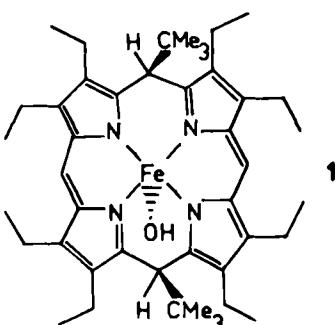


die man an rhombischen ESR-Spektren erkennt, während 1 ein axiales Spektrum hat ($g_{\perp} = 5.84$, $g_{\parallel} = 2.00$).



Die Konfiguration von 1 (als Dimethylacetamid-Solvat) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Fig. 1). Die wesentlichen Struktur-Parameter (Fe—O 188.6(1.0), Fe—N 204.4(3.0) pm; Verschiebung des Fe-Atoms aus der Ebene der vier N-Atome um 40 pm in Richtung auf die OH-Gruppe) stimmen mit der Erwartung für ein high-spin-Eisen(III)-porphinat überein^[9]. Der Makrocyclus ist dachförmig geknickt (Diederwinkel 42.9°); die *tert*-Butylgruppen befinden sich wie „Schornsteine“ auf dem Dachfirst (wie die α,γ -Methylgruppen in α,γ -Dimethylporphodimethen-Komplexen^[2]).

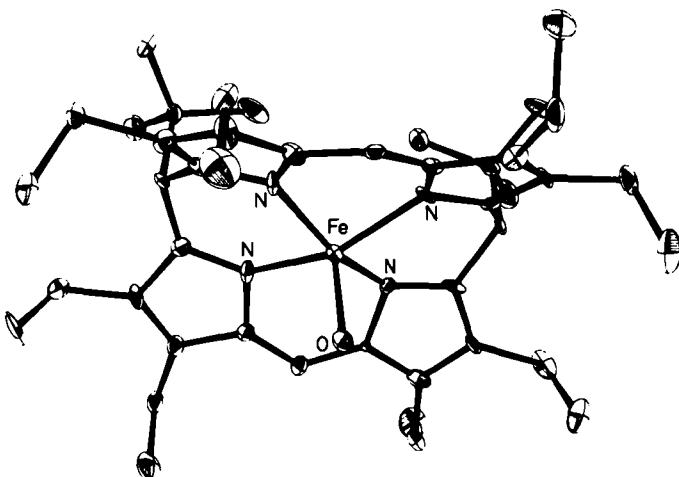


Fig. 1. Anti-axiale Konfiguration des einkernigen Hydroxo-eisen(III)-porphodimethens 1 im Kristall [8] (Blickrichtung unter das Dach).

Sehr überraschend ist die anti-axiale Konfiguration der *tert*-Butylgruppen und des Hydroxo-Liganden. Offenbar verhindern die beiden *tert*-Butylgruppen die Anlagerung eines Liganden in *syn*-axialer Position. In einigen verwandten α,γ -Dimethylporphodimethen-Komplexen penta-koordinierter Metall-Ionen, z. B. des Titanyl-Ions, wird allerdings die *syn*-axiale Position bevorzugt^[2].

Da die Kondensation zweier Moleküle 1 zu einem μ -Oxo-Komplex unterbleibt, obwohl die *tert*-Butylgruppen den Hydroxo-Liganden nicht behindern, muß man folgern, daß das α,γ -Bis(*tert*-butyl)porphodimethen-Skelett beidseitige sterische Hinderung bewirkt – einerseits durch die sperrigen *tert*-Butylgruppen, andererseits durch die Faltung des Makrocyclus, die nicht einmal die Bildung einer sehr überdehnten Fe—O—Fe-Brücke auf der *endo*-Seite zuläßt. Diese Art sterischer Hinderung verändert die Reaktionen kleiner Moleküle mit den von 1 abgeleiteten Hämmen, die gegenwärtig untersucht werden.

