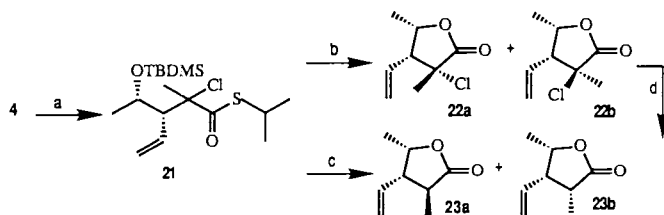


dingungen wurden aus diesen Estern die ebenfalls *syn*-konfigurierten Chlorlactone **18–20** erhalten.

Auch das weniger reaktive Chlormethylketen reagierte mit dem Sulfid **4**. Der resultierende Thioester **21**^[8], welcher in α -Stellung zur Carbonylgruppe ein weiteres Stereozentrum aufweist, fiel als nicht trennbares Diastereomergemisch (*de* \approx 50 %) an. Nach Desilylierung wurden hieraus die chromatographisch trennbaren Lactone **22a** und **22b** im Verhältnis 3:1 gewonnen (Schema 3).



Schema 3. Reaktion von **4** mit Chlormethylketen und nachfolgende Lactonisierung. a) $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COCl}$, Et_2O , Zn/Cu , 40°C , 7 h (82 %); b) 48 proz. HF , CH_3CN , 20°C , 2 h (**22a**: 65 %, **22b**: 22 %); c) AcOH , Zn , 110°C , 1 h (**23a**: 19 %, **23b**: 53 %); d) $n\text{Bu}_3\text{SnH}$, Toluol, *hv*, -78°C , 1.5 h (89 %), weitere Bedingungen siehe Text.

Die Stereochemie dieser Lactone konnte wiederum durch NOE-Messungen zugeordnet werden. Wurde Ester **21** in Zink/Essigsäure reduziert, entstanden die chlorfreien Lactone **23a** und **23b** im Verhältnis 1:3^[22]. Dieses Verhältnis stellte sich auch ein, wenn entweder das Diastereomergemisch **22a**, **b** oder jeweils das reine Isomer **22a** oder **22b** mit Zink in Eisessig dehalogeniert wurde. Die radikalische Dechlorierung von **22a** oder **22b** mit Tributylzinnhydrid bei verschiedenen Temperaturen führte zum gleichen Verhältnis der Lactone **23**.

Diese neuartige, „intermolekulare“ Ketten-Claisen-Umlagerung zeichnet sich nicht nur durch ihre exzellente Chemo-selektivität, sondern auch durch ihre ausgezeichnete 1,2-*syn*-Selektivität von ca. 20:1 aus. Durch Auswahl geeignet substituierter Vorläufer wie **8** oder **12** können hieraus optisch aktive γ -Butyrolactone erhalten werden, eine Substanzklasse, die in vielen Naturstoffsynthesen Verwendung findet^[23].

Experimentelles

Eintopfverfahren zur Darstellung der α,β -ungesättigten Ester **2** und **6** [6b]: Bei -78°C werden zu 60 mmol α -Siloxyster, gelöst in 60 mL wasserfreiem Hexan innerhalb 30 min 65 mL 1 M DIBAL-Lösung (Hexan) unter Argon eingetropft. Nach 1 h werden 60 mmol Methoxycarbonylmethylen(triphenyl)-phosphoran in 40 mL THF und 50 mL CH_2Cl_2 zugegeben. Dann wird das Gemisch innerhalb 1 h auf Raumtemperatur aufgewärmt, auf Eiswasser gegossen, mit Diethylether extrahiert und die organische Phase mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Das (*E/Z*)-Gemisch wird an Kieselgel chromatographisch getrennt.

Mitsunobu-Variante für die Darstellung der Allylthioacetate: Unter Argon werden bei 0°C zu 20 mmol Triphenylphosphan, gelöst in 20 mL wasserfreiem THF, 20 mmol frisch destilliertes DEAD zugespritzt. Nach 40 min werden nacheinander 10 mmol Allylalkohol, gelöst in 5 mL THF, und 20 mmol frisch destillierte Thioessigsäure, ebenfalls in 5 mL THF gelöst, zugegeben. Eine dünnenschichtchromatographische Kontrolle zeigt das Reaktionsende (ca. 1 h) an. Dann wird Pentan zugesetzt und das Gemisch mittels Pentan/Ether (1:1) über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die Thioester chromatographisch und/oder destillativ gereinigt.

