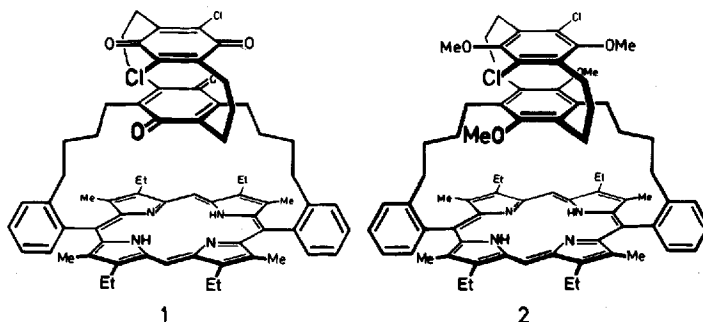


Synthese und Eigenschaften eines vertikal gestapelten Porphyrin-Chinon(1)-Chinon(2)-Cyclophans**

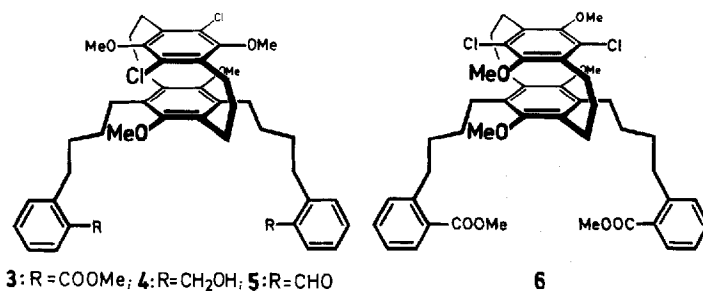
Heinz A. Staab*, Moana Tercel, Rüdiger Fischer und Claus Krieger

Bei mehrfachen Elektronen-Übertragungen, wie sie für den Primärprozeß der biologischen Photosynthese anzunehmen sind, stellt sich die Frage, unter welchen strukturellen Bedingungen der Transfer von Elektronen in stufenweise aufeinanderfolgenden Einzelschritten oder aber in einem integrierten, durch elektronische Kopplung vermittelten Prozeß abläuft. Für letzteren haben die bisher entwickelten theoretischen Erklärungen (Beispiel „Superexchange“) vielfach den Charakter von Ad-hoc-Hypothesen, die weiterer experimenteller Überprüfung bezüglich Struktur, Abstand und räumlicher Orientierung der beteiligten Elektronensysteme bedürfen. Eine in diesem Zusammenhang interessante Reihe von Modellverbindungen, deren sterische und elektronische Struktur eindeutig definiert und gezielt variierbar ist, basiert auf dem Porphyrin-Chinon(1)-Chinon(2)-Cyclophan **1**. Bei der hier in vertikaler Stapelung vorliegenden Sequenz P-Q(1)-Q(2) ist dem Porphyrin der schwache, in seiner Elektronenaffinität dem Durochinon entsprechende Acceptor Q(1) benachbart, während der wesentlich stärkere Elektronenacceptor Dichlorbenzochinon Q(2) infolge der Cyclophanstruktur so weit von P entfernt fixiert ist, daß eine direkte P...Q(2)-Wechselwirkung vernachlässigbar ist. Im klassischen Fall getrennter, stufenweiser Prozesse sollte daher bei **1** die photoinduzierte Elektronen-Übertragung von P* auf Q(1) der langsamste und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen^[1] ergaben aber, daß die Geschwindigkeit des Elektronentransfers bei **1** nicht der des sterisch und elektronisch analogen Systems P-Q(1) aus der Reihe der einfach chinon-überbrückten Porphyrin-Cyclophane^[2] entspricht, sondern in unpolaren Lösungsmitteln (*n*-Hexan, Toluol) um etwa drei Zehnerpotenzen größer ist: die Fluoreszenz-Lebensdauer beträgt hier unabhängig von der Lösungsmittelpolarität 2 bis 3 ps und stimmt weitgehend mit der des einfach überbrückten Porphyrin-Dichlorchinon-Cyclophans P-Q(2)^[2] überein. Daß in P-Q(1)-Q(2) die größere Elektronenaffinität von Q(2) trotz der distalen Anordnung zu P eine so große Beschleunigung des photoinduzierten Elektronentransfers bewirken kann, könnte man mit der Annahme erklären, daß bei **1** das zwischen P und Q(2) eingeschobene π -Elektronensystem von Q(1) eine hinreichend wirksame elektronische Kopplung zwischen P und Q(2) vermittelt. Als alternative Erklärung käme aber auch in Betracht, daß die Benzochinonophan-Teilstruktur Q(1)-Q(2) von **1** aufgrund starker transanularer

