

**Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 19. Mitt.<sup>1</sup>:**

**Die elektrochemische Oxidation von Pyrromethenonen und  
Pyrromethenen (Gallenpigment-Partialstrukturen)**

Von

**Heinz Falk und Alfred Leodolter**

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, Österreich

und

**Georg Schade**

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. Juni 1977)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments, XIX.: The Electrochemical Oxidation of Pyrromethenones and Pyrromethenes (Bile Pigment Partial Structures)*

The electrochemical oxidation of arylmethylene-pyrrolinones, pyrromethenones and pyrromethenes as representative bile pigment partial structure models was investigated by means of a rotating disc platinum electrode using acetonitrile as the solvent. Two different oxidation reactions were found. The first reaction being a reversible one-electron oxidation with compounds of the arylmethylene-pyrrolinone series and pyrromethenones which are unsubstituted in position 5 of the pyrrole ring. A two step reaction (the first one reversible, the second irreversible) on the other hand was found to be typical for pyrromethenones bearing a methyl group in this position.

Through protonation the first step is at a higher potential, whereas the second one is lowered and becomes reversible. The resulting oxidation pattern can be interpreted analogous to the oxidation of hydroquinones in aprotic solvents.

The geometrical isomers of a pyrromethenone were oxidized at appr. the same potential, but there is a strong dependence of the potential of the first oxidation step on the substitution: a higher degree of alkylation favours oxidation by lowering the oxidation potential.

**Einleitung**

In unseren bisherigen Studien über die Chemie von Gallenpigment-Partialstrukturen<sup>1</sup> war insbesondere bei den Pyrromethenonen eine starke Abhängigkeit der Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegen-

über Sauerstoff vom Alkylierungsgrad aufgefallen. Eine diesbezügliche Vermutung war auch von *Lightner*<sup>2</sup> anlässlich einer Studie über die Photooxidation von Bilirubin und Pyrromethenonen ausgesprochen worden. Diese Beobachtungen und auch der mechanistische Aspekt einer kürzlich mitgeteilten<sup>3</sup> Synthese von formal  $C_{2v}$ -symmetrisch substituierten Gallenfarbstoffen, bei der die Oxidation eines Pyrromethenons der Schlüsselschritt ist, haben uns veranlaßt, die anodische Oxidation dieser Verbindungsklasse zu studieren. Die Ergebnisse, die aus der Untersuchung mit Hilfe der Voltametrie an einer rotierenden Platinelektrode erhalten wurden, sind Gegenstand der vorliegenden Mitteilung.

### Methodik

Die Methode der Wahl zum Studium von Elektronenübertragungsreaktionen an organischen Systemen ist die cyclische Voltametrie<sup>4</sup> an statischer Elektrode. Allerdings konnten die erforderlichen Konzentrationen in geeigneten Lösungsmitteln nicht erreicht werden, so daß brauchbare Resultate, die über Hinweise hinausgingen, nicht erzielt werden konnten.

Für die Voltametrie an der rotierenden Platinelektrode<sup>4, 5</sup> wählten wir das System Acetonitril/0,1*M*-Tetraethylammoniumperchlorat mit einer Kalomelelektrode als Bezugspotential. Die Auswertung<sup>5</sup> der dabei erhaltenen Strom—Spannungskurven erfolgte in Hinblick auf drei Informationen: Das *Halbstufenpotential*  $E_{1/2}$  schätzte man zunächst graphisch ab und verwendete es für die Berechnung des aus der Umformung der bekannten Beziehung (1) hervorgegangenen *Reversibilitätskriteriums*  $a \cdot n$  (2) unter Verwendung von wenig-

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{a \cdot n \cdot F} \cdot \ln \frac{I_g - I}{I} \quad (1)$$

$$a \cdot n = \frac{RT}{F(E - E_{1/2})} \cdot \ln \frac{I_g - I}{I} \quad (2)$$

stens zehn Wertepaaren ( $E, I$ ). Durch Variation von  $E_{1/2}$  und Wiederholung dieses Vorganges ließ sich das Halbstufenpotential bei Minimisierung des Fehlers von  $\overline{a \cdot n}$  gegenüber  $\overline{a \cdot n}$  verbessern. Für die Beurteilung von  $\overline{a \cdot n}$  war es weiters notwendig, die *Anzahl* der pro Schritt umgesetzten *Elektronen* ( $n$ ) abzuschätzen, was über den Vergleich des Grenzstromes (der Stufenhöhe) von Lösungen mit gleichen (molaren) Konzentrationen des zu unter-

suchenden Pigments und Ferrocen erreicht werden konnte. Ist  $a$  in der Größenordnung von 1 ( $\pm 0,3$ ), handelt es sich um einen reversiblen Vorgang, sinkt dieser Wert jedoch unter 0,7 ab, so hat man es mit einem irreversiblen Vorgang zu tun.

