

- [10] **1** kristallisiert aus CHCl₃ unter spontaner Racematspaltung und Einschluss eines Lösungsmittelmoleküls ($[\alpha]_D^{25} = 12.9$; $c = 1.4 \text{ g L}^{-1}$). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-137669“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Zur Geometrieoptimierung wurde Gaussian 94, Revision E.2, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**, für die TD-DFT-Rechnungen Gaussian 98, Revision A.6, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998** verwendet.
- [12] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Vol. 22, The International series on monographs in chemistry, Calderon Press, Oxford, **1995**. Für die Analyse wurde EXTREME aus dem AIMPAC-Programmpaket verwendet.
- [13] Vgl. die ca. 2 Å lange Bindung in Silaethen-Aminaddukten: N. Wiberg, K.-S. Joo, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 67–69.
- [14] Zur Oxidation von Hydrazinen in verwandten Strukturen siehe S. Nelsen in *Studies of Organic Molecules*, Vol. 3 (Hrsg.: J. F. Liebmann, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1986**, S. 1–56, zit. Lit.; S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2099–2111.
- [15] SOMO und SOMO-1 des Radikalkations **5** entsprechen HOMO und HOMO-1 von **2**. Das HOMO von **2** wird beschrieben durch die antibindende Kombination der vier nichtbindenden Elektronenpaare an den Stickstoffatomen.
- [16] Eine zusätzliche Welle bei ca. 0.01 V im Umkehrschub verschwindet bei größerer Vorschubgeschwindigkeiten. Über die Natur des dadurch ausgewiesenen neuartigen 4N/7e-Radikalkations wird gesondert berichtet: K. Exner, B. Grobmann, G. Gescheidt, J. Heinze, M. Keller, T. Bally, P. Bednarek, H. Prinzbach, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] T. Bally, B. Albrecht, S. Matzinger, M. G. Sastry; Programm erhältlich von T. Bally (Thomas.Bally@unifr.ch).
- [18] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218–8224.

Extrem lange, diskrete Ketten aus meso-meso-verknüpften Porphyrinen**

Naoki Aratani, Atsuhiro Osuka,* Yong Hee Kim,
Dae Hong Jeong und Dongho Kim

Beachtliche Aufmerksamkeit konzentrierte sich in letzter Zeit auf die Synthese von monodispersen makromolekularen Stäben definierter Länge und Konstitution im Hinblick auf Anwendungen als molekulare Bausteine für elektronische

[*] Prof. A. Osuka, N. Aratani

Department of Chemistry

Graduate School of Science

Kyoto University

Sakyo-ku, Kyoto 606-8502 (Japan)

Fax: (+81) 75-753-3970

E-mail: osuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

Y. H. Kim, D. H. Jeong, Dr. D. Kim

National Creative Research Initiatives Center for Ultrafast Optical Characteristics Control

Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS)

Taejon 305-600 (Korea)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aids for Scientific Research Nr. 11136221 und 11223205) und von der Japan Science and Technology Corporation (JST; Core Research for Evolutional Science and Technology, CREST) gefördert. Die Arbeit am KRISS wurde vom koreanischen Ministerium für Wissenschaft und Technologie gefördert.

sowie optische Funktionseinheiten und Sensoren sowie für Systeme zur Umwandlung von Sonnenenergie.^[1–3] Diskrete molekulare Stäbe bekannter Struktur werden verwendet, um zwei aktive Zentren in einem definierten Abstand voneinander zu positionieren; die resultierenden Anordnungen sind von Interesse als elektronische oder photonische molekulare Drähte. So wurden in den letzten Jahren verschiedene lineare monodisperse π-konjugierte Oligomere mit einer Länge um 10 nm hergestellt.^[1, 4] Die Erkundung weiterer diskreter funktioneller Supramoleküle endlicher Länge und definierter Struktur bleibt aber eine große präparative Herausforderung.

Zu den attraktivsten Bausteinen für supramolekulare Stäbe zählen Porphyrine, da sie viele vorteilhafte Eigenschaften aufweisen, wie eine starre, planare Struktur, eine hohe Stabilität, eine intensive elektronische Absorption, eine starke Fluoreszenzemission, eine kleine HOMO-LUMO-Bandlücke und die Möglichkeit, durch Metallierung die optischen und Redoxeigenschaften flexibel einstellen zu können.^[5] In jüngsten Bemühungen zur Herstellung supramolekularer linearer Oligoporphyrine hat man sich zunehmend auf die Herstellung verschiedener molekularer Funktionseinheiten konzentriert.^[5, 6] Diese Studien werden oft durch geringe Löslichkeiten, schwierige Abtrennung und Reinigung der Produkte und ihre aufwändige Charakterisierung beeinträchtigt. Aus diesen Gründen sind hohe Löslichkeit, einfache Trennung und zuverlässige Charakterisierung der synthetisierten Oligoporphyrine von größter Wichtigkeit für den Entwurf größerer molekularer Systeme.

