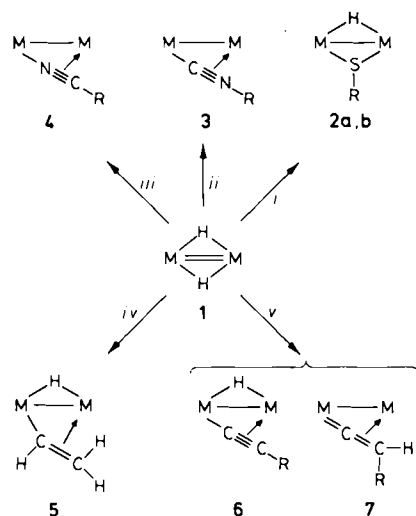


rer H<sub>2</sub>-Eliminierung zu den  $\mu$ - $\sigma$ , $\pi$ -Isocyanido- **3** bzw. -Nitrilo-Verbindungen **4**. Mit elementarem Schwefel wird durch Insertion der  $\mu$ -Mercapto-Komplex **2b** erhalten; er liegt in Lösung als Mischung zweier Isomere vor, die sich wahrscheinlich in der Orientierung des SH-Vektors relativ zur Mn<sub>2</sub>S-Ebene unterscheiden (ober- oder unterhalb der Ebene).



Schema 1. i: **2a** (R = *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1 Äquiv. *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SH, Toluol, Raumtemperatur, 10 min; **2b** (R = H), 1 Äquiv. S<sub>8</sub>, Toluol, Raumtemperatur, 5 min. ii: **3** (R = *t*Bu), 1 Äquiv. *t*BuNC, Toluol, Raumtemperatur, 5 min. iii: **4** (R = Me), MeCN im Überschuß, Toluol, Raumtemperatur, 2 h. iv: **5**, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> im Überschuß, THF, Raumtemperatur, 4 h. v: **6** und **7** (R = *t*Bu), *t*BuC<sub>2</sub>H im Überschuß, THF, 3 d.

Ebenso reagiert der Komplex **1** bei Raumtemperatur mit Alkinen RC<sub>2</sub>H (R = H, Ph, *t*Bu), wobei Art der Produkte und ihre Anteile im Produktgemisch weitgehend vom Rest R abhängen; so führt für R = H Insertion in eine Mn-H-Bindung zum  $\mu$ - $\sigma$ , $\pi$ -Vinylkomplex **5**, während für R = *t*Bu die  $\mu$ - $\sigma$ , $\pi$ -Acetylidverbindung **6** als Hauptprodukt entsteht. Nach NMR-spektroskopischer Untersuchung haben **5** und **6** bei Raumtemperatur eine fluktuierende Struktur. Für R = *t*Bu wird als Nebenprodukt **7**<sup>[7]</sup> erhalten, das nach einer Röntgenstrukturuntersuchung<sup>[8]</sup> einen  $\mu$ - $\sigma$ , $\pi$ -Vinyliden-Liganden enthält.

Eingegangen am 18. April,  
veränderte Fassung am 20. Juni 1988 [Z 2708]

- [1] a) R. D. Adams, J. P. Selegue in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, Oxford 1982, S. 1032; b) K. Burgess, *Polyhedron* **3** (1984) 1175.  
[2] H. C. Aspinall, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 838.  
[3] K. Henrick, J. A. Iggo, M. J. Mays, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 209.  
[4] V. Riera, M. A. Ruiz, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1505.  
[5] V. Riera, M. A. Ruiz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2617.  
[6] Siemens-AED-Diffraktometer (MoK $\alpha$ ; 1: orthorhombisch, *Pbca*, Z = 8, *a* = 10.519(5), *b* = 19.220(7), *c* = 29.223(9) Å; *V* = 5908(4) Å<sup>3</sup>; *M<sub>r</sub>* = 664.35,  $\rho_{\text{calc}}$  = 1.494 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  = 9.68 cm<sup>-1</sup>; 3 <  $\theta$  < 28°, 7902 Reflexe, 4634 beobachtet mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*), *R* = 0.0426, *R<sub>w</sub>* = 0.0632. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[7] **1**: IR (Toluol, [cm<sup>-1</sup>]):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  = 2035 s, 2005 s, 1955 s, 1920 br, vs; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J* in Hz):  $\delta$  = -17.5 (t, *J<sub>PH</sub>* = 21, Mn( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Mn). **2a**: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  = 2035 s, 2005 s, 1954 m, 1935 sh, 1917 s; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -14.5 (t, *J<sub>PH</sub>* = 21, Mn( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Mn). **2b**: IR (Hexan):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  = 2035 s, 2005 s, 1960 s, 1927 br, vs; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -0.8 (t, *J<sub>PH</sub>* = 20, Mn( $\mu$ -SH)<sub>2</sub>Mn, Hauptisomer), -2.3 (t, *J<sub>PH</sub>* = 15, Mn( $\mu$ -SH)<sub>2</sub>Mn, Nebenisomer), -15.3 (t, *J<sub>PH</sub>* = 20, Mn( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Mn); <sup>31</sup>P-

NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 56.5 (s, Nebenisomer), 49.1 (s, Hauptisomer). **3**: IR (Toluol):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  = 2028 vs, 1975 vs, 1953 s, 1912 vs, 1890 m;  $\tilde{\nu}(\text{CN})$  = 1757 m, 1720 w; <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 68.6 (d, *J<sub>PP</sub>* = 80), 60.36 (d, *J<sub>PP</sub>* = 80); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 232, 226.5, 223.7, 217.0, 213.5 (relative Intensitäten 1:2:2:1:1, CO und CNR). **4**: IR (Toluol):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  = 2022 vs, 1968 vs, 1945 s, 1910 vs, 1887 m; <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 56.2, 54.2 ([AB]-System, *J<sub>PP</sub>* = 65); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -60°C):  $\delta$  = 231.5 (d, *J<sub>PC</sub>* = 24, CO), 230.6 (d, *J<sub>PC</sub>* = 28, CO), 227.1 (m, CO), 222.7 (m, CO), 216.4 (d, *J<sub>PC</sub>* = 28, CO), 214.7 (d, *J<sub>PC</sub>* = 38, CO), 157.2 (m, NCCH<sub>3</sub>). **5**: IR (Hexan):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  = 2041 s, 2005 s, 1970 m, 1935 vs, 1920 s; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.8 (m, Mn-CH=CH<sub>2</sub>), 5.0 (d, *J<sub>HH</sub>* = 9), 4.6 (d, *J<sub>HH</sub>* = 16, Mn-CH=CH<sub>2</sub>), -17.1 (t, *J<sub>PH</sub>* = 19, Mn( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Mn); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 62.2 s; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 164.4 (Mn-CH=CH<sub>2</sub>), 83.6 (Mn-CH=CH<sub>2</sub>). **6**: IR (Hexan):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  = 2042 vs, 2012 s, 1961 s, 1943 s, 1931 vs,  $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$  = 1975 sh, w; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -14.2 (t, *J<sub>PH</sub>* = 21, Mn( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Mn); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, -80°C):  $\delta$  = 52.6 s; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 110.3 (t, *J<sub>PC</sub>* = 18, Mn-C $\equiv$ C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 107.2 (s, Mn-C $\equiv$ C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **7**: IR (THF):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  = 2028 s, 1962 vs, 1910 s, 1890 m; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.55 (m, C=C(H)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, -50°C):  $\delta$  = 79.7 s, (CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 79.7, 78.6 ([AB]-System, *J<sub>PP</sub>* = 122); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 84.8 (C=C(H)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

[8] F. J. Garcia Alonso, V. Riera, M. A. Ruiz, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, unveröffentlicht.

## Ein neuartiger Tris(azo)makrobicyclus – Synthese, Photochemie und Isomerentrennung\*\*

Von Hans-Willi Losensky, Heinz Spelthann, Albert Ehlen,  
Fritz Vögtle\* und Joachim Bargon\*

Die reversible Änderung physikalischer und chemischer Materialeigenschaften gewinnt auch auf dem Gebiet der Wirt/Gast-Chemie<sup>[1]</sup> und der optischen Informationsspeicherung<sup>[2]</sup> an Bedeutung.

