

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} ; $^1\text{H-NMR}$ (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.

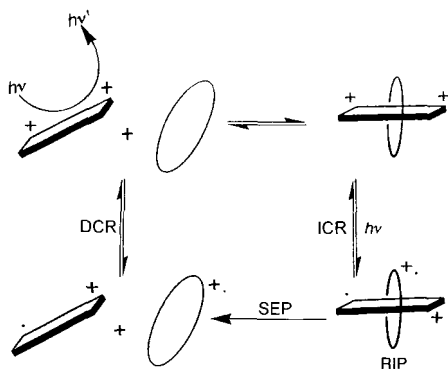
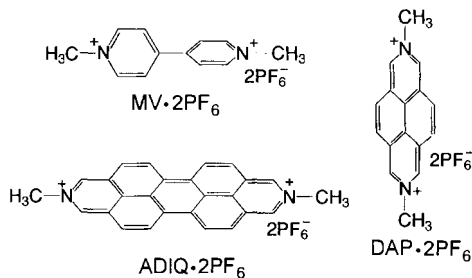


Abb. 1. Veranschaulichung der Prozesse, die nach Anregung eines CT-Komplexes, der durch Einschluß eines dikationischen Elektronenacceptors in den Hohlraum eines makrocyclischen Rezeptors gebildet wurde, zum RIP ablaufen. ICR = Ladungsrekombination innerhalb des Komplexes (intracomplex charge recombination), SEP = Trennung der RIP-Komponenten (separation), DCR = diffusive Ladungsrekombination (diffusive charge recombination).

durch Mischen mit höherenergetischen Zuständen stabilisiert.^[6, 7] Damit in Einklang nimmt die Geschwindigkeit der Ladungsrekombination tatsächlich mit zunehmender Delokalisierung der HOMO- oder LUMO-Zustände von RIPs ab.^[8, 9] Wir wollten nun prüfen, ob durch Einschluß eines großen, dikationischen Elektronenacceptors in den Hohlraum eines elektronenreichen Kronenethers künstliche, phototrope Systeme erhalten werden können.^[10]

Mischt man *N,N'*-Dimethyl-2,7-diazoniapyren-bis(hexafluorophosphat) (DAP·2PF₆) mit Dibenzo[34]krone-10 (CE10) in Acetonitril, so tritt im UV/Vis-Spektrum eine breite CT-Absorptionsbande auf ($\lambda_{\max} \approx 430$ nm), die auf der höherenergetischen Seite teilweise durch Banden lokalisierter Absorptionen verdeckt wird. Portionsweise Zugabe von CE10 zu einer Lösung von DAP·2PF₆ in Acetonitril führte zur Löschung der Fluoreszenz des Pyrenderivats ($\Phi_F = 0.67$, $\tau_s = 10.1$ ns^[11]), ohne daß



1 = DAP·2PF₆/CE10 1/1

2 = MV·2PF₆/CE10 1/1

eine neue fluoreszierende Spezies gebildet wurde. Die Fluoreszenztitration deutete darauf hin, daß ein nicht fluoreszierender 1:1-Komplex (1) mit einer Bindungskonstanten K_A von $(3900 \pm 360) \text{ M}^{-1}$ bei 18 °C entsteht. Somit zeigt DAP·2PF₆ eine größere Bindungsaffinität zu CE10 als zu der kleineren Dibenzo[24]krone-8 ($K_A = 840 \text{ M}^{-1}$).^[12] Auch *N,N'*-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-bis(hexafluorophosphat) (MV·2PF₆) wird ebenso wie das größere *N,N'*-Dimethylantra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisocholinium-bis(hexafluorophosphat) (ADIQ·2PF₆) von CE10 eingeschlossen ($K_A = (50 \pm 10)$ ^[10, 13] bzw. $(425 \pm 40) \text{ M}^{-1}$).

