

wird **2** aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 2,05 g (66%) **2** · *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>; korrekte Elementaranalyse. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.9–2.2 (komplexe Multipletts; C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 11.0–23.0 (Me), 57.4–59.7 (P-C), 134.8, 135.5, 136.0, 136.4, 139.7, 141.0, 141.6, 141.7 (sp<sup>2</sup>-C). – <sup>31</sup>P-NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 78 (2P), 60 (1P), –121 (2P), –129 (1P). – MS (*m/z*; rel. Int.): P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (591; 18), P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (456; 2), P<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (363; 4), P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sup>+</sup> (321; 34), C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>+</sup> (135; 100).

**3**: Man refluxiert 5.50 g (6.77 mmol) **2** · *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 45 min in 70 mL Xylol. Nach Abziehen des Lösungsmittels versetzt man den orangefarbenen Rückstand mit 20 mL *n*-Hexan. Das ausgefallene hellgelbe Pulver (ca. 2.5 g) wird abfiltriert und aus *n*-Hexan mehrfach umkristallisiert. Ausbeute: 1.42 g (46%) **3**; korrekte Elementaranalyse. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.3–2.1. – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 10.9–21.7 (Me), 57.4 (P-C), 136.8, 137.7, 139.5, 140.2 (sp<sup>2</sup>-C). – <sup>31</sup>P-NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 105, 70, –237 (Intensitäten 1:1:1). – MS (*m/z*; rel. Int.): M<sup>+</sup> (456; 9), P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sup>+</sup> (321; 44), C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>+</sup> (135; 100).

Eingegangen am 28. November 1988 [Z 3070]

- [1] Einige Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419; b) *Z. Chem.* 24 (1984) 352; c) *ACS Symp. Ser.* 171 (1981) 261; d) *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; e) *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755.
- [2] P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) C5.
- [3] P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, H. Bögge, unveröffentlicht.
- [4] a) M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 967; b) K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Z. Kristallogr.* 160 (1982) 285.
- [5] Die Thermolyse von **1** in Xylol statt Benzol führt direkt zu **4**. Das nach Gleichung (a) als Abspaltungsprodukt geforderte Decamethyldicyclopentadien läßt sich bei beiden Verfahren in den Reaktionslösungen nachweisen.
- [6] Die Beträge der Kopplungskonstanten wurden näherungsweise durch Analyse des Spektrums nach den Regeln für Spektren erster Ordnung ermittelt. Durch Verfeinerung der Parameter mit dem Computerprogramm PANIC (Version 840 419.0; © Fa. Bruker) konnte eine völlige Übereinstimmung des berechneten mit dem gemessenen NMR-Spektrum erzielt werden. AA'BB'X<sub>2</sub>-Spektrontyp; Beträge der Kopplungen in Hz (Numerierung der Zentren wie in Abb. 1): <sup>1</sup>J(P(1),P(2)) = <sup>1</sup>J(P(1a),P(2a)) = 387, <sup>1</sup>J(P(2),P(3,3a)) = <sup>1</sup>J(P(2a),P(3,3a)) = 217, <sup>1</sup>J(P(1),P(1a)) = 386, <sup>2</sup>J(P(1),P(2a)) = <sup>2</sup>J(P(1a),P(2)) = 8, <sup>2</sup>J(P(1),P(3,3a)) = <sup>2</sup>J(P(1a),P(3,3a)) = 0.5, <sup>2</sup>J(P(2),P(2a)) = 56.
- [7] **3** kristallisiert monoklin: C<sub>2</sub>/c, a = 1104.4, b = 1308.2, c = 1684.2 pm, β = 106.4°, V = 2334.4 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ver.</sub> = 1.30 g cm<sup>-3</sup>; Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (SHELXTL), R = 0.052 für 1939 unabhängige Reflexe mit F<sub>0</sub> > 3.92 σ(F<sub>0</sub>), Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer, MoKα-Strahlung, Graphitmonochromator. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53719, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Gezeichnet mit dem Computerprogramm SCHAKAL 88.
- [9] a) E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544; b) R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *ibid.* 97 (1985) 1050 bzw. 24 (1985) 1056; c) P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* 333 (1987) C18.
- [10] E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 551 (1987) 85.
- [11] a) P. Jutzi, U. Meyer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 919; b) P. Jutzi, H. Saleske, U. Meyer, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 161; c) P. Jutzi, U. Meyer, *Chem. Ber.* 121 (1988) 559; d) P. Jutzi, R. Kroos, *ibid.* 121 (1988) 1399.