Die Ag⁺-vermittelte *meso-meso*-Kupplung von Zn^{II}-5,15-Diarylporphyrinen weist mehrere Vorteile auf:^[7, 8] 1) Die Regioselektivität der *meso-meso*-Kupplung ist recht hoch. 2) Die linearen Oligoporphyrine haben im Wesentlichen die gleiche, stabähnliche Form. 3) Die linearen Oligoporphyrine sind sehr gut löslich, vermutlich dank der orthogonalen Konformationen, die wegen der sterischen Hinderung bei Drehung um die *meso-meso*-Bindungen begünstigt sind. 4) Die Kupplungsprodukte können aufgrund der großen Unterschiede in ihren Molekülmassen recht einfach durch präparative Recycling-Gelpermeations(GPC)-HPLC voneinander getrennt werden. 5) Die Kupplungsprodukte haben immer noch zwei freie *meso*-Positionen, die für weitere Reaktionen verfügbar sind.

Im Folgenden berichten wir über die Synthese und die Charakterisierung von *meso-meso*-verknüpften Porphyrinoligomeren bis zum 128-mer, die nach unserer Kenntnis die längesten (ca. 106 nm) monodispersen, stabförmigen Moleküle sind, die bislang hergestellt wurden. In früheren Untersuchungen haben wir Zn^{II}-3,5-Di-*tert*-butylphenylporphyrin als Baueinheit verwendet, aber schon auf der Stufe des 8-mers traten ernste Löslichkeitsprobleme auf. Um diese zu umgehen, verwendeten wir das besser lösliche Zn^{II}-3,5-Dioctyloxyphenylporphyrin **Z1** (wir bezeichnen die *meso-meso*-verknüpften Zn^{II}-Oligoporphyrine mit **Zn**, wobei **n** die Zahl der Porphyrineinheiten angibt; Ar = 3,5-Dioctyloxyphenyl). Eine Kettenverlängerung kann durch Wiederholung der Dimerisierung (**Z1** → **Z2** → **Z4** → **Z8** → **Z16** → **Z32**) recht einfach erreicht werden. Die Ausbeuten der Dimerisierungsprodukte betrugen im Allgemeinen 20–30%, wobei 55–60% der Ausgangsverbindung zurückerhalten wurden. Die Kupp-

lung von **Z32** lieferte die diskreten Verbindungen **Z64**, **Z96** und **Z128** in 25, 19 bzw. 5% Ausbeute. Das längste lineare Oligoporphyrin **Z128**, das bei der Umsetzung von **Z32** isoliert wurde, war identisch mit dem Produkt der Dimerisierung von **Z64**. Im Verlauf dieser wiederholten Syntheseschritte isolierten wir auch **Z3**, **Z5**, **Z7**, **Z10**, **Z12**, **Z20**, **Z24**, **Z40** und **Z48**. Die Verwendung von reinem CHCl_3 als Lösungsmittel und die strikte Einhaltung einer Reaktionstemperatur von 30°C waren entscheidend, um die Polymerisation des Zn^{II} -Porphyrins, die besonders durch Zugabe geringer Mengen (0.5–3%) *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) oder leichte Erwärmung begünstigt wird, zu unterdrücken.^[9] Von gleicher Wichtigkeit war die Anwendung der Recycling-GPC-HPLC zur Trennung der Produkte. Abbildung 1 zeigt GPC-HPLC-Chromatogramme der Reaktionen von **Z16** und **Z32**. Die Kupplungs-

