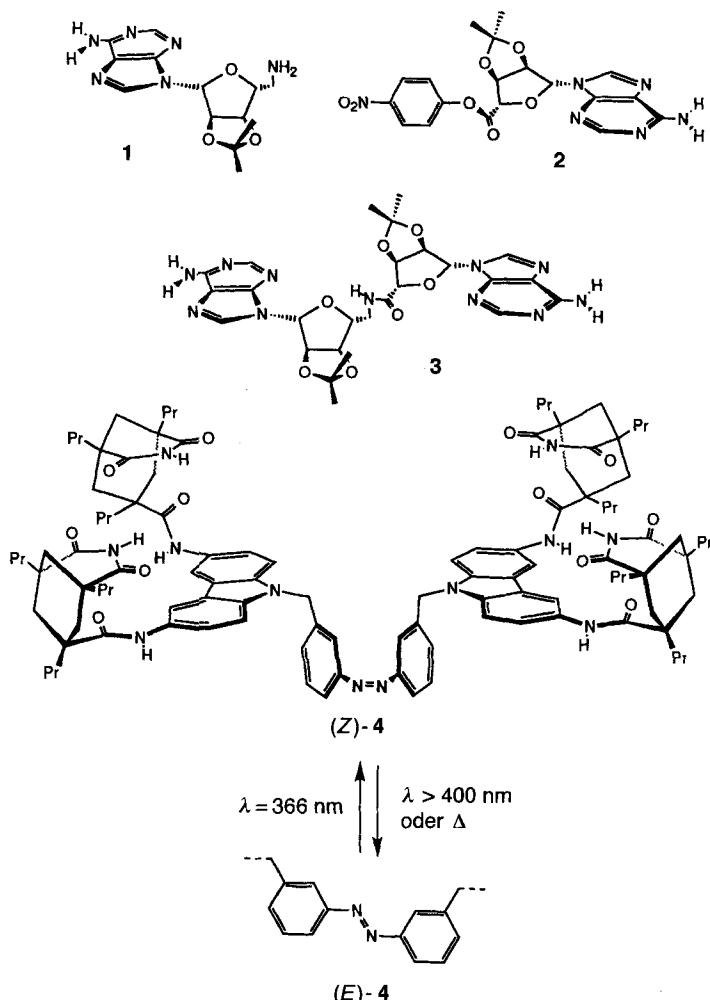


- [5] a) L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *92*, 5998; b) *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693.
[6] G. Schmid, M. Harms, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, J. Van Ruitenbeck, H. W. Zandbergen, W. T. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2046.
[7] C. Amiens, D. de Caro, B. Chaudret, J. S. Bradley, R. M. Mazel, C. Roucau, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11638.
[8] a) E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Y. L. Slovokinotov, Y. T. Struchov, G. P. Gubin, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 247; b) E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, S. P. Gubin, *Koord. Khim.* **1984**, *10*, 711.
[9] H. B. Kagan, B. Ronan in *Reviews on Heteroatom Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: S. Oae, A. Ohno, T. Okuyama), MYU, Tokyo, **1992**, S. 92–116.
[10] R. A. T. M. Van Benthem, H. Hiemstra, J. J. Michels, W. N. Speckamp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 357.
[11] R. A. T. M. Van Benthem, H. Hiemstra, W. N. Speckamp, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6083.
[12] Als Cokatalysatoren bei Pd^{II} -katalysierten Reaktionen werden beispielsweise eingesetzt: Cu^{II} -Salze: J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176; J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 80; T. Hosokawa, T. Uno, S. Inui, S.-I. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2318; Benzochinon zusammen mit anderen Redoxpaaren: J.-E. Bäckvall, R. B. Hopkins, H. Grenberg, M. M. Mader, A. K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5160.
[13] R. C. Larock, T. R. Hightower, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5298.
[14] R. A. T. M. van Benthem, N. J. Newcombe, M. J. Moolenaar, H. Hiemstra, W. N. Speckamp, unveröffentlicht.
[15] Je nach Art des Komplexes sind Sulfoxide, wie Röntgenstrukturanalysen von Pt^{II} - und Pd^{II} -Komplexen zeigen, entweder über das Sauerstoff- oder über das Schwefelatom an das Metallzentrum gebunden. a) G. Annibale, L. Cattalini, V. Bertolaso, V. Ferretti, G. Gilli, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1265; b) D. P. Bancroft, F. A. Cotton, M. Verbruggen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 1289.
[16] Mit 0.1 Äquiv. $Pd(OAc)_2$ war diese Reaktion nach 20 h bei Raumtemperatur beendet.
[17] Die Proben wurden mit 96proz. Ethanol 50fach verdünnt. Ein Film dieser Lösung wurde mit einer Platindrahtose auf ein 2.3-mm-Kupfergitter, das vorher mit einem amorphen Kohlenstoff-Film belegt worden war, aufgebracht, bis zur Trockene eingedampft und anschließend ionisiert.
[18] TEM-Bilder wurden mit einem Philips-EM-420-Elektronenmikroskop bei einer Betriebsspannung von 120 kV erhalten.
[19] Kriterien dafür, ob eine Reaktion durch einen Cluster oder durch eine einkernige Verbindung katalysiert wird, sind in Lit. [5b] zusammengefaßt.



