

NaCl-Lösung (100 mL) und rührte die Mischung noch 1 h bei Raumtemperatur. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase mit Et₂O (3 × 50 mL) extrahiert. Von den vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgetrennt. Restlicher Aldehyd wurde im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Et₂O (150 mL) gelöst, über Na₂SO₄ getrocknet und an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Nach der Destillation erhielt man **5** (7.16 g, 54 %) als zähflüssiges, gelbliches Öl, Sdp. (Badtemperatur) 120–140 °C (0.1–0.25 Torr). IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2977, 1722, 1638, 1611, 1460, 1418, 1277, 1225, 1156, 1116, 1060, 758 cm⁻¹; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.06 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.64 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.63 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.38 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 5.62 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 3.47–3.37 (m, 4H), 1.43 (s, 6H), 1.29–1.17 (m, 6H); ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 153.8, 153.6, 147.1, 130.8, 128.5, 116.4, 114.7, 114.4, 113.3, 75.9, 42.2, 41.8, 27.8, 14.3, 13.3; EI-MS: *m/z* (%): 275 (26) [*M*⁺], 261 (18), 260 (46), 161 (22), 160 (25), 101 (15), 100 (100), 72 (40); EI-HR-MS: ber. für C₁₆H₂₁NO₃: 275.1521, gef.: 275.1523. (Die analoge Reaktion im 20-mmol-Maßstab und bei einer Konzentration von 0.2 M lieferte **5** in 58 % Ausbeute.)

6a: Zu einer gekühlten Lösung (–78 °C) von **5** (3.79 g, 13.73 mmol) in THF (30 mL) gab man über 1 h eine sBuLi-Lösung (12.9 mL, 16.48 mmol $\hat{=}$ 1.28 M in Cyclohexan), wobei die Temperatur unter –75 °C gehalten wurde. Man rührte 1 h bei –78 °C, gab eine Lösung von I₂ (4.53 g, 17.85 mmol) in THF (20 mL) zu, rührte 6 h bei Raumtemperatur und versetzte das Gemisch dann mit gesättigter NH₄Cl-Lösung (5 mL). Man entfernte das THF im Vakuum, gab Et₂O (50 mL) und H₂O (20 mL) zu und trennte die organische Phase ab. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde Flash-chromatographisch (EtOAc/Hexan 3:17) gereinigt. Man erhielt **6a** (4.50 g, 82 %) als gelbes Öl. IR: $\tilde{\nu}$ = 2947, 1726, 1415, 1270, 1051 cm⁻¹; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.17–1.35 (m, 6H), 1.40 (s, 6H), 3.36–3.49 (m, 4H), 5.62 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 6.30 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 6.47 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 153.7, 152.1, 147.0, 137.2, 131.4, 116.6, 116.5, 115.7, 80.1, 76.1, 42.1, 41.9, 27.6, 14.3, 13.1; EI-MS: *m/z* (%): 401 (75) [*M*⁺], 386 (70), 274 (75), 100 (100), 72 (97); EI-HR-MS: ber. für C₁₆H₂₀INO₃: 401.0489, gef.: 401.0494.

1: Eine Lösung von **15** (350 mg, 0.82 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat (313 mg, 1.65 mmol) in MeOH (30 mL) wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Vakuum auf ca. 10 mL eingeeengt. Man filtrierte, wusch den festen Rückstand mit kaltem MeOH (2 × 5 mL) nach und trocknete diesen im Vakuum. Man erhielt **1** (136 mg, 49 %) als gelb-grünlichen Feststoff. Nach Umkristallisieren erhielt man gelbe Kristalle. Schmp. (EtOH) 289–290 °C (subl.), Schmp. (EtOH/Benzol) 290 °C (subl.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3379 (br), 1717, 1645, 1628, 1601 cm⁻¹; ¹³C-NMR (62.9 MHz, [D₆]DMSO): δ = 159.0, 157.2, 156.9, 156.0, 155.1, 148.4, 131.8, 121.2, 120.6, 114.3, 114.2, 114.0, 113.5, 109.1, 105.5, 102.5, 98.6, 77.4, 27.6; EI-MS: *m/z* (%): 334 (29) [*M*⁺], 320 (22), 319 (100), 318 (7), 160 (8); EI-HR-MS: ber. für C₂₀H₁₄O₅: 334.0841, gef.: 334.0854.

