

(TMA)₂O:2.3 Al₂O₃:10 SiO₂:570 H₂O. Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat (TMAOH · 5 H₂O; Aldrich) wurde zu einer wäßrigen Lösung von Aluminiumisopropoxid gegeben; zu der klaren Lösung wurde Silicasol (30proz., 5 nm, pH 10, Aldrich) unter Rühren hinzugefügt, und die Mischung wurde weitere 30 min gerührt. Die Kristallisationen wurden in Teflon-verkleideten Edelstahlautoklaven durchgeführt. Vor der Charakterisierung wurden alle Proben jeweils dreimal zentrifugiert, abgetrennt und mit Wasser aufgenommen.

Röntgenbeugungsdaten wurden mit Cu_{Kα}-Strahlung an einem Scintag-XDS-2000-Diffraktometer aufgenommen. Die mikroskopischen Untersuchungen erfolgten mit einem Philips-200-FEG-Transmissionselektronenmikroskop bei 200 kV. Die kolloidale Lösung wurde auf den Probenträger aufgetragen, getrocknet und bei niedriger Vergrößerung nach Kristallen abgesucht. Fokussierung und Astigmatismuskorrektur erfolgten bei der Arbeitsvergrößerung in einem Gebiet, das ca. 2.5 μm von der interessierenden Region entfernt lag, um Beschädigung der Proben zu verringern. Der Strahl wurde dann automatisch zur Probe zurückbewegt, bevor das Bild mit einer Gatan-794-CCD-Kamera aufgenommen wurde.

Eingegangen am 30. April 1999 [Z 13351]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3201–3204

Stichwörter: Kolloide · Kristallwachstum · Zeolithe

- [1] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, **1982**.
- [2] S. L. Burkett, M. E. Davis in *Solid-State Supermolecular Chemistry: Two- and Three-Dimensional Inorganic Networks, Comprehensive Supermolecular Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: G. Alberti, T. Bein), Elsevier, Tarrytown, NY, USA, **1996**, S. 465–483.
- [3] H. Kessler in *Solid-State Supermolecular Chemistry: Two- and Three-Dimensional Inorganic Networks, Comprehensive Supermolecular Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: G. Alberti, T. Bein), Elsevier, Tarrytown, NY, USA, **1996**, S. 425–464.
- [4] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756–768.
- [5] a) S. Feng, T. Bein, *Nature* **1994**, *368*, 834–836; b) S. Feng, T. Bein, *Science* **1994**, *265*, 1839–1841; c) S. Mintova, B. J. Schoeman, V. Valtchev, J. Sterte, S. Mo, T. Bein, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 585–589; d) T. Bein, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1636–1653; e) J. Jansen, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *21*, 213–226.
- [6] S. L. Burkett, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 920–928.
- [7] J. N. Watson, L. E. Iton, R. I. Keir, J. C. Thomas, T. L. Dowling, J. W. White, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10094–10104.
- [8] W. Bo, M. Hongzhu, *Microp. Mesopor. Mater.* **1998**, *25*, 131–136.
- [9] O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredsson, J.-O. Bovin, D. Watanabe, S. W. Carr, M. W. Anderson, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 452–458.
- [10] W. H. Dokter, H. F. Garderen, T. P. M. Beelen, R. A. Santen, W. Bras, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 122–125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 73–75.
- [11] M. Tsapatsis, M. Lovallo, M. E. Davis, *Micropor. Mater.* **1996**, *5*, 381–388.
- [12] B. Subotic, *Micropor. Mater.* **1995**, *4*, 239–242.
- [13] C. S. Cundy, M. S. Henty, R. J. Plaisted, *Zeolites* **1995**, *15*, 342–352.
- [14] S. Ritsch, N. Ohnishi, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, Y. Kubota, Y. Sugi, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3958–3965.
- [15] P. E. A. Moor, T. P. M. Beelen, R. A. Santen, K. Tsuji, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 36–43.
- [16] R. Gougeon, L. Delmotte, D. L. Nouen, Z. Gabelica, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *26*, 143–151.
- [17] J. Shi, M. W. Anderson, S. W. Carr, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 369–375.
- [18] H. Kacirek, H. Lechert, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1291–1296.
- [19] D. M. Ginter, A. T. Bell, C. J. Radke, *Zeolites* **1992**, *12*, 742–749.
- [20] H. Lechert, *Zeolites* **1996**, *17*, 473–482.
- [21] H. Lechert, H. Kacirek, *Zeolites* **1993**, *13*, 192–199.
- [22] M. W. Anderson, J. R. Agger, J. T. Thornton, N. Forsyth, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1301–1304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1210–1213.
- [23] A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* **1994**, *14*, 557–567.
- [24] S. Mintova, S. Mo, T. Bein, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 4030–4036.

