

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, $[\alpha]_D^{\text{corr}} = 16.6^\circ$) 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 ($[\alpha]_D = 21.3^{[13]}$, $-46.7^{[5]}$), (–)-Isocomen (–)-7 ($[\alpha]_D = 67.8^{[1b]}$, $-85^{[13]}$, $-85.2^{[5]}$) und (–)- β -Isocomen (–)-8 ($[\alpha]_D = 63.2^{[5]}$) 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. Kobiro, 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 (S,S,R,S,7S)-2 ($C_{22}H_{33}NO_2S$): Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 933.2(2)$, $b = 1060.2(2)$, $c = 2136.2(5)$ pm, $V = 2.1135(8)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.180$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.071$ mm⁻¹. Von 1593 unabhängigen 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 (S,S,5R,6S,7S)-2 und (S,S,5S,6R,7R)-3 gaben korrekte C,H-Analysen. Die IR-, ¹H-NMR- und massenspektroskopischen Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang. ¹³C-NMR-Daten: (S,S,5R,6S,7S)-2 (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.84$, 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; (S,S,5S,6R,7R)-3 (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.53$, 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 Técnica 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 Lendzian*, 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^[11]. 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^[11]. 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^[22] 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 Adiabatizitätsparameter κ ^[4] [Gl. (a)], wobei V die elektronische

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

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 Radikalpaars ^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. Lendzian, Prof. Dr. K. Möbius, Dipl.-Phys. J. Schlüpmann
Institut für Molekulphysik, 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.

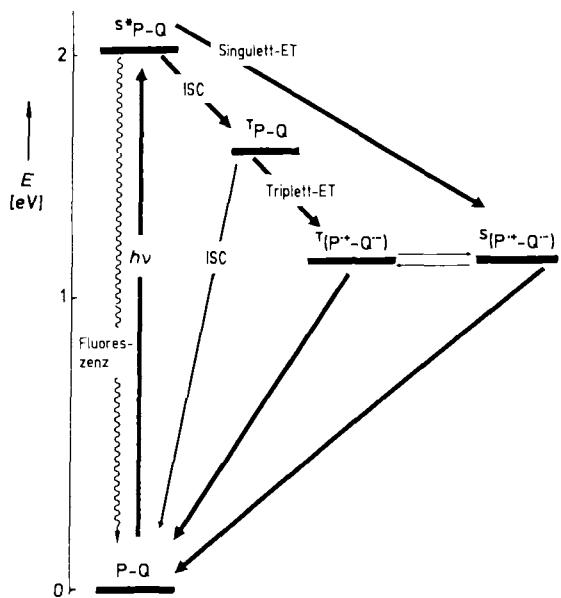


Abb. 1. Energieniveaus und ET-Reaktionsschema für die P-Qs 1 und 2. In niedrigviskoser Lösung bei Raumtemperatur ist der Reaktionsweg „Singulett-ET“, in hochviskoser Lösung bei tiefer Temperatur der Weg „ISC“ mit nachfolgendem „Triplet-ET“ begünstigt (siehe auch Text).

im ps-Bereich. Hier berichten wir nun über zeitaufgelöste EPR-Messungen an zwei P-Qs^[17] in hochviskoser Lösung mit einem für den direkten Nachweis (ohne Feldmodulation)

