

9: MS (70 eV): m/z 219 ($M - H$), 205 ($M - CH_3$), 147 ($M - SiMe_3$), 77, 75, 73. Die Konstitution folgt aus Analysen, NMR-Spektren (1H , ^{13}C -BB, -DEPT, -gated, C/H-COSY), insbesondere im aliphatischen Bereich aus den C-H-Kopplungskonstanten von 147–163 Hz und den geminalen H-H-Kopplungskonstanten von 4.8 Hz, welche das Vorliegen des Cyclopropanrings beweisen.

11: MS (70 eV): m/z 155 ($M - H$), 83 ($M - SiMe_3$), 73. Die Konstitution folgt aus Analysen, NMR-Spektren (1H , ^{13}C -BB, -DEPT, -gated, C/H-COSY).

Sämtliche NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

Eingegangen am 19. Dezember 1994 [Z 7554]

Stichworte: Grignard-Verbindungen · Magnesiumverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] H. J. Eméus, A. G. Maddock, C. Reid, *J. Chem. Soc.* **1941**, 353; E. R. Van Artsdalen, J. Gavis, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3196; C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2755; T. G. Selin, R. West, *Tetrahedron* **1959**, *5*, 97; W. Steudel, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6129; L. Rösch, W. Erb, H. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 281.
- [2] C. Krempner, H. Reinke, H. Oehme, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *106*, 1615.
- [3] E. Bartmann, B. Bogdanović, N. Janke, S. Liao, K. Schlichte, B. Splithoff, J. Treber, U. Westeppe, U. Wilczok, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1517.
- [4] D. W. Goebel, Jr., J. L. Hencher, J. P. Oliver, *Organometallics* **1983**, *2*, 746.
- [5] A. R. Claggett, W. H. Ilsley, T. J. Anderson, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1797; L. Rösch, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 247; L. Rösch, J. Pickardt, S. Imme, U. Börner, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 1523.
- [6] W. Schlenk, W. Schlenk, Jr., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 920.
- [7] G. Altnau, L. Rösch, G. Jas, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 45.
- [8] W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063.
- [9] P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 147.
- [10] P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. J. M. Duisenberg, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 11.
- [11] J. Toney, G. D. Stucky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 1168.
- [12] A. L. Spek, P. Voorbergen, G. Schat, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 147.
- [13] P. R. Markies, G. Schat, S. Griffioen, A. Villena, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1991**, *10*, 1531.
- [14] H. Kageyama, K. Miki, Y. Kai, N. Kasai, Y. Okamoto, H. Yuki, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1982**, *B38*, 2264; H. Kageyama, K. Miki, Y. Kai, N. Tanaka, N. Kasai, Y. Okamoto, H. Yuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1319.
- [15] Kristallstrukturanalyse von **1**: $[C_{10}H_{22}BrMgN_2Si]_2$, Molmasse 587.2 g mol⁻¹, Kristallgröße $0.16 \times 0.29 \times 0.40$ mm³, $a = 13.094(3)$, $b = 7.963(1)$, $c = 16.200(3)$ Å, $\beta = 108.01(1)^\circ$, $V = 1606.3(5)$ Å³, $T = 293$ K, $\rho_{\text{ver}} = 1.21$ g cm⁻³, $\mu = 26.2$ cm⁻¹, $F(000) = 616$ e, $Z = 2$, monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode ω - 2θ , 8136 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.65$ Å⁻¹, analytische Absorptionskorrektur (min.: 1.504; max.: 2.112), 3671 unabhängige ($R_{\text{gem.}} = 0.07$) und 1638 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 212 verfeinerte Parameter; Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen berechnet, verzwilligt (Zwillingsverhältnis: 0.67/0.33, Transformationsmatrix: $[100.0-10.001]$), $R = 0.089$, $wR = 0.234$ ($\Sigma w[F_o^2 - F_c^2]^2$ minimiert), $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.167(F_o^2 + 2F_c^2)/3^2 + 0.431(F_o^2 + 2F_c^2)/3)]$, $S = 1.02$, $\Delta/\sigma = 0.00$, $-1.25 \leq \rho \leq 0.74$ e/Å³ [18 b].
- [16] C. P. Morley, P. Jutz, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* **1987**, *6*, 1084.
- [17] C. Johnson, J. Toney, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, C11.
- [18] a) Kristallstrukturanalyse von **2**: $C_{12}H_{32}BrMgN_3Si$, Molmasse 350.7 g mol⁻¹, Kristallgröße $0.22 \times 0.30 \times 0.24$ mm³, $a = 8.895(1)$, $b = 13.558(2)$, $c = 16.549(2)$ Å, $V = 1995.8(4)$, $T = 293$ K, $\rho_{\text{ver}} = 1.17$ g cm⁻³, $\mu = 21.2$ cm⁻¹, $F(000) = 744$ e, $Z = 4$, orthorhombisch, $Pnma$ (Nr. 62), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode ω - 2θ , 5469 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.70$ Å⁻¹, analytische Absorptionskorrektur (min.: 1.485; max.: 1.780), 1595 unabhängige ($R_{\text{gem.}} = 0.07$) und 787 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 91 verfeinerte Parameter; Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen berechnet, $R = 0.094$, $wR = 0.199$ ($\Sigma w[F_o^2 - F_c^2]^2$ minimiert), $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.029(F_o^2 + 2F_c^2)/3)^2 + 14.505(F_o^2 + 2F_c^2)/3]$, $S = 1.13$, $\Delta/\sigma = 0.00$, $-0.84 \leq \rho \leq 0.30$ e/Å³. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58892 angefordert werden.
- [19] Sämtliche Schmelzpunkte wurden unter Argon im geschlossenen Rohr bestimmt.

