

Synthese und optische Eigenschaften endständig substituierter konjugierter Polyene mit Bicyclo[2.2.2]octan als Spacer

Franz Effenberger* und Thomas Kesmarszky^{II}

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 11. Februar 1992

Key Words: Polyenes, conjugated / Bicyclo[2.2.2]octane as spacer

Synthesis and Optical Properties of Terminally Substituted Conjugated Polyenes with Bicyclo[2.2.2]octane as Spacer

The conjugated polyenes **10**, **11**, and **17** respectively, with 9-anthryl- and 2-tetraphenylporphyrinyl (TPP) terminal groups and a bicyclooctane unit incorporated into the polyene chain were synthesized by Wittig olefinations. In all cases it was possible to obtain the all-(E) compounds from the (E)/(Z)-isomeric mixtures by chromatographic purification and several

recrystallizations. From the UV/Vis spectra the separation of the TPP group and the polyene chain in **10**, **11**, and **17** can be deduced whereas in **10** and **11** the two conjugated double bonds are amalgamated into the anthryl group. In **17** the anthryl group is electronically separated from the polyene chain, and a selective excitation therefore is possible.

Untersuchungen zum Energietransfer in molekularen Systemen erlangten in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung^[2]. Neben den sehr intensiven Arbeiten zum Elektronentransfer in der Photosynthese^[3] waren die Bemühungen groß, organische Verbindungen aufzufinden, die sich für einen Energietransfer oder eine Informationsspeicherung auf molekularer Basis eignen^[4]. In konjugierten Polyenen unterschiedlicher Länge, die an einem Ende einen 9-Anthryl-Rest und am anderen Ende einen Tetraphenylporphyrinyl-Rest (TPP-Rest) besitzen, konnte ein intramolekularer Energietransfer nachgewiesen werden^[5]. Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob und in welcher Weise der Einbau gesättigter Kohlenwasserstoffe in das konjugierte Polyen dieser Verbindungen den intramolekularen Energietransfer beeinflusst.

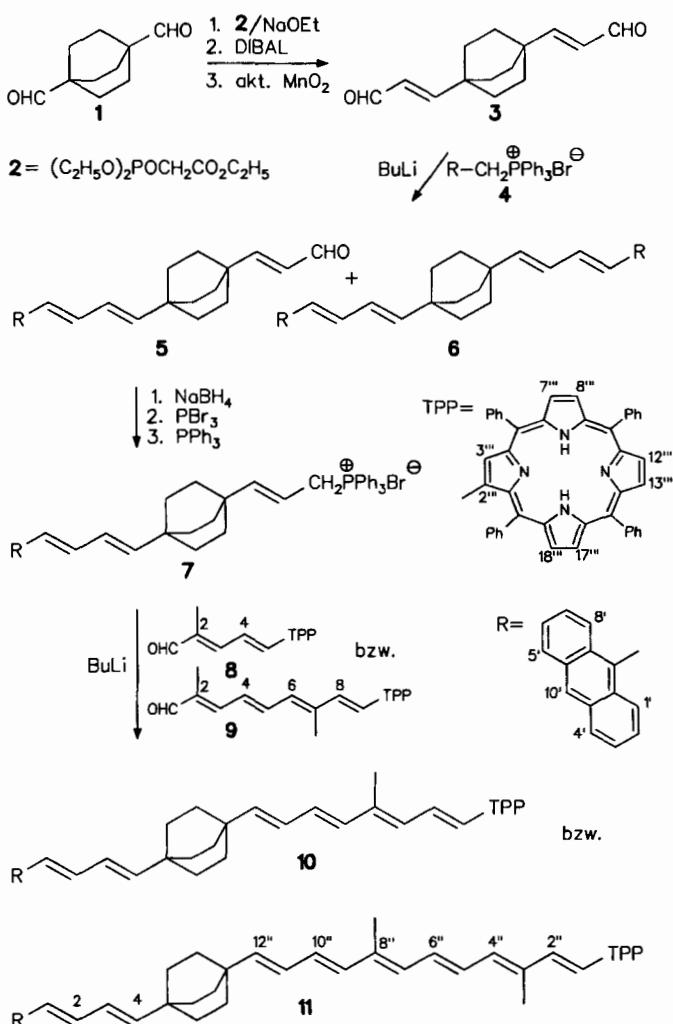
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese konjugierter Polyene mit 9-Anthryl- und 2-Tetraphenylporphyrinyl-Endgruppen, die zur Unterbrechung der Konjugation als Spacer eine Bicyclo[2.2.2]octan-Einheit enthalten. Neben der Synthese werden auch die UV/Vis-Spektren diskutiert, da sie neben der Charakterisierung der Verbindungen auch für die weitere Syntheseplanung von Modellverbindungen für den Energietransfer relevant sind. Über die Beeinflussung des Energietransfers in diesen Polyenen durch den Spacer wurde schon vorläufig berichtet^[6].

Darstellung der Donor-Akzeptor-Polyene **10** und **11**

Analog zu der detailliert beschriebenen Synthese endständig 9-Anthryl- oder 2-Tetraphenylporphyrinyl-substituierter konjugierter Polyene^[7] wurden auch die entsprechenden mit Bicyclo[2.2.2]octan-Einheiten unterbrochenen Polyene mittels Wittig- oder Wittig-Horner-Olefinierungen hergestellt.

Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbaldehyd (**1**)^[8] ließ sich zwar über eine Wittig-Olefinierung zu (Arylethenyl)bicyclooctan-carbaldehyden umsetzen, aber zum einen waren die Aus-

Schema 1



beuten sehr gering und zum anderen konnte die Aldehyd-Gruppe am Brückenkopf nicht zum Alkohol reduziert und damit nicht weiter in das für die Wittig-Reaktion erforderliche Phosphonium-Salz übergeführt werden. Um diese wohl durch sterische Hinderung bedingten Nachteile auszuschließen, haben wir durch Umsetzung von **1** mit Ethoxycarbonylmethylphosphonsäure-diethylester (**2**), anschließende Hydrierung mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) und selektive Oxidation des dabei erhaltenen Diols mit aktiviertem MnO_2 den zu **1** vinylogen α,β -ungesättigten Dialdehyd **3** [$(E)/(Z) > 99\%$] dargestellt^[9–13]. Die invers geführte Wittig-Reaktion von **3** mit dem aus [(9-Anthryl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**4**)^[14] mit BuLi entstehenden Ylid lieferte ein Produktgemisch aus dem Aldehyd **5** und dem symmetrischen Kopplungsprodukt **6**, aus dem **5** mit einem all-(*E*)-Isomerenanteil > 99% als Hauptprodukt chromatographisch abgetrennt wurde. Zur Überführung von **5** in das Phosphonium-Salz **7** wurde zuerst mit Natriumborhydrid reduziert, der entstandene Alkohol dann an Kieselgel chromatographiert, nach bekannten Methoden bromiert^[15] und mit Triphenylphosphan in Toluol zu **7** umgesetzt. Nach viermaligem Umkristallisieren wird **7** mit einem all-(*E*)-Anteil von > 99% erhalten.

