

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 ([D₆]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, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4151.
- [3] S. Licoccia, R. Paolese, *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. Paolese, 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. Paolese, 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. Toledo, *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'-bipyrrrol: 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 Dimethoxypyrrrol^[1] (DMOP) läßt sich elektrochemisch zu sehr gut leitenden Filmen polymerisieren. Die Leitfähigkeit von Poly-DMOP übertrifft die aller anderen Polypyrrrole mit 3-, 3,4- oder N-Substituenten und oft auch die von unsubstituiertem Polypyrrrol.^[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 Diphenyltetramethoxybipyrrrol **1**, dessen Radikalkation im Kristall in Form isolierter, spinloser π -Dimere (**1**⁺·PF₆)₂ vorliegt, das aber in Lösung bei tiefer Temperatur im Gleichgewicht ein σ -Dimer bildet.

Das Bipyrrrol **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

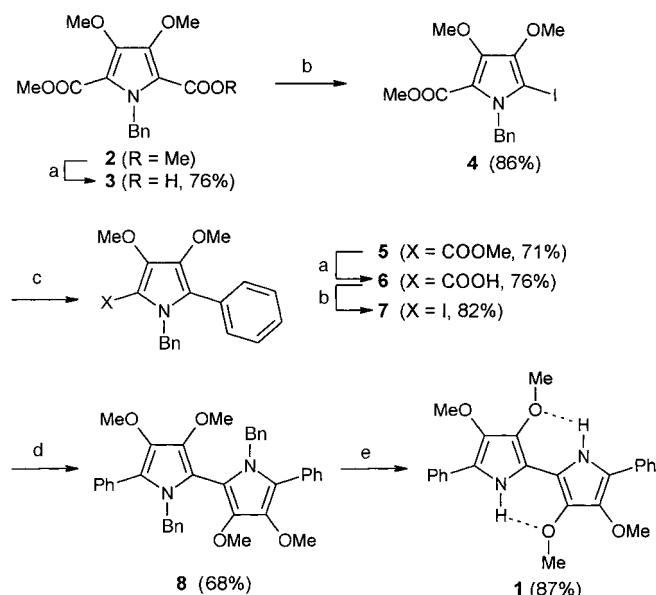
[*] Prof. Dr. A. Merz, Dipl.-Chem. J. Kronberger
Institut für Organische Chemie der Universität
D-93040 Regensburg
Fax: (+49) 941-943-4121
E-mail: Andreas.Merz@chemie.uni-regensburg.de

Priv.-Doz. Dr. L. Dunsch, Dr. A. Neudeck, Dr. A. Petr
Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung
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.



Schema 1. a) $t\text{BuOK}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1, THF, 0 °C, 12 h; b) I_2/KI , Na_2CO_3 , 12 h, RT, Extraktion mit Et_2O ; c) $\text{PhB}(\text{OH})_2$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, 1,2-Dimethoxyethan; d) Cu-Pulver, Schmelze, 200 °C; e) 1. Na, fl. NH_3 , 2. EtOH .

Iododecarboxylierung^[11] der Carbonsäuren **3** und **6**. Die Einführung der Phenylgruppe erfolgt durch eine Suzuki-Kupplung,^[12] die anschließende Ullmann-Kupplung zu **8** findet in der Schmelze statt.^[13] Die Benzylgruppe ist eine ideale Schutzgruppe für das Pyrrolstickstoffatom, denn die Verdrillung der Bindung zwischen den Pyrroleinheiten setzt die Oxidationsempfindlichkeit der Zwischenprodukte stark herab. Die Entfernung der Benzylgruppen von **8** unter Bildung der Zielverbindung **1** erfolgt glatt durch Umsetzen mit Na in flüssigem NH_3 und Versetzen mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung.^[14] Analog kann man ausgehend von **2** auch höhere Oligopyrrolhomologe mit oder ohne Endgruppen erhalten.^[15]

Das Bipyrrrol **1** kristallisiert aus CH_3OH -Lösung in zwei unterschiedlichen Kristallmodifikationen: Die nadelartige, tetragonale Form **1a** wandelt sich bei 90 °C ohne zu schmelzen in monokline Quader **1b** um, die bei 171–172 °C schmelzen. Für beide Strukturen (Abbildung 1)^[16] sind H-Brücken zwis-

schen den NH-Protonen der Pyrrolringe und den Sauerstoffatomen der Methoxygruppen verantwortlich. In **1b** liegen nahezu planare, durch H-Brücken fixierte D_{2h} -symmetrische Moleküle mit *anti*-Anordnung der Pyrrolringe vor. In **1a** findet man jeweils um 90° gedrehte *syn*-konfigurierte Bipyrrrole entlang einer C_2 -Achse angeordnet, wobei Nachbarmoleküle über $\text{NH} \rightarrow \text{OCH}_3$ -Brücken miteinander verbunden sind. Die H-Brücken in **1** lassen sich auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch ein breites Singulett bei $\delta = 8$ nachweisen ($\delta = 7$ für das entsprechende Signal in DMOP^[1a, c]).

