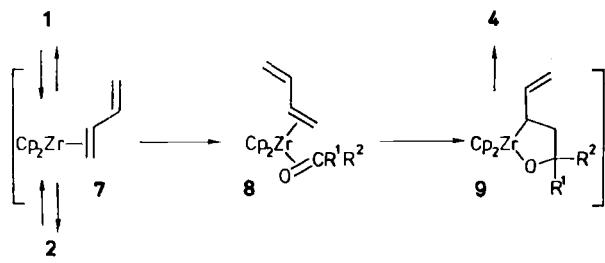


(45:55) mit Benzophenon **3a** bei tiefen Temperaturen. Oberhalb -25°C entsteht langsam [$\tau_{1/2}(-20^{\circ}\text{C}) \approx 1\text{ h}$] **4a**. Die thermisch induzierte Gleichgewichtseinstellung **1** \rightleftharpoons **2** ist „eingefroren“^[2]; $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wird ausschließlich die Reaktion von **1** mit **3a** registriert.

Während auch nach mehreren Stunden bei -50°C keine thermisch induzierte Reaktion zu beobachten ist, setzt sich **1** photochemisch (Philips HPK 125; Pyrex-Filte) mit **3a** in wenigen Minuten um. Dabei erweist sich auch (*s-cis*-Butadien)zirconocen **2** nicht länger als inert: Aus dem Gemisch der Isomere **1** und **2** wird **2** mit ähnlicher Geschwindigkeit wie **1** unter Bildung von **4a** verbraucht.



Diese Beobachtungen legen nahe, daß sich **4** – entsprechend der Reaktion von **1** \rightleftharpoons **2** mit Olefinen^[4] – aus dem Intermediärprodukt (η^2 -Butadien)zirconocen **7**^[9] über die Zwischenstufen **8** und **9** bildet. Daher ist zu vermuten, daß die Selektivitätssteuerung der zirconoceninduzierten Verknüpfung von konjuguierten Dienen mit Aldehyden und Ketonen in einigen Fällen entscheidend von Bildung und Eigenschaften intermediärer (η^2 -Dien)metallocen-Komplexe abhängen kann^[10].

Eingegangen am 2. Februar 1983 [Z 265]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 675–690

- [2] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6344; G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3300, 3311.
- [3] H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1981, 671.
- [4] G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 915, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 913, 913; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1974, 1984.
- [9] U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Organometallics* 2 (1983), im Druck.
- [10] A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2952; V. Skibbe, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 15.

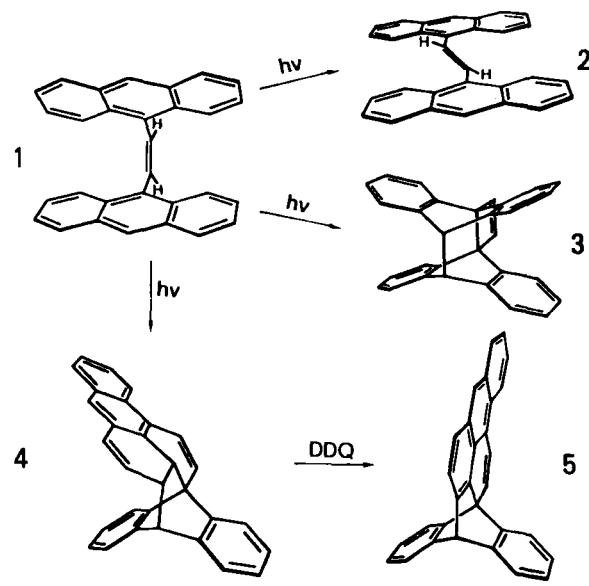
cis-1,2-Di(9-anthryl)ethylen: Photochemische Isomerisierung durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion

Von Hans-Dieter Becker*, Kjell Sandros und
Kjell Andersson

Professor Günther O. Schenck
zum 70. Geburtstag gewidmet

Wir haben kürzlich *cis*-1,2-Di(9-anthryl)ethylen **1** synthetisiert, um dessen photochemische und photophysikalische Eigenschaften mit denen des *trans*-Isomers **2** zu vergleichen^[1–3]. Versuche, **2** photochemisch in sein *cis*-Isomer **1** umzuwandeln, waren erfolglos. Die Anregung von **1** mit Licht ($\lambda > 300\text{ nm}$) gab jedoch nahezu quantitativ das *trans*-Isomer **2** neben kleinen Anteilen des [$4\pi + 4\pi$]-Cycloadd-

dukts **3**^[2]. Hingegen wurden bei geringem Umsatz von **1** für die geometrische Isomerisierung zu **2** und die Cycloaddition zu **3** etwa gleiche Quantenausbeuten von 0.0007 gemessen.



Wir haben jetzt die Wellenlängenabhängigkeit der photochemischen Isomerisierung von **1** untersucht und dabei eine neuartige intramolekulare Cycloaddition gefunden, bei der die 1,2-Bindung eines Anthracen- π -Systems als Dienophil an einer Diels-Alder-Reaktion teilnimmt.