Die TPP-Verbindungen **8** und **9** wurden analog Lit.^[7] dargestellt.

Die gut zugängliche Ausgangsverbindung TPP-CHO^[16], von der Wittig-Reaktionen zu Vinyl-substituierten TPP-Derivaten bekannt sind^[17], wurde mit (4,4-Dimethoxy-3-methyl-2-butienyl)triphenylphosphoniumchlorid^[18] zum 5-TPP-pentadienal **8** umgesetzt. Nach Chromatographie und Umkristallisieren betrug der all-(*E*)-Anteil in **8** > 99%. Die Darstellung des Nonatetraenals **9** mit einem all-(*E*)-Isomerenanteil > 99% wurde bereits beschrieben^[7].

Durch Wittig-Reaktion des Phosphonium-Salzes **7** mit den TPP-Polyenalen **8** und **9** konnten die gewünschten Anthracen-TPP-Spacer-Polyene **10** und **11** erhalten werden. Die Reaktionen verliefen erheblich langsamer als die üblichen Wittig-Olefinierungen; so waren für die Darstellung von **10** 23 Stunden und für die von **11** 18 Stunden Reaktionszeit erforderlich. Trotzdem war in beiden Fällen die Reaktion noch unvollständig, so daß neben den Zielverbindungen **10** bzw. **11** nicht umgesetzte TPP-Polyenale vorhanden waren, die chromatographisch abgetrennt werden mußten; **10** und **11** liegen als (*E*)/(*Z*)-Isomerenengemische vor, aus denen die dominierenden all-(*E*)-Isomere durch Mitteldruckchromatographie abgetrennt und mit einem all-(*E*)-Anteil von > 95% bei **10** und > 97% bei **11** erhalten wurden.

UV/Vis-Spektren von **10** und **11**

Die Absorptionsspektren von **10** und **11** (Abb. 1) weisen wie erwartet endgruppenähnliche Banden auf. Der langwellige Bereich von $\lambda = 400$ –700 nm wird von der Absorption des Porphyrin-Restes dominiert. Eine Auf trennung in S_2 -(425-nm)- und S_1 -(520–700-nm)-Übergänge ist möglich. Die Polyen-Absorption erfolgt in Abhängigkeit von der Kettenlänge bei Wellenlängen von $\lambda = 320$ –490 nm. Die Ver-

längerung des konjugierten Systems zwischen Bicyclooctan-Spacer und Porphyrin-Rest um zwei Doppelbindungen bewirkt eine deutliche bathochrome Verschiebung und führt durch die vergrößerte Extinktion zum Auftreten einer Schulte bei $\lambda = 370$ nm. Interessant ist der unterschiedliche Einfluß der Kettenverlängerung auf die beiden durch den Spacer getrennten Molekülteile: Während die Vergrößerung der Konjugationslänge auf der Porphyrin-Seite zu einer Abnahme im Bereich der S_2 - und einer Zunahme im Bereich der S_1 -Absorption führt, bleibt die Anthracen-Bande bei $\lambda = 260$ nm nahezu unverändert. Dies verdeutlicht die gute spektroskopische Trennung beider Molekülteile durch den Spacer. Eine weitere Konsequenz dieser Trennung ist die Ausbildung einer kurzwellig absorbierenden Dien-Struktur auf der Anthracen-Seite der Moleküle. Die starke Wechselwirkung zwischen Anthracen und Dien führt zur Ausbildung eines Gesamt- π -Systems, das spektroskopisch nicht mehr in Anthryl- bzw. Dien-Absorption aufgelöst werden kann.

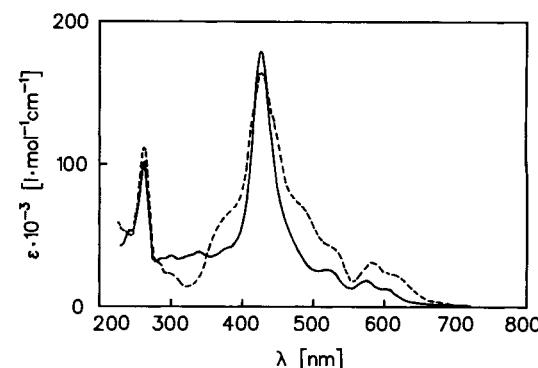


Abb. 1. UV/Vis-Absorptionsspektren der Verbindungen **10** (—) ($c = 0.84 \cdot 10^{-5}$ M) und **11** (---) ($c = 0.35 \cdot 10^{-5}$ M) in Dichlormethan bei 25 °C

Eine Verlängerung des Polyen-Teils zwischen Anthracen und Spacer sollte eine Verminderung dieser Wechselwirkung zur Folge haben und zu einer den nicht durch Spacer unterbrochenen Modellverbindungen^[5] vergleichbaren selektiven Anregbarkeit des Anthryl-Substituenten führen. Aus diesem Grund haben wir die Verbindung **17** dargestellt, bei der sowohl zwischen dem Anthryl-Substituenten und dem Spacer als auch zwischen dem Tetraphenylporphyrinyl-Rest und dem Spacer jeweils vier konjugierte Doppelbindungen eingeschoben sind.

