

Eingegangen am 10. Dezember 1990

- [1] a) K. Gollnick, G.O. Schenck, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 507; b) Aryeh A. Frimer, Ed., 'Singlet Oxygen', CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1985, Vol. 1-4; c) H. Kropf, 'Houben-Weyl', 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1988, Vol. 13/1. Teil.
- [2] a) M. Balci, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 91; b) K. Gollnick, G.O. Schenck, 'Oxygen as dienophile in 1,4-Cycloaddition Reactions', Ed. J. Hamer, Academic Press, New York, 1967, Chapt. 10.
- [3] H.A.J. Carless, R. Atkins, G.K. Fekarurhobo, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 803.
- [4] K.K. Maheshwari, P. de Mayo, D. Wiegand, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 3265.
- [5] a) N. Kornblum, H.E. de la Mare, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 880; b) M. Balci, N. Akbulut, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1315.
- [6] a) M. Suzuki, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2024; b) M. Suzuki, H. Ohtake, Y. Kameya, N. Hamanaka, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5292.
- [7] a) J.D. Boyd, Chr. S. Foote, D.K. Imagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3641; b) Y. Sütbeyaz, H. Seçen, M. Balci, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2312.
- [8] Ch. Kaneko, A. Sugimoto, S. Tanaka, *Synthesis* **1974**, 876.
- [9] a) J.F.W. Keana, P.E. Eckler, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2625; b) M. Oda, Y. Kayama, Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2019; c) N. Harada, H. Uda, H. Ueno, S. Utsumi, *Chem. Lett.* **1973**, 1173.
- [10] a) H.J. Paget, *J. Chem. Soc.* **1938**, 829; b) F. Richter, W. Presting, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 878; c) R.W. Denny, A. Nickon, *Org. React.* **1973**, *20*, 133.
- [11] a) S.J. Danishefsky, B. Simoneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2599; b) S.J. Danishefsky, B. Simoneau, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1555.
- [12] a) A.B. Jones, M. Yamaguchi, A. Patten, S.J. Danishefsky, J.A. Ragan, D.B. Smith, S.L. Schreiber, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 17; b) J.E. Audia, L. Boisvert, A.D. Patten, A. Villalobos, S.J. Danishefsky, *ibid.* **1989**, *54*, 3738.
- [13] a) R. Noyori, M. Suzuki, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 854; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 847; b) M. Suzuki, A. Yanagisawa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3348.
- [14] R. Noyori, T. Tomino, M. Yamada, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6717.
- [15] a) M. Kitamura, K. Manabe, R. Noyori, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4719; b) K. Ogura, M. Yamashita, G. Tsuchihashi, *ibid.* **1976**, 759; c) L.A. Mitscher, G.W. Clark III, P.B. Hudson, *ibid.* **1978**, 2553; d) M. Gill, R.W. Rickards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 121; e) *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1539.
- [16] H. Su, L. Walder, Z. da Zhang, R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1973.
- [17] P. Bonhôte, R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **1991**, in Vorbereitung.
- [18] Ermittelt durch analytisches GC an (2,3,6-Tri-O-methyl)- β -cyclodextrin gemäss V. Schurig, H.P. Nowotny, *J. Chromatogr.* **1988**, *441*, 155; (-)-(S)-3a aus Chinasäure zeigt $[\alpha]_D^{25} = -110$ (0,92, CHCl₃) [12b].
- [19] G.O. Schenck, D.E. Dunlap, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 248.
- [20] Ermittelt durch GC s. [18]; enantiomerenreines (+)-(R)-3b zeigt $[\alpha]_D^{25} = +83,1$ (1,70, CH₃OH) [14].
- [21] A. Gossauer, B. Grüning, L. Ernst, W. Becker, W.S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 486; *ibid. Int. Ed.* **1977**, *16*, 481.
- [22] B₁₂ in Kombination mit Zn/NH₄Cl als achiralem Reduktionsmittel ergab aus 2a nach 1 h bei RT. ebenfalls (-)-(S)-3a in 76% Ausbeute und einem Enantiomerenüberschuss von 18%.
- [23] G.B. Schuster, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 366.
- [24] Eine prinzipiell andere Möglichkeit wäre die durch chirale Basen ausgelöste enantioselektive Fragmentierung nach Kornblum und de la Mare [5a]. Allerdings ergaben unsere Untersuchungen zur Isomerisierung von 2a mit Chinin in CH₂Cl₂ erst nach 120 h bei RT. ca. 70% (+)-(R)-3a mit einem Enantiomerenüberschuss kleiner als 3%.
- [25] a) Ch. Weymuth, Dissertation Universität Bern, 1989. b) R. Härter, Lizentiatsarbeit, Universität Bern, 1988.
- [26] W.C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.

Chimia 45 (1991) 32-37
© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Ru(II)(bpy)₃-Cob(II)yrinat – ein binuklearer Photoredox-Photokatalysator. Synthese und Anwendung in der organischen Chemie**

Beat Steiger, Eugen Eichenberger und Lorenz Walder*

Abstract. The synthesis of the binuclear 'Ru^{II}-Co^{II}' complex (**5a**) is described. Its two subunits consist of derivatives of Ru^{II}(bpy)₃⁺⁺ and cob(II)yrinate. **5a** undergoes 7 one-electron redox processes in the potential range +1.5 to -1.8 V (vs. SCE). Luminescence from the Ru^{II}(bpy)₃-subunit is effectively reduced, however, the quenching mechanism has not been elucidated. Upon visible light irradiation and in presence of triethanolamine (TEOA), the formation of 'Ru^{II}-Co^I' is observed. Using TEOA as an electron donor, the catalyst consumes formally two quanta of visible light to promote the endergonic reduction of an aliphatic alkyl halide. **5a** has been used as a 'photoredox-photocatalyst' in the radical-type cyclisation of methyl 1-(3-bromopropyl)-4-oxocyclohexa-2,5-diene-1-carboxylate (**8**) to the corresponding indene derivative (**9**).

Die lichtinduzierte Ladungstrennung und die damit zusammenhängende Wandlung von Sonnenenergie in ein chemisches Potential ist bekanntlich ein universelles Prinzip, das sich die photosynthetisierenden Lebewesen zunutze gemacht haben und das damit zur Grundlage des Lebens auf unserem Planeten überhaupt geworden ist. Es

beruht auf der elektronischen Anregung eines Photokatalysators (PK), gefolgt von oxidativer oder reduktiver Desaktivierung dessen angeregten Zustandes durch ein erstes Redoxsystem und Regenerierung des ursprünglichen Oxidationszustandes von PK durch ein zweites Redoxsystem (Fig. 1) [1]. Durch diese Reaktionssequenz wird formal

die Redoxreaktion (D + A → D⁺ + A⁻) gegen eine positive freie Enthalpieänderung vorangetrieben (Fig. 1). Die spontane, thermische Rückreaktion (D⁺ + A⁻ → D + A) wird in biologischen Systemen kontrolliert an sinnvolle, endergonische Prozesse energetisch angekoppelt.

So überzeugend die Natur dieses Prinzip anwendet, es ist trotz grossen Anstrengungen bisher nicht gelungen, die Photosynthese mittels einfacher, synthetischer Photokatalysatoren in homogener Lösung zu simulieren, d.h. z.B. H₂O zu spalten oder CO₂ zu reduzieren ohne gleichzeitig einen energiereichen Elektronendonator zu opfern. Schwierigkeiten bereitet u.a. die unkontrollierte thermische Rückreaktion. Um sie kinetisch zu unterbinden, können A⁻ bzw. D⁺ durch schnelle, irreversible Folgereaktionen (k_D, k_A) abgefangen werden. Allerdings geht bei diesem Verfahren ein grosser Teil der zur Verfügung stehenden freien Enthalpie in Form von Wärme verloren. Die Natur verwendet eine Serie von Elektronenrelays und terminalen Reduktions- bzw. Oxidationskatalysatoren, welche – eingebettet in die rigide Matrix des Proteins – D und A an PK ankoppeln und dadurch den oben angesprochenen 'Kurzschluss' verhindern. In Anlehnung an das supramolekulare, natürliche Vorbild

*Korrespondenz: PD Dr. L. Walder
Institut für Organische Chemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