- [25] J. Dougherty, L. E. Iton, J. W. White, *Zeolites* **1995**, *15*, 640–649.
- [26] L. Gora, K. Streletzki, R. W. Thompson, G. D. J. Phillips, *Zeolites* **1997**, *18*, 119–131.
- [27] O. Regev, Y. Cohen, E. Kehat, Y. Talmon, *Zeolites* **1994**, *14*, 314–319.
- [28] S. Mintova, N. Olson, V. Valtchev, T. Bein, *Science* **1999**, *283*, 958–960.
- [29] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, R. Ballmoos, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, New York, **1996**.

Neuartige U-förmige Verbindungen mit Imid-funktionalisiertem Hohlraum zur Untersuchung Solvens-vermittelter Elektronen- und Energietransferprozesse: Synthese und Bindungsstudien**

Nicholas J. Head, Anna M. Oliver, Kai Look, Nigel R. Lokan, Garth A. Jones und Michael N. Paddon-Row*

Einer der am intensivsten untersuchten Aspekte von weitreichendem Elektronentransfer (ET) und Energietransfer (EnT) ist die Abhängigkeit der elektronischen Kopplung dieser Prozesse von dem Medium, das zwischen zwei Chromophoren vermittelt.^[1] Durch die Verwendung strukturell wohldefinierter Systeme wurden deutliche Fortschritte bei der Untersuchung der elektronischen Kopplung in gesättigten Kohlenwasserstoffbrücken,^[1a–c] proteinartigen Strukturen^[1d] und den π-Stapeln von Basenpaaren in DNA erzielt.^[1e]

Hingegen bleibt die Solvens-vermittelte elektronische Kopplung wegen des dynamischen Verhaltens der Lösungsmittelmoleküle ein schwieriges Thema, da die Wege der elektronischen Kopplung nicht genau definiert sind. Fortschritte wurden vor kurzem durch die Verwendung U-förmiger multichromophorer Systeme erzielt, die als Typ I in Abbildung 1 gezeigt sind.^[2] Hier stehen sich an einem „starren“ Hohlraum, in dem eine bestimmte Zahl von Lösungsmittelmolekülen vorhanden ist (im dynamischen Sinne), endständige Chromophore gegenüber. Da diese Ver-

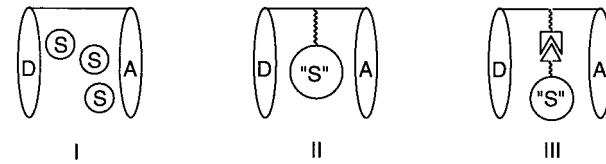


Abbildung 1. Arten des Lösungsmitteleinschlusses in einem U-förmigen Hohlraum. Typ I: freies Lösungsmittel, Typ II: kovalent gebunden, Typ III: nichtkovalent gebunden. D: Donor, A: Acceptor, S: Solvens.

[*] Prof. M. N. Paddon-Row, Dr. N. J. Head, Dr. A. M. Oliver, Dr. K. Look, N. R. Lokan, G. A. Jones
School of Chemistry
University of New South Wales
Sydney, N.S.W., 2052 (Australien)
Fax: (+61) 2-9385-6141
E-mail: m.paddonrow@unsw.edu.au

[**] Wir danken dem Australian Research Council für finanzielle Unterstützung sowie für die Gewährung eines Senior Research Fellowship an M.N.P.-R.

bindungen aber noch nicht das Problem der Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle berücksichtigen, bleiben sowohl deren Zahl im Hohlraum als auch die Wege der elektronischen Kopplung unzureichend definiert. Dieses Manko könnte man durch „Einfrieren“ der Lösungsmittelmoleküle im Hohlraum umgehen, indem man sie entweder kovalent bindet (Typ II) oder über nichtkovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen fixiert (Typ III).