Wir beschreiben hier erstmals die photochemisch reversibel schaltbaren Azomakrocyclen vom Typ 1–5 sowie die Makrobicyclen **6a**, **b**, in denen drei symmetrisch angeordnete Azobenzol-Baueinheiten verknüpft sind. Die Amin-Stickstoffatome dienen zur Erhöhung der Löslichkeit in polaren oder sauren Medien.

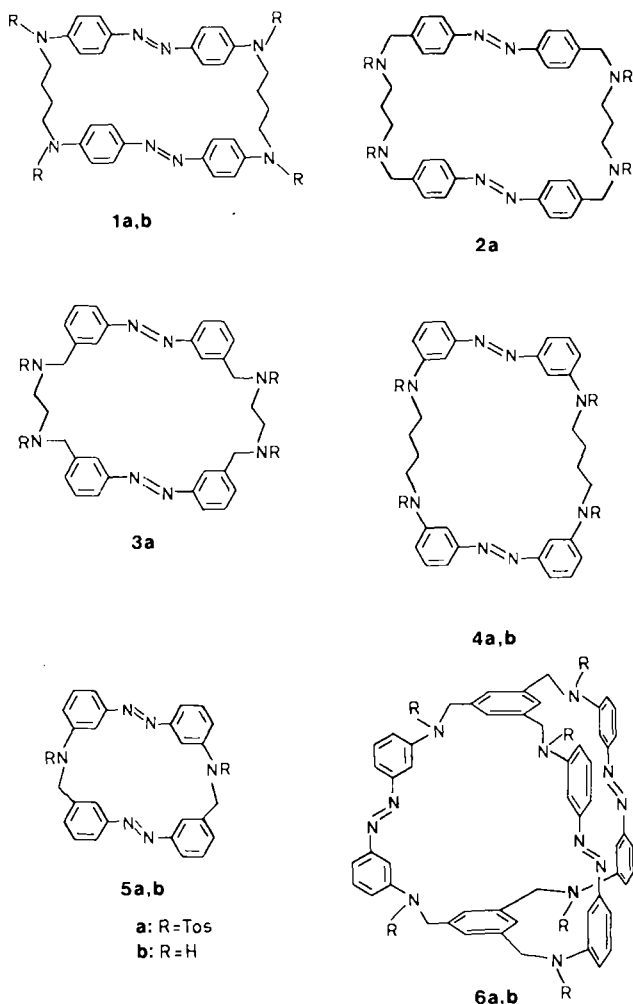
Die Monocyclen **1a** und **4a** mit Anilideneinheiten lassen sich aus den entsprechenden Bis(tosylamino)azobenzolen und 1,4-Dibrombutan herstellen. Die Benzylamide **2a** und **3a** sind aus Bis(brommethyl)azobenzolen und  $\alpha,\omega$ -Bis(tosylaminen) zugänglich<sup>[3]</sup>. Die Cyclisierung von 3,3'-Bis(tosylamino)azobenzol mit 3,3'-Bis(brommethyl)azobenzol bzw. 1,3,5-Tris(brommethyl)benzol schließlich liefert die Azoverbindungen **5a** und **6a**<sup>[4]</sup>.

Die von 3,3'-disubstituierten Azobenzolen abgeleiteten Makrocyclen **3a**, **4a** und **5a** fallen erwartungsgemäß in höheren Ausbeuten an als die entsprechenden 4,4'-Verbindungen **1a** und **2a**. Beim Makrobicyclus **6a** führt der Einsatz von Caesiumcarbonat anstelle von Kaliumcarbonat unter Verdünnungsbedingungen zu einer Erhöhung der Ausbeute von 4 auf 12% (Caesium-Effekt)<sup>[5]</sup>. **6a** läßt sich damit in Gramm-Mengen aus einfach zugänglichem Ausgangsmaterial erhalten.