Wechselwirkung eine kohärente Acceptoreinheit bildet, deren Elektronenaffinität größer ist als die eines isolierten Q(1)-Acceptors^[1]. Zu einer Entscheidung zwischen diesen beiden Mechanismen können Varianten von **1** beitragen, bei denen sich die genannten Effekte getrennt beeinflussen lassen. Einerseits konnte in 1-analogen Porphyrin-Chinon-Cyclophanen der P...Q-Abstand durch „Spacer“ unter Erhaltung der vertikalen Anordnung systematisch variiert werden^[3]; andererseits läßt sich die Q(1)...Q(2)-Wechselwirkung durch Übergang von dem in **1** vorliegenden [3.3]-Paracyclophan-System zu den höheren [n.n]Paracyclophanen sowie durch Einbeziehung der pseudogeminalen Isomere (siehe unten) gezielt verändern, wie durch die Untersuchung der Charge-Transfer-Wechselwirkung in entsprechenden Paracyclophan-Chinhydronen gezeigt werden konnte^[4].



Die in Angriff genommenen Synthesen solcher Varianten von **1** mit abgestuft variierten P...Q(1)- und Q(1)...Q(2)-Wechselwirkungen basieren auf der im folgenden beschriebenen Synthese von **1**, bei der Erfahrungen bei Synthesen von [n.n]Paracyclophanen^[4] und Porphyrin-Chinon-Cyclophanen^[5] kombiniert werden konnten. Als unmittelbare Vorstufe von **1** war die Porphyrin-[3.3]Paracyclophan-Triade **2** vorgesehen, die bereits das gesamte Kohlenstoffskelett von **1** einschließlich der Sauerstoff-Funktionen im [3.3]Paracyclophan-Teil enthält; durch Spaltung der Methoxygruppen und anschließende Oxidation sollte sich **2** in **1** überführen lassen. In Analogie zu den Synthesen einfach überbrückter Porphyrin-Cyclophane^[5] kam die Schlüsselrolle für die Darstellung von **2** dem Dicarbonsäureester **3** zu, von dem aus über **4** der für die Porphyrin-Synthese benötigte Dialdehyd **5** durch konventionelle Verfahren der Reduktion und partiellen



3: R = COOMe; **4**: R = CH₂OH; **5**: R = CHO

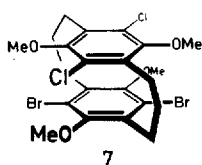
6

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. M. Tercel, Dr. R. Fischer, C. Krieger
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/486-219

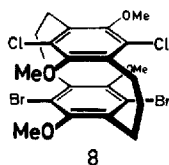
[**] Photoinduzierte Elektronen-Übertragung in Porphyrin-Chinon-Cyclophanen, 11. Mitteilung. – 10. Mitteilung: H. A. Staab, C. Krieger, C. Anders, A. Rückemann, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 231–236.

Oxidation zugänglich sein sollte. Für den Aufbau des vollständig substituierten carbocyclischen [3.3]Paracyclophan-Systems in **3** kam nur der Weg über die entsprechend substituierten Dithia[4.4]paracyclophane und die Gasphasen-Pyrolyse^[6] der daraus zu erhaltenden Disulfone in Frage. Dabei war entscheidend, in welcher Reihenfolge die [3.3]Paracyclophan-Synthese und der Aufbau der langen Seitenketten am „unteren“ Ring von **3** vorzunehmen waren.

