

# Gekreuzt konjugierte oligomere aus pyrrol-, benzol- und carbonyl-Bausteinen

Angelina Hormaza, Sabine Hineschiedt und Herbert Meier\*

Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Duesbergweg 10-14, D-55099 Mainz, Germany

Received 1 July 2003; revised 28 July 2003; accepted 1 August 2003

**Abstract**—Chalcones can serve as C<sub>2</sub> or C<sub>3</sub> components for the formation of 1*H*-pyrroles. In particular the reaction with tosylisocyanid could be applied to the oligochalcones **2d-g** with up to 6 enone units. A series of cross-conjugated oligomers **8d-g** was obtained; these compounds consist of a chain of 1,4-phenylene, carbonyl and 1*H*-pyrrole-3,4-diyl building blocks. The benzene rings bear two propoxy sidechains in order to enhance the solubility.

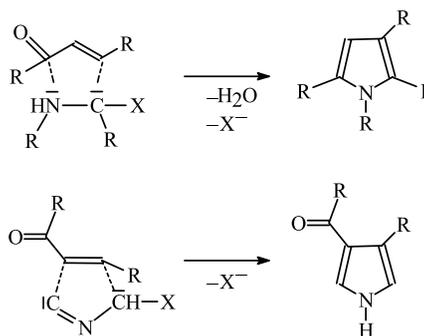
© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Einleitung

Oligomere aus Arylen- oder Hetarylen-Bausteinen stellen ein aktuelles Arbeitsgebiet in der organischen Synthese und der Materialwissenschaft dar.<sup>1</sup> Die konjugierte oder gekreuzt konjugierte Anordnung dieser Bausteine kann zu linearen, cyclischen, sternförmigen oder dendritischen Strukturen führen. Bei linearer Konjugation tritt in der Regel mit wachsender Zahl der Wiederholungseinheiten ein bathochromer und hyperchromer Effekt auf. Will man einen großen Absorptionsquerschnitt haben, aber dennoch nicht Banden im Vis/NIR-Gebiet, dann bietet sich eine gekreuzte Konjugation an. In den an den Elektronenübergängen beteiligten Orbitalen existieren in diesem Fall Knotenflächen, die den Konjugationseffekt stark schwächen oder ganz zum Erliegen bringen.

Vor einiger Zeit haben wir über gekreuzt konjugierte Oligo(chalkone) berichtet, die über Propoxyseitenketten verfügen und so eine gute Löslichkeit in organischen Solventien aufweisen.<sup>2–4</sup> Längere und vor allem verzweigte Alkoxyketten bewirken zwar eine noch bessere Solubilisierung, haben aber bei materialwissenschaftlichen Anwendungen, z. B. bei der Photoleitfähigkeit Nachteile.<sup>5</sup> Der wichtigste Anwendungsbereich ist auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik.<sup>6</sup>

Die Enoneinheit der Chalkone repräsentiert ein bifunktionelles Elektrophil, das für den Aufbau von Heterocyclen hervorragend geeignet ist.<sup>7,8</sup> Damit kann auf einfache synthetische Weise ein neues materialwissenschaftlich interessantes Stoffgebiet erschlossen werden. Die vorlie-



**Scheme 1.** Enone als C<sub>3</sub>-Komponente (oben) oder als C<sub>2</sub>-Komponente (unten) für die Herstellung von Pyrrolderivaten.

gende Arbeit befasst sich mit der Bildung von Pyrrolringen, wobei die Enoneinheit als C<sub>3</sub>- oder als C<sub>2</sub>-Komponente dienen kann (Schema 1).

Für die C<sub>3</sub>-Komponente benötigt man ein bifunktionelles Nucleophil, das eine NC-Komponente darstellt. Amine mit einer aciden CH-Bindung in  $\alpha$ -Stellung kommen dafür in Frage. Die CH-Acidität sollte dabei von einer Gruppe X induziert werden, die gleichzeitig eine gute Abgangsgruppe ist.