Ketten-Claisen-Umlagerung der Allylsulfide: In 15 mL Ether werden unter Argon und kräftigem Rühren 1.5 mmol Allylsulfid und etwa 15 mmol Zn/Cu -Legierung [4] vorgelegt und unter Rückfluß erhitzt. Mittels Perflusor wird innerhalb 4 h eine Lösung von 3 mmol frisch destilliertem Trichloracetylchlorid in 5 mL Ether (bei der Erzeugung von Chlormethylketen aus 2,2-Dichlorpropionylchlorid 7 h Infusion) zugegeben. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird vom Rückstand abdekantiert. Die Reinigung der Thioester erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel.

Eingegangen am 7. März,
veränderte Fassung am 19. August 1991 [Z 4480]

- [1] L. Claisen, *Chem. Ber.* **45** (1912) 3157.
- [2] a) R. Hill, *Asymmetric Synth.* **3B** (1984) 503, zit. Lit.; b) F. E. Ziegler, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1423.
- [3] R. E. Ireland, P. G. M. Wuts, B. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3205; R. E. Ireland, R. C. Anderson, R. Badoud, B. J. Fitzsimmons, G. J. McGarvey, S. Thaisrivongs, C. S. Wilcox, *ibid.* **105** (1983) 1988.
- [4] R. Malherbe, D. Belluš, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 3096; R. Malherbe, G. Rist, D. Belluš, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 860; G. Rosini, G. G. Spinetti, E. Foresti, G. Pradella, *ibid.* **46** (1981) 2228; E. Vedejs, R. A. Buchanan, *ibid.* **49** (1984) 1840.
- [5] R. Öhrlein, R. Jeschke, B. Ernst, D. Belluš, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 3517.
- [6] a) S. K. Massad, L. D. Hawkins, D. C. Baker, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 5180; b) A. Krief, W. Dumont, P. Pasau, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 1079; c) R. Annunziata, M. Cinquini, F. Cozzi, G. Dondio, L. Raimondi, *Tetrahedron* **43** (1987) 2369.
- [7] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 2543.
- [8] **4**: $[\alpha]_D^{20} - 4.0$ ($c = 1$, CHCl_3); **8**: $[\alpha]_D^{20} - 3.7$ ($c = 0.75$, CHCl_3); **12**: $[\alpha]_D^{22} - 7.6$ ($c = 1$, CHCl_3); **14**: $[\alpha]_D^{20} - 27.4$ ($c = 0.9$, CHCl_3); **15**: $[\alpha]_D^{23} - 23.5$ ($c = 1.6$, CHCl_3); **16**: $[\alpha]_D^{23} - 7.6$ ($c = 1.2$, CHCl_3); **21**: $[\alpha]_D^{23} - 39.4$ ($c = 0.5$, CHCl_3).
- [9] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6190.
- [10] E. Winterfeldt, *Synthesis* **1975**, 617.
- [11] R. P. Voltane, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 3119.
- [12] T. Rosen, M. Watanabe, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3657.
- [13] a) M. J. Miller, J. S. Bajwa, P. G. Mattingly, K. Peterson, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 4928; b) M. J. Smith, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 313.
- [14] D. R. Morton, J. L. Thompson, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2102.
- [15] S.-J. Shiuuey, J. J. Partridge, M. R. Uskokovic, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1040.
- [16] S. Hatakeyama, K. Saijo, S. Takano, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 865.
- [17] J. K. Cha, S. C. Lewis, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5263.
- [18] M. Chérest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2199; K. N. Houk, S. R. Moses, Y.-D. Wu, N. G. Rondan, V. Jäger, R. Schohe, F. R. Fronczek, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3880.
- [19] S. D. Kahn, W. J. Hehre, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 301.
- [20] Die NMR-Daten von **17** sind identisch mit publizierten Werten [16].
- [21] Das (*Z*)-Isomer des Sulfids **4** ergab unter den Umlagerungsbedingungen ausschließlich Cyclobutanon.
- [22] Durch Methylierung von **17** konnte nach Fleming et al. (I. Fleming, I. Paterson, *Synthesis* **1979**, 736) das Isomer **23a** synthetisiert und dadurch die absolute Konfiguration der Lactone **23** bestätigt werden.
- [23] C. W. Jefford, A. W. Sledeski, J. Boukouvalas, *Helv. Chim. Acta* **72** (1989) 1362; K. Koseki, T. Ebata, H. Kawakami, H. Matsushita, Y. Naoi, K. Itoh, *Heterocycles* **31** (1990) 423.

