit *N,N*-Dimethylformamid zu 1-(Triisopropylsilyl)-3-pyrrolcarbaldehyd (**9a**) kann gegenüber der Literatur^{7a,8)} dadurch verbessert werden, daß nicht in THF sondern in Hexan gearbeitet wird. Zwar verlängert sich die zur Lithiierung notwendige Reaktionszeit, doch treten weniger Nebenprodukte auf. Analog kann **3** auch mit *N,N*-Dimethylacetamid zu 3-Acetyl-1-(triisopropylsilyl)pyrrol (**9b**) umgesetzt werden. Es treten zwei Nebenproduktpaare auf (wahrscheinlich die beiden durch Croton-Kondensation aus **9b** und *N,N*-Dimethylacetamid ge-

bildeten Derivate jeweils (*Z*)- und (*E*)-Isomere; GC/MS-Analyse), deren Konzentration in Hexan wesentlich geringer ist als in THF.

7-[1-(Triisopropylsilyl)-3-pyrrolyl]heptansäure (**10**) kann in der üblichen Weise (Magnesium und Kohlendioxid) aus **5f** gewonnen werden.



Die Entfernung der Triisopropylsilyl-Gruppe erfolgt leicht mit Tetrabutylammonium-fluorid in THF oder Diethylether¹⁴⁾. Neben den Pyrrolen **11** entstehen Fluortriisopropylsilan und Triisopropylsilanol.

K.-P. S. dankt der GSF für die Aufnahme als Gastwissenschaftler und der Otto-Benecke-Stiftung für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen (außer der Bromierung) wurden unter Stickstoff durchgeführt. Es wurden im Handel erhältliche Reagenzien der Qualität „zur Synthese“ eingesetzt. THF wurde über Natrium/Blei-Legierung getrocknet, abdestilliert und über Molekularsieb (0.4 nm) unter Stickstoff aufbewahrt. Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Pascher, D-5480 Remagen-Bandorf, durchgeführt.

¹H NMR: Perkin-Elmer R32 (90 MHz) oder Varian CFT-20 (80 MHz). — ¹³C NMR: Varian CFT-20 (20 MHz). — Die NMR-Spektren wurden in CDCl₃ aufgenommen, die wiedergegebenen Resonanzen beziehen sich auf die Protonen bzw. Kohlenstoff-Atome des Pyrrol-Ringes. — IR: Perkin-Elmer Grating IR (KBr-Preßlinge wurden verwendet). — GC/MS: LKB Gas Chromatograph-Mass Spectrometer 9000S oder Hewlett-Packard 5992 GC/MS. — GC: Carlo Erba Fractovap 2450 mit Shimadzu-Integrator C-R1B, gepackte Säule 3% SE30/Chromosorb W AW, FID.

1-(Triisopropylsilyl)pyrrol (**1**). — Reaktionsweg A: 9.7 g (0.248 mol) Kalium werden in 500 ml THF unter Rückfluß kräftig gerührt. Zum Kalium-Sand werden langsam (ca. 1 ml/min) 17.2 ml (0.248 mol) Pyrrol in 100 ml THF getropft. Nach 15 min unter Rückfluß wird das Gemisch ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt. Bei 0°C werden unter kräftigem Rühren 47.8 g (0.248 mol) Chlortriisopropylsilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt, abfiltriert und der Filterkuchen mehrmals mit THF gewaschen. THF wird i. Vak. entfernt und das zurückbleibende Öl destilliert. **1** ist ein farbloses Öl, identisch mit der in Lit.^{7,8)} beschriebenen Verbindung; Ausb. 48.7 g (88%), Sdp. 78°C/0.4 Torr. — MS: *m/z* = 223 [M⁺]. — ¹H-NMR: δ = 6.78 (t, 2H), 6.28 (t, 2H).

Reaktionsweg B¹¹: Zu 0.10 ml (1.45 mmol) Pyrrol und 0.05 g (0.015 mmol) Tetrabutylammonium-hydrogensulfat (Phasentransfer-Katalysator) in 4 ml Benzol werden 1 ml 50proz., wäßrige Natriumhydroxid-Lösung und nach 5 min 0.16 ml (0.76 mmol) Chlortriisopropylsilan in 1 ml Benzol gegeben. Nach 30 min wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und mit Hexan extrahiert. Die organische Phase wird mit Molekularsieb (0.4 nm) getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels bleiben 0.11 g eines farblosen Öls zurück, das nach GC-Analyse 0.04 g 1 enthält (Ausb. 23%).