Was die Lage des Halbstufenpotentials anbelangt, haben wir keine Korrekturen vorgenommen. Sie sind deshalb als Relativwerte zu verstehen. Durch die Angabe des unter denselben Bedingungen gemessenen Wertes für Ferrocen und 1,1'-Diacetylferrocen, welche unter Standardbedingungen vermessen worden sind<sup>6</sup>, sind sie jedoch mit der Absolutwertskala korreliert.

### Ergebnisse

Die Tab. 1 enthält die Daten der in der Formelübersicht zusammengestellten Verbindungen 1—13.

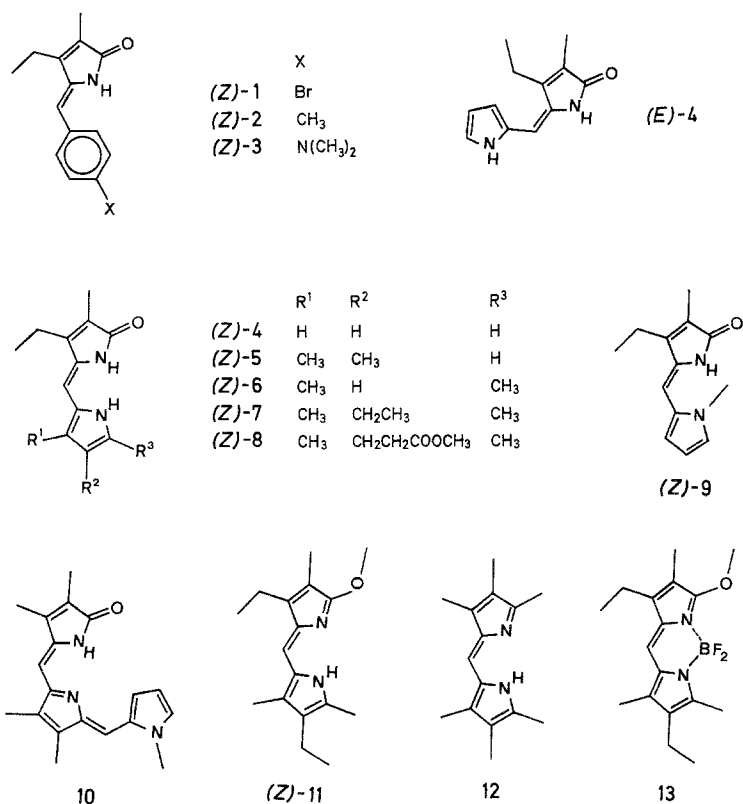


Tabelle 1. *Anodische Oxidation von Verbindungen 1—13*

| Verbindung             | $E_{1/2}$ , V | $a \cdot n^*$ | $+ H^+$ : $E_{1/2}$ , V | $a \cdot n^*$ |
|------------------------|---------------|---------------|-------------------------|---------------|
| Ferrocen               | 0,27          | 0,88          |                         |               |
| 1,1'-Diacetyl-ferrocen | 0,73          | 0,87          |                         |               |
| (Z)-1                  | 1,32          | 0,80          |                         |               |
| (Z)-2                  | 1,20          | 0,80          |                         |               |
| (Z)-3                  | 0,49          | 0,81          |                         |               |
| (Z)-4                  | 0,66          | 0,82          | 0,69                    | 0,80          |
| (E)-4                  | 0,67          | 0,80          | 0,68                    | 0,80          |
| (Z)-5                  | 0,52          | 0,88          | 0,66                    | 0,80          |
| (Z)-6                  | 0,43          | 0,80          | 0,63                    | 0,80          |
|                        | 0,87          | 0,6           | 0,74                    | 0,80          |
| (Z)-7                  | 0,39          | 0,85          | 0,57                    | 0,80          |
|                        | 1,00          | 0,5           | 0,71                    | 0,80          |
| (Z)-8                  | 0,41          | 0,78          |                         |               |
|                        | 1,00          | 0,5           |                         |               |
| (Z)-9                  | 0,63          | 1,01          |                         |               |
| 10                     | 0,68          | 0,82          |                         |               |
|                        | 1,12          | 0,80          |                         |               |
| (Z)-11                 | 0,46          | 0,92          |                         |               |
|                        | 1,15          | 0,70          |                         |               |
| 12                     | 0,49          | 0,75          |                         |               |
|                        | 1,05          | 0,50          |                         |               |
| 13                     | 0,66          | 0,83          |                         |               |