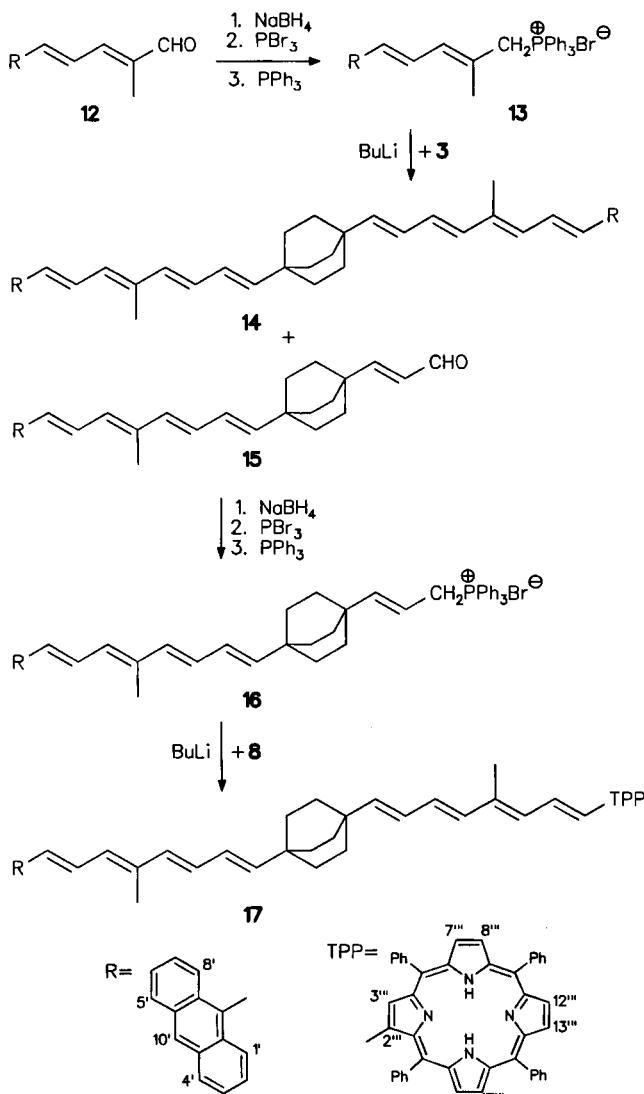
Darstellung des Donor-Akzeptor-Polyens **17**

In Schema 2 ist die Darstellung der Modellverbindung **17** zusammengefaßt.

Die Ausgangsverbindung **12** ist nach Lit.^[19] zugänglich und wurde mit 45% Ausbeute und einem all-(*E*)-Isomerenanteil von > 99% isoliert. Entsprechend Schema 1 wurde **12** in das Phosphonium-Salz **13** [all-(*E*)-Anteil > 99%] übergeführt^[15] und das aus **13** gebildete Ylid in einer inversen Wittig-Reaktion mit dem Dialdehyd **3** umgesetzt. Aus dem Produktgemisch wurde neben dem symmetrischen Dikoppelungsprodukt **14** der Aldehyd **15** als Hauptprodukt nach

chromatographischer Abtrennung mit 15% Ausbeute erhalten; 15 lag als (E)/(Z)-Isomerengemisch vor, dessen HPLC-Analyse 4 Isomere im Verhältnis 44:29:18:8 zeigte, die durch MPLC getrennt wurden: Neben dem all-(E)-Isomeren als Hauptprodukt (10%) haben wir das (3Z,5Z)-Isomer mit 0.2% sowie das (3Z)-Isomer mit 4% Ausbeute nachgewiesen. Das vierte Isomer lag nur in Spuren vor.

Schema 2



Das all-(E)-Isomere von **15** wurde in bekannter Weise zum Phosphonium-Salz **16** umgesetzt, wobei ein (E)/(Z)-Isomerenverhältnis für **16** von 70:30 erhalten wird. Im letzten Syntheseschritt wurde unter den Bedingungen der Wittig-Reaktion das Ylid von **16** mit dem TPP-Pentadienal **8** zum Polycen-Anthracen-Bicyclooctan-Tetraphenylporphyrin **17** umgesetzt (Ausb. 10%). Wegen der thermischen Labilität wurde **16** in Ether suspendiert und bei 0°C mit BuLi deprotoniert. Die Zielverbindung **17** wurde nach chromatographischer Reinigung als schwarzer Feststoff erhalten; nach Abtrennen des (Z)-Isomeren betrug der all-(E)-Isomerenanteil von **17** >99%.

UV/Vis-Spektrum von 17

Das Absorptionsspektrum von **17** (Abb. 2) ist im langwelligen Bereich bei $\lambda = 400 - 700$ nm erwartungsgemäß nahezu identisch mit dem Absorptionsspektrum von **10**. Die Anthryl-Absorption in **17** gegenüber der von **10** wird dagegen durch die Kettenverlängerung zwischen Bicyclooctan-Spacer und dem Anthracen stark verändert. Die Extinktion bei $\lambda = 258$ nm verringert sich und liegt mit $\epsilon \approx 80000 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ in einem den nicht durch Spacer unterbrochenen Modellverbindungen^[5] vergleichbaren Bereich. Bei $\lambda = 324$ und 338 nm treten dagegen zwei zusätzliche Banden auf, die der Wechselwirkung zwischen Anthracen und Polyen zugeschrieben werden müssen. Ähnliche Banden finden sich auch in den Spektren von **10** und **11**. Die Kettenverlängerung um 2 Doppelbindungen zwischen Anthracen und dem Spacer bewirkt dabei eine bathochrome Verschiebung dieser Banden um ca. 40 nm.

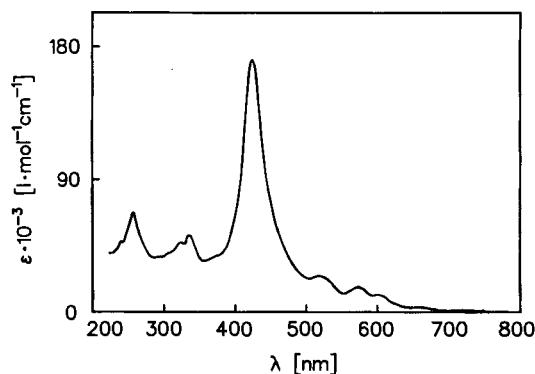


Abb. 2. UV/Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **17** ($c = 0.62 \cdot 10^{-5}$ M) in Dichlormethan bei 25°C