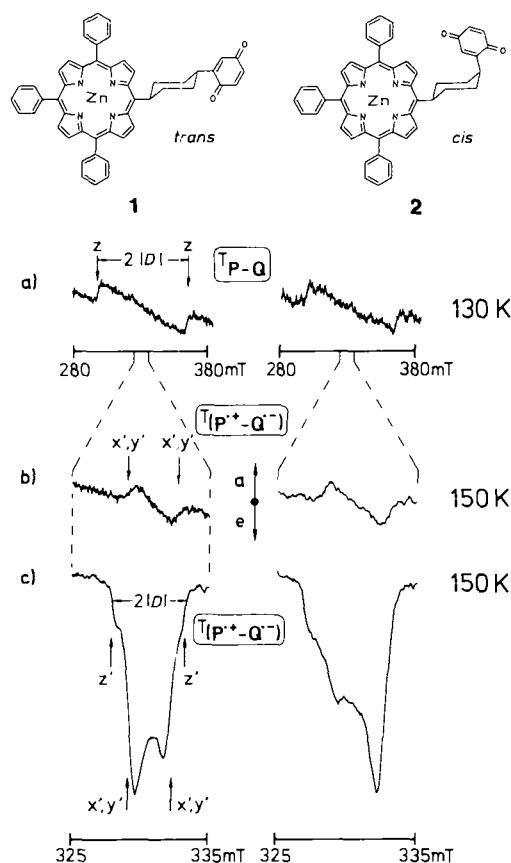


Abb. 2. Spinpolarisierte Transient-EPR-Spektren der P-Qs 1 und 2 nach gepulster Laseranregung des Porphyrinteils (10 ns, 584 nm, 8 mJ, Repetitionsrate 20 Hz). a) Spektren von ^TP-Q, Verzögerungszeiten 1: 0.2 μs, 2: 0.4 μs, Integrationszeit: 0.5 μs; b) frühes Spektrum von ^T(P⁺-Q⁻), Verzögerungszeit: 0.5 μs, Integrationszeit: 0.5 μs; c) spätes Spektrum von ^T(P⁺-Q⁻), Verzögerungszeit: 5 μs, sonst wie b). Interpretation siehe Text. a = Absorption, e = Emission.

von Transienten-Signalen ausgerüsteten Continuous-Wave(cw)-EPR-Spektrometer^[5, 8]. Der Vergleich von *trans*- und *cis*- Cyclohexylen-verknüpften P-Qs 1 bzw. 2 (Abb. 2) erschien uns besonders reizvoll, weil sich die Anordnung von Donor und Acceptor trotz gleicher Anzahl von Bindungen der Cyclohexylen-Brücke unterscheidet^[9].

Die ethanolischen Lösungen der P-Qs wurden bei etwa 150 K in situ, also im EPR-Resonator, mit einem gepulsten Farbstoff-Laser bei 584 nm bestrahlt. Im Zeitbereich von 0.2 μs bis einige 10 μs nach dem Laserpuls zeigen beide Verbindungen spinpolarisierte Transient-EPR-Spektren, wobei sich ein ca. 70 mT breites Signal (Abb. 2a) sowie eine schmale, ca. 6 mT breite Signalgruppe (Abb. 2b und c) unterscheiden lassen. Während die Intensität des breiten Signals in weniger als 1 μs abfällt, steigt die der inneren Signalgruppe an, wobei sich das Polarisationsmuster mit der Zeit ändert.

Die Ergebnisse lassen sich anhand des Energieniveau- und Reaktionsschemas in Abbildung 1 interpretieren. Nach der Laseranregung entsteht zunächst der (EPR-blinde) angeregte Singulettzustand des Porphyrin-Chinons ^{S*}P-Q, aus dem sich in niedrigviskoser flüssiger Lösung bei 300 K in einigen 10 ps das ladungsseparierte Radikalpaar ^S(P⁺-Q⁻) im Singulettzustand bildet^[6]. In hochviskoser Lösung bei 150 K wird ein langsamerer, adiabatischer, lösungsmittelkontrollierter Reaktionsverlauf erwartet. Eine Abschätzung nach Gleichung (a) mit den Werten $\lambda_0 = 1 \text{ eV}^{[5]}$, $V = 2.4 \times 10^{-3} \text{ eV}^{[6]}$ und $\tau_i \approx 5 \times 10^{-9} \text{ s}$ (berechnet nach $\tau_i = (\epsilon_\infty / \epsilon_s) \tau_D^{[4]}$ mit den Werten für Ethanol bei 150 K^[10]) ergibt für diese ET-Reaktion einen Adiabatizitätsparameter $\kappa_{150K} \approx 5.5 \times 10^2$. Die ET-Reaktion aus dem angeregten Singulettzustand des Porphyrinteils kann bei 150 K nicht mehr effektiv mit dem durch Spin-Bahn-Wechselwirkung induzierten, nahezu temperaturunabhängigen Singulett-Triplet-ISC zum Triplet-Porphyrin ^TP-Q konkurrieren ($\tau_{ISC} = 1.9 \text{ ns}^{[11]}$). Aus dem Triplet-Porphyrin bildet sich über eine nachfolgende ET-Reaktion das ladungsseparierte Radikalpaar ^T(P⁺-Q⁻) im Tripletzustand. Unter der Annahme ähnlicher Werte für V und λ_0 wie für die Reaktion aus dem angeregten Singulettzustand ergibt sich ebenfalls ein adiabatischer Reaktionsverlauf. Beide Triplet-Spezies sind im Prinzip EPR-spektroskopisch nachweisbar. Tatsächlich entspricht das breite EPR-Signal (Abb. 2a) dem bekannten EPR-Pulverspektrum des Tripletzustands von Zink-Tetraphenylporphyrin (ZnTPP), wobei die z- und y-Komponenten (zufällig) an den äußeren Rändern des Spektrums zusammenfallen, während die x-Komponenten (xyz ist ein moleküleigenes Koordinatensystem, die z-Achse steht senkrecht zur Molekülebene; Abb. 3) in der Spektrenmitte ebenfalls zusammenfallen, sich aber wegen ihrer unterschiedlichen Polarisation auslöschen und somit dem Nachweis entziehen^[12]. Aus den Signallagen lässt sich die Stärke der magnetischen Elektronen-Dipol-Dipol-Wechselwirkung bestimmen, deren Maß die Nullfeldaufspaltungsparameter D und E darstellen, wobei E die Inäquivalenz der x- und y-Achsen beschreibt^[13]. Für *trans*- und *cis*-^TP-Q ergeben sich im Rahmen des Meßfehlers gleiche, mit den Literaturdaten für ^TZnTPP übereinstimmende^[12] D -Werte (1: 32.6(4) mT; 2: 32.8(4) mT mit $|D| \approx 3|E|$).