\*  $n = 1,0 \pm 0,1$  (aus dem Vergleich der Stufenhöhen mit der des Ferrocens bei gleicher molarer Konzentration).

### Diskussion

Zunächst zeigt sich, daß offenbar die Pyrrolinongruppierung einer reversiblen Einelektronenoxidation zugänglich ist. Wie in Abb. 1 dargestellt, ist das Halbstufenpotential dieses Vorganges von der Fähigkeit des Arylliganden, Elektronen an den Lactamring abzugeben, abhängig.

Hier erweist sich einmal mehr die Analogie zwischen der p-Dimethylaminophenylgruppierung und dem Pyrrolrest<sup>7</sup>; die Lage des Oxidationspotentials von (Z)-4 — (Z)-9 für diesen Schritt fällt unmittelbar in den Bereich des für (Z)-3 gemessenen Wertes. Die Bildung eines Radikalkations bei Pyromethenonen ist weiters, wie erwartet, eng mit dem Substitutionsgrad verknüpft. Steigende Alkylierung führt zu leichter Oxidierbarkeit. Die Stereochemie an der exocyclischen Doppelbindung des Lactamringes hat jedoch, wie der Vergleich von (Z)- und (E)-4 lehrt, keinen Einfluß auf diesen Vorgang. Es sei

aber hier darauf hingewiesen, daß dieser Sachverhalt natürlich nur für das stark polare, entassoziierende Lösungsmittel Acetonitril gilt — in Lösungsmitteln, in denen (Z)-konfigurierte Derivate dimer vorliegen können<sup>1</sup>, wäre es denkbar, daß diese Möglichkeit zu einer Stabilisierung des (Z)-Isomeren gegenüber oxidativen Einflüssen führt. Eine kürzlich durchgeführte Untersuchung<sup>1</sup> hat gezeigt, daß der Unterschied in der „Empfindlichkeit“ der geometrischen Isomeren [wie (Z)- und (E)-4] in erster Linie im Bereich der Photooxidation zu suchen ist.

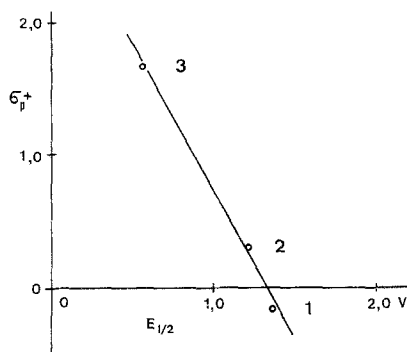
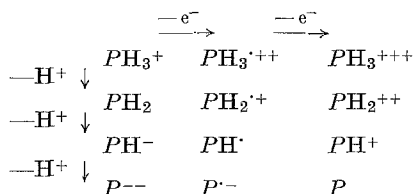


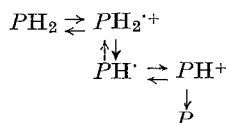
Abb. 1. Korrelation von  $E_{1/2}$  der Verbindungen (Z)-1—(Z)-3 mit  $\sigma_p^+$  des Substituenten X

Eine dramatische Änderung erfährt das gesamte Oxidationsverhalten von Pyrromethenonen durch die Alkylierung der Position 5 des Pyrrolringes. Geht man von (Z)-5 zum isomeren (Z)-6 [bzw. zu den Homologen (Z)-7 und (Z)-8] über, so beobachtet man zusätzlich zur Bildung des Radikalkations einen zweiten Einelektronenschritt, der jedoch irreversibel verläuft. Die Lactam—Lactim-Tautomerie hat, wie das Ergebnis bei 11 nahelegt, keinen Zusammenhang mit diesem Phänomen: die Lactimform wird (wenn man von der „Methylierungs-näherung“ absieht) etwas weniger leicht oxidiert als die Lactamform; das Oxidationsverhalten bleibt dem Typ nach unverändert. Daß dieser zweite Oxidationsschritt offensichtlich mit der Abstraktion eines „beweglichen“ Protons zusammenhängt, legt der Vergleich der Verbindungen 11 und 13 nahe. Bei 13 kann dieser Vorgang (bedingt durch die Komplexierung) nicht mehr eintreten. Eine weitere Gallenpigment-partialstruktur, wie sie durch 10 repräsentiert wird, zeigt ebenfalls das typische Zweistufenbild der in Stellung 5 substituierten Pyrromethenone — dasselbe gilt für den Repräsentanten der dritten Partialstruktur, das Pyrromethen 12.

