

funden und mit in die Verfeinerung aufgenommen. Die Kohlenstoffpositionen C2 und C3 an der Ethylgruppe sind fehlgeordnet und mit einer Besetzung 70:30 verfeinert. $R = 0.053$, $R_w = 0.062$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte $0.67 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Kristallstrukturanalyse von **9**: $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{Al}_2\text{Co}_2$, $M = 556.6 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße $0.32 \times 0.39 \times 0.46 \text{ mm}$, $a = 8.486(1)$, $b = 17.989(7)$, $c = 9.792(2) \text{ \AA}$, $\beta = 106.89(1)^\circ$, $V = 1430.3 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ver}} = 1.29 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 12.32 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 592 \text{ e}$, $Z = 2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Meßmethode ω - 2θ , 5412 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} 0.74 \text{ \AA}^{-1}$, 4962 unabhängige und 3808 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 145 verfeinerte Parameter, Schweratom-Methode, H-Atompositionen an den Cp*-Ring und den Ethylgruppen berechnet und in die Verfeinerung mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren nicht aufgenommen, an den Ethenliganden wurden die H-Atompositionen gefunden und mit in die Verfeinerung aufgenommen. $R = 0.047$, $R_w = 0.062$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte $0.63 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58292 angefordert werden.

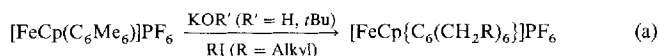
- [9] a) D. M. Hoffman, R. Hoffman, *Organometallics* **1982**, *1*, 1299; b) J. T. Mague, *Polyhedron* **1992**, *11*, 677; c) M. Cowie, G. Vasapollo, B. R. Sutherland, J. P. Emmett, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2648; d) J. T. Mague, *ibid.* **1983**, *22*, 45; e) F. R. Lemke, D. Szalda, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8466; f) W. Kaminski, J. Kopf, G. Thirase, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1531.
- [10] a) W. Beck, B. Niemcr, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923; b) D. L. Thorn, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2575.
- [11] a) H. Schnöckel, M. Leimkühler, R. Lotz, R. Mattes, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *98*, 929; b) H. Hoberg, V. Gotor, A. Milchereit, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *ibid.* **1977**, *89*, 563 bzw. **1977**, *16*, 539.
- [12] C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoberg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 141.
- [13] F. A. Cotton, P. A. Kibala, *Polyhedron* **1987**, *6*, 645.
- [14] a) F. A. Cotton, P. A. Kibala, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3192; b) W. Kaminski, J. Hopf, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 629.
- [15] W. J. Evans, T. A. Ullibari, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 219.
- [16] EXAFS-Messungen an **6** und **8**: Transmissions-EXAFS-Messungen an polykristallinen, mit Polyethylen verriebenen Proben von **6** und **8** wurden am HASYLAB in Hamburg am Meßstand RÖMO II durchgeführt. Si(311)-Doppelkristallmonochromator, 30% I_0 -Reduktion bei Unterdrückung höherer Ordnungen durch Kristallverkipfung, N_2 -Ionisationskammern für I_0 - und I_1 -Messung, Meßbereich 7630–8715 eV, Meßpunkte oberhalb der Absorptionskante äquidistant im k -Raum, $\Delta k = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$, Auswertung der Absorptionsspektren nach Lit.[17]. Die Positionen der Absorptionskanten in **6** und **8** wurden durch Faltung des kantennahen Bereiches der Absorptionsspektren mit einer Sehar von Gaußfunktionen bestimmt [17]. Anpassung der $k^3 \chi(k)$ -Funktionen für $2 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 12.5 \text{ \AA}^{-1}$ nach Fourier-Filterung im r -Raum (Rechteckfenster, $1.18 \text{ \AA} \leq r \leq 2.48 \text{ \AA}$ für **6**, $1.02 \text{ \AA} \leq r \leq 2.26 \text{ \AA}$ für **8**). Streuanplituden, Streuphasen, $S_0^2(k)$ und $\lambda(k)$ gemäß FEFV 3.1 Fitparameter: R , N und σ^2 für jede Koordinationsschale in **6** und **8**.
- [17] T. S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 690.
- [18] D. J. Brauer, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1293; ($\text{Al}_{\text{van der Waals}}$: 1.531 \AA). Im Vergleich zu $[\text{Al}_2\text{Te}_{10}]$ (Al-Al $2.660(1) \text{ \AA}$) [19], $[\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{Al}_2]$ (Al-Al $2.660(1) \text{ \AA}$) [20] und $[\text{K}_2\{\text{Al}(\text{iBu})_2\}]$ (Al-Al 2.685 \AA) [21] sowie $[\{\eta^5\text{-Cp}^*\text{Al}\}_4]$ (Al-Al $2.773(4) \text{ \AA}$) [22] erscheint die Annahme von Al-Al-Bindungen gerechtfertigt. Dies ergibt für **9** die Formulierung als $\text{Bicyclo}[1.1.0]-1,3\text{-dicobalta-2,4-dialuminabutan}$. Unter Berücksichtigung der 18VE-Regel ist für **9** keine Al-Al-Bindung zu formulieren und es resultiert ein $1,3\text{-Dicobalta-2,4-dialuminacyclobutan}$.
- [19] R. Nesper, J. Curda, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 557.
- [20] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *43*, 1113.
- [21] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 179.
- [22] a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. G. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564; c) S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *ibid.* **1993**, *105*, 1828 bzw. **1993**, *32*, 1729.
- [23] Beispiele für vergleichbare Reaktionen entsprechend: $\text{MR} + \text{M}'\text{H} \rightarrow \text{M-M}' + \text{RH}$ sind für eine Reihe von Dimetallkombinationen $\text{M-M}'$ wie Mo/Al , W/Al , Mo/Ga , W/Ga bekannt; siehe dazu auch [10b] und D. G. Tuck in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 954.