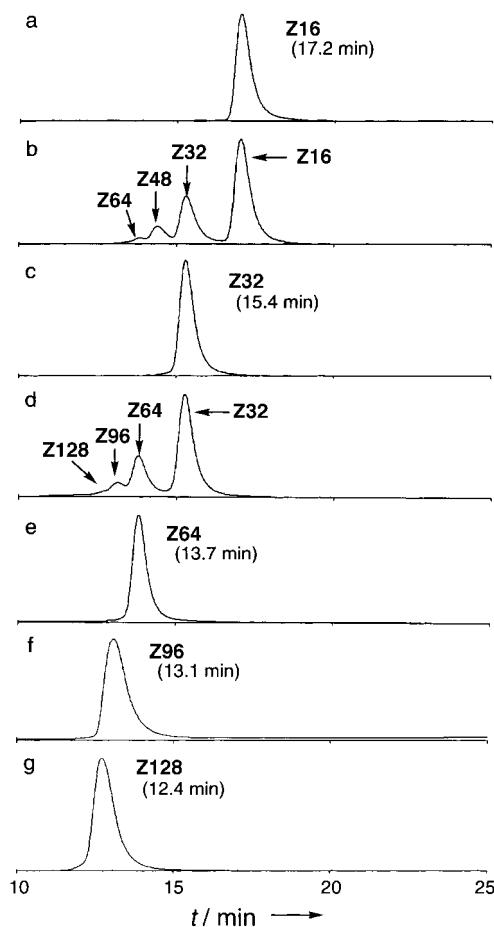


Abbildung 1. Analytische GPC-HPLC-Chromatogramme der Reaktionen von **Z16** (a–c) und **Z32** (c–g): a) Ausgangsverbindung **Z16**, b) das Reaktionsgemisch von **Z16** mit 0.8 Äquiv. AgPF_6 nach 9 h, c) gereinigtes **Z32**, d) das Reaktionsgemisch von **Z32** mit 2.0 Äquiv. AgPF_6 nach 9 h, e) gereinigtes **Z64**, f) gereinigtes **Z96** und g) gereinigtes **Z128**.

produkte wurden in beiden Fällen mit GPC-HPLC dank der großen Unterschiede in den Molekülmassen gut voneinander getrennt. Die Molekülmassen dieser Oligoporphyrine wurden durch matrixunterstützte Laserdesorptions/ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) bestimmt (Tabelle 1).^[10]

Abbildung 2 zeigt die ^1H -NMR-Spektren von **Z1**, **Z2**, **Z4**, **Z8**, **Z16**, **Z32**, **Z64** und **Z128** in CHCl_3 bei Raumtemperatur.

Tabelle 1. Molekülmassen und Retentionszeiten der beschriebenen linearen Oligoporphyrine.

Verb.	Summenformel	$M_{\text{ber.}}^{[a]}$	$M_{\text{exp.}}^{[b]}$	$t_{\text{R}} [\text{min}]^{[c]}$
Z1	$\text{C}_{64}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$	1037	1036	22.4
Z2	$\text{C}_{128}\text{H}_{166}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}_2$	2075	2076	21.4
Z3	$\text{C}_{196}\text{H}_{248}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Zn}_3$	3114	3112	20.7
Z4	$\text{C}_{256}\text{H}_{330}\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{Zn}_4$	4146	4145	20.3
Z5	$\text{C}_{320}\text{H}_{412}\text{N}_{20}\text{O}_{20}\text{Zn}_5$	5186	5183	19.9
Z6	$\text{C}_{384}\text{H}_{494}\text{N}_{24}\text{O}_{24}\text{Zn}_6$	6222	6214	19.4
Z7	$\text{C}_{448}\text{H}_{576}\text{N}_{28}\text{O}_{28}\text{Zn}_7$	7259	7253	19.1
Z8	$\text{C}_{512}\text{H}_{658}\text{N}_{32}\text{O}_{32}\text{Zn}_8$	8296	8286	18.8
Z10	$\text{C}_{640}\text{H}_{822}\text{N}_{40}\text{O}_{40}\text{Zn}_{10}$	10369	10351	18.3
Z12	$\text{C}_{768}\text{H}_{986}\text{N}_{48}\text{O}_{48}\text{Zn}_{12}$	12443	12416	17.9
Z16	$\text{C}_{1024}\text{H}_{1314}\text{N}_{64}\text{O}_{64}\text{Zn}_{16}$	16590	16566	17.2
Z20	$\text{C}_{1280}\text{H}_{1642}\text{N}_{80}\text{O}_{80}\text{Zn}_{20}$	20736	20769	16.6
Z24	$\text{C}_{1536}\text{H}_{1970}\text{N}_{96}\text{O}_{96}\text{Zn}_{24}$	24884	24465	16.0
Z32	$\text{C}_{2048}\text{H}_{2626}\text{N}_{128}\text{O}_{128}\text{Zn}_{32}$	33178	33292	15.4
Z40	$\text{C}_{2560}\text{H}_{3282}\text{N}_{160}\text{O}_{160}\text{Zn}_{40}$	41470	41177	14.8
Z48	$\text{C}_{3072}\text{H}_{3938}\text{N}_{192}\text{O}_{192}\text{Zn}_{48}$	49764	49497	14.3
Z64	$\text{C}_{4096}\text{H}_{5250}\text{N}_{256}\text{O}_{256}\text{Zn}_{64}$	66350	66323	13.7
Z96	$\text{C}_{6144}\text{H}_{7874}\text{N}_{384}\text{O}_{384}\text{Zn}_{96}$	99527	99050	13.1
Z128	$\text{C}_{8192}\text{H}_{10498}\text{N}_{512}\text{O}_{512}\text{Zn}_{128}$	132702	130295	12.4

[a] Berechnete Molekülmasse. [b] Durch MALDI-TOF-MS bestimmte Molekülmasse. [c] Durch GPC-HPLC-Analyse bestimmte Retentionszeit.