Wenn die Enoneinheit als C<sub>2</sub>-Komponente fungiert, dann braucht man zur Pyrrolbildung eine NCC- oder CNC-Komponente. Letzteres ist in Schema 1 mit einem Methylisocyanid veranschaulicht, das in  $\alpha$ -Stellung eine acidifizierende Gruppe X enthält, die gleichzeitig wieder eine gute Abgangsgruppe ist.

Die Pyrrolring-Synthese sollte in beiden Fällen glatt und mit guten Ausbeuten verlaufen, um bei Oligochalkonen eingesetzt werden zu können.

**Keywords:** Cross-conjugation; Enones; Oligomers; Pyrrols.

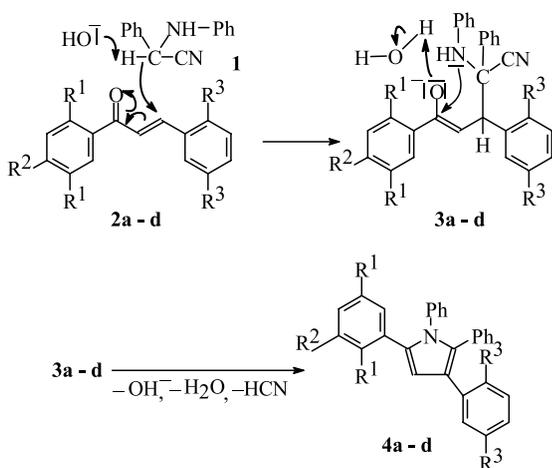
\* Corresponding author. Tel.: +49-6131-392605; fax: +49-6131-395396; e-mail address: hmeier@mail.uni-mainz.de

## 2. Ergebnisse und diskussion

Schon sehr früh wurde gefunden, dass sich  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde, wie Zimtaldehyd, mit  $\alpha$ -Arylamino-phenylacetonitril zu Pyrrolen umsetzen lassen.<sup>9,10</sup> Die Reaktion konnte später auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone ausgedehnt werden.<sup>11,12</sup> Im alkalischen Medium greift  $\alpha$ -Phenylamino-phenylacetonitril (**1**) am  $\beta$ -C-Atom der Chalkone **2** im Sinn einer Michael-Addition an. Die Cyclisierung des linearen Addukts **3** zu einem intermediären Pyrrolidin wird

**Tabelle 1.** <sup>13</sup>C NMR-Daten der Verbindungen **4a-c** (Messung in CDCl<sub>3</sub> mit TMS als internem Standard)

Verbindung	CH		C <sub>q</sub>					
	Pyrrol	Phenyl		C–N	CBr/O	Übrige		
		1C	2C					
<b>4a</b>	110.0	125.5	127.8	138.8		123.5		
		126.3	128.0	136.1		132.2		
		126.9	128.1	134.8		132.7		
		127.1	128.2			132.9		
			128.5					
			128.6					
			129.1					
<b>4b</b>	110.2	125.6	127.9	138.6	120.4	123.7		
		127.1	128.2	135.9		131.9		
		127.4	128.2	135.5		132.5		
			128.7			132.7		
			129.0					
			129.9					
			131.2					
			131.5					
		<b>4c</b>	111.2	113.6	127.8	139.3	150.9	123.0
				115.1	127.8	136.5	152.4	123.3
118.0	128.0			133.1		129.0		
125.2	128.2					131.3		
126.3	128.4							
126.7	131.5							