Einstufiger Sechs-Elektronen-Transfer in einem siebenkernigen Eisenkomplex: Isolierung beider Redoxformen**

Jean-Luc Fillaut, Jorge Linares und Didier Astruc*

Dr. Jacqueline Zarembovitch gewidmet

Polymere mit Ferroceneinheiten sind Redoxkatalysatoren, die zur Elektrodenmodifizierung^[1] und als Biosensoren^[2] verwendet werden. Seit kurzem sind anorganische^[3] und metallorganische^[4] molekulare „Bäume“ zugänglich, neuartige polynucleare Verbindungen, die zwischen einkernigen und polymeren Komplexen stehen. Diese wohldefinierten molekularen Verbindungen sollten für die Herstellung von Dendrimern^[5], in der Molekularelektronik^[6] sowie in der Multielektronen-Redoxkatalyse^[7] nützlich sein. Ein ausgezeichnetes Edukt für die Herstellung der molekularen Bäume ist FeCp^+ , da es die Polyalkylierung, Polyallylierung und Polybenzylierung polymethylierter Arene unter Bildung verschiedener Topologien^[7] induziert. $[\text{FeCp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ reagiert mit Base im Überschuß und einem Alkylhalogenid nach Gleichung (a) selektiv unter Hexasubstitution^[7].



Da die Einführung der metallorganischen Gruppen in die „Baumäste“ zum Teil umständlich ist und eine mehrstufige Synthese verlangt^[8a], haben wir unsere Forschung auf die direkte Übertragung metallorganischer Fragmente im Polyalkylierungsprozeß^[8b] gerichtet und beschreiben hier unsere ersten Ergebnisse. Wir konnten sowohl die reduzierte als auch die oxidierte Form einer heptanuclearen Hexaferrocenverbindung isolieren und charakterisieren^[9]. Die zentrale Eisensandwichereinheit dieses Komplexes diente in der Mößbauer-Spektroskopie und der Cyclovoltammetrie als interner Standard zur Bestimmung der Anzahl der Ferrocengruppen an den „Ästen“.