Die mittlere Signalgruppe (Abb. 2b, c) lässt sich dem durch nachfolgenden ET gebildeten ladungsseparierten Zustand ^T(P⁺-Q⁻) zuordnen. Die gemessenen D -Werte für die *trans*- (2.65(5) mT) und für die *cis*-Verbindung (3.75(5) mT) sind deutlich kleiner als die für ^TP-Q und von ähnlicher Größe wie in einem anderen P-Q mit vergleichbarem Porphyry-Chinon-Abstand^[5]. Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung von ^T(P⁺-Q⁻) wurde mit dem Punkt-Dipol-Modell abgeschätzt^[14], wobei die beiden Elektronen als im jeweiligen Schwerpunkt der Porphyry- und Chinon-

hälften lokalisiert angenommen wurden und der Verbindungsvektor zwischen ihnen die z'-Achse des Radikalpaars bildet (Abb. 3). Aus den gemessenen D-Werten von $T(P^+ - Q^-)$ lassen sich dabei Elektronenabstände von 10.2 Å für das Radikalpaar von **1** und 9.1 Å für das von **2** errechnen, die gut mit den mit dem Molecular-Modelling-Programm Alchemy II erhaltenen Mittelpunktsabständen (10.7 Å bzw. 8.8 Å zwischen Porphyrin und Chinon übereinstimmen.

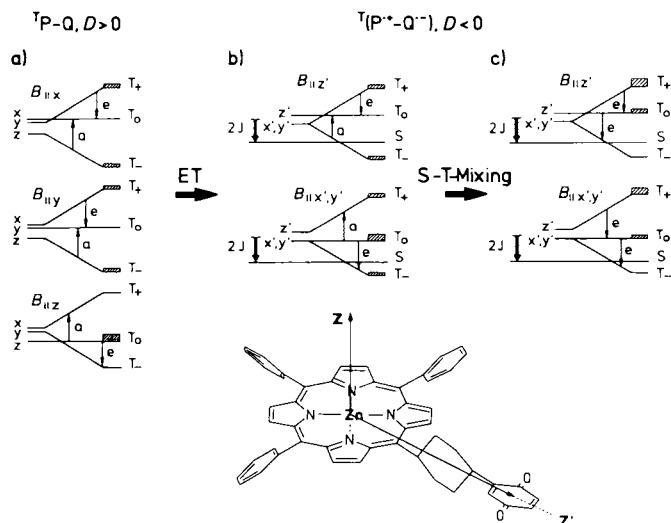


Abb. 3. Zeeman-Energieniveaus und Überschuß-Spinpopulationen für die drei kanonischen Orientierungen (B -Feld jeweils parallel zu einer der drei Hauptachsen x, y, z des Nullfeldaufspaltungstensors) der Triplettzustände $T(P-Q)$ ($D > 0, E \neq 0$) und $T(P^+ - Q^-)$, ($D < 0, E = 0$). a) Ausgangs-Hochfeldpopulation von $T(P-Q)$ aufgrund von spinselektivem ISC [12]; b) Anfangspopulation des Radikalpaars $T(P^+ - Q^-)$; c) durch unterschiedliche Rekombinationsraten in den Grundzustand P-Q entstehende spätere Population (siehe Text).