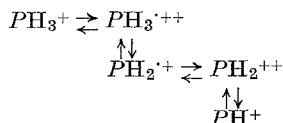
Was die mechanistische Interpretation dieser Gegebenheiten anbelangt, ist es für Arylmethylenpyrrolinone unter Einbeziehung der Pyrrolderivate **4** und **5** nicht schwierig, sich als Reaktionsprodukt der Einelektronenoxidation das entsprechende Radikalkation vorzustellen. Bei den Ergebnissen für die in Stellung 5 des Pyrrolringes methylierten Derivate liegt es nahe, ihre formale Analogie zu Hydrochinonen<sup>8</sup> heranzuziehen: Die für diese Pyrromethenone möglichen Redox- und Protonierungsgleichgewichte der neutralen Species  $PH_2$  [z. B. (Z)-**6**] veranschaulicht das folgende Schema



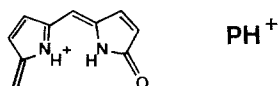
Für den Fall der neutralen aprotischen Lösung ist der zur Hydrochinonoxidation analoge Prozeß als eine Abfolge der Reaktionen



anzusehen. Nach Zusatz von Säure nimmt dies — da die hohe Protonenaktivität des Mediums die Bildung der neutralen Species verhindert — dann die Form



an. Daß dabei die protonierte Form  $PH_3^+$  als Ausgangsmaterial vorliegt, folgt aus dem gut untersuchten Protonierungsgleichgewicht (bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande) von Pyrromethenonen<sup>9</sup>. Das in jedem Fall gebildete Produkt  $PH^+$  läßt sich, wie formelmäßig gezeigt, als Teilchen mit einer protonierten Azafulvenstruktur auffassen. Es zerfällt im neutralen Milieu zum chinon-



analogen Produkt  $P$ , wogegen es im sauren Bereich als protonierte Species stabil ist.

Diese Vorstellungen sind in Übereinstimmung mit den Beobach-

tungen bei der *chemischen* Oxidation von Pyrromethenonen<sup>3</sup> (Synthese von Bilatrienen-*abc*): diese verläuft ausgehend von z. B. (Z)-7 mit Dichlordicyanobenzochinon nur in Gegenwart von Säure. Sie ist, wie sich nunmehr herausstellt, nötig, um das Oxidationspotential für den zweiten Elektronenabstraktionsprozeß abzusenken und in zweiter Linie, um das starke Elektrophil  $PH^+$  zu stabilisieren. Zur elektrochemischen Oxidation von Bilirubin<sup>10</sup> besteht ebenfalls eine weitgehende Analogie, da auch dort letztlich eine chinoide Azafulvenstruktur das Resultat einer Zweielektronenoxidation ist.

### Dank

Unser Dank gilt vor allem Frau Doz. Dr. N. Brinda-Konopik (Institut für Physikalische Chemie) für die großzügige Ermöglichung der Messungen an den Geräten ihrer Abteilung. Die Untersuchung wurde finanziell durch den Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 2732) unterstützt. Das EM-360-NMR-Spektrometer wurde aus Mitteln des Jubiläumsfonds (Projekt-Nr. 996) der Oesterreichischen Nationalbank beschafft.

### Experimenteller Teil

Für die Aufnahme der spektroskopischen Daten der Verbindungen **1**—**13** standen die Cary-15-, EM-360-, Perkin Elmer-237 und Varian-MAT-CH 7-Spektrometer zur Verfügung. Die Schmelzpunkte bestimmte man mit einem Kofler-Heiztischmikroskop, sie sind unkorrigiert. Alle neu beschriebenen Derivate gaben zufriedenstellende analytische Daten.

