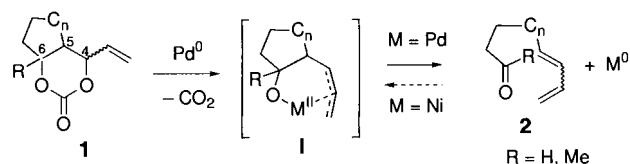


- (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon/Elsevier, Oxford, **1995**, S. 57–133; d) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 113.
- [9] A. Gerold, J. T. B. H. Jastrzebski, C. M. P. Kronenburg, N. Krause, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 755.
- [10] R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 229; D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 285.
- [11] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, J. Weidinger, W. Milius, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 431.
- [12] Kristallstrukturanalyse von $7 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$: Flächendetektor IPDS Stoe, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Direkte Methoden, Verfeinerung gegen F^2 , keine Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 17.0 \text{ cm}^{-1}$, H-Atomlagen in berechneten Positionen, Rechenprogramme SHELXTL-Plus, SHELXTL, ORTEP, PLATON-94, CSD-Nr. 406924, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1623.9(1)$, $b = 3386.1(2)$, $c = 1911.8(1) \text{ pm}$, $\beta = 91.69(1)^\circ$, $V = 10\,508(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.251 \text{ g cm}^{-3}$, 190 K, 82457 gemessene Reflexe, 19919 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.1761$), 5994 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 818 Parameter, $R_1 = 0.055$, wR_2 (alle Reflexe) = 0.0955.
- [13] Übersicht: P. O'Brien in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 3 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon/Elsevier, Oxford, **1995**, S. 175–206.
- [14] H. Plenio, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 348.

Synthese von doppelt ungesättigten Aldehyden und Ketonen über eine neuartige β -Decarbopalladierung**

Hiroto Harayama, Toshitsugu Kuroki, Masanari Kimura, Shuji Tanaka und Yoshinao Tamaru*

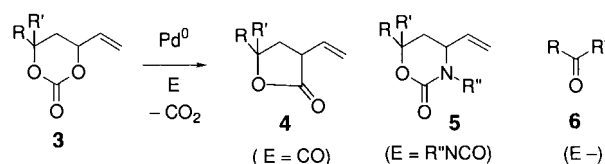
Wegen ihrer Bedeutung für die Synthesechemie und der interessanten mechanistischen Aspekte wurden übergangsmetallkatalysierte oder -geförderte Cyclisierungsreaktionen von $1,\omega$ -Enalen,^[1] -Encarbonsäureestern,^[2] -Dienalen,^[3] -Dienen^[4] und -Eninen^[5] innerhalb kurzer Zeit stark weiterentwickelt. Produkte dieser intensiv untersuchten Reaktionen sind vicinal difunktionalisierte Cycloalkane und Heterocyclen. Den umgekehrten Prozessen, den Ringöffnungen, dagegen wurde weniger Aufmerksamkeit zuteil. Wir berichten hier über die Palladium(0)-katalysierte Ringöffnung cyclischer 4-vinylsubstituierter Carbonate **1**, mit der eine Vielzahl von Dienalen und Dienonen **2** in hervorragender Ausbeute erhalten werden kann. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über die β -Decarbopalladierung des π -Allylpalladium-Intermediats **I** ($M = \text{Pd}$), formal eine Umkehrung der Nickel(0)-katalysierten Cyclisierung von **2** zu **I** ($M = \text{Ni}$), über die Mori et al. berichteten.^[3]



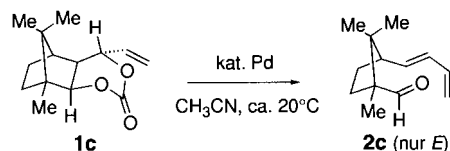
[*] Prof. Dr. Y. Tamaru, Dr. H. Harayama, T. Kuroki, Dr. M. Kimura, Dr. S. Tanaka
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Nagasaki University
Bunkyo-Machi 1-14, Nagasaki 852 (Japan)
Telefax: Int. + 958/47-9008
E-mail: tamaru@net.nagasaki-u.ac.jp

[**] Wir danken Herrn Y. Ohhama, NMR-Abteilung, für seinen technischen Beistand und dem japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur für die finanzielle Unterstützung.