** Teil der Dissertation von B.S.

Eingegangen am 10. Dezember 1990

- [1] a) K. Gollnick, G.O. Schenck, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 507; b) Aryeh A. Frimer, Ed., 'Singlet Oxygen', CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1985, Vol. 1-4; c) H. Kropf, 'Houben-Weyl', 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1988, Vol. 13/1. Teil.
- [2] a) M. Balci, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 91; b) K. Gollnick, G.O. Schenck, 'Oxygen as dienophile in 1,4-Cycloaddition Reactions', Ed. J. Hamer, Academic Press, New York, 1967, Chapt. 10.
- [3] H.A.J. Carless, R. Atkins, G.K. Fekarurhobo, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 803.
- [4] K.K. Maheshwari, P. de Mayo, D. Wiegand, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 3265.
- [5] a) N. Kornblum, H.E. de la Mare, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 880; b) M. Balci, N. Akbulut, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1315.
- [6] a) M. Suzuki, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2024; b) M. Suzuki, H. Ohtake, Y. Kameya, N. Hamanaka, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5292.
- [7] a) J.D. Boyd, Chr. S. Foote, D.K. Imagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3641; b) Y. Sütbeyaz, H. Seçen, M. Balci, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2312.
- [8] Ch. Kaneko, A. Sugimoto, S. Tanaka, *Synthesis* **1974**, 876.
- [9] a) J.F.W. Keana, P.E. Eckler, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2625; b) M. Oda, Y. Kayama, Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2019; c) N. Harada, H. Uda, H. Ueno, S. Utsumi, *Chem. Lett.* **1973**, 1173.
- [10] a) H.J. Paget, *J. Chem. Soc.* **1938**, 829; b) F. Richter, W. Presting, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 878; c) R.W. Denny, A. Nickon, *Org. React.* **1973**, *20*, 133.
- [11] a) S.J. Danishefsky, B. Simoneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2599; b) S.J. Danishefsky, B. Simoneau, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1555.
- [12] a) A.B. Jones, M. Yamaguchi, A. Patten, S.J. Danishefsky, J.A. Ragan, D.B. Smith, S.L. Schreiber, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 17; b) J.E. Audia, L. Boisvert, A.D. Patten, A. Villalobos, S.J. Danishefsky, *ibid.* **1989**, *54*, 3738.
- [13] a) R. Noyori, M. Suzuki, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 854; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 847; b) M. Suzuki, A. Yanagisawa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3348.
- [14] R. Noyori, T. Tomino, M. Yamada, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6717.
- [15] a) M. Kitamura, K. Manabe, R. Noyori, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4719; b) K. Ogura, M. Yamashita, G. Tsuchihashi, *ibid.* **1976**, 759; c) L.A. Mitscher, G.W. Clark III, P.B. Hudson, *ibid.* **1978**, 2553; d) M. Gill, R.W. Rickards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 121; e) *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1539.
- [16] H. Su, L. Walder, Z. da Zhang, R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1973.
- [17] P. Bonhôte, R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **1991**, in Vorbereitung.
- [18] Ermittelt durch analytisches GC an (2,3,6-Tri-O-methyl)- β -cyclodextrin gemäss V. Schurig, H.P. Nowotny, *J. Chromatogr.* **1988**, *441*, 155; (-)-(S)-**3a** aus Chinasäure zeigt $[\alpha]_D^{25} = -110$ (0,92, CHCl₃) [12b].
- [19] G.O. Schenck, D.E. Dunlap, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 248.
- [20] Ermittelt durch GC s. [18]; enantiomerenreines (+)-(R)-**3b** zeigt $[\alpha]_D^{25} = +83,1$ (1,70, CH₃OH) [14].
- [21] A. Gossauer, B. Grüning, L. Ernst, W. Becker, W.S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 486; *ibid. Int. Ed.* **1977**, *16*, 481.
- [22] B₁₂ in Kombination mit Zn/NH₄Cl als achiralem Reduktionsmittel ergab aus **2a** nach 1 h bei RT. ebenfalls (-)-(S)-**3a** in 76% Ausbeute und einem Enantiomerenüberschuss von 18%.
- [23] G.B. Schuster, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 366.
- [24] Eine prinzipiell andere Möglichkeit wäre die durch chirale Basen ausgelöste enantioselektive Fragmentierung nach Kornblum und de la Mare [5a]. Allerdings ergaben unsere Untersuchungen zur Isomerisierung von **2a** mit Chinin in CH₂Cl₂ erst nach 120 h bei RT. ca. 70% (+)-(R)-**3a** mit einem Enantiomerenüberschuss kleiner als 3%.
- [25] a) Ch. Weymuth, Dissertation Universität Bern, 1989. b) R. Härter, Lizentiatsarbeit, Universität Bern, 1988.
- [26] W.C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.

Chimia 45 (1991) 32-37
© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Ru(II)(bpy)₃-Cob(II)yrinat – ein binuklearer Photoredox-Photokatalysator. Synthese und Anwendung in der organischen Chemie**

Beat Steiger, Eugen Eichenberger und Lorenz Walder*

Abstract. The synthesis of the binuclear 'Ru^{II}-Co^{II}' complex (**5a**) is described. Its two subunits consist of derivatives of Ru^{II}(bpy)₃⁺⁺ and cob(II)yrinate. **5a** undergoes 7 one-electron redox processes in the potential range +1.5 to -1.8 V (vs. SCE). Luminescence from the Ru^{II}(bpy)₃-subunit is effectively reduced, however, the quenching mechanism has not been elucidated. Upon visible light irradiation and in presence of triethanolamine (TEOA), the formation of 'Ru^{II}-Co^I' is observed. Using TEOA as an electron donor, the catalyst consumes formally two quanta of visible light to promote the endergonic reduction of an aliphatic alkyl halide. **5a** has been used as a 'photoredox-photocatalyst' in the radical-type cyclisation of methyl 1-(3-bromopropyl)-4-oxocyclohexa-2,5-diene-1-carboxylate (**8**) to the corresponding indene derivative (**9**).

Die lichtinduzierte Ladungstrennung und die damit zusammenhängende Wandlung von Sonnenenergie in ein chemisches Potential ist bekanntlich ein universelles Prinzip, das sich die photosynthetisierenden Lebewesen zunutze gemacht haben und das damit zur Grundlage des Lebens auf unserem Planeten überhaupt geworden ist. Es

beruht auf der elektronischen Anregung eines Photokatalysators (PK), gefolgt von oxidativer oder reduktiver Desaktivierung dessen angeregten Zustandes durch ein erstes Redoxsystem und Regenerierung des ursprünglichen Oxidationszustandes von PK durch ein zweites Redoxsystem (Fig. 1) [1]. Durch diese Reaktionssequenz wird formal

die Redoxreaktion ($D + A \rightarrow D^+ + A^-$) gegen eine positive freie Enthalpieänderung vorangetrieben (Fig. 1). Die spontane, thermische Rückreaktion ($D^+ + A^- \rightarrow D + A$) wird in biologischen Systemen kontrolliert an sinnvolle, endergonische Prozesse energetisch angekoppelt.

So überzeugend die Natur dieses Prinzip anwendet, es ist trotz grossen Anstrengungen bisher nicht gelungen, die Photosynthese mittels einfacher, synthetischer Photokatalysatoren in homogener Lösung zu simulieren, d.h. z.B. H₂O zu spalten oder CO₂ zu reduzieren ohne gleichzeitig einen energiereichen Elektronendonator zu opfern. Schwierigkeiten bereitet u.a. die unkontrollierte thermische Rückreaktion. Um sie kinetisch zu unterbinden, können A⁻ bzw. D⁺ durch schnelle, irreversible Folgereaktionen (k_D , k_A) abgefangen werden. Allerdings geht bei diesem Verfahren ein grosser Teil der zur Verfügung stehenden freien Enthalpie in Form von Wärme verloren. Die Natur verwendet eine Serie von Elektronenrelays und terminalen Reduktions- bzw. Oxidationskatalysatoren, welche – eingebettet in die rigide Matrix des Proteins – D und A an PK ankoppeln und dadurch den oben angesprochenen 'Kurzschluss' verhindern. In Anlehnung an das supramolekulare, natürliche Vorbild

*Korrespondenz: PD Dr. L. Walder
Institut für Organische Chemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

** Teil der Dissertation von B.S.

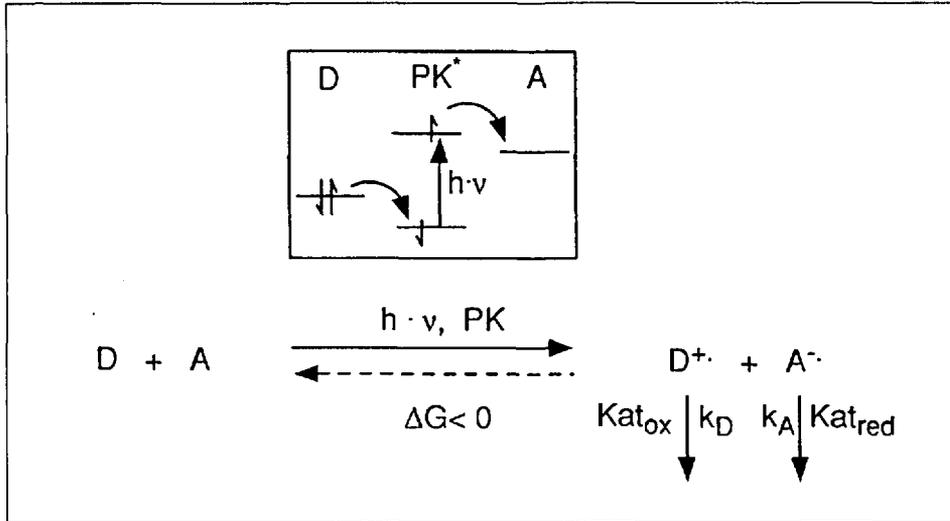


Fig. 1. Wandlung von Licht in chemische Energie mittels Photoredoxkatalyse

werden zur Zeit Photokatalysatoren mit kovalent oder koordinativ gebundenen Donor- und/oder Akzeptoruntereinheiten intensiv untersucht [2]. Solche konformativ starre *Diaden* (A-PK, PK-D) [2] [3] und vor allem *Triaden* (A-PK-D) [2] [4] zeigen bei genügender elektronischer Entkopplung von A und D eine deutlich längere Lebensdauer für den intramolekularen, ladungsseparierten Zustand als die freien Untereinheiten in homogener Lösung (A+PK, D+PK oder A+D+PK), welche sich leicht auf die für einen adiabatischen Elektronentransfer benötigte Distanz nähern können. Eine logische Weiterentwicklung einer Triade wäre unseres Erachtens deren Derivatisierung mit einem Oxidations- bzw. Reduktionskatalysator zu Kat_{ox} -D-PK-A- Kat_{red} .