Neben diesem Nachweis der ET-Reaktion aus dem Porphyrin-Triplett durch die Identifizierung der transienten Tripletspezies $T(P-Q)$ und $T(P^+ - Q^-)$ über die dipolaren Wechselwirkungen sind die beobachteten Spin-Polarisationsmuster von besonderem Interesse. Die für $T(P-Q)$ erhaltenen Muster (aaa eee, beginnend mit der Tieffeldseite) entsprechen Literaturwerten für den Triplettzustand von ZnTPP^[12], die sich unter der Annahme eines spinselektiven ISCs verstehen lassen, bei dem ausschließlich das T_z -Niveau bevölkert wird^[12] (siehe Abb. 3). In der Hochfeldnäherung ist dann das T_0 -Niveau für $B_{\parallel x}$ und $B_{\parallel y}$ nicht bevölkert, während dieses Niveau für $B_{\parallel z}$ überbevölkert ist. Das für das Radikalpaar $T(P^+ - Q^-)$ nach kurzer Verzögerungszeit (ca. 0.5 µs, Abb. 2 b) auftretende Polarisationsmuster (aa ee) lässt sich unter folgenden Annahmen deuten: 1. Die Spinpolarisation im Porphyrin Teil $T(P-Q)$ wird beim ET auf das entstehende Diradikal übertragen; 2. Die z'-Hauptachse ist gegenüber der z-Achse um etwa 90° gekippt, (Abb. 3), wodurch T_0 für $B_{\parallel z'}$ leer, für $B_{\parallel x'}$, y' überbevölkert ist; 3. $D < 0$, wie es für zwei getrennte, lokalisierte Elektronen (Diradikal) zu erwarten ist^[13] (siehe Abb. 3).

Die bisher beschriebenen Polarisationseffekte sind denen ähnlich, die für ein anderes P-Q mit aromatischer, also konjugierter Brücke beobachtet wurden^[5]. Den wesentlichen Strukturunterschied der hier untersuchten Systeme stellen die aliphatischen Cyclohexenyl-Brücken dar, wodurch im Vergleich zum P-Q mit konjugierter Brücke der Singulett-Triplett-Aufspaltungsparameter (Austauschenergie) $|J|$ des Radikalpaars $T(P^+ - Q^-)$ wesentlich kleiner ist und in der

Größenordnung der Zeeman-Energie liegt. Dies führt zu einer Mischung der Radikalpaar-Triplettzustände T_0 , T_- , und T_+ mit dem Radikalpaar-Singulettzustand S (Abb. 3), wobei die jeweilige Zumischung von Singulettcharakter vom Energieabstand des Radikalpaar-Singulettzustands zu dem jeweiligen Triplett-Subniveau abhängt^[15]. Bedingt durch den unterschiedlichen Singulettcharakter rekombinieren die Radikalpaar-Zustände T_0 und T_- mit unterschiedlichen Raten in den Grundzustand P-Q (die Rekombination aus dem reinen Radikalpaar-Triplettzustand ist spinverboten). Während also das Polarisationsmuster im EPR-Spektrum des Radikalpaars $T(P^+ - Q^-)$ zunächst durch den Polarisationstransfer vom T^P-Q bestimmt wird, entwickeln sich nach längeren Zeiten aufgrund der unterschiedlichen Rekombinationsraten aus den Triplett-Subniveaus Spektren in reiner Emission (vgl. Abb. 2 und 3). Eine genauere Analyse der Amplitudenvorhersagen der Hochfeld- und Tieffeld-x',y'-Signale von **1** und **2** offenbart eine stärkere Mischung von Singulett- und T_- -Zustand in **2**, was auf ein größeres $|J|$ im Vergleich zu **1** schließen lässt. Aufgrund des gegenüber **1** kleineren Abstands zwischen Porphyrin und Chinon ist dies auch qualitativ zu erwarten.