Ging man von Dithia[4.4]paracyclophanen aus, die die komplette Ring-Substitution einschließlich der vollständigen Seitenketten wie in **3** bereits enthielten, so war die Flüchtigkeit der daraus erhaltenen Disulfone so gering, daß bei der Gasphasen-Pyrolyse infolge thermischer Zersetzung in einer für die weiteren Synthesestufen unzureichenden Ausbeute (ca. 3%) nur das pseudogeminale [3.3]Paracyclophan **6** isoliert werden konnte^[7]. Für den Versuch, zunächst die [3.3]Paracyclophan-Einheit von **3** aufzubauen und erst dann die Seitenketten einzuführen, wurden aus 1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethyl)-3,6-dimethoxybenzol^[8] und 1,4-Dichlor-2,5-bis(mercaptoethyl)-3,6-dimethoxybenzol^[7] die entsprechend substituierten Dithia[4.4]paracyclophane dargestellt (Methanol/THF, Caesiumcarbonat, Verdünnungsprinzip; 52% Ausb.). Über die davon abgeleiteten Disulfone konnten durch Gasphasen-Pyrolyse (535 °C, 10⁻⁵ Torr) nach chromatographischer Trennung die beiden isomeren 5,8-Dibrom-14,17-dichlor-6,9,15,18-tetramethoxy[3.3]-paracyclophane **7** (Ausb. 26%) und **8** (Ausb. 29%)^[9] erhalten werden, deren Brom-Substituenten in einer Palladium-katalysierten Vinylierung nach Heck^[10] den Aufbau der Seitenketten möglich machen sollten (die selektive Reaktion der Brom- in Gegenwart von Chlor-Substituenten bei dieser Methode ist bekannt). Unter den gleichen Bedingungen, unter denen das 1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-dimethylbenzol in einer Heck-Reaktion mit Acrylsäuremethyl-ester in Ausbeuten von 80–90% substituiert werden konnte^[5], erwiesen sich jedoch **7** und **8**, offenbar infolge der besonderen sterischen Verhältnisse des [3.3]-Paracyclophans, als völlig inert. Der Versuch, zur Erzielung einer höheren Reaktivität in der Heck-Reaktion die 7/8 entsprechenden Iod-Verbindungen einzusetzen, scheiterte an den geringen und nicht reproduzierbaren Ausbeuten der Cyclisierungs- und Pyrolyse-Reaktionen bei diesen Verbindungen.



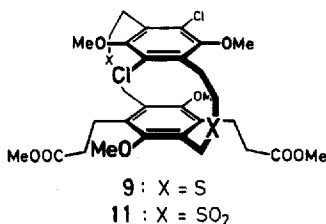
7



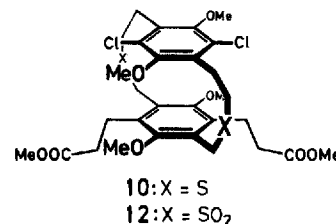
8

Als Mittelweg zwischen diesen beiden erfolglosen Synthesestrategien blieb für die Synthese von **3** der Versuch, die zentrale [3.3]Paracyclophan-Einheit zunächst mit kürzeren Seitenketten aufzubauen, die eine erfolgreiche Gasphasen-Pyrolyse der Disulfone noch erwarten ließen, aber doch aus dem Bereich der sterischen Hinderung durch das vollständig substituierte Paracyclophan-System hinreichend herausragen und terminal so funktionalisiert sein müßten, daß die anschließende Kettenverlängerung zu **3** in kurzer und aussichtsreicher Reaktionsfolge durchzuführen sein würde. Entsprechend substituierte Dithia[4.4]paracyclophane mit zwei C₃-Seitenketten in Form von Methoxycarbonyl-ethyl-Gruppen sind **9** und **10**, von denen sich die Disulfone **11** bzw. **12** ableiten.

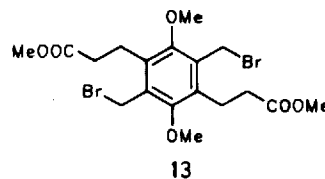
Cyclisierung von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2-methoxycarbonyl-ethyl)-3,6-dimethoxybenzol (**13**) und 1,4-Dichlor-2,5-bis(2-mercaptoethyl)-3,6-dimethoxybenzol (**14**)^[11] (KOH, Metha-