Das reversible erste Redoxpotential von **1** beträgt +0.11 V (gegen Ag/AgCl), somit lässt sich **1** durch Ferroceniumhexafluorophosphat ($E = 0.49$ V) in Acetonitril leicht zum Radikalkation **1⁺** oxidieren. Aus der grünen Lösung kristallisiert bei –20 °C feine, elektrisch nicht leitende, blauschwarze Nadeln, von denen eine Röntgenkristallstrukturanalyse^[16] angefertigt wurde. Im Kristall (Abbildung 2) liegen eng

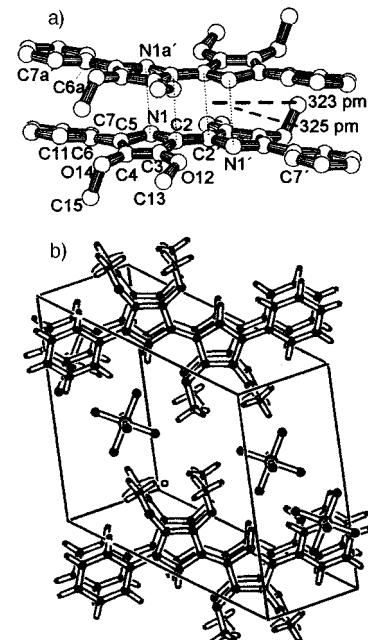


Abbildung 2. Struktur des π -Dimers $(\mathbf{1}^+ \cdot \text{PF}_6^-)_2$ im Kristall. a) Darstellung des zentrosymmetrischen π -Sandwichs. b) Lage der π -dimeren Einheiten im Gitter. Bindungsparameter siehe Tabelle 1.

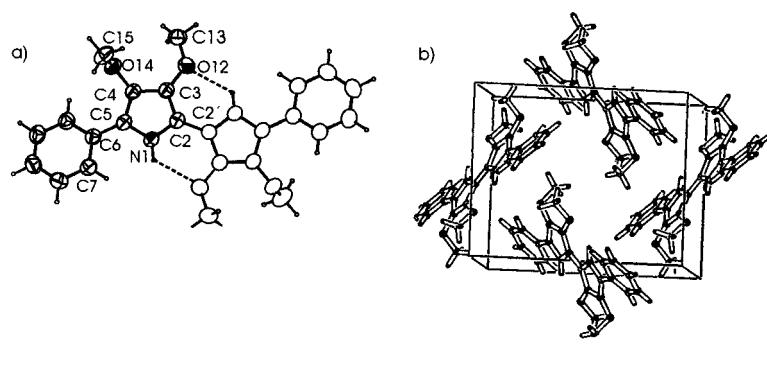


Abbildung 1. Strukturen von **1a** und **1b** im Kristall: a) Molekül der monoklinen Modifikation **1b**. b) Anordnung von **1b** in der Elementarzelle. c) Anordnung der Moleküle der tetragonalen Modifikation **1a** entlang der kristallographischen C_2 -Achse. Bindungsparameter siehe Tabelle 1.

gepackte, zentrosymmetrische, sandwichartige π -Dimere ($\mathbf{1}^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$)₂ vor. Anders als in den leitfähigen π -Stapel-Kristallen von Arenen^[3, 17] oder Tetraethylfulvalenanaloga^[3, 18] mit unvollständiger Oxidation zum Radikalkation sind die beiden beteiligten Radikalkationen von ($\mathbf{1}^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$)₂ gleichsinnig angeordnet und kaum gegeneinander parallel verschoben. Eine entsprechende Anordnung der Radikalkationpartner wurde auch für einige in Lösung nachgewiesene π -Dimere postuliert.^[19–21] Bei dem erwähnten π -dimeren Terthiophenradikalkation^[9] hingegen liegt eines der beiden Moleküle um 180° um seine Längsachse gedreht vor.

