

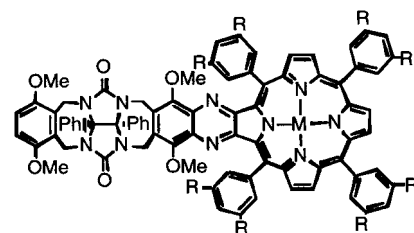
- Gentile, J. H. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1599; K. C. Nicolaou, H. Ueno, J.-J. Lin, P. G. Nantermet, Z. Yang, J. Renaud, K. Paulvannan, R. Chadha, *ibid.* **1995**, *117*, 653.
- [4] T. Yoshioka, T. Kuraoka, T. Takita, K. Maeda, H. Umezawa, *J. Antibiot.* **1972**, *25*, 625; *The Organic Chemistry of  $\beta$ -Lactams* (Hrsg.: G. I. Georg), VCH, New York, **1993**.
- [5] Übersichtsartikel: D. C. Cole, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9517.
- [6] Neuere Beispiele: J. Podlesch, D. Seebach, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1987; J. Escalante, E. Juaristi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *35*, 4397; G. Cardillo, S. Casolari, L. Gentilucci, C. Tomasini, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1848.
- [7] Neuere Beispiele: D. Enders, H. Wahl, W. Bettray, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 455; S. G. Davies, O. Ichihara, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 1919, zit. Lit.
- [8] C. Gennari, I. Venturini, G. Gislon, G. Schimperna, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 227.
- [9] H. Kunz, D. Schanzenbach, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1042; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1068; H. Kunz, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1627.
- [10] E. J. Corey, C. P. Decicco, R. C. Newbold, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5287.
- [11] Neuere Beispiele: M. Braun, H. Sacha, D. Galle, A. El-Alali, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4213.
- [12] I. Ojima, I. Habus, M. Zhao, G. I. Georg, L. R. Jayasinghe, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1681.
- [13] D. Enders, W. Bettray, G. Raabe, J. Runsink, *Synthesis* **1994**, 1322.
- [14] C. Ainsworth, Y. Kuo, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 73.
- [15] G. Fodor, R. E. Reavill, J. Stefanovsky, B. Kurtev, H. J. Bernstein, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 235.
- [16] G. Fodor, R. E. Reavill, J. Stefanovsky, B. Kurtev, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 705; N. D. Berova, B. Kurtev, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 2301.
- [17] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2543.
- [18] H. Kunz, W. Pfrengle, K. Rück, W. Sager, *Synthesis* **1991**, 1039; D. Schanzenbach, Dissertation, Universität Mainz, **1992**.

## Untersuchung von Elektronentransferprozessen mit neuartigen, spaltenbildenden Porphyrinen\*\*

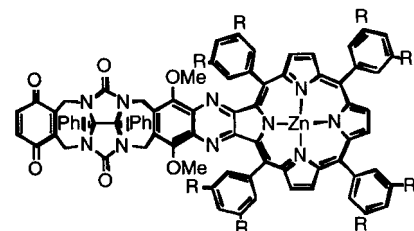
Joost N. H. Reek, Alan E. Rowan, René de Gelder, Paul T. Beurskens, Maxwell J. Crossley, Steven De Feyter, Frans de Schryver und Roeland J. M. Nolte\*

Zur Herstellung künstlicher Photosynthesesysteme ist es von Interesse, den Mechanismus detailliert zu verstehen, nach dem Licht z. B. durch die Photosynthesezentren in den Purpurbakterien *Rhodospseudomonas viridis* und *Rhodobacter sphaeroides* sehr effizient in chemische Energie umgewandelt wird.<sup>[1]</sup> In den letzten Jahren sind die Strukturen dieser Reaktionszentren aufgeklärt worden,<sup>[1]</sup> und in Kombination mit spektroskopischen Untersuchungen an diesen Systemen<sup>[2]</sup> sowie an Modellverbindungen<sup>[3]</sup> konnte ein tieferer Einblick in die Funktionsweise der Reaktionszentren und die Bedeutung einiger Variable erhalten werden. Die bis heute bekannten Systeme enthalten ausschließlich kovalent verknüpfte Chromophore. Nur in wenigen Arbei-