3-Brom-1-(triisopropylsilyl)pyrrol (2): In einem Zweihalsrundkolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Trockenrohr mit Kieselgel werden 5.0 g (22.4 mmol) 1 und 0.5 g (4.5 mmol) Hydrochinon (Polymerisationsinhibitor) in 100 ml Aceton (p.A.) gelöst. Unter kräftigem Rühren werden langsam 4.0 g (22.4 mmol) NBS in 100 ml Aceton (p.A.) zugetropft. Nach 1 stdg. Rühren unter Rückfluß und Entfernung des Lösungsmittels bleibt eine dunkle Masse zurück, die in Hexan aufgenommen, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und mit 700–800 ml Hexan nachgewaschen wird. 2 ist ein farbloses Öl, das unter Stickstoff bei -15°C aufbewahrt werden kann; Ausb. 6.4 g (95%). — MS: $m/z = 301/303$ [M^+]. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.70$ (dd), 6.65 (dd), 6.29 (dd). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 124.6, 123.3, 113.2, 98.1$.

3-Lithio-1-(triisopropylsilyl)pyrrol (3). — In THF: Zu 0.3 g (1 mmol) 2 in 10 ml THF werden unter kräftigem Rühren 2 mmol BuLi in Hexan (1.6 M) zugetropft. Die Bildung von 3 ist nach 2–3 min abgeschlossen.

In Hexan: 0.36 g (1.198 mmol) 2 werden in 10 ml Hexan gelöst und mit 2.5 mmol BuLi in Hexan (1.6 M) versetzt. Nach ca. 4 stdg. Rühren bei Raumtemp. kann zu dem entstandenen 3 das Elektrophil zugetropft werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der Verbindungen 4–7: Zu der in THF dargestellten Lösung von 3 werden rasch etwa 6 mmol des Elektrophils zugegeben. Nach 2 stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt. Die organische Phase wird dreimal mit insgesamt 10 ml destilliertem Wasser gewaschen, und die vereinigten wäßrigen Phasen werden dreimal mit je 5 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Molekularsieb (0.4 nm) getrocknet und filtriert, und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Destillation i. Vak. gereinigt, wobei überschüssiges Elektrophil sowie eventuell vorhandenes 2 oder 4 entfernt werden. Bei der Destillation entstandenes Polymerisat wird durch Chromatographie an einer kurzen Kieselgelsäule mit Hexan abgetrennt. Auf die Reinigung von 4e und 5b wurde verzichtet, da beide nur als Nebenprodukt durch GC/MS identifiziert wurden. Die Produkte sind farblose Öle, die sich an der Luft bei Raumtemp. schnell verfärben. 4a und 4f entsprechen den Literaturangaben^{7,8}). Die Ausbeuten und spektroskopischen Daten sind in Tab. 1, die Elementaranalysen der neuen Verbindungen in Tab. 2 zusammengefaßt.

1-(Triisopropylsilyl)-3-pyrrolcarbonsäure (8): 8 wurde entsprechend Lit.^{7a}) dargestellt; Ausb. 85% (Lit.^{7a}) 88%), Schmp. $161-162^{\circ}\text{C}$ (Lit.^{7a}) 162°C . — IR: $\nu = 3600-3350$ cm^{-1} , 2950, 2875, 1670. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 10.3-8.7$ (s, CO_2H), 7.49 (t), 7.25 (dd), 6.71 (dd). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 170.7$ (CO_2H), 131.3, 125.2, 117.9, 112.1.

1-(Triisopropylsilyl)-3-pyrrolcarbaldehyd (9a): Zu in Hexan dargestelltem 3 werden 5 ml (65 mmol) trockenes DMF zugetropft. Nach 30 min wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben. Die Hexan-Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen, und die vereinigten wäßrigen Phasen werden dreimal mit Hexan extrahiert. Die getrocknete Hexan-Phase wird eingedampft, das zurückgebildete 1

i. Vak. abdestilliert, und der Rückstand über eine Kieselgelsäule mit Hexan gereinigt. 9a ist ein farbloses Öl, das an der Luft braun wird; Ausb. 0.23 g (77%) (Lit.⁸) 65%). — IR: $\nu = 2950$ cm^{-1} , 2870, 1678, 1090. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 9.8$ (s, CHO), 7.41 (t), 6.75 (dd), 6.68 (dd).