Die FAB-Massenspektren von DAP·2PF₆ und CE10 in unterschiedlichen relativen Konzentrationen in Acetonitril zeigten Gruppen von Peaks bei m/z 915 ($[\text{I} - \text{PF}_6]^+$) und 770 ($[\text{I} - 2\text{PF}_6]^+$), die nur von einem 1:1-Komplex stammen können. Molekülonen, die supramolekulare 1:2-, 2:1- oder 2:2-

Komplexen zuzuordnen sind, konnten auch bei einem hohen Überschuß an CE10 nicht beobachtet werden. Bei der ¹H-NMR-Titration einer Lösung von DAP·2PF₆ in [D₆]Aceton mit Aliquoten von CE10 zeigten sich ausgeprägte Hochfeldverschiebungen der α - (– 0.34 ppm) und γ -Protonensignale der DAP·2PF₆-Einheit (– 0.36 ppm) und das Auftreten eines von CE10 stammenden Signals bei $\delta = 5.57$. Die Größe der induzierten Verschiebungen kann als eindeutiger Beleg für die Bildung eines engen CT-Komplexes mit einer starken Überlappung der π -Orbitale von Donor und Acceptor gesehen werden.^[4] Die Analyse der ¹H-NMR-Spektren mit Hilfe von Job-Plots^[14] weist darauf hin, daß der 1:1-Komplex in Lösung überwiegt; daneben gibt es aber auch Hinweise auf die Bildung eines instabilen 1:2-Komplexes bei sehr hohen CE10-Konzentrationen.^[15] Ähnliche Untersuchungen mit MV·2PF₆ ergaben, daß hier nur der 1:1-Komplex existiert, während ADIQ·2PF₆ sowohl einen 1:1- als auch einen 1:2-Komplex bildet.^[15]

Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen geht hervor, daß in dem aus DAP·2PF₆ und CE10 gebildeten Komplex 1 das Dikation in der Mitte des Kronenhohlraums liegt und nahezu parallel zu den beiden Hydrochinoneinheiten ausgerichtet ist. Der Abstand zwischen den parallel angeordneten Benzolringen des Kronenethers ist 6.88 Å, aber die Ringe sind so gegeneinander verschoben, daß jede Hälfte des Gastmoleküls mit nur einer Hydrochinoneinheit wechselwirkt (Abb. 2). Der mittlere Wirt-

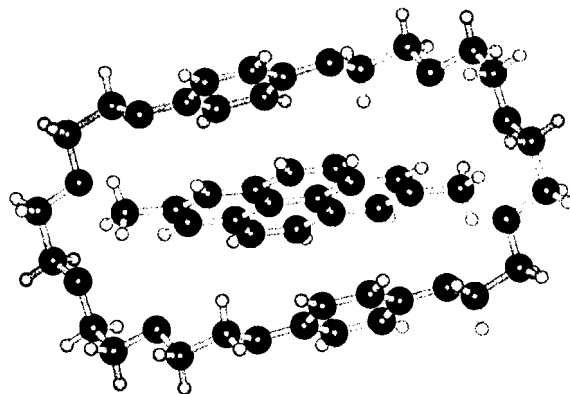


Abb. 2. Struktur des CT-Komplexes 1 im Kristall (ORTEP-Darstellung). Die Hexafluorophosphat-Ionen sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Gast-Abstand ist 3.46 Å, und der Winkel zwischen den Ebenen der Benzolringe und des Dikations beträgt 3.9°. Die N(1)-N(1a)-Achse des Dikations ist um etwa 21° gegen die C(9)-C(12)-Achse des Makrocyclus geneigt. NMR-Messungen bei Raumtemperatur weisen auf schnelle Kippbewegungen der DAP·2PF₆-Einheit um eine senkrecht durch den Komplex verlaufende Achse hin. Eine ähnliche Struktur wurde für den aus MV·2PF₆ und CE10 gebildeten Komplex 2 beschrieben.^[13]