ten wurden Ansätze mit Supramolekülen verfolgt,<sup>[4]</sup> und nur ganz selten wurden Modellsysteme beschrieben, die zur Untersuchung des Einflusses von aromatischen Aminosäureresten verwendet werden können, die als verbrückende Moleküle den Elektronentransfer über große Distanzen verstärken können.<sup>[5,6]</sup> In den Photosynthesereaktionszentren von *Rhodospseudomonas viridis* und *Rhodobacter sphaeroides*<sup>[1]</sup> befindet sich der aromatische Ring eines Tryptophanrestes im van-der-Waals-Abstand sowohl zum primären Acceptor (einem Bakteriochlorophyll) als auch zum Chinon, so daß davon ausgegangen werden muß, daß er eine wichtige Rolle bei der Elektronenübertragung spielt. Die bis heute zur Untersuchung dieses Phänomens hergestellten Modellsysteme enthalten Chromophore, die durch einen aromatischen Abstandshalter kovalent verknüpft sind. Diese Modellsysteme weisen allerdings einige Einschränkungen auf, wovon die größte die ist, daß der Elektronentransfer vorwiegend über die Bindungen erfolgt. Wir beschreiben hier einige neuartige Porphyrine, die eine Diphenylglycolurileneinheit aufweisen und die eine Substratbindungsstelle sowie entweder eine Donor- (1) oder eine Acceptorgruppe (2) enthalten. Diese Systeme



1a: R = H, M = 2H  
1b: R = H, M = Zn  
1c: R = *n*Bu, M = Zn



2: R = *n*Bu

me sind entwickelt worden, um den Einfluß von aromatischen Molekülen, die zwischen der Donor- und der Acceptoreinheit komplexiert sind, auf den Elektronentransfer zu untersuchen.

Das Porphyrin **1a** wurde aus dem Diphenylglycoluril **3b**<sup>[7]</sup> synthetisiert, das dazu in zwei Schritten zum Diamin **4b** umgesetzt wurde (Schema 1): Zuerst wurde die zweite *p*-Dimethoxybenzol-, Seitenwand errichtet, und nach der Reduktion der Nitrogruppen wurde **4b** in ca. 50 % Gesamtausbeute erhalten. Eine einfache Kondensation von **4b** mit dem Porphyrindiketon **5**<sup>[8]</sup> lieferte **1a** in 28 % Ausbeute (Tabelle 1), das in einer siedenden DMF-Toluol-Mischung mit Zinkacetat im Überschuß glatt zu **1b** metalliert wurde (90 % Ausbeute). Die Verbindung **1c** wurde analog hergestellt. Durch Kondensation von Hydrochinon und **3b**, Oxidation der Hydrochinon- zur Benzochinongruppe und Reduktion der Nitro- zu Aminogruppen wurde das Diamin **6b** erhalten, das mit **5** zu **2** umgesetzt wurde. Eine vollständige Synthesebeschreibung werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.<sup>[7]</sup>

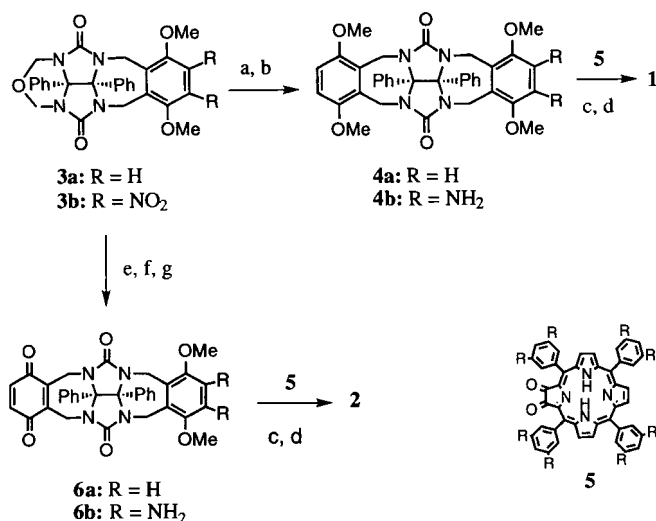
Purpurfarbene Kristalle von **1a**, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten, wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Chloroformlösung von **1a** erhalten.

[\*] Prof. Dr. R. J. M. Nolte, Dr. J. N. H. Reek, Dr. A. E. Rowan  
Department of Organic Chemistry  
NSR Center, University of Nijmegen  
Toernooiveld 6525 ED Nijmegen (Niederlande)  
Telefax: Int. + 3124/3652929  
E-mail: kunoci1@cammsg1.caos.kun.nl

Dr. R. de Gelder, Prof. Dr. P. T. Beurskens  
Crystallography Laboratory, NSR Center, University of Nijmegen  
(Niederlande)

Prof. Dr. M. J. Crossley  
School of Chemistry, The University of Sydney, NSW 2006 (Australien)  
S. De Feyter, Prof. Dr. F. de Schryver  
Katholieke Universiteit Leuven, B-3001 Heverlee, Leuven (Belgien)

[\*\*] Wir danken Prof. J.-P. Sauvage und Prof. A. Harriman für wertvolle Diskussionen.