Phenylhydrazon und 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurden nach Lit.¹⁵) synthetisiert. Phenylhydrazon: Schmp. 82°C . — MS: $m/z = 341$ [M^+]. 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. $103-104^{\circ}\text{C}$. — MS: $m/z = 431$ [M^+].

Tab. 1. Ausbeuten (2) und spektroskopische Daten der Verbindungen 4–7

Nr.	Ausb. (%)	Mol-Peak	Basis-	IR ν [cm^{-1}]	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]
4a	89	237	194	2940, 2865 1480, 1100	6.66(t), 6.50(dd) 6.12(dd)
4b	84	251	208	2950, 2885 1463, 1102	6.68(t), 6.52(dd) 6.15(dd)
4c	85	265	222	2950, 2865 1465, 1103	6.68(t), 6.52(dd) 6.12(dd)
4d	81	279	236	2950, 2870 1465, 1100	6.67(t), 6.48(dd) 6.10(dd)
4f	57	263	220	2945, 2865 1463, 1095	6.78(t), 6.53(dd) 6.15(dd)
5a	67	299/ 301	59	2945, 2865 1463, 1100	6.69(t), 6.54(dd) 6.12(dd)
5c	47	343/ 345	59	2935, 2860 1460, 1095	6.73(t), 6.62(dd) 6.17(dd)
5d	79	357/ 359	59	2940, 2865 1462, 1095	6.68(t), 6.51(dd) 6.12(dd)
5e	80	371/ 373	59	2940, 2865 1463, 1100	6.68(t), 6.51(dd) 6.10(dd)
5f	83	385/ 387	59	2930, 2860 1465, 1100	6.68(t), 6.50(dd) 6.08(dd)
5g	80	399/ 401	59	2925, 2860 1463, 1100	6.68(t), 6.49(dd) 6.08(dd)
5h	81	413/ 415	59	2925, 2860 1465, 1100	6.68(t), 6.49(dd) 6.08(dd)
5i	79	427/ 429	59	2925, 2860 1463, 1102	6.68(t), 6.48(dd) 6.08(dd)
5j	78	441/ 443	59	2925, 2855 1468, 1100	6.68(t), 6.48(dd) 6.08(dd)
6	92 ^{a)} 81 ^{b)} 94 ^{c)}	349	164	2940, 2860 1468, 1070	6.72(t), 6.68(dd) 6.37(dd)
7	84	281	236	3440, 2945 2868, 1090	6.68(m, 2H), 6.28(t)

Reaktion von 3 mit Iodacetonitril^{a)}, Iodessigsäure-ethylester^{b)}, Iod^{c)}.

3-Acetyl-1-(triisopropylsilyl)pyrrol (9b): Zu in Hexan dargestelltem 3 [ausgehend von 0.32 g (1.06 mmol) 2] werden 1.2 ml (13 mmol) *N,N*-Dimethylacetamid zugetropft. Nach 30 min wird das Gemisch mit Wasser versetzt, die Hexan-Phase dreimal mit Wasser gewaschen, und die vereinigten wäßrigen Phasen werden dreimal mit Hexan extrahiert. Nach Trocknen mit Molekularsieb werden Lösungsmittel und rückgebildetes 1 i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird über eine Kieselgelsäule mit Hexan gereinigt. Nach ca. 12 h fallen aus der eingeeengten Hexan-Phase farblose Kristalle aus, die nach Umkristallisieren aus Hexan 0.14 g 9b (Ausb. 50%) ergeben, Schmp. $78-79^{\circ}\text{C}$ (Lit.^{7a}) 69°C). — IR: $\nu = 2955$ cm^{-1} , 2860, 1612, 1118. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): 7.45 (dd), 6.80 (t), 6.67 (dd).