Anregung des Komplexes 1 in Acetonitril bei 18 °C mit Laserlicht führt sehr schnell zur Bildung des RIP, das durch Transientenabsorptionsspektroskopie detektiert wurde.^[5, 10] Das RIP, das ein ähnliches Differenzabsorptionsspektrum liefert wie das durch Ein-Elektronen-Reduktion aus DAP·2PF₆ gebildete π -Radikalkation,^[11] entsteht aus dem ursprünglichen Franck-Condon-Zustand auf einer Zeitskala von wenigen Pikosekunden (Abb. 3). Die Absorption des zugehörigen Kronenether- π -Radikalkations ist zu schwach, um entscheidend zum beobachteten Signal beizutragen. Die Desaktivierung des RIP folgt einer Kinetik erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} von $7.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Dieser Zerfallsprozeß stellt den

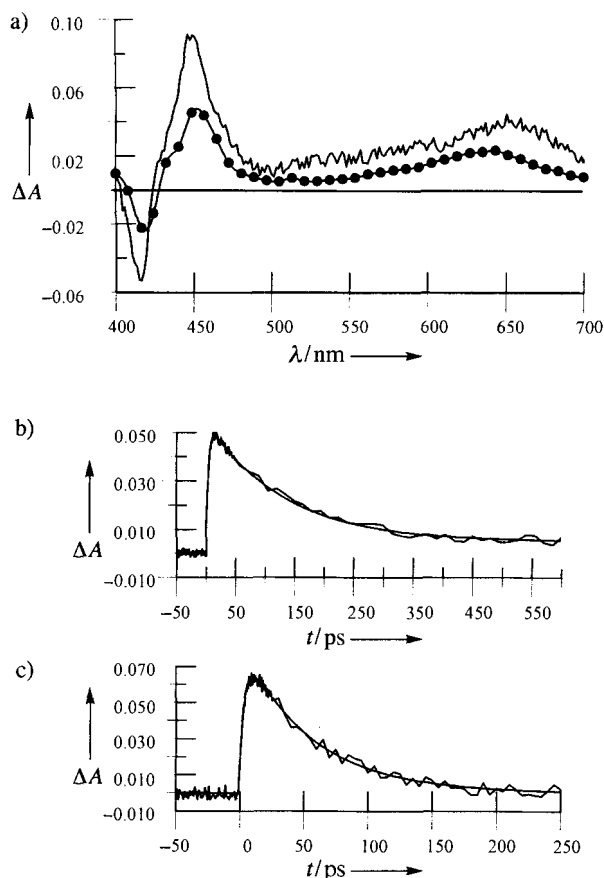


Abb. 3. a) Transientendifferenzabsorptionsspektren, aufgenommen 25 ps (durchgezogene Linie) und 25 ns (●) nach der Laseranregung des CT-Komplexes 1. b) Zerfallsprofil für das System von (a), aufgenommen bei 630 nm. c) Zerfallsprofil für den CT-Komplex 2, aufgenommen bei 610 nm.

Grundzustand des Komplexes teilweise (zu 90 %) wieder her; die etwa 10 %, um die das Signal auf der Pikosekunden-Zeitskala nicht wieder die ursprüngliche Basislinie vor dem Puls erreicht, werden der Bildung von solvatisierten π -Radikalkationen zugeschrieben. Auf dieser Grundlage können der Ladungsrekombination und -trennung individuelle Geschwindigkeitskonstanten zugeordnet werden ($k_{CR} \approx 7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $k_{SEP} \approx 7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$).^[5] Die solvatisierten π -Radikalkationen rekombinieren durch diffusiven Kontakt innerhalb von einigen Dutzend Mikrosekunden. Unter identischen Bedingungen zerfällt das aus dem Komplex 2 gebildete analoge RIP schnell ($k_{obs} = 1.82 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) und ohne beobachtbare Trennung. Für dieses System ist daher $k_{CR} \approx 1.8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $k_{SEP} \approx 1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Der aus ADIQ·2PF₆ und CE10 gebildete CT-Komplex konnte nicht selektiv angeregt werden, weil die CT-Absorption von am Acceptor lokalisierten Absorptionen überlagert ist.