4c/3e-Radikalkationen mit Käfig-gesteuerten Konfigurationen**

Georg Gescheidt*, Rainer Herges*, Helfried Neumann, Jürgen Heinze*, Markus Wollenweber, Markus Etzkorn und Horst Prinzbach*

Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 65. Geburtstag gewidmet

Auf der Reaktionskoordinate der symmetrieverbotenen [2 + 2]-Addition von Ethylen an Ethylen^[1] mit vorgegebener D_{2h} -Symmetrie ist Cyclobutan das einzige Minimum ($r = 1.584$ Å, Abb. 1). Was geschieht, wenn man aus dem System ein

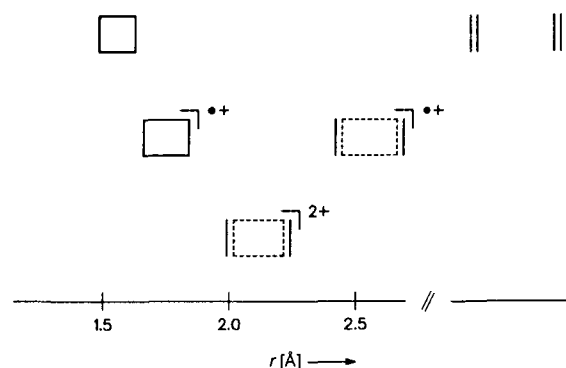


Abb. 1. Minima auf der D_{2h} -Reaktionskoordinate der Cycloadditionen Ethylen/Ethylen, Ethylen/Ethylen⁺ und Ethylen⁺/Ethylen⁺ (ab-initio-3-21G). r = Abstand der Ethyleneinheiten.

Elektron entfernt? Die [2 + 1]-Cycloaddition bleibt symmetrieverboten, die Aktivierungsenergie wird verringert, es existieren jedoch zwei Minima: Eine π -Komplex-ähnliche ($r = 2.6$ Å, „extended“) und eine cyclobutanoide Spezies ($r = 1.75$ Å, „tight“)^[2]. Entfernt man ein zweites Elektron, existiert für die symmetrieerlaubte [1 + 1]-Addition zweier Ethylen-Radikalkationen nurmehr ein einziges (σ -bishomoaromatisches) Minimum^[3]; mit $r = 2.15$ Å fast exakt dort, wo bei den beiden verbotenen Additionen das Energiemaximum liegt. Diese nicht-klassischen Vier-Zentren-Drei-Elektronen(4c/3e)- und 4c/2e-Konfigurationen sind in Rechnungen ohne Symmetriestriktion keine Energieminima und deshalb nur experimentell beobachtbar, wenn strukturelle Vorkehrungen das Ausweichen in die jeweiligen globalen Minimum-Konfigurationen (offene, lokalisierte Ionen) verhindern^[4].

[*] Dr. G. Gescheidt

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Priv.-Doz. Dr. R. Herges, Dipl.-Chem. H. Neumann
Institut für Organische Chemie der Universität
Henkestrasse 42, D-91054 Erlangen

Prof. Dr. J. Heinze

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstrasse 21, D-79104 Freiburg

Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. M. Wollenweber, Dipl.-Chem. M. Etzkorn
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstrasse 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. +761/203-5987

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert. G. G. dankt der Freiwilligen Akademischen Gesellschaft, Basel, für ein Treubel-Stipendium. Wir danken R. Schmidlin für Tieftemperatur-ESR-Messungen sowie Prof. T. Bally und Prof. E. Haselbach (Universität Fribourg, Schweiz) für den Zugang zur ⁶⁰Co-Quelle.