Schema 1. a) **3b**, *p*-Dimethoxybenzol (1.2 Äquiv.), Essigsäure, Trifluoressigsäure, 96% Ausbeute; b) Triethylammoniumformiat, Pd/C, THF/MeOH (1/1, v/v), Raumtemperatur, 95% Ausbeute; c) **4b** (oder **6b**) und **5** (1 Äquiv.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Molekularsieb, Rückfluß, 45% Ausbeute; d) Zn(OAc)<sub>2</sub> im Überschuß, DMF/Toluol (1/1, v/v), Rückfluß, 90% Ausbeute; e) **3b**, Hydrochinon (1.1 Äquiv.), *p*-Toluolsulfonsäure, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; f) Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pyridin, DMSO, Sauerstoff; g) Triethylammoniumformiat, Pd/C, THF/MeOH (1/1, v/v), Raumtemperatur, 95% Ausbeute.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **1a–1c** und **2**.

**1a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.85 und 8.69 (ABq, 4H, *J* = 5 Hz, Pyrrol-β-H-Atome), 8.68 (s, 2H, Pyrrol-β-H-Atome), 8.21 (m, 8H, 2,6-ArH, Porphyrin), 7.84 (m, 8H, 3,5-ArH, Porphyrin), 7.76 (m, 4H, 4-ArH, Porphyrin), 7.15 (s, 5H, ArH, Diphenylglycoluril), 7.12 (s, 5H, ArH, Diphenylglycoluril), 6.62 (s, 2H, ArH), 5.90 und 3.89 (ABq, 4H, *J* = 15.8 Hz, NCHHAr), 5.57 und 3.80 (ABq, 4H, *J* = 15.8 Hz, NCHHAr), 3.86 (s, 6H, OMe), 3.75 (s, 6H, OMe), – 2.53 (br. s, 2H, NH); FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 257 (*M* + H)<sup>+</sup>

**1b**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.89 und 8.54 (ABq, 4H, *J* = 5 Hz, Pyrrol-β-H-Atome), 8.75 (s, 2H, Pyrrol-β-H-Atome), 8.20–8.0 (m, 8H, 2,6-ArH, Porphyrin), 7.81–7.72 (m, 12H, 3,5-Ar, H4-ArH, Porphyrin), 7.15 (s, 5H, ArH, Diphenylglycoluril), 7.14 (s, 5H, ArH, Diphenylglycoluril), 6.62 (s, 2H, ArH), 5.92 und 3.98 (ABq, 4H, *J* = 15.8 Hz, NCHHAr), 5.56 und 3.82 (ABq, 4H, *J* = 15.8 Hz, NCHHAr), 3.86 (s, 6H, OMe), 3.72 (s, 6H, OMe); FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 1321 (*M* + H)<sup>+</sup>

**1c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.91 und 8.54 (ABq, 4H, *J* = 5 Hz, Pyrrol-β-H-Atome), 8.85 (s, 2H, Pyrrol-β-H-Atome), 8.12 (s, 2H, ArH, Porphyrin), 8.08 (s, 2H, ArH, Porphyrin), 8.01 (s, 2H, ArH, Porphyrin), 7.86 (s, 2H, ArH, Porphyrin), 7.85 (s, 2H, ArH, Porphyrin), 7.77 (s, 2H, ArH, Porphyrin), 7.10 (m, 10H, ArH, Diphenylglycoluril), 6.46 (s, 2H, ArH), 5.90 und 3.93 (ABq, 4H, *J* = 15.8 Hz, NCHHAr), 5.44 und 3.69 (ABq, 4H, *J* = 15.8 Hz, NCHHAr), 3.73 (s, 6H, OMe), 3.62 (s, 6H, OMe), 1.52, 1.50, 1.41 und 1.26 (4s, 72H, CCH<sub>3</sub>); FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 1768 (*M* + H)<sup>+</sup>; HR-MS: ber. für C<sub>112</sub>H<sub>123</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub>Zn: 1767.892; gef.: 1767.882

**2**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.92 und 8.57 (ABq, 4H, *J* = 5 Hz, Pyrrol-β-H-Atome), 8.86 (s, 2H, Pyrrol-β-H-Atome), 8.13 (s, 2H, ArH, Porphyrin), 8.08 (s, 2H, ArH, Porphyrin), 8.02 (s, 2H, ArH, Porphyrin), 7.92 (s, 2H, ArH, Porphyrin), 7.87 (s, 2H, ArH, Porphyrin), 7.77 (s, 2H, ArH, Porphyrin), 7.16 (m, 10H, ArH, Diphenylglycoluril), 6.57 (s, 2H, Chinon), 5.99 und 3.98 (ABq, 4H, *J* = 15.8 Hz, NCHHAr), 5.49 und 3.72 (ABq, 4H, *J* = 15.8 Hz, NCHHAr), 3.80 (s, 6H, OMe), 1.52, 1.50, 1.41 und 1.26 (4s, 72H, CCH<sub>3</sub>); FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 1738 (*M* + H)<sup>+</sup>; HR-MS: ber. für C<sub>110</sub>H<sub>117</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub>Zn: 1737.845; gef.: 1737.840