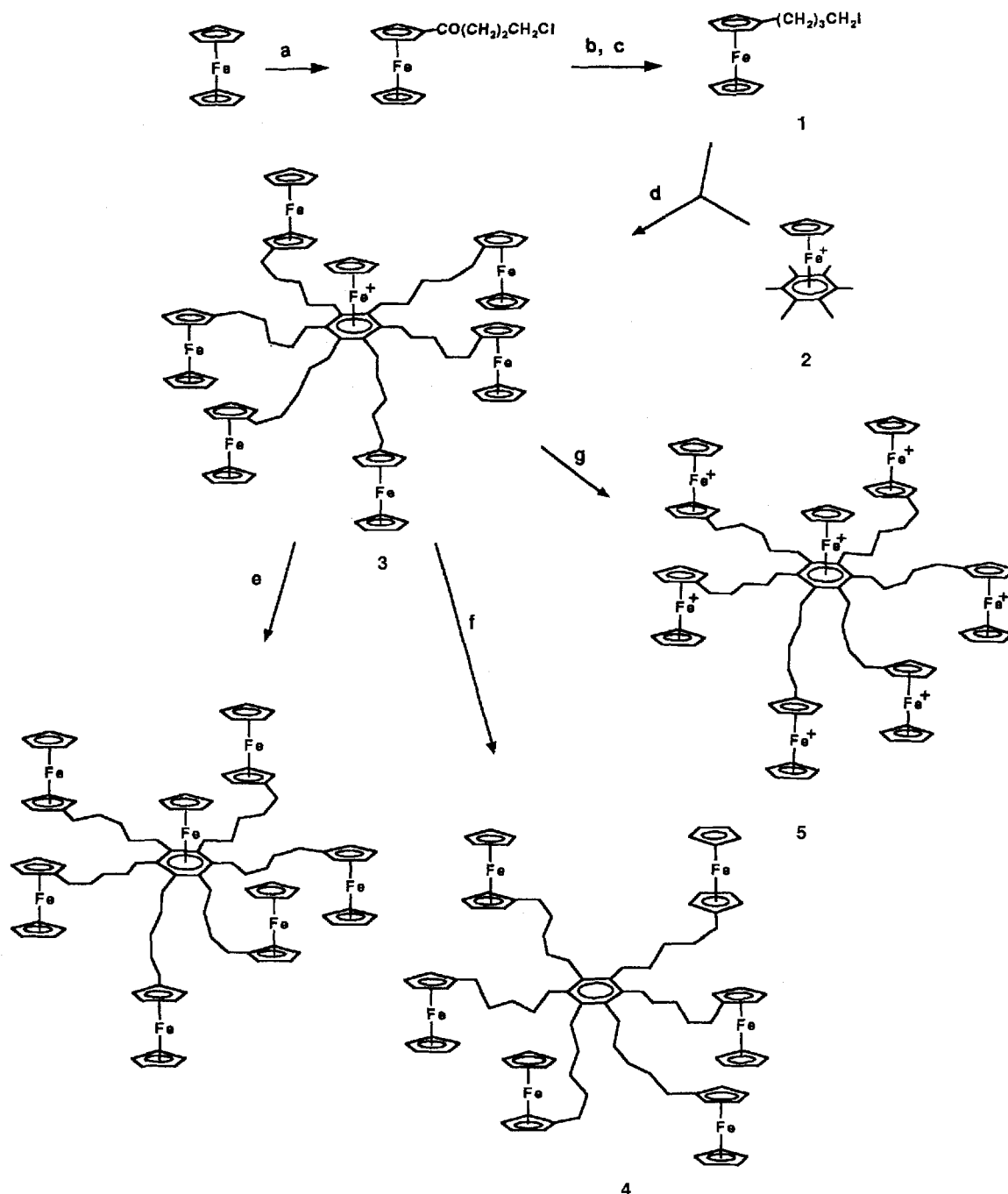
Das 4-Ferrocenylbutyliodid **1** wurde gemäß Schema 1 hergestellt (orangerote Kristalle). Die Reaktion von **1** (dreifacher Überschuß) mit KOH und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ **2** liefert in 65% Ausbeute das PF_6 -Salz des siebenkernigen Fe^{II} -Komplekkations **3** (orangerote Mikrokristalle). Das Mößbauer-Spektrum von **3** bei 200 K zeigt ein Ferrocendublett mit $\text{QS} = 2.384 \text{ mm s}^{-1}$ und $\text{IS} = 0.487 \text{ mm s}^{-1}$ sowie eine Schulter für das $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}(\text{aren})]\text{-Dublett}$ bei $\text{QS} = 1.879 \text{ mm s}^{-1}$ und $\text{IS} = 0.487 \text{ mm s}^{-1}$. Die Photolyse von **3** in CH_3CN in Gegenwart eines Äquivalents PPh_3 mit sichtbarem Licht liefert unter selektiver Dekomplexierung der zentralen kationischen FeCp^+ -Einheit in 96% Ausbeute den sechskernigen Neutralkomplex **4** (orange Mikrokristalle) und $[\text{FeCp}(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$. Die Oxidation von **3** mit H_2SO_4 liefert nach Ionenaustausch mit NH_4PF_6 -Lösung in 98% Ausbeute das PF_6 -Salz des siebenker-