Synthese, absolute Konfiguration und spezifische Drehung von (+)- und (–)-Modhephen**

Von Lutz Fitjer*, Honorato Monzó Oltra und Mathias Noltemeyer*

Professor Micheal Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit seiner Entdeckung in *Isocoma wrightii*^[1], einer für Rinder und Schafe toxischen Pflanze im Südwesten der USA, ist (–)-Modhephen **5** ein bevorzugtes Syntheseeziel. Aufgrund einer antiproliferierenden Wirkung von Derivaten^[2] wird auch das Umfeld untersucht. Zwölf diastereoselektive^[3] und eine enantioselective Synthese^[4] dokumentieren das große Interesse.

Die einzige enantioselective Synthese^[4] ordnet aufgrund des Circular dichroismus eines Cyclopropylketon-Vorläufers

[*] Prof. Dr. L. Fitjer, Dipl.-Chem. H. Monzó Oltra
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen
Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Polyspirane, 21. Mitteilung; Umlagerungskaskaden, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 20. bzw. 14. Mitteilung: L. Fitjer, K. Justus, P. Puder, M. Dittmer, C. Häbler, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **103** (1991) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1991) 436; L. Fitjer, A. Kanschik, M. Majewski, *NATO Adv. Study Inst. Ser. C273* (1989) 431.

(-)-Modhephen (1*R*,5*S*,8*R*)-Konfiguration zu. Die spezifische Drehung ($[\alpha]_D - 5.2$)^[4c] stimmt mit der des Naturstoffs ($[\alpha]_D - 4.2$)^[11b,4c] überein, obwohl das Syntheseprodukt (78% *ee*) mit 17% Epimodhephen (78% *ee*) unbekannter spezifischer Drehung verunreinigt war. Eine negierbare spezifische Drehung von Epimodhephen hätte diesen Befund erklärt. Widersprüche und damit Zweifel an der absoluten Konfiguration ergaben sich durch einen stark abweichenden Drehwert ($[\alpha]_D - 20.5$) für aus *Otanthus maritimus*^[5] isoliertes Modhephen. Da zuverlässige Reinheitskriterien fehlten, haben wir beide Enantiomere synthetisiert und die absolute Konfiguration sowie die spezifische Drehung neu bestimmt.

Unsere Synthesen (Schema 1) basieren auf der Stereospezifität der Umlagerung von (\pm)-**4** zu (\pm)-Modhephen **5**^[6] und erforderten eine Racemattrennung auf der Stufe von (\pm)-**1**. Nach einer allgemeinen Vorschrift von Johnson et

al.^[7] wurden durch thermische Fragmentierung (12 h/80 °C) freigesetzt, und die stereospezifische Addition von Methyllithium lieferte anschließend die gewünschten Alkohole (+)-(*5R*,6*S*,7*S*)-**4**^[10] ($[\alpha]_D + 58$, $c = 1.05$, CHCl_3) und (-)-(*5S*,6*R*,7*R*)-**4**^[10] ($[\alpha]_D - 57$, $c = 1.09$, CHCl_3).