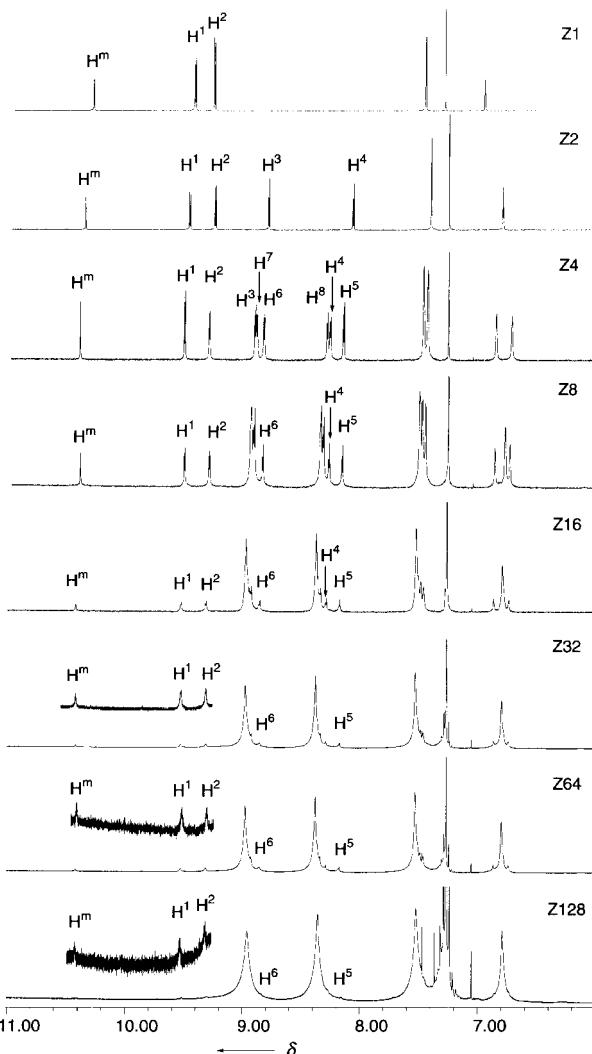


Abbildung 2. 500-MHz- ^1H -NMR-Spektren einiger linearer Oligoporphyrine in CHCl_3 . Die Bezeichnungen der H-Atome sind in der Strukturformel von **Z8** angegeben.

Zu unserer Überraschung weisen die längeren Oligoporphyrine **Z64** und **Z128** recht gut aufgelöste Spektren auf, die denen der kurzen Oligoporphyrine ähneln. Die Signale wurden anhand der Befunde mehrerer ROESY-NMR-Experimente zugeordnet (die Bezeichnung der Protonen ist für **Z8** angegeben; Ar = 3,5-Dioctyloxyphenyl). Die chemischen Verschiebungen der *meso*-Protonen (H^m), der äußeren β -Protonen (H^1 und H^2) und vieler innerer β -Protonen (H^3 – H^8 etc.) sind bei allen Verbindungen ungefähr gleich, was darauf hindeutet, dass die Oligoporphyrine unter diesen Bedingungen nicht aggregieren.

Die Absorptionsspektren (normiert bei ca. 413 nm) sind in Abbildung 3a dargestellt. Wie bereits berichtet,^[7, 8] geben die *meso-meso*-verknüpften Oligoporphyrine wegen der Excitonkopplung aufgespaltene Soret-Banden. Mit zunehmender Zahl der Porphyrineinheiten wird die niedrigerenergetische Soret-Bande zu längeren Wellenlängen verschoben, während die höherenergetische kaum verschoben wird (413 nm), sodass die Energieaufspaltung zunimmt. Die von Kasha et al. entwickelte einfache Theorie der Punkt-Dipol-Excitonkopplung^[11] liefert die Erklärung für die systematischen Änderungen im Spektrum. Die Soret-Bande eines Zn^{II}-Porphyrins hat zwei senkrecht zueinander stehende Komponenten B_x und B_y . Sie sind in einfachen Monomeren entartet, koppeln aber unterschiedlich in Diporphyrinen. Im Falle von **Z2** sind nur die entlang der *meso-meso*-Bindung liegenden B_x -Übergänge parallel, eine Rotverschiebung ist das Ergebnis. Die Wechselwirkungen der anderen Dipole heben einander wegen der senkrechten Konformation benachbarter Porphyrineinheiten auf. Die ungestörten Soret-Übergänge bei ca. 413 nm für alle Oligoporphyrine deuten auf die im Durchschnitt senkrechte Konformation hin. Dies wird durch die Polarisations-Anregungsfluoresenzspektren der Oligoporphyrine untermauert, sie zeigen für die langen Oligoporphyrine unterschiedliche Ausrichtungen der Absorptions-Übergangsdipole und ungestörte Soret-Übergänge.^[12] Der Excitonkopplungstheorie zufolge ist die Aufspaltungsenergie ΔE für lange lineare Oligoporphyrine durch Gleichung (1) gegeben, wobei N die Zahl der Chromophore und ΔE_0 die Aufspaltungsenergie benachbarter Porphyrine sind.^[11]