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem,<sup>[9]</sup> und die Elementarzelle enthält vier klammerförmige Moleküle, die in zwei Paaren senkrecht zueinander stehender Dimere (Abb. 1a) angeordnet sind. Wie erwartet, ähneln sich die Strukturen der Diphenylglycolurileinheiten in Kristallen von **1a** und von **4a**<sup>[10]</sup>, das ausgehend von **3a** synthetisiert wurde. Die beiden an die Diphenylglycolurileinheit gebundenen Dimethoxybenzolgruppen definieren eine sich verjüngende Spalte. Der Abstand zwischen den Zentren der Dimethoxybenzolgruppen be-

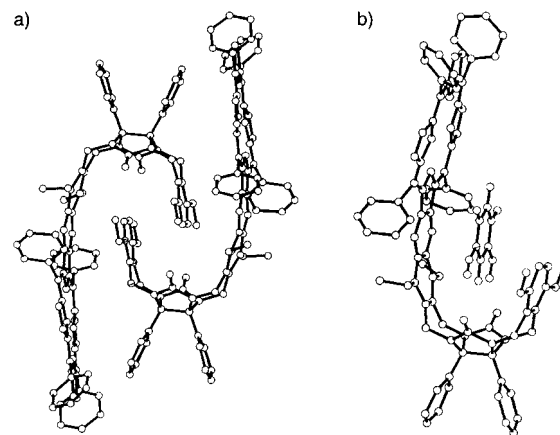


Abb. 1. Struktur der Porphyrinklammer **1a** im Kristall (a) und die des Komplexes aus **1a** und Dihydroxybenzol nach <sup>1</sup>H-NMR-Befunden (b). Die Wasserstoffatome der Klammermoleküle sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

trägt dabei 6.28 Å und ist damit zur Bildung von Sandwichkomplexen mit aromatischen Gastmolekülen ideal geeignet. Die Krümmung des Diphenylglycolurilgerüsts von **1a** ist etwas kleiner als die der molekularen Klammer **4a**.<sup>[10]</sup> Die Porphyrinwand von **1a** ist nicht planar und um einen Winkel von 15° in Richtung auf die Spalte gebogen, so daß die Porphyrineinheit und die gegenüberliegende Dimethoxybenzolwand parallel zueinander sind. Diese Verbiegung kann auf Stapelwechselwirkungen zwischen zwei Molekülen im Feststoff zurückgeführt werden (Abb. 1a). Die große Porphyrineinheit hüllt sich um die Rückseite der Diphenylglycolurileinheit und wechselwirkt mit einer Phenylgruppe auf der konvexen Seite. Die Dimethoxybenzoleinheit des Moleküls befindet sich in der Spalte des Dimerpartners. Zwar konnten keine zur Röntgenstrukturanalyse tauglichen Kristalle von **2** erhalten werden, doch sollte ein Molekül von **2** etwa die gleiche Struktur wie ein Molekül **1a** aufweisen.<sup>[11]</sup> Der Abstand von Kante zu Kante zwischen dem Elektronendonator (Zinkporphyrin) und dem Elektronenakzeptor (Benzochinon) in **2** sollte dabei ca. 6.5 Å und der zwischen den beiden Zentren dieser Einheiten ca. 9 Å betragen. Diese Abstände sind etwas kleiner als die röntgenstrukturanalytisch bestimmten Abstände zwischen Bakteriopheophytin und dem Chinon im Reaktionszentrum von *Rps. viridis* (Kante-Kante 9.4, Zentrum-Zentrum 14.3 Å).<sup>[11]</sup>

Wie wir gezeigt haben binden die molekularen Klammern des Typs **4a** und **6a**<sup>[7]</sup> Dihydroxybenzole und ähnliche Verbindungen durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonylfunktionen der Diphenylglycolurileinheit und durch π-π-Stapelwechselwirkungen mit den aromatischen Einheiten der Klammer (**4a** + Resorcin: *K*<sub>ass</sub> = 2600 M<sup>-1</sup>).<sup>[10]</sup> Ein Klammermolekül mit zwei funktionalisierten aromatischen Wänden ist nicht in der Lage, Dihydroxybenzole zu binden.<sup>[10, 12]</sup> NMR-Titrationsexperimente<sup>[13]</sup> mit **1a** und Hexyl-3,5-dihydroxybenzoat **7** als Gastverbindung in CDCl<sub>3</sub> ergaben, daß der Gast in der Spalte des Wirts gebunden wird (*K*<sub>ass</sub> = 120 M<sup>-1</sup>) und daß der Austausch zwischen gebundenen und ungebundenen Gastmolekülen schnell bezüglich der NMR-Zeitskala ist. Mit den Wirtmolekülen **1b** und **1c** bildet **7** stabilere Komplexe (*K*<sub>ass</sub> = 540 M<sup>-1</sup>), da die Metallierung der Porphyrineinheit zu günstigeren π-π-Wechselwirkungen führt. Die Bindungskonstanten waren in CCl<sub>4</sub> sogar noch größer – dieses Lösungsmittel wurde für Fluoreszenzuntersuchungen (siehe unten) verwendet –, weil Wasserstoffbrückenbindungen in CCl<sub>4</sub> stärker zur Bindung beitragen (**1c** + **7**: *K*<sub>ass</sub> = 2 × 10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup>). Rechnungen unter