p-Nitrophenylester **2** durch Template berichtet. Die verwendeten Templatmoleküle bestehen aus zwei Rezeptoren für Adenin, die durch geeignete aliphatische oder aromatische Spacer verknüpft sind^[5]. Als Rezeptoren wurden mit zwei Imidfunktionen versehene Carbazolbausteine eingesetzt, die durch Chelatisierung eine hohe Bindungsaffinität für den Purinkern von Adenin aufweisen ($K_a = 10^4 - 10^5 \text{ M}^{-1}$ in Chloroform)^[6]. Die feste Bindung bewirkt eine eindeutige, vorhersagbare Positionierung der Reaktionspartner. Ein rationales Design geeigneter Templatmoleküle wird somit möglich.

Wir berichten hier über einen neuen Rezeptor **4**, der die beiden ersten Schritte des Sehprozesses nachahmt: Durch eine photostimulierte Änderung der Molekülgeometrie wird die katalytische Aktivität eines Templates reguliert (Abb. 1)^[7].

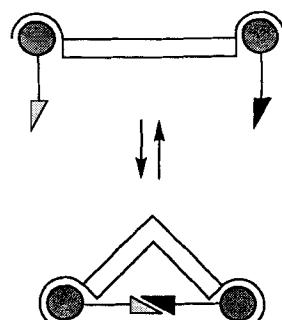


Abb. 1. Schematische Darstellung des Schaltvorgangs. Durch die Strukturänderung eines Templat werden die reaktiven Gruppen (Dreiecke) der Reaktanten zusammengebracht.