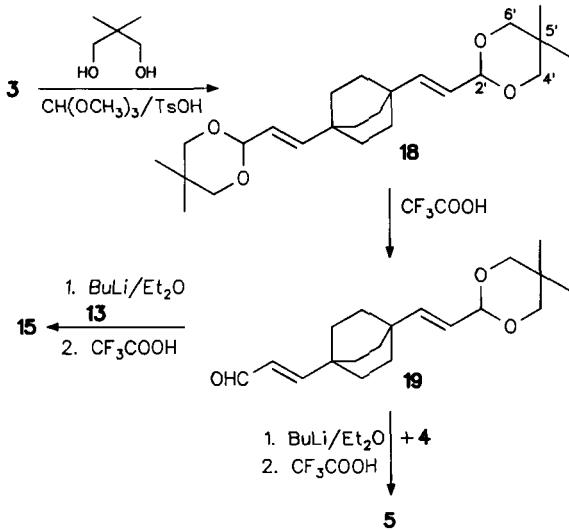
Gezielte Darstellung der Verbindungen 5 und 15

Da wir bisher die für die Synthese benötigten Aldehyde **5** und **15** jeweils nur im Produktgemisch mit **6** bzw. **14** erhalten konnten, waren wir bestrebt, diese Verbindungen gezielt darzustellen. Dies gelang durch die Blockierung einer der beiden Aldehyd-Funktionen in **3** durch Acetalisierung. Da die Substanzen zur Reinigung an saurem Kieselgel chromatographiert wurden, haben wir 2,2-Dimethyl-1,3-propanediol zur Acetalisierung eingesetzt. Das gebildete cyclische Acetal **18** [$(E)/(E) > 99\%$] ist gegenüber schwachen Säuren relativ stabil und wird deshalb häufig in der Polyenchemie verwendet^[20].

Das Diacetal **18** wurde in Methanol/Wasser unter Trifluoressigsäure-Katalyse bei Raumtemp. selektiv gespalten. Aus dem erhaltenen Produktgemisch wurde nach zweimaliger Chromatographie das Monoacetal **19** mit 35% Ausbeute und >99% (E)/(E)-Anteilen erhalten. Durch Umsetzung von **19** mit den Yliden der entsprechenden Phosphonium-Salze und anschließende Spaltung des dabei entstehenden Acetals in Dichlormethan/Ethanol/Wasser unter Trifluoressigsäure-Katalyse haben wir selektiv die Verbindungen **5** [all-(E) > 99%] bzw. **15** [all-(E) > 97%] mit guten Ausbeuten erhalten.

Umfassende spektroskopische Untersuchungen der in dieser Arbeit beschriebenen Donor-Akzeptor-substituierten Polyene, unter besonderer Berücksichtigung quantitativer Aspekte des Energietransfers, werden zur Zeit durchgeführt.

Schema 3



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 329) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit sowie der BASF für die Bereitstellung wichtiger Ausgangsverbindungen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian T 60, A 60 sowie Bruker WP 80, AC 250 F, CXP 300, AM 400; TMS als interner Standard. — UV/Vis: Perkin-Elmer Lambda 7. — EI-MS: Varian Mat 711. — Präparative Säulenchromatographie: Glassäulen verschiedener Größe gepackt mit Kieselgel A 60, Korngröße 0.032–0.063 mm (Riedel-de Haen). — HPLC: Spektrophotometer Uvikon 720 LC (Kontron), Pumpe LDC-Milton-Roy Constametric Model III, Säule (250 × 4.6 mm) mit SI 100 7 µm (Regu Hi-Chrom) sowie Säulen (200 × 4 mm) mit Nucleosil 100-5, 5 CN, 5 NO₂ (Macherey-Nagel). — MPLC: Säule (40 × 2 cm) mit Kieselgel LiChroprep Si 60, Korngröße 0.015–0.025 mm (Merck), 6850 Böden sowie Säule (60 × 4 cm) mit Kieselgel Nucleosil NO₂, Korngröße 0.015–0.025 mm (Macherey-Nagel), 2800 Böden. — Alle Lösungsmittel wurden getrocknet und destilliert eingesetzt.

Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbaldehyd (1): Nach Lit.^[8].

Ethoxycarbonylmethylphosphonsäure-diethylester (2): Nach Lit.^[10].

Darstellung von 1,4-Bis[2-formylethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan (3):

1) *1,4-Bis[2-(ethoxycarbonyl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan:* In einem Dreihalskolben werden zu 0.56 g (3.40 mmol) 1 und 3.02 g (13.5 mmol) 2 bei 60°C 15 ml (15.0 mmol) einer 1 N Lösung von Natriumethanolat in Ethanol mittels einer Spritze gespritzt. Nach 18stdg. Röhren bei 60°C wird die Reaktionslösung i. Vak. eingeengt, mit Petrolether versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die trübe Mischung wird filtriert, das Filtrat i. Vak. auf 5 ml eingeengt und an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert; Ausb. 0.61 g (59%), Schmp. 58°C (Dichlormethan). — (E)-Isomere: ¹H-NMR

(CDCl₃): δ = 6.85 (d, *J*_{2,1} = 15.98 Hz, 2H, 2-H), 5.66 (d, 2H, 1-H), 4.16 (q, 4H, OCH₂CH₃), 1.59 (s, 12H, CH₂), 1.28 (t, 6H, OCH₂CH₃).

C₁₈H₂₆O₄ (306.4) Ber. C 70.56 H 8.55 Gef. C 70.79 H 8.58

2) *1,4-Bis[2-(hydroxymethyl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan:* In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Sicapent-Trockenrohr werden bei -78°C zu 3.60 g (11.7 mmol) 1,4-Bis[2-(ethoxycarbonyl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan in 20 ml Tetrahydrofuran (THF) langsam 50 ml (50 mmol) einer 1 N Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in THF getropft. Nach 20stdg. Röhren bei -78°C werden langsam 20 ml konz. HCl/Methanol (1:1) zugesetzt. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmen, gießt auf Eis/Wasser, extrahiert dreimal mit Dichlormethan, trocknet die vereinigten Extrakte mit Magnesiumsulfat und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert; Ausb. 0.98 g (38%), Schmp. 119–120°C. — (E)-Isomere: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.59 (d, *J*_{2,1} = 15.80 Hz, 2H, 2-H), 5.48 (dt, *J*_{1,CH₂} = 5.55 Hz, 2H, 1-H), 4.07 (dd, *J*_{CH₂,2} = 0.86 Hz, 4H, CH₂OH), 1.62 (s, 2H, OH), 1.51 (s, 12H, CH₂).