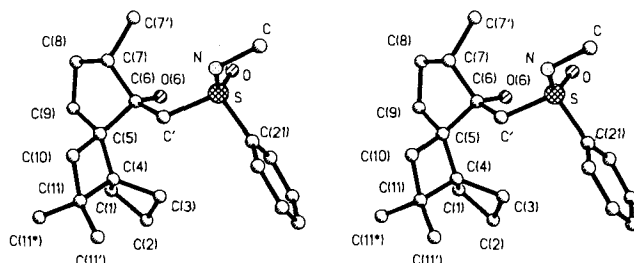
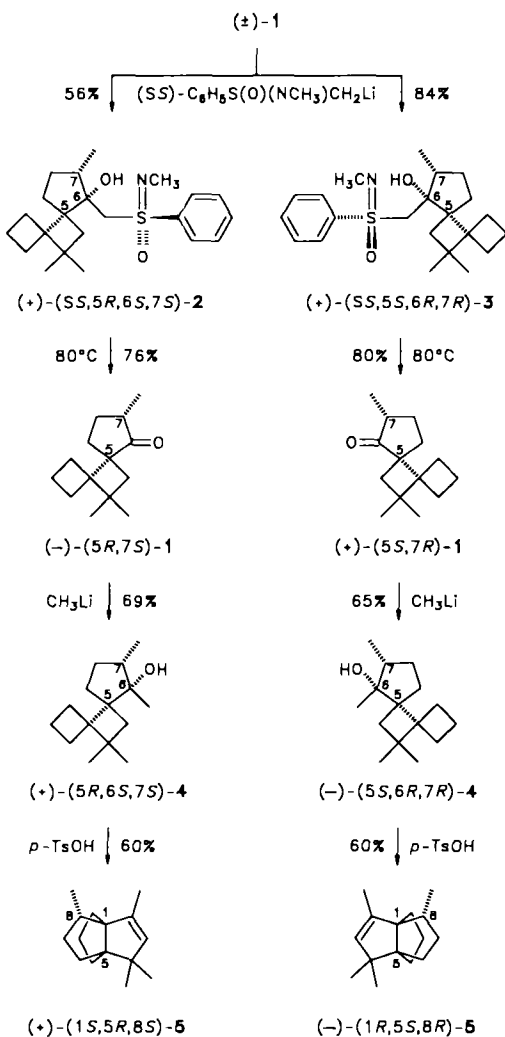


Abb. 1. Stereoskopische Ansicht der Struktur von (*SS*,5*R*,6*S*,7*S*)-**2** (ohne Wasserstoffatome) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C(4)-C(11) 158.3, restliche C-C 152.2–155.6, C-C-C 88.1–91.0; Cyclopentanring: C-C 151.1–154.3, C-C-C 101.5–106.6.



Schema 1.

al.^[7] setzten wir (\pm)-**1**^[6] mit lithiiertem (+)-(*S*)-*N*,*S*-Dimethyl-*S*-phenylsulfoximin (97% *ee*, $[\alpha]_D + 178$, $c = 1.09$, Aceton; Lit.^[7]: + 184, $c = 3$, Aceton) um und erhielten ein flüssiges und ein festes β -Hydroxysulfoximin. Der Feststoff ($[\alpha]_D + 61$, $c = 1.34$, CHCl_3) erwies sich nach Kristallstrukturanalyse^[8] als (*SS*,5*R*,6*S*,7*S*)-**2**^[10] (Abb. 1), die Flüssigkeit ($[\alpha]_D + 34$, $c = 1.39$, CHCl_3) war demnach (*SS*,5*S*,6*R*,7*R*)-**3**^[10]. Die zugehörigen Ketone (-)-(*5R*,7*S*)-**1**^[10] ($[\alpha]_D - 39$, $c = 1.3$, CHCl_3) und (+)-(*5S*,7*R*)-**1**^[10] ($[\alpha]_D + 36$, $c = 0.9$,

Zur Umlagerung wurden (+)-(*5R*,6*S*,7*S*)-**4** und (-)-(*5S*,6*R*,7*R*)-**4** mit äquivalenten Mengen einer 0.075 M Lösung von wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol 25 min auf 70 °C erhitzt. Säulenchromatographie an mit 20% Silbernitrat dotiertem Kieselgel in Pentan/Dichlormethan (95:5) lieferte (+)-Modhephen (+)-(*1S*,5*R*,8*S*)-**5**^[10] ($[\alpha]_D + 16.5$, $c = 0.5$, CHCl_3) aus der Umlagerung von (+)-(*5R*,6*S*,7*S*)-**4** und (-)-Modhephen (-)-(*1R*,5*S*,8*R*)-**5**^[10] ($[\alpha]_D - 15.8$, $c = 1.08$, CHCl_3) aus der Umlagerung von (-)-(*5S*,6*R*,7*R*)-**4**.