Photoschaltbare Katalyse mit synthetischen Rezeptoren**

Frank Würthner und Julius Rebek, Jr.*

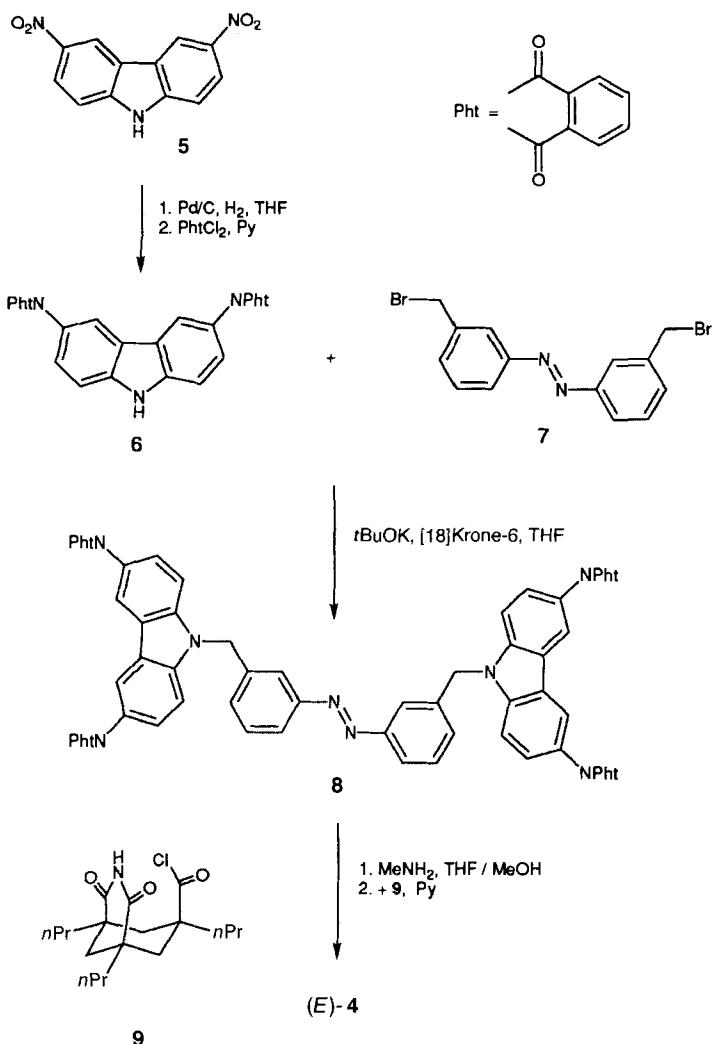
Die Steuerung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Molekülen mit externen Signalen wie Licht ist ein bedeutendes Gebiet aktueller Forschung^[1–3]. In zahlreichen Arbeiten ließ man sich von natürlichen Systemen inspirieren, bei denen Licht als Energiequelle (z. B. in der Photosynthese oder in Ionenpumpen von Bakterien) oder als Information für die Regulation biologischer Prozesse (z. B. Photomorphogenese, Phototaxis) genutzt wird^[2]. Ein besonders faszinierendes Beispiel ist der Sehprozeß, in dem Licht eine *cis* → *trans*-Isomerisierung von Retinal bewirkt, die eine Konformationsänderung des assoziierten Proteins initiiert. Diese Strukturänderung löst eine Kaskade enzymatischer Prozesse aus, die schließlich zu einem neuralen Signal führt^[4].

Kürzlich haben wir über die Beschleunigung der Bildung des Amids **3** bei der Umsetzung des Aminoadenosins **1** mit dem

[*] Prof. J. Rebek, Jr., Dr. F. Würthner
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/253-7929

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert. F. W. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.

Die Synthese des *trans*-Azobenzolrezeptors **4** ist in Schema 1 dargestellt: Die Reduktion von 3,6-Dinitrocarbazol^[8] (H_2 /10% Pd-C) und die anschließende Umsetzung mit Phthaloyldichlorid lieferten das geschützte Diamin **6** in 80% Ausbeute. Zwei Äquivalente **6** wurden mit Kalium-*tert*-butylalkoholat deprotoniert und mit Bis-3,3'-(*brommethyl*)azobenzol **7**^[9] zu **8** umgesetzt (40% Ausbeute). Die Entschützung von **8** gelang quantitativ mit Methylamin in THF/Methanol. Abschließend wurde das entstandene Tetraamin mit einem geringen Überschuß an Imidsäurechlorid **9** in siedendem Pyridin zu (*E*)-**4** acyliert (55% Ausbeute)^[10].



Schema 1. Synthese von **4**. Py = Pyridin.

Der Rezeptor **4** weist ein für Azobenzole typisches Schaltverhalten auf^[11]: Je nach verwendeter Wellenlänge werden unterschiedliche photostationäre Gleichgewichte erhalten, zwischen denen hin- und hergeschaltet werden kann. So führt die Einstrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm zu einer 1/1-Mischung aus *E*- und *Z*-Isomer, die Einstrahlung mit sichtbarem Licht liefert die Isomere im Verhältnis 70/30^[12].

Unter Ausschluß von Licht sind solche Isomerengemische bei Raumtemperatur sehr stabil, können aber durch Temperaturerhöhung in das reine *E*-Isomer umgewandelt werden^[13]. Beim Vergleich der Isomerenzusammensetzungen von **4** und 3,3'-Dimethylazobenzol im photostationären Gleichgewicht bei 366 nm (*Z/E* = 1/1 bzw. 9/1) fällt auf, daß der *E* → *Z*-Umwand-

lungssgrad bei **4** gegenüber dem beim Grundkörper vermindert ist. Diese veränderte *E/Z*-Isomerenverteilung dürfte auf die je nach Isomer unterschiedlich starke Absorption des Carbazols zurückzuführen sein ($\epsilon(E) \neq \epsilon(Z)$), wodurch das Verhältnis zwischen dem angeregten *E*- und dem angeregten *Z*-Isomer beeinflußt wird. Für diese Deutung spricht die verbleibende Absorptionsbande bei 340–380 nm im berechneten Spektrum von (*Z*)-**4**, die charakteristisch für 3,6-Bis(acylamino)-substituierte Carbazole ist (Abb. 2).