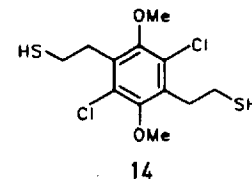
9 : X = S
11 : X = SO₂



10 : X = S
12 : X = SO₂

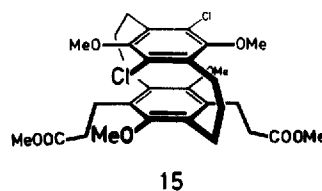


13

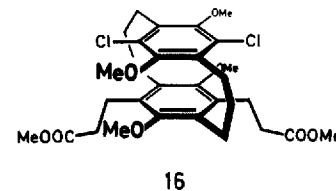


14

nol/THF, Verdünnungsprinzip; 46% Ausb.) führte zu den Isomeren **9** und **10** (1.2:1, laut ¹H-NMR), die mit *m*-Chlorperbenzoesäure (Dichlormethan, 90 h bei 20 °C; 85% Ausb.) die Disulfon-Isomere **11** bzw. **12** ergaben^[12]. Die Gasphasen-Pyrolyse des Disulfon-Isomeregemischs **11/12** (535 °C, 10⁻⁵–10⁻⁶ Torr) ergab in 45% Ausbeute das Gemisch der carbocyclischen [3.3]Paracyclophane, die sich chromatographisch (Kieselgel, Hexan/Diethylether, 4:1) trennen und aus Methanol kristallisieren ließen. Für Isomer A (Ausb. 22%, Schmp. 191–192 °C) und Isomer B (Ausb. 22%, Schmp. 196–197 °C) stimmten Elementaranalysen und spektroskopische Daten (¹H-NMR, MS) mit der erwarteten Struktur überein; eine Zuordnung der Isomere zur pseudoortho- bzw. pseudogeminalen Reihe war aber nur mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen möglich, die für A die pseudoortho-Struktur **15** und für B die pseudogeminale Struktur **16** ergaben^[13].



15



16

Die Molekülstrukturen beider Isomere zeigen nahezu ekliptische Orientierungen der beiden weitgehend planaren Sechsringe mit interplanaren Abständen von 334 pm. Die C₃-Seitenketten am „unteren“ Sechsring sind zu diesem in einer senkrechten Ebene angeordnet und zeigen erwartungsgemäß in eine dem „oberen“ Ring des [3.3]Paracyclophans abgewandte Richtung. Für **15** ist die Molekülstruktur in Abbildung 1 in der Aufsicht auf die Ringebenen (oben) und in einer Seitenansicht (unten) gezeigt. Es ist anzunehmen, daß in **1** die räumliche Anordnung des [3.3]Paracyclophan-Teils der für **15** gezeigten Struktur weitgehend entspricht. Vor allem ist durch die von **15** ausgehende Synthese die pseudoortho-Struktur von **1** in bezug auf die Benzochinon-Einheiten gesichert. Das zum Vergleich mit **1** wegen der unterschiedlichen Q(1)···Q(2)-Wechselwirkung interessierende pseudogeminale Isomer wird von **16** aus durch eine ganz analoge Synthesefolge zugänglich sein.

Zur Synthese von **3** wurde **15** entweder direkt mit Diisobutylaluminiumhydrid (Toluol, –78 °C; Ausb. 62%) oder über die Bis(3-hydroxypropyl)-Verbindung^[9] (Lithiumaluminiumhydrid, THF, 20 °C; Ausb. 96%; Schmp. 249–252 °C, aus Methanol) und deren anschließende Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (Dichlormethan, Celite/Magnesiumsulfat, Ausb. 70%)