## Synthese einer starren Elektronendonon/-acceptor-Verbindung – Hinweis auf intramolekulare Ladungstrennung \*\*

Von Hans Heitele\*, Peter Finckh  
und Maria Elisabeth Michel-Beyerle

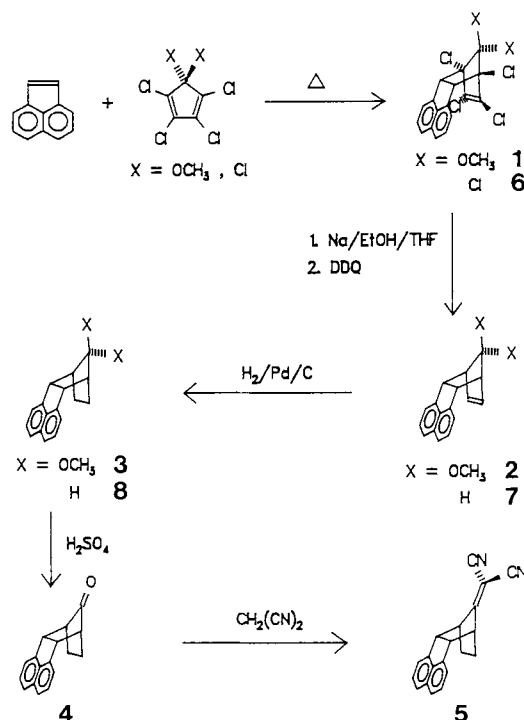
Zur Untersuchung der Faktoren, die die Geschwindigkeit von Elektronentransferreaktionen<sup>[1–12]</sup> bestimmen, sind

[\*] Dr. H. Heitele, Dr. P. Finckh, Prof. Dr. M. E. Michel-Beyerle  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagenstiftung gefördert.

Verbindungen besonders geeignet, in denen ein Elektronendonon und ein Elektronenacceptor starr miteinander verknüpft sind<sup>[13–61]</sup>. Dadurch werden das Auseinanderdiffundieren der Reaktionspartner und mögliche Konformationsänderungen während der Reaktion ausgeschlossen. Unsere Untersuchungen über Elektronentransferprozesse<sup>[10–12]</sup> haben nun zur Verbindung **5** geführt, in der ein (elektronisch angeregter) Naphthylrest als Elektronendonon und ein Dicyanethylenrest als Elektronenacceptor wirken. Verbindung **8** diene als Referenzsubstanz für Fluoreszenzmessungen.

Zur Synthese von **5** und **8** (Schema 1) können weitgehend Syntheseschritte aus<sup>[3]</sup> übernommen werden. Acenaphthylen reagiert beim Verschmelzen mit Polychlorcyclopentadienen bei 110 °C in einer Diels-Alder-Reaktion zu den *endo*-Produkten **1** bzw. **6** (70–75 % Ausbeute). Durch Reduktion mit Natrium in großem Überschuß in siedendem Ethanol/THF und Rearomatisierung durch Erhitzen mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ) in Benzol lassen sich alle Chloratome durch Wasserstoffatome ersetzen (**2**, **7**; 63 bzw. 32 % Ausbeute). Die Doppelbindung wird bei Normaldruck in Ethylacetat an 10 % Pd/C hydriert (**3** und **8**). Das Ketal **3** wird danach in einer Mischung aus THF und 40proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) zum Keton **4** gespalten (Ausbeute 78 %), das mit Malonsäuredinitril in einer Knoevenagel-Kondensation am Wasserabscheider zum Endprodukt **5** umgesetzt wird (Ausbeute 79 %). Alle Verbindungen bilden farblose Kristalle.



