

- [1] G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 637–638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 642–643.
- [2] G. E. Herberich, B. Heßner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3115–3127.
- [3] G. E. Herberich, B. Hessner, N. Klaff, H. Ohst, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 161–166, zit. Lit.
- [4] B. Deobald, J. Hauss, H. Pritzkow, D. Steiner, A. Berndt, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [5] Zur Konkurrenz zwischen zwei- und dreidimensionalen Arenen siehe H. Michel, D. Steiner, S. Woćadlo, J. Allwohn, N. Stamatis, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 629–632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 607–610.
- [6] H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 413–420; H. Hogeveen, E. M. G. A. van Kruchten, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1350–1353, zit. Lit.; H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1046–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 991–1003; K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 417–423.
- [7] Kristallstrukturbestimmungen: farblose Kristalle von **3a** und **15** wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD 4, Enraf-Nonius) bei -80°C mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.178\text{ pm}$) untersucht. – **3a**: $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{Li}_2\text{Si}_2 \cdot 2\text{THF}$, Kristallabmessungen $0.6 \times 0.3 \times 0.2\text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 972.2(2)$, $b = 1173.5(2)$, $c = 2890.7(6)\text{ pm}$, $\beta = 98.45(3)^\circ$, $V_{\text{EZ}} = 3262.1 \times 10^{-30}\text{ m}^3$, $\rho_{\text{ver}} = 0.998\text{ g cm}^{-3}$; im Bereich $2\theta \leq 110^\circ$ wurden insgesamt 3994 Reflexe mit ω -Scans gemessen; die 3903 unabhängigen wurden nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 11.0\text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 mit voller Matrix verfeinert. Zur Berücksichtigung einer sich in Differenz-Fouriersynthesen zeigenden Fehlordnung wurde ein Splitatommodell aufgestellt, bei dem sich der B3-*t*Bu- eine C-SiMe₃-Einheit und an C5 umgekehrt der C5-SiMe₃-Einheit eine B-*t*Bu-Gruppe überlagert. Wegen der starken gegenseitigen Überlagerung wurde mit geometrischen Einschränkungen (restraints) der B-C- (160 pm) und Si-C-Bindungslängen (187 pm) verfeinert und die Temperaturfaktoren sich nahe kommander Atome gleichgesetzt. Dadurch wurde eine gute Konvergenz und eine maximale Restelektronendichte von $0.35\text{ e}\text{Å}^{-3}$ erreicht; der Anteil der alternativen Molekülanordnungen wurde zu 59.3 und 40.7% bestimmt. Ein Teil der H-Atome konnten aus Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert werden, die restlichen wurden berechnet; sie wurden mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend miteinander verwendet. Für alle übrigen Atome, außer C7, wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Es resultierten $wR_2 = 0.2098$ für alle Reflexe, entsprechend einem konventionellen $R = 0.069$ für 2950 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$. – **15**: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Si}_4$, Kristallabmessungen $0.7 \times 0.3 \times 0.2\text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 928.9(2)$, $b = 1655.2(3)$, $c = 2154.4(4)\text{ pm}$, $\beta = 92.80(3)^\circ$, $V_{\text{EZ}} = 3308.5 \times 10^{-30}\text{ m}^3$, $\rho_{\text{ver}} = 1.009\text{ g cm}^{-3}$; im Bereich $2\theta \leq 110^\circ$ wurden insgesamt 4461 Reflexe mit ω -Scans gemessen; von den 4157 unabhängigen wurden 4154 Reflexe nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; die weitere Behandlung analog zu **3a** führte zu $wR_2 = 0.1955$, entsprechend $R = 0.064$ für 2123 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ und einer maximalen Restelektronendichte von $0.34\text{ e}\text{Å}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58435 angefordert werden.
- [8] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542; M. Pilz, J. Allwohn, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1030–1032.
- [9] G. E. Herberich, H. J. Becker, C. Engelke, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 265–270; Kristallstruktur eines Boratabenzols: G. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, T. Wagner, *Organometallics* **1993**, *12*, 2891–2893.
- [10] L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigl, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776–8789, zit. Lit.
- [11] A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7081–7082.
- [12] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034–1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985–1009, zit. Lit.
- [13] Die Trimethylsilylgruppen stehen in **13** an benachbarten C-Atomen wie in **15**. Dies schließen wir aus Fernkopplungen $^3J(^{13}\text{C}, \text{H})$ von 9 und 11 Hz der sp^2 -C-Atome in **13**, die keine Protonen tragen. Die 1,3-Stellung der SiMe₃-Gruppen in der **13** entsprechenden Verbindung mit Duryl- statt *tert*-Butylgruppen ist durch eine Kristallstruktur gesichert [14].
- [14] C. Balzer, C. Kybart, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1579–1581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1487–1489.
- [15] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2980; P. J. Fagan, unveröffentlicht, zitiert in [16].
- [16] J. M. Schulman, R. L. Disch, P. von R. Schleyer, M. Bühl, M. Bremer, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7897–7901.
- [17] B. Wrackmeyer, G. Kehr, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1497–1506, zit. Lit.