Eingegangen am 9. November 1998 [Z12637]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1435–1438

Stichwörter: Dominoreaktionen • Kreuzkupplungen • Lithierungen • Totalsynthesen • Umlagerungen

- [1] N. Rasool, A. Q. Khan, V. U. Ahmad, A. Malik, *Phytochemistry* **1991**, 30(8), 2803–2805.
- [2] Die Verbindung **1** gehört zur Klasse der pharmakologisch aktiven, natürlich vorkommenden Cumestane: a) W. Stadlbauer, T. Kappe, *Heterocycles* **1993**, 35, 1425–1440; b) J. D. Hepworth in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: A. R. Katritzky), Pergamon, New York, **1984**, S. 995–998; c) F. M. Dean in *The Total Synthesis of Natural Products*, Vol. 1 (Hrsg.: J. ApSimon), Wiley, New York, **1973**, S. 485–548; d) A. Mustafa in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 23 (Hrsg.: A. Weissberger), Wiley, New York, **1967**, S. 243–255.
- [3] a) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 879–933; b) J.-M. Fu, M. J. Sharp, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5459–5462; c) X. Wang, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4879–4882; d) J.-M. Fu, B.-P. Zhao, M. J. Sharp, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1683–1685; e) J.-M. Fu, B.-P. Zhao, M. J. Sharp, V. Snieckus, *Can. J. Chem.* **1994**,

72, 227–236; f) W. Wang, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 424–426; g) Anwendungsbeispiele dieser Reaktion für die Synthese von Gilvocarcinen: C. A. James, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8149–8152; h) allgemeinere Anwendungen (Aryl-Furyl und Aryl-Thiophenyl) für die Synthese von Cumestanen: C. A. James, Dissertation, University of Waterloo (Kanada), **1998**.

- [4] Weitere Anwendungsbeispiele für die Synthese von 4-Hydroxycumarinen, die in der Regel nicht über klassische Friedel-Crafts- und Lewis-Säure-katalysierte Fries-Umlagerungen zugänglich sind: A. V. Kalinin, A. J. M. da Silva, C. C. Lopes, R. S. C. Lopes, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4995–4998; A. V. Kalinin, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4999–5002.
- [5] B. A. Chauder, C. C. Lopes, R. S. C. Lopes, A. J. M. da Silva, V. Snieckus, *Synthesis* **1998**, 279–282, zit. Lit.
- [6] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467–4470.
- [7] Synthese nach D. E. Janssen, C. V. Wilson, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* **1963**, 547–549.
- [8] a) R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3313–3315; b) C. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsley, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 4071–4078; c) für eine Übersicht von Pd-katalysierten Reaktionen, die zu Benzofuranen führen, siehe: R. C. Larock, E. D. Yum, M. J. Doty, K. K. C. Sham, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3270–3271.
- [9] Der Methylether von **11** lieferte nach Zugabe von BCl₃, EtSn oder LiCl nicht das gewünschte Plicadin, statt dessen entstanden Gemische, was auf eine Öffnung des Chromen- und Lactonringes hinweist.
- [10] Synthese nach F. E. King, K. G. Neill, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4752–4756; siehe auch: J. O. Amupitan, *Synthesis* **1983**, 730, zit. Lit.
- [11] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101777“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] Trotz mehrerer Kontaktaufnahmen zu den Autoren konnten wir keine Probe des aus dem Heilkraut isolierten Plicadins erhalten. Auch waren keine Kopien der Original-¹H-NMR-Spektren oder Angaben zu ¹³C-NMR-Daten von den Autoren erhältlich.

