

Als Referenzelektrode dient eine Ag/AgCl<sub>ges.</sub>-Schlauchelektrode (Cypress Systems). Die elektroenzymatischen Umsetzungen werden in einer thermostatisierten Elektrolysezelle durchgeführt. Als Kathode dient hierbei eine zylindrische Kohlefilzelektrode (Volumen ca. 27 cm<sup>3</sup>). Durch Ummantelung der Platingelektrode mit einem Dialyseschlauch (Ausschlussgewicht 10 kDa) werden Bedingungen einer geteilten Zelle erreicht. Das Kathodenpotential von –750 mV wird gegen eine Ag/AgCl<sub>ges.</sub>-Schlauchelektrode eingestellt. In 100 mL Kaliumphosphatpuffer (50 mM, pH 7.5) sind das oxidierte Coenzym NAD<sup>+</sup> (0.2 mM), [Cp\*Rh(bpy)Cl]Cl (0.1 mM), FAD (20 µM), Catalase (250 000 U), HbpA (19 U) sowie 2-Hydroxybiphenyl (2 mM) gelöst. Sauerstoff wird als Druckluft eingetragen; dabei wird vor jeder Umsetzung der Drucklufteintrag so eingestellt, dass die NAD<sup>+</sup>-Reduktionsgeschwindigkeit maximal wird.

Die Reaktion wird HPLC-chromatographisch (RP-18-Säule, Methanol/Wasser (0.1 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (60/40)) verfolgt. Es werden keine Nebenprodukte gefunden. Das Produkt wird nach Sublimation durch NMR sowie MS identifiziert.

Eingegangen am 27. Juni 2000 [Z15343]

- [1] a) W. Hummel, E. Schmidt, C. Wandrey, M.-R. Kula, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1986**, 25, 175–185; b) R. Rissom, U. Scharz-Linek, M. Vogel, V. I. Tishkov, U. Kragl, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 15, 2523–2526.
- [2] C.-H. Wong, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4890–4899.
- [3] a) D. Westerhausen, S. Herrmann, W. Hummel, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1496–1498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1529–1531; b) R. Ruppert, S. Herrmann, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 52, 6583–6586.
- [4] a) W. A. Suske, M. Held, A. Schmid, T. Fleischmann, A. G. Wubbolts, H.-P. E. Kohler, *J. Biol. Chem.* **1997**, 272(39), 24257–24265; b) W. A. Suske, W. J. H. van Berkel, H.-P. E. Kohler, *J. Biol. Chem.* **1999**, 274, 33355–33365; c) A. Schmid, *J. Mol. Cat. B* **2000**, im Druck; d) A. Schmid, H.-P. Kohler, K.-H. Engesser, *J. Mol. Cat. B* **1998**, 5, 311–316.
- [5] a) E. Steckhan, S. Herrmann, R. Ruppert, E. Dietz, M. Frede, E. Spika, *Organometallics* **1991**, 10, 1568–1577; b) R. Ruppert, S. Herrmann, E. Steckhan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1150–1151; c) H. C. Lo, O. Buriez, J. B. Kerr, R. H. Fish, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1524–1527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1429–1432.
- [6] C. O. Schmackel, K. S. V. Santhanam, P. J. Elvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5083–5092.
- [7] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 798–831.
- [8] M. Held, A. Schmid, H.-P. E. Kohler, W. A. Suske, B. Witholt, M. G. Wubbolts, *Biotechnol. Bioeng.* **1999**, 62, 641–648.
- [9] U. Kölle, S.-S. Kang, P. Infelta, P. Comte, M. Grätzel, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1869–1880.