Biomimetische Modelle für das photosynthetische Reaktionszentrum: ein kovalent mit einem redoxaktiven Kronenether verknüpftes Porphyrin**

Licheng Sun, Jörg von Gersdorff, Dominique Niethammer, Peizhu Tian und Harry Kurreck*

Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

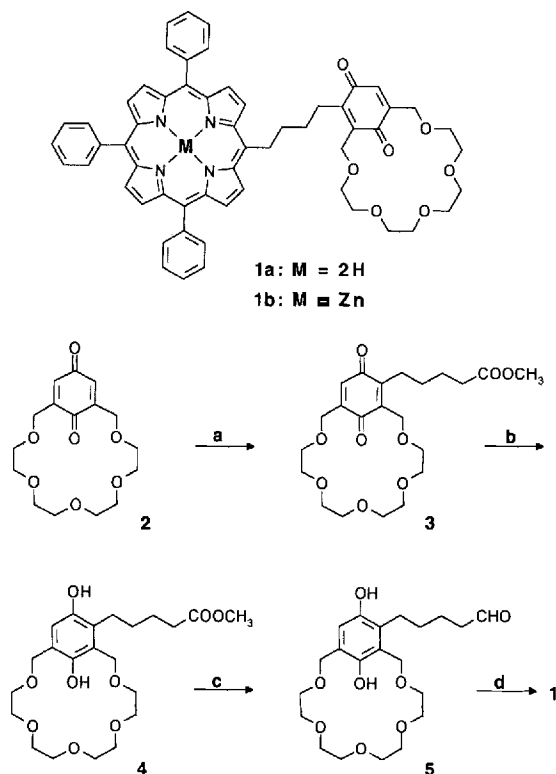
Bei der Untersuchung der in den Primärprozessen der Photosynthese ablaufenden lichtinduzierten Elektronentransfer(ET)-Reaktionen wird die Abhängigkeit der hohen Effizienz der Ladungstrennung von Struktur und Redoxpotential der Pigmente, deren relativer Anordnung zueinander und der umgebenden Proteinmatrix intensiv diskutiert^[1]. Maßgeschneiderte, kovalent mit Chinonen verknüpfte Porphyrine (P-Q's), haben sich als geeignete biomimetische Modelle erwiesen, mit deren Hilfe es möglich ist, die einzelnen Parameter gezielt zu variieren^[1, 2]. In jüngerer Zeit wird darüber hinaus versucht, zu wohldefinierten stereochemischen Beziehungen zwischen Donator und Acceptor über nichtkovalente, supramolekulare Strukturen, beispielsweise unter Verwendung des Watson/Crick-Basenpaar-konzeptes, zu gelangen^[3]. Ein anderer Weg besteht in der Verwendung von Kronenethern als photoaktiven Makrocyclen. So konnten J. M. Lehn et al. durch Bestrahlen eines mit Ag-Ionen beladenen Porphyrin-Kronenethers einen ET vom Porphyrin zum Silber mit nachfolgendem Ausstoßen von elementarem Silber aus der Krone nachweisen^[4]. Mit optischen und EPR-spektroskopischen Methoden wurden auch Dimerisierungen und Komplexierungen von Gegenionen an Porphyrin-Kronenethern untersucht^[5], die jedoch nicht redoxaktiv waren.