Wir beschreiben hier die Synthese von drei neuartigen, im Hohlraum funktionalisierten U-förmigen Verbindungen, **1–3** (Abbildung 2; Schmelzpunkte und NMR-Daten siehe Tabelle 1), die die interessante Möglichkeit bieten, als Typ-II- oder Typ-III-Systeme für Untersuchungen von Solvens-vermittelten ET- und EnT-Prozessen eingesetzt zu werden. Die

sowohl eine ausreichende Löslichkeit während der Synthese bewirken als auch leicht unter Freisetzung der Imidgruppe zu entfernen sein sollte. Es bot sich die *p*-Methoxybenzylschutzgruppe (PMB)^[3] an, die sich mit Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) entfernen lassen sollte.^[4] Das Anhydrid **6**^[5] wurde mit *p*-Methoxybenzylamin zum entsprechenden Monoamid umgesetzt, dessen Cyclisierung das Imid **7a** in 42% Ausbeute lieferte. Zwar konnte die PMB-Gruppe durch Behandlung von **7a** mit CAN problemlos entfernen werden (\rightarrow **7b**), die oxidative Abspaltung in späteren Synthesestufen war jedoch problematisch. Daher wurde die leichter zu entfernende Trichlorethoxycarbamoylgruppe (Troc)^[6] verwendet, die durch Deprotonierung der NH-Gruppe von **7b** und anschließende Umsetzung mit 2,2,2-Trichlorethylchlorformiat einge-

führt wurde (\rightarrow **7c**). Das Imid **7c** wurde durch Ruthenium-katalysierte [2+2]-Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäuredimethyl-ester (DMAD)^[7] in den Tetraester **8a** und anschließend durch Diels-Alder-Addition von Cyclopentadien in das Dien **9a** überführt.^[8] Die Troc-Gruppe ließ sich glatt und nahezu quantitativ durch Behandlung mit Zink entfernen (\rightarrow **9b**).^[6]

Die Verbindung **9b** hat zwei endständige Norbornen-Doppelbindungen, an die zahlreiche nützliche Chromophore angeknüpft

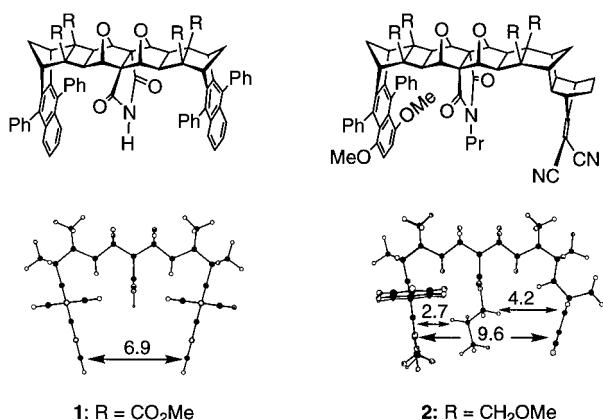


Abbildung 2. Durch AM1-Rechnungen optimierte Strukturen von **1–3** (Abstände in Å).

entscheidende Eigenschaft dieser Moleküle ist die Imidgruppe innerhalb des Hohlraums. Typ-II-Modelle lassen sich durch kovalente Verknüpfung des „Lösungsmittel“-Moleküls am Imidstickstoffatom aufbauen, wodurch ihm maximal ein Rotationsfreiheitsgrad bleibt. Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen eines Gastmoleküls an der Imidgruppe über drei Zentren führt zu einem Typ-III-System, bei dem alle Rotationsfreiheitsgrade eingefroren sind.

Die durch AM1-Rechnungen optimierten Strukturen von **1–3** (Abbildung 2) und die des Wasserstoff-verbrückten Komplexes **5** aus **1** und 2,6-Bis(hexanoylamino)pyridin **4** (Abbildung 3) sind aufschlußreich: Der Abstand zwischen den Chromophoren liegt im Bereich von 7 bis 10.5 Å, und die Chromophore befinden sich in unmittelbarer Nähe der beteiligten „Lösungsmittel“-Moleküle, womit eine ausreichend starke elektronische Kopplung zwischen Chromophor und „Lösungsmittel“ sichergestellt ist.