Belichtet man eine Lösung von **1** (20 mg) in Cyclohexan (900 mL) bei 50°C ($\lambda > 392\text{ nm}$), so findet in 6 h vollständige Isomerisierung statt. Nach Abtrennung des *trans*-Isomers **2** (37% Ausbeute) verbleibt neben geringen Anteilen an **3** überraschenderweise das neue, dissymmetrische Photoisomer **4** (50% Ausbeute, farblose Kristalle, Fp ca. 180°C (Zers.)).

In Einklang mit der Struktur **4** sind das Massenspektrum, das 270 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und das Elektronenspektrum (Fig. 3a). Darüber hinaus wird die Strukturzuordnung durch Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzoquinon (DDQ) zum Triptycenderivat **5** gestützt (gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 293^{\circ}\text{C}$). Das Elektronenspektrum von **5** zeigt den Chromophor eines planaren 9-Vinylanthracens [$\lambda_{\text{max}} (\varepsilon \times 10^{-3}) = 440$ (13), 414 (10.4), 391 (4.9), 371 (1.9), 314 sh (3.2), 271 (66)].

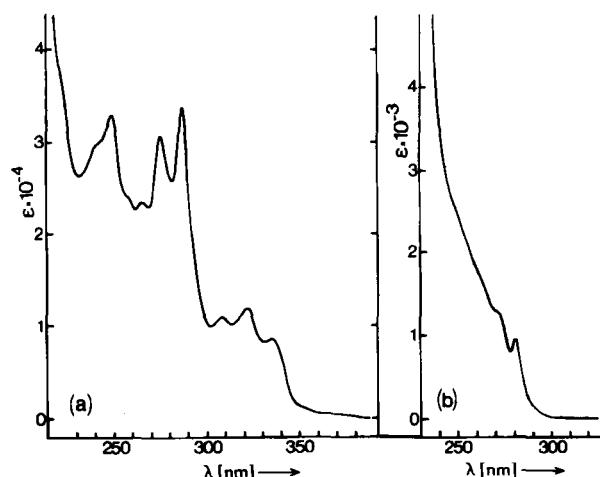


Fig. 3. Elektronenspektren der Cycloaddukte a) **4** und b) **3** in Cyclohexan.

Bei der Belichtung von **4** ($\lambda < 360 \text{ nm}$) wird **1** zurückgebildet. Die Quantenausbeute der Cycloreversion beträgt 0.20, ist also etwa 300mal größer als die der Bildung von **4** aus **1**. Aus diesem Grunde kann **4** nur erhalten werden, wenn seine Anregung durch geeignete Filteranordnungen vermieden wird. Die Quantenausbeute der photolytischen Cycloreversion **3** → **1** ist zwar dreimal größer als die der Reaktion **4** → **1**, doch schließt das UV-Spektrum von **3** (Fig. 3b) eine Anregung aus, wenn **1** in einer Pyrex-Aparatur belichtet wird.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die photochemische Bildung von **4** erwies sich die niedrige Konzentration von **1** beim oben beschriebenen Experiment (20 mg in 900 mL Cyclohexan). Zahlreiche Versuche mit höheren Konzentrationen waren erfolglos, weil das *trans*-Isomer **2**, dessen Löslichkeit bei Raumtemperatur nur etwa 2 mg/L beträgt, kristallin ausfiel und Hauptprodukt wurde. Überraschenderweise übertrifft die Quantenausbeute der *cis-trans*-Isomerisierung die der intramolekularen Cycloaddition **1** → **4**, sobald die Ausfällung von **2** begonnen hat. Absorptionspektroskopisch lässt sich nachweisen, daß die Bildung von **4** aus **1** praktisch zum Stillstand kommt, sich aber die Geschwindigkeit der Isomerisierung von **1** zu **2** erhöht, wenn ein großer Teil des einfallenden Lichtes von kristallinem **2** absorbiert wird. Die Anwendung anderer Lösungsmittel, in denen **2** leichter löslich ist als in Cyclohexan, wird dadurch beeinträchtigt, daß die Quantenausbeute der *cis-trans*-Isomerisierung vom Lösungsmittel abhängt^[2] und gerade in Cyclohexan die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von **1** zu **4** wirksam mit der geometrischen Isomerisierung zu **2** konkurriert kann.

Eingegangen am 3. Februar 1983 [Z 266]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 609–619

- [1] H.-D. Becker, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1589.
[2] H.-D. Becker, L. Hansen, K. Andersson, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5419.
[3] H.-D. Becker, K. Sandros, L. Hansen, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 821.