Eingegangen am 8. Februar 1982 [Z 101]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 996–1003

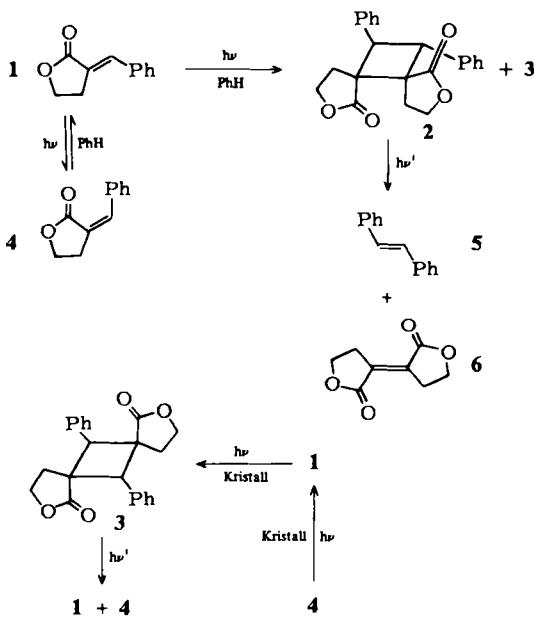
- [2] J. W. Buchler, Angew. Chem. 90 (1978) 425; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17 (1978) 407.
- [3] a) J.-M. Cense, R.-M. Le Quan, Tetrahedron Lett. 1979, 3725; b) J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, J. B. Evans, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 2884; c) M. J. Gunter, L. N. Mander, K. S. Murray, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 799; d) M. J. Gunter, L. N. Mander, K. S. Murray, P. E. Clark, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 6784.
- [4] a) J. W. Buchler, L. Puppe, Justus Liebigs Ann. Chem. 740 (1970) 142; b) J. W. Buchler, K. L. Lay, Z. Naturforsch. B 30 (1975) 385.
- [5] a) A. Botulinski, J. W. Buchler, K. L. Lay, J. Enslin, H. Twilfer, J. Billecke, H. Lucken, B. Tonn, Adv. Chem. Ser., Symp. Ser., American Chemical Society, im Druck.
- [6] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50147, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] W. R. Scheidt, C. A. Reed, Chem. Rev. 81 (1981) 543.

Quantitative Photodimerisierung von kristallinem α -Benzyliden- γ -butyrolacton**

Von Gerd Kaupp*, Ernst Jostkleigrewe und Hans-Jörg Hermann

Das aus γ -Butyrolacton und Benzaldehyd gut zugängliche Lacton 1 ($F_p = 115$ –116 °C)^[1] ist als Fungizid und Pflanzenwachstumsregulator^[2] von Bedeutung. Die Photochemie von 1 (*trans/cis*-Isomerisierung; Lösungsmitteladdition) gab Anlaß zu umfangreichen Spekulationen^[3]; wir fanden, daß 1 in Lösung und im Kristall photodimerisiert.

Während die Belichtung von 1 in Benzol (Hg-Hochdrucklampe Hanovia 450 W, Solidex-Filter, N_2 , 1 g, 3 d, Umsatz 37%) 16% 4, 12% 2 (nach präparativer Dünnschichtchromatographie an SiO_2 mit CH_2Cl_2 , $F_p = 170$ °C) und 4% 3 sowie eine nicht identifizierte Verbindung (ca. 5%; $^1\text{H-NMR}$ -Analyse) ergibt, entsteht bei Belichtung von kristallinem 1 kein 4 (vgl. ^[4]); schnell und quantitativ (1 g 1 wird in 5 h umgesetzt) bildet sich ausschließlich das Kopf-/Schwanz-*anti*-Dimer 3, das nach Kristallisierung aus CCl_4



[*] Prof. Dr. G. Kaupp, E. Jostkleigrewe, H.-J. Hermann
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg
Korrespondenzadresse:
Fachbereich Chemie – Organische Chemie – der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. D. Hunkler danken wir für die NMR-Spektren.

analysenrein erhalten wird ($F_p = 242^\circ\text{C}$). Die Photolyse der Dimere **2** und **3** (253.7 nm, 83 K) führt in Einklang mit dem *cis*-Effekt^[5a] überwiegend zu **5^[5a]** und **6^[5b]** bzw. **1** und **4** (beide Orientierungen!). Die Symmetrie der Stereoisomere **2** und **3** zeigt sich in den 250 MHz-¹H-NMR-Spektren^[6].