Tab. 2. Elementaranalysen der 3-substituierten Pyrrole

Nr.	Formel	C	H	N	Br	Cl, (I), [O]
4b	C ₁₅ H ₂₉ NSi	Ber. 71.64	11.62	5.57	—	—
		Gef. 71.47	11.57	5.64	—	—
4c	C ₁₆ H ₃₁ NSi	Ber. 72.38	11.77	5.27	—	—
		Gef. 72.12	11.69	5.21	—	—
4d	C ₁₇ H ₃₃ NSi	Ber. 73.04	11.90	5.01	—	—
		Gef. 73.11	11.81	5.03	—	—
5a	C ₁₆ H ₃₀ NCISi	Ber. 64.07	10.08	4.67	—	11.8
		Gef. 63.87	10.05	4.60	—	11.6
5c	C ₁₆ H ₃₀ NBrSi	Ber. 55.80	8.78	4.07	23.2	—
		Gef. 56.16	8.80	4.28	23.4	—
5d	C ₁₇ H ₃₂ NBrSi	Ber. 56.97	9.00	3.91	22.3	—
		Gef. 57.01	9.00	3.88	22.6	—
5e	C ₁₈ H ₃₄ NBrSi	Ber. 58.05	9.20	3.76	21.4	—
		Gef. 58.41	9.12	3.75	21.5	—
5f	C ₁₉ H ₃₆ NBrSi	Ber. 59.05	9.39	3.62	20.7	—
		Gef. 58.90	9.40	3.54	20.9	—
5g	C ₂₀ H ₃₈ NBrSi	Ber. 59.98	9.56	3.50	19.9	—
		Gef. 59.93	9.81	3.64	19.8	—
5h	C ₂₁ H ₄₀ NBrSi	Ber. 60.85	9.73	3.38	19.3	—
		Gef. 60.82	9.70	3.40	19.3	—
5i	C ₂₂ H ₄₂ NBrSi	Ber. 61.66	9.88	3.27	18.6	—
		Gef. 62.00	10.17	3.42	18.8	—
5j	C ₂₃ H ₄₄ NBrSi	Ber. 62.42	10.02	3.16	18.1	—
		Gef. 62.80	10.08	3.12	18.3	—
6	C ₁₃ H ₂₄ NISi	Ber. 44.70	6.93	4.01	—	(36.3)
		Gef. 44.77	6.98	4.01	—	(36.6)
7	C ₁₆ H ₃₁ NOSi	Ber. 68.27	11.10	4.98	—	[5.68]
		Gef. 68.30	11.15	4.98	—	[5.58]
10	C ₂₀ H ₃₇ NO ₂ Si	Ber. 68.32	10.61	3.98	—	[9.10]
		Gef. 68.46	10.61	3.96	—	[8.83]
11f	C ₇ H ₁₀ NBr	Ber. 44.71	5.36	7.45	—	—
		Gef. 44.80	5.56	7.43	—	—
11g	C ₁₂ H ₁₀ NBr	Ber. 55.82	7.81	5.42	—	—
		Gef. 55.26	8.21	5.25	—	—
11h	C ₁₃ H ₂₂ NBr	Ber. 57.36	8.15	5.15	29.3	—
		Gef. 57.21	8.34	5.11	28.9	—

7-[1-(Triisopropylsilyl)-3-pyrrolyl]heptansäure (**10**): 0.60 g (1.55 mmol) **5f**, 0.05 g (2.17 mmol) Magnesium-Späne sowie ein Iod-Kristall werden in 12 ml absolutem Diethylether 2 h gerührt. Ein trockner Kohlendioxid-Strom wird 2 h eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Salzsäure/Eis-Mischung gegeben. Nach dreimaligem Waschen werden die vereinigten wäßrigen Phasen mit Ether extrahiert. Die mit Na₂SO₄ getrocknete Ether-Phase wird eingedampft und in Petrolether aufgenommen. Nach 3 d bei -15°C kristallisieren 0.25 g **10** (Ausb. 46%) aus, Schmp. 55–56°C. — IR: $\nu = 3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, 2920, 2860, 1708. — ¹H-NMR: 9.7–7.9 (s, CO₂H), 6.68 (t), 6.50 (dd), 6.12 (dd). — ¹³C-NMR 165.4 (CO₂H), 126.2, 123.9, 121.1, 110.7.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Desilylierung zu **11**: 1 mmol des 3-substituierten 1-(Triisopropylsilyl)pyrrols wird in 5 ml Diethylether gelöst und zu der äquivalenten Menge Tetrabutylammonium-fluorid auf Kieselgel (1.1 mmol F/g) gegeben. Nach 5 min Schütteln bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch über Kieselgel filtriert und mit Ether nachgewaschen. Nach Entfernung des Ethers wird das 3-substituierte Pyrrol vorsichtig i. Vak. abdestilliert. Im Falle der Bromalkylpyrrole **11f–h** entfernt man die Verunrei-

nigungen i. Vak. und befreit das zurückbleibende Öl durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule von den Polymeranteilen.