Schema 1. Synthese der Donor-Acceptor-Verbindung **5** und der Referenzsubstanz **8**.

Die Strukturen der Produkte werden durch Massen- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestätigt (Tabelle 1). Insbesondere läßt sich die starke Verschiebung von zwei der vier Protonen der Ethenbrücke in **3**, **4**, **5** und **8** zu höherem Feld (δ = 0.6–0.9) in diesen *endo*-Isomeren durch einen Ringstromeffekt auf die direkt über dem Naphthalinsystem liegenden H-Atome erklären. Der verglichen mit dem in **8** größere Extinktionskoeffizient in **5** bei ca. 290 nm deutet auf eine direkte Charge-Transfer-Absorption<sup>[3]</sup> in **5** unterhalb 300 nm hin.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen 1–8 [a].

1: Fp = 165.5–166 °C (aus Ethanol). $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 3.6 (s, 3H; $\text{OCH}_3$ ), 3.75 (s, 3H; $\text{OCH}_3$ ), 4.5 (s, 2H; Aryl-CH), 7.2–7.7 (m, 6H; Aryl-H). MS: $m/z$ 414 ( $M^+$ , 19%), 381 (97), 379 (100), 343 (37), 152 (62)
2: Fp = 120.5–122.5 °C (aus Hexan). $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 3.1–3.4 (m, 2H; C=C-CH; überlappt mit 3.2 (s, 3H; $\text{OCH}_3$ ) und 3.37 (s, 3H; $\text{OCH}_3$ )), 4.2 (br., 2H; Aryl-CH), 5.45 (m, 2H; HC=CH), 7.0–7.6 (m, 6H; Aryl-H). MS: $m/z$ 278 ( $M^+$ , 100%), 263 (45), 250 (34), 203 (86), 152 (50)
3: Fp = 118–120 °C (aus Hexan). $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 0.6–0.8 (m, 2H; <i>endo</i> -H von $\text{CH}_2$ ), 1.3–1.6 (m, 2H; <i>exo</i> -H von $\text{CH}_2$ ), 2.5 (br., 2H; CH), 3.3 (s, 3H; $\text{OCH}_3$ ), 3.4 (s, 3H; $\text{OCH}_3$ ), 4.1 (br., 2H; Aryl-CH), 6.9–7.6 (m, 6H; Aryl-H). MS: $m/z$ 280 ( $M^+$ , 97%), 265 (100), 205 (36)
4: Fp = 106.5–107.5 °C (bei $10^{-3}$ mbar sublimiert). $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 0.8–1.7 (m, 4H; $\text{CH}_2$ ), 2.45 (br., 2H; CH), 4.1 (br., 2H; Aryl-CH), 7.0–7.6 (m, 6H; Aryl-H). MS: $m/z$ 234 ( $M^+$ , 67%), 179 (100)
5: Fp = 198–199 °C (aus Ethanol). $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 0.9–1.6 (m, 4H; $\text{CH}_2$ ), 3.4 (br., 2H; CH), 4.1 (br., 2H; Aryl-CH), 7.1–7.7 (m, 6H; Aryl-H). MS: $m/z$ 282 ( $M^+$ , 29%), 153 (100). UV (MeOH): $\lambda_{\text{max}}$ [nm] (lg $\epsilon$ ) = 321 (3.06), 289 (3.96)
6: Fp = 189–190 °C (aus Ethylacetat). $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 4.7 (s, 2H; Aryl-CH), 7.1–7.7 (m, 6H; Aryl-H). MS: $m/z$ 422 ( $M^+$ , 5%), 152 (100)
7: Fp = 54–55 °C (bei $10^{-3}$ mbar sublimiert). $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 1.65 (m, 2H; $\text{CH}_2$ ), 3.23 (br., 2H; CH), 4.03 (br., 2H; Aryl-CH), 5.35 (m, 2H; HC=CH), 7.0–7.6 (m, 6H; Aryl-H). MS: $m/z$ 218 ( $M^+$ , 18%), 152 (100)
8: Fp = 84–85 °C (bei $10^{-3}$ mbar sublimiert). $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 0.7–2.0 (m, 6H; $\text{CH}_2$ ), 2.6 (br., 2H; CH), 3.9 (br., 2H; Aryl-CH), 6.8–7.7 (m, 6H; Aryl-H). MS: $m/z$ 220 ( $M^+$ , 51), 179 (36), 153 (100). UV (MeOH): $\lambda_{\text{max}}$ [nm] (lg $\epsilon$ ) = 321 (3.12), 291 (3.84)