Die rigiden Kohlenwasserstoffkäfige der (*iso*)Pagodane ([1.1.1.1]; [2.2.1.1]) und (*biseco*, *seco*) Dodecahedradiene bieten solchen „sterischen Schutz“ und ermöglichen zudem die gezielte Änderung der geometrischen Verhältnisse (*r*) im 4c-Kern^[5,6] (vgl. die PE-spektroskopische Charakterisierung „früher“ und „später“ Punkte auf der D_{2h} -Reaktionskoordinate^[7]). In dieser Zuskunft wird gezeigt, daß die aus den [2.2.1.1]-Gerüsten **1**(**2**)^[2,8] und den *iso*-Gerüsten **3**(**4**)^[9] – die eine Molekül-„hälfte“ von **1**(**2**) ist um 90° gedreht – erzeugten Radikalkationen jeweils nicht-klassische, jedoch verschiedene Konfigurationen („tight“ bzw. „extended“) repräsentieren; abweichend von den Verhältnissen in den [1.1.1.1]-Gerüsten^[2] stabilisiert das [2.2.1.1]Pagodan-Gerüst das „tight“, das [2.2.1.1]Isopagodan-Gerüst das „extended“ Minimum der [2+1]-Reaktionskoordinate. MM2-Rechnungen hatten für die Neutralgerüste eine relative Begünstigung des *iso*-Diens **4** vermuten lassen ($\Delta\Delta H_f^\circ$ **1** → **2** = +15.0, **3** → **4** = +1.8 kcal mol⁻¹)^[10]; ab-initio-3-21G-Rechnungen (Abb. 2) haben dies bestätigt.

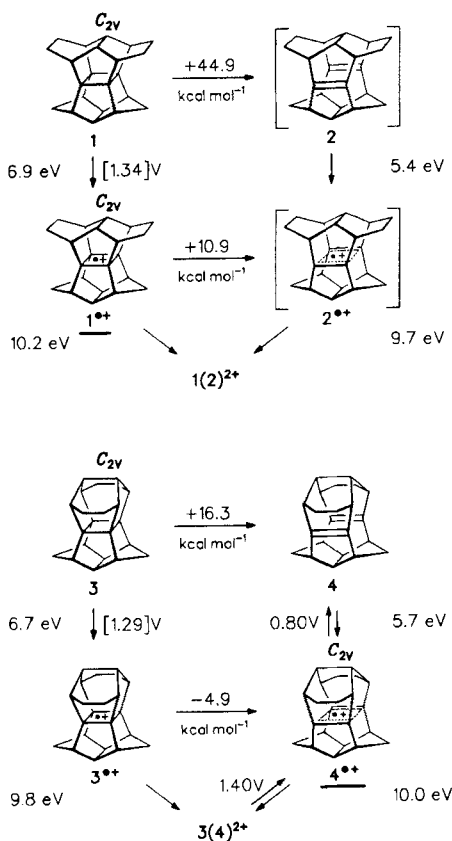


Abb. 2. Berechnete nichtvertikale Ionisierungsenergien [eV] und Reaktionsenthalpien (ab-initio-3-21G [kcal mol⁻¹]) sowie gemessene Oxidationspotentiale ([E_p], E_o [V]) der [2.2.1.1]-Gerüste **1**(**2**) und **3**(**4**).

Der durch die Cyclovoltammogramme charakterisierte Verlauf der elektrochemischen Oxidation^[11] von **1** und **3** (Abb. 3) ist eklatant verschieden: Für **1** wird auch unter sehr schnellen Vorschubgeschwindigkeiten (bis 10 Vs⁻¹) und bei Temperaturen bis -70 °C lediglich eine irreversible Welle registriert; im Umkehrschub ist keine Reduktion erkennbar. Für **3** werden nach einfachem Durchgang zwei Oxidationswellen, im Umkehrschub zwei Reduktionswellen ausgewiesen. Im Multisweep-Experiment erscheint eine zusätzliche Oxidationswelle und wird auf Kosten der Welle für den ersten Oxidationsschritt stärker; es