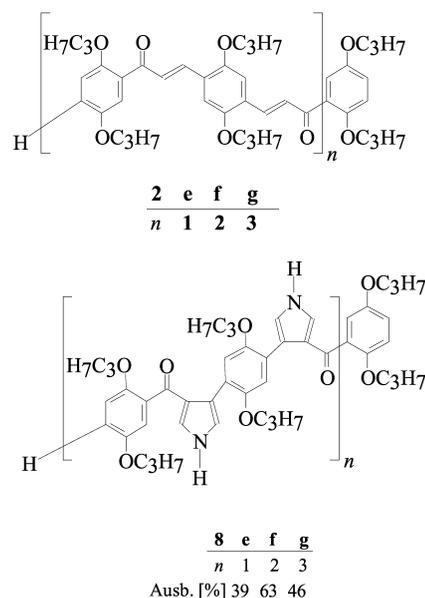
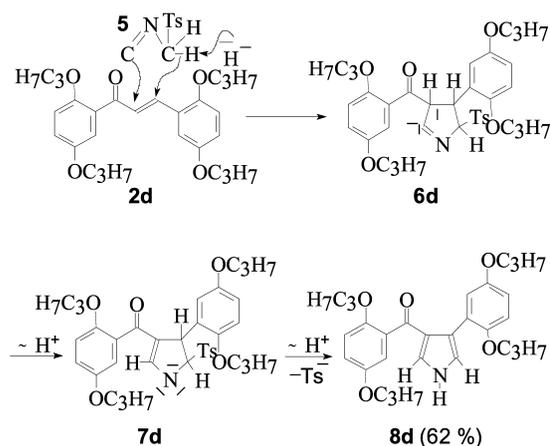
Chalkon	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Pyrrol	Ausb. [%]
<b>2a</b>	H	H	H	<b>4a</b>	71
<b>2b</b>	H	Br	H	<b>4b</b>	62
<b>2c</b>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	<b>4c</b>	10
<b>2d</b>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<b>4d</b>	—

**Schema 2.** Bildung der Pyrrole **4a-d** aus 2-Phenyl-2-phenylaminoacetonitril (**1**) und den Chalkonen **2a-d** im alkalischen Medium.

dann durch den Angriff eines Aminstickstoffatoms am Carbonylkohlenstoffatom vollzogen. Beide Schritte folgen dem Weich–Weich/Hart–Hart-Prinzip. Die Eliminierung von Wasser und Blausäure führt schließlich zum gewünschten 1,2,3,5-Tetraarylpyrrol **4**. Die Ausbeuten sind bei Benzalacetophenon (**2a**→**4a**) und bei seinem 4-Bromderivat (**2b**→**4b**) brauchbar. Das Dipropoxy-Derivat **2c** reagiert bereits unbefriedigend und aus dem Tetrapropoxy-System **2d** entstehen lediglich Spuren des Pyrrols **4d**. Die 2,5-Dipropoxyphenylreste erhöhen ein wenig die Elektrophilie an der Enoneinheit, und sie bewirken eine sterische Behinderung, so dass die Pyrrolbildung zum Erliegen kommt (**Schema 2**).

**Tabelle 1** enthält eine Zusammenfassung der <sup>13</sup>C NMR-Daten der Verbindungen **4a-c**. Die übrigen analytischen und spektroskopischen Charakterisierungen sind im Experimentalteil enthalten.

Die zweite, im **Schema 1** diskutierte Variante der Pyrrolbildung verläuft dagegen auch an den propoxy-substituierten Verbindungen mit befriedigenden Ausbeuten.



**Schema 3.** Bildung des Pyrrols **8d** aus dem Chalkon **2d** und dem Isonitrit **5** im alkalischen Medium und analoge Umwandlung der Oligochalkone **2e-g** in die Oligomeren **8e-g**.

Sulfonylmethylisocyanide<sup>13</sup> eignen sich hervorragend für die Herstellung von zahlreichen Fünfring-Heterocyclen.<sup>14–17</sup> Das unsubstituierte Chalkon **2a** gibt mit Tosylmethylisocyanid (**5**) im alkalischen Medium 3-Benzoyl-4-phenylpyrrol in einer Ausbeute von 70%.<sup>18</sup> Das Tetrapropoxy-Derivat **2d** reagiert in ähnlicher Weise; das Anion von **5** greift den Michael-Akzeptor **2d** an und bildet nach Protonenverschiebung und Tosylatabspaltung das Pyrrol **8d** (Schema 3). Die Seitenketten beeinträchtigen den Reaktionsablauf kaum, so dass diese Umsetzung auf die Oligochalkone **2e**, **2f** und **2g** übertragen werden kann. Es entstehen die Oligomeren **8e**, **8f** und **8g**, kettenförmige Verbindungen, die jeweils aus Benzol-, Pyrrol- und Carbonyl-Bausteinen zusammengesetzt sind. Die Moleküle **8g** bestehen demgemäß aus 7 Benzolringen, 6 Pyrrolringen und 6 Carbonylgruppen und haben in der gestreckten Konformation eine Länge von ca. 6.5 nm. Eine weitgehend gestreckte Konformation ist unter der Vielzahl der denkbaren Konformeren realistisch, weil Abwinkelungen zur Erhöhung der sterischen Hinderung führen.<sup>4</sup>

