

ANODISCHE OXIDATION VON 1,5-DIMETHYL-2-PYRROLCARBONITRIL

Fatih Köleli, Carl H. Hamann* und Jürgen Martens

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Str. 9-11
D-2900 Oldenburg

Summary: The anodic oxydation of 1,5-dimethyl-2-pyrrolicarbonitrile **1** leads to the products **5** respectively **6** via the intermediate **3** which was characterized by SEESR spectroscopy.

Die anodische Umsetzung von Alkyl- bzw. Arylaminen sowie Amiden ist seit langem bekannt¹ und wird in der organischen Chemie synthetisch genutzt. In dieser Arbeit wurde 1,5-Dimethyl-2-pyrrolicarbonitril **1** in methanolischer Kalilauge methoxyliert und in wässrigem Methanol mit Natriumcyanid zum Nitril **6** cyaniert. In beiden Fällen entsteht eine paramagnetische Spezies **3**, welche mittels Simultaner-Elektrochemischer-Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (SEESR) erfasst werden konnte (Abb. 1).

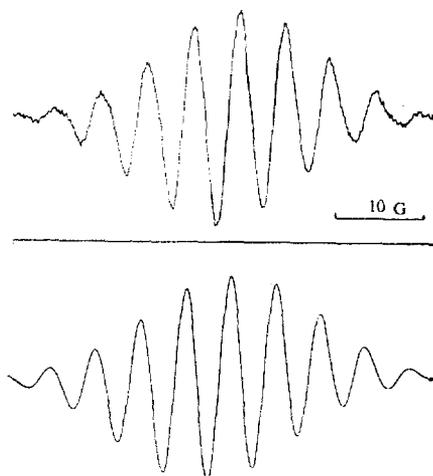


Abb. 1 : a) Das ESR-Spektrum von **3**, aufgenommen in einer 0.004 M Lösung von **1** in Acetonitril + LiClO₄ bei 200 mV nach der Oxidation bei 1.7 V Ag/AgCl; T=20°C, Sweeptime 5 min. b) Das simulierte Spektrum von **3**.

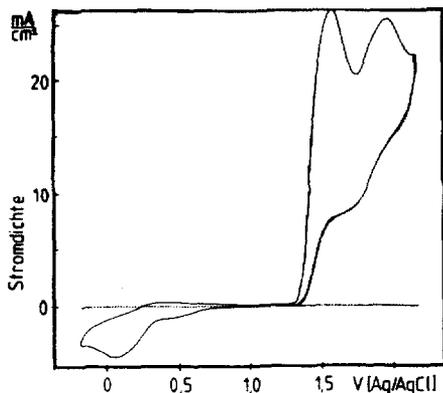
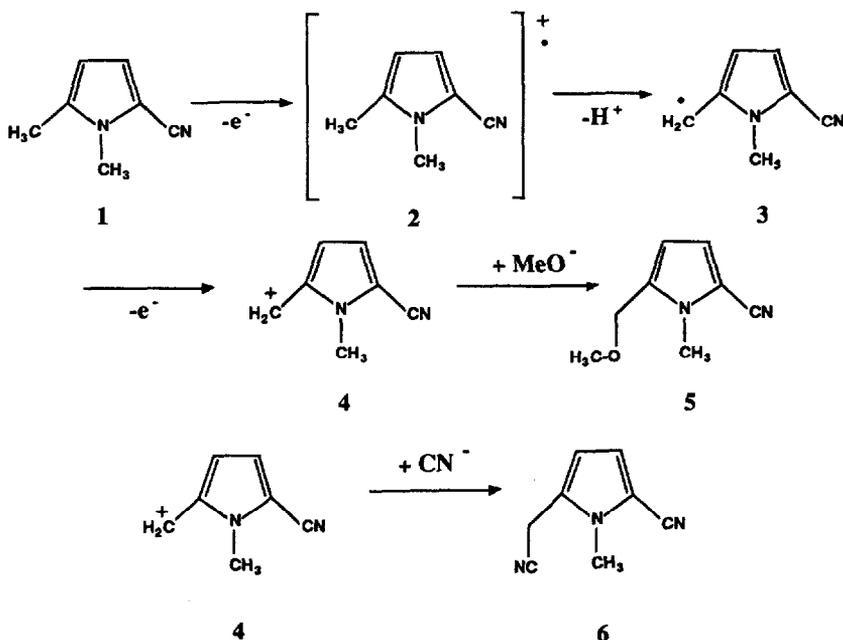