## Die ungewöhnliche Photochemie von Dendrimeren mit Anthracen als Kern\*\*

Derong Cao und Herbert Meier\*

Monodisperse Dendrimere bilden ein Brückenglied zwischen nieder- und hochmolekularen Verbindungen und zeichnen sich daher durch eine Reihe von besonderen Eigenschaften aus.<sup>[1]</sup> Ziel dieser Arbeit war, die Photochemie und Photophysik von Anthracen als Kern einer dendritischen Struktur zu studieren. Dazu wurden in 9- und 10-Position von Anthracen Dendrone vom Fréchet-Typ<sup>[2]</sup> fixiert. Die nucleophile Substitution der Halogenatome in 9,10-Bis(chlormethyl)- oder 9,10-Bis(brommethyl)anthracen **2** gelingt mit den 3,5-dialkoxysubstituierten Benzylalkoholen **1a–c** im alkalischen Medium unter Phasentransferbedingungen in Reinausbeuten zwischen 66 und 30 % (Schema 1). Mit zunehmendem Verzweigungsgrad wird die Reaktion weniger ergiebig.<sup>[3]</sup> Zum Vergleich mit den Dendrimeren **3a–c** haben wir die methoxysubstituierte Verbindung **3d** analog hergestellt.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Dendrimere **3a–c** sind in Tabelle 1 aufgelistet; sie unterscheiden sich, abgesehen von denen der Methoxygruppen, wenig von den Werten der Modellverbindung **3d**. Besonders charakteristisch sind die chemischen Verschiebungen der Oxymethylengruppen ( $\alpha$  bis  $\epsilon$ , Schema 1 und Tabelle 1). Für ihre chemischen Verschiebungen  $\delta(^1\text{H})$  gilt:  $\alpha > \epsilon > \delta > \gamma > \beta$ ; beim  $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert dagegen ist der der  $\beta$ -OCH<sub>2</sub>-Gruppe der größte und der der  $\alpha$ -OCH<sub>2</sub>-Gruppe der kleinste:  $\beta > \epsilon \approx \delta \approx \gamma > \alpha$ .

Dendrone vom Fréchet-Typ wurden gewählt, um den „Antenneneffekt“<sup>[4,5]</sup> zu studieren. In erster Näherung kann man die Elektronenübergänge in den Dendrimeren **3a–c** in räumlich getrennten Bereichen lokalisieren: im Anthracenkern A, in den mittleren, Alkoxygruppen tragenden Benzolringen B<sub>m</sub> und in den peripheren Benzolringen B<sub>p</sub>. Die entsprechenden Anregungsenergien [ $E(S_1) - E(S_0)$ ] nehmen von außen nach innen ab, daher sollte ein effizienter Singulett-Energietransfer B<sub>p</sub> → B<sub>m</sub> → A möglich sein. Der Beweis dieser Hypothese gelang durch Messung der Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_F$ . Bei der Anregungswellenlänge  $\lambda = 260$  nm und Raumtemperatur ist in Dichlormethan  $\Phi_F$  von **3a** um den Faktor 2.24 und von **3b** sogar um den Faktor 2.57 größer als von unsubstituiertem Anthracen.<sup>[6]</sup> Lösungen, die sowohl Anthracen als auch den „Arm“ **1a** oder **1b** jeweils in gleicher Stoffmengenkonzentration enthalten wie die Messlösungen von **3a** bzw. **3b**, zeigen dagegen keinerlei Verstärkungseffekt. Ein intermolekularer Energietransfer

[\*] Prof. Dr. H. Meier

Institut für Organische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität  
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)