Erste direkte Synthese von Corrolen aus Pyrrol**

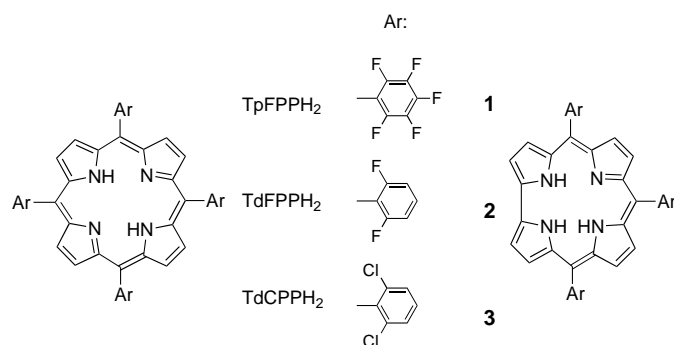
Zeev Gross,* Nitsa Galili und Irena Saltsman

In den letzten Jahren sind kernmodifizierte Porphyrine auf verstärktes Interesse gestoßen,^[1] hauptsächlich, weil sie in vielen Anwendungen den Porphyrinen überlegen sind, insbesondere als Reagentien für die photodynamische Therapie.^[2] Einige dieser Makrocyclen bilden mit Übergangsmetallen Komplexe, die wegen der veränderten Ligandenstruktur ganz andere Eigenschaften als die analogen Metalloporphyrine aufweisen. Die in dieser Hinsicht interessantesten Verbindungen

[*] Dr. Z. Gross, Dr. N. Galili, Dr. I. Saltsman
Department of Chemistry
Technion – Israel Institute of Technology
Haifa 32000 (Israel)
Fax: (+972) 4-823-3735
E-mail: chr10zg@tx.technion.ac.il

[**] Diese Arbeit wurde vom R. and M. Rochlin Research Fund (Z.G.) und vom Center for Absorption in Science des israelischen Ministeriums für Einwanderungsfragen (I.S.) gefördert.

dungen sind Corrole, deren Gerüst im Vergleich zu denen der Porphyrine um ein Kohlenstoffatom verengt sind (Schema 1).^[3] Anders als die zweifach protonierten Porphyrine wirken Corrole Metallionen gegenüber als vierzählige, trianionische Liganden. Die bemerkenswerteste Eigenschaft der



Schema 1. Die Tetraarylporphyrine TpFPPH₂, TdFPPH₂ und TdCPPH₂ (links) und die entsprechenden Triarylcorrole **1–3** (rechts).

Corrole ist ihre Fähigkeit zur Stabilisierung von Metallen in ungewöhnlich hohen Oxidationsstufen, wie etwa Eisen(IV), Cobalt(IV) und Cobalt(V).^[4] Allerdings gibt es überraschenderweise keinen Bericht über eine Anwendung von Corrolen oder ihren Metallkomplexen. Der Grund dafür ist sicherlich im Mangel an einfachen Verfahren für ihre Herstellung zu finden. Denn trotz des erheblichen Fortschritts bei der Synthese von Corrolen erfordern selbst die einfachsten Verfahren, über die bislang berichtet wurde, Ausgangsverbindungen, die nicht kommerziell erhältlich sind.^[5] Und auch die erste Synthese eines *meso*-substituierten Corrols – die *meso*-Aryl-Substitution ist sehr wahrscheinlich eine wesentliche Voraussetzung für die Nutzung von Metalloccorrolen in der Katalyse – erschien erst 1993.^[6]

Aufgrund unseres gegenwärtigen Interesses an der Synthese von Porphyrinen und ihren kernmodifizierten Analoga^[7] untersuchten wir einen neuen Ansatz, die lösungsmittelfreie Kondensation von Pyrrolen und Aldehyden. Das Forschungsziel war die Entwicklung einer einfachen Methode zur Herstellung von Porphyrinen; es war begründet in der Erwartung, daß unter den recht ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen auch einige Porphyrinisomere entstehen könnten. Wir haben uns auf zwei Aldehyde konzentriert: Benzaldehyd als Prototyp für andere *meso*-Aryl-substituierte Porphyrine und Perfluorbenzaldehyd, weil die Metallkomplexe des entsprechenden Porphyrins (TpFPPH₂, Schema 1) zu den effizientesten Oxygenierungskatalysatoren gehören. Die Reaktionsbedingungen waren in der Tat sehr einfach, sie bestanden darin, das Pyrrol und den Aldehyd in äquimolaren Mengen auf einem festen Träger zu mischen, vier Stunden auf 100 °C zu erhitzen, mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) zu oxidieren und chromatographisch zu trennen. Das Reaktionsgefäß war offen, was nicht nur das Verfahren vereinfachte, sondern, wie sich zeigte, auch notwendig war. Mit Benzaldehyd als Reaktant wurde Tetraphenylporphyrin (TPPH₂) je nach Trägermaterial in 5–8 % Ausbeute erhalten (siehe *Experimentelles*).