entwickelt sich ein mit dem unabhängig für **4** gemessenes identisches Cyclovoltammogramm, mit der Besonderheit, daß auch die zweite Oxidationsstufe reversibel ist. In Einklang mit den Reaktionsenthalpien (Abb. 2) stabilisiert sich demnach das „tight“ Radikalkation **1**^{•+} nicht durch Aufweitung zu **2**^{•+} (wobei über die Art der offensichtlich sehr raschen Folgereaktion(en) spekuliert werden kann), während **3**^{•+} rasch zu **4**^{•+} expandiert. Letzteres wird reversibel zum Dien **4** reduziert oder zum Dikation **3**(**4**)²⁺ oxidiert (ECE-Prozeß; die Lebensdauer von **3**(**4**)²⁺ als dem bislang stabilsten σ -bishomoaromatischen Dikation beträgt in CH₂Cl₂ ca. 0.8 s^[12]).

In Übereinstimmung mit den Befunden aus den cyclovoltametrischen Studien sind die aus **1** und **3** in CH₂Cl₂ durch Elektrolyse oder mit Elektronentransferreagentien (Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumyl-hexachloroantimonat, AlCl₃) im Hochvakuum erzeugten, tief-farbigten Radikalkationen von sehr unterschiedlicher Persistenz: Das Ion aus **1** (λ_{\max} = 610 nm^[13]) existiert bei -60 °C nur für ca. 30 min, das Ion aus **3** (λ_{\max} = 586 nm^[13]) dagegen noch bei Raumtemperatur über ca. 24 h. Auch die ESR-Spektren, bei -40 °C in CH₂Cl₂ registriert (Abb. 4), sind signifikant verschieden. Das Spektrum von **1** wird von zwei ¹H-Hyperfeinkopplungskonstanten (*a_H*) von 1.76 und 0.96 mT für jeweils vier äquivalente, zu den zentralen C-Atomen β -ständige Protonen dominiert. Weitere im ENDOR-Spektrum (ENDOR = Electron Nuclear Double Resonance) wiedergegebene *a_H* (6 Sätze) sind im ESR-Spektrum nicht aufgelöst; aufgrund ihrer ähnlichen Multiplizitäten bleibt die Zuordnung offen. Das Spektrum von **3** weist mit seiner Quintetaufspaltung eine große Kopplung von 1.63 mT für vier äquivalente β -Protonen aus. Die Multiplizitäten der im ENDOR-Spektrum zusätzlich detektierten *a_H* können durch Simulation des ESR-Spektrums ermittelt werden; wegen der Ähnlichkeit der Werte ist aber eine Zuordnung nicht zuverlässig. In ESR-Spektren, die nach γ -Bestrahlung (⁶⁰Co) von **1** und **3** in einer Freon(CFCl₃)-Matrix bei -196 °C aufgenommen wurden^[14], sind die *a_H* β -Werte nahezu unverändert – die Strukturen beider Radikalkationen sind auf der Zeitskala der Hyperfeinaufspaltung statisch (C_{2v}-Symmetrie). Mit geschätzten Diederwinkeln zwischen den (hypothetischen)^[15] 2p_z-Achsen der zentralen C-Atome und den C β -H-Bindungen der [2.2] (bzw. [1.1]) „Hälften“ von 10–0° (bzw. 15–25°) für **1**^{•+} und **2**^{•+} sowie von 90–80° (bzw. 10–0°) für **3**^{•+} und **4**^{•+} ist

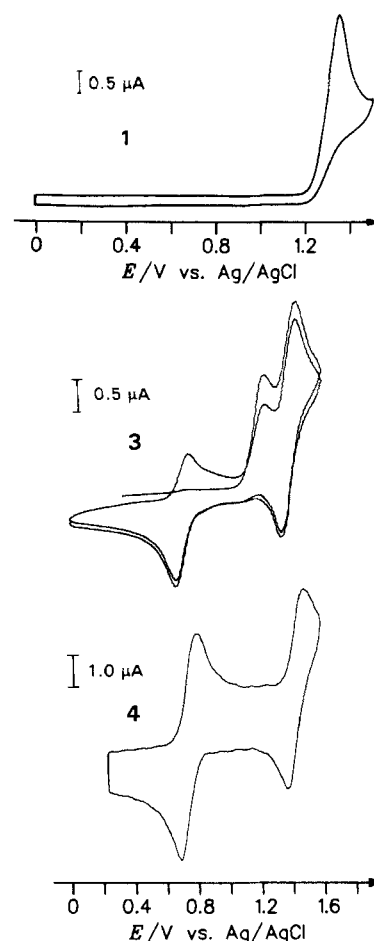


Abb. 3. Cyclovoltammogramme von **1** ($v = 200$ mVs⁻¹), **3** ($v = 1$ Vs⁻¹) und **4** ($v = 5$ Vs⁻¹) in CH₂Cl₂/0.1 M nBu₄NPF₆ bei 0 °C.