[a] Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 60 MHz in  $\text{CDCl}_3$  und die Massenspektren bei 70 eV aufgenommen.

Erste Hinweise auf die Elektronentransfereigenschaften liefert ein Vergleich der Fluoreszenzspektren<sup>[13]</sup> (nicht korrigiert) der Verbindungen **5** und **8** in Methanol und *n*-Hexan (Abb. 1). Die Formen der Spektren von **5** und **8** in Methanol sind praktisch identisch, die relative Quantenausbeute  $\Phi$  bei **5** beträgt jedoch nur 1% der Ausbeute bei **8**. Die starke Löschung ist wahrscheinlich auf einen intramolekularen Elektronentransfer vom angeregten Naphthylenrest auf die Dicyanethyldengruppe zurückzuführen, der mit der Fluoreszenz des Naphthylenrests konkurriert. Intermolekulare Löschprozesse können der niedrigen Probenkonzentration wegen ausgeschlossen werden. Aus dem Verhältnis der Quantenausbeuten  $\Phi_5/\Phi_8 \leq 0.01$  und der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_8 \approx 40$  ns läßt sich für die Elektronentransferrate in **5** eine untere Grenze von ca.  $2.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  angeben<sup>[14]</sup>. Die Freie Enthalpie dieser Reaktion in Methanol läßt sich zu ca.  $-0.9 \text{ eV}$  abschätzen<sup>[15]</sup>. Das Emissionsspektrum von **5** in *n*-Hexan zeigt neben einer geringen Donorfluoreszenz mit ähnlicher Quantenausbeute wie in Methanol eine breite Fluoreszenzbande mit einem Maximum bei ca. 415 nm. Die Fluoreszenzanregungsspektren (nicht abgebildet) in *n*-Hexan ändern sich bei Variation der Wellenlänge des beobachteten Fluoreszenzlichts zwischen 330 und 470 nm nicht und stimmen mit dem Anregungsspektrum von **8** überein, d. h. der Ausgangszustand der rotverschobenen Emission wird über die Anregung des Naphthalinteils populiert. Die starke Löschung der Donorfluoreszenz zeigt, daß der intramolekulare Elektronentransfer in **5** auch in unpolaren Lösungsmitteln thermodynamisch möglich ist. Die Emission bei 415 nm ist vermutlich auf eine Rekombinationsfluoreszenz (Übergang vom Ladungstransferzustand in den Grundzustand des Moleküls) zurückzuführen<sup>[13]</sup>. In polaren Lösungsmitteln wird diese Emission in den IR-Bereich verschoben und ihre Intensität nimmt stark ab<sup>[13]</sup>. Das erklärt das Fehlen einer rotverschobenen Fluoreszenzbande von **5** in Methanol. Eine Bestätigung dieser vorläufigen Interpretation können jedoch erst zeitaufgelöste Messungen erbringen.

Die Vorteile der Verbindung **5** sind ihre einfache Synthese, ihre völlig starre Struktur, die Tatsache, daß Elektronentransfer in jedem Lösungsmittel möglich ist, und die lan-