Die größte Annäherung der beiden Radikalkationen in ($\mathbf{1}^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$)₂ besteht im Bereich der zentralen Bipyrrrolbindung mit C2-C2' = 323, N1-N1' = 326 und einem Abstand der Ringzentren der Fünfringe von 344 pm. Damit ist eine Annäherung bis zum van-der-Waals-Abstand gegeben.^[22] Beginnend mit C3 und C4 im Pyrrolring wird die Struktur in Richtung zu den Phenylengruppen stärker aufgeweitet (durchschnittlicher Abstand 376 pm, kleinster Abstand 364 pm). Wie bei **1b** sind die inneren Methoxygruppen aufgrund der H-Brücken mehr oder weniger coplanar mit dem jeweiligen Pyrrolring, die äußeren Methoxygruppen weichen jedoch aus der Ebene heraus, und zwar in beiden Molekülen des π -Dimers in der gleichen Richtung. Diese Geometrie ist offensichtlich die Ursache für die Abweichung von der Planarität im äußeren Bereich des Komplexes. Bei einer detaillierten Betrachtung der Strukturparameter von **1a**, **1b** und ($\mathbf{1}^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$)₂ (siehe Tabelle 1) wird deutlich, daß die Pyrrolringe in den neutralen Formen kaum von der Geometrie des Grundkörpers Pyrrol abweichen. Die beiden asymmetrischen Hälften des π -Dimers ähneln **1b**, doch fallen im Dimer deutlich längere C2-C3- (ca. 30 pm) und C4-C5-Bindungen (ca. 50 pm) sowie verkürzte C3-C4- (ca. 30 pm) und C2-C2'-Bindungen (ca. 60 pm) auf. Der Diederwinkel N-C2-C2'-N' beträgt in **1b** exakt 180°, im Dimer beträgt er 178.7°, und die C2-C3- sowie C2'-C3'-Bindungen sind beträchtlich abgewinkelt. Die C3-ständigen Methoxygruppen in **1a** und **1b** sind nahezu coplanar mit der C3-C4-Bindung, im Dimer ist der Diederwinkel um ca. 10° aufgeweitet.

Die Kristalle von ($\mathbf{1}^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$)₂ sind diamagnetisch. So mißt man im Festkörper-ESR-Spektrum nur etwa ein Tausendstel

der für eine paramagnetische Spezies erwarteten ESR-Intensität, es handelt sich somit nicht um dicht gepackte Radikalkationen. Versetzt man die grüne Acetonitrillösung mit Diethylether, so fällt dagegen ein feiner, schwarzer Niederschlag aus, der einen erheblich stärkeren Paramagnetismus (75 % der Theorie) aufweist. Dies läßt auf das Vorhandensein der monomeren Radikalionen $\mathbf{1}^{+}$ in einer amorphen Struktur schließen. Zur Klärung der Frage, ob die π -dimere Spezies ($\mathbf{1}^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$)₂ auch in Lösung existiert, wurden Lösungen davon UV/Vis- und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht, ergänzt durch die cyclovoltammetrischen Untersuchungen an **1** mit synchroner Messung des UV/Vis-Spektrums und des ESR-Signals.

Das UV/Vis-Spektrum von ($\mathbf{1}^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$)₂ in wasserfreiem CH₂Cl₂ (2 × 10⁻⁵ M, unter Argon) enthält bei Raumtemperatur eine langwellige Bande bei 739 nm, wie sie für ein Radikalion zu erwarten ist, und eine intensive Bande bei 463 nm sowie eine Schulter bei 389 nm. Kühlt man die Lösung auf 173 K ab, so bildet sich reversibel mit einem isosbestischen Punkt auf Kosten der Banden bei 463 und 739 eine neue Bande bei 430 nm (Abbildung 3a). Diese Bande ist im Einklang mit der Theorie bezüglich der Bildung eines π -Dimers.^[4–7] Nach längerem Stehen verblaßt die Lösung ($\lambda_{\max} = 380$ nm; Schulter bei 351 nm).

Zur Identifizierung und Charakterisierung der UV/Vis-spektroskopisch ermittelten Gleichgewichtskomponente wurden von einer unter Ar-Schutzgas bereiteten Probe von ($\mathbf{1}^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$)₂ Tieftemperatur-NMR-Spektren in wasserfreiem CH₂Cl₂ angefertigt (Abbildung 4). Bei 298 K registrierte man Signale für NH-Protonen, aromatische Protonen und vier Methoxysignale ($\delta = 4.40, 4.15, 4.08, 3.71$) im Verhältnis von 1:5:6, deren Intensität jedoch nur einem winzigen Bruchteil der erwarteten entspricht (siehe Spektrum bei 273 K). Die Protonensignale von ($\mathbf{1}^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$)₂ und damit im Gleichgewicht stehenden Spezies sind wegen der Paramagnetismus-bedingten Verbreiterung nicht sichtbar. Beim Abkühlen auf 233 K wird ein neuer Satz von Protonensignalen detektiert, der bei weiterem Abkühlen immer intensiver wird (Abbildung 4). Die Intensität dieses Signalsatzes läßt sich an einem Signal einer kleinen Menge an Diethylether bestimmen.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°].

Bindungslängen: ^[a]	N-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	N-C5	C2-C2'
1a	137	139	141	138	138	144
1b	138	138	142	138	138	145
(1 ·PF ₆) ₂	137	141	139	143	136	139
(1 ·PF ₆) ₂ ^[b]	137	142	138	141	137	139
Bindungswinkel:	C2-N-C5	N-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-C5	C4-C5-N	C3-C2-C2'
1a	111.0	106.7	107.9	108.2	106.2	131.1
1b	110.6	107.3	107.4	108.2	106.5	130.5
(1 ·PF ₆) ₂	110.3	106.7	107.7	107.5	107.8	128.1
(1 ·PF ₆) ₂ ^[b]	110.7	106.4	107.8	108.3	106.8	129.1
Diederwinkel:	N-C2-C2'-N'	C3-C2-C2-C3	N-C5-C6-C11	C4-C5-C6-C7	C4-C3-O14-O15	C3-C4-O12-O13
1a	40.2	45.44	16.5	16.6	1.3	104.63
1b	180.0	180.0	18.8	23.5	0.9	86.1
(1 ·PF ₆) ₂	178.7	164.1	20.0	22.0	9.9	99.9
(1 ·PF ₆) ₂ ^[b]	178.7	164.1	3.71	4.71	10.4	90.9