[*] Prof. Dr. D. Astruc, Dr. J.-L. Fillaut

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique
Université Bordeaux I, URA CNRS Nr. 35
351, Cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 56846646

Dr. J. Linares
Département de Recherches Physiques
Université Pierre et Marie Curie, URA CNRS Nr. 71
Tour 22, 4, place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), den Universitäten Bordeaux I und Paris VI sowie der Region Aquitaine gefördert. Wir danken Prof. F. Varret und K. Boukheddaden für ihre Hilfe und die Diskussionen bei der Mößbauer-Spektroskopie, S. Treavett für die Zusammenarbeit bei den Synthesen und Dr. F. Moulines (Talence) für hilfreiche Diskussionen.



Schema 1. Reagentien und Bedingungen: a) AlCl_3 , $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (1.0 Äquiv.), Zn , CH_2Cl_2 , 0°C , 18 h, 72%; b) $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$ (1.2 Äquiv.), Et_2O , 0°C , 16 h, 71%; c) NaI (1.2 Äquiv.), $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$, 65°C , 3 h, 95% [10]; d) $[\text{FeCp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ (0.05 Äquiv.), KOH (1 Äquiv.), DME , 60°C , 60 h, 65%; e) $+1\text{ e}^-$ (-1.47 V vs. SCE); f) $h\nu$, PPh_3 (1 Äquiv.), CH_3CN , 20°C , 3 h, 96%; g) 1. H_2SO_4 (40% in H_2O), CH_2Cl_2 , 20°C , 2 min; 2. NH_4PF_6 , 98%, oder -1 e^- ($+0.44\text{ V}$ vs. SCE).

nigen Hexaferroceniumkomplexes **5** (violett-schwarze Mikrokristalle). Das Mößbauer-Spektrum von **5** bei 200 K (wie auch bei 4 K) zeigt ein Fe^{II} -Dublett bei $\text{QS} = 1.95\text{ mm s}^{-1}$ und $\text{IS} = 0.5\text{ mm s}^{-1}$ sowie ein breites Ferriceniumsignal bei $\text{QS} = 0.164\text{ mm s}^{-1}$ und $\text{IS} = 0.476\text{ mm s}^{-1}$ (Abb. 1). Übereinstimmend mit einer höheren thermischen Bewegung der äußeren Cp_2Fe^+ -Einheiten liegt der Resonanzanteil für die äußeren Eisenkerne niedriger als der für den zentralen.

Aufschluß über Zahl und Äquivalenz der äußeren Ferrocen-zentren und über den Einfluß der zentralen $[\text{FeCp}(\text{aren})]$ -Gruppe von **3** gibt die elektrochemische Untersuchung der hexa- und heptanuclearen Eisenkomplexe in Dimethylformamid (DMF) (Abb. 2). Das Vorliegen von sechs Ferroceneinheiten wird

durch das Verhältnis der relativen Intensität zwischen anodischen und kathodischen Wellen von 6 ± 0.3 im Voltammogramm von **3** angezeigt. Deren elektrochemische Äquivalenz wird durch den ΔE_p -Wert des Ferrocensignals von 55 mV bei 0.4 Vs^{-1} bestätigt. Da die sechs Ferrocengruppen sowohl in **3** ($E^0 = +0.44\text{ V}$ gegen die gesättigte Kalomolelektrode (SCE)) als auch in **4** ($E^0 = +0.45\text{ V (SCE)}$) bei dem gleichen Potential bei 400 mVs^{-1} oxidiert werden, übt die zentrale kationische Einheit keinen Einfluß auf den Oxidationsprozeß aus. Zudem sind alle Wellen chemisch vollkommen reversibel ($I_a/I_c \approx 1$). Insbesondere die Fe^{I} -Bildung der zentralen Sandwichgruppe ist auf der elektrochemischen Zeitskala chemisch und elektrochemisch vollkommen reversibel. Aus der Cottrell-Gleichung^[1a] erhält