C₁₄H₂₂O₂ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97 Gef. C 75.51 H 9.96

3) In einem Zweihalskolben werden 3.00 g (13.5 mmol) 1,4-Bis[2-(hydroxymethyl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan und 10 g akt. MnO₂ in 120 ml Dichlormethan 8 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (dünnschichtchromatographisch bestimmt) wird festes MnO₂ abfiltriert und mehrmals mit Dichlormethan und Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird getrocknet, i. Vak. eingeengt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert; Ausb. 1.50 g (51%) 3, Schmp. 152–153°C. — (E)-Isomere: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.49 (d, *J*_{CHO,1} = 7.73 Hz, 2H, CHO), 6.71 (d, *J*_{2,1} = 15.92 Hz, 2H, 2-H), 6.0 (dd, 2H, 1-H), 1.67 (s, 12H, CH₂).

C₁₄H₁₈O₂ (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31 Gef. C 77.22 H 8.47

/(9-Anthryl)methyltriphenylphosphoniumbromid (4): Nach Lit.^[14].

Umsetzung von 4 mit 3: Die Reaktion wird in einem Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler mit Sicapent-Trockenrohr, Tropftrichter und Septum, durchgeführt. Der Tropftrichter ist über ein um 90° abgewinkeltes Glasrohr mit einem Zweihalskolben verbunden. In diesem Kolben werden zu 3.66 g (6.90 mmol) 4 in 20 ml Diethylether 6.80 ml (6.80 mmol) einer 1 M Lösung von BuLi in Hexan durch ein Septum gespritzt, und die Mischung wird einige Zeit gerührt. Durch Drehen des Kolbens wird die Lösung des gebildeten Ylids in den Tropftrichter übergeführt und innerhalb 2 h bei Raumtemp. zu 1.50 g (6.90 mmol) 3 in 100 ml 1,2-Dichlorethan im Dreihalskolben getropft. Nach 2stdg. Röhren wird auf Wasser gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Die Rohprodukte werden aus Dichlormethan/Methanol oder *n*-Hexan umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 1.08 g (39%) 5, Schmp. 198°C und 0.06 g (1.5%) 6, Schmp. 232°C. — (E)-Isomere von 5: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.50 (d, *J*_{CHO,1} = 7.76 Hz, 1H, CHO), 8.36 (s, 1H, 10'-H), 8.31–8.27 (m, 2H, 1', 8'-H), 8.01–7.96 (m, 2H, 4', 5'-H), 7.48–7.43 (m, 4H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.29 (d, *J*_{1,2} = 15.94 Hz, 1H, 1-H), 6.73 (d, *J*_{2,1'} = 15.89 Hz, 1H, 2"-H), 6.57 (dd, *J*_{2,3} = 10.38 Hz, 1H, 2-H), 6.02 (dd, 1H, 1"-H), 5.77 (d, *J*_{4,3} = 15.38 Hz, 1H, 4-H), 1.69 (s, 12H, CH₂).

C₂₉H₂₈O (392.5) Ber. C 88.73 H 7.19 Gef. C 88.48 H 7.04

(E)-Isomere von 6: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.36 (s, 2H, 10'-H), 8.35–8.30 (m, 4H, 1', 8'-H), 8.01–7.96 (m, 4H, 4', 5'-H), 7.49–7.44 (m, 8H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.29 (d, *J*_{1,2} = 15.79 Hz, 2H,

1-H), 6.58 (dd, $J_{2,3} = 10.37$ Hz, 2H, 2-H), 6.41 (dd, $J_{3,4} = 15.30$ Hz, 2H, 3-H), 5.80 (d, 2H, 4-H), 1.72 (s, 12H, CH₂).

C₄₄H₃₈ (566.8) Ber. C 93.24 H 6.76 Gef. C 92.86 H 6.54

Darstellung von (3-[4-(9-Anthryl)-1,3-butadien-1-yl]bicyclo[2.2.2]oct-1-yl)-2-propen-1-yl)triphenylphosphoniumbromid (7)

1) *1-[4-(9-Anthryl)-1,3-butadien-1-yl]-4-[2-(hydroxymethyl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan*: Zu 0.20 g (0.50 mmol) **5** in 70 ml 1,2-Dichlorethan/25 ml Methanol werden bei Raumtemp. 0.80 g (21.1 mmol) aus Diethylenglycol-dimethylether (Diglyme) umkristallisiertes NaBH₄ in 25 ml Methanol unter Röhren getropft. Nach Beendigung der Reaktion (dünnschichtchromatographisch ermittelt) gießt man auf Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet, i. Vak. eingeengt, und der Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Der Feststoff wird aus Toluol/n-Hexan umkristallisiert; Ausb. 0.19 g (96%), Schmp. 112°C. — (*E*)-Isomere: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.35$ (s, 1H, 10'-H), 8.32–8.28 (m, 2H, 1', 8'-H), 8.0–7.96 (m, 2H, 4', 5'-H), 7.48–7.42 (m, 4H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.27 (d, $J_{1,2} = 15.34$ Hz, 1H, 1-H), 6.55 (dd, $J_{2,3} = 10.34$ Hz, 1H, 2-H), 6.38 (dd, $J_{3,4} = 15.22$ Hz, 1H, 3-H), 5.76 (d, 1H, 4-H), 5.64 (d, $J_{2',3'} = 15.90$ Hz, 1H, 2"-H), 5.51 (dt, $J_{1',\text{CH}_2} = 5.54$ Hz, 1H, 1"-H), 4.13–4.09 (m, 2H, CH₂OH), 1.63–1.54 (m, 12H, CH₂).