Abb. 2. Das Cyclovoltammogramm von 1,5-Dimethyl-2-pyrrolicarbonitril **1** am blankem Platin in Acetonitril / 0,25 M Lithiumperchlorat. Vorschubgeschwindigkeit $v = 100 \text{ mV/s}$; $T = 20^\circ\text{C}$.

Vor der präparativen Elektrolyse von **1** wurden zunächst cyclovoltametrische Untersuchungen durchgeführt. Abb.2 gibt das Cyclovoltammogramm von **1** an blankem Platin in Acetonitril + 0.25 M LiClO_4 wieder. Dabei beobachtet man im anodischen Bereich bei 1.5 V bzw. 2.0 V (Ag/AgCl) zwei irreversible Wellen. In der präparativen Elektrolyse von **1** wurden daher als Arbeitspotentiale 1.7 und 2.0 V gewählt. Die Elektrolyse ergibt nach zwei Stunden² (Ladungsumsatz $7.5 \times 10^{-3} \text{ F}$) ausschließlich³ **5** (Schema 1).



Schema 1 : Reaktionsmechanismus der Methoxylierung von 1,5-Dimethyl-2-pyrrolicarbonitril **1** in methanolischer Kalilauge bzw. bei der Cyanierung in Methanol/Wasser (1:1) Natriumcyanid.

Es sind keinerlei Konkurrenzreaktionen an der N-Methylgruppe oder in 3- und / oder 4-Stellungen des Ringes zu beobachten. Diese Ergebnisse korrespondieren auch mit den Arbeiten von *Yoshida*⁴⁻⁵. Im Falle einer Blockierung der 2- und 5-Stellungen des Pyrrolringes durch eine Methyl- bzw. Cyanogruppe werden die 3- und 4-Stellungen nicht aktiviert, sondern es erfolgt eine Seitenketten-substitution. Dies gilt offenbar sowohl bei chemischer als auch elektrochemischer Aktivierung entsprechender Heteroaromaten. In Schema 1 ist der Reaktionsmechanismus der Methoxylierung bzw. Cyanierung dargestellt.

Zunächst wird **1** zum Radikalkation **2** oxidiert, das unter Deprotonierung in der Seitenkette in das Radikal **3** übergeht. In einem zweiten elektrochemischen Ladungstransfer entsteht das Kation **4**, das mit Methanol zu 1-Methyl-5-(methoxymethyl)-2-pyrrolcarbonitril **5** abreagiert. Eine Elektrolyse bei 2.0 V lieferte das gleiche Ergebnis.

Das Radikal **3** konnte mittels SEESR-Spektroskopie erfaßt werden. Dazu wurden 4 mmol **1** bei 1,7 V (40-50 mA Zellstrom) in Acetonitril/LiClO₄ in einer elektrochemischen Zelle, deren Arbeitselektrode gleichzeitig den inneren Zylinder des Koaxialresonators des ESR-Spektrometers darstellt⁶, elektrolysiert. Direkt anschließend wurde bei 0.2 V (1-3 mA)⁷ das Spektrum registriert (Abb.1a.). Die SEESR-Zelle erlaubt⁸ den direkten Nachweis von Radikalen mit einer Lebensdauer bis herab zu 10⁻³ sec *in situ*.