$$\Delta E = \Delta E_0 \cos[\pi/(N+1)] \quad (1)$$

Bei Auftragung von ΔE gegen $\cos[\pi/(N+1)]$ erhielten wir eine Gerade mit der Steigung $E_0 = 4300 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 3 b).^[13] Die beobachtete lineare Beziehung deutet darauf hin, dass die Form der Absorptionsbanden von der Zahl der Porphyrineinheiten abhängt und dass die Porphyrineinheiten einer linearen Kette regelmäßig angeordnet sind, wenngleich eine gewisse Abweichung von der Linearität bei den längeren Oligoporphyrinen vorliegt. Daher ist anzuneh-

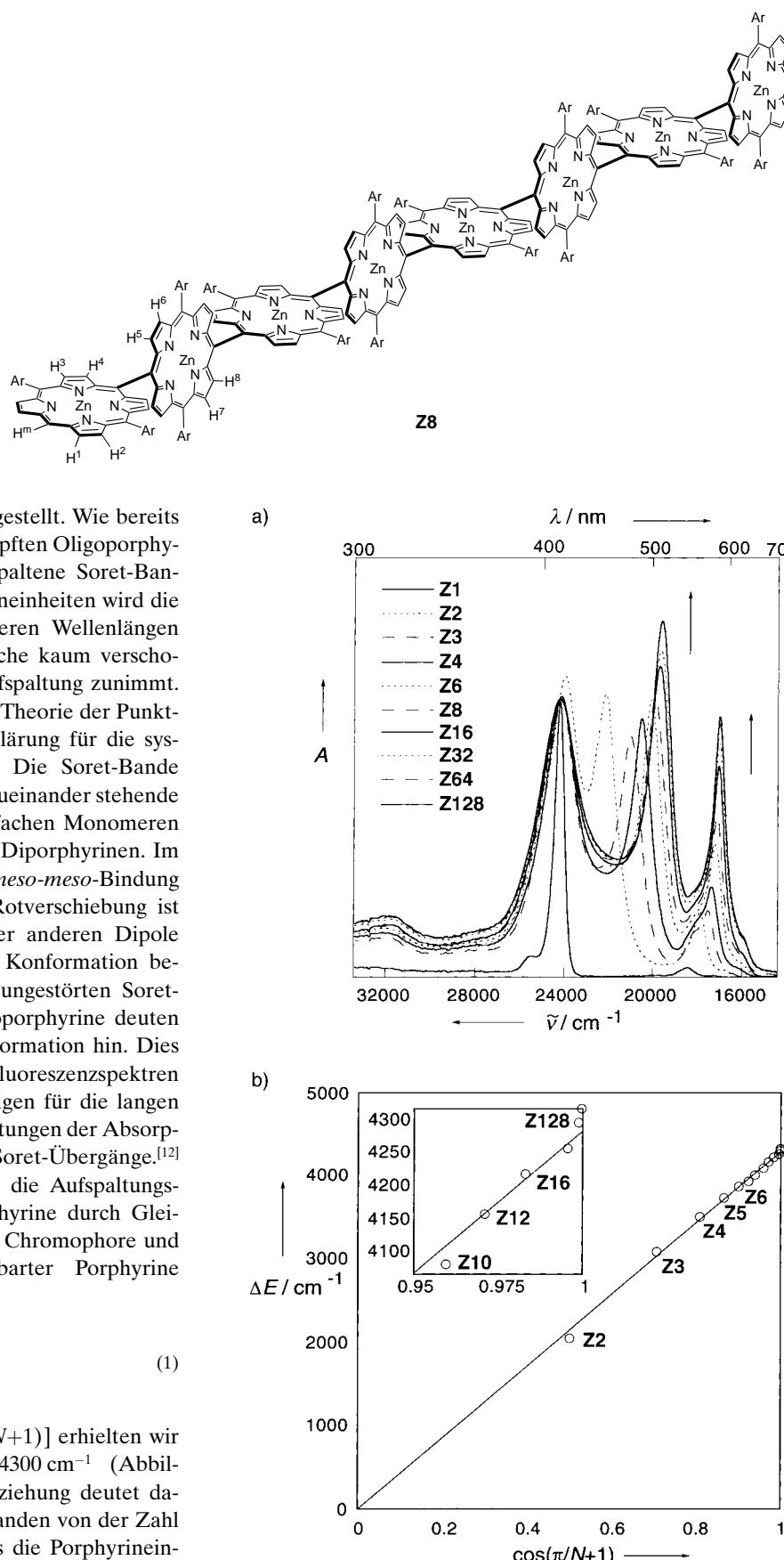


Abbildung 3. a) Die UV-Vis-Absorptionsspektren von **Z1**–**Z4**, **Z6**, **Z8**, **Z16**, **Z32**, **Z64** und **Z128** in THF (normiert bei ca. 413 nm). b) Auftragung von ΔE gegen $\cos[\pi/(N+1)]$.

men, dass die Oligoporphyrine aus sich wiederholenden separaten Chromophoren bestehen, die im Grundzustand starke elektronische Wechselwirkungen eingehen.