Die Kinetik primärer ET-Reaktionen in kovalent verknüpften P-Qs wurde bisher nahezu ausschließlich mit zeitauflöster optischer Spektroskopie untersucht^[11]. Lediglich in mehrstufigen komplexen Donor-Acceptor-Kaskaden erwiesen sich Zustände mit weit voneinander entfernten Ladungen als hinreichend langlebig für einen Nachweis mit zeitaufgelöster EPR-Spektroskopie^[16]. Erst durch die starke Verlangsamung von ET-Raten kovalent verknüpfter einfacher P-Qs in polaren Lösungsmitteln hoher Viskosität (Ethanol, 150 K) wird die Beobachtung primärer ET-Reaktionen aus dem angeregten Triplettzustand des Porphyrins zum Triplettzustand des ladungsseparierten Radikalpaars $T(P^+ - Q^-)$ mit zeitaufgelöster EPR-Spektroskopie im Zeitbereich von 0.1 µs bis einige 10 µs möglich^[5]. Ergänzend zur optischen Spektroskopie ermöglicht die EPR eine eindeutige Identifizierung beider Tripletspezies anhand der gemessenen Elektronen-Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die beobachtete Spinpolarisation in den transienten Radikalpaaren dieser Modellverbindungen enthält Informationen über die Wechselwirkungen, welche auch die ET- und Spindynamik der transienten Radikalpaare in photosynthetischen Organismen^[15] maßgeblich beeinflussen.

Eingegangen am 1. Juli 1991 [Z 4763]

CAS-Registry-Nummern:

1, 127572-82-1; **2**, 136844-72-9; $1^+ \cdot 1^-$, 136762-48-6; $2^+ \cdot 2^-$, 136844-75-2.

- [1] Siehe z.B.: S. Boxer, *Biochim. Biophys. Acta* 726 (1983) 265; M. R. Wasilewski, *Photochem. Photobiol.* 47 (1988) 923; J. L. Sessler, M. R. Johnson, T. Y. Lin, *Tetrahedron* 45 (1989) 4767; J. S. Connolly, J. R. Bolton in M. A. Fox, M. Chanon (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer Part D*, Elsevier, Amsterdam 1988, S. 303.
- [2] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811 (1985) 265.
- [3] J. A. Schmidt, J. Y. Liu, J. R. Bolton, M. D. Archer, V. P. Y. Gadzekpo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 85 (1989) 1027; M. R. Wasilewski, D. G. Johnson, W. A. Svec, K. M. Kersey, D. W. Minsek, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7219.
- [4] R. A. Marcus, H. Sumi, *J. Electroanal. Chem.* 204 (1986) 59; I. Rips, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 2090; I. Rips, J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 411; P. Finckh, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, *Chem. Phys.* 138 (1989) 1.
- [5] F. Lendzian, B. von Maltzan, *Chem. Phys. Lett.* 180 (1991) 191.
- [6] J. von Gersdorff, M. Huber, H. Schubert, D. Niethammer, B. Kirste, M. Plato, K. Möbius, H. Kureck, R. Eichberger, R. Kietmann, F. Willig, *Angew. Chem.* 102 (1990) 690, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 670.
- [7] Die Synthese von P-Q **1** wurde in [6] beschrieben; Verbindung **2** wurde auf ähnlichem Wege erhalten, wobei insbesondere über alle Stufen die Isomerisierung der als Ausgangsmaterial eingesetzten cis-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure zu trans-Produkten zu vermeiden war.
- [8] F. Lendzian, P. Jaegermann, K. Möbius, *Chem. Phys. Lett.* 120 (1985) 195.

- [9] Die Strukturformeln geben die nach dem Molecular-Modelling-Programm Alchemy II der Firma Tripos energetisch günstigsten Konformationen wieder.
- [10] F. X. Hazzan, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1756.
- [11] A. Harriman, G. Porter, N. Searle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2 75 (1979) 1515.
- [12] H. Levanon, *Rev. Chem. Intermediates* 8 (1987) 287; J. H. van der Waals, W. G. van Dorp, T. J. Schaafsma in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins Vol. IV*, Academic Press, New York 1979, S. 257.
- [13] E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 1763.
- [14] N. Hirota, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2538; B. Kirste, *Dissertation*, Freie Universität Berlin 1977; H. van Willigen, B. Kirste, H. Kurreck, M. Plato, *Tetrahedron* 38 (1982) 758.
- [15] P. J. Hore, D. A. Hunter, C. D. McKie, A. J. Hoff, *Chem. Phys. Lett.* 137 (1987) 495; D. Stchlik, C. H. Bock, J. Petersen, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 1612.
- [16] K. Hasharoni, H. Levanon, J. Tang, M. K. Bowman, J. R. Norris, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6477.