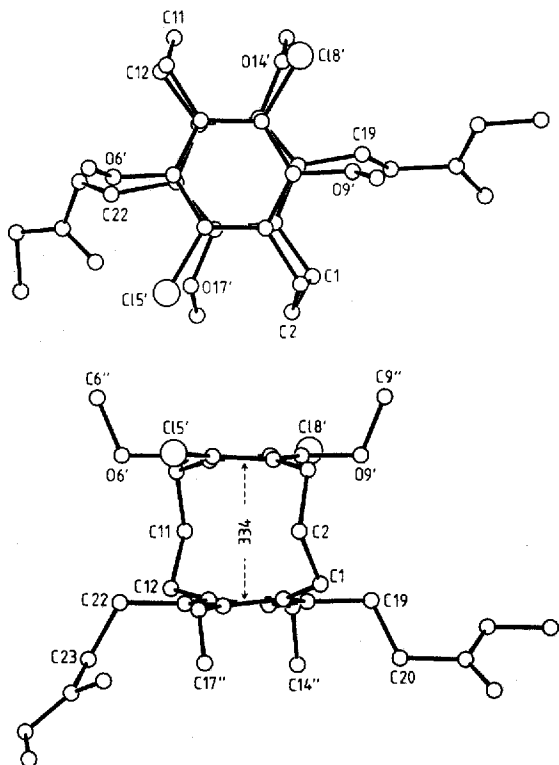
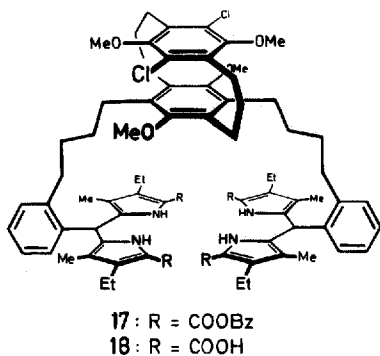


Abb. 1. Molekülstruktur von **15** im Kristall. Oben: Aufsicht auf die Sechsring-Ebenen; unten: Seitenansicht.

in den **15** entsprechenden Dialdehyd^[9] (Schmp. 216–220 °C, aus Cyclohexan) überführt. Wittig-Reaktion dieses Dialdehyds mit (2-Methoxycarbonylbenzyl)triphenylphosphoniumbromid^[14] (Natriummethanolat, THF; Ausb. 85 % *cis-trans*-Isomerenmisch) und anschließende Hydrierung (Pd/C, Essigsäureethylester/Methanol, 1 h, 20 °C) ergaben **3**^[9] (Ausb. ca. 95 %, Schmp. 139–140 °C, aus Methanol/Chloroform, 4:1).

Der Dicarbonsäureester **3** wurde mit Lithiumaluminiumhydrid (THF, 20 °C; Ausb. nahezu quantitativ) zur entsprechenden Bis(2-hydroxymethylphenyl)-Verbindung **4**^[9] (Schmp. 109–110.5 °C) reduziert, deren partielle Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (Dichlormethan, Celite/Magnesiumsulfat; Ausb. 92 %) den Dialdehyd **5**^[9] (Schmp. 135–137 °C) ergab. Entsprechend den beschriebenen Synthesen einfach überbrückter Tetraethyltetramethylporphyrine^[5] wurde **5** mit 2-Benzoyloxycarbonyl-3-ethyl-4-methylpyrrol^[15] zur entsprechenden Bis(dipyrlylmethyl)-Verbindung **17**^[9] kondensiert (konz. Salzsäure, Ethanol, 4 h Erhitzen unter Rückfluß; Ausb. 98 %); aus der nach hydrogenolytischer Abspaltung der Benzylgruppen (Pd/C, THF) erhaltenen Tetracarbonsäure **18** wurde durch Cyclisierung mit

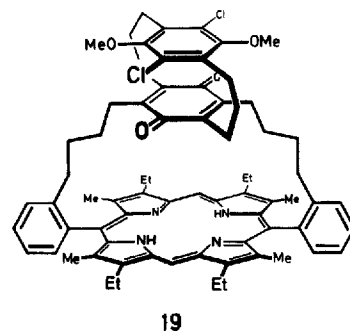


Triethylorthoformiat in Dichlormethan/Triethoxyessigsäure und anschließende Dehydrierung mit Dichlor-dicyanichinon (DDQ) das [3.3]-Paracyclophan-überbrückte Porphyrin **2**^[9] (purpurrote Mikrokristalle, Schmp. > 330 °C) erhalten.