C₂₉H₃₀O (394.6) Ber. C 88.28 H 7.66 Gef. C 88.23 H 7.78

2) Zu 0.10 g (0.25 mmol) 1-[4-(9-Anthryl)-1,3-butadien-1-yl]-4-[2-(hydroxymethyl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan in 80 ml Dichlormethan werden bei 0°C 0.14 g (0.51 mmol) Phosphortribromid in 10 ml Dichlormethan getropft. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, röhrt 3 h nach, gießt auf Eis/Wasser, extrahiert dreimal mit Dichlormethan, trocknet die vereinigten Extrakte und engt i. Vak. ein. Den Rückstand löst man in 50 ml Toluol, gibt 1.00 g (3.81 mmol) Triphenylphosphan zu und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Das erhaltene, in der Kälte auskristallisierte Öl wird abfiltriert und zweimal aus Diethylether/Dichlormethan umkristallisiert; Ausb. 0.10 g (55%) **7**, Schmp. >270°C (Zers.). — (*E*)-Isomere: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.35$ (s, 1H, 10'-H), 8.30–8.21 (m, 2H, 1', 8'-H), 8.0–7.93 (m, 2H, 4', 5'-H), 7.90–7.62 (m, 15H, H_{Phenyl}), 7.47–7.41 (m, 4H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.25 (d, $J_{1,2} = 15.57$ Hz, 1H, 1-H), 6.52 (dd, $J_{2,3} = 10.45$ Hz, 1H, 2-H), 6.32 (dd, $J_{3,4} = 15.23$ Hz, 1H, 3-H), 5.72 (d, $J_{2',3'} = 15.66$ Hz, 1H, 2"-H), 5.69 (d, 1H, 4-H), 5.16 (dt, $J_{1',\text{CH}_2} = 7.42$ Hz, 1H, 1"-H), 4.73 (dd, $J_{\text{CH}_2,\text{P}} = 15.0$ Hz, 2H, CH₂P), 1.58–1.35 (m, 12H, CH₂). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) (719.7): 378 (3) [M⁺ – Ph₃P⁺ – Br⁻], 338 (4) [M⁺ – C₃H₄⁺ – Ph₃P⁺ – Br⁻], 262 (31) [Ph₃P⁺], 229 (11) [C₁₈H₁₂⁺], 192 (38) [C₁₅H₁₀⁺ + 1], 191 (51) [C₁₅H₁₀⁺], 178 (100) [C₁₄H₁₀⁺ (Anthracen)], 108 (15) [C₈H₁₂ (Bicyclus)], 79 (11) [Br⁻].

2-Formyl-5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrin: Nach Lit. ^[16a].

2-Methyl-5-[2-(5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrinyl)]-2,4-pentadienol (8): In einen Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gasableitungsrohr gibt man bei Raumtemp. zu 4.00 ml (4.00 mmol) einer 1 M Lösung von (4,4-Dimethoxy-3-methyl-2-butenyl)triphenylphosphoniumchlorid in Methanol 1.00 ml (4.00 mmol) einer frisch hergestellten 4 M Lösung von Natriummethanolat in Methanol und röhrt 22 h. Dann werden 0.50 g (0.77 mmol) 2-Formyl-5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrin in 50 ml 1,2-Dichlorethan zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion (dünnschichtchromatographisch verfolgt) gießt man auf Wasser, extrahiert dreimal mit Dichlormethan, trocknet die vereinigten Extrakte, engt ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan. Der Feststoff wird aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert und i. Vak. getrocknet; Ausb. 0.30 g (55%), Schmp.

>270°C. — (*E*)-Isomere: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 9.47$ (s, 1H, CHO), 8.98 (s, 1H, 3"-H), 8.82 (d, $J_{18',17'} = 4.87$ Hz, 1H, 18"-H), 8.80–8.70 (m, 5H, 7"-, 8"-, 12"-, 13"-, 17"-H), 8.24–8.10 (m, 8H, o-H_{Phenyl}), 7.86–7.71 (m, 12H, m-, p-H_{Phenyl}), 7.34 (dd, $J_{4,5} = 15.28$ Hz, $J_{4,3} = 11.41$ Hz, 1H, 4-H), 6.60 (d, 1H, 3-H), 6.58 (d, 1H, 5-H), 1.98 (s, 3H, CH₃), –2.59 (s, 2H, NH).

C₅₀H₃₆N₄O (708.9) Ber. C 84.72 H 5.12 N 7.90

Gef. C 84.01 H 5.19 N 7.79

2,7-Dimethyl-9-[2-(5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrinyl)]-2,4,6,8-nonatetraenal (9): Nach Lit. ^[7].

Kopplung der TPP-Polyenale 8 und 9 mit 7: In einen Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Sicapent-Trockenrohr spritzt man bei Raumtemp. unter N₂ zu **7** in 20 ml THF eine Lösung von BuLi in Hexan, röhrt 30 min und setzt zur Zersetzung des BuLi-Überschusses 1 ml Dichlormethan zu. Dann wird **8** bzw. **9** in 1,2-Dichlorethan zugetropft und die Mischung die angegebene Zeit geröhrt. Das Reaktionsgemisch gießt man auf Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man mit Magnesiumsulfat, engt ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel.

1) *4-[4-(9-Anthryl)-1,3-butadien-1-yl]-1-[5-methyl-8-[2-(5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrinyl)]-1,3,5,7-octatetraen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan (10)*: Aus 88 mg (0.13 mmol) **7**, 0.8 ml (1.28 mmol) einer 1.6 M Lösung von BuLi, 90 mg (0.13 mmol) **8**, durch 23stdg. Röhren und Chromatographie mit Dichlormethan/Ethylacetat (9:1); Ausb. 72 mg (53%). Die (*Z*)-Isomeren werden mittels MPLC an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (94:6) und einem Fluß von 50 ml/min (Detektion bei $\lambda = 257$ bzw. 425 nm) abgetrennt, und das (*E*)-Isomere wird aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert; Ausb. 12 mg (9%), Schmp. >270°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.91$ (s, 1H, 3"-H), 8.80–8.69 (m, 6H, 7"-, 8"-, 12"-, 13"-, 17"-, 18"-H), 8.26 (s, 1H, 10'-H), 8.26–8.23 (m, 2H, 1', 8'-H), 8.19–8.07 (m, 8H, o-H_{Phenyl}), 7.90–7.80 (m, 2H, 4', 5'-H), 7.77–7.71 (m, 12H, m-, p-H_{Phenyl}), 7.40–7.39 (m, 4H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.33 (d, $J_{1,2} = 15.04$ Hz, 1H, 1-H), 7.28 (d, $J_{1',2'} = 15.14$ Hz, 1H, 1"-H), 6.55 (dd, $J_{2,3} = 10.38$ Hz, 1H, 2-H), 6.35 (dd, $J_{2',3'} = 10.26$ Hz, 1H, 2"-H), 6.34 (dd, $J_{3,4} = 15.34$ Hz, 1H, 3-H), 6.25 (dd, $J_{7',8'} = 15.90$ Hz, $J_{7',6'} = 10.54$ Hz, 1H, 7"-H), 6.16 (d, $J_{5',6'} = 14.84$ Hz, 1H, 5"-H), 6.10 (dd, 1H, 6"-H), 5.98 (d, 1H, 3"-H), 5.70 (d, 1H, 4-H), 5.69 (d, 1H, 8"-H), 2.02 (s, 3H, CH₃), 1.67 (s, 12H, CH₂), –2.56 (s, 2H, NH). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) (1069.4): 156 (100) [C₁₂H₁₄⁺], 178 (90) [C₁₄H₁₆⁺], 191 (43) [C₁₅H₁₀⁺], 192 (45) [C₁₅H₁₁⁺], 217 (11) [C₁₇H₁₂⁺], 230 (4) [C₁₈H₁₃⁺], 614 (7) [TPP], 1068 (6) [M⁺].