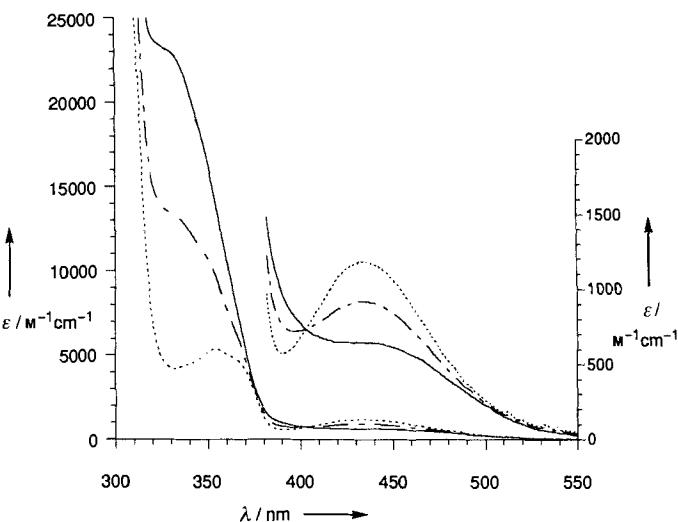


Abb. 2. UV/Vis-Spektren von **4** in Chloroform: (*E*)-**4** (—), (*E*)/(*Z*)-**4** im photostationären Gleichgewicht bei 366 nm (---), berechnetes Spektrum von (*Z*)-**4** (····).

Der Einfluß des Templaats **4** auf die Geschwindigkeit der Kupplung von **1** und **2** ist in Tabelle 1 und in Abbildung 3 wiedergegeben^[14]. Während die Geschwindigkeitserhöhung durch

Tabelle 1. Beeinflussung der Anfangsgeschwindigkeit der Amidbildung aus **1** und **2** durch ein Äquivalent **4** in unterschiedlichen *E/Z*-Isomerenverhältnissen [14].

<i>E/Z</i> -Verhältnis	Zusätze [a] (Äquiv.)	Beschleunigung [b]
100/0	—	1.2
70/30	—	6.3
50/50	—	10.5
50/50	3 (1)	1.7
50/50	9-EA (10)	1.9

[a] Kompetitive Inhibitoren; 9-EA = 9-Ethyladenin. [b] Erhöhung der Anfangsgeschwindigkeit bezogen auf die unkatalysierte Reaktion ($k = 1.5 \times 10^{-8} \text{ M min}^{-1} [\text{S}]$). Alle Experimente wurden mindestens zweimal durchgeführt. Die Standardabweichungen betragen <10%.

(*E*)-**4** vernachlässigbar gering ist, ist das *Z*-Isomer (in einer 1/1-Mischung mit dem *E*-Isomer) ein effizienter Katalysator. Die Bestrahlung von **4** mit Licht der Wellenlänge 366 nm bewirkt eine nahezu zehnfache Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Werden 9-Ethyladenin oder das Reaktionsprodukt **3** als kompetitive Bindungspartner zugesetzt, ist die katalytische Aktivität des Templates deutlich vermindert (Tabelle 1).