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen (am besten mit basischem Aluminiumoxid als Träger) wurden für Perfluorbenzaldehyd ganz andere Ergebnisse erhalten. Das entsprechende Porphyrin (TpFPPH₂) entstand nur in Spuren neben der Verbindung **1** (11 % Ausbeute), die eine starke porphyrinähnliche Fluoreszenz und ein elektronisches Spektrum ähnlich dem von TpFPPH₂ (Abbildung 1) aufwies. Während aber das ¹H-NMR-Spektrum von TpFPPH₂ aus zwei Singulets im Verhältnis 8:2 bei $\delta = 8.91$ (scharf) und -2.93 (breit) für die β -Pyrrol-Wasserstoffatome bzw. die Wasserstoffatome an den inneren Stickstoffatomen besteht, zeigt das Spektrum von **1** drei Dubletts ($J \approx 4.5$ Hz) im Verhältnis 1:1:2 in der Pyrrol-Wasserstoffregion ($\delta = 9.10$, 8.75 und 8.57) sowie ein

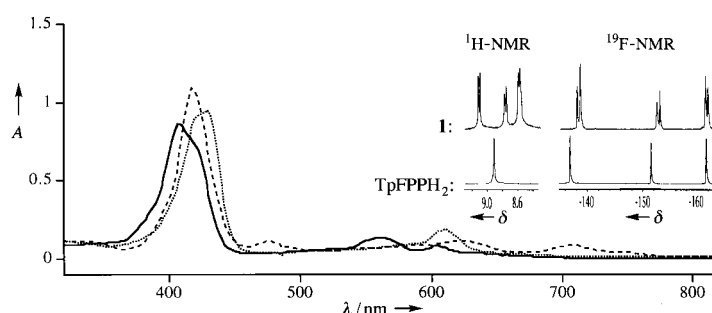


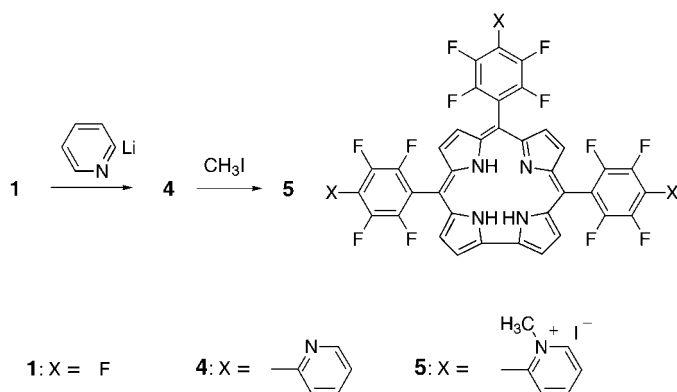
Abbildung 1. UV/Vis-Spektren von **1** (—) und seiner protonierten (---; Reaktion mit CF₃CO₂H) und deprotonierten Form (••••; Reaktion mit Et₃N). Die Spektren wurden in CH₂Cl₂ bei gleichen Konzentrationen gemessen. Einschub: die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren von **1** und TpFPPH₂ in CDCl₃.

sehr breites Signal bei $\delta = -2.25$ (Abbildung 1, Einschub). Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von TpFPPH₂ ist nur das Signal für eine Sorte von Pentafluorphenylgruppen vorhanden, aber Signale für zwei solche Gruppen im Verhältnis 2:1 zeigen sich für **1**. Zusammen mit dem Massenspektrum der Verbindung (m/z 796) ermöglichen diese Daten die Identifizierung von **1** als 5,10,15-Tri(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)corrol, dem ersten an den β -Pyrrolringen unsubstituierten Corrol.