Erster Nachweis einer direkten Sn-Li-Bindung und einer direkten ^{119}Sn - ^7Li -NMR-Kopplung: $[\text{Ph}_3\text{SnLi(PMDETA)}]$, eine monomere Verbindung im Kristall und in Lösung **

Von David Reed, Dietmar Stalke und Dominic S. Wright *

Zinn-Metall-Reagentien R_3SnM ($\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl ; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{MgX}$, $\text{X} = \text{Halogen}$) sind seit einigen Jahren ein fester Bestandteil der präparativen Organischen Chemie^[1]. Man stellt sie unmittelbar vor ihrer Verwendung *in situ* durch Metallierung von R_3SnX , R_3SnSnR_3 oder R_3SnH bei tiefer Temperatur her, wobei Metalle M und metallorganische Verbindungen $\text{R}'\text{M}$ eingesetzt werden^[2]. Besonders eignen sich R_3SnM -Verbindungen zum Aufbau von Zinn-Kohlenstoff-Bindungen durch Stannylierung von elektrophilen Substraten wie Ketonen, Epoxiden und Vinylhalogeniden. Viele dieser Reaktionen verlaufen regio- und stereoselektiv^[2]. Trotz dieser nützlichen Syntheseeigenschaften sind nicht einmal die einfachen, vielseitig verwendbaren Trialkyl- und Triarylstannylderivate untersucht worden, weder in Lösung noch im Festkörper; so ist umstritten, ob Lithium an Zinn gebunden ist oder ob ein Solvens-getrenntes Ionenpaar vorliegt^[2, 3]. Wir beschreiben hier die Synthese von $[\text{Ph}_3\text{SnLi(PMDETA)}]$ **1** (PMDETA = $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$) durch Metallierung von Ph_3SnH mit $n\text{BuLi}$ in Gegenwart von PMDETA und seine Charakterisierung in Lösung und im Festkörper.

Zugabe von $n\text{BuLi}$ zu einer gekühlten Lösung von Ph_3SnH und PMDETA in Toluol (Molverhältnis 1:1:1) führt zur Bildung eines weißen Niederschlages. Dieser löst sich beim Erhitzen auf, und aus der klaren gelben Lösung lassen sich in guten Ausbeuten farblose Kristalle von **1** züchten die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind^[4]. Im Kristall liegt **1** monomer vor (Abb. 1). Innerhalb der asymmetrischen Einheit treten zwei kristallographisch unabhängige Moleküle auf, die sich im wesentlichen nur in der Stereochemie des koordinierten dreizähnigen Amin-Ligan den unterscheiden. Der Sn-Li-Abstand von 2.871 (7) Å (Mittelwert) spricht eindeutig für eine Sn-Li-Bindung. Diese Bin-

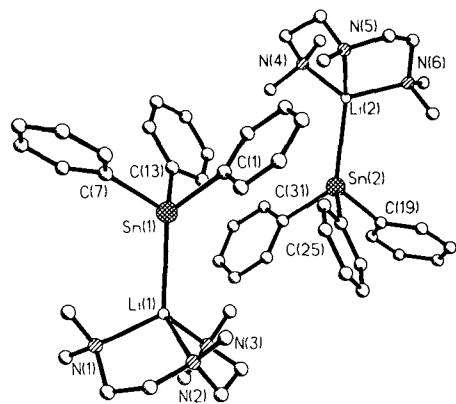


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Gezeigt sind die zwei monomeren Moleküle in der asymmetrischen Einheit (Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Li(1)-Sn(1) 2.861(7), Li(2)-Sn(2) 2.882(7), Sn(1)-C(1) 2.221(4), Sn(1)-C(7) 2.210(4), Sn(1)-C(13) 2.212(3), Sn(2)-C(19) 2.205(4), Sn(2)-C(25) 2.210(4), Sn(2)-C(31) 2.180(4); C-Sn-C 96.1(2) (Mittelwert), Li-Sn-C 120.7(2) (Mittelwert).