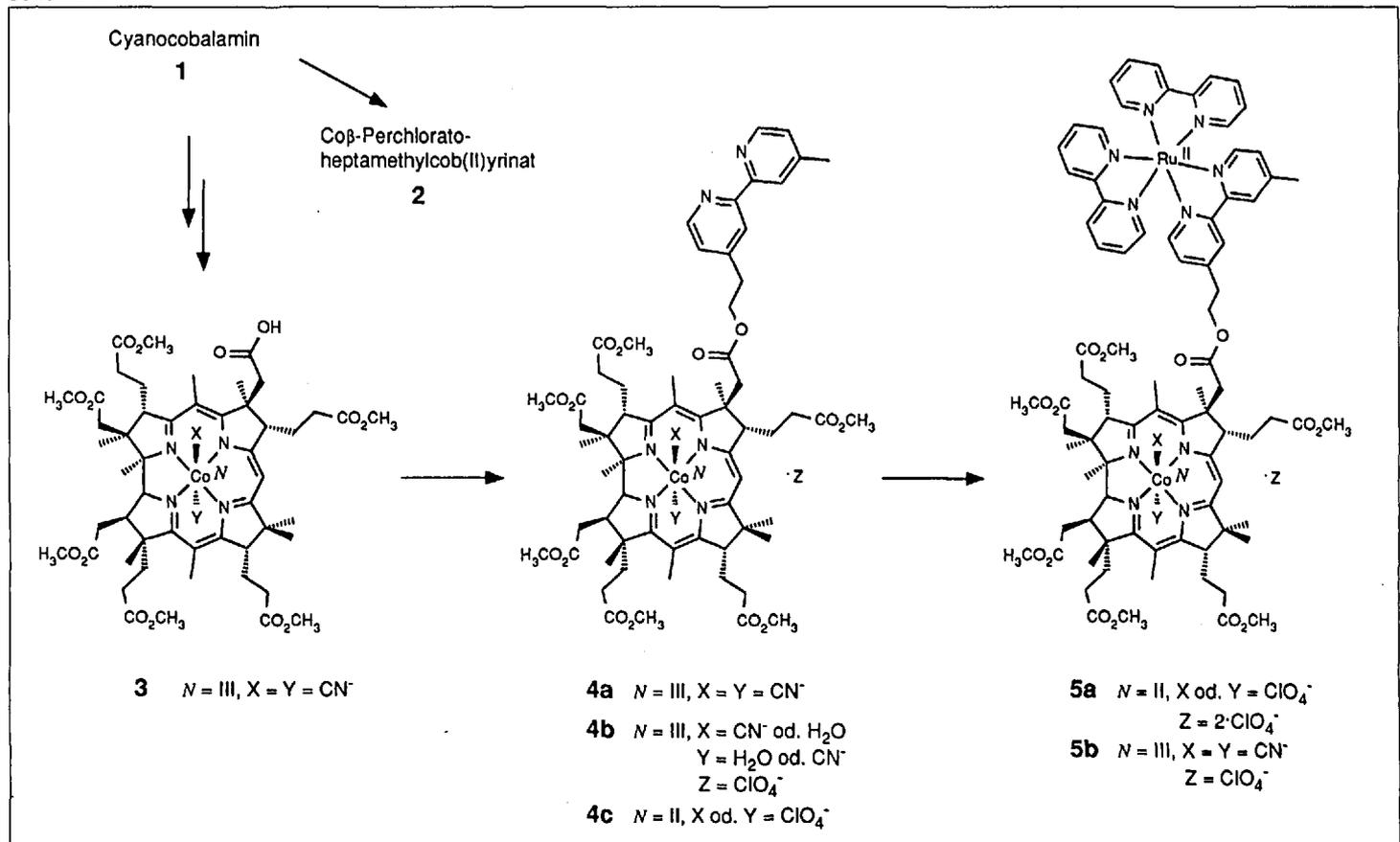
Mechanistische Untersuchungen haben gezeigt, dass Elektronentransferreaktionen auch in der organischen Chemie eine bedeutendere Rolle spielen, als bisher allgemein angenommen worden ist [5]. Zudem hat der, im Rahmen dieser Arbeit besonders interessierende Bereich der licht-induzierten Elektronentransferreaktionen inzwischen ein beachtliches synthetisches Potential aufzuweisen [6]. Davon – Energietransfer eingeschlossen – eignen sich allerdings nur wenige Beispiele für den Sonnenenergie-Betrieb, weil die zur Anregung des Photokatalysators (oder des Substrates) benötigte Energie häufig im Bereich der UV-Strahlung liegt [7]. Dieses Problem kann – in bestimmten Fällen – dadurch gelöst werden, dass der angestrebte, endergonische, oder mit einer

hohen Aktivierungsbarriere behaftete, Elementarschritt über eine Adduktbildung mit einem Katalysator in zwei Reaktionsschritten aufgeteilt wird, in denen dann je ein Photon aus dem sichtbaren Bereich konsumiert wird.

Wir haben kürzlich einen elektrochemischen Reaktor für die sonnenenergiebetriebene (C-C)-Bindungsknüpfung durch photokatalytische Generierung von Alkylradikalen aus Alkyl-halogeniden in Gegenwart von aktivierten Olefinen mit Vitamin B₁₂ (1) als Photokatalysator beschrieben (Fig. 2a). Formal wurden zwei Lichtquanten dabei 1) für die Spannungserzeugung (Si-Solarzelle) zur elektrochemischen Regenerierung des Katalysators und 2) für die Photolyse des intermediär auftretenden Alkylcob(III)al-amins verwendet [8].

Wir berichten jetzt über die Synthese (1 → 3 → 4a → 5a) eines binuklearen Katalysators (5a) bestehend aus einem Derivat von Heptamethylcob(II)yrinat (2), welches kovalent mit einem Derivat von [Ru(II)(bpy)₃]²⁺ verknüpft ist. Angestrebt wurde mit 5a die in Fig. 2b schematisch dargestellte, sequentielle Verwertung von zwei Photonen zur endergonischen Generierung eines Alkylradikals und Halogenidanions aus einem Alkyl-halogenid unter Verwendung eines schwachen Elektronendonors wie Triethanolamin (TEOA). Vorläufige elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften von 5a und eine erste Anwendung als Katalysator für eine radikalische Cyclisierung (8 → 9) werden diskutiert.

Schema 1



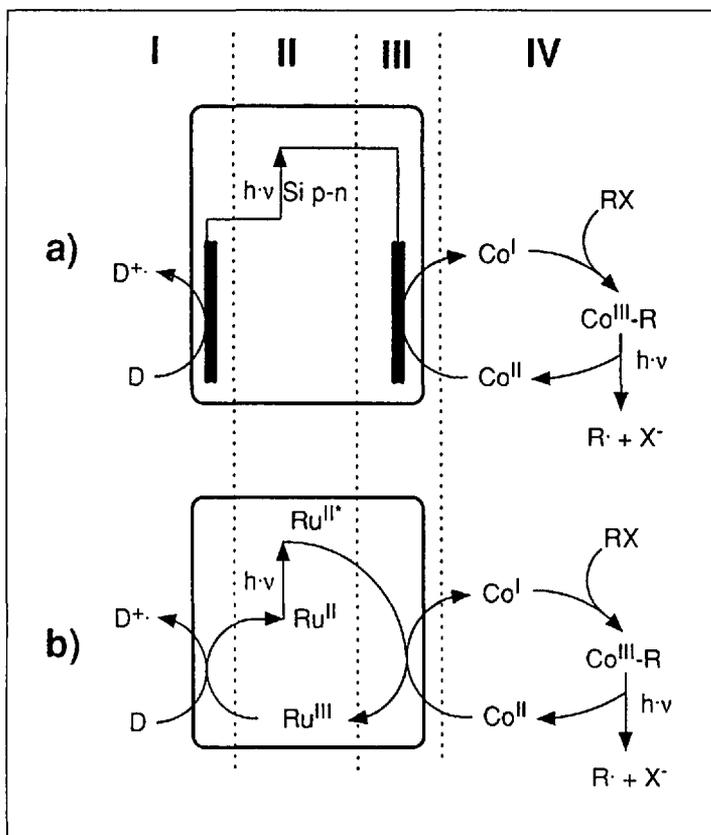


Fig. 2. Alkylradikale aus Alkylhalogeniden durch photovoltaische Reduktion (a) oder molekulare Photoredox-Reaktion (b) unter Verwendung von zwei Quanten sichtbarem Licht. I: Oxidation des Elektronendonors a) elektrochemisch, b) durch Ru^{III}(bpy)₃. II: Wandlung von sichtbarem Licht a) photovoltaisch in ein elektrisches Potential; b) durch Photoanregung von Ru^{II}(bpy)₃ in ein Redoxpotential. III: Regenerierung von Co^I a) elektrochemisch, b) durch Reduktion mit Ru^{II}(bpy)₃* (oxidatives Löschen) (Modifikation s. Text). IV: a) und b) Generierung des Radikals R[·] über nukleophile Substitution von X in RX durch Co^I, Ausbildung der (Co^{III}-C)-Bindung und deren photochemische Homolyse mit sichtbarem Licht.