Wegen des Reaktivitätsunterschiedes zwischen Benzaldehyd und Pentafluorbenzaldehyd – Bildung von Porphyrin bzw. Corrol – wendeten wir unsere Aufmerksamkeit den halogensubstituierten Verbindungen 3,5-Dichlor-, 2,6-Dichlor- und 2,6-Difluorbenzaldehyd zu. Spuren von Porphyrin und 6 % 5,10,15-Tri(2,6-difluorphenyl)corrol **2** wurden bei der Reaktion von Pyrrol und 2,6-Difluorbenzaldehyd gebildet (äquimolare Mengen). Aber mit den beiden chlorierten Aldehyden wurden keine Corrole gebildet, und mit 3,5-Dichlorbenzaldehyd trat das entsprechende Porphyrin nur in Spuren auf. Das einzige isolierte Produkt (7 %) aus der Reaktion von 2,6-Dichlorbenzaldehyd war das zugehörige *meso*-Aryl- α -benzoldipyrrromethen.^[8, 9] Die erneute Untersuchung der Reaktionen mit Pentafluor- und 2,6-Difluorbenzaldehyd ergab, daß analoge Verbindungen hierbei ebenfalls in geringen Mengen erhalten wurden. Da Dipyrrromethene die Produkte der H₂O-Eliminierung beim Kettenwachstum von Polypyrrolen sind, die sowohl zu Porphyrin als auch Corrolen führen,^[10] nehmen wir an, daß eine weitere Optimierung des

Syntheseverfahrens die erfolgreiche Herstellung weiterer Triarylcorrole gestatten wird. Tatsächlich war es bei einfacher Änderung des Pyrrol:Aldehyd-Verhältnisses auf 2:1 möglich, 5,10,15-Tri(2,6-dichlorphenyl)corrol **3** in 1% Ausbeute zu isolieren.

Die Abwesenheit von elektronenschiebenden Alkylgruppen in den β -Pyrrol-Positionen und die Gegenwart der elektronenziehenden Pentafluorphenylgruppen an den *meso*-Kohlenstoffatomen im Corrol **1** führten zu einigen einzigartigen Eigenschaften. Beispielsweise erreicht die bekannte größere NH-Acidität der Corrole gegenüber der von Porphyrinen in **1** einen recht extremen Wert. In Ethanol ist die vorherrschende Spezies das Monoanion von **1**, und in organischen Lösungsmitteln wird **1** von schwachen Basen deprotoniert. Dies wird in Abbildung 1 veranschaulicht, die die Änderung des Elektronenspektrums von **1** nach Deprotonierung durch Triethylamin zeigt. Interessanterweise bleibt das einzelne Imin-artige Stickstoffatom in **1** basisch; d.h., es wird von einer hinreichend starken Säure protoniert (Abbildung 1). Diese spektralen Änderungen werden in beiden Fällen von einem Farbwechsel von Violett nach Grün begleitet. Eine weitere Besonderheit von **1** ist schließlich, daß es als Vorstufe für viele andere Corrole dienen kann, da seine *para*-Fluorsubstituenten leicht nucleophil ersetzt werden können. Das zeigt sich in der Reaktion von **1** mit *ortho*-Pyridyllithium, die 5,10,15-Tris[4-(2-pyridyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]corrol **4** liefert (Schema 2; siehe *Experimentelles*). Die Reaktion von **4** mit Iodmethan führt zu **5**, das unseres Wissens das erste beschriebene ionische Corrol ist. Die Löslichkeit von **5** in Wasser liegt bei etwa 2 mg mL^{-1} , und zumindest UV/Vis-spektroskopisch lassen sich keine Anzeichen für eine Aggregation feststellen.



Schema 2. Synthese von **4** und wasserlöslichem **5** aus **1**.

Wir haben damit die erste Corrolsynthese vorstellen können, die von kommerziell erhältlichen Reaktanten (Pyrrol und Aldehyd) ausgeht, und darüber hinaus die ersten Corrole ohne Substituenten an den β -Pyrrol-Positionen sowie das erste wasserlösliche Corrol. Wir haben die Eisen-, Cobalt-, Rhodium- und Kupferkomplexe von **1** hergestellt, die zur Zeit vollständig charakterisiert und im Hinblick auf verschiedene Anwendungen untersucht werden. Wir sind zuversichtlich, daß die hier beschriebene einfache Synthese bald zu kommerziell erhältlichen Corrol-Derivaten führen wird.^[11]