[a] H-Brücken (N1-H1-O12): **1a**: 223, **1b**: 228, (**1**·PF₆)₂: 230 (N1) und 223 pm (N1'). [b] Atomnummern mit Apostroph.

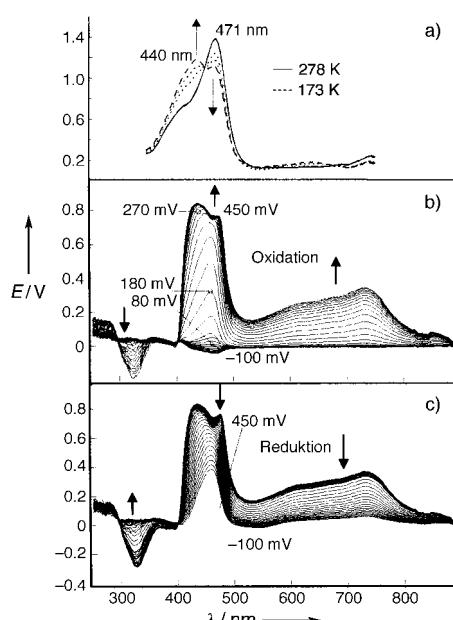


Abbildung 3. a) UV/Vis-Spektren von $(\mathbf{1}^+\cdot\text{PF}_6^-)_2$ in CH_2Cl_2 bei unterschiedlichen Temperaturen. b) Potentialabhängigkeit der UV/Vis-Absorption im Laufe der Oxidation von $\mathbf{1}$ im Cyclovoltammogramm zwischen -100 und 450 mV gegen Ag/AgCl . c) Entsprechende Kurve für die Reduktion. In (a) und (b) ist der Anteil an zunächst vorhandenem $\mathbf{1}$ sowie der Anteil der in einer Nebenreaktion durch das eingestrahlte Licht gebildeten Produkte subtrahiert.

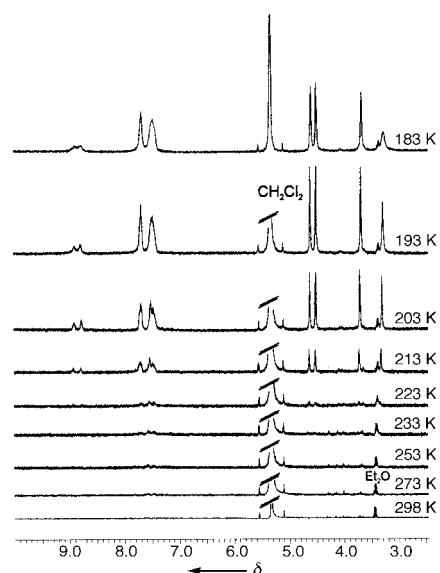


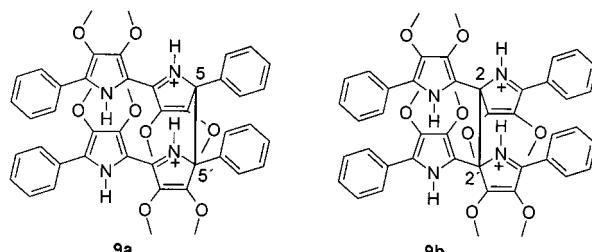
Abbildung 4. ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Lösung von $(\mathbf{1}^+\cdot\text{PF}_6^-)_2$ in CD_2Cl_2 zwischen 298 und 183 K.

Das Tieftemperaturspektrum weist überraschenderweise erneut vier Methoxysignale sowie zwei NH-Signale und zwei Arenesignale auf ($\delta = 4.61, 4.49, 3.68, 3.28, 7.69, 7.47, 8.90, 8.86; 3.3:3.3:2.1:1$). Bei der entsprechenden Spezies kann es sich nicht um das paramagnetische Radikalion handeln. Andererseits erwartet man für das π -Dimer anders als beim Kristall (S_2 -Symmetrie) ein Spektrum mit Signalen für nur zwei Methoxygruppen, da diese in Lösung frei rotieren können (C_s -Symmetrie). Im Spektrum bei 183 K deutet die gleichzeitige Verbreiterung des Singulets bei $\delta = 3.28$ und des

Arenesignals bei $\delta = 8.86$ darauf hin, daß solche Molekülbewegungen erst bei sehr tiefer Temperatur einzufrieren beginnen.