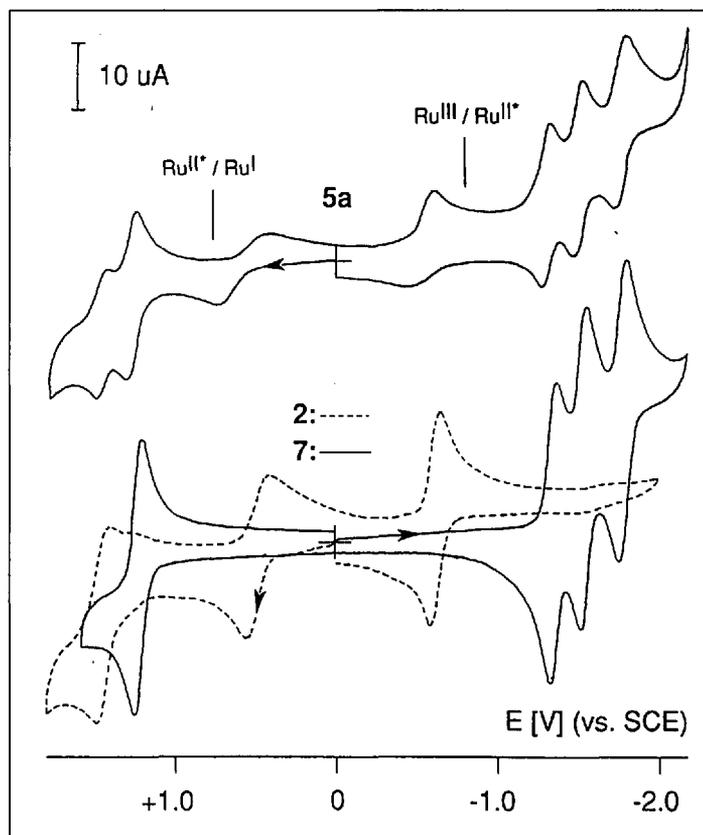


Fig. 3. Cyclische Voltammogramme von **5a** (oben) und überlagert von **2** und **7** (unten) (je ca. 1 mM) in 0.1 M Bu₄NClO₄/MeCN, glasartige Kohlenstoffelektrode, $\nu = 100$ mV/s. Die $E_{1/2}$ in MeCN vs. SCE betragen: Corrin^{·-}/Corrin⁻: 1.46 (**5a**), 1.45 (**2**); Ru^{III}/Ru^{II}: 1.27 (**5a**), 1.23 (**7**); Co^{III}/Co^{II}: ca. 0.56 (**5a**), ca. 0.50 (**2**); Co^{II}/Co^I: -0.53 (**5a**), -0.62 (**2**); 'Ru^{II}/Ru^I': -1.31 (**5a**), -1.35 (**7**); in DMF (unter sonst gleichen Bedingungen): Ru^{III}/Ru^{II}: 1.35 (**5a**), 1.29 (**7**); Co^{III}/Co^{II}: ca. 0.52 (**5a**), ca. 0.39 (**2**); Co^{II}/Co^I: -0.47 (**5a**), -0.52 (**2**); 'Ru^{II}/Ru^I': -1.18 (**5a**), -1.23 (**7**). Reduktionspotentiale von photoangeregtem Ru^{II}(bpy)₃ betragen (Werte aus [13]) in MeCN Ru^{II}* / Ru^I: 0.77, Ru^{III} / Ru^{II}*: -0.81.

1. Synthese

Ausgehend von Cyanocobalamin **1** [9a] ist *via* das Vitamin-B₁₂-*c*-lacton und Dicyano-cobyrinsäure-hexamethylester-*c*-lacton ('Cobester-*c*-lacton') die 'Cobester-*c*-säure' **3** nach bekannten Vorschriften zugänglich [9b] (Schema 1).

Das gemischte Anhydrid von **3** und Chloroameisensäure-(2,2,2-trichloro-*tert*-butyl)ester wurde mit 4-(Hydroxyethyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridin [10] verestert und er-

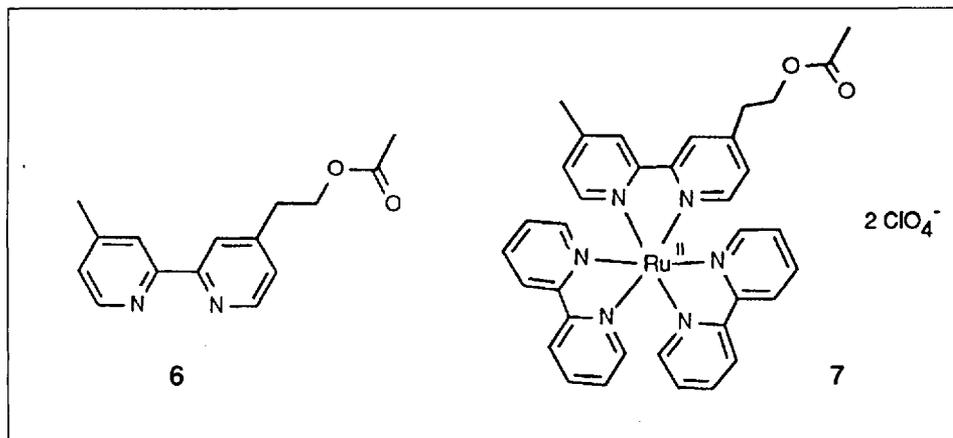
gab nach chromatographischer Reinigung **4a** in 74% Ausbeute (bezogen auf **3**). Die Strukturzuordnung des Dicyano-Co-Komplexes mit dem Bipyridin-funktionalisierten Corrin-Gerüst (**4a**) basiert auf UV/VIS, CD, ¹H-NMR, ¹³C-NMR und FAB-MS (vgl. *Exper. Teil*) und Vergleich mit den entsprechenden Daten von Dicyanocob(III)yrinaten [9b] [11]. Die Entfernung der CN-Liganden in **4a** erfolgte *via* **4b** in Analogie zur Synthese von **2** [11d] [12] und lieferte **4c**, welches mit *rac-cis*-Dichloro-

bis(2,2'-bipyridin)Ru(II)-dihydrat den binuklearen 'Co^{II}-Ru^{II}'-Komplex **5a** als ein 1:1- Δ, Λ -Epimerengemisch lieferte, wie aus der ¹H-NMR-Analyse des entsprechenden Dicyano-Co^{III}-Komplexes **5b** folgte (vgl. *Exper. Teil*).

Die Umsetzung von acetyliertem 4-(Hydroxyethyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridin **6** mit *rac-cis*-Dichloro-bis(2,2'-bipyridin)-Ru(II)-dihydrat und Anionenaustausch lieferte die Ru^{II}-Modellverbindung **7**.

2. Elektrochemische und photo-physikalische Eigenschaften

In Fig. 3 sind die cyclischen Voltammogramme (CV) des binuklearen Ru^{II}-Co^{II} Komplexes (**5a**), sowie die CV's der als Modelle für die beiden Untereinheiten dienenden Komplexe **2** und **7** wiedergegeben. **5a** tauscht in MeCN, chemisch und elektrochemisch reversibel abgesehen vom bekannt langsamen Co^{III}/Co^{II}-Redoxsystem [14] – insgesamt 7 Elektronen im Potentialbereich +1.5 bis -1.8 V (gegen SCE) in ein-elektronischen Schritten mit der Elektrode aus. Die Reduktionspotentiale von **5a** können in guter Näherung als eine Superposition der Reduktionspotentiale der



Modellkomplexe **2** und **7** betrachtet werden. Die gegenseitige, elektrostatische Beeinflussung der beiden Untereinheiten in **5a** bewirkt eine minime positive Verschiebung der $E_{1/2}$ für den Ru- und die ligand-lokaliserten Redoxprozesse im Vergleich zu **2** und **7** (ca. 10–40 mV). Die Co-lokaliserten Redoxvorgänge zeigen grössere Abweichungen. Sie sind aber stark von den axialen Liganden abhängig [14], die in **5a** und **2** u. U. (trotz gleicher Gegenionen) nicht identisch sein könnten. In DMF wurden (gegen die wässrige Kalomel-Elektrode) ca. 140 mV positivere Potentiale gemessen als in MeCN. Auf Grund der Reduktionspotentiale (Fig. 3) und der Emissionsspektren von **5a** und **7** [15] ist gemäss Gl. 1 und 2 [1e] intramolekulares (**5a**) bzw. intermolekulares (**7+2**), oxidatives oder reduktives Löschen des angeregten Zustandes von $Ru^{II}(bpy)_3^*$ möglich.

$$\Delta G \text{ [kcal/mol]} = 23.06 \cdot (E^\circ(Ru^{III}/Ru^{II}) - E^\circ(Co^{II}/Co^I)) - E^* \quad (1)$$

$$\Delta G \text{ [kcal/mol]} = 23.06 \cdot (E^\circ(Co^{III}/Co^{II}) - E^\circ(Ru^{II}/Ru^I)) - E^* \quad (2)$$

Im Falle von **5a** resultiert für oxidatives Löschen (*a* in Schema 2) $\Delta G_a = -3.6$ kcal/mol (–0.16 V) und für reduktives Löschen (*c* in Schema 2) $\Delta G_c = -5.5$ kcal/mol (–0.24 V). Reaktion *c* ist zwar thermodynamisch leicht bevorzugt, wegen dem inhärent langsamen Co^{III}/Co^{II} -Redoxpaar kinetisch aber ungünstiger als Reaktion *a* [14].

Verbindung **7** zeigt in EtOH ähnliche Lumineszenz wie $Ru^{II}(bpy)_3^{2+}$, photoangeregte Co^{III} -Corrine emittieren wegen den tief liegenden d-Orbitalen nicht, sind aber befähigt, die absorbierte Strahlung photochemisch umzusetzen [16]. Der binukleare Komplex **5a** emittiert in EtOH um ca. 1 Grössenordnung weniger intensiv als **7**. Grund dafür könnte das angestrebte, intramolekulare oxidative Löschen sein (*a*, Schema 2). Möglich ist aber auch der licht-induzierte Elektronentransfer *b* oder ein Energietransfer gemäss *c* (Schema 2) [17a].