Die <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR Daten von **8d–8g** sind im experimentellen Teil enthalten. Die UV-Absorptionen der Verbindungen **8** weisen eine langwellige Bande bei  $\lambda_{\max}=255\pm 2$  nm auf. In der Oligomerenreihe wächst der  $\epsilon_{\max}$ -Wert von  $16.2\times 10^3$  für **8e** über  $27.1\times 10^3$  für **8f** auf  $43.4\times 10^3$  cm<sup>2</sup> mmol<sup>-1</sup> für **8g** an.

### 3. Zusammenfassung

Die Enon-Einheit von Oligochalkonen eignet sich als C<sub>2</sub>-Komponente für den Aufbau von Pyrrolringen, wobei Tosylmethylisocyanid als CNC-Komponente dient. Auf diese Weise entstehen gekreuzt konjugierte Oligomere aus 1,4-Phenylringgliedern, Carbonylgruppen und 1H-Pyrrol-3,4-diyl-Bausteinen. Die 2,5-Dipropoxy-Substitution der Benzolringe dient zur Solubilisierung und ermöglicht den Aufbau einer 'Kette' aus 7 Benzolringen, 6 CO-Gruppen und 6 Pyrrolringen.

### 4. Experimentelles

#### 4.1. Allgemeines

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktapparat SMP/3 der Firma Stuart Scientific bestimmt und sind unkorrigiert. Die <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-Spektren wurden an den Geräten AC 300, AMX-400 und Avance-600 der Firma Bruker gemessen. CDCl<sub>3</sub> diente, wenn nicht anders angegeben, als Lösungsmittel und TMS als interner Standard. Die Massenspektren wurden mit einem MAT 95 der Firma Finnigan erhalten.

#### 4.2. Ausgangsverbindungen und produkte

Die Ausgangsverbindungen **1**,<sup>9,10</sup> **2d**, **2e–g**<sup>3</sup> und **5**<sup>18</sup> wurden entsprechend der angegebenen Literatur hergestellt; **2a** ist käuflich.

**4.2.1. (E)-1-(4-Bromphenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (2b).** 4-Bromacetophenon (3,0 g, 15,1 mmol) werden bei

0 °C unter Rühren zu (0,5 g, 8,9 mmol) KOH in 10 mL CH<sub>3</sub>OH gegeben. Nach der Addition von 1,51 mL (1,583 g, 14,9 mmol) Benzaldehyd erwärmt sich das Reaktionsgemisch und nach einigen Minuten beginnt ein Niederschlag auszufallen. Man lässt eine weitere Stunde rühren, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem Ethanol. Es werden 3,9 g (90%) eines farblosen Feststoffs vom Schmelzpunkt 103 °C erhalten (Schmp. 104–105 °C);<sup>19,20</sup> **2b** kann so direkt weiterverarbeitet werden. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta=7.41$  (m, 3H, *m*-H, *p*-H, Phenyl), 7.45 (d, <sup>3</sup>J=15.8 Hz, 2-H), 7.63 (m, 2H, *o*-H, Phenyl), 7.63/7.87 (AA'BB', 4H, Bromphenyl), 7.79 (d, <sup>3</sup>J=15.8 Hz, 1H, 3H). <sup>13</sup>C NMR (D<sub>3</sub>C-CO-CD<sub>3</sub>):  $\delta=122.4$ , 129.5, 129.7 (CH, Phenyl), 128.0 (C<sub>q</sub>Br), 131.0, 131.4 (CH, Bromphenyl), 132.7 (C-2), 135.8, 137.9 (C<sub>q</sub>), 145.3 (C-3), 189.0 (C-1).