Um zwei der den ET in P-Q's bestimmende Parameter, das Reduktionspotential des Chinonacceptors und die Reorganisationsenergie^[1], an einer ansonsten unveränderten Spezies modellieren zu können, haben wir Verbindung **1a** synthetisiert, deren Acceptor-Fragment kürzlich publizierten, redoxaktiven Kronenetherchinonen (KEC) ähnelt^[6] (Schema 1). **1a** enthält eine flexible $(\text{CH}_2)_4$ -Brücke, die es ermöglichen sollte, daß das Molekül bei Einbau in anisotrope Medien, z.B. inverse Micellen oder flüssige Kristalle, eine energetisch günstige und damit definierte Vorzugskonformation einnimmt. Die Medien sollen dabei die Funktion der Proteinmatrix im photosynthetischen Reaktionszentrum simulieren. Entscheidende Syntheseschritte sind die oxidativ-decarboxylierende C,C-Knüpfung der künftigen Tetramethylenbrücke an das KEC (**2** \rightarrow **3**)^[7], die Diisobutylaluminiumhydrid(DIBALH)-Reduktion des Hydrochinon-esters zum Aldehyd (**4** \rightarrow **5**)^[8] und schließlich die für den Aufbau *meso*-substituierter Porphyrine bewährte Eintopf-Porphyrinsynthese des Aldehyds mit Benzaldehyd und Pyrrol nach Lindsey et al.^[9] (**5** \rightarrow **1a**)^[10].

Nach den Literaturdaten für das 2,5-dimethylsubstituierte KEC-Derivat von **2**^[6] war zu erwarten, daß Alkalimetall-Ionen, z.B. Na^+ , in die Krone sowohl der Vorstufen als auch des Zielmoleküls **1a** eingebaut werden. In der Tat konnten wir mit der EPR-Spektroskopie^[11] an dem Semichinonderivat von **1b** nach Beladen der Krone mit Na^+ -Ionen Veränderungen der Kopp-

* Prof. Dr. H. Kurreck, Dr. L. Sun, Dr. J. von Gersdorff, D. Niethammer, P. Tian
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. +30/838-4248

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 337 und Normalverfahren) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. L. Sun dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.



Schema 1. Synthese von **1a**: Reagentien, Bedingungen und Ausbeuten: a) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, $\text{AgNO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$, 25%. b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$, Raumtemperatur, quantitativ. c) 1. DIBALH, Ether, -85°C ; 2. $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, 90%. d) 1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, Pyrrol, CH_2Cl_2 , CF_3COOH , Raumtemperatur; 2. *p*-Chloranil, Rückfluß, 2 h, 4%.

lungskonstanten im Vergleich zur leeren Krone nachweisen. Mit der Electron-Nuclear-Double-Resonance(ENDOR)-Spektroskopie konnten wir neben den Protonen-ENDOR-Signalen und den Vorzeichen der Kopplungen (General TRIPLE Resonance) auch die um die freie Na-Frequenz positionierten Na-ENDOR-Linien identifizieren^[12]. Abbildung 1 zeigt beide ENDOR-Spektren.

Von besonderem Interesse ist der Vergleich der 500 MHz- ^1H -NMR-Spektren von **1a** mit **1b** (Abb. 2). Während sich die chemischen Verschiebungen der KEC-Protonen von z.B. **3** und **1a** kaum unterscheiden (Abb. 2 oben), bewirkt der Einbau von Zn in **1a** (Bildung von **1b**) trotz der Separierung von Porphyrin und Chinon durch die Butylenbrücke eine drastische Hochfeldverschiebung der KEC-Protonen (Abb. 2, Mitte). Dieser Effekt kann nur mit einer Rückfaltung des KEC zum Zn-Zentralatom des Porphyrins und damit dem Eintauchen der KEC-Protonen in den Porphyrin-Ringstrom erklärt werden^[13]. Molecular-modeling-Rechnungen bestätigen ein ausgeprägtes Energieminimum für eine Struktur, wie sie in Abbildung 3 unten wiedergegeben ist. Der intramolekulare Charakter dieser Ligandierung dokumentiert sich auch in dem Befund, daß die Mischung der freien Base von **1a** mit Zn-Tetraphenylporphyrin (Zn-TPP) keine Hochfeldverschiebung der KEC-Protonen zeigt (Abb. 2, unten); eine intermolekulare Komplexierung findet mithin nicht statt.

Eine weitere Bestätigung für die Rückfaltung des KECs konnte durch die EPR-Untersuchung des Porphyrin-Triplettanregungszustandes erhalten werden. Folgendes ist bemerkenswert:

1. Der Triplettzustand des Fragmentes Zn-TPP läßt sich EPR-spektroskopisch bei ca. 120 K in Toluol unter In-situ-Be-

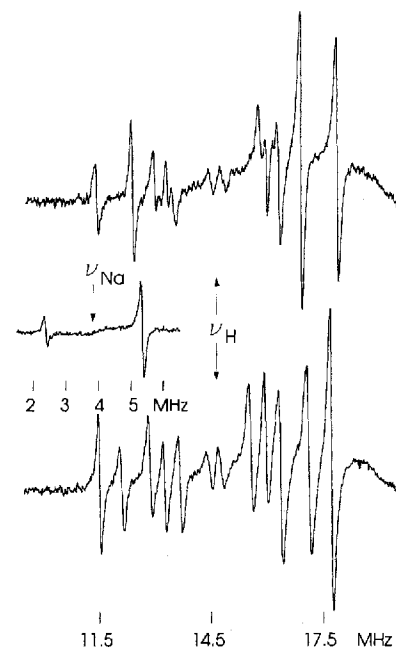


Abb. 1. ENDOR-Spektren der Radikalanionen von **1b** (230 K, oben) und Na-**1b** (250 K) in Methanol; Radikalerzeugung mit Benzoin als Reduktionsmittel und Tetrabutylammoniumhydroxid als Base. Zur Darstellung von Na-**1b**⁻ wurde der Lösung Natriumtosylat zugesetzt. MW-Leistung, RF-Leistung, Hyperfeinkopplungskonstanten a (MHz ± 0.02) von **1a**⁻: 10 mW, 150 W, -6.45 , $+4.52$, $+3.32$, $+2.68$, $+2.35$, $+0.34$; von Na-**1b**⁻: 15.9 mW, 300 W, -6.22 , $+5.04$, $+3.51$, $+2.75$, $+1.94$, $+0.30$, 2.96 (Na). Die Vorzeichen wurden mittels General-TRIPLE-Resonance-Spektroskopie für Na-**1b**⁻ bestimmt und sinngemäß auf die Daten des Radikals **1**⁻ übertragen.

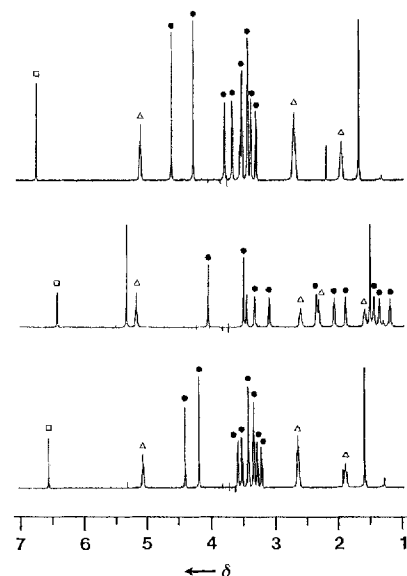


Abb. 2. Hochfeldausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS) von **1a** (oben), **1b** (Mitte) und einer Mischung von **1a** mit Zn-TPP. Man beachte die Positionierung der markierten KEC-Protonen (□: Chinon-Proton, Δ: Butylen-Protonen, •: Kronenether-Protonen).

strahlung mit gutem Signal/Rausch-Verhältnis identifizieren (vgl. auch Lit. [14]).

2. Der Triplettzustand des Porphyrin-Donators wird in P-Q's photochemisch nur dann erreicht, wenn der Singulett-ET (etwa durch Abkühlen oder Verwendung unpolarer Lösungsmittel) soweit verlangsamt werden kann, daß Spin-Orbit-Intersystem-Crossing (SO-ISC) erfolgreich konkurrieren kann^[15].

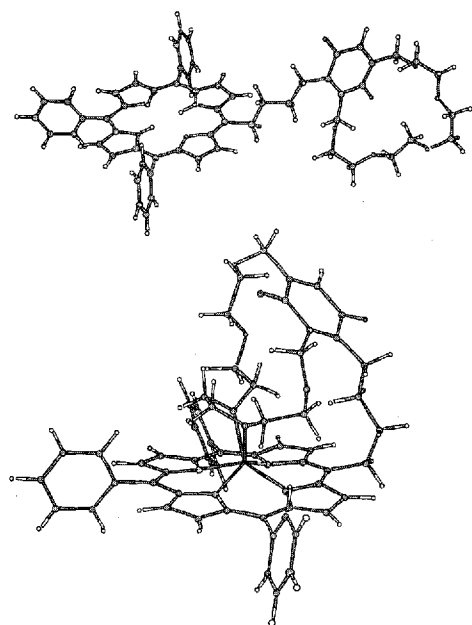


Abb. 3. Gestreckte (oben, **1a**) und nach Zn-Einbau favorisierte Struktur von **1b** nach Molecular-Modeling (Programm Quanta 3.3). In **1b** erkennt man deutlich die Rückfaltung des KECs zum Porphyrin.

3. In den entsprechenden Hydrochinonderivaten der P-Q's ist kein ET möglich, der Triplettzustand sollte mithin über ISC erreichbar und nachweisbar sein.