Verwendung der Tabellen von Johnson und Bovey<sup>[14]</sup> und experimentell bestimmter komplexinduzierter <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen (complex induced shift, CIS) wiesen darauf hin, daß der Gast geringfügig azentrisch zwischen den Dimethoxybenzoleinheiten von **1a** gebunden wird (Abb. 1b). <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zufolge wird das Gastmolekül von **2** auf ähnliche Weise gebunden und befindet sich daher zwischen dem Zinkporphyrin und der Chinongruppe. Dieser Wirt-Gast-Komplex schien uns ein interessantes Modell zu sein, um den Einfluß eines zwischen einem Porphyrindonor und einem Chinonacceptor liegenden aromatischen Moleküls auf die Elektronenübertragung zu untersuchen.

Cyclovoltammetrischen Messungen von **2** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zufolge liegt das erste Oxidationspotential des Porphyrins bei 0.30 V und das erste Reduktionspotential des Chinons bei –0.93 V (Potentiale gegen internen Ferrocen/Ferrocenium-Standard). Nach der Marcus-Theorie<sup>[15]</sup> läßt sich voraussagen, daß bei Elektronenübertragungen im Donor-Acceptor-System **2** in polaren Lösungsmitteln eine niedrige und in apolaren Solventien eine recht hohe Energiebarriere überwunden werden muß. In unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführte Fluoreszenzuntersuchungen mit **1** und **2** ergaben, daß dies tatsächlich der Fall ist (Tabelle 2): Im apolaren CCl<sub>4</sub> ähneln die Fluoreszenzquantenausbeuten von **1b**, **1c** und **2** denen von [Zn(tpp)]

Tabelle 2. Fluoreszenzquantenausbeuten ( $\phi_{em} = 620$  nm) von **1b**, **1c**, **2** und [Zn(tpp)] in unterschiedlichen Lösungsmitteln sowie mit Zusatz von Hexyl-3,5-dihydroxybenzoat **7** [a].

Porphyrin	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub> + <b>7</b> [b]
<b>1b</b>	0.016	0.016	0.022	[c]
<b>1c</b>	0.016	0.016	0.020	[c]
<b>2</b>	0.002	0.002	0.020	0.004
[Zn(tpp)]	0.025	–	0.025	0.025

[a] Anregungswellenlänge 572 nm. [b] **7** wurde in 100fachem Überschuß zugegeben. [c] Eine zusätzliche Emissionsbande trat bei 680 nm auf.

(tpp = Tetraphenylporphyrin), was darauf hinweist, daß kaum Elektronenübertragungen stattfinden. In den polaren Solventien CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CHCl<sub>3</sub> sind die Fluoreszenzquantenausbeuten von **2** deutlich niedriger als die von **1b** und **1c**, was mit einem schnellen Elektronentransfer vom angeregten Porphyrin (570 nm) zum Chinon erklärt werden kann.<sup>[16]</sup> Im Einklang damit sind die Profile der Fluoreszenzabnahme bei **1c** und **2** in zeitaufgelösten Single-photon-count (SPC)-Fluoreszenzmessungen nahezu gleich. Das Profil der Fluoreszenzabnahme bei **2** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unterschied sich hiervon, was auf einen weiteren, maßgeblich (90 %) zur Intensitätsabnahme beitragenden schnellen Prozeß hinweist (52 ps).