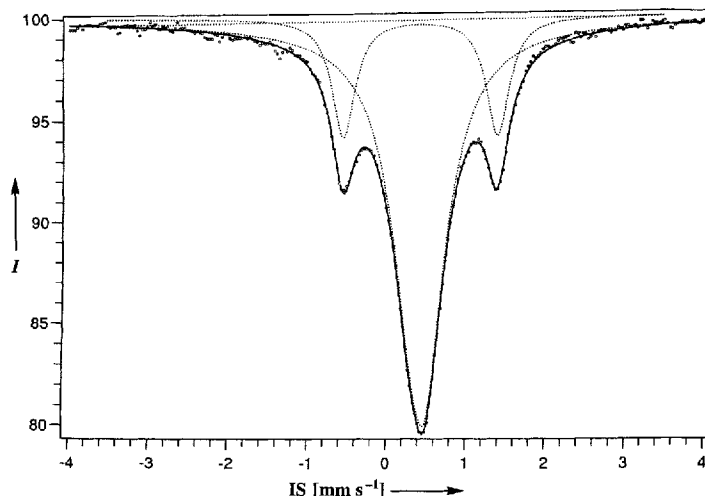


Abb. 1. Mößbauer-Spektrum des gemischtvalenten PF_6 -Salzes von **5** bei 4.2 K bei Nullfeld (Standard Eisenmetall). Form und Parameter sind bei 78 K und 200 K ähnlich (vgl. Text). Die Zentrallinie wird durch die sechs äußeren Fe^{III} -Zentren, das äußere Dublett durch den inneren Fe^{II} -Sandwich hervorgerufen.

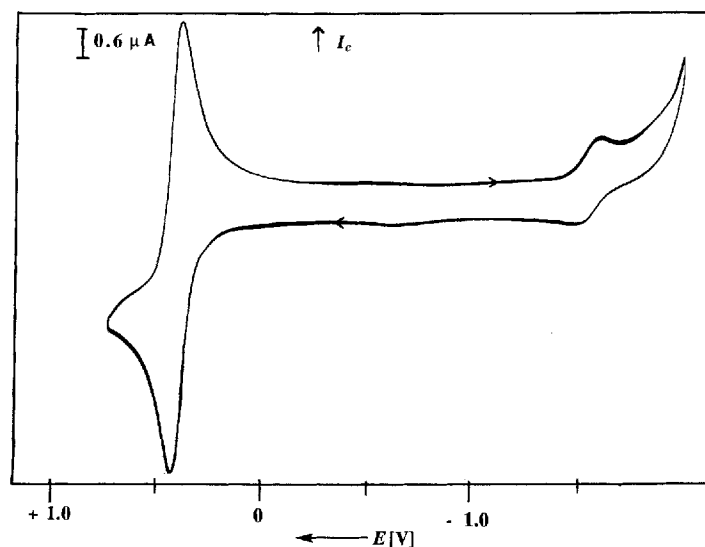


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von **3** in DMF (Konzentration: ca. $3.4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$); Leitsalz: $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ nBu}_4\text{NBF}_4$, Pt-Elektrode, 20°C , Aufnahmegeschwindigkeit 200 mV s^{-1} , Bezugselektrode: SCE.

man durch Verwendung der Oxidations- oder der Reduktionswelle den Diffusionskoeffizienten von **3** ($D_p = 8 \pm 0.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 20°C).

Die CpFe^+ -induzierte Hexaferrocenylalkylierung von C_6Me_6 öffnet also den Weg zu isolierbaren, gemischtvalenten, sternförmigen Molekülen mit unabhängigen Redoxzentren und der Möglichkeit eines vollkommen reversiblen Sechs-Elektronen-Transfers, welcher für die Multielektronen-Redoxkatalyse nützlich sein könnte.

Experimentelles

In einen Dreihalskolben mit Rückflußkühler werden unter Inertgas 0.36 g (1 mmol) $[\text{FeCp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$, 6.6 g (18 mmol) 4-Ferrocenylbutyliodid **1**, 1.12 g (20 mmol) gemahlener KOH und 100 mL Dimethoxyethan gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Inertgas 2.5 Tage unter Rühren auf 60°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der feste Rückstand dreimal mit 30 mL Ether gewaschen, um den Überschuß an **1** abzutrennen. Das kationische Organocisenpro-

dukt **3** wird als PF_6 -Salz durch Zugabe von Pentan ausgefällt und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ umkristallisiert. Man erhält 1.22 g (65% Ausbeute) **3**- PF_6 als orangefarbene Mikrokristalle, die in THF löslich, in Ether unlöslich sind.