Das Potential der rotierenden Platin-Scheibenelektrode (1000 U/Min.; Gegenelektrode: Platinring; Fa. Jaissle) wurde über einen Jaissle Potentiostaten 60 T—B gesteuert. Die Geschwindigkeit der Spannungsänderung im Bereich zwischen — 0,9 und 1,8 V betrug 1,6 V/Min. Als Referenz verwendete man eine 0,1N-wäßr. Kalomelektrode/0,1N- $Et_4N \cdot ClO_4$  in Acetonitril. Acetonitril (p. A.) wurde vor Verwendung je einmal über  $P_2O_5$  und  $K_2CO_3$  destilliert. Die Konzentration der zu untersuchenden Verbindungen in der 0,1N- $Et_4N \cdot ClO_4$ —Acetonitrillösung (etwa 100 ml Meßlösung) betrug  $10^{-5}$  Mol/l.

(Z)-5-(4-Bromphenylmethyl)-4-ethyl-3-methyl-3-pyrrolin-2-on [(Z)-**1**;  
 $C_{14}H_{14}BrNO$ ]

Die Darstellung erfolgte durch basische Kondensation von 4-Ethyl-3-methyl-3-pyrrolin-2-on (**14**)<sup>11</sup> mit 4-Brombenzaldehyd in Analogie zu Lit.<sup>12</sup>; Ausb. 52% d. Th., Schmp. 198°.

NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , 60 MHz): 8,32 (breit, NH), 7,42 (Schwerpunkt des  $AA'BB'$ -Systems, 4 H), 6,02 (s, —CH=), 2,54 (q,  $J = 7$  Hz,  $CH_2CH_3$ ), 1,95 (s,  $CH_3$ ), 1,20 (t,  $J = 7$  Hz,  $CH_2CH_3$ ).

UV ( $EtOH$ ):  $\lambda_{max} = 336$  (25 800), 325 (24 800, sh), 357 (15 500, sh), 233 (10 000) nm ( $\epsilon$ ).

IR ( $CHCl_3$ ):  $\bar{\nu}_{max} = 1690$   $cm^{-1}$ .

*(Z)-4-Ethyl-3-methyl-5-(4-methylphenylmethylen)-3-pyrrolin-2-on* [(Z)-2;  
C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO]

Die Darstellung aus **14** und 4-Methylbenzaldehyd in Analogie zu Lit.<sup>12</sup> gab 81% d. Th.; Schmp. 178°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, 60 MHz): 7,95 (breit, NH), 7,28 (Schwerpunkt des AA'BB'-Systems, 4 H), 6,10 (s, —CH=), 2,55 (q, *J* = 7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,38 (s, CH<sub>3</sub>-4), 1,94 (s, CH<sub>3</sub>-3), 1,21 (t, *J* = 7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

UV (EtOH): λ<sub>max</sub> = 355 (15 700, sh), 337 (25 000), 325 (23 500, sh), 245 (6 200), 237 (8 400), 231 (8 900) nm (ε).

IR (CHCl<sub>3</sub>): ν<sub>max</sub> = 1685 cm<sup>-1</sup>.

*(Z)-5-(4-Dimethylaminophenylmethylen)-4-ethyl-3-methyl-3-pyrrolin-2-on*  
[(Z)-3; C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O]

Die Darstellung erfolgte aus **14** und p-Dimethylaminobenzaldehyd in Analogie zu Lit.<sup>12</sup>; Ausb. 64% d. Th.; Schmp. 214°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, 60 MHz): 7,70 (breit, NH), 6,97 (Schwerpunkt des AA'BB'-Systems, 4 H), 6,04 (s, —CH=), 3,00 [s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,25 (q, *J* = 7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,95 (s, CH<sub>3</sub>), 1,20 (t, *J* = 7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

UV-VIS (EtOH): λ<sub>max</sub> = 396 (26 400), 280 (6 000, sh), 262 (10 500) nm (ε).

IR (CHCl<sub>3</sub>): ν<sub>max</sub> = 1680 cm<sup>-1</sup>.