Die Synthese von **1** ist in Schema 1 dargestellt. Schlüsselschritt war die Wahl einer geeigneten Imid-Schutzgruppe, die

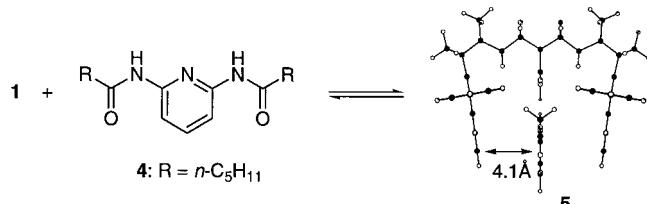
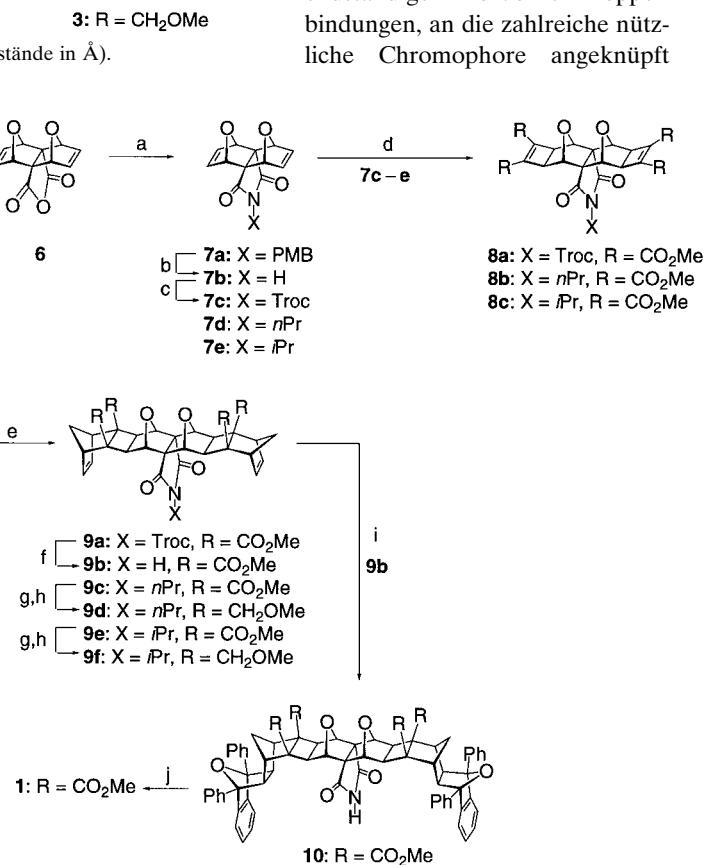
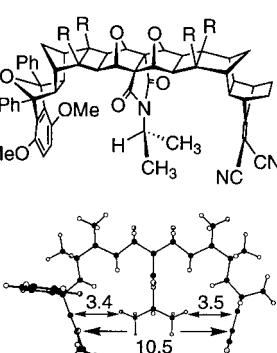


Abbildung 3. Durch AM1-Rechnungen optimierte Struktur des Wasserstoff-verbrückten Komplexes **5**.