Die Ausbeuten an 3-substituierten Pyrrolen sind: **11a–e** (Edukt: **4a–d**, **4f**): 70–82%; **11f** (**5c**): 59%; **11g** (**5h**): 77%; **11h** (**5i**): 72% und **11i** (**6**): 54%. **11h** bildet farblose Kristalle, Schmp. 27–28°C, die anderen Pyrrole **11** sind farblose Öle, die sich an der Luft schnell verfärben. Die Daten von **11a**^{7a,8,16}, **11b**^{16a}, **11c**¹⁷, **11d**¹⁸, **11e**^{8,19} und **11i**²⁰ entsprechen denen der Literatur. — Außer **11e** und **11i**, deren Molpeak gleichzeitig Basispeak ist, weisen alle anderen Pyrrole **11** im MS den Basispeak bei $m/z = 80$ auf. — Im IR-Spektrum zeigen alle eine breite Bande um $\nu = 3400\text{ cm}^{-1}$ sowie Banden bei $\nu = 2920\text{ cm}^{-1}$, 1060 und 770. — ¹H-NMR: $\delta = 7.8$ (br. s), 6.65 (dd), 6.50 (m) und 6.05 (m). Die Elementaranalysen der neuen Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

CAS-Registry-Nummern

1: 87630-35-1 / 2: 87630-36-2 / 3: 93362-46-0 / **4a**: 90971-71-4 / **4b**: 117270-78-7 / **4c**: 117270-79-8 / **4d**: 117270-80-1 / **4e**: 117270-81-2 / **4f**: 90971-72-5 / **5a**: 117270-82-3 / **5b**: 117308-53-9 / **5c**: 117270-83-4 / **5d**: 117270-84-5 / **5e**: 117270-85-6 / **5f**: 117270-86-7 / **5g**: 117270-87-8 / **5h**: 117270-88-9 / **5i**: 117270-89-0 / **5j**: 117270-90-3 / **6**: 117270-91-4 / **7**: 117270-92-5 / **8**: 93362-49-3 / **9a**: 90971-76-9 / **9a** (Phenylhydrazon): 117270-97-0 / **9a** (2,4-Dinitrophenylhydrazon): 117270-98-1 / **9b**: 93362-52-8 / **10**: 117270-93-6 / **11a**: 616-43-3 / **11b**: 1551-16-2 / **11c**: 1551-09-3 / **11d**: 933-08-4 / **11e**: 81359-49-1 / **11f**: 117270-94-7 / **11g**: 117270-95-8 / **11h**: 117270-96-9 / **11i**: 96285-98-2 / DMF: 68-12-2 / ClSi(*i*Pr)₃: 13154-24-0 / ICH₃: 74-88-4 / ICH₂CH₃: 75-03-6 / I(CH₂)₂CH₃: 107-08-4 / I(CH₂)₃CH₃: 542-69-8 / ICH(CH₃)₂: 75-30-9 / ICH₂CH=CH₂: 556-56-9 / Br(CH₂)₂Cl: 109-70-6 / Br(CH₂)₃Br: 106-93-4 / Br(CH₂)₄Br: 109-64-8 / Br(CH₂)₆Br: 110-52-1 / Br(CH₂)₈Br: 111-24-0 / Br(CH₂)₁₀Br: 629-03-8 / Br(CH₂)₁₂Br: 4549-31-9 / Br(CH₂)₁₆Br: 4549-32-0 / Br(CH₂)₁₈Br: 4549-33-1 / Br(CH₂)₂₀Br: 4101-68-2 / (CH₃)₂CO: 67-64-1 / (CH₃)₂NCOCH₃: 127-19-5 / Pyrrol: 109-97-7 / Iodacetnitril: 624-75-9 / Iodessigsäure-ethylester: 623-48-3 / Iod: 7553-56-2