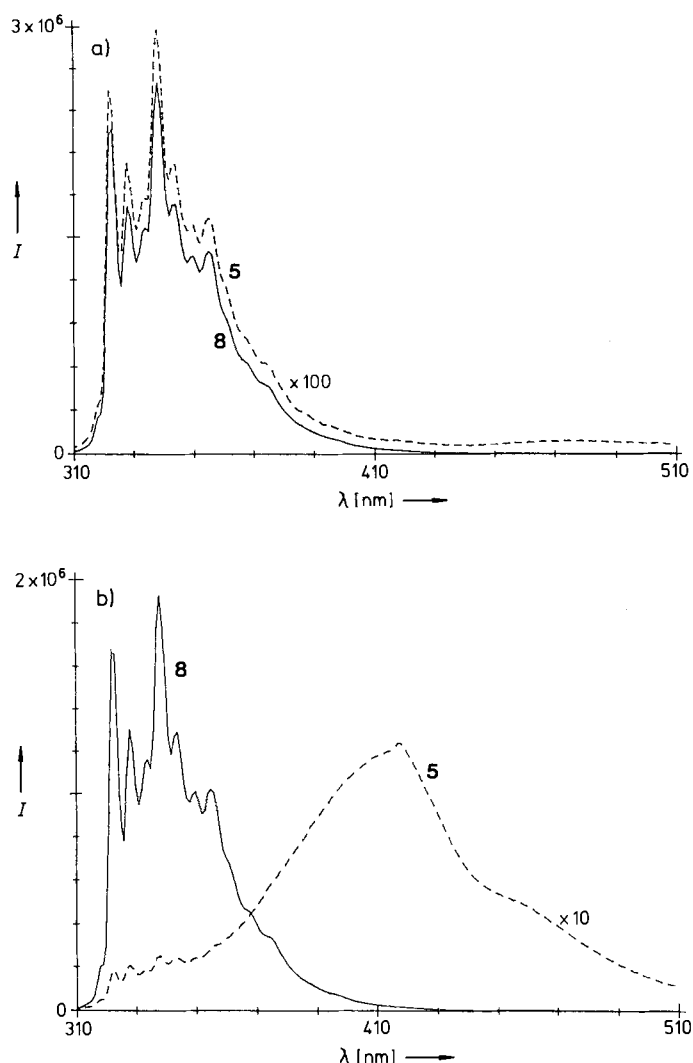


Abb. 1. Fluoreszenzspektren der Verbindungen **5** und **8** in Methanol (a) und *n*-Hexan (b). Spektren von **5** 100- bzw. 10fach vergrößert.

ge Fluoreszenzlebensdauer des ungelöschten Donors, die Änderungen der Geschwindigkeit – etwa durch Temperatureniedrigung – von drei Größenordnungen meßbar macht.

Eingegangen am 27. Dezember 1988 [Z 3107]

- [1] M. D. Newton, N. Sutin, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 35 (1984) 437, zit. Lit.
- [2] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811 (1985) 265, zit. Lit.
- [3] H. Oevering, M. N. Paddon-Row, M. Heppener, A. M. Oliver, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3258.
- [4] J. M. Warman, M. P. de Haas, M. N. Paddon-Row, E. Cotsaris, N. S. Hush, H. Oevering, J. W. Verhoeven, *Nature (London)* 320 (1986) 615.
- [5] M. R. Wasielewski, M. D. Niemczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1080.
- [6] D. Heiler, G. McLendon, P. Rogalsky, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 604.
- [7] G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3673.
- [8] A. D. Joran, B. A. Leland, G. G. Geller, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6090.
- [9] R. J. Harrison, B. Pearce, G. S. Beddard, J. A. Cowan, J. K. Sanders, *Chem. Phys.* 116 (1987) 429.
- [10] H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8068.
- [11] H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, P. Finckh, *Chem. Phys. Lett.* 134 (1987) 273.
- [12] P. Finckh, H. Heitele, M. Volk, M. E. Michel-Beyerle, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6584.
- [13] Probenkonzentration  $10^{-5} \text{ M}$ , Anregungswellenlänge 295 nm. Die Spektren sind von der Anregungswellenlänge zwischen 290 und 320 nm unabhängig. Alle Proben wurden kurz vor der Messung angesetzt und sorgfältig von Sauerstoff befreit.