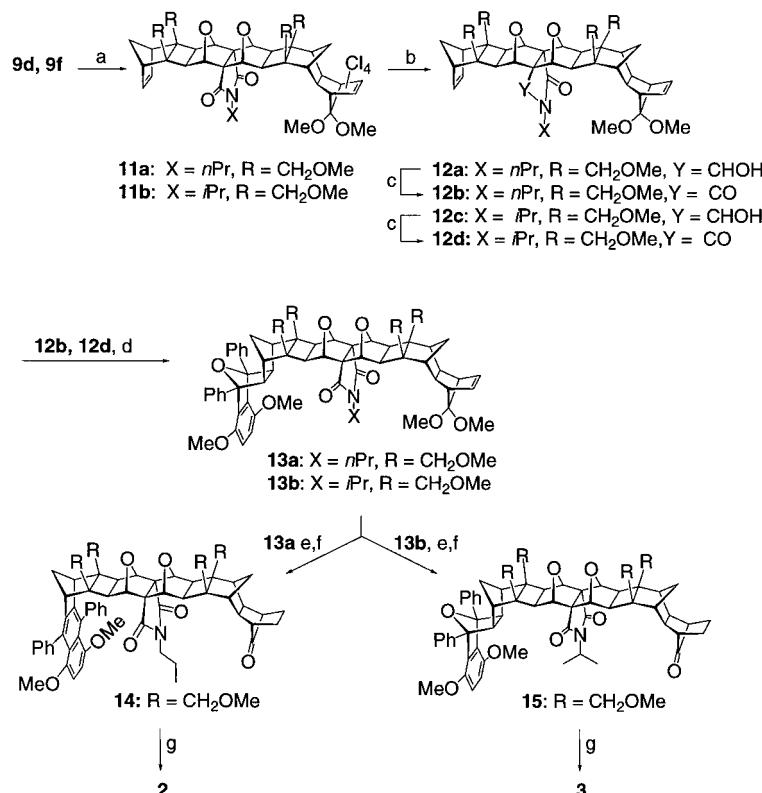
Schema 1. a) 1. XNH₂ (X = *p*-MeOC₆H₄CH₂ (PMB), *n*Pr, *i*Pr), 2. NaOAc, Ac₂O; b) CAN; c) NaH, DMF, CCl₃CH₂O₂CCl; d) DMAD, [RuH₂-CO(PPh₃)₃]; e) C₅H₆; f) Zn, Dioxan, AcOH; g) LiAlH₄; h) 1. NaH, 2. MeI; i) DPBF, Dioxan, 120°C; j) TFA, C₆H₆.

werden können.^[1b, 9] Für unsere ersten Untersuchungen wählten wir einfache Diphenylnaphthalingruppen, die problemlos durch Diels-Alder-Addition von 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPIBF) an die Doppelbindungen^[5b] von **9b** bei 120 °C und anschließende sauer katalysierte Dehydratisierung des Oxo-verbrückten Bisaddukts **10** unter Bildung von **1** eingeführt werden konnten.

Die Bindung des Gastmoleküls **4** an die freien Imidsysteme **1**, **9b** und **10** wurde durch Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a charakterisiert anhand der Komplexierungsbedingten Verschiebung des Signals des Iminprotons in den ¹H-NMR-Spektren (CDCl_3). Die K_a -Werte von **1**, **9b** und **10** betragen 946, 121 bzw. 119 M^{-1} . Die Assoziationskonstante von **1** ist deutlich größer als die für die Komplexierung von 2,6-Bis(acylamino)pyridinen mit Succinimiden ($K_a = 50\text{--}500 \text{ M}^{-1}$) typischen Werte,^[10] was wahrscheinlich auf die verbesserte Stabilisierung des Komplexes durch π -Stapelwechselwirkungen zwischen Gastmolekül und den nahegelegenen Naphthalineinheiten zurückzuführen ist.

Schema 2 zeigt die Übertragung der Synthese auf Verbindungen mit anderen Hohlraumgrößen und mit anderen, für ET-Untersuchungen geeigneten Chromophoren. In diesen Verbindungen wurden *n*-Propyl- und Isopropyl-„Lösungsmittelmoleküle“ kovalent mit der Imidgruppe verknüpft.

Die Brückenestergruppen von **9c** und **9e** (Schema 1) wurden in die chemisch weniger reaktiven Methoxyether **9d** bzw. **9f** umgewandelt.^[8] Diels-Alder-Reaktion von Dimethoxytetrachlorcyclopentadien (DMTC)^[11] mit **9d** bzw. **9f** lieferte die entsprechenden Monoaddukte **11a** bzw. **11b** sowie nicht umgesetztes Ausgangsmaterial und wenig Bisaddukte. Die reduktive Entfernung der Chloratome von **11a**



Schema 2. a) DMTC, 120 °C; b) Na, *i*PrOH; c) MnO_2 ; d) DMIBF, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, 120 °C; e) H_2 , Pd/C ; f) TFA, C_6H_6 ; g) $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, NH_4OAc , AcOH .

bzw. **11b** (Na , *i*PrOH)^[11] ging mit der Reduktion der Imidgruppen (\rightarrow **12a**, **12c**) einher, deren Oxidation die Imide **12b** bzw. **12d** in über 90 % Ausbeute über beide Schritte lieferte.