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dr. H.-W. Losensky  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Prof. Dr. J. Bargon, Dr. H. Spelthann, A. Ehlen  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Wegelestraße 12, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. J. Heyer (Universität Bonn) für HPLC-Trennungen, Herrn W. Schmölter (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr) und Herrn Dr. M. Przybylski (Universität Mainz) für Massenspektren, Herrn Dr. T. Ueno (Hitachi Research Laboratories, Tokyo) und Herrn A. Mirza (Universität Bonn) für hilfreiche Diskussionen, Herrn Prof. Dr. H. Rau (Universität Stuttgart-Hohenheim) für eine Präparations-Vorschrift sowie Herrn Prof. Dr. H.-J. Schneider (Technische Universität München) für zeitaufgelöste spektroskopische Messungen.



Während die schwefelsaure Hydrolyse im Fall aromatisch/aliphatischer (**1a** und **4a**) oder aromatisch/benzyli-scher Tosylamide (**5a** und **6a**) von Azoverbindungen zu den freien Aminen führt<sup>[4]</sup>, versagt dieses Verfahren bei benzyli-sch/aliphatischen Tosylamiden (**2a** und **3a**)<sup>[6]</sup> ebenso wie die Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure/Phenol<sup>[3b]</sup> sowie alkalische Hydrolysen<sup>[7]</sup> oder Alkoholy-sen<sup>[8]</sup>.

Außer dem cyclischen Amin **1b** zeigen alle neuen Azoverbindungen die Photochemie des Azobenzols<sup>[9]</sup>: Einstrahlung von Licht der Wellenlänge  $\lambda=313$  nm und  $\lambda=436$  nm führt zu zwei photostationären Gleichgewichten, zwischen denen reversibel hin- und hergeschaltet werden kann<sup>[10]</sup>.

Die Ergebnisse der photochemischen Messungen lassen folgende allgemein nützliche Schlußfolgerungen zu: a) Aminogruppen in 4- oder 4'-Position (wie in **1b**) verringern die Stabilität der (Z)-Isomere<sup>[11]</sup>. Dieses Phänomen könnte auf einer Amino-azo/Imino-hydrazo-Tautomerie beruhen, die die (E)→(Z)-Isomerisierung hemmt<sup>[12]</sup>. b) Der Austausch der Amino-Wasserstoffatome durch elektronenziehende Sulfonylgruppen (–M-Effekt) macht den die Photoisomerisierung hemmenden Effekt der *p*-Aminogruppen rückgängig (vgl. **1a** und **1b**). c) Wird die *p*-Amino-gruppe durch Einfügen einer Methylengruppe elektronisch vom aromatischen System „abgetrennt“, so ähnelt die Photochemie der betreffenden Verbindung der des unsubstituierten Azobenzols. d) Aminogruppen in 3- oder 3'-Stellung scheinen die Photoisomerisierung nicht zu hemmen. e) Bei 3,3'-substituierten Azobenzolen vom Typ **3–5** ist in der Regel eine stärkere Anreicherung der (Z)-Iso-

mere zu beobachten als bei den entsprechenden 4,4'-substituierten Verbindungen vom Typ **1** und **2** sowie dem Makrobicyclus **6b**. Dies kann auf Spannungseffekte zurückgeführt werden.

Die Stabilität der Photoisomere der cyclischen Amine **4b** und **6b** reicht aus, um aus einer zum Gleichgewicht ( $\lambda=313$  nm) bestrahlten Lösung *alle* möglichen Konfigurationsisomere (E,E)-**4b**, (E,Z)-**4b** und (Z,Z)-**4b** bzw. (E,E,E)-**6b**, (E,E,Z)-**6b**, (E,Z,Z)-**6b** und (Z,Z,Z)-**6b** zu isolieren<sup>[13]</sup>. Abbildung 1 zeigt die Absorptionsspektren der

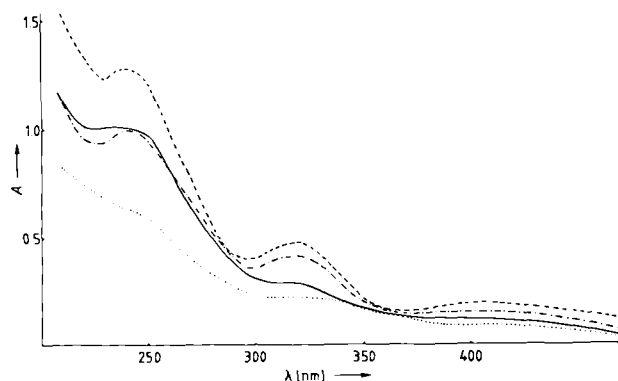


Abb. 1. UV-Spektren aller möglichen Konfigurationsisomere des Hexaamins **6b**: (---) (E,E,E)-**6b**; (-·-·-) (E,E,Z)-**6b**; (—) (E,Z,Z)-**6b**; (·····) (Z,Z,Z)-**6b** [16].