Das ESR-Spektrum der radikalischen Spezies **3** sollte in erster Näherung neun Linien zeigen. Diese Aufspaltung kommt durch Kopplungen des freien Elektrons mit dem Ringstickstoff, den beiden Wasserstoffen der Methylengruppe am C-5-Atom, den zwei Ringwasserstoffen und der Nitrilgruppe am C-2-Atom zustande. Die Feinaufspaltung, die durch die geringfügigen Unterschiede in den Kopplungsparametern der Ringwasserstoffe sowie durch die N-Methyl- und die Cyanogruppe hervorgerufen werden müßte, führt wegen der Überlagerung der einzelnen Signale nur zu einer Linienverbreiterung. Eine Simulation⁹ des Spektrums bestätigt unseren Strukturvorschlag für das Radikal **3**.

Die Kopplungskonstanten betragen : $a_N = 5.15$ G, $a_{CH_2} = 10.55$ G, $a_{H1} = 5.35$ G, $a_{H2} = 5.15$ G, $a_{N-CH_3} = 0.95$ G, $a_{CN} = 0.68$ G. Diese Kopplungsparameter liegen im Rahmen der solch Spezies üblichen Werte¹⁰.

Die Oxidation von **1** in methanolischer (Methanol/Wasser 1:1) Natriumcyanid-Lösung führt unter Seitenkettencyanierung zu 1-Methyl-5-acetonitril-2-pyrrolcarbonitril¹¹ **6**.

Literatur und Anmerkungen

- 1) T. Shono, *Tetrahedron* **40** [1984] 811 ; T. Chiba, Y. Takata, *J. Org. Chem.* **42** [1977] 2973.
- 2) Der Strom nimmt von anfänglich 100 mA auf 20 mA ab.
- 3) Die Struktur der Verbindung **5** ist durch ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR und MS gesichert. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, TMS) von **5** : 2.3ppm (s, 3H), 3.75 ppm (s, 3H), 4.4 ppm (s, 2H), 6.15 ppm (d, 1H), 6.7 ppm (d, 1H), J = 4.9 Hz. ¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): 53 ppm (1C), 58 ppm (1C), 65 ppm (1C), 110 ppm (2C), 120 ppm (2C), 140 ppm (1C).- IR (NaCl): $\nu = 3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (C-H) 2210 cm^{-1} (CN).- MS (i-Butan-Cl): m/z 150 (25%). Die Produktausbeute beträgt bei 57% Umsatz 76%. Stromausbeute: 11.5%. Siedepunkt 217°C.
- 4) K.Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **101** [1979] 2116.
- 5) K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **99** [1977] 6111.
- 6) R.D. Allendoerfer, G.A. Martinschek, S. Bruckenstein, *Anal. Chem.* **47** [1975] 890.
- 7) Der Stromfluß in der SEESR-Zelle muß während der Aufnahme der Spektren gering gehalten werden, da sonst die Mikrowelle gestört wird.
- 8) A.Heinzel, *Dissertation*, Universität Oldenburg, 1985; A. Heinzel, C. H. Hamann, J. K. Blum, R. Holze, *Z. Phys. Chem.* im Druck; A. Heinzel, C. H. Hamann, J. K. Blum, R. Holze, *Electrochim. Acta*, zur Veröffentlichung angenommen.
- 9) Die Spektren wurden auf einem Bruker D-200 ESR-Spektrometer aufgenommen. Die Simulation des Spektrums von **3** erfolgte mit einem Atari ST-Computer STF 1040 mit einer Speicherkapazität von 1 MB. Die Software dazu wurde geschrieben von A. Lemke von der Universität Oldenburg.
- 10) Stegman/Schäffler, *Elektronenspinresonanz*, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1977 S.158, 175.
- 11) Die Herstellung von Verbindung **6** wurde in Lit. 4 ausgehend von 1-Methyl-2-pyrrolacetonitril beschrieben. Wir haben diese Verbindung aus **1** durch Cyanierung der Methylgruppe erhalten. Die Produktausbeute beträgt bei 25% Umsatz 61%. Stromausbeute: 5.7%.

(Received in Germany 13 September 1988)