- ¹⁾ ^{1a)} M. S. Wrighton, *Science* **231** (1986) 32. — ^{1b)} R. W. Murray in *Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard, Hrsg.), Bd. 13, S. 191, Marcel Dekker, New York 1984.
- ²⁾ ^{2a)} A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 635. — ^{2b)} K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 854.
- ³⁾ ^{3a)} J. R. Reynolds, P. A. Poropatic, R. L. Toyooka, *Macromolecules* **20** (1987) 958. — ^{3b)} M. G. Cross, D. Walton, N. J. Morse, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, D. J. Simmonds, *J. Electroanal. Chem.* **189** (1985) 389. — ^{3c)} A. F. Diaz, K. K. Kanazawa in *Extended Linear Chain Compounds* (J. S. Miller, Hrsg.), Bd. 3, S. 417, Plenum Press, New York, London 1983. — ^{3d)} A. F. Diaz, J. Castillo, K. K. Kanazawa, J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.* **133** (1982) 233. — ^{3e)} K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, M. T. Krounbi, G. B. Street, *Synth. Met.* **4** (1981) 119.
- ⁴⁾ A. F. Diaz, W.-Y. Lee, A. Logan, D. C. Green, *J. Electroanal. Chem.* **108** (1980) 337.
- ⁵⁾ ^{5a)} M. R. Bryce, A. Chissel, P. Kathirgamanathan, D. Parker, N. R. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 466. — ^{5b)} P. Audebert, G. Bidan, *J. Electroanal. Chem.* **190** (1985) 129. — ^{5c)} J. P. Travers, P. Audebert, G. Bidan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **118** (1985) 149. — ^{5d)} P. Audebert, G. Bidan, *ibid.* **118** (1985) 187. — ^{5e)} J. M. Bureau, M. Gizard, M. Champagne, J. C. Dubois, G. Tourillon, F. Garnier, *ibid.* **118** (1985) 235. — ^{5f)} J. Rühle, C. Kröhnke, T. A. Ezquerro, F. Kremer, G. Wegner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91** (1987) 885.
- ⁶⁾ ^{6a)} R. A. Jones, G. P. Bean, *The Chemistry of Pyrroles*, Academic Press, London, New York, San Francisco 1977. — ^{6b)} J. M. Patterson, *Synthesis* **1976**, 281. — ^{6c)} H. J. Anderson, C. E. Loader, *Synthesis* **1985**, 353.
- ⁷⁾ ^{7a)} J. M. Muchowski, R. Naef, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1168. — ^{7b)} J. M. Muchowski, D. R. Solas, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3455.
- ⁸⁾ A. P. Kozikowski, X.-M. Cheng, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3239.

- ⁹⁾ ^{9a)} G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71** (1938) 1093. — ^{9b)} H. Gilman, W. Langham, A. L. Jacoby, *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 106. — ^{9c)} R. G. Jones, H. Gilman, *Org. React.* **6** (1957) 340. — ^{9d)} W. E. Perham, C. K. Bradsher, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 300.
- ¹⁰⁾ E. P. Papadopoulos, N. F. Haidar, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1721.
- ¹¹⁾ V. O. Illi, *Synthesis* **1979**, 136.
- ¹²⁾ J. Nagy, P. Hencsei, *J. Organomet. Chem.* **20** (1969) 37.
- ¹³⁾ *Organikum*, 16. Aufl., S. 167, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986.
- ¹⁴⁾ E. J. Corey, B. B. Snider, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2549.
- ¹⁵⁾ *Organikum*, 16. Aufl., S. 349, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} J. K. Groves, H. J. Anderson, H. Nagy, *Can. J. Chem.* **49** (1971) 2427. — ^{16b)} R. E. Lancaster, jr., C. A. Vander Werf, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 23.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} T. S. Gardner, E. Wenis, J. Lee, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 823. — ^{17b)} K.-E. Teo, G. H. Barnet, H. J. Anderson, C. E. Loader, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 221.
- ¹⁸⁾ J. H. Babler, K. P. Spina, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1659.
- ¹⁹⁾ J. M. Patterson, J. W. De Haan, M. R. Boyd, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2487.
- ²⁰⁾ ^{20a)} M. Farnier, P. Fournari, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **273** (1971) 919. — ^{20b)} M. Farnier, P. Fournari, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 351. — ^{20c)} P. E. Sonnet, *J. Heterocycl. Chem.* **10** (1973) 113.

[189/88]