Diese Befunde stehen in Einklang mit der Vorstellung, daß ein termolekularer Komplex aus **1**, **2** und **4** ein Intermediat des Katalysecycles ist. Aus den Adenin/Rezeptor-Assoziationskonstanten von 10^4 – 10^5 M^{-1} ^[5, 6] folgt, daß zu Beginn des Experi-

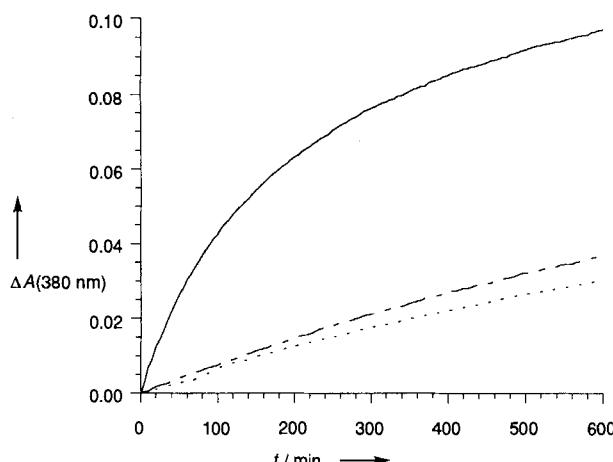


Abb. 3. Absorptionsänderung ΔA während der Umsetzung von **1** mit **2** ohne **4** (----) sowie unter Zusatz eines Äquivalents **E-4** (- - -) oder **E/Z-4** im photostationären Gleichgewicht bei 366 nm (---).

ments etwa 5–10% der Reaktionspartner **1** und **2** in Form dieser termolekularen Komplexe [**1·2·(Z)-4**] vorliegen. Die hohen effektiven Molaritäten in diesen Komplexen können zu einer drastischen Beschleunigung der Reaktion führen, wenn die Reaktionspartner innerhalb des supramolekularen Assoziats geeignet positioniert sind. Kalottenmodelle und Rechnungen (MacroModel) liefern mehrere Konformationen für den Komplex [**1·2·(Z)-4**], in denen die reaktiven Gruppen von **1** und **2** räumlich benachbart sind, und die zu durchlaufende tetraedrische Zwischenstufe fest an das Templat gebunden wird. Für das ausgedehntere **E**-Isomer ist die Bildung katalytisch aktiver Strukturen dagegen nicht möglich, ohne den termolekularen Komplex energetisch ungünstig zu verzerren^[15]. Somit kann die katalytische Aktivität des Templates **4** durch dessen photochemisch induzierte Geometrieänderung gesteuert werden.

Wir konnten somit ein Beispiel für eine photokontrollierte Templatkatalyse vorstellen, bei dem das Zusammenwirken von photoschaltbaren und katalytischen Einheiten biologischer Phototrigger wie Rhodopsin nachgeahmt wird.

Eingegangen am 16. September 1994 [Z 7323]

Stichworte:

Isomerisierungen · Photochemie · Templatsynthesen

- [1] *Photochromism, Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [2] I. Willner, B. Willner in *Bioorganic Photochemistry, Vol. 2: Biological Applications of Photochemical Switches* (Hrsg.: H. Morrison), Wiley, New York, 1993, S. 1–110.
- [3] a) S. Shikai, O. Manabe, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *121*, 67–104, zit. Lit.; b) K. H. Neumann, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 520–522; c) H.-W. Losenkamp, H. Spelthann, A. Ehlen, F. Vögtle, J. Bargon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1225–1227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *31*, 1189–1191; d) I. Cabrera, A. Dittrich, H. Ringsdorf, *ibid.* **1991**, *103*, 106–108 bzw. **1991**, *30*, 76–78; e) I. Willner, S. Marx, Y. Eichen, *ibid.* **1992**, *104*, 1255–1257 bzw. **1992**, *31*, 1243–1244; f) I. Willner, S. Rubin, J. Wonner, F. Effenberger, P. Bäuerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3150–3151; g) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1439–1442; h) T. Hohsaka, K. Kawashima, M. Sisido, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 413–414; i) M. Lion-Dagan, E. Katz, I. Willner, *ibid.* **1994**, *116*, 7913–7914.
- [4] a) L. Stryer, *Annu. Rev. Neurosci.* **1986**, *9*, 87–119; b) P. A. Liebman, K. R. Parker, E. A. Dratz, *Ann. Rev. Physiol.* **1987**, *49*, 765–791; c) F. Siebert in Lit. [1], S. 756–792.
- [5] a) R. J. Pieters, I. Huc, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1667–1669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1579–1581; b) *Tetrahedron*, im Druck; c) I. Huc, R. J. Pieters, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.