Der vollkommen regio- und stereospezifische sowie schnelle und quantitative Verlauf der Photolyse des kristallinen Lactons **1** ist bemerkenswert, da andere Benzyliden-Verbindungen ohne zu schmelzen auch mehrere Photodimere nebeneinander bilden können^[4]. Die Spezifität geht hier sogar so weit, daß auch das durch Photolyse (wie oben) von kristallinem **4** ($F_p = 90^\circ\text{C}$)^[3]; selten beobachtete *Z/E*-Isomerisierung im Kristall!) intermedial erzeugte und ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesene **1** ausschließlich zu **3** photodimerisiert.

Neben den kristallchemischen Aspekten erscheint der besonders leichte präparative Zugang zu **3** attraktiv. Wie für einen analogen Fall beschrieben^[4] kann der Kristallfilm des Edukts **1** durch Eindampfen seiner Lösungen (z. B. in Dichlormethan) oder durch Erstarren seiner Schmelze ohne besondere Vorkehrungen erzeugt und ohne Luftausschluß belichtet werden. Nach diesen Ergebnissen sind auch Belichtungen feinverteilter Kristallfilme des biologisch wirksamen^[2] **1** mit Sonnenlicht (dessen kurzwelliger Anteil von **1** absorbiert wird^[3]) eingehenderer Studien wert.

Eingegangen am 8. Januar 1982 [Z 105 a]

- [1] W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 596 (1955) 158 (besonders S. 183); H. Krzikalla, H. Plieninger, K. Maier, DBP 844 292 (1952), BASF AG; *Chem. Abstr.* 52 (1958) P 10 199 d.
- [2] K. Sakurai, H. Matsumoto, J. Adachi, *Yakugaku Zasshi* 88 (1968) 919; *Chem. Abstr.* 69 (1968) 94792j; H. Wamhoff, G. Matolcsy, *Z. Naturforsch. B* 24 (1969) 651; Y. Iino, A. Tanaka, K. Yamashita, *Agric. Biol. Chem.* 36 (1972) 2505; S. Huneck, K. Schreiber, C. Schulze, G. Sembdner, DDR-Pat. 112884 (1975); *Chem. Abstr.* 84 (1976) P 116942x.
- [3] V. M. Dashunin, R. I. Shekhtman, *J. Org. Chem. USSR (Engl.)* 8 (1972) 2645; N. Baumann, M. Sung, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4157; E. F. Ullman, N. Baumann, *ibid.* 90 (1968) 4158; 92 (1970) 5892; N. Baumann, *Chimia* 27 (1973) 471.
- [4] G. Kaupp, I. Zimmermann, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1018.
- [5] a) G. Kaupp, *Angew. Chem.* 86 (1974) 741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 817; G. Kaupp, M. Stark, H. Fritz, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3624, zit. Lit.; b) A. Schmitz, U. Kraatz, F. Korte, *ibid.* 108 (1975) 1010; L. Jannischke, W. Kreiser, *Synthesis* 1976, 314.
- [6] ¹H-NMR (CDCl₃): 2: δ = 7.39–7.18 (10 H); 4.47 (2 H, s); 4.16 (2 H, ddd, *J* = 9, 9, 2); 3.99 (2 H, ddd, *J* = 11, 9, 6); 2.77 (2 H, ddd, *J* = 14, 6, 2); 1.98 (2 H, ddd, *J* = 14, 11, 9); 3: δ = 7.43–7.28 (10 H); 4.39 (2 H, s); 4.20 (2 H, br. dd, *J* = 9, 8.5, ca. 0.5); 4.04 (2 H, ddd, *J* = 11.5, 9, 5); 2.83 (2 H, br. ddd, *J* = 13, 5, ca. 0.5); 2.26 (2 H, ddd, *J* = 13, 11.5, 8.5 Hz).