Die Diels-Alder-Addition von 4,7-Dimethoxy-1,3-diphenylisobenzofuran (DMIBF)^[12] an **12b** und **12d** lieferte (langsam) die entsprechenden Addukte **13a** und **13b**. Das Naphthalin-keton **14** wurde aus **13a** durch katalytische Hydrierung und anschließende Trifluoressigsäure(TFA)-katalysierte simultane Dehydratisierung und Acetal-spaltung hergestellt. Hingegen lieferte die Hydrierung von **13b** nach anschließender Behandlung mit TFA nur das entacetalisierte **15** ohne Dehydratisierung, die zum Naphthalingerüst führen würde. Das Versagen der Aromatisierung in diesem System beruht auf der erhöhten sterischen Überfrachtung innerhalb des Molekülhohlraums, bedingt durch die raumerfüllende Isopropylgruppe. Die Knoevenagel-Kondensation der Ketone **14** und **15** mit Malodinitril lieferte **2** bzw. **3**.^[11]

Cyclovoltammetrie und UV-Spektroskopie geeigneter Modellverbindungen weisen darauf hin, daß sowohl die Diphenyldimethoxynaphthalin- als auch die Dimethoxybenzolgruppe geeignete Donorchromophore für einen photoinduzierten ET auf den Dicyanvinylacceptor (DCV) sein sollten.^[13] In der Tat ergaben erste Fluoreszenzuntersuchungen von **2** und **3** in Acetonitril unter stationären Bedingungen eine Lösung der Fluoreszenz von Naphthalin von 92 % bzw. 49 %.^[14] Diese Ergebnisse sind ein starker Hinweis auf einen in diesen Systemen stattfindenden photoinduzierten ET, der bei **2** besonders effizient ist.

Wir haben hiermit einen geeigneten Syntheseweg zu neuartigen U-förmigen Verbindungen vom Typ **1**–**3** beschrieben,

die die Untersuchung einer Vielzahl von Nachbargruppenwechselwirkungen unter strukturell wohldefinierten Bedingungen ermöglichen. Insbesondere photophysikalische Untersuchungen sollten Einsichten in die Mechanismen Solvens-vermittelter ET- und EnT-Prozesse geben. Derzeit laufende Arbeiten zielen auf die Synthese einer Reihe von Verbindungen mit den hier beschriebenen Architekturprinzipien ab, die kovalent verknüpfte „Lösungsmittelmoleküle“, insbesondere mit aromatischem Charakter, beinhalten.

Tabelle 1. Schmelzpunkte und NMR-Daten von **1**–**3**.

1: Schmp. >300 °C; ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.84$ (s, 4H), 2.05 (d, $J = 10.2$ Hz, 2H), 2.38 (d, $J = 10.2$ Hz, 2H), 3.59 (s, 16H), 5.08 (s, 4H), 7.16 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.27–7.35 (m, 8H), 7.42–7.53 (m, 8H), 7.54–7.64 (m, 8H); ¹³ C-NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 45.7$, 49.3, 51.9, 52.4, 58.1, 70.9, 81.3, 125.2, 126.7, 127.5, 128.5, 128.8, 129.9, 130.1, 131.5, 134.0, 137.2, 141.0, 171.1, 173.8.
2: Schmp. >300 °C; ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.72$ (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 0.98–1.18 (m, 2H), 1.21–1.29 (m, 2H), 1.62 (s, 2H), 1.62–1.68 (m, 2H), 1.79 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 1.88 (d, $J = 12.2$ Hz, 1H), 1.92–1.99 (m, 2H), 1.99–2.04 (m, 2H), 2.20 (s, 2H), 2.28 (s, 2H), 2.37 (s, 2H), 2.80 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 2.97 (s, 2H), 3.00 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 3.13 (s, 6H), 3.23 (s, 2H), 3.23 (s, 6H), 3.35 (s, 6H), 3.63 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 3.65 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 4.75 (s, 2H), 4.78 (s, 2H), 6.74 (s, 2H), 7.17 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.27 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.33 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.41 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H); ¹³ C-NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.3$, 20.4, 21.6,

24.4, 33.5, 38.6, 38.7, 40.0, 44.2, 44.8, 45.4, 45.5, 50.2, 51.1, 52.8, 57.0, 58.7, 58.9, 69.5, 69.8, 70.7, 73.3, 81.3, 108.3, 110.9, 124.8, 125.3, 126.6, 127.1, 128.3, 128.4, 131.3, 142.7, 144.1, 151.9, 173.7, 191.9.