Wird eine $1.4 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von **5a** in 0.5M TEOA/DMF in einer 2-mm-Quarzküvette unter Ar-Atmosphäre mit einer 150-W-Halogenlampe belichtet, so verändert sich das UV-VIS-Spektrum von **5a** isosbestisch und erreicht nach wenigen min einen (vorläufigen [17b]) Endzustand. Wird **5a** unter sonst identischen Bedingungen aber in Gegenwart von 0.1M TBAP als Leitsalz und unter Lichtausschluss bei –1.0 V (vs. SCE) elektrochemisch reduziert, so werden die gleichen Absorptionsveränderungen beobachtet. In beiden Fällen entwickelt sich die für Cob(II)yrinat typische Absorptionsbande bei 394 nm [11d]. Offenbar wird **5a** bei Belichtung mit sichtbarem Licht und in Gegenwart von TEOA effizient zum entsprechenden Co^I - Ru^{II} -photoreduziert [17b]. Da TEOA irreversibel $Ru^{II}(bpy)_3^*$, $Ru^{III}(bpy)_3$ und Cob(III)yrinat zu reduzieren vermag, kann unter diesen Bedingungen nicht zwischen den Reaktionen *a*, *b* und *d* unterschieden werden. Es

erstaunt deshalb auch nicht, dass sich in einer Lösung von **2** und **7** (in Konzentrationen, die nicht für die intermolekulare Photoredox-Reaktionen *a* und *b* ausreichen) in Gegenwart von 0.5M TEOA ebenfalls Co^I und Ru^I gemäss *d* bilden. Es ist in Vorversuchen bisher nicht gelungen, Reaktion *a* für den binuklearen Komplex **5a** durch nachfolgende Alkylierung von Co^I mit $RX = CH_3I$ (*e*) unter Ausschluss von TEOA nachzuweisen [18] [19].

3. Anwendung als Katalysator für eine radikalische Cyclisierung

Auf Grund der oben beschriebenen Reaktivitäten sollte **5a** bzw. ein Gemisch von **2** (oder **1**) und **7** als Katalysator(en) für radikalische (C–C)-Bindungsknüpfungen

verwendet werden können. Gemäss Fig. 1b werden dabei zwei Lichtquanten sichtbaren Lichtes verwertet – im Gegensatz zur bekannten Katalyse mit Vitamin B₁₂ (**1**) bei der unter stärker reduzierenden Bedingungen formal ein Lichtquant pro Zyklus umgesetzt wird [20]. Als Modellreaktion diente die von Beckwith für das entsprechende Iodid beschriebene radikalische Cyclisierung **8** → **9** [21] (Schema 3). Die Resultate und exper-

Tabelle Einfluss des Katalysators auf die radikalische Cyclisierung **8** → **9**

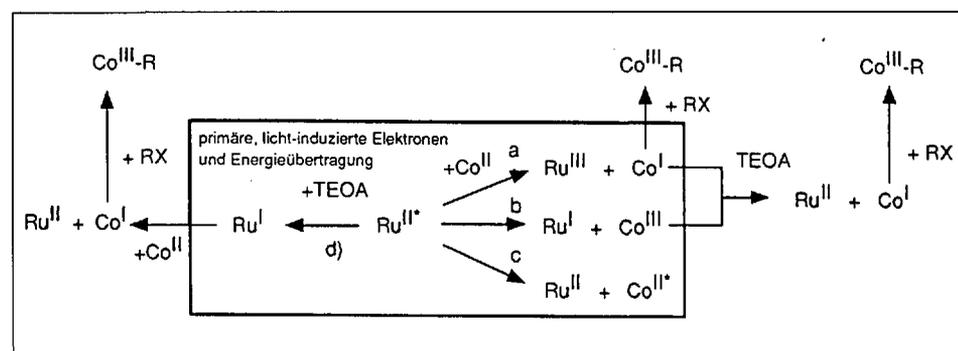
Katalysator	Umsatz nach 26 h ^{a)}		
	8 [%]	9 [%]	10 [%]
5a	15	85	–
2 und 7	–	99	<1
7	10	<1	89
2	100	–	–
–	100	–	–

^{a)} Bedingungen: **8**: 50 mM; [Katalysator, (en)]: 1 mM; in 0.5M TEOA/DMF unter Ar; RT.; 250-W-Halogenlampe mit UV-Kantenfilter (400 nm); Identifikation von **8**, **9** und **10** mittels quantitativer GC-Analyse und GC-MS.

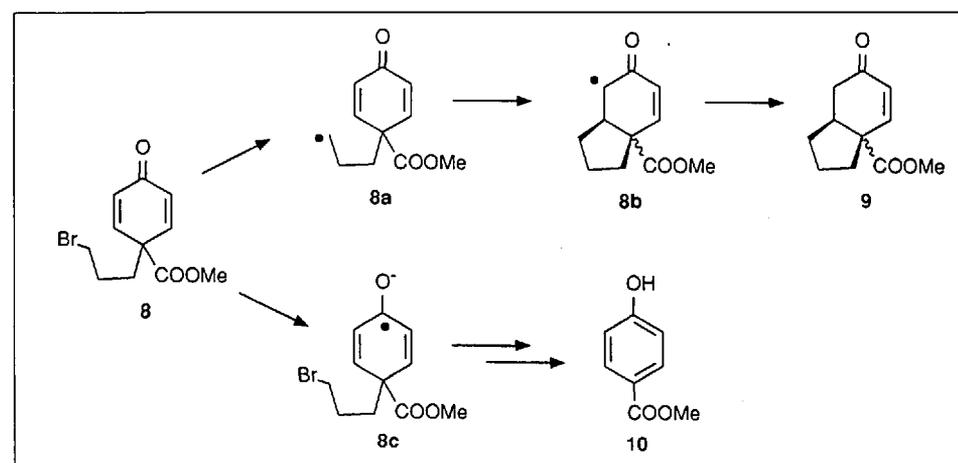
imentellen Bedingungen sind in der Tabelle zusammengefasst. Eine Lösung von **8** in DMF ohne Katalysator oder mit **2** als Katalysator ist bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht über 26 h stabil. In Gegenwart der beiden Katalysatoren **2** und **7** wird vollständige Umsetzung beobachtet, und es bildet sich hauptsächlich **9** neben Spuren von **10**. Der binukleare Ru^{II} - Co^I -Komplex **5a** verhält sich ähnlich; er setzt in der gleichen Zeit 85% von **8** mit 100% Spezifität zu **9** um. Der Photoredox-Katalysator **7** (alleine) setzt überraschenderweise **8** ebenfalls um (90%), liefert allerdings hauptsächlich **10** neben einer Spur von **9**.

Da die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion **8a** → **8b** sehr gross ist ($k = 1.6 \cdot 10^8$ s⁻¹ [21]), kann davon ausgegangen werden,

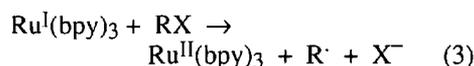
Schema 2



Schema 3



dass jedes freie Radikal **8a** unweigerlich über **8b** zu **9** abreagiert. Eine Verzweigung der Reaktionswege muss deshalb vor der Bildung von **8a** stattfinden. Der mechanistische Vorläufer des aromatisierten Produktes ist weniger klar. Da die Reaktion unter reduktiven Bedingungen abläuft, und sich zudem kein stabiles Kation ausbilden kann, ist eine Fragmentierung des Dienons zum phenolischen **10** auszuschliessen. Wahrscheinlicher scheint ein radikalischer β -Bindungsbruch ausgehend vom ein-elektronisch reduzierten Radikalanion **8c** (oder dessen protonierter Form) [22]. In **8** bieten sich den elektronenreichen, katalytisch aktiven Co^{I} - und Ru^{I} -Spezies das σ^* -Orbital der (C-Br)-Bindung und das π^* -Orbital des Dienonsystems als zwei voneinander unabhängige, elektrophile Angriffszentren an. Die beobachtete Spezifität von Co^{I} ist darauf zurückzuführen, dass dieser Metallkomplex wegen seiner Fähigkeit zum 'inner-sphere'-Elektronentransfer (E.T.) in einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Angriff das (C-Br)- σ^* -Orbital bevorzugt. Die gleichzeitige Ausbildung einer primären (Co^{III}-C)-Bindung macht die Reaktion enthalpisch günstig (Fig 2, IV). Der 'outer-sphere' Elektronendonator $\text{Ru}^{\text{I}}(\text{bpy})_3$ könnte das (C-Br)- σ^* -Orbital bestenfalls über den ungünstigeren, dissoziativen Elektronentransfer angreifen (Gl. 3).



Diese Reaktion steht in kinetischer Konkurrenz mit dem 'outer-sphere' E.T. aufs Dienonsystem. Im Falle von **8** findet offensichtlich ausschliesslich E.T. aufs Dienonsystem statt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Lsgm. Aceton: Fluka, puriss. p.a.; Benzol: Fluka, puriss. p.a., über Molekularsieb; CH_2Cl_2 : Thommen, purum, dest. über P_2O_5 und filtriert über Aluminiumoxid (Camag, basisch, B-Akt. I); CHCl_3 : Fluka für die UV-Spektroskopie, vor Gebrauch über Aluminiumoxid filtriert; Et_2O : Siegfried PHHVI, dest. über NaH (Fluka, pract., 55–60% in ÖI); EtOH: Fluka puriss. p.a. Ph. Helv., abs.; Hexan, MeCN: Romil HPLC; CH_3COCl , KCN, MeOH: Fluka, puriss. p.a.; Toluol: Fluka puriss., abs., über Molekularsieb. Reagenzien: Chloroameisensäure-(2,2,2-trichloro-tert-butyl)ester, NaBH_4 : Fluka, purum; $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$: Fluka, purum, dest.; $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 : Siegfried PHHVI; *rac-cis*-Dichloro-bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-dihydrat: Strem Chemicals; HClO_4 : Fluka, puriss. p.a., 70%; $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Fluka, purum, p.a.; NEt_3 : Fluka, puriss. p.a., dest. über K; Tetrabutylammonium-perchlorat (TBAP): Fluka, puriss., electrochemical grade. Ar: O_2 -Entfernung mit BASF-BTS-Katalysator. Schmp.: Büchi 510; offene Röhren; nicht korrigiert. DC: DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 PF₂₅₄₊₃₆₆ für die präp. Schicht-Chromatographie (Kieselgel-PSC: Merck). UV/VIS-Spektren: Hewlett-Packard 8451A Diode Array-Spectrophotometer; λ_{max} (log ϵ) oder λ_{max} (rel. Int.) in nm. CD-Spektren: JASCO Model J J-500A; λ_{max} ($\Delta\epsilon$) und λ_0 in nm. IR-Spektren: Perkin-Elmer 782; Bandenlage in cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360 (60 MHz) oder Bruker AM-400 WB (400 MHz); die chem. Verschiebungen sind in δ -Werten bzgl. TMS ($\delta = 0$ ppm) oder DMSO ($\delta = 2.50$ ppm), die