Eingegangen am 22. Juli 1994 [Z 7159]

- [1] a) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248; b) F. G. Bordwell, G. D. Cooper, H. Morita, *ibid.* **1957**, *79*, 376; c) T. W. Smith, J. E. Kuder, D. Wychick, *J. Polym. Sci.* **1976**, *14*, 2433.
- [2] a) H. A. U. Hill, D. J. Page, N. J. Walton, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *217*, 141; b) Y. Degani, A. Heller, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1285.
- [3] a) S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493; b) G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944.
- [4] F. Moulines, L. Djakovitch, R. Boese, B. Gloaguen, W. Thiel, J.-L. Fillaut, M.-H. Delville, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1075.
- [5] a) E. Bulheim, W. Wehner, V. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155; b) F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 753; c) H. Meckelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, *104*, 1609 bzw. **1992**, *31*, 1571; J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle *ibid.* **1994**, *106*, 2507 bzw. **1994**, *33*, Nr. 23/24; d) D. A. Tomalia, A. M. Taylor, W. A. Goddard III, *ibid.* **1990**, *102*, 119 bzw. **1990**, *29*, 138.
- [6] *Molecular Electronics* (Hrsg.: J.-P. Launay) (*New J. Chem.* **1991**, *15*, 97).
- [7] a) D. Astruc in *Mechanisms and Processes in Molecular Chemistry* (Hrsg.: D. Astruc) (*New J. Chem.* **1992**, *16*, 305); b) D. Astruc, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 47.
- [8] a) J.-L. Fillaut, D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1320; b) F. Moulines, D. Astruc, *ibid.* **1989**, 614.
- [9] Alle neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende Elementaranalysen. NMR-spektroskopische Daten: **1**: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.03$ (s, 5H; C_5H_5), 4.02 , 3.98 (m, 4H; C_5H_5), 3.13 (t, 2H; CH_2), 2.28 (t, 2H; CH_2I), 1.78 (m, 2H; CH_2), 1.57 (m, 2H; CH_2); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 88.59$ (C- CH_2), 68.56 (C_5H_5), 68.09 , 67.23 (C_5H_5), 33.29 (CH_2), 31.92 (CH_2), 28.56 (CH_2), 7.13 (CH_2I). - **3**: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.38$ (s, 5H; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$), 4.07 (s, 24H; C_5H_5), 4.03 (s, 30H; C_5H_5), 2.45 (m, 12H; CH_2), 2.35 (m, 12H; CH_2), 1.50 (m, 36H; CH_2); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 103.09$ (ArC-C), 89.19 (C- CH_2), 77.59 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$), 69.01 (C_5H_5), 68.69 , 68.13 (C_5H_5), 32.69 (CH_2), 31.12 (CH_2), 29.56 (CH_2), 29.38 (CH_2), 27.31 (CH_2). - **4**: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.03$ (s, 24H; C_5H_5), 3.98 (s, 30H; C_5H_5), 2.30 (m, 12H; CH_2), 2.27 (m, 12H; CH_2), 1.45 (m, 36H; CH_2); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 115.02$ (ArC-C), 89.39 (C- CH_2), 68.54 (C_5H_5), 68.16 , 67.11 (C_5H_5), 31.20 (CH_2), 31.12 (CH_2), 31.08 (CH_2), 29.78 (CH_2), 29.66 (CH_2).
- [10] Nützliche Standardsynthesen nahe verwandter Ferrocenzwischenprodukte: *Organometallic Compounds of Iron* (Hrsg.: G. R. Knox), Chapman and Hall, London, **1985**.

Porphyrin-Chinon-Cyclophane mit abgestuft variierten Donor-Acceptor-Abständen**

Heinz A. Staab*, Achim Feuerer und Ralf Hauck

Porphyrin-Chinon-Cyclophane des Typs **1** sind aufgrund der räumlichen Fixierung von Donor- und Acceptor-Komponenten besonders geeignete Systeme zur Untersuchung photoinduzierter Elektronenübertragungen: Unter Konstanzhaltung der übrigen Strukturparameter konnten die Elektronenaffinitäten der Chinoneinheit und die Donorstärken des Porphyrinsystems in weiten Bereichen variiert werden^[1,2]; das bei **1** und seinen doppelt überbrückten Analoga^[3] realisierte Cyclophan-Konzept wurde zur Untersuchung mehrstufiger Elektronenübertragungsreaktionen auf Triaden des Typs Porphyrin-Chinon(1)-Chinon(2) und Porphyrin(1)-Porphyrin(2)-Chinon ausgedehnt^[4].

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. A. Feuerer, Dr. R. Hauck
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/486219

[**] Photoinduzierte Elektronen-Übertragung in Porphyrin-Chinon-Cyclophanen, 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: [4b].