3: Schmp. >300 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.57 (d, J = 10.6 Hz, 1H), 0.98 (d, J = 6.8 Hz, 6H), 1.30 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 1.68 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 1.93 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 2.00 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 2.19 (d, J = 10.6 Hz, 1H), 2.34 (s, 2H), 2.39 (s, 2H), 2.44 (s, 2H), 2.46 (s, 2H), 2.47 (s, 2H), 2.60 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 2.79 (s, 2H), 2.87 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 3.04 (s, 2H), 3.16 (s, 6H), 3.29 (s, 6H), 3.33 (s, 6H), 3.59 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 3.68 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 4.10 (sept, J = 6.8 Hz, 1H), 4.79 (s, 2H), 4.83 (s, 2H), 6.53 (s, 2H), 7.33 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 7.43 (t, J = 7.1 Hz, 4H), 7.80 (d, J = 7.1 Hz, 4H); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 0.93, 17.79, 21.69, 31.36, 33.51, 38.60, 40.10, 40.26, 43.31, 44.57, 44.82, 45.44, 48.92, 51.00, 52.94, 56.46, 58.69, 58.88, 69.57, 70.29, 73.66, 81.63, 81.91, 90.32, 110.93, 113.21, 126.89, 127.09, 128.23, 137.11, 138.36, 147.15, 173.84, 191.59.

Eingegangen am 13. April 1999 [Z13277]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3219–3222

Stichwörter: Cycloadditionen • Donor-Acceptor-Systeme • Elektronentransfer • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

- [1] a) G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, *240*, 440; b) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 19; c) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435; d) J. R. Telford, P. Wittung-Stafshede, H. B. Gray, J. R. Winkler, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 755; e) R. E. Holmlin, P. J. Dandliker, J. K. Barton, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2715.
- [2] a) J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, W. Schuddeboom, J. M. Warman, A. H. A. Clayton, K. P. Ghiggino, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13099; b) M. R. Roest, J. W. Verhoeven, W. Schuddeboom, J. M. Warman, J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1762; c) K. Kumar, K. Z. Lin, D. H. Waldeck, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 243; d) K. Kumar, I. V. Kurnikov, D. N. Beratan, D. H. Waldeck, M. B. Zimmt, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5529; e) H. Han, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8001; f) K. A. Jolliffe, T. D. M. Bell, K. P. Ghiggino, S. J. Langford, M. N. Paddon-Row, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 916.
- [3] D. Mink, G. Deslongchamps, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7035.
- [4] a) M. Yamaura, T. Suzuki, H. Hashimoto, J. Yoshimura, T. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 413.
- [5] a) O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1931**, *490*, 243; b) R. N. Warrener, S. Wang, R. A. Russel, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 3975.
- [6] T. B. Windholz, D. B. R. Johnston, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2555.
- [7] T. Mitsudo, K. Kokuryo, T. Shinsugi, Y. Nakagawa, Y. Watanabe, Y. Takagami, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4492.
- [8] Der gezeigte stereochemische Verlauf der Cyclopentadienaddition wurde bereits beschrieben: K. Kumar, R. J. Tepper, Y. Zeng, M. B. Zimmt, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4051.
- [9] D. C. Craig, K. P. Ghiggino, K. A. Jolliffe, S. J. Langford, M. N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2381.
- [10] F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6371, zit. Lit.
- [11] D. C. Craig, J. M. Lawson, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 3305. Die DMTC-Addition wurde mit dem reinen Reagens bei 120 °C durchgeführt.
- [12] a) L. Lepage, Y. Lepage, *Synthesis* **1983**, 1018. b) Der gezeigte stereochemische Verlauf der Isobenzofuranaddition wird durch bekannte Daten^[5b] sowie durch die anisotrope Abschirmung ($\delta(^1\text{H})$ = 0.40) der Propyl-Methylgruppen bei der Umwandlung **12b** → **13a** bzw. **12d** → **13b** gestützt.
- [13] Diphenyldimethoxynaphthalin: $E_{\text{ox}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ = 0.99 eV, E_{00} = 3.4 eV. Dimethoxybenzol: $E_{\text{ox}}(\text{CH}_3\text{CN})$ = 1.33 eV, E_{00} = 3.95 eV. DCV: $E_{\text{red}}(\text{CH}_3\text{CN})$ = -1.7 eV. Anhand dieser Daten lassen sich die Triebkräfte für einen photoinduzierten ET von einem lokal angeregten aromatischen Donor auf einen DCV-Acceptor in **2** bzw. **3** zu 0.8 bzw. 0.9 eV abschätzen.
- [14] Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **2** und **3** wurden relativ zu geeigneten Modellsystemen ohne DCV-Acceptorgruppen bestimmt.