Photoisomere von **6b**, die durch Chromatographie isoliert werden konnten<sup>[14]</sup>. Mit wachsendem Isomerisierungsgrad kann jeweils ein höheres Dipolmoment und damit ein geringerer *R<sub>f</sub>*-Wert zugeordnet werden<sup>[15]</sup>. Tabelle 1 gibt spektroskopische Daten wieder.

Tabelle 1. UV-spektroskopische Daten der Konfigurationsisomere des Makrobicyclus **6b** [16].

Isomere von <b>6b</b>	UV (log ε)
(E,E,E)	209, 239, 318, 420 (4.92, 4.83, 4.42, 4.01)
(E,E,Z)	207, 242, 318, 420 (4.77, 4.71, 4.40, 3.87)
(E,Z,Z)	209, 239, 318, 432 (4.80, 4.74, 4.18, 3.81)
(Z,Z,Z)	212, 229, 315, 428 (4.65, 4.58, 4.11, 3.73)

Die Photoisomerisierung des Monocyclus **4b** läßt sich nicht nur in Lösung, sondern auch in polymerer Matrix durchführen<sup>[17]</sup>. Aus der Beobachtung, daß eine Photoisomerisierung am konformativ eingeschränkten Makrobicyclus **6b** möglich ist, kann abgeleitet werden, daß diese über einen Inversionsmechanismus abläuft<sup>[18]</sup>.

Während bisher lediglich Rückschlüsse aus Messungen eines photostationären Zustandes gezogen werden konnten<sup>[1a]</sup>, sollte es nun aufgrund der erstmaligen Isolierung *aller* Photoisomere von makro(bi)cyclischen Polyazoverbindungen möglich sein, die Einschluß-eigenschaften von (teil)isomerisierten Azomakrocyclen auf der Basis von 3,3'-Diaminoazobenzolen zu studieren<sup>[19]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Exemplarisch sei die Synthese des Hexaamins **6b** beschrieben: Zu einer Suspension von 25.0 g (77 mmol) Caesiumcarbonat in 1 L wasserfreiem Dimethylformamid werden innerhalb von 7 h bei Raumtemperatur 7.80 g

(15 mmol) 3,3'-Bis(tosylamino)azobenzol und 3.56 g (10 mmol) 1,3,5-Tris-(brommethyl)benzol, jeweils gelöst in 250 mL wasserfreiem Dimethylformamid, getropft. Nach 2 h Rühren wird das Reaktionsgemisch im Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 150 mL halbkonz. Salzsäure versetzt und 12 h gerührt. Der abfiltrierte Feststoff wird mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Das feste Produktgemisch (ca. 10 g) wird auf Kieselgel aufgezogen und unter Lichtausschluß mit Dichlormethan/Aceton (40:1) eluiert. Die Fraktionen mit  $R_f$ -Werten von 0.35 bis 0.50 werden im Vakuum bis zur Trockne eingedampft und mit Dichlormethan aufgenommen, wobei die Hexatosylverbindung **6a** als hellgelber Feststoff abfiltriert, mit wenig Dichlormethan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet wird: 1.08 g (12.1%) mit  $F_p = 352\text{--}354^\circ\text{C}$ .

85 mg **6a** werden bei Raumtemperatur in 4–5 mL 80proz. (Vol.-%) Schwefelsäure suspendiert und bis zur klaren Lösung gerührt (1–2 h). Es wird auf 50 mL Eis gegossen und mit 5 N Natronlauge alkalisch gestellt, wobei das Hexaamin **6b** als oranger Feststoff anfällt: 38 mg (92.7%),  $F_p > 350^\circ\text{C}$ , Zers. ab  $200^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten liegen vor. Elementaranalyse und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) deuten auf den Einschluß von 2 mol Wasser pro mol **6b** hin.