In einer Cyclovoltammetrie-Untersuchung eines verwandten Thiophenderivats wurde die σ -Dimerisierung postuliert auf der Grundlage kinetischer und thermodynamischer Daten sowie einer PM3-Rechnung am σ -Dimer.^[8b]

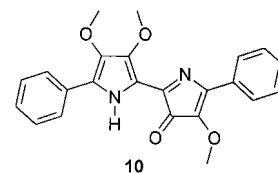
Die beobachtete Symmetrie der Tieftemperaturspezies belegt im Falle von $\mathbf{1}^+$ erstmals eindeutig, daß es sich um die Dimerisierung zu einem σ -Dimer, **9a** oder **9b**, handelt.



Das π -Dimer wird im NMR-Spektrum nicht detektiert, es kann also nur in sehr kleiner Konzentration oder in einem sehr schnellen Gleichgewicht mit $\mathbf{1}^+$ vorliegen. Die Tatsache, daß von acht möglichen Isomeren des σ -Dimers (darunter drei Enantiomerenpaare) nur eines gebildet wird, legt allerdings nahe, daß der Knüpfung der C-C-Bindung zum σ -Dimer die Assoziation der Radikalionen zum π -Dimer vorausgeht. Auch das UV/Vis-Spektrum bei tiefer Temperatur muß somit dem σ -Dimer zugeordnet werden.

Nach längerem Stehen der Lösung oder Zugabe kleiner Mengen an Wasser erhält man ein ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ähnlich dem Spektrum bei 273 K, das aber mehrere neue, kleinere Signale enthält (das UV/Vis-Spektrum ist identisch mit dem oben erwähnten nach längerem Stehen). Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Signale für isomere Folgeprodukte des σ -Dimers, die durch H_2O -Addition und teilweise Deprotonierung entstehen. Im FAB-Massenspektrum wird allein das Radikalkation $\mathbf{1}^+$ nachgewiesen. Bei Versuchen, Folgeprodukte des σ -Dimers zu isolieren, wurde bislang eine Neutralverbindung mit nur noch drei Methoxygruppen (EI-MS: m/z 390) erhalten, bei der es sich um **10** handeln könnte.

Zur Untersuchung der elektrochemischen Oxidation von $\mathbf{1}$ und der Folgereaktion des erzeugten Radikalkations $\mathbf{1}^+$ wurden mit einer bereits beschriebenen Meßzelle^[23] mit laminierten Goldelektroden^[24] simultan UV/Vis-Spektrocyclovoltammogramme und ESR-Signale aufgenommen (Abbildung 3 b, c und 5). Die In-situ-Cyclovoltammogramme lassen ebenso wie die zur Kontrolle an gewöhnlichen Scheibenelektroden durchgeföhrten Untersuchungen zwei reversible Wellen erkennen, von denen in Abbildung 5 nur die erste dargestellt ist. Die während der elektrochemischen Messung synchron aufgezeichnete ESR-Intensität weist den gleichen Verlauf wie der Ladungsfluß auf (Abbildung 5). Die aus der Kalibrierung des ESR-Signals berechnete Spinkonzentration n_{ESR} liefert beim Vergleich mit



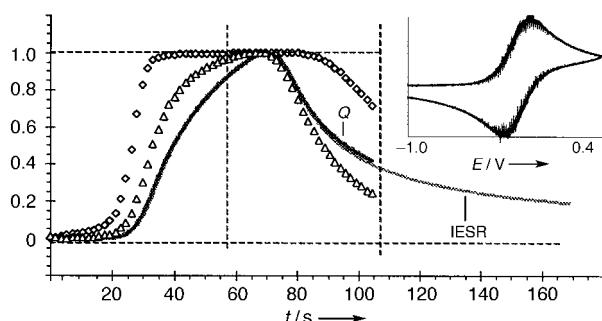


Abbildung 5. Abhängigkeit der UV/Vis-Absorptionen bei 464 (\diamond) und 735 nm (Δ), der geflossenen Ladung Q (schwarze Linie) und der ESR-Intensität (graue Linie) vom Potential im Verlauf eines Cyclovoltammogramms. Alle vier Größen sind dimensionslos auf den jeweiligen Maximalwert normiert. Das zugehörige Cyclovoltammogramm ist im Kasten rechts oben dargestellt.

der aus dem Ladungsfluß ermittelten Menge der Reaktionsprodukte eine etwa um den Faktor 5 zu geringe Radikalkonzentration. Da ESR-Intensität und Ladungsfluß in ihrem Zeitverhalten identisch sind, jedoch im Cyclovoltammogramm ein Peakstromverhältnis von 1 gefunden wird, dürfte die stark erniedrigte Radikalkonzentration nicht durch eine irreversible chemische Folgereaktion hervorgerufen werden. Vielmehr muß sich dem Elektronentransfer ein nachgelagertes Gleichgewicht anschließen, entsprechend der Erwartung für die Bildung eines spinlosen Dimers.