Cer(IV)-katalysierte Hydrolyse von Acetalen und Ketalen unter schwach basischen Bedingungen**

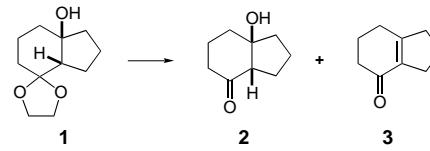
István E. Markó,* Ali Ates, Arnaud Gautier, Bernard Leroy, Jean-Marc Plancher, Yannik Quesnel und Jean-Christophe Vanherck

Professor Heinz G. Viehe zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Einführung und das Entfernen von Schutzgruppen ist vermutlich die Umwandlung funktioneller Gruppen, die in der organischen Synthese am häufigsten durchgeführt werden muß.^[1] Für Aldehyde und Ketone werden vorwiegend cyclische Acetal- bzw. Ketalschutzgruppen verwendet. Die vielfältigen und raffinierten Methoden, die für die Einführung und das Entfernen dieser Schutzgruppen entwickelt wurden,^[2] benötigen leider derart saure Reaktionsbedingungen, daß sie nicht für säureempfindliche Substrate verwendet werden können.

Ein typisches, von uns untersuchtes Beispiel ist die Synthese des äußerst säureempfindlichen β -Hydroxyketons **2**, das durch Spaltung des cyclischen Ketals **1**^[3] erhalten werden sollte (Tabelle 1). Bei der Verwendung einer Vielzahl von Brønsted- und Lewis-Säuren wurde nur das α,β -ungesättigte Keton **3** erhalten.^[4] Wir konnten die Schutzgruppe schließlich durch Verwendung von 2.5 Äquivalenten Cerammoniumnitrat (CAN) entfernen.^[5] Bei ähnlichen Substraten haben wir

Tabelle 1. CAN-katalysierte Hydrolyse von **1**.



Nr.	Bedingungen	Ausb. [%] ^[a]	2:3 ^[b]
1	3 Mol-% CAN, 1.5 Äquiv. NaBrO ₃ MeCN/H ₂ O (1:1), 60 °C	91	100:0
2	3 Mol-% CAN, Borat/HCl-Puffer (pH 8) MeCN/H ₂ O (1:1), 60 °C	93	100:0

[a] Ausbeute an isolierter, reiner Verbindung. [b] Dieses Verhältnis wurde NMR-spektroskopisch ermittelt. Messungen mit dem Rohprodukt und dem isolierten, reinen Produkt stimmten überein.

[*] Prof. Dr. I. E. Markó, A. Ates, Dr. A. Gautier, B. Leroy, J.-M. Plancher, Dr. Y. Quesnel, J.-C. Vanherck
Université catholique de Louvain
Département de Chimie
Laboratoire de Chimie Organique
Bâtiment Lavoisier, Place Louis Pasteur 1
B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)
Fax: (+32) 10-472788
E-mail: marko@chor.ucl.ac.be

[**] Wir danken der Université catholique de Louvain, Merck, der Actions de Recherche Concertées (Convention 96/01-197) und dem Fonds National de la Recherche Scientifique (Dossier No. 2.4571.98) für die großzügige finanzielle Unterstützung. I.E.M. dankt dem Fonds de la Recherche pour l'Industrie et l'Agriculture (FRIA) für Stipendien für B.L., A.A. und J.C.V. sowie Rhodia und Zeneca, die Y.Q. und A.G. einen Postdoc-Aufenthalt finanziert haben. Bei Prof. P. Claes und Frau A. Masure bedanken wir uns für die von Ihnen durchgeführten cyclovoltammetrischen Messungen, bei Dr. H. G. Nedden für zahlreiche wertvolle Diskussionen während der Überarbeitung des Manuskripts.