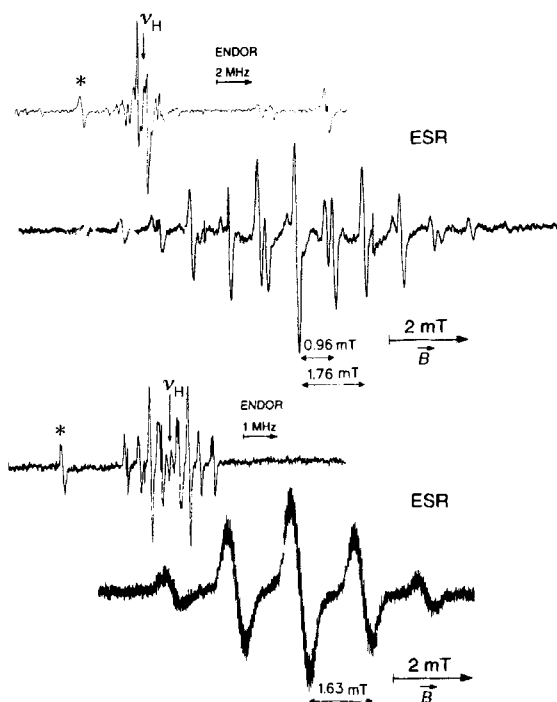


Abb. 4. ESR- und ENDOR-Spektren der aus **1** (oben) und **3** (unten) erzeugten Radikalkationen (AlCl_3 , CH_2Cl_2 , -40°C). Die aus den ENDOR-Spektren ermittelten a_{H} betragen: $1^{+\cdot}$: 1.76 (4H), 0.96 (4H), 0.18, 0.09, 0.07, 0.04, 0.03, 0.01 mT; $4^{+\cdot}$: 1.63 (4H), 0.18 (2H), 0.13 (2H), 0.08 (6H), 0.04 (4H), 0.03 (2H), 0.01 (4H) mT. *: „gespiegeltes Signal“.

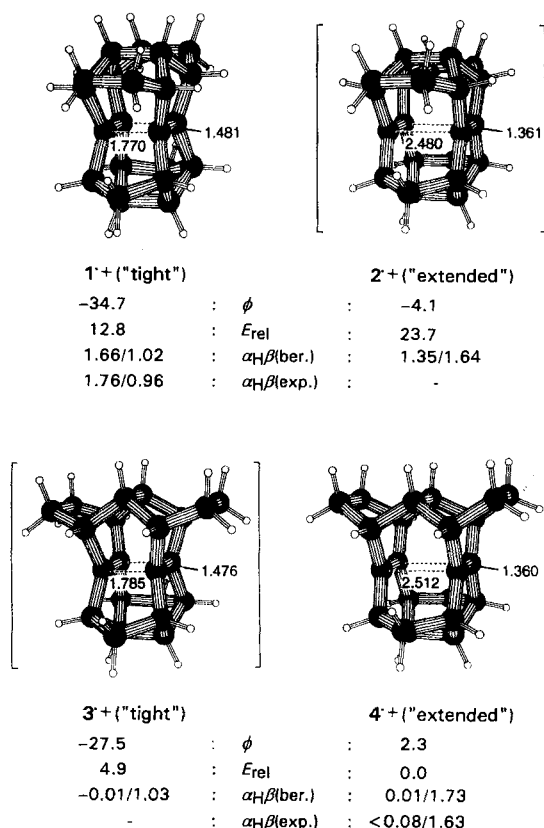


Abb. 5. Mit ab-initio-Methoden (UHF/3-21G) optimierte Strukturen der Radikalkationen $1^{+\cdot}$ – $4^{+\cdot}$. Bindungslängen und Transannularabstände [Å], olefinische Pyramidalisierung Φ [°] ((–)/(+) nach innen (außen)), Energien E_{rel} (relativ zum stabilsten Isomer $4^{+\cdot}$ [kcal mol $^{-1}$], ESR-Kopplungskonstanten (a_{H}/ϕ) [mT] (die jeweils ersten Werte zur [2.2]-Brücke).

allerdings – wie im Falle der (iso)[1.1.1.1]-Ionen^[2] – nur die „oben“ ([2.2], 1.76, <0.08 mT)/„unten“ ([1.1], 0.96, 1.63 mT) Zuordnung eindeutig. Vor allem im Hinblick auf die unterschiedliche Hybridisierung der quartären C-Zentren in den „tight“ und „extended“ Konfigurationen sind Interpretationen allein auf der Basis der McConnell-Gleichung problematisch^[2, 16].