**4.2.2. (E)-1-(2,5-Dipropoxyphenyl)-3-phenyl-2-propen-1-on (2c).** Zu 2,5-Dipropoxyacetophenon<sup>2,3</sup> (1,0 g, 4,2 mmol) und 0,56 mL (587 mg, 5,53 mmol) Benzaldehyd in 20 mL Ethanol tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 5 h 2,0 mL einer 1,5 M KOH. Der pH-Wert darf dabei nicht über 8,0 steigen. Nach 30 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (40×2 cm SiO<sub>2</sub>, Toluol/Ethylacetat 40:1) gereinigt. Man erhält 820 mg (60%) eines viskosen Öls. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 1:1):  $\delta=0.80$  (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.64 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.68 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.63 (d, 1H, Dipropoxyphenyl), 6.89 (dd, 1H, Dipropoxyphenyl), 7.13 (m, 3H, Phenyl), 7.28 (d, 1H, Dipropoxyphenyl), 7.38 (m, 2H, Phenyl), 7.48 (d, <sup>3</sup>J=15.6 Hz, 1H, 2-H), 7.68 (d, <sup>3</sup>J=15.6 Hz, 1H, 3-H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 1:1):  $\delta=10.3$ , 10.4, (CH<sub>3</sub>), 22.5, 22.6 (CH<sub>2</sub>), 69.9, 70.8 (OCH<sub>2</sub>), 114.3, 115.0, 120.0 (CH, Dipropoxyphenyl), 127.2, 135.3 (C<sub>q</sub>), 128.3, 128.7, 129.9 (CH, Phenyl), 129.9 (C-2), 142.2 (C-3), 152.1, 153.2 (C<sub>q</sub>O), 191.8 (C-1). FD-MS: *m/z* (%)=324 (100) [M<sup>+</sup>]. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (324.4): Ber. C 77.75, H 7.46; gef. C 77.78, H 7.28.

**4.2.3. 1,2,3,5-Tetraphenyl-1H-pyrrol (4a).** Zu 500 mg (2,40 mmol) Benzalacetophenon und 550 mg (2,63 mmol) 2-Phenyl-2-phenylamino-acetonitril<sup>9,10</sup> in 14 mL Ethanol tropft man bei 35 °C 1,0 mL einer 1,7 M KOH. Es bildet sich ein Niederschlag des Intermediats **3a**, der mit kaltem Ethanol gewaschen und dann in 30 mL siedendem 1:1-Gemisch aus Methanol und Ethanol aufgelöst wird. Innerhalb von 1 h tropft man 1,5 mL 10 %ige HCl zu. Es beginnt ein Niederschlag auszufallen. Nach weiteren 2 h unter Rückfluß wird filtriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 632 mg (71%) **4a** vom Schmelzpunkt 202 °C (lit.:<sup>21</sup> Schmp. 201–202 °C), die durch Vergleich mit einem authentischen Präparat<sup>21–23</sup> identifiziert wurden. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta=110.0$  (C-3), 125.5, 126.3, 126.9, 127.1, 127.8, 127.9, 128.1, 128.2, 128.5, 128.6, 129.1, 131.5 (aromat. CH), 123.5, 132.2, 132.7, 132.9, 134.8, 136.1, 138.8 (C-2, C-4, C-5 und aromat. C<sub>q</sub>).

**4.2.4. 2-(4-Bromphenyl)-1,4,5-triphenyl-1H-pyrrol (4b).** Die Herstellung erfolgte wie für **4a** beschrieben. Man erhält in einer Ausbeute von 62% gelbliche Kristalle, die bei 193 °C schmelzen.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=6.70$  (s, 1H, 3-H), 6.94–7.31 (m, 19H, arom. H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=110.2$  (C-3), 120.4 ( $\text{C}_q\text{Br}$ ), 125.6, 127.1, 127.4, 127.9, 128.2, 128.2, 128.7, 129.0, 129.9, 131.2, 131.5 (aromat. CH), 123.7, 131.9, 132.5, 132.7, 133.5, 135.9, 138.6 (C-2, C-4, C-5 und arom.  $\text{C}_q$ ). FD-MS:  $m/z$  (%)=449/451 (100) [ $\text{M}^+$ , Br-Isotopenmuster).  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{BrN}$  (450.4): Ber. C 74.67, H 4.48, N 3.11; gef. C 74.62, H 4.56, N 3.08.