Kopplungskonstanten J in Hz, angegeben. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker AM-400 WB (100.61 MHz); die chem. Verschiebungen sind in δ -Werten bzgl. TMS ($\delta = 0$ ppm) oder DMSO ($\delta = 39.51$ ppm) angegeben; in Klammern wird die Multiplizität des Signals aus dem DEPT-Spektrum und die relative Intensität des Signals im protonenkoppelten Spektrum angegeben. EI-MS: Varian MAT-CH-7A; FAB-MS: VG ZAB 2F; Saddle Field-Atomstrahl-Quelle [23]; Xe-Beschuss (5 kV, 0.1 mA); Angabe von m/z ; in Klammern die Intensitäten in % des Basispeaks. Cyclische Voltammogramme (CV): Pine Instrument Company AFRDE 3 Potentiostat mit Sweep-Generator; Graphtec WX 2400 X, Y-Schreiber; $E_{1/2}$ in V vs. SCE. Emissions-Spektren: Modifiziertes Fluorimeter Farrand MK1 [24]; Anregung bei 455 nm.

Coa, Co β -Dicyano-cob(III)yrinsäure-a,b,d,e,f,g-hexamethyl-c-2''-(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-yl)ethylester (**4a**). Unter Ar wurden 275 mg (255.8 μmol) Cobester-c-monosäure **3** [9b] in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach dem Entfernen des Lsgm. i. HV. bei RT., wurde der Rückstand unter Ar in 28 ml CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurden bei -10° (Eis/ $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$) 70 mg (291.8 μmol) Chloroameisensäure-(2,2,2-trichloro-tert-butyl)ester in 1 ml CH_2Cl_2 zugegeben. Anschliessend wurden 0.23 ml (1.65 mmol) NEt_3 zugetropft. Das Gemisch wurde während 15 min gerührt. Nach dem Erwärmen auf RT. wurden 65 mg (303.4 μmol) 4-(Hydroxyethyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridin [10] in 1 ml CH_2Cl_2 zugegeben. Dann wurde während 8 h unter Ar unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Lsgm. i. RV entfernt. Der Rückstand wurde mittels SC an 25 g Kieselgel-PSC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 97:3 (+ 0.1% (v/v) HCN)) aufgetrennt. (Säule: $d = 2$ cm, $h = 19$ cm; Packen der Säule: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 98:2 (+ 0.1% (v/v) HCN); Tropfgeschwindigkeit: 9 ml/h). Die Produktfraktion wurde bei RT. eingedampft. Der Rückstand wurde in Benzol gelöst und durch eine Glasfritte P4 filtriert. Das Filtrat wurde zu Hexan (in einer Glasfritte P4) gegeben. Die Fällung wurde abfiltriert, mit Hexan gewaschen und 16 h am HV. bei RT. getrocknet: 240 mg (74%) **4a** (violett Pulver). DC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 94:6 (+ 1% (v/v) HCN): R_f 0.53. UV/VIS (MeOH (+0.1% (v/v) HCN), $c = 3.38 \cdot 10^{-5}$ M): 280 (4.30), 314 (sh, 3.93), 356 (sh, 4.10), 370 (4.39), 420 (3.37), 518 (sh, 3.73), 546 (3.86), 584 (3.95). CD (MeOH (+0.1% (v/v) HCN), $c = 3.38 \cdot 10^{-5}$ M): 284 (2.91), 308 (-5.38), 319 (-1.34), 347 (-8.52), 359 (-4.71), 368 (-7.62), 395 (14.79), 417 (8.29), 423 (8.74), 515 (-1.79), 538 (-2.02), 555 (-1.34), 580 (-3.14); $10 = 267, 293, 374, 456, 625$. IR (KBr): u.a. 2960m, 2120w, 1735s, 1600s, 1585s, 1560m, 1505s, 1440s, 1405m, 1370s, 1355m, 1205s, 1155s, 1105m, 1015m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1.17, 1.25, 1.33, 1.34, 1.42, 1.48, 2.07, 2.21 (8 s, 8 CH₃); 2.43 (s, CH₃-bpy) überlagert von 1.60–2.67 (m, 22 H); 2.77–2.83 (m, H-C(18)); 2.99–3.05 (m, CH₂-bpy, H-C(13)); 3.39 (dd, $J = 8.0, 5.0$, H-C(8)); 3.61, 3.64, 3.66, 3.68, 3.71, 3.74 (6 s, 6 CO₂CH₃) überlagert von 3.73–3.78 (m, H-C(3)), H-C(19)); 4.35–4.47 (m, CH₂-bpy); 5.53 (s, H-C(10)); 7.14, 7.19 (2 d, $J = 5.0$, H-C(5)-bpy, H-C(5')-bpy); 8.23, 8.29 (2 s, H-C(3)-bpy, H-C(3')-bpy); 8.52, 8.59 (2 d, $J = 5.0$, H-C(6)-bpy, H-C(6')-bpy). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): 15.24, 15.82, 16.89, 18.45, 19.02, 19.74, 21.17, 22.02 (8 q, 8 CH₃); 24.90, 25.65, 26.32, 29.69, 30.66, 30.99 (6 t, 6 CH₂); 31.08 (q, 12 β -CH₃); 31.78, 32.53, 33.72, 34.46 (4 t, 4 CH₂); 39.19 (d, C(18)); 41.01, 42.32 (2 t, C(2'), C(7')); 45.54, 46.97, 48.48 (3 s, C(2), C(7), C(12)); 51.59 (2 C), 51.76, 51.82 (2 C), 52.37 (4 q, 6 CO₂CH₃); 53.54, 53.99, 56.55 (3 d, C(3), C(8), C(13)); 58.28 (s, C(17)); 63.84 (t, CH₂O-bpy); 74.74 (d, C(19)); 82.51 (s, C(1)); 91.11 (d, C(10)); 102.15, 103.48 (2 s, C(5), C(15)); 121.57, 122.01, 124.12, 124.82 (4 d, C(3)-bpy, C(3')-bpy, C(5)-bpy, C(5')-bpy); 130.28, 130.77 (2 s, 2 CN); 147.82, 148.16 (2 s, C(4)-bpy, C(4')-bpy); 148.96, 149.27 (2 d, C(6)-bpy, C(6')-bpy); 155.65, 156.40 (2 s, C(2)-bpy, C(2')-bpy); 163.41, 163.47 (2 s, C(6), C(14)); 170.35, 171.33, 171.72, 171.91, 172.70, 172.91, 173.45, 173.89 (8 s, C(9), 7 CO₂CH₃); 175.19, 175.57, 176.22 (3 s, C(4), C(1), C(16)). FAB-MS (Glycerin-Matrix): 1218 (100, [M-2CN]⁺), 1202 (36), 1142 (26), 1050 (7), 1020 (19, [M-HCN-CN-C₁₃H₁₃N₂]⁺), 976 (7), 961 (33, [M-2 HCN-C₁₃H₁₃N₂O₂]), 902 (19), 860 (23).

Coa (oder β -aquo-Co β (oder α -cyano-cob(III)yrinsäure-a,b,d,e,f,g-hexamethyl-c-2''-(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-yl)ethylester-perchlorat (**4b**).

Eine Lsg. von 240 mg (188.8 μmol) **4a** in 50 ml CHCl_3 wurde mit 0.1 ml (1.3 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und bei RT. unter Ar während 15 min gerührt. Am RV. wurden dann ca. 25 ml des Lsgm. abdestilliert, 25 ml frisches CHCl_3 zugegeben und weitere 5 min gerührt. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt (Entfernung von HCN). Danach wurde die Lsg. in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, 2 mal gegen 100 ml 1 M Phosphatpuffer pH 3 mit 1 g NaClO_4 und gegen 100 ml 0.1 M Phosphatpuffer pH 7 mit 1 g NaClO_4 kräftig ausgeschüttelt. Die org. Phase wurde durch trockene Watte filtriert und das Lsgm. i. RV. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 0.5 ml Aceton angefeuchtet, in 4 ml Toluol aufgenommen und zu 100 ml Hexan gegeben. Nachdem sich der Niederschlag gesetzt hatte, wurde die Lsg. abdekantiert. Der Rückstand wurde in 50 ml frischem Hexan aufgenommen. Nach dem Abdekantieren der Lsg. wurde der Rückstand eingedampft (ziegelrotes Pulver) und 20 h am HV. bei RT. getrocknet: 248 mg (96%) **4b**. DC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 94:6 (+ 1% (v/v) HCN): R_f 0.53 [25]. UV/VIS (CH_2Cl_2 , rel. Int.): 278 (1.0), 326 (0.60), 356 (0.75), 384 (0.29), 408 (sh, 0.28), 484 (0.31), 524 (sh, 0.23). IR (KBr): u.a. 2960m, 2930m, 2860w, 2140w, 1735s, 1600m, 1585s, 1560w, 1505s, 1440m, 1395m, 1375m, 1355m, 1255m (sh), 1200s, 1165s, 1155s, 1120s, 1110s, 1050m, 1015m, 805m, 635m, 625m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1.16, 1.25, 1.32, 1.37, 1.39, 1.42, 1.45, 1.51, 1.53, 1.55, 1.63, 1.75 (12 s, 20 H); 1.80–2.80 (m) überlagert von 2.24, 2.35, 2.45 (3 s) - total 32H; 2.99–3.11 (m, 3 H); 3.29–3.41 (m, 1 H); 3.61, 3.63, 3.64, 3.65, 3.66, 3.68, 3.69, 3.71, 3.72, 3.75, 3.78, 3.79 (12 s, 18 H); 4.03–4.17 (m, 2 H); 4.28–4.50 (m, 2 H); 6.33, 6.40 (2 s, 1 H); 7.14–7.24 (m, 2 H); 8.26, 8.31 (2 s, 2 H); 8.52–8.62 (m, 2 H). Gemisch der bei den Koordinations-Isomeren im Verhältnis von ca. 3:1 (abgeschätzt aufgrund der Signal-Intensitäten bei 6.33/6.40 ppm (H-C(10))).