Während der Ladungsrekombination der aus 1 und 2 entstehenden RIPs müssen vergleichbare Schwingungsenergien dissipiert werden. Dies läßt sich daraus ableiten, daß die Maxima der CT-Absorptionsbanden, die nach dem Einschluß von DAP·2PF₆ und MV·2PF₆ in CE10 erscheinen ($\lambda_{MAX} \approx 430 \text{ nm}$ bzw. 440 nm), sowie die jeweiligen Redoxpotentiale ähnlich sind. Letzteres belegen cyclovoltammetrische Messungen mit 1 und 2: In Butyronitril wurden mit 1 zwei quasireversible Ein-Elektronen-Reduktionswellen mit Halbwellenpotentialen von -0.60 bzw. -1.30 V gegen SCE und ein irreversibler Oxidationspeak bei $+1.45 \text{ V}$ gegen SCE erhalten – die beiden Reduktionen laufen am Diazoniapyrendikation ab, wobei zunächst

das π -Radikalkation entsteht und anschließend die neutrale Spezies, während die Oxidation an den Hydrochinoneinheiten stattfindet; beim Komplex 2 treten die gleichen Arten von Peaks bei -0.60 , -1.01 bzw. $+1.39 \text{ V}$ gegen SCE auf. Die Unterschiede in den Geschwindigkeiten der Ladungsrekombination können deshalb weder thermodynamischen noch strukturellen Faktoren zugeschrieben werden.

Der Hauptunterschied zwischen Diazoniapyren- und Violongenacceptoren liegt in den Energieniveaus der lokalisierten π, π^* -Zustände. Tatsächlich wird dadurch, daß die Energie der π, π^* -Zustände des Acceptors in 1 geringer ist als in 2,^[16] das Mischen dieser Niveaus mit den CT-Zuständen erleichtert.^[6, 7] Solche Wechselwirkungen, die dem CT-Zustand einen gewissen π, π^* -Charakter verleihen, stabilisieren den Grundzustand des Komplexes^[6] und verringern die Geschwindigkeit der Ladungsrekombination im RIP.^[7, 8] Diese durch das Mischen von Zuständen verursachte relativ geringe Rekombinationsgeschwindigkeit ermöglicht zusammen mit der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Partnern im RIP die Photoseparation des Komplexes 1.

Ohne die Zustandsmischung ist der Komplex nicht phototrop, sondern absorbierte Photonen werden auf einer Zeitskala von ca. 50 ps in Wärme umgewandelt. Durch die Zustandsmischung wird die Zeitskala für die Ladungsrekombination auf etwa 40 μs gedehnt, während der phototrope Prozeß weiterhin im Millisekundenbereich abläuft. Dies liegt daran, daß zunächst diffusive Ladungsrekombination zwischen getrennten π -Radikalkationen auftritt und sich daran die langsamere Wiedereinlagerung des Dikations in den Rezeptor anschließt (siehe Abb. 1). Anders als beim Komplex mit MV·2PF₆, bei dem der Acceptor nicht fluoresziert und die Rekombination des RIP minimal ist, kann beim Komplex mit DAP·2PF₆ die intermediäre Bildung von freiem DAP·2PF₆ durch Fluoreszenzspektroskopie unter Verwendung von Zweifarben-(oder verzögerter Puls-)Anregung verfolgt werden. Durch freies DAP·2PF₆ verursachte Hintergrundfluoreszenz kann mit im Überschuß zugegebenem CE10 unterdrückt werden, während die Geschwindigkeit der Wiedereinlagerung von DAP·2PF₆ in den Hohlraum lösungsmittelabhängig ist. Ein ähnliches Verhalten zeigt ADIQ·2PF₆, aber die Hintergrundfluoreszenz ist hier für praktische Anwendungen zu groß. Mit dem Komplex 1 dagegen können durch laserinduzierte Fluoreszenz selektiv die Bildung und der Zerfall von freien Diazoniapyrendikationen verfolgt werden.