Laserphotolyse – ein neuer Weg zur Ladungstrennung**

Von Gerd Kaupp* und Ernst Jostkleigrewe

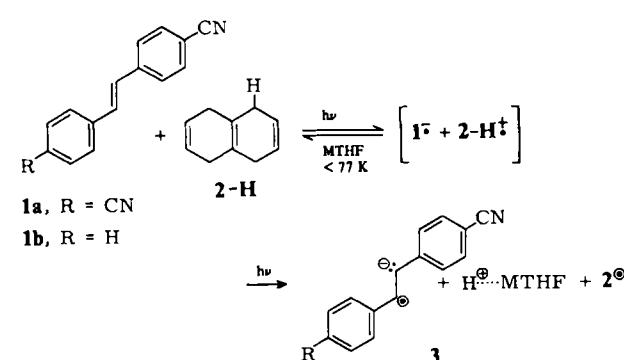
Während die Photoionisierung zu stabilen Radikalkationen heute problemlos ist, bereitet die – potentiell für Lichtenergiespeicherung verwertbare – photochemische Ladungstrennung zu stabilen Radikalionen und (Folge-)Kationen erhebliche Schwierigkeiten^[2]. Wir berichten über eine neue Technik, Ladungstrennungen durch Photodeprotonierung von Radikalionen-Paaren zu erreichen.

[*] Prof. Dr. G. Kaupp, E. Jostkleigrewe
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

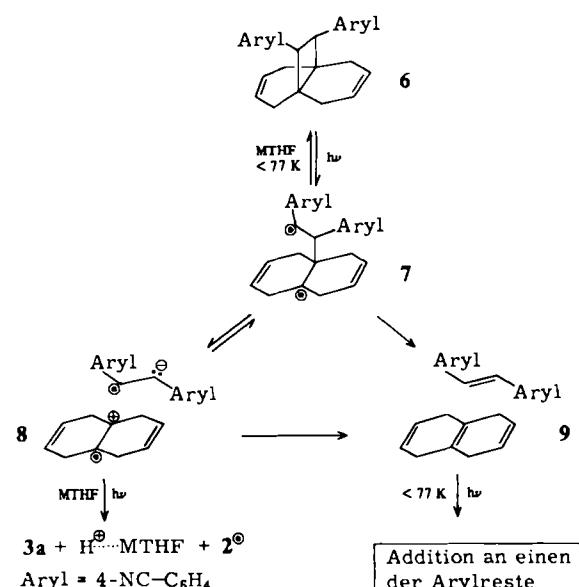
Korrespondenzadresse:
Fachbereich Chemie – Organische Chemie – der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Belichtung von **1** bei 15–77 K im polaren 2-Methyltetrahydrofuran(MTHF)-Glas liefert vor allem in Gegenwart weiterer Elektronendonoren wie **2-H** (oder Toluol oder Triethylamin) nur dann die VIS-spektroskopisch nachweisbaren Radikalionen **3**, wenn mit kurzweligen Lichtquellen (60–250 bzw. ≥ 10 mJ-Nanosekundenpulse eines Excimerlasers bei 248 oder der stimulierten H₂-Ramanemission bei 277 nm) gepulst angeregt wird. Unter diesen Bedingungen kann nach der Elektronenübertragung das mit **1**⁻ gepaarte Radikalkation **2-H⁺** sofort Licht absorbieren^[4] und dann photodeprotonieren. **3a** ($\lambda_{\max} = 567$, 545 (sh), 505 (sh) nm) und **3b** ($\lambda_{\max} = 517.5$, 485, 440 nm) entstehen nicht, wenn bei 335 nm gepulst (ca. 10 mJ; Farbstofflaser) oder mit 15W-Hg-Niederdruckbrennern kontinuierlich angeregt wird.



Eine „spontane“ Deprotonierung von **2-H⁺** (bzw. von Toluol- oder Triethylamin-Radikalkationen) mit Ausschleusung des Protons aus dem Ionenpaar-Käfig^[2b] ist hier zu langsam, um mit der Rückübertragung des Elektrons (zu **1** + **2-H**) zu konkurrieren. Entsprechend läßt sich das Spektrum des Radikalions von 4,4'-Dicyanacetylen ($\lambda_{\max} = 499$, 481.5 nm) nur durch gepulste Laseranregung (248 nm, mit **2-H** in MTHF-Gläsern) erhalten.



Die neue Technik der Ladungstrennung ermöglicht auch bei Cycloreversionen (als Konkurrenzreaktion) die Erzeugung von spektroskopisch nachweisbaren Radikalionen. So führt die gepulste Laseranregung (248; 277 nm) von **6** in MTHF bei 15–77 K zu **3a** (VIS-Spektrum). In Konkurrenz zur Cycloreversion von (teilweise auch aus **8** rückge-