Die Formulierung des aus **1** erzeugten, kurzlebigen Radikalkations als „tight“ (cyclobutanoid, $1^{+\cdot}$), des aus **3(4)** erzeugten, langlebigen Ions als „extended“ (π -Komplex, $4^{+\cdot}$) wird einmal mehr^[2, 5] durch ab-initio^[17] und INDO^[18]-Rechnungen gesichert (Abb. 5). Die Geometrien wurden auf UHF/3-21G-Niveau optimiert und durch Frequenzrechnungen als Minima bestätigt. Die INDO-Rechnungen zur Ermittlung der ESR-Proton-Kopplungskonstanten (a_{H}) basieren auf den ab-initio-bestimmten Geometrien. Nach diesen Rechnungen haben beide [2.2.1.1]Pagodane zwei Minima (Bindungslängen-Isomere $1^{+\cdot}$, $2^{+\cdot}$ und $3^{+\cdot}$, $4^{+\cdot}$) – im Pagodan-Gerüst ist die „tight“, im Isopagodan-Gerüst die „extended“ Form stabiler. Tatsächlich ist die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten ESR-Kopplungskonstanten besser für $1^{+\cdot}$ und $4^{+\cdot}$ ^[19]. Der symmetrische Übergang „tight“ \rightarrow „extended“ ist verboten, da es sich um Spezies mit verschiedenen Zustandssymmetrien handelt ($1^{+\cdot}$: $^2B_{2u}$; $2^{+\cdot}$: $^2B_{1u}$; $3^{+\cdot}$: 2B_2 ; $4^{+\cdot}$: 2B_1); die Umwandlung erfolgt vermutlich dennoch mit geringer Aktivierungsbarriere unter Symmetriebruch (z.B. über eine trapezoide Übergangsstruktur)^[20].

Eingegangen am 10. Dezember 1994 [Z 7538]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Cyclovoltammetrie · ESR-Spektroskopie · Käfigionen · Pagodane

- [1] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781.
- [2] H. Prinzbach, M. Wollenweber, R. Herges, H. Neumann, G. Gescheidt, R. Schmidlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1439; H. Prinzbach, G. Gescheidt, H.-D. Martin, R. Herges, J. Heinze, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- [3] G. K. Surya Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7764; R. Herges, P. von R. Schleyer, M. Schindler, W.-D. Fessner, *ibid.* **1991**, *113*, 3649.
- [4] Übersicht: H. D. Roth, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *163*, 131; N. L. Bauld, *Hole and Electron Transfer Catalyzed Pericyclic Reactions in Advances in Electron Transfer Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: P. S. Mariano), JAI Press, Greenwich (Connecticut), **1992**; P. Jungwirth, T. Bally, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5789; T. Bally, *Chimia* **1994**, *48*, 378; vgl. die kürzlich gelungene Charakterisierung des Quadricyclan-Radikalkations: K. Ishiguro, I. V. Khudyakov, P. F. McGarry, N. J. Turro, H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6933.
- [5] H. Prinzbach, B. A. R. C. Murty, W.-D. Fessner, J. Mortensen, J. Heinze, G. Gescheidt, F. Gerson, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 45; K. Weber, H. Prinzbach, R. Schmidlin, F. Gerson, G. Gescheidt, *ibid.* **1993**, *105*, 907 bzw. **1993**, *32*, 875; H. Prinzbach, K. Weber, *ibid.* **1994**, *106*, 2329 bzw. **1994**, *33*, 2239.
- [6] Vgl. die Stabilisierung der (planaren) $\text{C}^{+\cdot}(\text{CH})_4$ -Radikalkationen in den strukturell ähnlichen Alkaplan-Käfigen: J. E. Lyons, D. R. Rasmussen, M. P. McGrath, R. H. Nobes, L. Radom, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1667.
- [7] D. Elsässer, H.-D. Martin, B. Mayer, G. Lutz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2863; H.-D. Martin, B. Mayer, K. Weber, H. Prinzbach, unveröffentlicht; vgl. H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 283; R. Gleiter, R. Schäfer, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 369.
- [8] Dien **2** steht noch nicht zur Verfügung; typisch für die unterschiedliche Reaktivität der einzelnen (iso)Pagodane gelingt die Isomerisierung **1** \rightarrow **2** weder unter den bei [1.1.1.1]-Gerüsten vielfach bewährten Bedingungen der Bromaddition/Bromeliminierung noch durch den für **3** \rightarrow **4** erfolgreichen Photoelektronentransfer (PET) (s. Lit. [19]).
- [9] M. Wollenweber, R. Pinkos, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 117.
- [10] M. Wollenweber, Dissertation, Universität Freiburg, **1993**.
- [11] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831; D. H. Evans, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 313.