Experimentelles

DAP·2PF₆[11] und CE10[17] wurden nach bekannten Methoden synthetisiert; ADIQ·2PF₆ war aus früheren Arbeiten vorhanden[11]. Die Analysen aller Verbindungen waren zufriedenstellend und mit den entsprechenden Strukturen in Einklang. Die schnellen kinetischen Messungen wurden mit einer speziell angefertigten Nanosekunden- und Subpikosekunden-Laserblitzphotolyse-Apparatur, ähnlich einer bereits beschriebenen[11], gemacht. Die Anregungswellenlänge betrug 440 nm. Die Zerfallskinetiken wurden durch Aufzeichnung der Transientendifferenzabsorptionsspektren nach etwa 50 verschiedenen Wartezeiten erhalten. Die Bindungskonstanten wurden durch Fluoreszenzspektroskopie nach Zugabe des Kronenethers in etwa 50 verschiedenen Konzentrationen zu einer Lösung des Fluorophors in Acetonitril bestimmt.

Kristallstrukturanalyse von 1: C₄₈H₅₄F₁₂N₃O₁₀P₂, $M_r = 1122.88$, gelbe Prismen, $0.15 \times 0.20 \times 0.45 \text{ mm}$, Messung bei 293(2) K, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.284(2)$, $b = 11.211(2)$, $c = 12.043(2) \text{ Å}$, $\alpha = 99.95(3)$, $\beta = 106.28(3)$, $\gamma = 107.15(3)^\circ$, $V = 1342(4) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ver}} = 1.389 \text{ mg cm}^{-3}$, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ Å}$), $\mu = 0.179 \text{ mm}^{-1}$, $\omega/2\theta$ -Scan, $2\theta \leq 60^\circ$, 7524 gemessene Reflexe, davon 6509 unabhängig, Absorptionskorrektur durch ψ -Scans, $T_{\text{min}} = 0.94$, $T_{\text{max}} = 1.00$, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93) (alle Atome außer H-Atome und fehlgeordnete F-Atome anisotrop, H-Atome auf festen Lagen mit Hilfe eines Reitermodells), $R_1 = 0.0959$ für 6494 Reflexe ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$), $wR_2 = 0.2949$ für alle Daten, $\text{GoF} = 1.0086$, 330 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.042 \text{ e Å}^{-3}$ in Nachbarschaft stark fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als

„supplementary publication no. CCDC-100343“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

Eingegangen am 2. Mai,
veränderte Fassung am 30. Juni 1997 [Z10407]

Stichwörter: Fluoreszenzspektroskopie • Kronenverbindungen • Ladungstransfer • Photochemie • Polycyclen

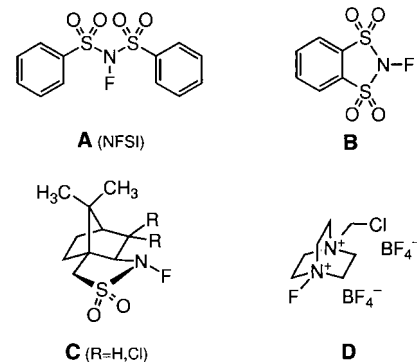
- [1] a) A. C. Benniston, A. Harriman, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1553–1555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1459–1461; b) A. C. Benniston, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 427–435.
- [2] M. Seiler, H. Dürr, *Liebigs Ann.* **1995**, 407–409.
- [3] R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1362–1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1301–1304.
- [4] A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5279–5291.
- [5] a) A. C. Benniston, A. Harriman, D. Philp, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5298–5299; b) A. C. Benniston, A. Harriman, *ibid.* **1994**, *116*, 11531–11537.
- [6] J. N. Murrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5037–5043.
- [7] M. Bixon, J. Jortner, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7349–7355.
- [8] a) I. R. Gould, J. E. Moser, D. Ege, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1991–1993; b) A. M. Brun, A. Harriman, S. M. Hubig, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 254–257.
- [9] A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1956–1957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1884–1885.
- [10] A. C. Benniston, A. Harriman in *NATO ARW Physical Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: A. E. Kaifer, L. Echegoyen), im Druck.
- [11] A. M. Brun, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8153–8159.
- [12] P. R. Ashton, S. J. Langford, N. Spencer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 1387–1388.
- [13] B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1064–1066.
- [14] S. Khazaei, A. I. Popov, J. L. Dye, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1832–1833.
- [15] Die Komplexbildung höherer Ordnung verursacht eine leichte Krümmung des Plateaus bei den hohen CE10-Anteilen. Dieses Verhalten wird bei den massenspektrometrischen Untersuchungen nicht beobachtet. Die Bildung eines 1:1-Komplexes mit ADIQ·2PF₆ in [D₆]Aceton führt zu Hochfeldverschiebungen von –0.15 ppm für die α -Protonen, –0.13 ppm für die β -Protonen und –0.022 ppm für die δ -Protonen. Die Bildung eines 1:2-Komplexes verursacht weitere Hochfeldverschiebungen von –0.083 (α), –0.070 (β) und –0.012 (δ). Beide Komplexe wurden auch FAB-massenspektrometrisch in Acetonitril beobachtet.
- [16] Diese Energielücken, näherungsweise aus den Absorptionsmaxima des tiefstliegenden π, π^* -Übergangs des Acceptors und des CT-Übergangs bestimmt, betragen 1.6 eV für MV·2PF₆, 0.15 eV für DAP·2PF₆ und –0.3 eV für ADIQ·2PF₆. Im letzten Fall liegt also der CT-Übergang energetisch höher als der tiefstliegende π, π^* -Übergang.
- [17] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218.