Die Exciton-Delokalisierungslänge (Kohärenzlänge) ist von zentraler Wichtigkeit für die natürlichen lichtsammelnden Systeme^[14, 15] und gleichfalls für die J-Aggregate synthetischer Pigmente.^[16] Deswegen haben wir versucht, die Kohärenzlänge unserer Oligoporphyrine zu bestimmen. Die Steady-state-Fluoreszenzspektren der Oligoporphyrine sind in Abbildung 4 dargestellt. **Z1** zeigt eine Zwei-Banden-Emis-

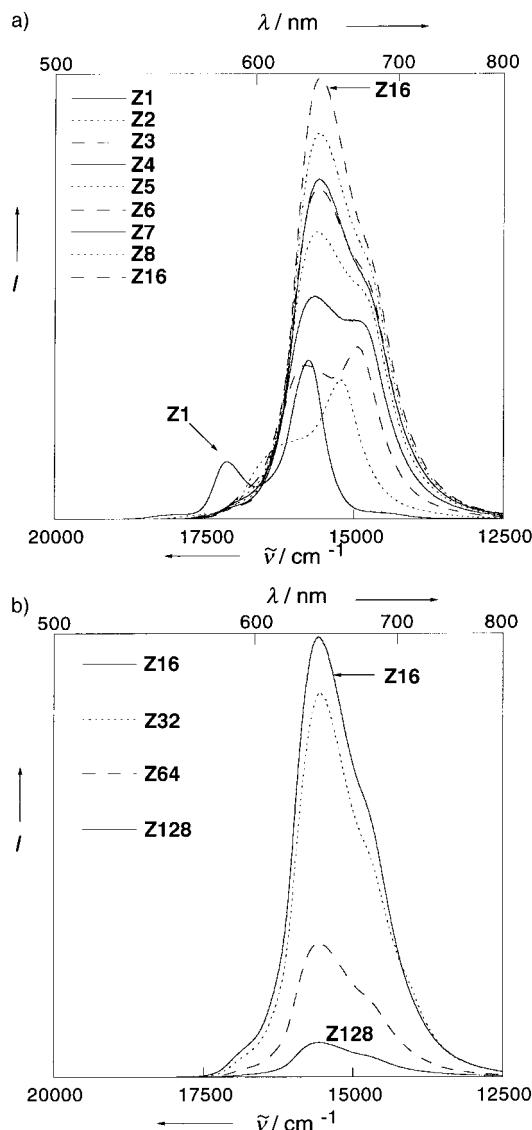


Abbildung 4. Die Fluoreszenzspektren einiger linearer Oligoporphyrine in THF (Anregungswellenlänge 413 nm, Normierung der 413-nm-Absorption auf 0.20). a) **Z1–Z8** und **Z16**; b) **Z16, Z32, Z64** und **Z128**.

sion (584 und 633 nm), die für ein Zn^{II} -Porphyrin charakteristisch ist, während **Z2** ein rotverschobenes, breiteres Fluoreszenzspektrum liefert. Die Fluoreszenzspektren der längeren Oligoporphyrine **Z3–Z128** zeigen in derselben Region zwei Banden bei ca. 15 600 und ca. 15 000 cm^{-1} (640 bzw. 667 nm). Die relativen Intensitäten dieser beiden Banden sind in Abbildung 5 gegen der Zahl der Porphyreinheiten auf-

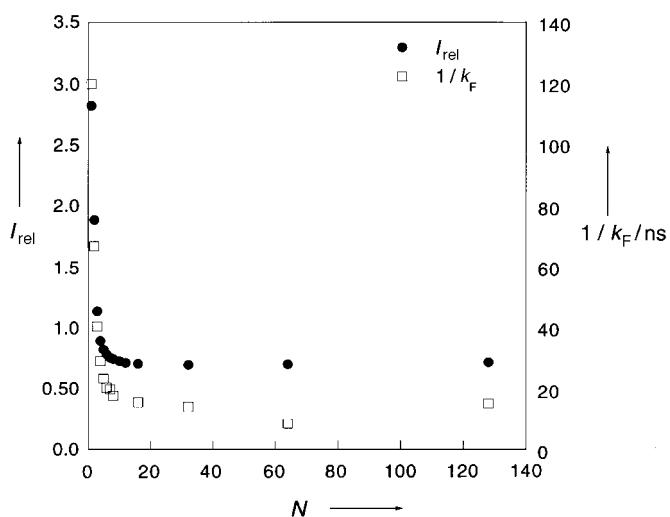


Abbildung 5. Auftragung von $1/k_F$ (□) und der relativen Fluoreszenzintensität I_{rel} (●) bei 640–667 nm gegen die Zahl N der Porphyreinheiten.