*(Z)-4-Ethyl-3-methyl-5-(pyrrol-2-ylmethylen)-3-pyrrolin-2-on* [(Z)-4;  
C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O]

Die Darstellung aus **14** und Pyrrol-2-aldehyd erfolgte in Analogie zu Lit.<sup>12</sup>, Ausb. 60% d. Th.; Schmp. 194°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, 60 MHz): 11,5 (breit, NH), 11,3 (breit, NH), 7,60 (m, H-5'), 6,94 (m, H-3'), 6,79 (m, H-4'), 6,64 (s, —CH=), 2,73 (q, *J* = 7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,08 (s, CH<sub>3</sub>), 1,25 (t, *J* = 7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

UV-VIS (EtOH): λ<sub>max</sub> = 383 (25 200), 260 (5 400), 226 (6 200) nm (ε).

MS (70 eV, 60°): *m/e* (*M*<sup>+</sup>) = 202, Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

*(E)-4-Ethyl-3-methyl-5-(pyrrol-2-ylmethylen)-3-pyrrolin-2-on* [(E)-4;  
C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O]

Photoisomerisierung nach Lit.<sup>13</sup> gab (*E*)-4, Schmp. 175° (Zers.).

NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, 60 MHz): 11,0 (breit, NH), 9,70 (breit, NH), 6,28 (s, —CH=), 6,84 (m, H-5'), 6,15 (m, 2 H), 2,5 (q, *J* = 7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,82 (s, CH<sub>3</sub>), 0,90 (t, *J* = 7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

MS (70 eV, 60°): deckungsgleich mit dem von (Z)-4.

*(Z)-4-Ethyl-3-methyl-5-(3,4-dimethylpyrrol-2-ylmethylen)-3-pyrrolin-2-on*  
[(Z)-5; C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O]

Die Darstellung erfolgte aus 4-Ethyl-3-methyl-5-brommethylen-3-pyrrolin-2-on (**15**)<sup>14</sup> und 3,4-Dimethylpyrrol<sup>15</sup> analog zu Lit.<sup>14</sup>; Ausb. 25% d. Th.; Schmp. 255° (Zers.).

NMR ( $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , 60 MHz): 10,5 (breit, NH), 19,5 (breit, NH), 6,82 (verbr. s, H-5'), 6,05 (s,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 2,5 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,08 (s,  $\text{CH}_3-3'$ ), 2,00 (s,  $\text{CH}_3-4'$ ), 1,84 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1,14 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

(*Z*)-4-Ethyl-3-methyl-5-(3,5-dimethylpyrrol-2-ylmethyl)-3-pyrrolin-2-on  
[(*Z*)-**6**;  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ ]

Die Darstellung erfolgte aus **15** und 2,4-Dimethylpyrrol<sup>16</sup> in Analogie zu Lit.<sup>14</sup>, Ausb. 70% d. Th.; Schmp. 250°.

NMR ( $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ , 60 MHz): 10,3 (breit, NH), 9,76 (breit, NH), 6,63 (s,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 5,83 (verbr. s, H-4'), 2,50 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,26 (s,  $\text{CH}_3-5'$ ), 2,10 (s,  $\text{CH}_3-3'$ ), 1,82 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1,10 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

Die Verbindungen (*Z*)-**7**<sup>1</sup>, (*Z*)-**8**<sup>14</sup>, **10**<sup>17</sup> und **12**<sup>18</sup> sind bekannt.

(*Z*)-4-Ethyl-3-methyl-5-(1-methyl-pyrrol-2-ylmethyl)-3-pyrrolin-2-on  
[(*Z*)-**9**;  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ ]

Die Darstellung aus **14** und 1-Methylpyrrol-2-aldehyd erfolgte analog zu Lit.<sup>12</sup>; Ausb. 85% d. Th.; Schmp. 195°.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 60 MHz): 8,10 (breit, NH), 7,07 (m, H-5'), 6,66 (m, H-3' und H-4'), 6,22 (s,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 3,83 (s,  $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 2,62 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,00 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1,19 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

UV-VIS (*EtOH*):  $\lambda_{\text{max}} = 383$  (23 400), 392 (23 200, sh), 260 (4 600), 235 (5 100) nm ( $\epsilon$ ).

4-Ethyl-3-methyl-2-methoxy-5-(4-ethyl-3,5-dimethyl-pyrrolyl-2-methyl)-5H-pyrrol [**11**;  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ ]

Die Darstellung erfolgte durch Alkylierung von (*Z*)-**7** mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat nach Lit.<sup>9</sup>. Kristallisation aus n-Hexan und Sublimation bei 100°/10<sup>-3</sup> lieferte 60% d. Th.; Schmp. 74°.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 60 MHz): 10,9 (breit, NH), 6,37 (s,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 4,00 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2,50 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3-4$ ), 2,37 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3-4'$ ), 2,22 (s,  $\text{CH}_3-5'$ ), 2,10 (s,  $\text{CH}_3-3'$ ), 1,85 (s,  $\text{CH}_3-3$ ), 1,10 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3-4$ ), 1,02 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3-4'$ ).