Fax: (+49) 6131-392-5396

E-mail: hmeier@mail.uni-mainz.de

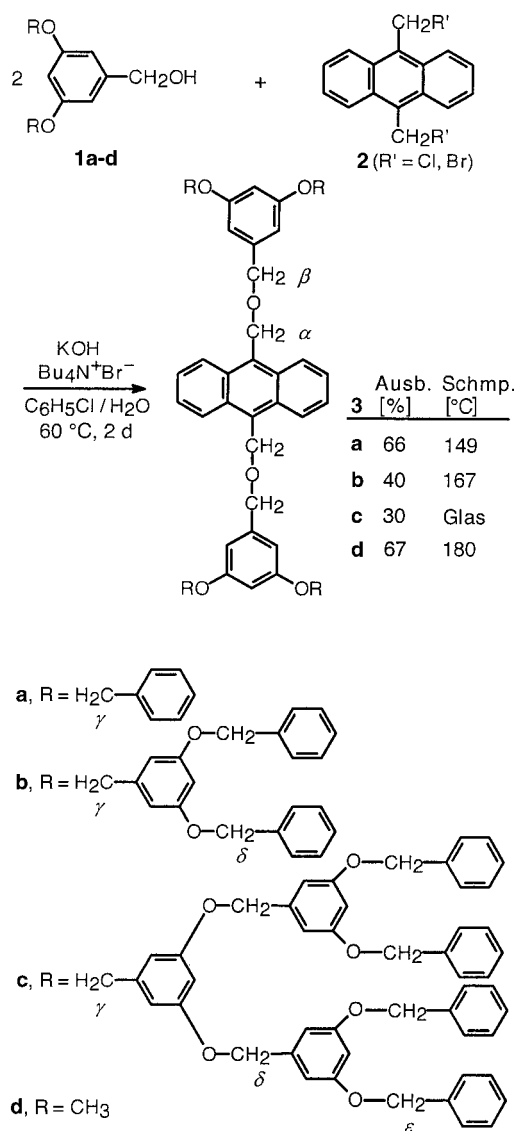
Dr. D. Cao

Guangzhou Institute of Chemistry

Chinese Academy of Sciences

Guangzhou (China)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für wertvolle Diskussionen danken wir Herrn Prof. Dr. H. Bouas-Laurent, Universität Bordeaux.

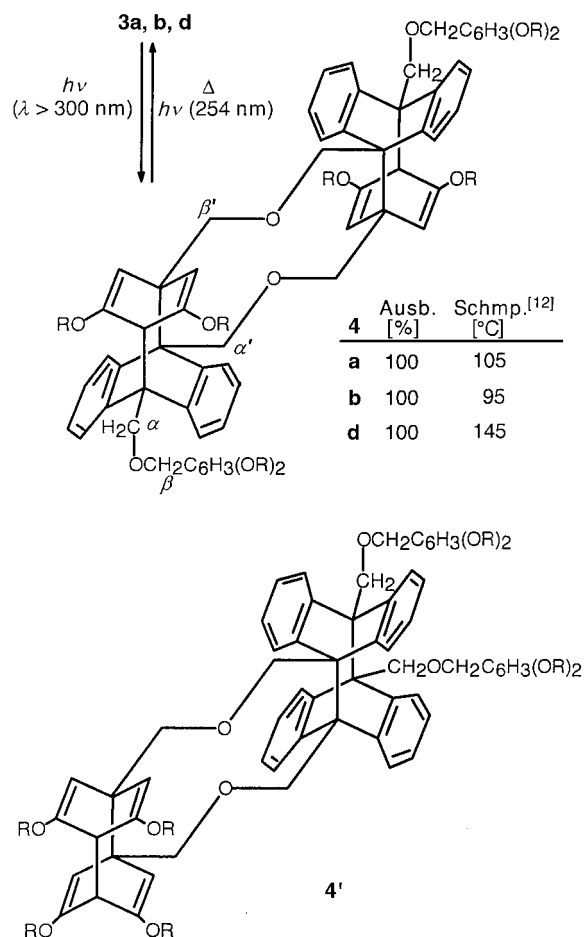


Schema 1. Synthese der Dendrimere **3a–c** und der Modellverbindung **3d**.

kann demnach unter den gegebenen Bedingungen ausgeschlossen werden.

Die Photochemie von Anthracen und seinen Derivaten zeichnet sich durch eine wellenlängenabhängige Dimerisierung aus. Neben der  $[4\pi+4\pi]$ -Cyclodimerisierung der mittleren Ringe kennt man einige Beispiele von  $[4\pi+4\pi]$ -,  $[4\pi+2\pi]$ - und  $[2\pi+2\pi]$ -Cyclodimerisierungen unter Beteiligung der äußeren Ringe.<sup>[7, 8]</sup> Belichtet man **3a, b** oder die Modellverbindung **3d** mit langwelliger UV-Strahlung ( $\lambda \geq 300$  nm) in ca.  $10^{-3}$  M Lösung in Benzol, erhält man quantitativ einheitliche Dimere; <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Roh-

produkte lassen keinerlei Nebenprodukte erkennen. Die Strukturen der Photodimere passen nicht in die bekannten Reaktionsschemata.<sup>[7–9]</sup> Man stellt fest, dass jeweils ein Benzolring an der  $\beta$ -OCH<sub>2</sub>-Gruppe in die Dimerisierung einbezogen ist. Das legt die Strukturen **4** und **4'** nahe (Schema 2). Photocycloadditionen zwischen zwei Benzolringen<sup>[10]</sup> oder zwischen einem Anthracen- und einem Benzolringsystem<sup>[11]</sup> sind äußerst selten und bis dato nur *intramolekular* in einigen starren Strukturen beobachtet worden.