Eingegangen am 18. April,  
veränderte Fassung am 27. Juni 1988 [Z 2709]

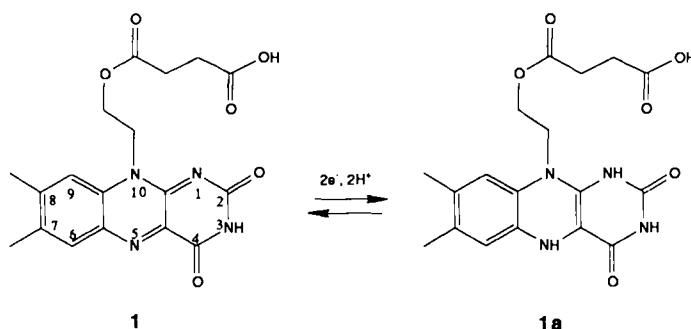
- [1] a) S. Shinkai, O. Manabe, *Top. Curr. Chem.* 121 (1984) 67; b) K. H. Neumann, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 520.
- [2] G. Kämpf, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 255.
- [3] a) H. Stetter, E.-E. Roos, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1390; b) K. Odashima, A. Itai, Y. Ititaka, K. Koga, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4478; c) H.-J. Schneider, R. Busch, *Chem. Ber.* 119 (1986) 747.
- [4] Für alle Verbindungen liegen  $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten (außer für **6a**) und korrekte Elementaranalysen (außer für **1b**) vor.
- [5] a) L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* 113 (1983) 1; b) B. K. Vriesema, J. Butler, R. M. Kellog, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 110; c) B. Klierer, L. Rossa, F. Vögtle, *Kontakte (Merck)* 1984 (1), 3; d) K. Meurer, F. Lupertz, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4433.
- [6] P. Ruggli, E. Leupin, H. Dahn, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1845.
- [7] N. Hatanaka, N. Watanabe, M. Matsumoto, *Heterocycles* 24 (1986) 1987.
- [8] Y. Takata, *J. Pharm. Soc. Jpn.* 71 (1951) 1474.
- [9] a) J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* 1 (1972) 481, zit. Lit.; b) H. Rau, *Angew. Chem.* 85 (1973) 248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 224, zit. Lit.
- [10] G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3528.
- [11] a) H. Rau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75 (1971) 1343; b) H. Bisle, H. Rau, *Chem. Phys. Lett.* 31 (1975) 264; c) H. Bisle, M. Römer, H. Rau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80 (1976) 301; d) E. R. Talaty, J. C. Fargo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1967, 65; e) N. Nishimura, T. Sueyoshi, H. Yamanaoka, E. Imai, S. Yamamoto, S. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 1381; f) H. Görner, H. Gruen, D. Schulte-Frohlinde, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 3031.
- [12] Zur Klärung dieser Frage werden zeitaufgelöste spektroskopische Messungen durchgeführt. Vgl. auch G. Hallas, R. Marsden, J. D. Hepworth, D. Mason, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 123; G. Wettermark, M. E. Langmuir, D. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 476.
- [13] Die unvollständige thermische Reisomerisierung der isolierten Isomere von **6b** führt jeweils zur theoretisch möglichen Höchstzahl an Isomeren: (*Z,Z,Z*)-**6b**: vier; (*E,Z,Z*)-**6b**: drei; (*E,E,Z*)-**6b**: zwei.
- [14] Flash-Kieselgel, Dichlormethan/Aceton 20:1, Raumtemperatur, Rotlicht.
- [15] a) G. S. Hartley, R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.* 1939, 531; b) A. H. Cook, D. G. Jones, *ibid.* 1953, 1309; c) U. Funke, H.-F. Grützmaier, *Tetrahedron* 43 (1987) 3787.
- [16] Die Konzentrationen der chromatographisch isolierten Konfigurationsisomere wurden anhand eines pseudoisobestischen Punktes ihrer UV-Spektren angenähert. Die angegebenen  $\epsilon$ -Werte sind somit untere Grenzen.
- [17] Zu einer 10proz. Lösung von Polycarbonat in Tetrahydrofuran werden unter Rühren 5–10  $\mu\text{mol}$  **4b** gegeben. Die Lösung wird in eine Petri-Schale gegossen, und das Lösungsmittel wird bei  $55^\circ\text{C}$  abgedampft. Die so entstandenen Filme werden mit Licht der Wellenlängen  $\lambda = 313\text{ nm}$  und  $\lambda = 436\text{ nm}$  bestrahlt.
- [18] a) H. Rau, *J. Photochem.* 26 (1984) 221; b) H. Rau, E. Lüddecke, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1616.
- [19] a) D. J. Cram, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1039; b) E. Weber, F. Vögtle, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 1149; c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89; d) F. P. Schmidchen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 (1988) 8; e) F. Diederich, *Angew. Chem.* 100 (1988) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 372.