UV (*EtOH*):  $\lambda_{\text{max}} = 412$  (31 500) nm ( $\epsilon$ ).

*N,N*-Difluoroboryl-4,4'-diethyl-2-methoxy-3,3',5'-trimethyl-(2,2')-dipyrrolyl-methen [**13**;  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$ ]

Die Darstellung erfolgte aus **11** in Analogie zu Lit.<sup>19</sup>; Ausb. 80% d. Th.; Schmp. 134°.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 60 MHz): 6,83 (s,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 4,28 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2,57 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,48 (s,  $\text{CH}_3-5'$ ), 2,40 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,17 (s,  $\text{CH}_3-3'$ ), 1,98 (s,  $\text{CH}_3-3$ ), 1,16 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,03 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

UV-VIS (*EtOH*):  $\lambda_{\text{max}} = 528$  (56 000) nm ( $\epsilon$ ).

MS (70 eV, 25°):  $m/e$  ( $M^+$ ) = 320, Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

### Literatur

- <sup>1</sup> 18. Mitt.: *H. Falk, K. Grubmayr, G. Höllbacher, O. Hofer, A. Leodolter, F. Neufingerl und J. M. Ribó*, Mh. Chem. **108**, 1113 (1977).
- <sup>2</sup> *D. A. Lightner und Y. T. Park*, Tetrahedron Lett. **1976**, 2209.
- <sup>3</sup> *H. Falk und K. Grubmayr*, Synthesis **1977**, 614.
- <sup>4</sup> *F. Beck*, Elektroorganische Chemie. Weinheim: Verlag Chemie. 1974.
- <sup>5</sup> *P. Delahay*, New Instrumental Methods in Electrochemistry. New York: Interscience. 1954.
- <sup>6</sup> *J. Tirouflet, E. Laviron, R. Dabard und J. Komenda*, Bull. Soc. Chim. France **1963**, 857; s. a. *J. L. Luisier*, Dissertation Nr. 5423 (ETH), Juris, Zürich, 1975.
- <sup>7</sup> *H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer, F. Neufingerl und J. M. Ribó*, Mh. Chem. **107**, 831 (1976).
- <sup>8</sup> *J. Bessard, J. Cauquis und D. Serve*, Tetrahedron Lett. **1970**, 3103.
- <sup>9</sup> *H. Falk, S. Gergely, K. Grubmayr und O. Hofer*, Ann. Chem. **1977**, 565.
- <sup>10</sup> *O. Slifstein und M. Ariel*, Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem. **48**, 447 (1973).
- <sup>11</sup> *H. Plieninger und J. Kurze*, Ann. Chem. **680**, 60 (1965).
- <sup>12</sup> *H. Plieninger, H. Bauer und A. R. Katritzky*, Ann. Chem. **654**, 165 (1962).
- <sup>13</sup> *H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig und O. Hofer*, Tetrahedron Lett. **1975**, 559.
- <sup>14</sup> *J. O. Grunewald, R. Cullen, J. Bredfeldt und E. R. Strope*, Org. Prep. and Proc. Int. **7**, 103 (1975).
- <sup>15</sup> *H. Booth, A. W. Johnson, F. Johnson und R. A. Langdale-Smith*, J. Chem. Soc. **1963**, 650.
- <sup>16</sup> *H. Fischer und B. Walach*, Ann. Chem. **450**, 109 (1926).
- <sup>17</sup> *H. Falk und K. Grubmayr*, Mh. Chem. **108**, 625 (1977).
- <sup>18</sup> *A. W. Johnson, I. T. Kay, E. Markham, R. Price und K. B. Shaw*, J. Chem. Soc. **1959**, 3416.
- <sup>19</sup> *H. Falk, S. Gergely und O. Hofer*, Mh. Chem. **105**, 1004 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. H. Falk*  
*Organisch-Chemisches Institut*  
*Universität Wien*  
*Währinger Straße 38*  
*A-1090 Wien*  
*Österreich*