Da unsere Drehwerte jedem der früher mitgeteilten widersprachen, haben wir (-)-Modhephen aus *Otanthus mariti-*

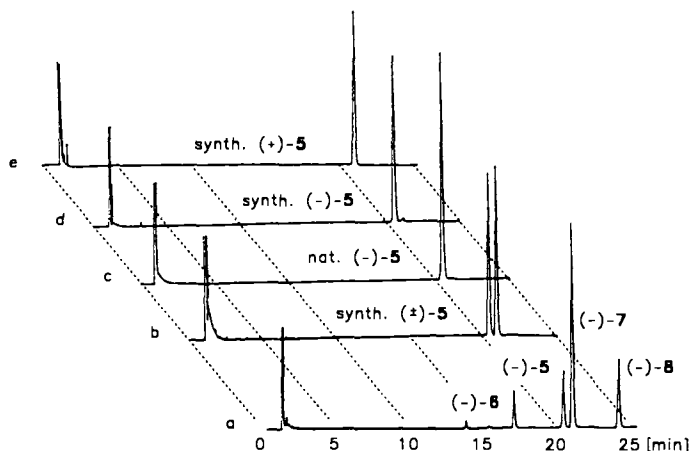
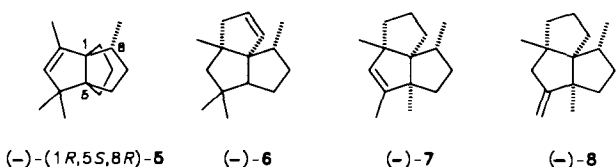


Abb. 2. Kapillargaschromatographie [25 m \times 0.25 mm Innendurchmesser], desaktivierte Fused-Silica-Kapillarsäule mit Heptakis(2,3,6-tri-*O*-methyl)- β -cyclodextrin in OV-1701 (0.07 M) bei 110 °C, Trägergas 0.6 bar H_2 . a) Extrakt aus *Otanthus maritimus* [11] mit (-)-Silphinen (-)-**6**, (-)-Modhephen (-)-**5**, (-)-Isocomen (-)-**7** und (-)- β -Isocomen (-)-**8**, b) synthetisches (\pm)-**5** [6]; c) natürliches (-)-**5**; d) synthetisches (-)-**5**; e) synthetisches (+)-**5**.

mus^[5, 11] neu isoliert, seine spezifische Drehung ($[\alpha]_D - 16.5$, $c = 1.58$, CHCl_3) neu bestimmt und die chemische und optische Reinheit aller natürlichen und synthetischen Proben durch Kapillargaschromatographie an permethyliertem β -Cyclodextrin^[12] überprüft (Abb. 2). Mit Ausnahme von synthetischem (–)-**5** (95% ee, $[\alpha]_D^{\text{kor}}$ – 16.6°) waren sämtliche Proben chemisch und optisch rein und damit die Konsistenz der Drehwerte schlüssig.

Wie unsere Untersuchungen zeigen, war keine der früheren Proben von (–)-Modhephen wirklich rein. Die Angabe der absoluten Konfiguration als 1*R*,5*S*,8*R*^[4c] war zwar korrekt, aber durchaus nicht sicher. Vorsicht wird auch bei zukünftigen enantioselektiven Synthesen zur Festlegung der bisher unbekannten absoluten Konfiguration von (–)-Silphinen (–)-**6** ($[\alpha]_D - 21.3^{[13]}$, – 46.7^[15]), (–)-Isocomen (–)-**7** ($[\alpha]_D - 67.8^{[1b]}$, – 85^[13], – 85.2^[15]) und (–)- β -Isocomen (–)-**8** ($[\alpha]_D - 63.2^{[15]}$) geboten sein. Auch hier existieren widersprüchliche Werte, obwohl neben (–)-Modhephen (–)-**5** zumindest (–)-Isocomen (–)-**7** von *Othanthus maritimus* enantiomerenrein produziert wird (Abb. 2)^[14]. Da (\pm)-Modhephen in (\pm)-Isocomen umgelagert werden kann^[6], können wir nun mit (+)- und (–)-Modhephen die absolute Konfiguration auch von (–)-Isocomen bestimmen.