**4.2.5. 2-(2,5-Dipropoxyphenyl)-1,4,5-triphenyl-1H-pyrrol (4c).** Die Herstellung erfolgte wie für **4a** beschrieben. Man erhält in einer Ausbeute von 10% farblose Kristalle, die bei 81 °C schmelzen.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=0.85$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.94 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.66 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.56 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.66 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.66–6.73 (m, 3H, arom. H und 3-H), 6.88–6.92 (m, 2H, arom. H), 7.02–7.31 (m, 14H, arom. H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=10.3$ , 10.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5, 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 70.1, 70.6, ( $\text{OCH}_2$ ), 111.2 (C-3), 113.6, 115.1, 118.0, 125.2, 126.3, 126.7, 127.8, 127.8, 128.0, 128.2, 128.4, 131.3 (aromat. CH), 123.0, 123.3, 129.0, 131.3, 133.1, 136.5, 139.3, 150.9, 152.4 (C-2, C-4, C-5 und arom.  $\text{C}_q$ ). FD-MS:  $m/z$  (%)=488 (100) [ $\text{M}^+$ ].  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{NO}_2$  (487.6): Ber. C 83.74, H 6.82, N 2.87; gef. C 83.69, H 6.71, N 3.01.

**4.2.6. (2,5-Dipropoxyphenyl)[4-(2,5-dipropoxyphenyl)-1H-pyrrol-3-yl]methanon (8d).** Na-triumhydrid (52 mg, 2.26 mmol) wird in 60 mL wasserfreiem Ether in einem ausgeheizten Kolben unter Argon gerührt, bevor man 250 mg (0.57 mmol) (*E*)-1,3-Bis(2,5-dipropoxyphenyl)-2-propen-1-on (**2d**) und 170 mg (0.87 mmol) Tosylmethylisocyanid (**5**) in 2 mL Diethylether/1 mL DMSO langsam zugibt. Die Reaktionsmischung nimmt eine gelbrote Farbe an. Nach ca. 15 min beginnt ein gelblicher Feststoff auszufallen. Die Dünnschichtchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Toluol/Essigester 3:1) zeigt nach rund einer weiteren Stunde Rühren das Ende der Reaktion an. Man fügt 200 mL gesättigte wässrige Kochsalzlösung hinzu, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn gründlich mit Wasser. Der getrocknete gelbe Feststoff wird in möglichst wenig Essigsäureethylester gelöst und an Kieselgel (45×3 cm) mit Toluol/Essigsäureethylester (3:1) chromatographiert. Nach Umkristallisation aus Methanol erhält man 168 mg (62%) farblose Kristalle vom Schmp. 108 °C. (Die Verwendung der basischen Bedingungen  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3/\text{THF}$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  führt zu Reaktionen, die bei Raumtemperatur über 2–4 Tage laufen und niedrigere Ausbeuten ergeben.)

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=0.80$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.85 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.98 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.58 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.63 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.72 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.70 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.73 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.79 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.81 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.63 (m, 2H, *m*-H, *p*-H, Phenyl), 6.66 (d, 1H, *m*-H, Benzoyl), 6.75 (m, 1H, 5-H), 6.76 (dd, 1H, *p*-H, Benzoyl), 6.84 (m, 1H, *o*-H, Phenyl), 6.87 (d, 1H, *o*-H, Benzoyl), 7.04 (dd,  $^3J=3.1$  Hz,  $^4J=2.0$  Hz, 1H, 2-H), 8.88 (br. s, 1H, 1-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=10.4$ , 10.5, 10.5, 10.5 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6, 22.6, 22.7, 22.7 ( $\text{CH}_2$ ), 70.0, 70.2, 70.4, 70.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 112.7, 113.9 (*p*-CH, *m*-CH, Phenyl), 113.2 (*m*-CH, Benzoyl), 117.2 (*p*-CH, Benzoyl), 117.9 (*o*-CH, Phenyl), 119.4 (HC-5), 126.7 (HC-2), 121.7, 124.7, 125.2, 131.8 ( $\text{C}_q$ ), 150.6, 150.8, 152.3, 152.5 ( $\text{C}_q\text{O}$ ), 190.5 (CO). Die Zuordnung basiert auf einer  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Verschiebungs-

korrelation. FD-MS:  $m/z$  (%)=480 (100) [ $\text{M}^+$ ].  $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{NO}_5$  (479.6): Ber. C 72.62, H 7.78, N 2.92, gef. C 72.66, H 7.81, N 2.90.