- [6] a) M. M. Conn, G. Deslongchamps, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3448–3557; b) R. J. Pieters, J. Rebek, Jr., *Recd. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1993**, *112*, 330–334.
- [7] Azobenzol wurde wegen seiner ausgeprägten Geometrieänderung bei der Isomerisierung als photoschaltbares Chromophor gewählt. Zur Struktur von (*E*)- und (*Z*)-Azobenzolen siehe R. Allmann in *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups, Part 1* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1975, S. 23–52.
- [8] H. M. Grotta, C. J. Riggle, A. E. Bearse, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2474–2476.
- [9] E. Barles, N. H. Wassermann, B. F. Erlanger, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1971**, *68*, 1820–1823.
- [10] Um reines (*E*)-**4** zu erhalten, wurde die letzte Stufe und die chromatographische Reinigung unter Ausschluß von Licht durchgeführt. Alle neuen Verbindungen wurden durch 300 MHz ¹H-NMR-Spektroskopie und durch Hochauflösungs-Massenspektrometrie charakterisiert.
- [11] a) H. Rau, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 248–258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 224–235; b) H. Rau in Lit. [1], S. 165–192; c) J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481–493.
- [12] Für die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm wurde eine 4-Watt-UV-Lampe verwendet. Bei einer Konzentration von 0.05 mM wird das photostationäre Gleichgewicht nach etwa fünf Minuten erreicht. Die *E/Z*-Verhältnisse wurden NMR-spektroskopisch (300 MHz) bestimmt.
- [13] Die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Rückisomerisierung ist kleiner als $3 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ (Chloroform, 25 °C). Durch *Z* → *E*-Umwandlung bedingte Veränderungen der Absorption sind daher bei der photometrischen Verfolgung der katalysierten Amidbildung vernachlässigbar.
- [14] Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen in vorhergehenden Arbeiten [5]: $c(1) = c(2) = 0.05 \text{ mM}$, $c(\text{Et}_3\text{N}) = 4 \text{ mM}$ bei 25 °C in Chloroform. Unter diesen Reaktionsbedingungen ist die Hydrolyse von **2** vernachlässigbar, so daß die Reaktion anhand der Freisetzung von *p*-Nitrophenol photometrisch bei 380 oder 390 nm verfolgt werden kann.
- [15] Die geringfügige Geschwindigkeits erhöhung dürfte auf eine leichte Aktivierung des *p*-Nitrophenylesters **2** durch das Templat zurückzuführen sein.

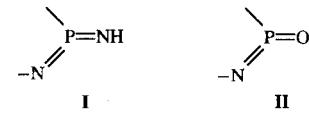
Synthese, Struktur und Reaktivität von RP(=X)=NR (X = NH, O; R = *t*Bu₃C₆H₂), einem Imido- bzw. Oxo(imino)phosphoran**

Martin Larbig, Martin Nieger, Volker von der Gönna, Alexander V. Ruban und Edgar Niecke*

Professor Alfred Schmidpeter zum 65. Geburtstag gewidmet

Bis(imino)phosphorane sind vielseitige Synthesebausteine für Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen^[1] und haben darüber hinaus als Liganden Bedeutung für homogenkatalytische Prozesse erlangt^[2]. Die Möglichkeit, durch Funktionalisierung eines Imin-stickstoffatoms^[3] das Synthesepotential dieser Verbindungen zu erweitern, gab den Anstoß zu den im folgenden beschriebenen Untersuchungen. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des ersten Imido(imino)phosphorans **I** sowie über die Struktur des zu **I** isoelektronischen Sauerstoffderivats **II**. Die Existenz eines Oxo(imino)phosphorans war bislang nur NMR-spektroskopisch bewiesen worden^[4].

Die Umsetzung des Bisaryliminophosphans^[5] **1** mit Trimethylsilylazid in Gegenwart äquivalenter Mengen an Methanol liefert in glatter Reaktion das NH-funktionalisierte Amino-(azido)phosphan **2** (Schema 1), das in Form farbloser thermostabiler Kristalle isoliert werden kann. In Lösung zerfällt **2** ober-



[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. M. Larbig, Dr. M. Nieger, Dr. V. von der Gönna, Dr. A. V. Ruban
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5327

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.