Daß die Ausbeute der Porphyrin-Syn-

these mit 2 % ungewöhnlich niedrig ist, könnte mit der sterischen Hinderung durch die beiden Methoxygruppen im „unteren“ Paracyclophan-Ring zusammenhängen; denn durch die vollständige Substitution beider Sechsringe sind die Methoxygruppen aus den Ringebenen herausgedreht, was im Paracyclophan-System – wie auch die Strukturanalysen von **15** und **16** zeigen (Abb. 1) – nur so geschehen kann, daß die Methoxygruppen des „oberen“ Rings nach „oben“ und die des „unteren“ Rings nach „unten“ gerichtet sind. Letztere behindern die Cyclisierung zum Porphyrin-System von **2**, das auch selbst diese sterische Wechselwirkung im ¹H-NMR-Spektrum erkennen läßt: Während die beiden Gruppen von Methoxyprotonen der [3.3]Paracyclophan-Sechsringe bei allen Vorstufen sehr ähnliche δ -Werte haben (z.B. **3**: 3.46; 3.51, **5**: 3.45; 3.51; **17**: 3.42; 3.49), findet man bei **2** nur das Singulett für zwei der vier Methoxygruppen etwa in diesem Bereich [δ = 3.28 (s, 6H)], während die Protonen der beiden anderen Methoxygruppen bei δ = 1.12 (s, 6H) absorbieren (alle Werte für CDCl₃, 500 MHz). Diese starke Hochfeldverschiebung zeigt, daß in **2** die Methoxyprotonen des mittleren Rings sehr nahe zum Porphyrin-System angeordnet und daher dessen Anisotropie-Effekt besonders ausgesetzt sind^[16].

Der Versuch der Darstellung von **1** aus **2** durch Entmethylierung mit Bortribromid (Dichlormethan, 70 min, 20 °C) und nachfolgende Dehydrierung durch DDQ ergab nicht **1**, sondern eine Verbindung, in der nur der eine der beiden Paracyclophan-Sechsringe als Chinon vorlag. Überraschenderweise hatte die Entmethylierung an den sterisch am meisten abgeschirmten Methoxygruppen des mittleren Rings stattgefunden, und es war die Verbindung **19**^[9] entstanden [¹H-NMR: δ (MeO) = 3.38 (s, 6H), kein MeO-Signal bei $\delta \approx 1.1$; CDCl₃, 500 MHz]. Nach Vorversuchen mit mehreren Ether-Spaltungsreagentien an zu diesem Zweck synthetisierten Modellverbindungen^[17] ließ sich aus **2** durch Entmethylierung mit Bortriiodid (Dichlormethan, 49 h bei 20 °C unter Argon im Dunkeln) und anschließende Oxidation mit DDQ das gewünschte **1** erhalten (Ausb. 48 %; purpurfarbige Nadeln aus Hexan/Benzol, 5:1; Schmp. > 330 °C). Elementaranalytische und spektroskopische Daten bestätigen die angenommene Struktur. Untersuchungen zur photoinduzierten Elektronenübertragung an **1** und **19** wurden kürzlich gemeinsam mit Michel-Beyerle, Heitele et al. an anderer Stelle^[11] beschrieben; einige der erhaltenen Ergebnisse sind eingangs zusammengefaßt.



Eingegangen am 23. März 1994 [Z 6790]

- [1] F. Pöllinger, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, M. Tercel, H. A. Staab, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 209, 251–257.
- [2] Vgl. hierzu H. Heitele, F. Pöllinger, K. Kremer, M. E. Michel-Beyerle, M. Futscher, G. Voit, J. Weiser, H. A. Staab, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 188, 270–278; H. A. Staab, G. Voit, J. Weiser, M. Futscher, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2303–2310.
- [3] H. A. Staab, A. Feurer, R. Hauck, A. S. Kumar, C. Krieger, unveröffentlicht.
- [4] H. A. Staab, C. P. Herz, C. Krieger, M. Rentea, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3813–3830; H. A. Staab, B. Starker, C. Krieger, *ibid.* **1983**, 116, 3831–3845, zit. Lit.
- [5] H. A. Staab, J. Weiser, M. Futscher, G. Voit, A. Rückemann, C. Anders, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2285–2301; H. A. Staab, T. Carell, A. Döbling, *ibid.* **1994**, 127, 223–229; H. A. Staab, C. Krieger, C. Anders, A. Rückemann, *ibid.* **1994**, 127, 231–236, zit. Lit.