**4.2.7. (2,5-Dipropoxyphenyl)(4-{2,5-dipropoxy-4-[4-(2,5-dipropoxybenzyl)-1H-pyrrol-3-yl]-phenyl}-1H-pyrrol-3-yl)methanon (8e).** Natriumhydrid (100 mg, 4.40 mmol) wird in 15 mL wasserfreiem Ether, wie für **8d** beschrieben, vorgelegt, bevor man Bischalkon **8e** (400 mg, 0.58 mmol) und **5** (341 mg, 1.75 mmol) in 60 mL Diethylether/30 mL DMSO zugibt. Die DC-Kontrolle zeigt nach 1,5 h Rühren das Ende der Reaktion an. Man gibt 300 mL gesättigte, wässrige NaCl-Lösung hinzu, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn gründlich mit Wasser und kristallisiert ihn aus Isopropanol um. Das hellgelbe Produkt (176 mg, 39%) schmilzt bei 125 °C.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ):  $\delta=0.94$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.85 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.77 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.47–1.54 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.56–1.63 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65–1.72 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.71 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.79 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.83 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.75 (d, 2H, *o*-H, Dipropoxyphenyl), 6.82 (s, 2H, 1,4-Phenylen), 6.87–6.93 (m, 8H, übrige H an Dipropoxyphenylresten und Pyrrolringen), 11.37 (s, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ):  $\delta=10.2$ , 10.3, 10.5 ( $\text{CH}_3$ ), 22.0, 22.1, 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 69.4, 69.7, 70.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 114.4, 114.4, 115.7, 116.0, 120.3, 120.3 (CH), 122.8, 123.3, 127.6, 132.6 ( $\text{C}_q$ ), 149.1, 149.7, 151.8 ( $\text{C}_q\text{O}$ ), 188.8 (CO). FD-MS:  $m/z$  (%)=765 (100) [ $\text{M}^+$ ].  $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8$  (764.9): Ber. C 72.33, H 7.38, N 3.66,  $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ : Ber. C 70.57, H 7.47, N 3.58; gef. C 70.21, H 7.62, N 3.65. Trotz gründlicher Trocknung im Hochvakuum bleibt ein Wassermolekül pro **8e** in den Kristallen enthalten.

**4.2.8. Oligomer 8f.** Die Herstellung erfolgt nach der für **8e** beschriebenen Vorschrift. Die Umkristallisation aus Essigsäureethylester ergibt ein gelbes Pulver (Ausb. 63%), das bei 302 °C schmilzt.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ):  $\delta=0.76$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.77 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.85 (2 t, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.94 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.50–1.73 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 3.73–3.85 (m, 20H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.75–7.04 (m, 20H, arom. und heteroaromat. H), 11.51 (s, 4H, N–H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ):  $\delta=10.3$ , 10.4, 10.5, 10.6, 10.7 ( $\text{CH}_3$ ), 22.2, 22.5 ( $\text{CH}_2$ , überlagert), 69.6, 69.9, 69.9, 70.3, 70.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 113.7, 113.7, 113.7, 114.6, 115.9, 116.2, 120.0, 120.5, 120.5, 120.5 (CH), 122.9, 123.0, 123.4, 123.4, 127.9, 128.2, 132.7, 133.2 ( $\text{C}_q$ ), 149.2, 149.3, 149.3, 149.9, 151.9 ( $\text{C}_q\text{O}$ ), 188.6, 189.1 (CO). FD-MS:  $m/z$  (%)=1335 (100) [ $\text{M}^+$ ] für  $\text{C}_{80}\text{H}_{94}\text{N}_4\text{O}_{14}$ . Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet, da die Verbindung trotz sorgfältiger Trocknung noch beträchtliche Mengen Wasser enthält.