- [14] Elektronentransferrate  $k = 1/\tau_s \cdot (\Phi_s/\Phi_s - 1)$ . Fluoreszierende Verunreinigungen (z. B. Reste von **4**) von  $\leq 1\%$  in **5** können zur Zeit noch nicht ausgeschlossen werden. Die tatsächliche Transferrate könnte deshalb deutlich größer sein als  $2.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .
- [15] Die Freie Enthalpie des Elektronentransfers  $\Delta G^0$  ist gegeben durch  $\Delta G^0 = E_{ox} - E_{red} - e^2/d\epsilon - \Delta E_{00}$ . In diesem Fall ist das Oxidationspotential des Donors (Acenaphthen)  $E_{ox} \approx 1.35 \text{ V}$  [16], das Reduktionspotential des Acceptors  $E_{red} \approx -1.70 \text{ V}$  [3], die Anregungsenergie des Acceptors  $\Delta E_{00} = 3.85 \text{ eV}$  (aus dem Absorptionsspektrum) sowie für die Coulomb-Energie des entstehenden Ionenpaars der Ionenabstand  $d = 6 \text{ \AA}$  und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (Methanol)  $\epsilon = 32$ . Das ergibt  $\Delta G^0 \approx -0.9 \text{ eV}$ .
- [16] A. J. Bard, L. Lund: *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. XI, Marcel Dekker, New York 1978.

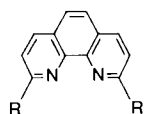
## Effiziente photoinduzierte intramolekulare Energieübertragung in einem gewinkelten Bis(porphyrin)-System\*\*

Von Sylvie Chardon-Noblat, Jean-Pierre Sauvage\* und Paul Mathis

Multifunktionelle Moleküle, die intramolekular Elektronen oder Energie übertragen können, sind sowohl für den Umgang mit und die Übertragung von Signalen auf molekularem Niveau<sup>[1]</sup> als auch für das Verständnis der Funktionsweise von Chromophoren in natürlichen Photosynthesystemen<sup>[2]</sup> von entscheidender Bedeutung. Als Modelle für den ersten Schritt der Photosynthese, die Ladungstrennung, wurden zahlreiche Verbindungen synthetisiert und untersucht, in denen eine Porphyrineinheit mit einem Elektronenacceptor verknüpft ist<sup>[3]</sup>. Eine vielversprechende Erweiterung dieses Schemas wurde in einem Dreiersystem aus Elektronendonator, Porphyrin und Elektronenacceptor gefunden<sup>[4]</sup>. Außer der Ladungsübertragung sind aber auch Energieübertragung und -transport in der Photosynthese von großer Bedeutung.

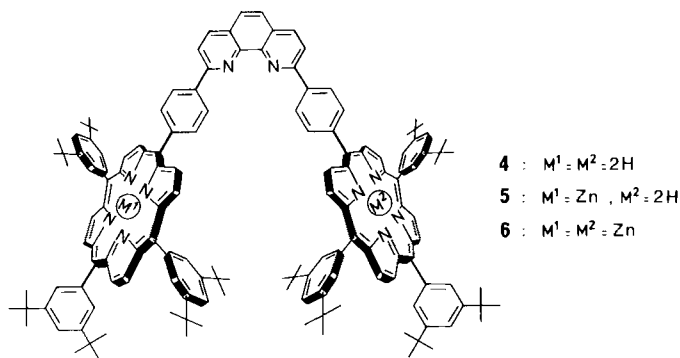
In kovalent verknüpften, aber dennoch hochflexiblen Bis(porphyrin)-Systemen wurde eine intramolekulare Singulett-Energie-Übertragung bereits beobachtet<sup>[5]</sup>. Kürzlich beschrieben wir ein starres, über eine 1,10-Phenanthrolin-Einheit verknüpftes, gewinkeltes Bis(porphyrin)-System<sup>[6]</sup>, das geometrisch stark dem Reaktionszentrum photosynthetisierender Bakterien ähnelt<sup>[7]</sup>. Wir berichten nun über eine einfache Synthese des Bis(porphyrin)-Systems **5** und über dessen intramolekulare Energieübertragungseigenschaften.