- [6] H. A. Staab, M. Haenel, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2190–2202; M. W. Haenel, A. Flatow, V. Taglieber, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1733–1736; H. A. Staab, A. Döhling, C. Krieger, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1052–1064.
- [7] R. Fischer, Dissertation, Universität Heidelberg, **1989**; dort auch Angaben zur Synthese von [2,2]-Paracyclophan-Analoga von **2** und seinen Vorstufen.
- [8] H. A. Staab, W. Rebatka, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3333–3350.
- [9] Elementaranalytische und spektroskopische Daten (^1H -NMR, MS) bestätigen die angenommenen Strukturen.
- [10] R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345.
- [11] Zur Synthese der Cyclisierungs-komponenten **13** und **14**, die insgesamt über 13 neue Stufen erfolgte, muß auf die spätere ausführliche Veröffentlichung verwiesen werden.
- [12] Auf eine Isomerentrennung von **9/10** und **11/12** wurde wegen der erneuten Isomerisierung bei der Sulfon-Pyrolyse verzichtet.
- [13] Röntgenstrukturanalysen: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer (MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω - 2θ -Scan); **15**: $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_8$, $M_r = 597.54$; farblose Prismen, $0.20 \times 0.20 \times 0.35$ mm; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $a = 1494.2(2)$, $b = 942.4(3)$, $c = 2102.6(3)$ pm, $\beta = 98.45(1)^\circ$; $V = 2929(2) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.356$ g cm $^{-3}$; 5751 gemessene Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 6.2$ nm $^{-1}$, davon 3544 mit $I \geq 3.0 \sigma(I)$; Strukturlösung: direkte Methode (SIR), $R = 0.065$. – **16**: $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_8$, $M_r = 597.54$; schwachgelbe Plättchen, $0.25 \times 0.25 \times 0.10$ mm; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 860.5(1)$, $b = 1036.7(1)$, $c = 1736.6(1)$ pm, $\alpha = 106.23(2)$, $\beta = 90.98(2)$, $\gamma = 93.64(2)^\circ$; $V = 1483.3(6) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.337$ g cm $^{-3}$; 5813 gemessene Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 6.2$ nm $^{-1}$, davon 4499 mit $I \geq 3.0 \sigma(I)$; Strukturlösung: direkte Methode (SIR); $R = 0.049$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58193 angefordert werden.
- [14] H. A. Staab, J. Weiser, E. Baumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2275–2283.
- [15] Siehe D. H. R. Barton, S. Z. Zard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1098–1100.
- [16] Bei dem [2,2]-Paracyclophan-Analoga mit demselben Substitutionsmuster wie bei **2** wurde der gleiche Effekt beobachtet [$\delta = 1.19$ (s, 6H), 3.24 (s, 6H); CDCl_3 , 500 MHz]; R. Fischer, M. Tercel, H. A. Staab, unveröffentlicht.
- [17] M. Tercel, H. A. Staab, unveröffentlicht.

Synthese und Eigenschaften eines vertikal gestapelten Porphyrin(1)-Porphyrin(2)-Chinon-Cyclophans**

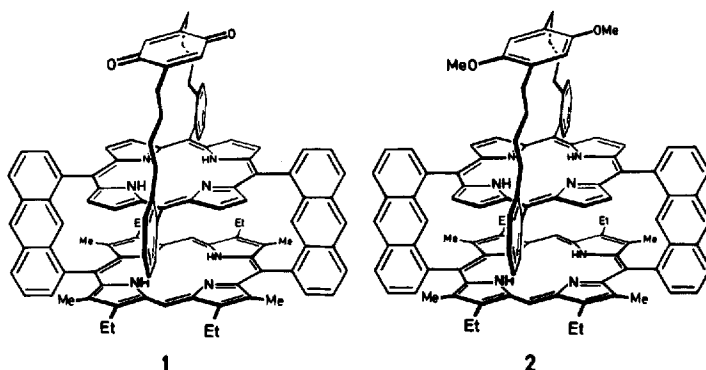
Heinz A. Staab* und Thomas Carell

Photoinduzierte Elektronen-Übertragungen über mehrere aufeinanderfolgende Porphyrin- und Chinon-Einheiten hinweg haben im Zusammenhang mit den Primärprozessen der biologischen Photosynthese zunehmendes Interesse gefunden. Die Mechanismen solcher „mehrstufigen“ Elektronentransfer-Reaktionen sind bisher nicht völlig geklärt. Sie bedürfen weiterer experimenteller Überprüfung an Modellverbindungen, für die Struktur, Abstand und Orientierung der beteiligten π -Elektronensysteme eindeutig definiert und gezielt zu variieren sind. Während andere Gruppen sich zumeist auf Porphyrin-Chinon-Systeme mit lateraler Anordnung konzentrieren, haben wir cyclophanartige Strukturen synthetisiert, bei denen in vertikaler Stapelung Porphyrin- und Chinon-Einheiten infolge der doppelten Überbrückung relativ starr angeordnet sind^[1]. An solchen Systemen ließ sich der Einfluß einzelner Parameter wie der Elektronenaffinität der Chinone, der Donorstärke der Porphyrine, des Abstands und der Orientierung der Porphyrin- und Chinon-Komponenten isoliert unter Konstanzhaltung der übrigen Parameter