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von TPPH₂: Das feste Adsorbens (Florisil, Siliciumdioxid oder Aluminiumdioxid; 1 g) wurde in einem 50-mL-Kolben mit einer Lösung von Benzaldehyd (1.06 g, 10 mmol) und Pyrrol (0.67 g, 10 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) gemischt, und das Lösungsmittel wurde bei Normaldruck abdestilliert. Der Kühler wurde entfernt, und das feste Gemisch wurde auf 100 °C erhitzt, woraufhin sich die Farbe in 5–10 min zu Schwarz änderte. Nach 4 h Erhitzen wurde der feste Träger mit CH₂Cl₂ (50 mL) gewaschen, DDQ (1.13 mg, 5 mmol) wurde zugefügt, und das Produkt wurde durch Chromatographie an basischem Aluminiumdioxid mit Hexan/CH₂Cl₂ (2.5/1) als Eluens erhalten. Mit Florisil, Siliciumdioxid, neutralem Aluminiumdioxid und basischem Aluminiumdioxid als Träger betrugen die chemischen Ausbeuten an isoliertem TPPH₂ 5, 5, 7 bzw. 8%. Wurde der erste Reaktionsschritt unter Inertgas durchgeführt, so wurden weder Porphyrine noch Corrole erhalten.

1: Unter gleichen Reaktionsbedingungen wie für die Synthese von TPPH₂ wurden mit festem Adsorbens (0.5 g), Pentafluorbenzaldehyd (0.49 g, 2.5 mmol) und Pyrrol (0.17 g, 2.5 mmol) TpFPPH₂ in Spuren und in signifikanter Menge erhalten (R_f (Hexan/CH₂Cl₂, 3/1) = 0.52 bzw. 0.34). Die Ausbeuten an isoliertem **1** (nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan) betrugen bei der Umsetzung an Florisil, Siliciumdioxid, neutralem Aluminiumdioxid und basischem Aluminiumdioxid 4, 0 (Spuren), 11 bzw. 11%. Gleiche chemische Ausbeuten wurden in einer Reaktion mit der halben Menge an Träger erhalten; so wurden 55 mg **1** aus der mit 0.25 g basischem Aluminiumdioxid durchgeführten Reaktion erhalten. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$) = 408 (114.0), 560 (17.6), 602 nm (9.3); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.10 (d, J = 4.4 Hz, 2H), 8.75 (d, J = 4.4 Hz, 2H), 8.57 (d, J = 4.4 Hz, 4H), –2.25 (br.s, 3H); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –137.55 (dd, 1J = 24.2, 2J = 8.1 Hz, 2F), –138.14 (dd, 1J = 23.03, 2J = 6.9 Hz, 4F), –152.52 (t, J = 19.6 Hz, 2F), –153.10 (t, J = 20.7 Hz, 1F), –161.78 (dt, 1J = 24.2, 2J = 8.1 Hz, 4F), –162.35 (dt, 1J = 23.03, 2J = 6.9 Hz, 2F); HR-MS: m/z : 797.0854 (ber. für C₃₇H₁₂N₄F₁₅: 797.0822).

2: UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$): 406 (118.6), 562 (20.3), 602 nm (11.9); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.99 (d, J = 4.3 Hz, 2H), 8.71 (d, J = 4.3 Hz, 2H), 8.52 (t, J = 4.3 Hz, 4H), 7.72 (m, 3H), 7.33 (m, 6H), –2.1 (br.s, 3H); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –109.32 (t, J = 6.4 Hz, 2F), –109.75 (t, J = 6.4 Hz, 4F); HR-MS: m/z : 635.1660 (ber. für C₃₇H₂₁N₄F₆: 635.1670).

3: UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$): 408 (106.1), 422 (86.6), 560 (16.7), 604 nm (9.3); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.91 (d, J = 4.2 Hz, 2H), 8.49 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 4.6 Hz, 4H), 7.72 (m, 3H), 7.33 (m, 6H), –1.7 (br.s, 3H); HR-MS: m/z : 729.9810 (ber. für C₃₇H₂₀N₄Cl₆: 729.9819).