In Abbildung 4 ist vergleichend gezeigt, daß der Porphyrin-Triplettzustand bei tiefer Temperatur in Toluol im Falle eines

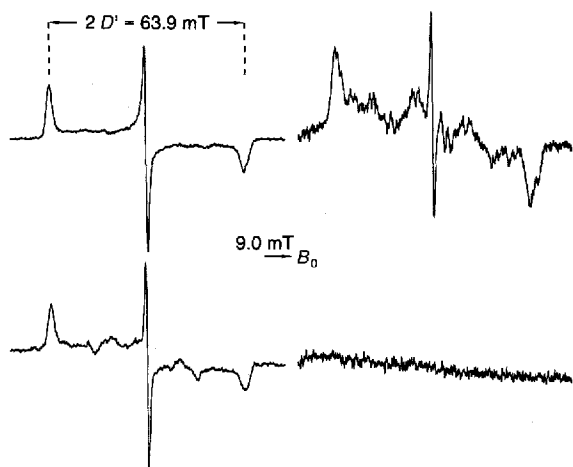


Abb. 4. Photoinduzierte, in situ registrierte EPR-Triplettsspektren des Porphyrinteils von Porphyrinhydrochinonen (links) und -chinonen (rechts). Oben: Verbindung wie **1b**, aber ohne den Kronenethersubstituenten am Chinon; unten: **1b**. Der hier nicht abgebildete, für Triplettssysteme charakteristische $\Delta m = 2$ -Übergang („Halbfeldübergang“) konnte ebenfalls detektiert werden. Für das P-Q **1b** läßt sich also unter den gegebenen Meßbedingungen kein Triplettanregungszustand nachweisen (siehe Text).

P-Q's mit Butylenbrücke^[16], aber ohne den Kronenether-Substituenten, nicht nur für das Hydrochinon, sondern auch für das P-Q selbst eindeutig nachgewiesen werden kann. Unter ansonsten gleichen Meßbedingungen ist das Signal/Rausch-Verhältnis für das Chinonderivat schlechter, weil hier noch ein gewisser Singulett-ET erfolgt. Dagegen ist für die Kronenetherverbindung nur im Falle des Hydrochinons ein Triplettzustand detek-

tierbar, während das Chinonsystem **1b** keinen nachweisbaren Triplettzustand des Porphyrins zeigt. Es ist anzunehmen, daß im Falle von **1b** durch die Rückfaltung des KEC eine solche räumliche Nähe von Donator und Acceptor erzielt wird, daß der Singulett-ET selbst unter den gewählten Reaktionsbedingungen noch dominiert, während der Singulett-ET im P-Q ohne Kronenether bei der tiefen Temperatur wegen der größeren Entfernung von Donator und Acceptor nicht mehr effektiv ist.

Schließlich zeigt **1a** im UV/VIS-Spektrum das für Porphyrine charakteristische Bandensystem, während die intramolekulare Komplexierung am Zentralatom von **1b** ausgeprägte Verschiebungen der Maxima um bis zu 10 nm bewirkt^[17].

Es ist anzunehmen, daß die durch den Zn-Einbau beobachtete Strukturänderung auch von erheblichem Einfluß auf die ET-Eigenschaften dieses P-Q's sein dürfte. Zeitaufgelöste optische und EPR-Messungen sowie Studien zu den Redoxpotentialen sind im Gange, und Verbindungen des Typs **1a**, aber mit starren Cyclohexylen-Brücken, werden gegenwärtig untersucht.

Eingegangen am 9. Juni 1994 [Z 7019]