Wir untersuchten an monocyclischen Carbonaten **3** die decarboxylierende Carbonylierung zu **4**, $E = \text{CO}$,^[6] und die Carbonat-Carbamat-Umwandlung unter Bildung von **5**, $E = \text{TsNCO}$, ArNCO .^[7] Dabei stellten wir fest, daß bei Abwesenheit des elektrophilen Agens E mit 0.05 Moläquivalenten $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ ($\text{dba} = \text{Dibenzylidenacetone}$) in wasserfreiem Acetonitril bei Raumtemperatur Aldehyde (z. B. Benzaldehyd in 88 % Ausbeute) und Ketone **6** (z. B. Dibenzylketon in 80 % Ausbeute) gebildet werden.



Um die Anwendungsbreite dieser Fragmentierung zu testen, setzten wir anschließend das tricyclische Carbonat **1c** unter mehreren Bedingungen um (Schema 1) und fanden, daß typi-



- | | |
|---|---|
| 1 | $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ / 72 h / 70% |
| 2 | $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3 + \text{P}(\text{OME})_3$ (0.4 Äquiv.) / 7 h / 82% |
| 3 | $[\text{Pd}(\text{PPh})_4]$ / 72 h / 75% |
| 4 | $[\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{o-Tol})_3)_2]$ / 72 h / 0% |
| 5 | $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / 120 h / 0% |

Schema 1. Ausbeute an **2c** in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Für jeden Ansatz sind der Palladiumkatalysator (0.1 Äquiv.), die Reaktionszeit und die Ausbeute an **2c** angegeben. Beim vierten Ansatz trat keine, beim fünften fast keine Reaktion ein.

sche Palladium(0)-Komplexe unabhängig davon, ob sie Phosphan- oder Phosphitliganden enthalten, eine saubere Ringöffnung fördern (Ansätze 1–3). Alle Reaktionen gingen bei Raumtemperatur vonstatten und lieferten in guten Ausbeuten den stereochemisch einheitlichen *cis*-1,2,2-Trimethyl-3-(1,3-butadienyl)cyclopentancarbaldehyd (*E*)-**2c**. Das *E*-Isomer wurde anhand der Kopplungskonstanten der Olefinprotonen identifiziert ($J(\text{H}1, \text{H}2) = 15.4 \text{ Hz}$, 400-MHz- ^1H -NMR). Palladium(II)-Komplexe erwiesen sich dagegen als völlig unwirksam (Ansätze 4 und 5).

Die Resultate, die mit einer Reihe bi- und tricyclischer Carbonate **1** erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Es ist offensichtlich, daß die Reaktion eine große Bandbreite an Strukturvariationen toleriert und ihr Verlauf unabhängig von der Länge der Kohlenstoffkette zwischen den C-Atomen 5 und 6 ($n = 0, 1, 2, 4, 8$) sowie dem Substitutionsmuster im Olefinteil ist. Ferner konnten nicht nur Dienale, sondern auch Dienone in guten Ausbeuten erhalten werden (Nr. 5 und 9).

Die Stereochemie bei der Bildung der α,β -Dieneinheit von **2** kann anhand von Schema 2 verstanden werden. Wir postulieren, daß das *cis*-4,5-disubstituierte 2-Oxa-1-palladacyclopentan **II** durch oxidative Addition von Pd^0 an die O3-C4-Bindung von **1** unter Inversion der Konfiguration gebildet wird und über **IV** zur entsprechenden *trans*-Verbindung **III** isomerisiert (eine

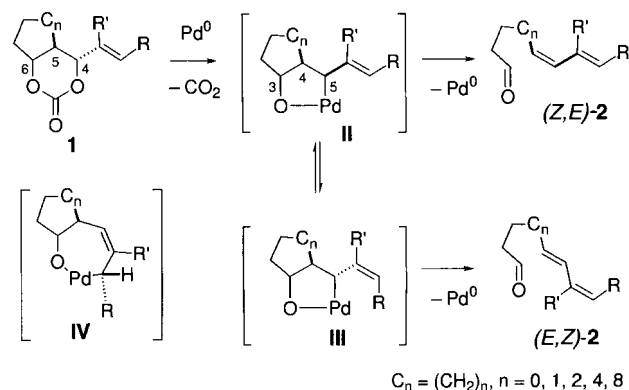
Tabelle 1. Synthese von doppelt ungesättigten Aldehyden und Ketonen **2** durch palladiumkatalysierte decarboxylierende Ringöffnung cyclischer Carbonate **1**.