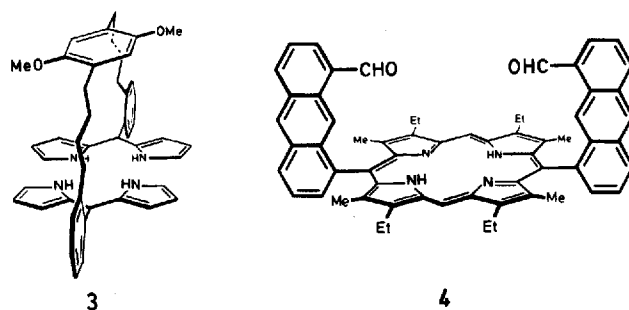
[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. T. Carell
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/486-219

[**] Photoinduzierte Elektronen-Übertragung in Porphyrin-Chinon-Cyclophanen, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: [3].

untersuchen^[2]. Dieses „Cyclophan-Konzept“ ließ sich auf mehrstufige Elektronentransfer-Systeme ausdehnen, wie das in der voranstehenden Mitteilung^[3] beschriebene Porphyrin-Chinon(1)-Chinon(2)-Cyclophan zeigt. Wir berichten hier über das vertikal gestapelte Porphyrin(1)-Porphyrin(2)-Chinon-Cyclophan **1**. In einem Abstand von ca. 500 pm sind in **1** parallel zueinander zwei unterschiedliche Porphyrin-Einheiten angeordnet, von denen diejenige mit der geringeren Donorstärke dem Chinon als Elektronenacceptor benachbart ist; geometrische Verhältnisse und elektronische Wechselwirkungen in diesem „oberen“ Teil der Triade entsprechen denjenigen der einfach Chinon-überbrückten 5,10,15,20-Tetraarylporphyrine^[4].



In Analogie zu früheren Synthesen von Porphyrin-Chinon-Cyclophanen^[1, 3, 4] war für die Synthese von **1** das nicht-chinonide **2** die geeignete Vorstufe, die bereits das komplette Kohlenstoffskelett von **1** enthält und durch Abspaltung der Methoxygruppen und nachfolgende Oxidation **1** ergeben sollte. Für den Aufbau von **2** kam die Kondensation des 1,4-Bis[4-[2-(bis-2-pyrrolylmethyl)phenyl]butyl]-2,5 dimethoxybenzols (**3**) mit syn-5,15-Bis(1-formyl-8-anthryl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (**4**) in Frage. Da **3** von uns in anderem Zusammenhang synthetisiert worden war^[4], waren die Ausarbeitung der Darstellung von **4** und dessen Cyclisierung mit **3** die Hauptprobleme der Synthese von **2**.



Ausgehend von Anthracen-1,8-dicarbonsäure^[5] wurde über deren Dimethylester 1,8-Bis(hydroxymethyl)anthracen^[6] erhalten, das mit Triphenylmethylchlorid (1 Äquiv., Pyridin, 15 h, 50 °C) neben dem 1,8-Bis(triphenylmethoxymethyl)anthracen (Ausb. 20%)^[7] das 1-Hydroxymethyl-8-triphenylmethoxymethylanthracen (Ausb. 32%)^[7] ergab. Oxidation der freien Hydroxymethylgruppe (DMSO, Dichlormethan, Oxalylchlorid, –70 °C; Ausb. 90%) führte zu 1-Formyl-8-triphenylmethoxymethylanthracen (Schmp. 215 °C)^[7], dessen Hydrolyse (Essigsäure, 100 °C; Ausb. 65%) 1-Formyl-8-hydroxymethylanthracen (**5**, Schmp. 132 °C)^[7] ergab. In einem für größere