In CCl<sub>4</sub> trat nahezu keine Löschung der Fluoreszenz von **2** durch Elektronenübertragungen auf. Nach Zugabe von Hexyl-3,5-dihydroxybenzoat **7** wurde die Fluoreszenz zu 75 % gelöscht (ähnliches erwartet man auch bei Verwendung von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; da aber die Bindungskonstante in diesem Lösungsmittel viel kleiner ist, läßt sich der Effekt nicht beobachten). Unter gleichen Bedingungen trat weder mit [Zn(tpp)] noch mit **1b** oder **1c** eine Fluoreszenzlöschung auf, was nahelegt, daß diese bei **2** vom Gastmolekül zwischen der Donor- und der Acceptorfunktion hervorgerufen wird. Dies wird dadurch bestätigt, daß die Fluoreszenzlöschung von **2** stark von der Konzentration der Gastverbindung abhängt. Das Fehlen der Fluoreszenzlöschung bei **1b** und **1c** weist darauf hin, daß die Löschung bei **2** nicht von einem Protonentransfer vom Gast auf den Wirt herrührt, da

die am stärksten basischen Zentren (die Stickstoffatome der Chinoxalgruppen) in allen drei Verbindungen vorhanden sind. Vorläufige SPC-Messungen ergaben, daß der für die multi-exponentiellen Abnahme der Fluoreszenzintensität ausschlaggebende Elektronentransfer zwischen der Porphyrin- und der Chinongruppe bei **2** im Wirt-Gast-Komplex wesentlich schneller ist. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den kürzlich mit einem Porphyrin-Chinon-System erhaltenen Ergebnissen, in dem eine Phenylgruppe die beiden Chromophore kovalent verbrückt. In diesem kovalent verknüpften System trat keine Geschwindigkeitserhöhung durch einen Elektronentransfer durch den Raum über die aromatische Einheit auf.<sup>[5]</sup> Der schnellere Elektronentransfer durch das aromatische Gastmolekül in unserem System könnte von einem lokalen Polarisierungseffekt, von Stütz- oder Kontakteffekten sowie von einem Superaustausch-Mechanismus herrühren. Dieser Effekt ist bereits bei Porphyrin-Chinon-Systemen festgestellt worden, deren Chromophore über aromatische Gruppen verknüpft sind,<sup>[6]</sup> und bei solvensvermittelten Donor-Acceptor-Systemen.<sup>[17]</sup> Die Zugabe von **7** zu CCl<sub>4</sub>-Lösungen von **1b** und **1c** führte zum Auftreten einer weiteren Emissionsbande, was darauf hinweist, daß der Emissionsprozeß durch spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Wirt und dem Gast beeinflusst wird (Tabelle 2). Um einen besseren Einblick in den Mechanismus der Elektronenübertragung in diesen neuen Modellsystemen zu erhalten, werden derzeit weitere zeitaufgelöste Fluoreszenz- sowie Absorptionuntersuchungen durchgeführt.

Eingegangen am 31. Juli 1996 [Z9405]

**Stichworte:** Elektronentransfer · Porphyrinoide · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Chemie

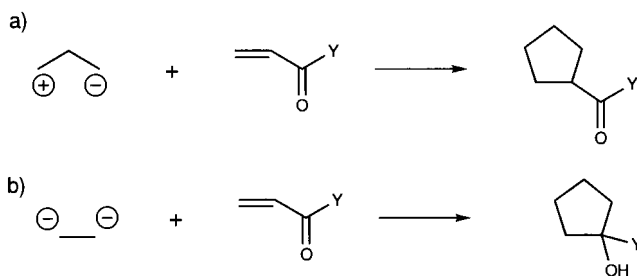
- [1] a) J. Barber, *Nature* **1988**, 333, 114; b) G. Feher, J. P. Allen, M. Y. Okamura, D. C. Rees, *ibid.* **1989**, 339, 111; c) H. Michel, O. Epp, J. Deisenhofer, *EMBO J.* **1986**, 5, 2445; d) G. R. Fleming, J. L. Martin, J. Breton, *Nature*, **1988**, 333, 190; e) J. Barber, B. Andersson, *ibid.* **1994**, 370, 31; e) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Mike, R. Huber, H. Michel, *ibid.* **1985**, 318, 618; f) *J. Mol. Biol.* **1984**, 180, 385.
- [2] S. G. Boxer, R. A. Goldstein, D. J. Lockhart, T. R. Middendorf, L. Takiff, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 8280.
- [3] a) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435; b) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 849; c) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 198.
- [4] a) A. Harriman, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9461; b) J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, *ibid.* **1995**, 117, 704; c) A. Harriman, D. J. Magda, J. L. Sessler, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1530; d) J.-P. Collin, A. Harriman, V. Heitz, F. Odobel, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5679; e) P. Tecilla, R. P. Dixon, G. Slobodkin, D. S. Alavi, D. H. Waldeck, *ibid.* **1990**, 112, 9408; f) A. Harriman, D. J. Magda, J. L. Sessler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 345; g) A. Harriman, Y. Kubo, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 388; h) C. Turro, C. K. Chang, G. E. Leroi, R. I. Cukier, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4013; i) Y. Aoyama, M. Asakawa, Y. Matsui, H. Ogoshi, *ibid.* **1991**, 113, 6233; j) T. Hayashi, T. Miyahara, N. Hashizume, H. J. Ogoshi, *ibid.* **1993**, 115, 2049; k) F. D'Souza, *ibid.* **1996**, 118, 923; l) A. Harriman, F. Odobel, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1995**, 117, 9461.
- [5] S. Higashida, H. Tsue, K. Sugiura, T. Kaneda, Y. Sakata, Y. Tanaka, S. Taniguchi, T. Okada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1329.
- [6] M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, D. G. Johnson, W. A. Svec, D. W. Minsek, *Tetrahedron* **1989**, 45, 4785.
- [7] J. N. H. Reek, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [8] M. J. Crossley, L. G. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 920.
- [9] Kristallstrukturdaten von **1a**: C<sub>80</sub>H<sub>60</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub>C<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>, *M*<sub>r</sub> = 1321.46, *T* = 173 K, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 14.8271(12), *b* = 24.015(2), *c* = 19.1212(13) Å,  $\beta$  = 99.048(7)°, *V* = 6724 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.305 g cm<sup>-3</sup>, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\mu$  = 0.791 cm<sup>-1</sup>; R. de Gelder, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. N. H. Reek, R. J. M. Nolte, *J. Chem. Crystallogr.*, eingereicht.
- [10] R. P. Sijbesma, A. P. M. Kentgens, E. T. G. Lutz, J. H. van der Maas, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8999.
- [11] Die Strukturen von **4a** und **6a** im Feststoff sind einander sehr ähnlich.
- [12] P. A. Gosling, R. P. Sijbesma, A. L. Spek, R. J. M. Nolte, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1993**, 112, 404.