**4.2.9. Oligomer 8g.** Die Herstellung erfolgt nach der für **8d** beschriebenen Vorschrift. Man isoliert ein dunkelgelbes Pulver (Ausb. 46%), das sich bei 300 °C zu zersetzen beginnt.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ):  $\delta=0.75$ –0.96 (m, 42H,  $\text{CH}_3$ ), 1.51–1.68 (m, 28H,  $\text{CH}_2$ ), 3.74–3.83 (m, 28H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.76–7.04 (m, 28H, arom. und heteroarom. H), 11.47 (s, 6H, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ):  $\delta=10$ –11 ppm. ( $\text{CH}_3$ ), 22–23 ( $\text{CH}_2$ ), 69–71 ( $\text{OCH}_2$ ), 113–134 (aromat. CH und  $\text{C}_q$ ), 149–152 ( $\text{C}_q\text{O}$ ), 188–191 (CO); die Signale sind stark überlagert und weisen infolge der beschränkten Löslichkeit ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis auf.

Die Verbindung  $C_{114}H_{132}N_6O_{20}$  enthält selbst nach sorgfältiger Trocknung einen hohen Wassergehalt. Im Massenspektrometer fliegt das Molekülion mit einem Wassermolekül. FD-MS:  $m/z$  (%)=1926 (100) [ $C_{114}H_{132}N_6O_{20}+H_3O^+$ ]. Auf die Elementaranalyse wurde wegen des hygroskopischen Verhaltens verzichtet.

### Dank

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. Angelina Hormaza dankt dem DAAD für ein Promotionsstipendium.

### Literatur

1. Vgl. z. B.: (a) Tour, J. M. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 190. (b) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 403. (c) Martin, R. E.; Diederich, F. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350. (d) Müllen, K.; Wegner, G. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*. Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
2. Meier, H.; Aust, H. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 466.
3. Aust, H.; Ickenroth, D.; Meier, H. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 523.
4. Meier, H.; Aust, H.; Ickenroth, D.; Kolshorn, H. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 529.
5. Meier, H.; Kretzschmann, H.; Lang, M.; Fraß, W.; Albrecht, C.; März, K. *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 297.
6. Goto, Y.; Hayashi, A.; Nakayama, M.; Kitaoka, Y.; Sasaki, T.; Watanabe, S.; Miyata, S.; Honda, K.; Goto, Y. *Kobunshi Ronbunshu* **1990**, *47*, 791. *Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 111324a.
7. Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Scriven, E. F. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Pergamon: Oxford, 1996; Vols. 2, 3, 5, 6 and 9.
8. Meier, H.; Hormaza, A. *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 637.
9. v. Miller, W.; Plöchl, I. *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1898**, *31*, 2718.
10. Siehe auch Bodforß, S. *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1931**, *64*, 1111.
11. Treibs, A.; Derra, R. *Liebigs Ann. Chem.* **1954**, *589*, 176.
12. Clarke, R. W. L.; Lapworth, A. *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 694.
13. van Leusen, A. M.; Boerma, G. J. M.; Helmholtz, R. B.; Siderius, H.; Strating, J. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *23*, 2367.
14. van Nispeess, S. P. J. M.; Mensink, C.; van Leusen, A. M. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3723.
15. van Leusen, A. M.; Hoogenboom, B. E.; Siderius, H. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *23*, 2369.
16. van Leusen, A. M.; Oldenziel, O. H. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *23*, 2373.
17. Siehe auch Houwing, H. A.; van Leusen, A. M. *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 1127.
18. van Leusen, A. M.; Siderius, H.; Hoogenboom, B. E.; van Leusen, D. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 5337, und Lit. Zit.
19. Dilthey, W. *J. Prakt. Chem.* **1921**, *101*, 177.
20. Siehe auch Tamaru, Y.; Ochiai, H.; Yoshida, Z. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3861.
21. Nesvadba, P.; Kuthan, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 543.
22. Yoshida, H.; Utsumi, F.; Suzuki, H.; Ito, S.; Sakashita, S.; Ogata, T.; Matsumoto, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1992**, *65*, 698.
23. Vgl. auch Roth, H. J.; George, H.; Assadi, F.; Rimek, H. *J. Angew. Chem.* **1968**, *80*, 946. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 946.