## Eine über Antikörper gesteuerte Redoxreaktion\*\*

Von Kevan M. Shokat, Christian H. Leumann,  
Renee Sugawara und Peter G. Schultz\*

Die Entdeckung monoklonaler Antikörper ermöglicht die Erzeugung hochselektiver Rezeptoren für eine Vielzahl strukturell unterschiedlicher Liganden<sup>[1]</sup>. In jüngster Zeit ist die hohe Bindungsaffinität und -spezifität von Antikörper-Bindungsstellen genutzt worden, um selektive Katalysatoren für Acyl-Transferreaktionen<sup>[2]</sup> sowie C-C-Verknüpfungs-<sup>[3]</sup> und -Fragmentierungsreaktionen<sup>[4]</sup> zu entwickeln. Wir berichten hier, wie man mit Antikörper-Bindungsstellen die Thermodynamik von Redoxreaktionen beeinflussen kann. Die Veränderung der Flavin-Redoxpotentiale durch Bindung an Antikörper ist ein erster Schritt zur Entwicklung von Antikörpern zu katalytischen stereoselektiven Reduktionen mit Hilfe von Cofaktoren.

Die oxidierte Form des Flavins **1** unterscheidet sich in ihrer Konformation und ihren elektronischen Eigenschaften erheblich vom reduzierten 1,5-Dihydro-Derivat **1a**<sup>[5]</sup>. Durch die Zweielektronen-Übertragung wird das Dipolmoment um 40% verringert, und aus  $\text{N}^1$  wird eine als H-Donor geeignete NH-Gruppe<sup>[6]</sup>. Der  $\text{p}K_a$ -Wert von  $\text{N}^1\text{-H}$  beträgt 6.5, so daß **1a** in neutraler Lösung vorwiegend als Anion vorliegt. Das reduzierte Flavin **1a** hat eine entlang der  $\text{N}^5\text{-N}^{10}$ -Achse gekrümmte Konformation, während die oxidierte Form **1** planar ist (die errechnete Energiedifferenz zwischen beiden Konformationen ist jedoch mit  $1\text{--}2\text{ kcal mol}^{-1}$  gering)<sup>[6]</sup>. Aufgrund dieser strukturellen Unterschiede sollten spezifische Antikörper für oxidiertes Flavin **1** dieses sehr viel besser binden als die reduzierte Form. Die unterschiedliche Stabilisierung von oxidiertem und reduziertem Flavin bei Bindung an den Antikörper (**Ig**) sollte dann dazu führen, daß der **Ig · 1a**-Komplex stärker reduzierend wirkt als das freie Flavin **1a**.



Die Periodat-Oxidation von Riboflavin ergab 10-(Formylmethyl)riboflavin, welches nach Natriumborhydrid-Reduktion mit Bernsteinsäureanhydrid zur Säure **1**<sup>[14]</sup> reagierte. Gegen dieses Hapten **1** wurden – nach Bindung an

[\*] Prof. P. G. Schultz, K. M. Shokat  
Department of Chemistry, University of California  
Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. C. H. Leumann  
Institut für Organische Chemie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum  
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Dr. R. Sugawara  
IGEN Incorporated  
Rockville, MD 20852 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U. S. Department of Energy, Projekt C87-101226 (P. G. S.), und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (C. H. L.) unterstützt. Wir danken Dr. W. McIntire und Dr. T. Singer für hilfreiche Beiträge zu dieser Arbeit.