**1** entsteht aus 4-Lithiotoluol und 1,10-Phenanthrolin in 65% Ausbeute<sup>[6]</sup>. Die Bromierung von **1** mit *N*-Bromsuccinimid (3 Äquivalente) in siedendem Benzol unter Lichteinwirkung ( $\lambda > 320 \text{ nm}$ ; 30 min) lieferte **2**, das nach Filtration, Waschen mit Wasser und Entfernen des Lösungsmittels mit NaOH in siedender Propionsäure behandelt wurde. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung (Silicagel;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ ) erhielten wir **3** als gelbe, glasartige Masse in 20% Ausbeute bezogen auf **1**.

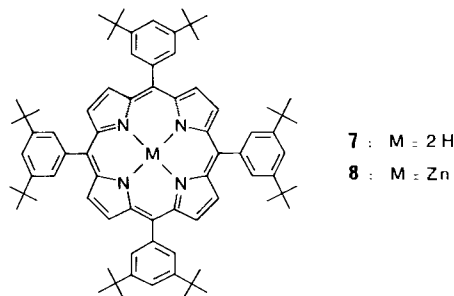


- 1**: R = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>  
**2**: R = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CHBr<sub>2</sub>  
**3**: R = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CHO

**3** ließ man 16 h mit Pyrrol und 3,5-Di-*tert*-butyl-benzaldehyd (1:16:15) in siedender Propionsäure reagieren. Nach Aufarbeitung, wiederholter chromatographischer Reinigung (Silicagel; Hexan/Toluol) und Umkristallisation aus Benzol/Ethanol erhielten wir in 2.6% Ausbeute **4** als purpurfarbenen Feststoff. Daneben isolierten wir **7** in 16% Ausbeute.



**4** wurde 1.5 h mit 1.1 Äquivalenten Zinkacetat in siedendem Methanol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/3) behandelt. Nach Chromatographie (Aluminiumoxid;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan) erhielten wir die Verbindungen **4**, **5** und **6** in 20, 35 bzw. 20% Ausbeute.



Um festzustellen, ob in **5** eine photoinduzierte intramolekulare Elektronenübertragung abläuft, bestimmten wir die elektrochemischen Eigenschaften sowohl dieser Verbindung als auch von **4**, **6** und den Porphyrinen **7** und **8**, die den Untereinheiten von **5** ähneln (Tabelle 1).

Tabelle 1. Elektrochemische Eigenschaften der Porphyrinverbindungen **4–8** [a].

Verbindung	$E^\circ$ (Oxidation)			$E^\circ$ (Reduktion)	
	–1e	–2e	–3e	+1e	+2e
<b>4</b>	1.04	1.38		–1.20	
<b>5</b>	0.80	1.01	1.14	–1.20	< –1.5
<b>6</b>	0.82	1.17		< –1.5	
<b>7</b>	1.01			–1.24	
<b>8</b>	0.62	0.91		< –1.5	

[a] Cyclovoltammetrie von  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$  (**4–6**) oder  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  Lösungen (**7** und **8**) in entgastem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an Pt-Draht; aufeinanderfolgende Redoxpotentiale reversibler Paare in V vs. SCE mit  $0.1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Brücke;  $0.1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$  als Hilfselektrolyt; Scan-Geschwindigkeit  $80 \text{ mV s}^{-1}$ .

[\*] Prof. Dr. J.-P. Sauvage, S. Chardon-Noblat  
 Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, Institut de Chimie  
 1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)  
 Dr. P. Mathis  
 Service Biophysique, C.E.N. de Saclay  
 F-91198 Gif-sur-Yvette (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom C.N.R.S. gefördert.

Die Absorptionsspektren von **4**, **5** und **6** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  weisen jeweils eine relativ scharfe Soret-Bande auf ( $\lambda = 421.5 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 1.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  für **5**). Die Spektren entsprechen sehr genau denen von **7**, **7** + **8** (Daten hier nicht angegeben). Dies zeigt, daß die beiden Porphyrineinheiten in **4–6** im Gegensatz zu denen in *Tabushis* gibelartigem System<sup>[8]</sup>