Perchlorato-cob(III)yrinsäure-a,b,d,e,f,g-hexamethyl-c-2''-(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-yl)ethylester (**4c**). In einem 500-ml-Scheidetrichter wurden 255.8 mg (187.7 μmol) **4b** in 70 ml $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 gelöst, mit 340 ml $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ 1:1 überschichtet und 30 min mit Ar entgast. Unter Ar wurden 1.5 g (40 mmol) NaBH_4 hinzugegeben und kräftig geschüttelt. Nach dem Abtrennen der violetten H_2O -Phase wurde die dunkelgrüne ($\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$)-Phase gegen 30 ml 30% HClO_4 und gegen 20 ml H_2O ausgeschüttelt. Die beiden vereinigten, braunen H_2O -Phasen wurden mit CH_2Cl_2 (3×50 ml) extrahiert. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen wurden mit 100 ml 0.1 M Phosphatpuffer pH 7 mit 1 g NaClO_4 gewaschen und schliesslich durch trockene Watte filtriert. Das Lsgm. wurde i. RV. entfernt. Der Rückstand wurde 12 h am HV. bei RT. getrocknet. Dies lieferte 199.5 mg (81%) **4c** (brauner Lack). DC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 94:6 (+ 1% (v/v) HCN): R_f 0.53 [25]. UV/VIS (CH_2Cl_2 , rel. Int.): 286 (1.0), 314 (0.97), 329 (sh, 0.73), 403 (sh, 0.19), 470 (0.49). IR (KBr): u.a. 2960m, 2930m, 2860w (sh), 1735s, 1600m, 1570m, 1490m, 1440m, 1395m (sh), 1375m, 1355m, 1255m (sh), 1205s, 1165s, 1120s, 1110s, 1050m, 1010m, 635m, 625m.

Perchlorato-cob(III)yrinsäure-a,b,d,e,f,g-hexamethyl-c-2''-[(bis(2,2'-bipyridin)(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-yl)ruthenium(II))]ethylester-diperchlorat (**5a**). 171 mg (129.7 μmol) **4c** wurden mit 0.5 ml MeOH angefeuchtet, in 16 ml EtOH gelöst und unter Ar 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach der Zugabe von 81 mg (155.6 μmol) *rac-cis*-Dichloro-bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-dihydrat wurde 4 h unter Ar unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Gemisch eingedampft. Der Rückstand wurde in MeOH aufgenommen, durch eine Glasfritte P4 filtriert, i. RV. aufkonzentriert und mittels SC an 100 g Sephadex LH-20 (Pharmacia) mit MeOH aufgetrennt. (Säule: $d = 4$ cm, $h = 35$ cm; Tropfgeschwindigkeit: 22 ml/h). Die Produkt-Fraktion (Front-Zone) wurde i. RV. zur Trockene eingengt. Nach dem Trocknen am HV. bei RT. erhielt man 149 mg Produkt als Dichlorid (dunkelbrauner Lack), das bei RT. in 18 ml bidest. H_2O gelöst und auf drei Zentrifugengläser verteilt wurde. Dann wurden je 5 Tropfen einer ges. NaClO_4 -Lsg. zugegeben, worauf **5a** in hellbraunen Flocken ausfiel. Nach dem Zentrifugieren wurde die Lsg. abdekantiert und der Rückstand in je 6 ml bidest. H_2O suspendiert. Nach erneutem Zentrifugieren und Abdekantieren wurde **5a**

(in den Zentrifugengläsern) 24 h am HV. bei RT. getrocknet: 160.5 mg (64%) **5a** (hellbraunes Pulver). UV/VIS (MeOH, rel. Int.): 248 (sh, 0.37), 256 (sh, 0.36), 290 (1.0), 315 (sh, 0.38), 355 (sh, 0.18), 434 (sh, 0.15), 460 (0.25). IR (KBr): u.a. 3080w, 2960m, 1735s, 1625m, 1605m, 1570m, 1490m, 1470m, 1445m, 1355m, 1315m, 1205m, 1145s, 1090s, 1020m, 770m, 730w, 635m, 625m. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 0.7–1.8 (br.); 2.0–3.0 (br.); 3.3–4.3 (br.); 6.7–9.3 (br.). Lumineszenz (EtOH, RT): λ_{max} (Emission) = 627 nm; Quantenausbeute: $\Phi = 0.004$.

Cox,Cob-Dicyano-cob(III)yrinsäure-a,b,d,e,f,g-hexamethyl-c-2''-[bis(2,2'-bipyridin)(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-yl)ruthenium(II)]ethylester-diperchlorat (5b). 25 mg (12.9 μ mol) **5a** wurden in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst und 2mal gegen eine Lsg. von 10 mg KCN und 100 mg NaClO₄ in 10 ml bidest. H₂O ausgeschüttelt. Die org. Phase wurde durch trockene Watte filtriert und das Lsgm. i. RV. abdestilliert. Der Rückstand wurde 12 h i. HV. bei RT. getrocknet: 23.6 mg (97%) **5b** (dunkelroter Lack) erhalten. UV/VIS (MeOH (+ 0.1% (v/v) HCN), rel. Int.): 288 (1.0), 356 (sh, 0.26), 370 (0.39), 434 (sh, 0.19), 456 (0.22), 508 (0.10), 544 (0.12), 584 (0.13). IR (KBr): u.a. 3080w, 2960m, 2120w, 1735s, 1625m, 1605m, 1585m, 1505m, 1470m, 1445m, 1425m, 1405m, 1375m, 1355m, 1205m, 1160m, 1125s, 1100s, 1015m, 770m, 730m, 635m, 625m. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1.10, 1.19, 1.27, 1.30, 1.35, 1.36, 1.38, 1.40, 1.43, 2.07, 2.08, 2.16, 2.47 (13s, 27 H, 9 CH₃) überlagert von 1.50–2.70 (m, 22 H); 2.74 (m, 1 H); 2.96 (m, 1 H); 3.13 (m, 3 H); 3.34 (m, 1 H); 3.56, 3.58, 3.59, 3.61, 3.63, 3.65, 3.66, 3.69 (8 s, 19 H, u.a. 6 CO₂CH₃); 4.29–4.43 (m, CH₂OCO); 5.52 (s, H–C(10)); 7.22–7.78 (m, 3H–C(5), 3H–C(5'), 3H–C(6), 3H–C(6')); 7.83–7.98 (m, 2H–C(4), 2H–C(4')); 8.24–8.48 (m, 3H–C(3), 3H–C(3')). Δ , Δ -Epimerengemisch im Verhältnis von ca. 1:1 (abgeschätzt aufgrund der Signal-Intensitäten der Corrin-Methylester-Gruppen).

Essigsäure-2-(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-yl)ethylester (6). 500 mg (2.33 mmol) 4-(Hydroxyethyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridin [**5**] wurden in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst. Bei 0° unter Ar wurden 1.81 ml (25.48 mmol) CH₃COCl zugegeben. Dann wurde 15 min unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das auf RT. abgekühlte Gemisch auf 50 g Eis gegossen, mit 50 ml ges. NaHCO₃-Lsg. versetzt und mit Et₂O extrahiert (2 \times 100 ml, 2 \times 50 ml). Die vereinigten Et₂O-Phasen wurden mit 100 ml H₂O gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und das Lsgm. i. RV. abdestilliert. Dies lieferte 568 mg leicht gelbes Öl. Durch 2malige Kristallisation aus Et₂O/Hexan bei -20° erhielt man 462 mg (77%) **6** (weisse, feine Nadeln). Schmp.: 63–63.5°. DC (Et₂O/Hexan 3:1; Platte desaktiviert mit 5% NEt₃ in Hexan): R_f 0.43. UV/VIS (MeOH, c = 3.10–5M): 206 (4.49), 242 (4.03), 284 (4.15). IR (CHCl₃): u.a. 3060w, 3010m, 2970m, 1740s, 1600s, 1560m, 1465m, 1375m, 1365m, 1245s, 1110w, 1040s, 995m, 900w, 825m. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 2.05 (s, OCOCH₃); 2.45 (s, CH₃–C(4)); 3.05 (t, CH₂–C(4')); 4.42 (t, CH₂OCO); 7.10–7.35 (m, H–C(5), H–C(5')); 8.30–8.45 (m, H–C(3), H–C(3')); 8.62–8.70 (2 d, J = 4.0, H–C(6), H–C(6')). MS: 256 (18, M⁺), 213 (100), 197 (95), 184 (49), 170 (17), 92 (7), 77 (3), 65 (5), 43 (8).

rac-Bis(2,2'-bipyridyl)(4-acetoxyethyl-4'-methyl-2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-diperchlorat (7). Eine Lsg. von 100 mg (0.39 mmol) **6** in 50 ml EtOH wurde 30 min unter Rückfluss erhitzt. Dann wurden 240 mg (0.46 mmol) *rac-cis*-Dichloro-bis(2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)-dihydrat zugegeben und 4 h unter unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Gemisch auf -20° abgekühlt (12 h) und danach durch eine Glasfritte *P4* filtriert. Das Filtrat wurde i. RV. auf ca. 12 ml eingengt. Dann wurden 15 ml ges. NaClO₄-Lsg. zugegeben (Fällung des Produktes als Diperchlorat). Die Fällung wurde durch Zugabe von H₂O (2') vervollständigt und mittels einer Glasfritte *P4* von der Lsg. abgetrennt. Der Feststoff wurde in 50 ml EtOH bei 70° gelöst und durch Abkühlen (bis -20°) zur Kristallisation gebracht. Das Produkt wurde durch eine Glasfritte *P4* filtriert, mit wenig kaltem, EtOH gewaschen und schliesslich 24 h am HV. bei RT. getrocknet. Dies lieferte 233 mg **7**. Aus dem Filtrat konnten weitere 44 mg **7** gewonnen werden. Insgesamt wurden 277 mg (82%) **7** (rotes, feinkristallines Pulver) erhalten.