Nr.	Edukt 1	<i>t</i> [h][a]	Produkt 2 [b]	Ausb. [%][c]	Isomere[d]
1		0.5		81	<i>E</i> : <i>Z</i> = 1:6
2		0.2		75	nur <i>Z,E</i>
3		55		73	nur <i>E,Z</i>
4		30[c]		58	nur <i>E,Z</i>
5		6		91	nur <i>E</i>
6		52[f]		82	nur <i>E</i>
7		12		93	nur <i>E,E</i>
8		21		77	<i>E</i> : <i>Z</i> = 10:1
9		21		81	<i>E</i> : <i>Z</i> = 1:1.3
10		7		54	<i>E</i> : <i>Z</i> = 1:4
11		5		85	<i>E</i> : <i>Z</i> = 1:3
12		24[h]		63	nur <i>E</i>

[a] Reaktionsbedingungen: **1** (1 mmol) und $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ (0.05 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (5 mL) unter Stickstoff bei Raumtemperatur. [b] Nur das Hauptisomer ist gezeigt. [c] Gesamtausbeute an spektroskopisch homogenem **2** nach Säulenchromatographie an Kieselgel. [d] Verhältnisse $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (400 MHz) bestimmt. [e] 30 h bei Raumtemperatur, danach 30 min bei 55 °C. [f] 52 h bei Raumtemperatur, danach 1 h bei 55 °C. [g] Komplexes Diastereomerenmisch. [h] 24 h bei Raumtemperatur, danach 3 h bei 55 °C.

σ - π - σ -Umwandlung, die die Isomerisierung der Doppelbindung begleitet ($R \neq H$). Die so gebildeten Zwischenprodukte **II** und **III** sollten dann über einen C3-C4-Bindungsbruch (*cis*- β -Decarbopalladierung) zu (*Z,E*)-**2** bzw. (*E,Z*)-**2** reagieren können.

Wendet man diese Überlegungen auf die eingesetzten Verbindungen an, so ergibt sich folgendes: Die aus **1a** und **1b** entstehenden Intermediate **II** sollten wegen der gespannten Cyclo-



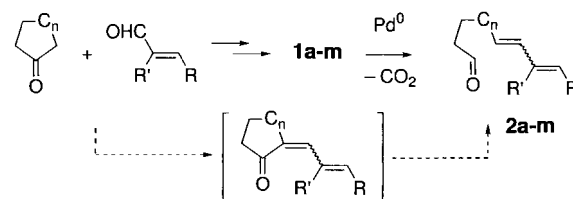
$C_n = (\text{CH}_2)_n$, $n = 0, 1, 2, 4, 8$

Schema 2. Plausible Erklärung für den stereochemischen Verlauf der Reaktionen **1** \rightarrow **2**.

butanringbindung zwischen C3 und C4 leicht zu (*Z*)-**2a** bzw. (*Z,E*)-**2b** fragmentieren (siehe Nr. 1 und 2 in Tabelle 1). Im Fall von **1d** ist die C3-C4-Bindung von **II** weniger gespannt, dafür tritt hier eine sterische Abstoßung zwischen den *cis*-ständigen C_n - ($= \text{CH}-\text{CMe}_2$) und 1-Propenylgruppen ($R = \text{Me}$, $R' = \text{H}$) auf. Daher sollte **1d** zum thermodynamisch stabileren Intermediat **III** isomerisieren und damit (*E,Z*)-**2d** und nicht (*Z,E*)-**2d** als Produkt liefern. Dies ist in Einklang mit der Beobachtung (Nr. 3). Daß auch bei **1c**, **1e** und **1f** ausschließlich die *E*-konfigurierte Doppelbindung entsteht (Schema 1 sowie Nr. 4 und 5 in Tabelle 1) kann in ähnlicher Weise erklärt werden. Die *E*-Selektivität bei **2m** (Nr. 12) im Gegensatz zur *Z*-Bevorzugung bei **2l** (Nr. 11) läßt sich als natürliche Folge der sterischen Abstoßung zwischen der C_n -Kette ($(\text{CH}_2)_8$) und der Isopropenylgruppe im Intermediat **II** ($R = \text{H}$, $R' = \text{Me}$) verstehen.