Schema 2. Reversible Photodimerisierung von **3a, b, d**.

Setzt man die schnelle Inversion des zentralen 1,6-Dioxacyclodecant-Rings in **4** und **4'** voraus, dann liegt bei **4** eine C<sub>2h</sub>- und bei **4'** eine C<sub>2v</sub>-Symmetrie vor; <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch lässt sich somit nicht anhand der Zahl und Aufspaltung der Signale zwischen diesen beiden Varianten unterscheiden. Eine Entscheidung zugunsten von **4a, b, d** wurde mit Hilfe von Messungen des Kern-Overhauser-

Tabelle 1. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **3a–c** (δ-Werte in CDCl<sub>3</sub>, TMS als interner Standard).

Anthracenkern				Benzolringe				Oxymethylengruppen							
AA'	BB'			A <sub>2</sub>	B		AA'	BB'	C			α-H	β-H	γ-H	δ-H
C-1	C-2	C-4a	C-9	CH	CH	C <sub>q</sub>	C <sub>q</sub> O	CH	CH	CH	C <sub>q</sub>	α-CH <sub>2</sub>	β-CH <sub>2</sub>	γ-CH <sub>2</sub>	δ-CH <sub>2</sub>
8.35	7.47	–	–	6.64	6.55	–	–	7.32	7.32	7.32	–	5.47	4.62	4.91	4.95
± 0.02	± 0.02			± 0.01	± 0.02			± 0.04	± 0.04	± 0.04		± 0.02	± 0.03	± 0.06	± 0.05
125.1	125.7	130.9	130.4	106.6	101.7	140.1	160.1	127.5	128.6	128.0	136.8	64.1	72.3	70.0	70.1
± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.2	± 0.1	± 0.9	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.1

Effekts (NOE) möglich: Einstrahlen in das Signal für die Methinprotonen an den Cyclohexadienringen führt zu einem positiven NOE für das Signal der  $\alpha$ -OCH<sub>2</sub>-Gruppen (und gleichzeitig zu einem INDOR-Effekt für das Signal der olefinischen Protonen). Das ist mit der Struktur **4**, aber nicht mit der Struktur **4'** vereinbar. Die Photodimerisierung **3**  $\rightarrow$  **4** besteht aus einem intermolekularen und einem intramolekularen  $[4\pi+4\pi]$ -Prozess. In den während der Reaktion aufgenommenen UV-Spektren ist eine Zwischenstufe nicht erkennbar. Während für den intermolekularen Schritt die Aggregation maßgeblich scheint, sind die beiden  $4\pi$ -Komponenten im intramolekularen Schritt schon in räumlicher Nachbarschaft fixiert.

Wegen der Aufhebung der Aromatizität im mittleren Anthracenring und im an der Cycloaddition beteiligten Benzolring unterscheiden sich die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **4a**, **b**, **d** erheblich von denen der Ausgangsverbindungen **3a**, **b**, **d**.<sup>[13]</sup> Die Methylengruppen im zehngliedrigen Ring führen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu Singulettsignalen bei  $\delta = 4.75 \pm 0.05$  ( $\alpha'$ ) und  $\delta = 3.84 \pm 0.05$  ( $\beta'$ ). Die Signale der Protonen am Cyclohexadienring liegen bei sehr hohem Feld:  $\delta = 4.37 \pm 0.10$  (olefin. H) und  $\delta = 2.19 \pm 0.20$  (Methingruppe). Das AA'BB'-Spinsystem des ursprünglichen Anthracenteils ist ebenfalls zu höherem Feld verschoben:  $\delta = 7.29 \pm 0.10$  und  $7.12 \pm 0.05$ . Auch die Signale der an der Dimerisierung nicht beteiligten Seitenketten sind verändert und liegen bei  $\delta$ -Werten von  $4.29 \pm 0.15$  ( $\alpha$ -H),  $4.60 \pm 0.05$  ( $\beta$ -H),  $6.53 \pm 0.15$  (aromat. H),  $7.35 \pm 0.10$  und  $5.02 \pm 0.04$  (Benzyloxy), 3.77 (Methoxy). Besonders auffällig in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **4a**, **b** ist das AB-Spinmuster der Benzyloxygruppen an den Cyclohexadienringen ( $\delta = 4.18 \pm 0.03$  und  $3.55 \pm 0.03$ ,  $^2J = -(10.8 \pm 0.3)$  Hz); die entsprechenden Methoxygruppen in **4d** führen zu einem Singulett bei  $\delta = 2.86$ .