dung ist nur geringfügig länger als für eine rein kovalente Bindung zu erwarten gewesen wäre (Summe der Kovalenzradien von Sn und Li ca. 2.74 Å). Die Strukturen einer beträchtlichen Anzahl von Alkali- und Erdalkalimetall-Zinn-Komplexen sind bekannt; in *keinem* dieser Komplexe bestehen Metall-Zinn-Kontakte, es handelt sich vielmehr um Verbindungen mit getrennt vorliegenden Ionen, oder Heterobrückennatome wie O, P oder Cl halten die Metall- und Sn-Zentren zusammen. Am nächsten kommt **1** die einzige andere bisher im Festkörper charakterisierte Triorganozinnlithium-Verbindung, $[\text{Li}(\text{Dioxan})_4]^+[\text{Sn}(\text{Furyl})_3\text{Li}(\text{Furyl})_3\text{Sn}]^-$. Deren Anion besteht aus zwei pyramidalen $\text{Sn}(\text{Furyl})_3^-$ -Ionen, die über ihre drei Furyl-O-Atome an ein zentrales, sechsfach-koordiniertes Li-Zentrum gebunden sind; ein direkter Sn-Li-Kontakt besteht nicht^[3]. Bei der Trialkoxyzinnverbindung $[\text{Li}(\mu\text{-2,6-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_3\text{Sn}]$ ist die Annäherung von Li an Sn (Sn-Li 2.784(4) Å) wahrscheinlich ebenfalls auf eine μ^2 -Verbrückung der drei O-Atome zurückzuführen^[5]. Jedoch könnte das Ausbleiben einer weiteren intermolekularen Assoziation unter Beteiligung der stark verzerrten pyramidalen Li-Zentren, die einen Mangel an Donorliganden aufweisen, eher auf einen gewissen Grad an intramolekularer Sn-Li-Bindung, als auf die angedeuteten agostischen Aryl \cdots Li-Wechselwirkungen hindeuten^[5]. Im deutlichen Gegensatz zu den wenigen bisher bekannten Sn-Li-Komplexen treten in **1** keine verbrückenden Phenyl \cdots Li-Wechselwirkungen auf. Tatsächlich neigen sich die Phenylgruppen von der Li-Sn-Bindung weg (mittlerer Li-Sn-C-Winkel: 120.7(2)°), so daß der mittlere C-Sn-C-Winkel (96.1(2)°) deutlich unter dem für eine rein tetraedrische Umgebung am Sn-Zentrum (vgl. ca. 109° in $\text{Ph}_3\text{SnSnPh}_3$ ^[6]) liegt. Eine ähnliche pyramidale Umgebung wurde für das „nackte“ Ph_3Sn^- -Ion in der Festkörperstruktur von $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{SnPh}_3)]$ (engster K \cdots Sn-Kontakt > 6 Å; mittlere C-Sn-C-Winkel: 96.9(2)°)^[7] gefunden. Dies legt nahe, daß in diesem Ion (ob separiert, oder wie in **1** gebunden) die Sn-C-Bindungen starken p-Charakter haben. Dies würde zu einem freien Elektronenpaar mit hauptsächlich s-Charakter am Sn führen. Der Trend zur planaren Umgebung der Zentralatome, der im Ph_3C^- -System beobachtet wurde^[8], tritt nicht auf.

Schließlich zeigen kryoskopische Messungen des relativen Molekulargewichtes, daß **1** auch in Benzol monomer vorliegt (Zahl der Formeleinheiten: 0.96 ± 0.05 ; $c = 0.013 \text{ mol L}^{-1}$) und der im Kristall beobachtete Sn-Li-Kontakt beibehalten wird. Dies geht auch aus Tieftemperatur-

* Dr. D. S. Wright, Dr. D. Stalke
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

Dr. D. Reed
Department of Chemistry,
University of Edinburgh, GB-Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)

** Diese Arbeit wurde vom Gonville und Caius College, Cambridge (Forschungsstipendium für D. S. W.), und dem Leibniz-Programm der Deutschen Forschungsgemeinschaft (NATO-Stipendium für D. S.) gefördert.