UV/VIS (EtOH, c = 3.10–5M): 248 (4.25), 256 (sh, 4.19), 288 (4.73), 322 (sh, 3.89), 349 (sh, 3.66), 402 (sh, 3.65), 435 (sh, 3.95), 454 (4.00). IR (KBr): u.a. 3070m, 1735s, 1620m, 1605m, 1485w, 1465m, 1445m, 1425m, 1385w, 1365w, 1315w, 1240m, 1145s, 1120s, 1110s, 1090s, 1040m, 775s, 730m, 635m, 625s. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): 1.94 (s, OCOCH₃); 2.52 (s, CH₃–C(4)); 3.10 (t, CH₂–C(4')); 4.35 (t, CH₂OCO); 7.30–7.80 (m, 3H–C(5), 3H–C(5'), 3H–C(6), 3H–C(6')); 8.10–8.20 (m, 2H–C(4), 2H–C(4')); 8.70–8.85 (m, 3H–C(3), 3H–C(3')). ¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): 20.64, 20.73 (2 q, 2 CH₃); 33.69 (t, CH₂–C(4')); 62.68 (t, CH₂OCO); 124.41 (5 C), 124.75, 125.17, 127.82 (3 C), 128.12, 128.64 (6 d); 137.77 (d, 2 C(4), 2 C(4')); 149.78, 149.84 (2 s, C(4), C(4')); 150.33, 150.68, 150.98, 151.16 (2 C), 151.24 (5 d); 155.93, 156.27, 156.58 (4 C) (3 s, 3 C(2), 3C(2')); 170.25 (s, OCOCH₃). Lumineszenz (EtOH, RT): λ_{max} (Emission) = 637 nm; Quantenausbeute: $\Phi = 0.02$.

Wir danken Prof. Dr. G. Calzaferri und Herrn N. Gfeller (Universität Bern) für Lumineszenz-Messungen, sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 11. Dezember 1990

- [1] Übersichtsartikel: a) J. Mattay, Ed., 'Photo-induced Electron Transfer I', *Topics Curr. Chem.* **1990**, 156; b) J. Mattay, Ed., 'Photoinduced Electron Transfer II', *Topics Curr. Chem.* **1990**, 158; c) M.A. Fox, M. Chanon, Ed., 'Photo-induced Electron Transfer', Elsevier, Amsterdam, 1988, Bände A bis D; d) D.O. Hall, G. Grassi, Ed., 'Photoconversion Processes for Energy and Chemicals—Energy from Biomass 5', Proceedings of the 3rd EEC Workshop on Photochemical, Photoelectrochemical and Photobiological Research and Development, London, 1989, Elsevier Applied Sciences, London, 1989; e) G.J. Kavarnos, N.J. Turro, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 401.
- [2] J.S. Connolly, in [1c], Band D, S. 303.
- [3] a) P. Chen, T.D. Westmoreland, E. Danielson, K.S. Schanze, D. Anthon, P.E. Neveux, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1116; b) C.M. Elliott, R.A. Freitag, D.D. Blaney, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4647; c) A.D. Hamilton, H.-D. Rubin, A.B. Bocarsly, *ibid.* **1984**, 106, 7255.
- [4] a) M.R. Wasielewski, M.P. Niemezyk, W.A. Svec, E. Bradley Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5562; b) D. Gust, T.A. Moore, P.A. Liddell, G.A. Nemeth, L.R. Makings, A.L. Moore, D. Barrett, P.J. Pessiki, R. Bensasson, M. Rougée, C. Chachaty, F.C. De Schryver, M. Van der Auweraer, A.R. Holwarth, J.S. Connolly, *ibid.* **1987**, 109, 846.
- [5] Da radikalische, organische Verbindungen im allgemeinen äusserst reaktiv sind, gelingt ihr Nachweis häufig nur auf indirektem Wege. L. Ebersson, 'Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry', Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry, Springer, Berlin, 1987, Band 25.
- [6] a) P.S. Mariano, J.L. Stavinoha, 'Synthetic Aspects of Photochemical Electron Transfer Reactions', in 'Synthetic Organic Photochemistry', Ed. W.D. Horspool, Plenum Press, New York, 1984; b) F.D. Saeva, in [1a], S. 59; c) E. Krogh, P. Wan, in [1a], S. 93; d) L. Lopez, in [1a], S. 117.
- [7] H.-D. Scharf, H. Leismann, H. Koch 'The Use of Visible Light Photoreactions in Chemical Synthesis and Application' in 'Photochemical Conversions', A.M. Braun, Ed., Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, 1983.
- [8] B. Steiger, L. Walder, R. Scheffold, *Chimia* **1986**, 40, 93.
- [9] a) IUPAC/IUB, *Pure Appl. Chem.* **1976**, 48, 497. b) P. Schulthess, D. Ammann, W. Simon, C. Caderas, R. Stepanek, B. Kräutler, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1026, und dort zit. Lit..
- [10] P.K. Ghosh, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5543.
- [11] a) L. Ernst, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 376; L. Ernst, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1984**, 2267; b) H. Schwarz, K. Eckart, *Org. Mass Spectrom.* **1982**, 17, 458; c) H. Maag, 'Totalsynthese von Vitamin B₁₂: Dicyano-Co(III)-cobyrinsäure-Hexamethylester-f-Amid', Dissertation No. 5173, ETH-Zürich, 1973; d) L. Werthemann, 'Untersuchungen an Co^{II}- und Co^{III}-Komplexen des Cobyrinsäure-heptamethylesters', Dissertation No. 4097, ETH-Zürich, 1968.
- [12] a) C. Caderas, 'Aufbau von binuklearen und von überbrückten Cobyrinsäurederivaten', Dissertation No. 7822, ETH-Zürich, 1987; b) Y. Murakami, Y. Hisaeda, A. Kajihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 3642.
- [13] C.P. Anderson, D.J. Salmon, T.J. Meyer, R.G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1980 und dort zit. Lit..
- [14] D. Faure, D. Lexa, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 140, 269; b) D. Faure, D. Lexa, *ibid.* **1982**, 140, 285; c) D. Faure, D. Lexa, J.-M. Savéant, *ibid.* **1982**, 140, 297.
- [15] In EtOH bestimmt (s. *Exper. Teil.*); λ_{max} in DMF wurde nicht quantitativ bestimmt, ist aber qualitativ ähnlich.
- [16] Dabei findet bei den entsprechenden organometallischen Derivaten Co^{III}-C-Homolyse (Fig. 2), bei den entsprechenden Koordinationsverbindungen Co^{III}, X-Heterolyse statt [16a]. a) A. Vogler, R. Hirschmann, H. Otto, H. Kunkely, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1976**, 80, 420.
- [17] a) In Analogie zum Energietransfer zwischen Ru^{II}(bpy)³⁺ und Ethylcobaloxim: H.Y. Al-Saigh, T.J. Kemp, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1983**, 615; b) Aus analogen Vergleichsexperimenten geht hervor, dass Co^I-Ru^{II} bei weiterer Belichtung zum Co^I-Ru^I-Komplex photoreduziert wird.
- [18] Dabei wird $k_{\text{e}}[\text{RX}] > k_{\text{a}}$ ($k_{\text{e}} = \text{ox. Add.}$, $k_{\text{a}} = \text{therm. Rück-E.T.}$) vorausgesetzt.
- [19] Weitere mechanistische Untersuchungen an **5a**, insbesondere Blitzlicht-Anregung kombiniert mit zeitaufgelöster UV/VIS-Spektroskopie sind geplant.
- [20] R. Scheffold, S. Abrecht, R. Orłinski, H.-R. Ruf, P. Stamouli, O. Tinembart, L. Walder, C. Weymuth, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 363.
- [21] A.L.J. Beckwith, D.H. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5893.
- [22] Beckwith erklärt **10** mit dem Angriff von SnBu₃ am Sauerstoff des Dienonsystems in **8**. Vgl. auch: a) O. Bayer, M. Häfner in 'Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl-Müller', 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, Band 7/2c, S. 2096; b) D. Liotta, M. Saindane, L. Waykolc, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2922; c) P. Eilbracht, R. Jeltie, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1983.
- [23] A. Stämpfli, 'Beiträge zur Fast Atom Bombardment Massenspektrometrie', Dissertation, Universität Bern, 1990.
- [24] K. Hädener, 'Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Xanthenfarbstoffen', Dissertation, Universität Bern, 1989.
- [25] Während der DC wird der Co^{II}-Komplex in die Dicyano-Co^{III}-Form überführt.