Unter FD-Bedingungen lassen sich in den Massenspektren die Molekülonen  $[M+H]^+$  der monomeren und der dimeren Strukturen nachweisen. Bei Elektronenstoß-induzierten Messungen zerfallen die Photodimere in der Ionisationskammer.

Die ungewöhnliche Photodimerisierung von **3a**, **b**, **d** führen wir auf das Aggregationsverhalten der Dendrimere und der Modellverbindung zurück. Vermutlich ist eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der Anthracenregion mit den elektronenreichen alkoxysubstituierten Benzolringen günstiger als die Anthracen-Anthracen-Wechselwirkung. Bisher konnten Cycloaddukte aus Anthracen- und Benzolringen nur über Um-

wege hergestellt werden.<sup>[14, 15]</sup> Bestrahlung von **4a**, **b**, **d** mit kurzwelligem UV-Licht<sup>[16]</sup> oder Erwärmen über 100 °C führt zur quantitativen Rückreaktion.

Eingegangen am 19. Juli,  
ergänzte Fassung am 6. Oktober 2000 [Z15489]

- [1] a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**; b) J. M. Fréchet, C. J. Hawker, I. Gitsov, J. W. Leon, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A* **1996**, *33*, 1399.
- [2] C. J. Hawker, J. M. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638; C. J. Hawker, J. M. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010.
- [3] Die Art der Halogenatome in **2** hat keinen Einfluss auf die Ausbeuten. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur über die in Schema 1 angegebenen 60 °C bewährt sich nicht, da dann die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Dichlormethan/Cyclohexan 25/1000/1000 schwieriger wird.
- [4] A. Bar-Haim, J. Klafter, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1662.
- [5] M. R. Shortreed, S. F. Swallen, Z.-Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, C. Devadors, J. S. Moore, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6318.
- [6] Die Messwerte wurden an Lösungen erhalten, die bei 260 nm die gleiche Absorbanz wie eine  $7.92 \times 10^{-8}$  M Lösung von Anthracen aufweisen, und geben das Verhältnis der integrierten Fluoreszenzbanden wieder.
- [7] H. Bouas-Laurent, A. Castellari, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 43, zit. Lit.
- [8] H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne in *Photochromism, Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 561.
- [9] Auch **3c** dimerisiert unter den beschriebenen Belichtungsbedingungen. Aus noch näher zu untersuchenden Gründen bleibt die Reaktion jedoch unvollständig. Die für die Dimerisierung günstige planare Anordnung der Dendrone ist bei **3b** sicherlich eher gegeben als bei **3c**; vgl. dazu B. Karakaja, W. Claussen, K. Gessler, W. Saenger, A.-D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3296.
- [10] G. Sedelmeier, W. D. Fessner, C. Grund, P. R. Spurr, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1277.
- [11] M. Usui, T. Nishiwaki, K. Anda, M. Hida, *Chem. Lett.* **1984**, 1561.
- [12] Am Schmelzpunkt findet bereits eine effiziente thermische Rückreaktion statt.
- [13] Die Signalzuordnungen basieren auf dem Vergleich von **4a**, **b** mit **4d** sowie auf homo- und heteronuclearen 2D-NMR-Spektren.
- [14] N. C. Yang, M. J. Chen, P. Chen, K. T. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 853.
- [15] N. C. Yang, M. J. Chen, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7310; siehe auch M. Kimura, H. Okamoto, S. Kashino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2203.
- [16] Dabei wird z. B. bei **4a** in die Bande mit  $\lambda_{\max} = 261$  nm ( $\epsilon = 2.00 \times 10^4$ ) eingestrahlt, die von einer zweiten Bande mit  $\lambda_{\max} = 280$  nm ( $\epsilon = 1.56 \times 10^4$ ) überlagert wird.