- [1] M. Bixon, J. Fajer, G. Feher, J. H. Freed, D. Gamliel, A. J. Hoff, H. Levanon, K. Möbius, R. Nechushtai, J. R. Norris, A. Scherz, J. L. Sessler, D. Stehlik, *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 363, zit. Lit.
- [2] D. Gust, T. A. Moore, *Adv. Photochem.* **1991**, *16*, 1; *Top. Curr. Chem.* **1991**, *159*, 103; M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435; H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- [3] J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10418, zit. Lit.
- [4] J.-M. Lehn, *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Balzani) (NATO ASI Ser. Ser. C **1987**, *214*, 29f).
- [5] V. Thanabal, V. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3643; G. Bhaskar Maiya, V. Krishnan, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3253; T. K. Chandrashekar, H. van Willigen, M. H. Ebersole, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3453; H. van Willigen, T. K. Chandrashekar, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 709.
- [6] M. Delgado, R. E. Wolf, Jr., J. R. Hartman, G. McCafferty, R. Yagbasan, S. C. Rawle, D. J. Watkin, S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8983.
- [7] 3: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.46 (quint, 2H; CH₂), 1.68 (quint, 2H; CH₂), 2.32 (t, 2H; CH₂), 2.56 (t, 2H; CH₂), 3.56 (m, 8H; CH₂ (Kronenether)), 3.62 (m, 4H; CH₂ (Kronenether)), 3.68 (s, 3H; CH₃), 3.76 (m, 4H; CH₂ (Kronenether)), 4.44 (s, 2H; a-CH₂ (Kronenether)), 4.63 (s, 2H; a-CH₂ (Kronenether)), 6.74 (s, 1H (Chinon)); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 45 (100), 89 (85), 246 (96), 440 (14) [M^+].
- [8] 5: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.53 (quint, 2H; CH₂), 1.71 (quint, 2H; CH₂), 2.47 (t, 2H; CH₂), 2.68 (t, 2H; CH₂), 3.67 (m, 16H (Kronenether)), 4.57 (s, 2H; a-CH₂ (Kronenether)), 4.68 (s, 2H; a-CH₂ (Kronenether)), 6.55 (s, 1H (Chinon)), 9.76 (s, 1H; CHO); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 45 (100), 89 (76), 218 (19), 328 (16), 412 (87) [M^+].
- [9] J. S. Lindsey, I. C. Schreimann, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Margueret-taz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
- [10] 1a: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -2.78 (s, 2H; N-H), 1.89 (quint, 2H; CH₂), 2.65 (m, 4H; CH₂), 3.25 (t, 2H; CH₂ (Kronenether)), 3.33 (t, 2H; CH₂ (Kronenether)), 3.37 (m, 4H; CH₂ (Kronenether)), 3.48 (m, 4H; CH₂ (Kronenether)), 3.63 (t, 2H; CH₂ (Kronenether)), 3.73 (t, 2H; CH₂ (Kronenether)), 4.24 (s, 2H; a-CH₂ (Kronenether)), 4.57 (d, 2H; a-CH₂ (Kronenether)), 5.07 (t, 2H; CH₂), 6.72 (br. s, 1H (Chinon)), 7.77 (m, 9H; *m*-, *p*-H (Phenyl)), 8.20 (m, 6H; *o*-H (Phenyl)), 8.79 (s, 4H; 12-, 13-, 17-, 18-H (Porphyrin)), 8.92 (d, J = 4.50 Hz, 2H; 2-, 8-H (Porphyrin)), 9.48 (d, J = 4.71 Hz, 2H; 3-, 7-H (Porphyrin)); MS (FAB): m/z (%): 539 (39), 552 (100), 579 (43), 727 (13), 918 (10) [M^+], 920 (65) [(M + 2H)⁺], 921 (87) [(M + 3H)⁺]; 1b: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.15 (br. s, 2H; CH₂ (Kronenether)), 1.32 (br. s, 2H; CH₂ (Kronenether)), 1.41 (br. s, 2H; CH₂ (Kronenether)), 1.54 (quint, 2H; CH₂), 1.86 (br. s, 2H; CH₂ (Kronenether)), 2.04 (br. s, 2H; CH₂ (Kronenether)), 2.29 (t, 2H; CH₂), 2.32 (br. s, 2H; CH₂ (Kronenether)), 2.57 (quint, 2H; CH₂), 3.07 (br. s, 2H; CH₂ (Kronenether)), 3.30 (br. s, 2H; CH₂ (Kronenether)), 3.47 (s, 2H; a-CH₂ (Kronenether)), 4.03 (s, 2H; a-CH₂ (Kronenether)), 5.16 (t, J = 6.88 Hz, 2H; CH₂), 6.41 (s, 1H (Chinon)), 7.76 (m, 9H; *m*-, *p*-H (Phenyl)), 8.18 (m, 6H; *o*-H (Phenyl)), 8.85 (br. s, 4H; 12-, 13-, 17-, 18-H (Porphyrin)), 8.97 (d, J = 4.59 Hz, 2H; 2-, 8-H (Porphyrin)), 9.55 (d, J = 4.71 Hz, 2H; 3-, 7-H (Porphyrin)); MS (FAB): m/z (%): 600 (41), 613 (100), 789 (20), 981 (25) [(M + H)⁺], 983 (64) [(M + 3H)⁺].
- [11] EPR-, ENDOR- und TRIPLE-Resonanzspektren wurden mit Bruker-EPR-Geräten (ER 220D, ER 200D) aufgenommen; ER 220D ist mit einem Bruker-ENDOR-Resonator ER200ENB und mit selbstgebaute NMR-Zusätzen ausgerüstet. Über Einzelheiten der Instrumentation siehe beispielsweise H. Kurreck, P. Tian, H. Dieks, J. von Gersdorff, H. Newman, H. Schubert, T. Stabingis, A. Wiehe, J. Sobek, *Appl. Magn. Reson.* **1994**, *6*, 17. Die photoange-