Die kalibrierte UV/Vis-Absorption von $\mathbf{1}^+$ (739 nm) nimmt ebenfalls einen ähnlichen Verlauf wie Ladung und ESR-Intensität, hingegen ist die Absorptionskurve bei 464 nm komplexer. In Abbildung 3a und 3b erkennt man zwischen 400 und 500 nm die Bildung zweier neuer Banden. Nur zu Beginn des oxidativen Zweiges des Cyclovoltammogramms ist die Bande bei 464 nm von $\mathbf{1}^+$ sichtbar, dann wird sie von der blauverschobenen Bande des spinlosen Dimers bei 430 nm überlagert. Aus der Reduktionskurve (Abbildung 4c) geht die chemische und elektrochemische Reversibilität eindeutig hervor.

Experimentelles

1: Zur Lösung von Na (0.184 g, 8 mmol) in NH_3 gibt man **8** (0.578 g, 1 mmol) in Et_2O (2 mL). Nach 3 h Rühren bei -78°C gibt man wenig NaHCO_3 -Lösung zu. Das NH_3 wird bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom entfernt; der Rückstand wird mit H_2O (3×1 mL) gewaschen, danach in CH_2Cl_2 aufgenommen und über neutrales Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III) filtriert. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand aus MeOH umkristallisiert; man erhält 0.35 g (87%) nadel- (**1a**) und quaderförmige Kristalle (**1b**; Schmp. 171–172 °C). IR (**1a**, KBr): $\tilde{\nu} = 3340 \text{ cm}^{-1}$ (s, NH); IR (**1b**, KBr): $\tilde{\nu} = 3430 \text{ cm}^{-1}$ (NH); UV/Vis (CH_3CN): $\lambda(\epsilon) = 371$ (32.200), 390 (27.500) nm; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , bas. Al_2O_3): $\delta = 8.36$ (2 H, br. s; NH), 7.60 (4 H, d, $J = 7.6$ Hz; Ph(H₂,H_{2'})), 7.39 (4 H, p, $J = 7.6$ Hz; Ph(H₃,H_{3'})), 7.18 (2 H, p, $J = 7.2$ Hz; Ph(H₄)), 4.04 (6 H, br. s; 3,3'-OCH₃), 3.88 (6 H, s; 4,4'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , bas. Al_2O_3): $\delta = 137.14$ (C4,C4'), 135.05 (C3,C3'), 131.77 (Ph(C1)), 128.85 (Ph(C3,C3')), 125.51 (Ph(C4)), 123.61 (Ph(C2,C2')), 115.85 (C5,C5'), 111.39 (C2,C2'), 61.18 (3,3',4,4'-OCH₃); EI-MS (70 eV): m/z (%): 404 [M^{+}] (95), 389 [$M - \text{CH}_3$]⁺ (100).

(**1·PF₆**)₂: Zu **1** (40 mg, 0.1 mmol) in CH_3CN (1 mL) gibt man bei RT Ferroceniumhexafluorophosphat (33 mg, 0.1 mmol) in CH_3CN (1 mL). Die entstehende grüne Lösung wird zur Entfernung von Ferrocen mit Hexan (3×5 mL) gewaschen und unter Licht- und Feuchtigkeitsauschluß 48 h bei -20°C aufbewahrt. Man erhält 40 mg (**1·PF₆**)₂ (72 %) in Form schwarz-

blauer Nadeln, die sich oberhalb 250 °C zersetzen. IR: $\tilde{\nu} = 3430$ (NH), 2995, 2938, 2854, 1544, 1372, 1013, 830 (PF), 777, 688, 558 cm^{-1} ; MS (FAB, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Nitrobenzylalkoholmatrix}$): m/z : 404 ($\mathbf{1}^{+}$).

Die Beschreibung weiterer Synthesen findet sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 12. Oktober 1998,
ergänzte Fassung am 19. Februar 1999 [Z 12518]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1442–1446

Stichwörter: Cyclovoltammetrie • Dimerisierungen • Oligomere • Pyrrole • Radikalionen