- [13] Zur Durchführung der NMR-Titrationsexperimente sowie zur Berechnung der Bindungskonstanten und der CIS-Werte siehe Lit. [10].  
 [14] C. S. Johnson, Jr., F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 1012.  
 [15] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 679.  
 [16] Die Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von **2** und die mit Zinkporphyrin-Chinon-Systemen erhaltenen Daten [3] legen nahe, daß die Fluoreszenz durch den Elektronentransfer vom Zinkporphyrin zum Chinon gelöscht wird, obwohl andere Mechanismen (Energietransfer) noch nicht ausgeschlossen werden können. (Die Konzentrationen von Wirt und Gast betragen ca. 0.02 bzw. 1 mmol, d. h. ca. 75 % der Wirtmoleküle binden ein Gastmolekül und 25 % liegen in freier Form vor.)  
 [17] K. Kumar, Z. Lin, D. H. Waldeck, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 243.

## Eine neuartige [3 + 2]-Anellierung eines *ortho*-Carboranyltrimethylsilans an konjugierte Carbonylverbindungen

Hiroyuki Nakamura, Kouichi Aoyagi,  
 Bakthan Singaram, Jianping Cai, Hisao Nemoto  
 und Yoshinori Yamamoto\*

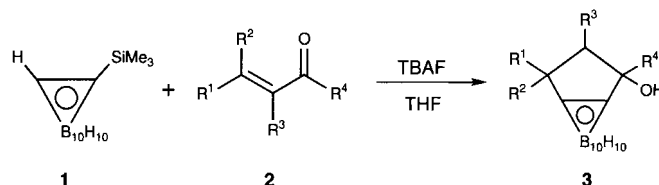
Die effizienteste Methode zur Synthese fünfgliedriger Carbocyclen ist die [3 + 2]-Anellierung.<sup>[1]</sup> Bei der hierzu vielleicht am häufigsten verwendeten Strategie werden dipolare C<sub>3</sub>-Synthesebausteine und elektronenarme Olefine als dipolare C<sub>2</sub>-Bausteine eingesetzt (Schema 1a).<sup>[1, 2]</sup> Weniger verbreitet sind [3 + 2]-



Schema 1. [2 + 3]-Anellierungen von dipolaren C<sub>3</sub>- und C<sub>2</sub>-Synthesebausteinen (a) sowie von dianionischen C<sub>2</sub>- und dikationischen C<sub>3</sub>-Bausteinen (b).

Anellierungen mit dianionischen C<sub>2</sub>- und dikationischen C<sub>3</sub>-Synthesebausteinen;<sup>[3]</sup> dieser Reaktionstyp wurde anhand der Kupplungen von 1,3-Dihalogeniden sowie  $\beta$ -Halogenestern mit zweifach geladenen Succinat-Ionen<sup>[4]</sup> sowie Tetraethoxycarbonyl-ethylen-Anionen<sup>[5]</sup> untersucht. Wir berichten hier über [3 + 2]-Anellierungen von dianionischen C<sub>2</sub>-Bausteinen und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen sowie Aldehyden als dikationischen C<sub>3</sub>-Bausteinen zu fünfgliedrigen Carbocyclen (Schema 1b).