4: Eine 1.6 M *n*BuLi-Lösung (0.42 mL, 0.7 mmol) wurde unter Rühren zu einer Lösung von 2-Brompyridin (0.054 mL, 0.56 mmol) in wasserfreiem THF (6 mL) unter Argon bei –78 °C gegeben, und zwar mit einer Geschwindigkeit, daß die Temperatur der Reaktionsmischung –70 °C nicht überschritt. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde die Reaktionsmischung 1 h bei –78 °C gerührt, und man erhielt eine klare, gelbe Lösung. Anschließend wurde eine Lösung von **1** (0.03 g, 0.038 mmol) in wasserfreiem THF (6 mL) tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei –78 °C gerührt und dann mit gesättigter wäßriger Bicarbonatlösung hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige mit Diethylether gewaschen, und die vereinigten Extrakte wurden getrocknet und eingedunstet. Aus dem festen Rückstand wurde das Produkt durch Säulenchromatographie an Silicagel (EtOAc/Hexan, 1/1) isoliert und aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert. Erhalten wurden so 13 mg (35% Ausbeute) an reinem **4** in Form eines violetten Feststoffs. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$): 414 (111.6), 564 (18.4), 606 nm (Schulter); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.12 (d, J = 3.9 Hz, 2H), 8.93 (m, 5H), 8.73 (d, J = 4.88 Hz, 2H), 8.66 (d, J = 3.91 Hz, 2H), 8.00 (dt, 1J = 7.81, 2J = 1.95 Hz, 3H), 7.84 (br. d, J = 7.81 Hz, 3H), 7.51 (dt, 1J = 6.84, 2J = 1.95 Hz, 3H), –2.02 (br.s, 3H); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –138.19 (q, J = 23.79 Hz, 2F), –138.81 (q, J = 23.79 Hz, 4F), –144.11 (q, J = 23.79 Hz, 4F), –144.57 (q, J = 23.79 Hz, 2F); HR-MS: m/z : 973.1910 (ber. für C₅₂H₂₃N₇F₁₂: 973.1823).

5: Eine Lösung von **4** (11 mg, 11 μ mol) und CH₃I (0.8 mL, 13 mmol) in frisch destilliertem DMF (2 mL) wurde 3 h auf 70 °C erwärmt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Produkt aus MeOH/Diethylether umkristallisiert. Es wurden 15.5 mg (98% Ausbeute) an **5** in Form eines grünen Feststoffs erhalten. UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$): 430 (76.2), 576 (10.9), 622 nm (17.8); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 9.49 (d, J =

5.98 Hz, 3H), 9.16 (br. m, 8H), 9.00 (t, $J = 8.54$ Hz, 3H), 8.75 (t, $J = 7.68$ Hz, 3H), 8.51 (t, $J = 7.68$ Hz, 3H), 4.68 (s, 3H), 4.65 (s, 6H); ^{19}F -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -137.26$ (br. m, 4F), -138.04 (br. m, 6F), -138.60 (br. m, 2F); Elektronenspray-MS: m/z : 339.9 ($[M^+ - 31]/3$, 100%).

Eingegangen am 2. November 1998 [Z12604]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1427–1429

Stichwörter: Corrole • Makrocyclen • Porphyrinoide • Synthesemethoden

- [1] Neuere Übersichten: a) J. L. Sessler, S. J. Weghorn in *Expanded, Contracted, & Isomeric Porphyrins*, Pergamon, Oxford, **1997**, S. 1–503; b) A. Jasat, D. Dolphin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2267; c) E. Vogel, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, 33, 1461.
- [2] a) J. L. Sessler, S. J. Weghorn in *Expanded, Contracted, & Isomeric Porphyrins*, Pergamon, Oxford, **1997**, S. 429–503; b) E. D. Sternberg, D. Dolphin, C. Bruckner, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4151.
- [3] S. Licoccia, R. Paolesse, *Struct. Bond.* **1995**, 84, 71.
- [4] a) E. Van Caemelbecke, S. Will, M. Autret, V. A. Adamian, J. Lex, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, E. Vogel, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 184; b) S. Will, J. Lex, E. Vogel, V. A. Adamian, E. Van Caemelbecke, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5577.
- [5] a) R. Paolesse, S. Licoccia, G. Bandoli, A. Dolmella, T. Boschi, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1171; b) S. Neya, K. Ohyama, N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4113.
- [6] R. Paolesse, S. Licoccia, M. Fanciullo, E. Morgante, T. Boschi, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 203, 107.
- [7] a) Z. Gross, I. Saltsman, R. P. Pandian, C. M. Barzilay, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2383; b) S. Ini, M. Kapon, S. Cohen, Z. Gross, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 659; c) Z. Gross, A. Mahammed, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7260; d) Z. Gross, L. Kaustov, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3735; e) Z. Gross, I. Toledano, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 8312.
- [8] Übersicht über Dipyrrol-Intermediate: J. B. Paine III in *The Porphyrins*, Vol. I (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1979**, Kap. 4.
- [9] Für den entsprechenden Zinkkomplex siehe: C. L. Hill, M. M. Williamson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1228.
- [10] J. B. Kim, A. D. Adler, F. R. Longo in *The Porphyrins*, Vol. I (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1979**, S. 90–96.
- [11] Z. Gross (Technion), IL-A 126426, **1998**.