regten Zustände wurden durch In-situ-Bestrahlung durch Schlitze im EPR-Resonator mit einer 1000-W-Hg-Xe-Lampe (Oriel) mit einem 570-nm-Steilkanfilter (Schott GmbH) erzeugt (EPR-Mikrowellenleistung 5 mW; Feldmodulation 5 μ T).

- [12] Im Gegensatz zur EPR-Spektroskopie, aus deren Spektren man auf die Natur eines Kernes nur indirekt, z.B. über das Kopplungsmuster, schließen kann, zeigt sich die Verwandtschaft der ENDOR- mit der NMR-Spektroskopie unter anderem darin, daß man magnetische Kerne durch Bestimmung der freien Kernfrequenz eindeutig identifizieren kann: vgl. H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 173; *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH, New York, **1988**.
- [13] Solch eine Rückfaltung wurde kürzlich auch für ein Pyrophäophytin-Anthrachinon NMR-spektroskopisch beobachtet; die entsprechenden Hochfeldverschiebungen waren jedoch um Größenordnungen kleiner als die hier für **1b** beobachteten: vgl. A. Y. Tauber, R. K. Kostianin, P. H. Hynninen, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4723.
- [14] A. Scherz, H. Levanon, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 324.
- [15] F. Lendzian, J. Schlüpmann, J. von Gersdorff, K. Möbius, H. Kurreck, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1461; F. Lendzian, B. von Maltzan, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 180, 191, zit. Lit.
- [16] Beschreibung dieses P-Q's, siehe von J. von Gersdorff, B. Kirste, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 897; die Reduktion der P-Q's zu den Hydrochinonderivaten erfolgt direkt vor der Messung mittels Natriumdithionit.
- [17] J. Sobek, L. Sun, P. Tian, J. von Gersdorff, H. Kurreck, unveröffentlichte Ergebnisse.

Photoelektronentransfer-induzierte intramolekulare [2 + 2]-Cycloadditionen 2,2'-Bis(1-arylvinyl)-substituierter Biphenyle **

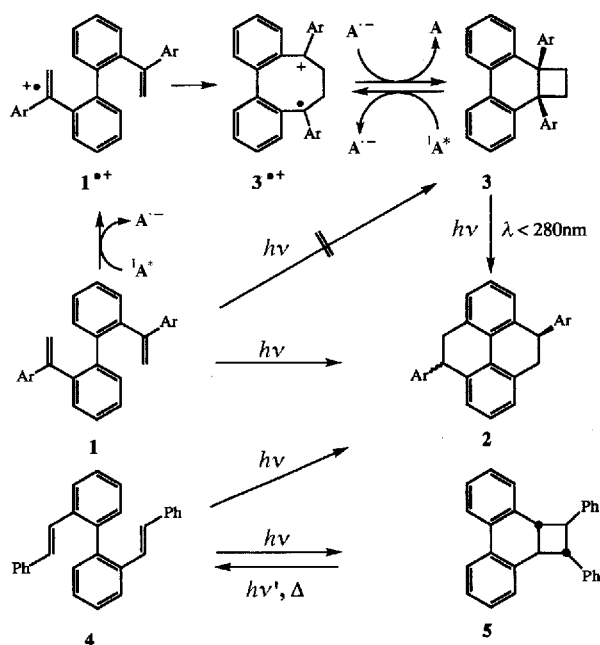
Oliver Sadlek, Klaus Gollnick†, Kurt Polborn und Axel G. Griesbeck*

Die intermolekulare [2 + 2]-Cyclodimerisierung von 1,1-Diphenylethylen unter Photoelektronentransfer (PET)-Bedingungen^[1] wurde ausführlich untersucht^[2]. In Abwesenheit von Sauerstoff entsteht dabei nach Elektronentransfer auf den elektronisch angeregten Acceptor (zumeist 9,10-Anthracendicarbonitril A) ein 1,2-Radikalkation, das nach Bildung eines 1,1,4,4-tetraphenylsubstituierten 1,4-Radikalkations und Elektronenrücktransfer neben anderen Produkten zum 1,1,2,2-Tetraphenylcyclobutan abreagiert. Die intermediären 1,4-Radikalkationen werden von Sauerstoff mit hohen Ausbeuten in einer Radikalkettenreaktion zu 1,2-Dioxanen abgefangen^[3]. Wir berichten hier über entsprechende intramolekulare Reaktionen.