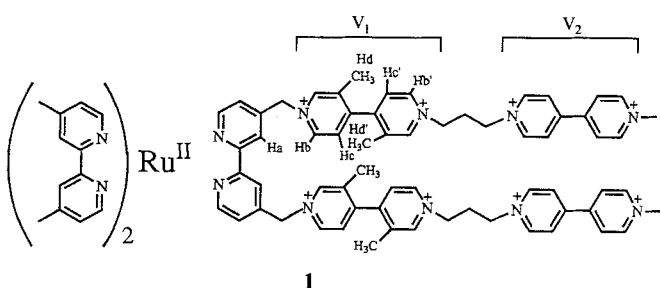
- [12] Nach jüngsten Befunden von Olah, Prakash und Herges wird **3(4)** – wie **1** [3] – in $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ (–78 °C) rasch zum σ -bishomoaromatischen Dikation (**3(4)²⁺**, NMR, IGLO) oxidiert.
- [13] Die Absorptionsspektren wurden simultan zum ESR-Signal aufgenommen (Bereich: 400–780 nm), siehe: G. Gescheidt, *Rev. Sci. Instr.* **1994**, *65*, 2145.
- [14] T. Shida, T. Haselbach, T. Bally, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *17*, 180.
- [15] Die 2p_z-Achse ist als Verlängerung des längeren C···C-Abstandes im zentralen Vierring definiert.
- [16] C. Heller, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1535; ein ähnliches Beispiel: M. Guerra, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2077.
- [17] Gaussian 92, Revision B, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Repogle, R. Gomperks, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1992**. Spin projection method: H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4530.
- [18] J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, **1970**.
- [19] Als „chemischer“ Hinweis auf die Existenz einer „Tight“-4c/3c-Konfiguration kann der Befund gelten, daß das aus dem *iso*-[1.1.1.1]Pagodon erzeugte Dikation [2] von Methanol zum Ausgangskohlenwasserstoff (nicht zum *iso*-[1.1.1.1]Dien) reduziert wird; das *iso*-[2.2.1.1]-Dikation **3(4)²⁺** addiert wie das [1.1.1.1]-Dikation [3] Methanol (G. A. Olah, G. R. S. Prakash, persönliche Mitteilung). Bemerkenswert ist auch, daß durch PET zwar [2.2.1.1]Isopagodon **3** zum *iso*-Dien **4** [8], nicht aber das [1.1.1.1]Isopagodon in das entsprechende *iso*-Dien isomerisiert werden kann (T. Voss, Dissertation, Universität Freiburg, **1995**).
- [20] Anmerkung bei der Korrektur (11. März 1995): Das cyclobutanoide [1.1.1.1]-Radikalkation [2] wurde kürzlich durch FDMR (Fluorescence Detected Magnetic Resonance) in *n*-Hexan (190 K – Raumtemperatur) beobachtet. Mit einer Lebensdauer von 0.2 μs ec bei 293 K wandelt es sich um in die offene Form. Die Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Hyperfeinkopplungskonstante ($a_{\text{H}\beta}$, 1.02 vs. 1.05 mT) ist hervorragend (A. D. Trifunac, D. Werst, persönliche Mitteilung).

Effektive Ladungstrennung in einem intermolekularen Komplex aus Elektronendonator und doppelarmiger Triade: ein Modellsystem für die Kontrolle des Elektronentransfers durch Umgebungseffekte**

Eran Zahavy, Martin Seiler, Sharon Marx-Tibbon,
Ernesto Joselevich, Itamar Willner*, Heinz Dürr,
Donald O'Connor und Anthony Harriman

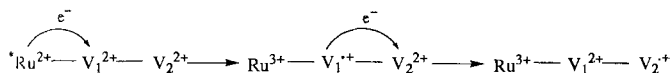
Der photosensibilisierte Elektronentransfer in Diaden, Triaden und Tetraden wurde in Hinblick auf deren Modellcharakter für das Reaktionszentrum der Photosynthese gründlich untersucht^[1-3]. Multi-Acceptor-Triaden oder -Tetraden weisen dann eine Stabilisierung der Redoxzwischenstufen und Ladungstrennung auf, wenn der intramolekulare Elektronentransfer schrittweise und gerichtet abläuft. Kürzlich konnten wir zeigen, daß in Donor-Sensibilisator-Acceptor-Verbindungen, die durch intermolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkungen stabilisiert werden, ein effektiver Photoelektronentransfer stattfindet^[4]. Das