Eingegangen am 18. März 1991 [Z 4508]

- [1] a) L. H. Zalkow, R. N. Harris III, D. Van Derveer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 420; b) L. H. Zalkow, R. N. Harris III, N. I. Burke, *J. Nat. Prod.* 42 (1979) 96.
- [2] K. Kakiuchi, M. Ue, T. Nagashima, M. Kinugawa, K. Kobori, Y. Tobe, Y. Odaira, *Chem. Pharm. Bull.* 36 (1988) 542, zit. Lit.
- [3] a) C. P. Jasperse, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5601, zit. Lit.; b) C.-K. Sha, T.-S. Jean, D. C. Wang, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 3745.
- [4] a) E. A. Mash, S. K. Math, C. J. Flann, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 2147; b) *ibid.* 30 (1989) 2; c) *Tetrahedron* 45 (1989) 4945.
- [5] J. de Pascual Teresa, A. San Feliciano, A. F. Barrero, M. Medarde, F. Tome, *Phytochemistry* 20 (1981) 166.
- [6] L. Fitjer, A. Kanschik, M. Majewski, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 5525.
- [7] C. R. Johnson, J. R. Zeller, *Tetrahedron* 40 (1984) 1225, zit. Lit.
- [8] Kristallstrukturanalyse von (SS,5*R*,6*S*,7*S*)-**2** (C₂₂H₃₃NO₅): Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 933.2(2)$, $b = 1060.2(2)$, $c = 2136.2(5)$ pm, $V = 2.1135(8)$ nm³, $Z = 4$, ρ_{calc} = 1.180 g cm^{–3}, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.071$ mm^{–1}. Von 1593 unabhängig gemessenen Reflexen wurden 1534 mit $|F| > 3\sigma(F)$ für die Strukturlösung von Verfeinerung berücksichtigt. Die anisotrope Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.0400$. Die Verfeinerung nach Rogers [9] ergab $\eta = 0.9(3)$ und damit ebenfalls die korrekte absolute Konfiguration. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54727, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] D. Rogers, *Acta Crystallogr. Sect. A* 37 (1981) 734.
- [10] Die neuen Verbindungen (SS,5*R*,6*S*,7*S*)-**2** und (SS,5*S*,6*R*,7*R*)-**3** gaben korrekte C-H-Analysen. Die IR-, ¹H-NMR- und massenspektroskopischen Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang. ¹³C-NMR-Daten: (SS,5*R*,6*S*,7*S*)-**2** (50.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.84$, 17.80, 26.35, 27.13, 27.65, 27.95, 29.09, 29.54, 33.0, 33.27, 42.05, 42.22, 51.72, 52.71, 62.71, 82.33, 128.82 (Koinzidenz zweier Signale), 129.48 (Koinzidenz zweier Signale), 132.86, 140.25; (SS,5*S*,6*R*,7*R*)-**3** (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 15.53$, 17.89, 26.41, 27.13, 27.58, 27.87, 28.55, 29.51, 32.93, 33.11, 40.44, 41.72, 51.94, 53.07, 60.87, 83.52, 128.53 (Koinzidenz zweier Signale), 129.51 (Koinzidenz zweier Signale), 132.94, 139.65. Die ¹H-NMR-Spektren der Enantiomere von **1**, **4** und **5** waren mit denen der Racemate [6] identisch.
- [11] Wir danken Herrn A. Vizcaino, Oficina Tecnica Devesa-Albufera, Ctr. Nazaret-Oliva, E-46012 Valencia, Spanien, für größere Mengen frischer Wurzeln.
- [12] a) V. Schurig, H.-P. Nowotny, *J. Chromatogr.* 441 (1988) 155; b) V. Schurig, H.-P. Nowotny, *Angew. Chem.* 102 (1990) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1990) 939. Wir danken Herrn Prof. Dr. V. Schurig, Universität Tübingen für die Optimierung der Trennung von (\pm)-**5** [12b] und für die Überlassung einer Säule.
- [13] F. Bohlmann, J. Jakupovic, *Phytochemistry* 19 (1980) 259.
- [14] Wir haben sichergestellt, daß die Enantiomere von (\pm)-**7** [6] unter den in Abbildung 2 genannten Bedingungen getrennt werden. Bei (\pm)-**6** und (\pm)-**8** steht eine Prüfung noch aus.