Um ein ähnliches Substrat einzusetzen wie bei der intermolekularen Variante, haben wir die 2,2'-Bis(1-arylvinyl)-substituierten Biphenyle **1**^[4] untersucht. Sie sind besonders interessant, weil ihre ersten angeregten Singulettzustände selektiv zu den Tetrahydropyrenen **2** abreagieren, also einen unabhängigen Reaktionsweg einschlagen. Nach Padwa et al.^[5] können auch nach kurzer Belichtung von **1a** (bei direkter Anregung, $\lambda = 360$ nm) keine Spuren des potentiell photolabilen [2 + 2]-Cyclisierungs-

produktes **3a** beobachtet werden. Dies ist bemerkenswert, da die direkte Belichtung des stellungsisomeren 2,2'-Distyrylbiphenyls **4** primär zu einem gespannten, *trans*-verknüpften Cyclobutaphenanthren **5** führt, welches bei weiterer Belichtung (kürzerwellig, $\lambda = 300$ nm oder bei Thermolyse) irreversibel zum Pyrenderivat **2a** abreagiert, also mit dem Ausgangsmaterial in einem photochemisch induzierten Gleichgewicht steht^[6]. Als Stilbenderivat verhält sich **4** „vernünftig“, letztlich wird aber der hohen Ringspannung von **5** Tribut gezollt.

Um nun auch bei den gekuppelten 1,1-Diarylethylenen **1a–c** eine intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition zu erreichen, wurde die Belichtung ($\lambda_{\text{exc.}} > 375$ nm) von **1** in Acetonitril (5×10^{-2} M) in Gegenwart von A (2×10^{-4} M) durchgeführt. Dabei wurde in allen Fällen zu >95% (NMR-spektroskopisch) die Bildung der *cis*-1,2,2a,10b-Tetrahydro-2a,10b-diaryl-cyclobutan[1]phenanthrene **3a–c** beobachtet (Schema 1). Diese Verbindungen



Schema 1. Photochemische Transformationen 2,2'-Bis(arylvinyl)-substituierter Biphenyle. a: Ar = Ph, b: Ar = *p*-MePh, c: Ar = *p*-OMePh; A = 9,10-Anthracendicarbonitril.

konnten in guten Ausbeuten analysenrein isoliert werden (Tabelle 1). Überraschenderweise gelang diese Reaktion auch mit höher konzentrierten Lösungen von **1** sowie in Gegenwart von Lithiumperchlorat. Unter beiden Bedingungen sollte die Bildung intermolekularer Dimerisierungsprodukte begünstigt sein,

Tabelle 1. Oxidationspotentiale für **1a–c**, freie Reaktionsenthalpien und berechnete sowie gemessene Elektronentransfer-Geschwindigkeitskonstanten.

Verb.	E_{ox} [a]	ΔG_{ET} [b]	k_{ET} [c]	k_q [d]	Ausb. an 3 [%] [e]
1a	1.28	–17.75	1.40	0.97	73
1b	1.23	–18.91	1.41	0.95	68
1c	1.18	–22.19	1.44	1.47	81

[a] In V, gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE), irreversibel, 10^{-1} M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ in Acetonitril, Vorschub: 0.2 V min⁻¹. [b] In kcal mol⁻¹ mit E_{red} (A) = –0.91 V, E_{ox} (A) = 2.90 eV [10]. [c] M⁻¹ s⁻¹ $\times 10^{10}$, berechnet nach Lit. [11]. [d] M⁻¹ s⁻¹ $\times 10^{10}$, Stern-Volmer-Kinetik mit 10^{-5} M A in Acetonitril, Substratkonzentration: 10^{-3} – 10^{-2} M, $R = 0.996 \pm 0.002$. [e] Nach Umkristallisation aus Ethanol; Proben für analytische Untersuchungen wurden chromatographiert (SiO₂, Petroether/Essigsäureethylester, 10:1).

[*] Prof. Dr. A. G. Griesbeck [–]

Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg

Dipl.-Chem. O. Sadlek, Prof. Dr. Klaus Gollnick†, Dr. K. Polborn [† +]
Institut für Organische Chemie der Universität München

[†] Neue Adresse:

Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5102

[† +] Kristallstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.