Protein, in welches das Reaktionszentrum der Photosynthese eingebettet ist, hat große Bedeutung für die Kontrolle des Elektronentransfers und für die Ladungstrennung^[5]. Die Aneinanderkettung der Elektronen-Acceptoren innerhalb des Proteins unterstützt die räumliche Trennung der gebildeten Photoprodukte und bewirkt dadurch eine effiziente Ladungstrennung. Analog wird der Elektronentransfer durch den L-Ast des annähernd symmetrisch aufgebauten Reaktionszentrums der Photosynthese (mit L- und M-Untereinheiten) erleichtert^[6, 7]. Wir beschreiben nun den photoinduzierten Elektronentransfer innerhalb einer difunktionellen Photosensibilisator-Triade als Modellsystem für das Photosynthesenzentrum. Die Triade 1 (Gegenion: Cl⁻) wurde kürzlich von uns dargestellt^[8]. 1 ist aufge-



baut aus einer Tris(4,4'-dimethylbipyridin)ruthenium(II)-Einheit als Antenne, wobei an einen der Bipyridin-Liganden zwei Acceptorsysteme V kovalent gebunden sind. Die Bildung intermolekularer Komplexe zwischen der Triade und extern zugesetzten Elektronendonoren beeinflusst die Ladungstrennung innerhalb des entstandenen supramolekularen Verbandes wirkungsvoll. In dieser Hinsicht ahmt der Elektronendonor 3 mögliche Einflüsse proteinverknüpfter Elektronendonoren auf die Ladungstrennung im natürlichen photosynthetischen Reaktionszentrum nach.

In der difunktionellen Triade **1** sind die Komponenten bezüglich ihrer Redoxpotentiale derart gewählt, daß ein schrittweiser und gerichteter Elektronentransfer ermöglicht wird. Im Cyclovoltammogramm der Triade **1**, aufgenommen in einem Potentialbereich zwischen -1.6 und $+2$ V vs. Ag/AgCl als Bezugselektrode, sind vier Reduktionswellen bei -0.405 , -0.61 , -0.75 und -0.97 V zu erkennen, entsprechend den Reduktionsschritten der Triade $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{+} \cdot \text{V}_2^{+}$ (V = Elektronenacceptor-Einheit, siehe Formel **1**) zu den Spezies $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{+} \cdot \text{V}_2^{+}$, $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{+} \cdot \text{V}_2^{+}$, $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{+} \cdot \text{V}_2^{0}$ bzw. $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{0} \cdot \text{V}_2^{0(9)}$. Da das Oxidationspotential des Ru^{II} -Komplexes im angeregten Zustand -0.638 V (vs. Ag/AgCl) beträgt, ist der in Schema **1** dargestellte schrittweise Elektronentransfer thermodynamisch möglich.



Schema 1. Vektorieller Elektronentransfer in der Triade 1.

Der photoangeregte Polypyridin-Ru^{II}-Komplex **1** luminesziert mit einer Lebensdauer von 6 ± 0.1 ns. Die Lebensdauer der Vergleichsverbindung Tris(4,4'-dimethylbipyridin)ruthenium(II)-dichlorid ist mit $0.33 \mu\text{s}$ 55mal höher. Dies belegt die effektive Löschung des angeregten Zustandes in der Triade **1**. Untersuchungen der Diade **2** als zweiter Referenzsubstanz ergeben für **2** eine Lumineszenzlebensdauer von 15 ± 0.3 ns. Im Vergleich zu **2** läßt die kürzere Lumineszenzlebensdauer von **1** vermuten, daß

[*] Prof. I. Willner, E. Zahavy, S. Marx-Tibbon, E. Joselevich
Institute of Chemistry and Farkas Center for Light-Induced Processes
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem 91904 (Israel)
Telefax: Int. + 2/527715

M. Seiler, Prof. H. Dürr
Universität des Saarlandes, Organische Chemie, Fachbereich 11.2
Saarbrücken

Dr. D. O'Connor, Prof. A. Harriman
Center for Fast Kinetics Research, The University of Texas at Austin
Austin, Texas (USA)

[**] Dieses Forschungsprojekt wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) unter dem Zeichen 032 91 19 A6 gefördert.