- [1] a) A. Merz, R. Schropp, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 409–411; b) A. Merz, R. Schropp, J. Lex, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 296–298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 291–293; c) A. Merz, R. Schropp, E. Dötterl, *Synthesis* **1995**, 795–800.
- [2] a) A. Merz, S. Graf, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *412*, 11–17; b) F. Gassner, S. Graf, A. Merz, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 75–79.
- [3] M. Amleida, R. T. Henriques in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* (Hrsg.: H. S. Nalwa), Wiley, Chichester, **1997**, S. 87–150; G. C. Papavassiliou, A. Terzis, P. Delhaes Henriques in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* (Hrsg.: H. S. Nalwa), Wiley, Chichester, **1997**, S. 151–227.
- [4] J. A. E. H. van Haare, L. Groenendahl, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 696–699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 638–640.
- [5] a) P. Bäuerle, U. Segelbacher, K.-U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. Mehring, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 125–127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 76–78; b) P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier, M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10217–10223.
- [6] a) L. L. Miller, Y. Yu, E. Gunic, R. Duan, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 547–548; b) Y. Yu, E. Gunic, B. Zinger, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1013–1018.
- [7] M. P. Cava, J. P. Parakka, J. A. Jeevarajan, A. S. Jeevarajan, L. D. Kisspert, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 54–59.
- [8] a) A. Smie, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 375–379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 363–367; b) P. Tschunko, J. Heinze, A. Smie, G. Engelmann, G. Koßmehl, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *433*, 223–226.
- [9] D. D. Graf, R. G. Duan, J. P. Campbell, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5888–5899.
- [10] P. G. Gassman, W. N. Schenk, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 918–920.
- [11] R. Chong, P. S. Clezy, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 935–950.
- [12] D. Peters, A.-B. Hörfeldt, S. Gronowitz, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 526–531.
- [14] S. Baroni, R. Stradi, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 1221–1223.
- [15] J. Kronberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] Kristallstrukturanalysen: **1a** (tetragonales Isomorph): $C_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$, $M_r = 404.47$, gelbe Kristalle aus MeOH, Schmp. 171–172 °C; Kristallabmessungen: $0.50 \times 0.13 \times 0.13$ mm; tetragonal, Raumgruppe $I4_1\bar{cd}$ (Nr. 110), $a = 18.831(3)$, $b = 18.831(3)$, $c = 11.639(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $V = 4127.3(12)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.302 \text{ g cm}^{-3}$; $F(000) = 1712$; $\mu_{\text{Cu}} = 7.3 \text{ cm}^{-1}$; $\theta_{\text{max}} = 74.97^\circ$; 4372 gemessene, 2058 unabhängige, 1918 beobachtete Reflexe mit ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R1 = 0.0260$, $wR2 = 0.0714$, $\text{GOF}(F^2) = 1.083$ für 137 Parameter, max./min. Restelektronendichte 0.026/–0.092 e Å^{–3}. **1b** (monoklines Isomorph): $C_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$, $M_r = 404.47$, gelbe Kristalle aus MeOH, Schmp. 171–172 °C; Kristallabmessungen: $0.20 \times 0.20 \times 0.09$ mm; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 7.943(1)$, $b = 10.499(1)$, $c = 12.7930(1)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107.00(1)^\circ$, $V = 1020.24(19)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.317 \text{ g cm}^{-3}$; $F(000) = 428$; $\mu_{\text{Cu}} = 7.3 \text{ cm}^{-1}$; $\theta_{\text{max}} = 75^\circ$; 2200 gemessene, 2017 unabhängige, 1662 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R1 = 0.0358$, $wR2 = 0.1183$, $\text{GOF}(F^2) = 1.004$ für 139 Parameter, max./min. Restelektronendichte 0.215/–0.132 e Å^{–3}. (**1·PF₆**)₂: ($C_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{PF}_6$)₂, $M/2 = 549.43$, schwarzblaue Nadeln, Zers. >250 °C; Kristallabmessungen: $0.25 \times 0.08 \times 0.03$ mm; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 8.36(1)$, $b = 11.220(1)$, $c = 13.067(1)$ Å, $\alpha = 111.78(1)$, $\beta = 96.23(1)$, $\gamma = 90.56(1)^\circ$.

- $V=1129.8(8) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $\rho_{\text{ber.}}=1.444 \text{ g cm}^{-3}$; $F(000)=510$; $\mu_{\text{Mo}}=1.021 \text{ cm}^{-1}$; $\theta_{\max}=59.99^\circ$; 3304 gemessene, 3304 unabhängige, 1813 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R_1=0.0496$, $wR_2=0.1234$, GOF (F^2)=0.908 für 339 Parameter, max./min. Restelektronendichte 0.297/-0.216 e \AA^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-102195 (**1a**), -102194 (**1b**) und -102196 (**1·PF₆**) 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).
- [17] H. J. Keller, D. Nöthe, H. Pritzkow, D. Wehe, M. Werner, P. Koch, D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, 62, 181–199.
 - [18] N. Thorup, G. Rindorf, H. Soling, K. Bechgaard, *Acta Crystallogr. Ser. B* **1981**, 37, 1236–1240.
 - [19] J. Fuhrhop, P. Wasser, D. Riesner, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1996–8001.
 - [20] K. Kimura, T. Yamazaki, S. Katsumata, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 1768–1774.
 - [21] W. Geuder, S. Hüning, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1665–1677.
 - [22] A. Bondi, *J. Chem. Phys.* **1964**, 68, 441–451.
 - [23] A. Petr, L. Dunsch, A. Neudeck, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 412, 153–158.
 - [24] A. Neudeck, L. Kress, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 437, 141–156.