Regio- und enantioselektive Synthese von α -Fluorketonen via elektrophile Fluorierung von α -Silylketonenolaten mit *N*-Fluor-*N,N*-bis(phenylsulfonyl)amin**

Dieter Enders,* Marcus Potthoff, Gerhard Raabe und Jan Runsink

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

In den letzten zwanzig Jahren ist das wissenschaftliche und wirtschaftliche Interesse an fluororganischen Verbindungen wegen ihrer rasch zunehmenden praktischen Anwendung im Pflanzenschutz, in der Medizin und in anderen Bereichen enorm gestiegen.^[1, 2] Die Entwicklung moderner Synthesemethoden zur elektrophilen Fluorierung unter Substitution oder Addition mit NF-Reagentien hat diesen Fortschritt unterstützt.^[3] Zahlreiche sicher und einfach handhabbare NF-Fluorierungsmittel stehen heute zur Verfügung.^[3] Sie sind eine selektive Quelle für elektrophiles Fluor, die sehr variabel eingesetzt werden kann. Hierbei kommen *N*-Fluorsulfonimide (**A**, **B**), *N*-Fluorsultame (**C**) und Ammoniumsalze wie **D** zum Einsatz. Über die Verwendung von *N*-Fluorbenzol-1,2-sulfonimid **B** zur Synthese fluorierter Ke-



tone, Aldehyde und Ester berichteten Davis et al.,^[4] während Differding et al.^[5] die Entwicklung und vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von *N*-Fluor-*N,N*-bis(phenylsulfonyl)amin (**A**, NFSI) beschrieben, das in dieser Arbeit zur elektrophilen Fluorierung verwendet wurde.

Enantioselektive Synthesen von α -Fluorketonen sind bisher nur selten beschrieben worden. Über die erste enantioselektive Synthese von α -Fluorcarbonylverbindungen unter Verwendung von Camphersultamen **C** ($R = H$, $ee \leq 10$ –70%) berichteten Differding et al.,^[5] während Davis et al.^[4] die Fluorierung von Carbonylverbindungen mit Camphersultamen **C** ($R = Cl$, $ee = 10$ –75% und $R = H$, $ee = 25$ –70%) beschrieben. Die Enantiomerenüberschüsse erreichten jedoch keine praktikablen Werte. Kürzlich publizierte Kabat^[6] eine enantioselektive Synthese von α -Fluorketonen durch nucleophile Fluorierung von Allenoxiden, die durch Sharpless-Epoxidierung synthetisiert

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. M. Potthoff, Dr. G. Raabe, Dr. J. Runsink
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888127
E-mail: Enders@RWTH-Aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Preis und Sonderforschungsbereich 380) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Firmen Degussa, BASF, Hoechst, Bayer und Wacker Chemie für Chemikalienspenden. Der Firma Allied Signal, Buffalo, USA, danken wir besonders für das Fluorierungsmittel *N*-Fluor-*N,N*-bis(phenylsulfonyl)amin.