Die leichte und saubere β -Decarbopalladierung^[8] von **II** und **III** könnte ihren Ursprung primär in den durch die negative Ladung an O_2 ^[9] geschwächten C3-C4-Bindungen haben. Außerdem mag der Fünfring für eine alternative β -Dehydropalladierung, die zu 2-Alkenylidencycloalkanolen führen würde, konformativ weniger günstig sein.^[10] Die Ringöffnung der 2-Oxa-1-palladacyclopentane **II** und **III** zu Olefinen und Aldehyden kontrastiert zur Cyclisierung einiger Titan-Olefin-Komplexe und Aldehyde zu 2-Oxa-1-titanacyclopentanen.^[11, 11]

Wir haben hier gezeigt, daß doppelt ungesättigte Aldehyde und Ketone **2** in ausgezeichneten Ausbeuten und Stereoselektivitäten aus bi- und tricyclischen vinylsubstituierten Carbonaten **1** erhalten werden können. Die cyclischen Carbonate **1a-m** wurden aus cyclischen Ketonen und α,β -ungesättigten Aldehyden synthetisiert.^[12] Wie in Schema 3 gezeigt, läßt sich die



Schema 3. Formaler Verlauf der Synthese von **2** aus cyclischen Ketonen und α,β -ungesättigten Aldehyden.

gesamte Umsetzung formal als Aldolkondensation cyclischer Ketone mit ungesättigten Aldehyden und Hydrogenolyse der C1-C2-Bindung der dabei entstehenden α -Alkylidencycloalkane auffassen.

Experimentelles

2d: In einen Kolben mit $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ (51.8 mg, 0.05 mmol) wurde eine Lösung von **1d** [250 mg, 1 mmol, Schmp. 79.0–80.0 °C (aus Hexan)]^[12] in 5 mL wasserfreiem Acetonitril mit einer Spritze unter Stickstoff gegeben. Nach 55 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Ether verdünnt und durch einen Trichter mit Celite-Auflage gesaugt. Das Filtrat (30 mL) wurde mit 10 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgte eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat = 64/1, v/v), die 155 mg (73 %) **2d** als Öl lieferte. IR (Film): $\tilde{\nu} = 1720$ (s) cm^{-1} ; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.79$ (s, 3H), 0.97 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.38 (ddd, $J = 5.5, 9.9, 13.9$ Hz, 1H), 1.68 (dddd, $J = 5.5, 9.9, 11.7, 13.9$ Hz, 1H), 1.75 (dd, $J = 1.8, 7.0$ Hz, 3H), 1.92 (ddt, $J = 4.7, 13.9, 9.9$ Hz, 1H), 2.42 (ddd, $J = 4.7, 11.7, 13.9$ Hz, 1H), 2.52 (dd, $J = 8.4, 9.9$ Hz, 1H), 5.42 (dq, $J = 11.0, 7.0$ Hz, 1H), 5.52 (dd, $J = 8.4, 15.0$ Hz, 1H), 6.00 (ddd, $J = 1.8, 11.0, 15.0$ Hz, 1H), 6.32 (dd, $J = 11.0, 15.0$ Hz, 1H), 9.65 (s, 1H); hochauflösendes Massenspektrum: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$: 206.1671, gef. (%): 206.1678 (75) $[\text{M}^+]$, 191 (9), 122 (15), 95 (100).

Eingegangen am 14. April 1997 [Z10342]