Ni(tpt)(NO₃)₂ – ein dreidimensionales, selbstverkettetes Netz mit der ungewöhnlichen (12,3)-Topologie**

Brendan F. Abrahams, Stuart R. Batten,
Martin J. Grannas, Hasan Hamit, Bernard F. Hoskins
und Richard Robson*

In memoriam George Winter

Festkörper mit ausgedehnten Gerüsten sind von erheblichem aktuellen Interesse, weil sie viele Möglichkeiten für die Entwicklung neuer Materialien mit einem breiten Spektrum potentiell nützlicher Eigenschaften bieten.^[1] Ein wertvolles Konzept zum Aufbau und zur Beschreibung ausgedehnter Strukturen, insbesondere jener mit einander durchdringenden Teilstrukturen,^[2] basiert auf der Idee eines Netzes; Wells hat eine Sammlung derartiger Netze zusammengestellt.^[3]

In aktuellen Untersuchungen beschäftigt man sich mit verbrückenden Liganden, die zwei oder mehr zweizähnige Metallbindungsstellen aufweisen^[4] und als Bausteine für Koordinationspolymere besonders reizvoll sind, weil sie robuste Netze mit guter elektronischer Verbindung zwischen den Metallzentren versprechen. Koordiniert ein oktaedrisches

[*] Dr. R. Robson, Dr. B. F. Abrahams, Dr. S. R. Batten,
Dr. M. J. Grannas, H. Hamit, Dr. B. F. Hoskins
School of Chemistry, University of Melbourne
Parkville, Victoria 3052 (Australia)
Fax: (+61) 3-9347-5180
E-mail: r.robson@chemistry.unimelb.edu.au

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert.

Metallzentrum drei Liganden dieses Typs, wird das Metallzentrum zu einem dreifach verknüpfenden Knoten, der den Zugang zu einer Reihe von noch immer wenig bekannten dreifach verknüpften Netzen eröffnet. Unserer Einschätzung nach werden in naher Zukunft viele Beispiele dreifach verknüpfter Netze bekannt werden. Mit dem Symbol (n,3) lässt sich die Topologie von Netzen beschreiben, in denen alle Knoten dreifach verknüpft sind und bei denen die kleinsten Schlaufen, die alle drei verschiedenen Verknüpfungspaare enthalten, die von jedem Knoten ausgehen, n-gonal sind. Eine interessante Frage, die sich im Hinblick auf die (n,3)-Netze aufdrängt, ist die nach dem größtmöglichen Wert für n; mit anderen Worten: Bei welchem dreidimensionalen dreifach verknüpften Netz sind die kürzesten Schlaufen so lang wie möglich? Das (12,3)-Netz ist dasjenige mit dem größten Wert für n, der von Wells berücksichtigt wurde.^[1, 5] Wir beschreiben hier das unseres Wissens nach erste reale chemische Beispiel für ein (12,3)-Netz.

Abbildung 1 zeigt ein (12,3)-Netz mit planaren Knoten. Das Netz, das intrinsisch chiral ist, setzt sich aus „doppelten“ sechszähligen Helices zusammen, die alle den gleichen

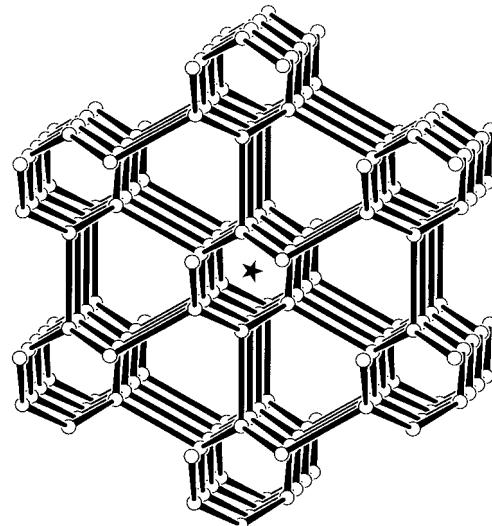


Abbildung 1. Darstellung eines (12,3)-Netzes, in dem alle Knoten planar und äquivalent sind. Eine sechszählige Doppelhelix ist durch einen Stern gekennzeichnet.

Drehsinn haben, parallel sind und miteinander über Bindungen verknüpft sind, die senkrecht zur helikalen Achse stehen. Die Streckung des (12,3)-Netzes in Richtung der Helixachse wird durch den Winkel an jedem Knoten innerhalb der Helix bestimmt, der prinzipiell jeden Wert zwischen 120° (regelmäßige trigonale Knoten) und 180° (T-förmige Knoten) annehmen kann – je größer dieser Wert ist, desto größer ist die Ganghöhe der Helices und umso weiter ist die Struktur entlang der Helixachse gestreckt.

Das (12,3)-Netz lässt sich weder ausschließlich aus trigonalen Knoten noch ausschließlich aus streng T-förmigen Knoten aufbauen; alternierende T- und trigonale Knoten ermöglichen hingegen einen vollkommen spannungsfreien Aufbau. Genau das haben wir bei der Struktur des kristallinen Koordinationspolymers^[6] aus Nickelnitrat und dem trigonalen, dreifach