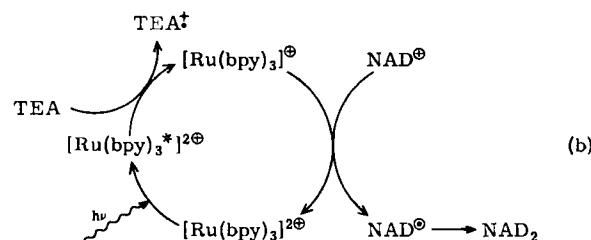
Selektive Erzeugung von NADH durch sichtbares Licht**

Von Rainer Wienkamp und Eberhard Steckhan*

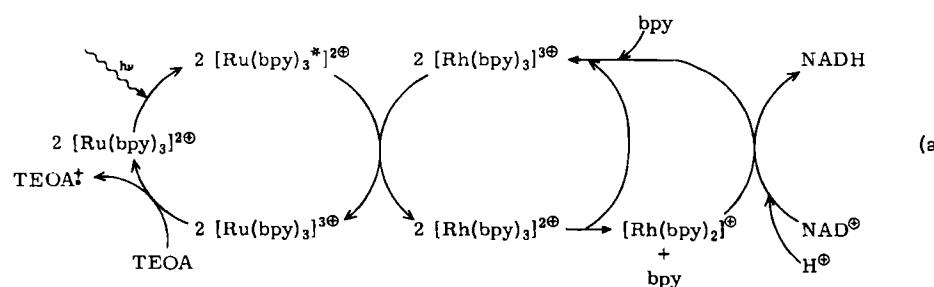
Kürzlich berichteten wir über die Reduktion von NAD⁺ zu NADH mit dem elektrochemisch erzeugten Zwei-Elektronen-Überträger $[\text{Rh}(\text{bpy})_2]^{2+}\text{I}^+$. Dabei verhindert der Rhodiumkomplex die bei direkten elektrochemischen Reduktionen übliche Bildung enzymaktiver Dimere. Uns gelang nun die durch sichtbares Licht induzierte Herstellung von enzymaktivem NADH aus NAD⁺ unter Verwendung des photochemisch gebildeten Bipyridin-Ruthenium(I)-Komplexes. Dabei dient in bekannter Weise^[2]

Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) als Sensibilisator und 2,2',2''-Nitritoltriethanol (Triethanolamin, TEOA) als Elektronendonator [Gl. (a)]. Die Quantenausbeute für das Photoprodukt $[\text{Rh}(\text{bpy})_2]^{2+}$ beträgt 0.13^[2b].

In 80 mL einer 0.42 M wäßrigen Lösung von TEOA, mit konzentrierter H_2SO_4 auf pH 9.7 eingestellt, wurden in Gegenwart von 200 μmol $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{L}(\text{SO}_4)_2$ und 100 μmol $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ 300 μmol NAD⁺ umgesetzt; unter Wasserkühlung wurde mit einem Diaprojektor (300W-Halogenlampe) und einer kreisförmigen 25W-Leuchtstoffröhre ohne Linsensystem zur Konzentrierung der Strahlung und ohne Filterung bestrahlt. Nach 4 h waren 60 μmol , nach 6.75 h 90 μmol und nach 24 h 230 μmol NADH entstanden (Nachweis nach Filtration über Dowex 50 W X 4 durch enzymatische Reduktion von Cyclohexanon mit Pferdeleber-Alkohol-Dehydrogenase). NAD-Dimere waren bei einer Nachweisgrenze von ca. 0.5 μmol nicht zu beobachten. In Abwesenheit der Relaisverbindung $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{2+}$ unterbleibt die Photoreduktion von NAD⁺ zu NADH. Aliphatische Ketone werden weder durch $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ noch durch $[\text{Rh}(\text{bpy})_2]^{2+}$ reduziert. Bei höheren NAD⁺-Konzentrationen bleibt zwar der Umsatz von 10 bis 15 $\mu\text{mol}/\text{h}$ erhalten, doch macht sich bei Bestrahlung von länger als 24 h die Lichtempfindlichkeit von NADH bemerkbar: seine Konzentration nimmt wieder ab. In weiteren Versuchen muß daher die UV-Strahlung ($\lambda < 400 \text{ nm}$) herausgefiltert werden.



Die kürzlich von *Kiwi*^[3] zur Speicherung von Sonnenenergie vorgeschlagene Reduktion von NAD⁺ mit dem aus photochemisch angeregtem $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und Triethylamin (TEA) als Elektronendonator entstehenden starken Reduktionsmittel $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (7:3) führt entgegen den Angaben des Autors nicht zu enzymaktivem NADH, sondern zu NAD-Dimeren [Gl. (b)]. Die angebliche NADH-Bildung wurde ausschließlich absorptionspektroskopisch bei 340 nm verfolgt ($\epsilon_{\text{NADH}} = 6220 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Wir stellten fest, daß die durch Ein-Elektron-Reduktion erzeugten NAD-Radikale wie aus anderen Untersuchungen bekannt^[4] praktisch ausschließlich zu dünnenschichtchromatographisch nachweisbaren, enzymaktiven NAD-Dimeren reagieren. Mit Pferdeleber-Alkohol-Dehydrogenase und Cyclohexanon als Substrat wurde keine



[*] Prof. Dr. E. Steckhan, R. Wienkamp
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

Enzymaktivität festgestellt. Da ähnlich wie NADH auch die NAD-Dimere bei 340 nm ($\epsilon_{\text{NAD}_2} = 6650 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) absorbieren, ist diese Nachweismethode für NADH ungeeignet. Der von *Kiwi* verwendete Bipyridin-Ruthenium(II)-Komplex hat wegen der Instabilität des Photoprodukts