Radikaldimerisierung von 5,5'-Diphenyl-3,3',4,4'-tetramethoxy-2,2'-bipyrrol: π -Dimer im Kristall, σ -Dimer in Lösung**

Andreas Merz,* Jürgen Kronberger, Lothar Dunsch, Andreas Neudeck, Andreas Petr und Laszlo Parkanyi

Professor Gottfried Märkl zum 70. Geburtstag gewidmet

Das sehr elektronenreiche Dimethoxypyrrol^[1] (DMOP) läßt sich elektrochemisch zu sehr gut leitenden Filmen polymerisieren. Die Leitfähigkeit von Poly-DMOP übertrifft die aller anderen Polypyrrole mit 3-, 3,4- oder N-Substituenten und oft auch die von unsubstituiertem Polypyrrol.^[2] ESR- und spektroelektrochemische Untersuchungen legen die Vermutung nahe, daß die Leitfähigkeit von Poly-DMOP durch Transport von Ladungsträgern nicht nur entlang der Polymerkette, sondern auch durch „interchain hopping“ über benachbarte Ketten ähnlich wie in kristallinen TTF-Derivaten und Arenkationsalzen über π -Stapel ermöglicht wird.^[3]

Spektroelektrochemische Experimente an endständig geschützten („end-capped“) Pyrrol-,^[4] Thiophen-^[5, 6] oder gemischten Thiophen-Pyrrol-Oligomeren^[7] sprechen in analoger Weise für Assoziationsgleichgewichte zwischen den entsprechenden Radikalkationen und „spinlosen“ π -Dimeren. Andererseits fand man bei detaillierten cyclovoltammetrischen Untersuchungen an bestimmten Diphenylpolyenen, daß die davon abgeleiteten Radikalkationen reversibel zu σ -Dimeren reagieren, nicht aber zu π -Dimeren assoziieren.^[8] In derselben Arbeit wurde die Existenz von π -Assoziaten der Radikalkationen von Pyrrol- und Thiophenoligomeren in Frage gestellt.^[8] Dagegen konnte kürzlich durch eine Kristallstrukturanalyse gezeigt werden, daß die Radikalkationen eines ω,ω -Diphenyl- α -terthiophens π -Stapel bilden, in denen sich, dokumentiert durch Paarbildung mit kürzeren Abständen, π -Dimere erkennen lassen.^[9] Wir berichten hier über das Diphenyltetramethoxybipyrrol **1**, dessen Radikalkation im Kristall in Form isolierter, spinloser π -Dimere ($\text{I}^{+\cdot}\text{PF}_6$)₂ vorliegt, das aber in Lösung bei tiefer Temperatur im Gleichgewicht ein σ -Dimer bildet.

Das Bipyrrol **1** erhält man gemäß Schema 1 ausgehend vom leicht zugänglichen Pyrrolderivat **3**.^[1c] Wichtige Teilreaktionen sind dabei die partielle Verseifung^[10] des Esters **2** und die

[*] Prof. Dr. A. Merz, Dipl.-Chem. J. Kronberger
Institut für Organische Chemie der Universität
D-93040 Regensburg
Fax: (+49) 941-943-4121
E-mail: Andreas.Merz@chemie.uni-regensburg.de
Priv.-Doz. Dr. L. Dunsch, Dr. A. Neudeck, Dr. A. Petr
Institut für Festkörper- und Werkstofforschung
Helmholtzstraße 20, D-01069 Dresden
E-mail: L.Dunsch@ifw-dresden.de
Dr. L. Parkanyi
Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences
P.O. Box 17, H-1525 Budapest
E-mail: parka@cric.chemres.hu

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.