C₇₉H₆₄N₄ Ber. 1068.5121 Gef. 1068.5119 (MS)

2) *4-[4-(9-Anthryl)-1,3-butadien-1-yl]-1-[5,10-dimethyl-12-[2-(5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrinyl)]-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan (11)*: Aus 130 mg (0.18 mmol) **7**, 1.00 ml (1.60 mmol) einer 1.6 M Lösung von BuLi, 180 mg (0.23 mmol) **9**, durch 18stdg. Röhren und Chromatographie mit Petrolether/Ethylacetat (8:2); Ausb. 70 mg (31%). Die (*Z*)-Isomeren werden mittels MPLC an Nucleosil 7 NO₂ mit Hexan/Dichlormethan (65:35) und einem Fluß von 50 ml/min (Detektion bei $\lambda = 257$ bzw. 425 nm) abgetrennt, und das (*E*)-Isomere wird aus Ethylacetat/Hexan umkristallisiert; Ausb. 10 mg (4%), Schmp. >270°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.91$ (s, 1H, 3"-H), 8.83–8.71 (m, 5H, 7"-, 8"-, 12"-, 13"-, 17"-H), 8.64 (d, $J_{18',17'} = 4.55$ Hz, 1H, 18"-H), 8.35 (s, 1H, 10'-H), 8.33–8.27 (m, 2H, 1', 8'-H), 8.24–8.09 (m, 8H, o-H_{Phenyl}), 8.01–7.96 (m, 2H, 4', 5'-H), 7.81–7.69 (m, 12H, m-, p-H_{Phenyl}), 7.52–7.49 (m, 4H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.27 (d, $J_{1,2} = 16.21$ Hz, 1H, 1-H), 7.12 (d, $J_{1',2'} = 15.46$ Hz, 1H, 1"-H), 6.65 (dd, $J_{2,3} = 10.71$ Hz, 1H, 2-H), 6.56 (dd, $J_{3,4} = 15.30$ Hz, 1H, 3-H), 6.49

(d, 1 H, 2"-H), 6.42 (d, $J_{4',5'} = 10.09$ Hz, 1 H, 4"-H), 6.41 (d, $J_{7',6'} = 10.04$ Hz, 1 H, 7"-H), 6.35 (dd, $J_{5',6'} = 14.23$ Hz, 1 H, 5"-H), 6.35–6.21 (m, 2 H, 6"-, 9"-H), 6.10 (dd, $J_{10',9'} = 15.15$ Hz, 1 H, 10"-H) = 10.36 Hz, 1 H, 10"-H), 6.05 (dd, $J_{11',12'} = 15.26$ Hz, 1 H, 11"-H), 5.74 (d, 1 H, 4-H), 5.73 (d, 1 H, 12"-H), 2.05 (s, 3 H, 3"-CH₃), 1.94 (s, 3 H, 8"-CH₃), 1.68–1.51 (m, 12 H, CH₂), –2.55 (s, 2 H, NH).

C₃₄H₇₀N₄ (1135.5) Ber. C 88.85 H 6.21 N 4.93
Gef. C 87.31 H 6.32 N 4.80

5-(9-Anthryl)-2-methyl-2,4-pentadienal (12): Wie für **8** beschrieben, aus 5.00 g (24.2 mmol) 9-Formylanthenacen in 50 ml 1,2-Dichlormethan, 50.0 ml (50.0 mmol) einer 1 M Lösung von (4,4-Dimethoxy-3-methyl-2-butenoyletriphenylphosphoniumchlorid in Methanol, 12.5 ml (50.0 mmol) einer 4 M Lösung von Natriummethanolat in Methanol; Ausb. 3.00 g (45%), Schmp. 125°C (Ethanol) (Lit.^[19] 124–125°C). – (E)-Isomere: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 9.63$ (s, 1 H, CHO), 8.42 (s, 1 H, 10"-H), 8.26–8.23 (m, 2 H, 1"-, 8"-H), 8.02–7.99 (m, 2 H, 4"-, 5"-H), 7.88 (d, $J_{5,4} = 15.47$ Hz, 1 H, 5-H), 7.53–7.46 (m, 4 H, 2"-, 3"-, 6"-, 7"-H), 7.38 (d, $J_{3,4} = 11.35$ Hz, $J_{3,CH_3} = 1.67$ Hz, 1 H, 3-H), 7.15 (dd, 1 H, 4-H), 1.91 (d, 3 H, 2-CH₃).

C₂₀H₁₆O (272.3) Ber. C 88.20 H 5.92 Gef. C 88.25 H 5.96

Darstellung von [5-(9-Anthryl)-2-methyl-2,4-pentadien-1-yl]triphenylphosphoniumbromid (13)

1) **5-(9-Anthryl)-2-methyl-2,4-pentadienol:** Analog 1) bei der Darstellung von **7**, aus 3.00 g (11.0 mmol) **12** in 80 ml Dichlormethan/40 ml Methanol, 1.00 g (26.4 mmol) aus Diglyme umkristallisiertes NaBH₄ in 20 ml Methanol; Ausb. 2.50 g (83%), Schmp. 87°C (Dichlormethan/Hexan). – (E)-Isomere: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.36$ (s, 1 H, 10"-H), 8.33–8.25 (m, 2 H, 1"-, 8"-H), 8.02–7.94 (m, 2 H, 4"-, 5"-H), 7.54–7.41 (m, 4 H, 2"-, 3"-, 6"-, 7"-H), 7.36 (d, $J_{5,4} = 15.71$ Hz, 1 H, 5-H), 6.86 (dd, $J_{4,3} = 11.0$ Hz, 1 H, 4-H), 6.56 (dd, $J_{3,CH_3} = 0.66$ Hz, 1 H, 3-H), 4.22–4.21 (m, 2 H, CH₂OH), 1.84 (d, 3 H, 2-CH₃).