Stichwörter: Aldehyde · Diene · Palladium · Ringöffnung · Synthesemethoden

- [1] W. E. Crowe, A. T. Vu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5508–5509; N. M. Kablaoui, S. L. Buchwald, *ibid.* **1996**, *118*, 3182–3191; N. M. Kablaoui, F. A. Hicks, S. L. Buchwald, *ibid.* **1996**, *118*, 5818–5819.
- [2] J. Lee, C. H. Kang, H. Kim, J. K. Cha, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 291–292; J. Lee, H. Kim, J. K. Cha, *ibid.* **1996**, *118*, 4198–4199.
- [3] Y. Sato, M. Takimoto, K. Hayashi, T. Katsuhara, K. Takagi, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9771–9772.
- [4] Zu Ti siehe: E. Negishi, M. D. Jensen, D. Y. Kondakov, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8404–8405. Zu Zr siehe: J. P. Morken, M. T. Didiuk, M. S. Visser, A. H. Hoveyda, *ibid.* **1994**, *116*, 3123–3124; E. Negishi, D. Choueiry, T. B. Nguyen, D. R. Swanson, *ibid.* **1994**, *116*, 9751–9752; D. F. Taber, J. P. Louey, Y. Wang, W. A. Nugent, D. A. Dixon, R. L. Harlow, *ibid.* **1994**, *116*, 9457–9463; K. H. Shaughnessy, R. M. Waymouth, *ibid.* **1995**, *117*, 5873–5874. Für eine Übersicht zu Mo und Ru siehe: H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981–1984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833–1836.
- [5] Zu Ti siehe: H. Urabe, T. Hata, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4261–4264; F. A. Hicks, N. M. Kablaoui, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9450–9451. Zu Fe, Co (Pauson-Khand-Reaktion) und Ni siehe: X. Verdaguier, A. Moyano, M. Pericas, M. A. Riera, V. Bernardes, A. E. Greene, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, *ibid.* **1994**, *116*, 2153–2154; N. Jeong, S. H. Hwang, Y. Lee, *ibid.* **1994**, *116*, 3159–3160. Zu Zr siehe: G. Angel, E. Negishi, *ibid.* **1991**, *113*, 7424–7426; G. J. Gordon, R. J. Whitby, *Synlett* **1995**, 77–78. Zu Ru siehe: N. Chatani, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6049–6050; S.-H. Kim, N. Bowden, R. H. Grubbs, *ibid.* **1994**, *116*, 10801–10802; W. J. Zuercher, M. Hashimoto, R. H. Grubbs, *ibid.* **1996**, *118*, 6634–6640. Zu Pd siehe: B. M. Trost, M. K. Trost, *ibid.* **1991**, *113*, 1850–1852; H. Yamada, S. Aoyagi, C. Kibayashi, *ibid.* **1996**, *118*, 1054–1059.
- [6] a) Y. Tamaru, T. Bando, M. Hojo, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3497–3500; b) T. Bando, S. Tanaka, K. Fugami, Z. Yoshida, Y. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 97–110.
- [7] Y. Tamaru, T. Bando, Y. Kawamura, K. Okamura, Z. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1498–1500; T. Bando, H. Harayama, Y. Fukazawa, M. Shiro, K. Fugami, S. Tanaka, Y. Tamaru, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1465–1474.
- [8] Die Reaktion erinnert an die Palladium(0)-katalysierte decarboxylierende Diensynthese ausgehend von 3-Acetoxy-4-pentencarbonsäuren: B. M. Trost, J. M. Fortunak, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2841–2843.
- [9] M. L. Steigerwald, W. A. Goddard, D. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1994–1997. Zur anionischen Oxy-Cope-Umlagerung siehe: D. A. Evans, A. M. Golob, *ibid.* **1975**, *97*, 4765–4766; L. A. Paquette, C. F. Sturino, X. Wang, J. C. Procter, D. Koh, *ibid.* **1996**, *118*, 5620–5633, zit. Lit. Zu durch anionischen Sauerstoff beschleunigten Ringöffnungen siehe: M. Takayanagi, N. Umamori, K. Tanino, I. Kuwajima, *ibid.* **1993**, *115*, 12635–12636; C.-J. Li, D.-L. Chen, Y.-Q. Lu, J. X. Haberman, J. T. Mague, *ibid.* **1996**, *118*, 4216–4217.
- [10] T. Fujinami, T. Suzuki, M. Kamiya, S. Fukuzawa, S. Sakai, *Chem. Lett.* **1985**, 199–200.
- [11] K. Mashima, H. Haraguchi, A. Oyoshi, N. Sakai, H. Takaya, *Organometallics* **1991**, *10*, 2731–2736.
- [12] Die Ausbeuten der Teilschritte der Synthese von **1** (Aldoladdition, Reduktion mit LiAlH_4 oder Addition von MeLi, Cyclocarbonylierung mit Methylchlorformiat[6b]) betrugen für **1a** 98 %, 25 % (nur ein Diastereomer, Säulenchromatographie, Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Gradient) und 54 %, für **1b** 95 %, 25 % (nur ein Diastereomer, Säulenchromatographie, Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Gradient) und 40 %, für **1c** 98 %, 98 % und 37 % (nach Umkristallisieren aus Hexan), für **1d** 97 %, 85 % und 32 % (nach Umkristallisieren aus