Untersuchung des lichtinduzierten Ladungstransfers zwischen kovalent verknüpften Porphyrin- und Chinon-Einheiten mit zeitaufgelöster EPR-Spektroskopie **

Von Friedhelm Lenzian*, Jenny Schlüpmann, Jörg von Gersdorff, Klaus Möbius* und Harry Kurreck*

Die Effizienz der im Primärschritt der Photosynthese ablaufenden lichtinduzierten Ladungstrennung wird durch die molekulare und elektronische Struktur von Chlorophyll-Donor und Phäophytin- und Chinon-Acceptoren sowie deren Abstand und Orientierung zueinander bestimmt. Als Modellverbindungen für die Untersuchung dieser komplexen Elektronentransfer(ET)-Prozesse haben sich kovalent verknüpfte Porphyrin-Chinone (P-Qs) als besonders geeignet erwiesen^[1]. In flüssigen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur zeigen diese Verbindungen im allgemeinen schnellen ET aus dem optisch angeregten Singulettzustand des Porphyrinteils zum Chinon im Zeitbereich von einigen 10 bis zu einigen 100 ps^[1]. In letzter Zeit findet der Einfluß statischer und dynamischer Eigenschaften des Mediums auf die ET-Raten verstärkte Beachtung. Die Umorientierung polarer Lösungsmittelmoleküle (dielektrische Relaxation) infolge Coulomb-Wechselwirkung beim Übergang von ^SP-Q nach ^S(P⁺–Q[–]) beeinflusst nach der Marcus-Theorie^[2] sowohl die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 als auch insbesondere die Reorganisationsenergie λ_0 ^[3]. Mit steigender Viskosität (sinkender Temperatur) wird die dielektrische Relaxationszeit τ_1 des Lösungsmittels zunehmend größer und kann die ET-Reaktion stark verlangsamen. Entscheidend ist dabei der Adiabazitätsparameter κ ^[4] [Gl. (a)], wobei V die elektronische

$$\kappa = 4\pi V^2 \tau_1 / \lambda_0 \hbar \quad (a)$$

Wechselwirkung zwischen dem Ausgangszustand ^SP-Q und dem ladungsseparierten Zustand ^S(P⁺–Q[–]) (Abb. 1) und τ_1 die longitudinale dielektrische Relaxationszeit^[4] des Lösungsmittels ist. Für $\kappa \ll 1$ ergibt sich ein nichtadiabatischer ET, der meist für P-Qs in niedrig-viskosen Lösungsmitteln bei ca. 300 K angenommen wird. Für $\kappa \gg 1$ ergibt sich ein adiabatischer Reaktionsverlauf. Die ET-Rate wird proportional zu τ_1^{-1} ^[4] und damit stark temperaturabhängig. Deshalb konnte die ET-Reaktion aus dem angeregten Singulettzustand eines P-Qs in polarem Lösungsmittel bei tiefer Temperatur soweit verlangsamt werden, daß sich die konkurrierende Reaktion über Intersystem Crossing (ISC) zum angeregten Triplettzustand des Porphyrinteils und nachfolgendem ET zum ladungsseparierten Triplettzustand des Radikalpaares ^T(P⁺–Q[–]) (Abb. 1) erstmals auch mit zeitaufgelöster EPR-Spektroskopie im Zeitbereich von einigen 100 ns bis zu einigen 10 μ s beobachten ließ^[5].

Kürzlich wurde über Pikosekunden-Fluoreszenzspektroskopie an kovalent, unter anderem Cyclohexylen-verbrückten P-Qs in niedrigviskoser flüssiger Lösung berichtet^[6]. Die Fluoreszenzlebensdauern liegen unter diesen Bedingungen

[*] Dr. F. Lenzian, Prof. Dr. K. Möbius, Dipl.-Phys. J. Schlüpmann
Institut für Molekülphysik, Freie Universität Berlin
Arnimallee 14, W-1000 Berlin 33
Prof. Dr. H. Kurreck, Dipl.-Chem. J. von Gersdorff,
Institut für Organische Chemie, Freie Universität Berlin
Takustraße 3, W-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 337 und Normalverfahren) und dem Fonds der Chemischen Industrie (H. K.) gefördert. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Kirste, Freie Universität Berlin, für die Konformationsberechnungen mit dem Alchemy-II-Programm, Herrn Professor Dr. F. Willig, Fritz-Haber-Institut, Berlin, sowie Herrn Dr. M. Plato und Herrn Dr. B. von Maltzan, Freie Universität Berlin, für fruchtbare Diskussionen.