getragen. Die Fluoreszenz-Quantenausbeuten Φ , bezogen auf die von $\text{Zn-Tetraphenylporphyrin}$ (ZnTPP ; $\Phi_F = 0.03$),^[17] steigen bis **Z16** und fallen dann wieder ab mit steigender Zahl der Porphyreinheiten. Mit den Fluoreszenzlebensdauern τ_F , die durch zeitabhängige Einzelphotonenzählung erhalten wurden,^[18] konnten wir die natürliche Strahlungskonstante k_F nach Gleichung (2) berechnen.

$$k_F = \Phi_F / \tau_F \quad (2)$$

In Abbildung 5 ist darüber hinaus $1/k_F$ gegen die Zahl der Porphyreinheiten aufgetragen. Offenbar steigt die Strahlungskonstante beim Übergang von **Z1** zu **Z6–Z8** stetig an und ist dann nahezu konstant. Die Auftragung der relativen Fluoreszenzintensität zeigt einen ähnlichen Verlauf, wobei die Fluoreszenzform bei **Z6–Z8** nahezu konstant wird. Da die Strahlungskonstante eng mit der Exciton-Delokalisierungslänge verknüpft ist,^[15] lässt sich aus den Ergebnissen eine Kohärenzlänge von 6–8 Porphyreinheiten für die S_1 -Zustände dieser *meso-meso*-verknüpften Zn^{II} -Oligoporphyrine herleiten, über die das Exciton delokalisiert ist.^[19]

Die Ag^I -vermittelte *meso-meso*-Kupplung ist eine effiziente Methode zur Synthese sehr langer monodisperser Oligoporphyrine. Die regelmäßig angeordneten Oligoporphyrine mit weitreichender elektronischer Wechselwirkung sind vielversprechend als lichtsammelnde photonische Drähte, die Singulett-Anregungsenergie rasch entlang der Oligoporphyrinkette übertragen können. Diese Möglichkeit wird durch Befunde untermauert, nach denen die ausgedehnte lineare Konformation die Bildung von Energiesenken durch Stape lung ausschließt und die elektronischen Wechselwirkungen im angeregten Zustand beträchtlich verstärkt sind.

Eingegangen am 22. Dezember 1999 [Z 14456]

[1] R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350.

[2] J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537.

[3] P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863.

- [4] Beispiele für lange π -konjugierte monodisperse Oligomere von ca. 10 nm Länge: Oligo(*p*-phenylenporphyrin), ein 9-mer, Länge 12 nm: A. Osuka, N. Tanabe, R. P. Zhang, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1993**, 1505; Oligo(*p*-phenylenvinylen), ein 11-mer, Länge 8 nm: U. Stalmach, H. Kolshorn, I. Brehm, H. Meier, *Liebigs Ann.* **1996**, 1449; Oligo(*p*-phenylenethinylen), ein 16-mer, Länge 13 nm: L. Jones II, J. S. Schumm, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1388; Oligothiophen, ein 27-mer, Länge 11 nm: H. Nakanishi, N. Sumi, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8632; Oligo(thiophenvinilen), ein 16-mer, Länge 9.5 nm: I. Jestin, P. Frere, P. Blanchard, J. Roncali, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 990; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 942; Oligo(thiophenethiinylen), ein 17-mer, Länge 13 nm: D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1376; Oligoendiyen, ein 16-mer, Länge 12 nm: R. E. Martin, T. Mader, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 817.
- [5] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435; M. G. H. Vicente, L. Jaquinod, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1999**, 1771; J.-H. Chou, M. E. Kosal, H. S. Nalwa, N. A. Rakow, K. S. Suslick in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 6 (Hrsg.: K. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, New York, **1999**, S. 43; H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **1999**, 2323.
- [6] V. S.-Y. Lin, S. G. DiMaggio, M. J. Therien, *Science* **1994**, 264, 1105; R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9759; H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 972; C. C. Mak, N. Bampas, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3169; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3020; D. P. Arnold, G. A. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12197; O. Mongin, C. Paramicael, N. Hoyler, A. Gossauer, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5568; K. Sugiura, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1999**, 1193; T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3054.
- [7] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 135; N. Yoshida, H. Shimidzu, A. Osuka, *Chem. Lett.* **1998**, 55; A. Nakano, A. Osuka, I. Yamazaki, T. Yamazaki, Y. Nishimura, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3023.
- [8] Synthesen von *meso-meso*-verknüpften Porphyrindimeren und -trimeren auf anderen, nicht direkten Wegen sind unabhängig voneinander veröffentlicht worden: K. Susumu, T. Shimidzu, K. Tanaka, H. Segawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8399; R. G. Khoury, L. Jaquinod, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1957.
- [9] N. Yoshida, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2000**, 197.
- [10] Die MALDI-TOF-MS-Messungen wurden mit einem Shimadzu/KRATOS-KOMPACT-MALDI-Spektrometer im Positiv-Ionen-Modus mit 9-Nitroanthracen als Matrix durchgeführt.
- [11] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371.
- [12] Y. H. Kim, D. H. Chung, H. S. Cho, S. C. Jeoung, D. Kim, N. Aratani, A. Osuka, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] ΔE in Gleichung (1) ist der Energieunterschied zwischen dem erlaubten (tieferen) und dem verbotenen (höheren) Soret-Übergang, somit muss er doppelt so groß sein wie der experimentell bestimmte Energieunterschied zwischen dem erlaubten und dem ungestörten Übergang.
- [14] V. Sundström, T. Pullerits, R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2327; T. Pullerits, M. Chachisvilis, V. Sundström, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 10787.
- [15] A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma, J. Schmidt, *Science* **1999**, 285, 400.
- [16] S. De Boer, D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 165, 45.
- [17] P. G. Seybold, M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, 31, 1.
- [18] Die Abnahme der Fluoreszenzintensität kurzer linearer Oligoporphyrine folgt einer einfachen exponentiellen Funktion, die der längeren (**Z32**, **Z64** und **Z128**) kann nur mit einer doppelt exponentiellen Funktion beschrieben werden, weshalb wir mittlere Lebensdauern verwendeten.
- [19] Die hergeleitete Kohärenzlänge von 6–8 ist im Einklang mit anderen umfassenden Messungen, unter anderem mit den von der Anregungswellenlänge sowie von der Zahl der Porphyrineinheiten abhängigen Resonanz-Raman-Daten und der von der Laserintensität abhängigen Abnahme der Signalintensität.^[12]