Die Tetrabutylammoniumfluorid(TBAF)-vermittelten Reaktionen von 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaboran(12)-1-yltrimethylsilan **1**<sup>[6]</sup> mit den Enonen und Enalen **2** lieferten die fünfgliedrigen carbocyclischen Verbindungen **3** in guten Aus-



beuten (Tabelle 1, 2).<sup>[7, 8]</sup> Die Cycloaddition von **1** an Crotonaldehyd **2a** gelang glatt bei 25 °C in Gegenwart von drei Äquivalenten TBAF und lieferte **3a** in 83 % Ausbeute und mit einem *syn-anti*-Diastereomerenverhältnis von 58:42. Mit katalytischen Mengen an TBAF waren die Ausbeuten niedriger. Die *syn*-Konfiguration des Hauptdiastereomers von **3a** wurde röntgenstrukturanalytisch bestimmt (Abb. 1). Die Reaktion von

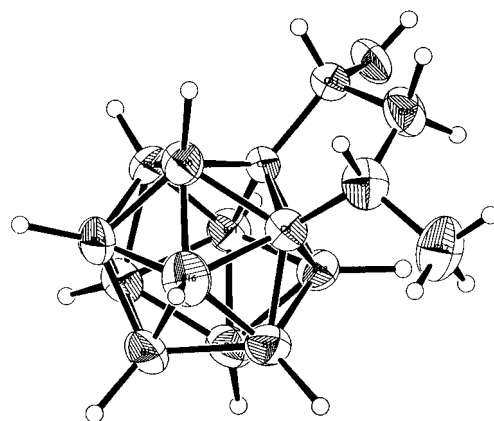


Abb. 1. Struktur des cyclischen Addukts **3a** im Kristall.

2-Methylpropanal **2b** lieferte **3b** in 48 % Ausbeute, wobei das *syn-anti*-Verhältnis 17:83 betrug. Die Konfiguration des Hauptdiastereomers von **3b** wurde durch NOE-NMR-Experimente bestimmt: NOE-Signale traten zwischen den CH<sub>3</sub>-Protonen und H<sup>a</sup>, nicht aber zwischen H<sup>b</sup> und H<sup>a</sup> auf, was für eine *anti*-Konfiguration spricht. Die *syn*-Konfiguration des Nebendiastereomers wurde ebenfalls NOE-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Ausbeuten der Reaktionen mit in 3-Position substituierten Aldehyden (**2a** und **2c–2e**) waren höher als die mit dem in dieser Position unsubstituierten Aldehyd **2b**. Das Diastereomerenverhältnis bei **3d**, dessen Konfigurationen nicht ermittelt wurden, wurde 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Sogar  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone reagierten mit **1** unter diesen Reaktionsbedingungen, wobei die cyclischen Addukte in guten bis mäßigen Ausbeuten erhalten wurden (Tabelle 1, Nr. 6–8). Die Reaktion von **1** mit **2g** lieferte **3g** in 52 % Ausbeute mit einem *syn-anti*-Verhältnis von 40:60. NOE-Signale traten zwischen H<sup>a</sup> und H<sup>b</sup> sowie zwischen H<sup>c</sup> und den Protonen der am OH-substituierten C-Atom gebundenen Methylgruppe von **3g** auf, was darauf hinweist, daß das Hauptdiastereomer *anti*-konfiguriert ist. Eine Phenylgruppe in der  $\gamma$ -Position des Enons (**2h**) führte allerdings zu einer höheren Diastereoselektivität (*syn:anti* = 21:79, Tabelle 1, Nr. 8), während Substituenten in der  $\gamma$ -Position von Enalen die Diastereoselektivität nicht beeinflussten (Tabelle 1, Nr. 1, 5). Das Cyclohexanon **2i**, das eine fixierte *s-trans*-Enonkonfiguration aufweist, gab nicht das erwartete Anellierungsprodukt, sondern das 1,4-Addukt **4** in 39 % Ausbeute.

Um den Mechanismus dieser einzigartigen Anellierung aufzuklären, verfolgten wir die Reaktion von **1** mit Zimtaldehyd **2e** (Abb. 2). Eine Minute nach Zugabe von TBAF lagen das 1,2-

[\*] Prof. Dr. Y. Yamamoto, K. Aoyagi  
 Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University  
 Sendai 980-77 (Japan)  
 Telefax: Int. + 22/217-6784  
 E-mail: yoshi@yamamoto1.chem.tohoku.ac.jp  
 Dr. H. Nakamura  
 Kyushu University, Fukuoka 812 (Japan)  
 Prof. Dr. B. Singaram  
 University of California, Santa Cruz, CA 95064 (USA)  
 Dr. J. Cai, Prof. Dr. H. Nemoto  
 Institute for Molecular Science, Okazaki 444 (Japan)