Hexan), für **1e** 98 %, 98 % und 20 % (Säulenchromatographie, Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Gradient), für **1f** 98 %, 20 % und 38 % (nach Umkristallisieren aus Hexan), für **1g** 95 %, 12 % (nur ein Diastereomer, Säulenchromatographie, Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Gradient) und 50 % (nach Umkristallisieren aus Benzol/Hexan), für **1h** 70 %, 98 % und 14 % (nach Umkristallisieren aus Ethylacetat/Hexan), für **1i** 88 %, 91 % und 47 % (nach Umkristallisieren aus Benzol/Hexan), für **1j** 88 %, 74 % und 61 %, für **1k** 98 %, 80 % und 83 %, für **1l** 95 %, 80 % und 20 % (nach Umkristallisieren aus Benzol/Hexan) sowie für **1m** 95 %, 70 % und 34 % (nach Umkristallisieren aus Benzol/Hexan). Alle neuen Verbindungen wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch oder durch hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert.

Künstlicher Phototropismus: reversible Photo-separation von selbstorganisierten Komplexen**

Andrew C. Benniston,* Anthony Harriman* und Dimitri S. Yufit

Supramolekulare Strukturen können als künstliche, phototrope Systeme dienen, insbesondere wenn sie aus redoxaktiven Wirten und Gästen bestehen.^[1–4] Das Hauptmerkmal solcher Verbindungen ist, daß durch Licht umfangreiche Konformationsänderungen entlang einer bevorzugten Trajektorie induziert werden können, so daß zwischen im Übermolekül gespeicherten Energien und Informationen reversibel und cyclisch gewechselt werden kann. Besondere Beachtung sollte Systemen geschenkt werden, bei denen der Bindungsmodus vorrangig durch Wechselwirkungen zwischen Elektronendonoren- und -acceptoreinheiten bestimmt wird, da die Assoziationskonstanten solcher Systeme drastisch und spontan durch Anregung mit Laserlicht verändert werden können.^[1] Beispielsweise führt die Wechselwirkung zwischen einem dikationischen Acceptor A^{2+} und einem neutralen Donor D oft zur Bildung eines farbigen Charge-Transfer(CT)-Komplexes $\text{D} \cdot \text{A}^{2+}$. Einstrahlung in die CT-Absorptionsbande bewirkt einen Elektronentransfer vom Donor zum Acceptor, der zu einem Radikationenpaar (RIP) führt. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den beiden Radikationen erleichtert die Trennung des RIP in solvatisierte Radikalkationen,^[4] vorausgesetzt die Ladungsrekombination ist nicht zu schnell (Abb. 1).

Die Wahrscheinlichkeit für die Ladungsrekombination ist von der durch Schwingungsmoden zu dissipierenden Energiemenge abhängig, d. h., die Rekombination ist um so langsamer, je höher die Energie des RIP ist.^[5] Diese Abhängigkeit ist jedoch gering, so daß Donor-Acceptor-Paare mit sehr unterschiedlichen Redoxpotentialen verwendet werden müssen, um einen Effekt zu erzielen. Eine andere Strategie zur Stabilisierung des RIP gegen schnelle Ladungsrekombination besteht in der Vergrößerung der überlappenden π -Elektronenwolken.^[6] Dadurch entstehen unter den vielen angeregten Zuständen weitere CT-Zustände, und der Grundzustand des CT-Komplexes wird

*] Dr. A. C. Benniston, Dr. D. S. Yufit
Chemistry Department, University of Glasgow
Glasgow G12 8QQ (Großbritannien)
Telefax: Int. +141/3304888
E-mail: andrewb@chem.gla.ac.uk

Prof. A. Harriman
Laboratoire de Photochimie, E. C. P. M.
Université Louis Pasteur
1 rue Blaise Pascal, F-Strasbourg 67008 (Frankreich)
Telefax: Int. + 388601213

**] Diese Arbeit wurde von der University of Glasgow, der Nuffield Foundation (ACB), dem EPSRC (DSY) und der Royal Society of London (AH) unterstützt. Wir danken für ein JWT-Jones-Reisestipendium (ACB) und Herrn A. L. Ritchie (Glasgow) für die Aufnahme der Massenspektren.