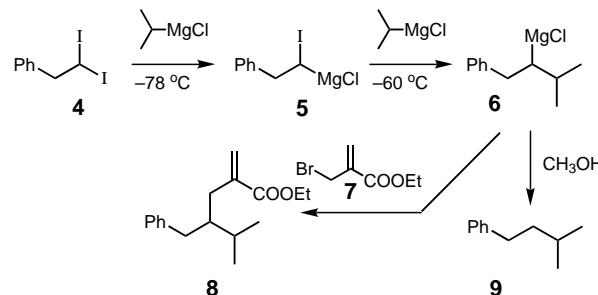
Bildung umgelagerter Grignard-Reagentien durch Carbenoid-C-H-Einschiebung^{**}

Reinhard W. Hoffmann,* Oliver Knopff und Andreas Kusche

Grignard-Verbindungen sind Standard-Carbanion-Reagenzien der klassischen organischen Synthese. Die meisten Methoden zur Herstellung von Grignard-Reagentien beruhen auf der Reaktion von metallischem Magnesium mit einem Alkyl- oder Arylhalogenid, wobei die Gefahr von Nebenreaktionen durch radikalische Intermediate vorhanden ist. Frei von diesem Risiko sind nur wenige Varianten zur Herstellung von Alkyl-Magnesium-Reagentien.^[1] Eine Methode ist die Carbenoid-Homologisierung.^[2] Bei dieser wird eine α -Halooalkylmagnesiumverbindung **1** mit einem weiteren metallorganischen Reagens, z. B. einem zweiten Grignard-Reagens **2**, durch C-C-Bindungsknüpfung zu einem neuen Grignard-Reagens **3** umgesetzt.



Bei Modellstudien zu dieser Reaktion machten wir unerwartete Beobachtungen, über die wir hier näher berichten. Die Reaktion des Diiodalkans **4** mit drei Äquivalenten Isopropylmagnesiumchlorid in THF verlief zunächst erwartungsgemäß: Das erste Äquivalent des Grignard-Reagens lieferte innerhalb von einer Stunde^[3] die α -Iodalkylmagnesiumverbindung **5**, die sich bei -78°C langsam und bei -60°C schnell mit einem weiteren Äquivalent zu dem gewünschten Grignard-Reagens **6** umsetzte. Die gebildete



Organomagnesiumverbindung **6** konnte beispielsweise mit α -Brommethylacrylat **7** bei $-90 \rightarrow -78^{\circ}\text{C}$ in 30 min zum Addukt **8** in 79 % Ausbeute umgesetzt werden (zusätzlich entstand zu 12 % das später identifizierte Nebenprodukt **13**). Durch Protonierung von **6** erhielt man in 92 % Ausbeute den Kohlenwasserstoff **9**.

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. O. Knopff, Dr. A. Kusche
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-8917
E-mail: rwho@ps1515.chemie.uni-marburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) gefördert.