C₂₀H₁₈O (274.4) Ber. C 87.56 H 6.61 Gef. C 87.66 H 6.68

2) Analog 2) bei der Darstellung von **7**, jedoch 1stdg. Röhren nach Zugabe von Phosphortribromid, 2stdg. Erhitzen auf 60°C nach Zugabe von Triphenylphosphan, Umkristallisation aus Ethanol und Chromatographie an Kieselgel mit Methanol/Dichlormethan (60:40), aus 2.50 g (9.11 mmol) 5-(9-Anthryl)-2-methyl-2,4-pentadienol in 50 ml Dichlormethan, 12.3 g (45.6 mmol) Phosphortribromid in 10 ml Dichlormethan, 4.00 g (15.3 mmol) Triphenylphosphan in 100 ml Toluol; Ausb. 1.70 g (31%) **13** als (E)/(Z)-Gemisch (78:22), Schmp. 147–148°C. – (E)-Isomere: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.31$ (s, 1 H, 10"-H), 8.11–8.07 (m, 2 H, 1"-, 8"-H), 7.95–7.68 (m, 17 H, 4"-, 5"-H, H_{Phenyl}), 7.44–7.38 (m, 4 H, 2"-, 3"-, 6"-, 7"-H), 7.13 (d, $J_{5,4} = 15.62$ Hz, 1 H, 5-H), 6.63 (dd, $J_{4,3} = 10.90$ Hz, 1 H, 4-H), 6.35 (d, 1 H, 3-H), 4.89 (d, $J_{CH_2P} = 15.51$ Hz, 2 H, CH₂P), 1.67–1.66 (m, 3 H, CH₃). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) (599.5): 516 (1) [M⁺ – Br⁻], 262 (100) [Ph₃P⁺], 258 (98) [M⁺ – Ph₃P⁺/Br⁻], 229 (4) [C₁₉H₁₅⁺], 215 (78) [C₁₇H₁₂⁺], 203 (25) [C₁₆H₁₁⁺], 202 (49) [C₁₆H₁₀⁺], 191 (27) [C₁₅H₁₀⁺], 178 (22) [C₁₄H₉⁺], 79 (42) [Br⁻].

Umsetzung von 13 mit 3: Wie für **5, 6** beschrieben, aus 1.20 g (5.50 mmol) **3** in 50 ml 1,2-Dichlormethan, 3.00 g (5.00 mmol) **13** in 50 ml THF, 6.00 ml (4.80 mmol) einer 0.8 M Lösung von BuLi in Hexan; Ausb. 0.36 g (15%) **15**, daneben 0.04 g (1.0%) **14**, Schmp. 124°C (Dichlormethan/Methanol). Die 4 Isomere von **15** werden mittels MPLC an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (94:6) und einem Fluß von 50 ml/min (Detektion bei $\lambda = 257$ nm) abgetrennt: Fraktion 1: Ausb. 5 mg (0.2%) (3Z,5Z)-**15**, Schmp. 103°C; Fraktion 2: Ausb. 105 mg (4%) (3Z)-**15**, Schmp. 122–123°C; Fraktion 3: Ausb. 250 mg (10%) (E)-Isomere von **15**, Schmp. 192–195°C. – ¹H-NMR

(CDCl₃): $\delta = 9.50$ (d, 1 H, CHO), 8.36 (s, 1 H, 10"-H), 8.35–8.28 (m, 2 H, 1"-, 8"-H), 8.02–7.96 (m, 2 H, 4"-, 5"-H), 7.48–7.44 (m, 4 H, 2"-, 3"-, 6"-, 7"-H), 7.42 (d, 1 H, 1-H), 7.0 (dd, $J_{2,1} = 15.55$ Hz, $J_{2,3} = 11.27$ Hz, 1 H, 2-H), 6.72 (d, $J_{2',1'} = 15.88$ Hz, 1 H, 2"-H), 6.54 (d, 1 H, 3-H), 6.40 (d, $J_{5,6} = 15.56$ Hz, 1 H, 5-H), 6.32 (dd, $J_{6,7} = 10.09$ Hz, 1 H, 6-H), 6.09 (dd, $J_{7,8} = 15.41$ Hz, 1 H, 7-H), 6.0 (dd, $J_{1',CHO} = 7.75$ Hz, 1 H, 1"-H), 5.69 (d, 1 H, 8-H), 1.93 (s, 3 H, CH₃), 1.63 (s, 12 H, CH₂).

C₃₄H₃₄O (458.6) Ber. C 89.04 H 7.47 Gef. C 88.95 H 7.33

(E)/(Z)-Isomere von **14**: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.37$, 8.36 (2 s, 2 H, 10"-H), 8.34–8.26 (m, 4 H, 1"-, 8"-H), 8.0–7.93 (m, 4 H, 4"-, 3"-H), 7.5–7.37 (m, 8 H, 2"-, 3"-, 6"-, 7"-H), 7.06–6.94 (m, 2 H, 2-H), 6.6–6.52 (m, 2 H, 3-H), 6.37–6.33 (m, 2 H, 5-H), 6.13–5.9 (m, 4 H, 6-, 7-H), 5.76–5.65 (m, 2 H, 8-H), 2.11–1.92 (m, 6 H, CH₃), 1.66–1.42 (m, 12 H, CH₂).

(3-{4-[8-(9-Anthryl)-5-methyl-1,3,5,7-octatetraen-1-yl]bicyclo[2.2.2]oct-1-yl}-2-propen-1-yl)triphenylphosphoniumbromid (16)

1) **1-[8-(9-Anthryl)-5-methyl-1,3,5,7-octatetraen-1-yl]-4-[2-(hydroxymethyl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan:** Analog 1) bei der Darstellung von **7**, jedoch Umkristallisation aus Hexan/Ethylacetat (98:2), aus 0.25 g (0.55 mmol) **15** in 100 ml 1,2-Dichlormethan/100 ml Methanol, 1.00 g (26.4 mmol) NaBH₄; Ausg. 0.24 g (95%), Schmp. 109°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.34$ (s, 1 H, 10"-H), 8.33–8.28 (m, 2 H, 1"-, 8"-H), 8.0–7.95 (m, 2 H, 4"-, 5"-H), 7.53–7.43 (m, 4 H, 2"-, 3"-, 6"-, 7"-H), 7.41 (d, 1 H, 1-H), 7.0 (dd, $J_{2,1} = 15.58$ Hz, $J_{2,3} = 11.38$ Hz, 1 H, 2-H), 6.52 (d, 1 H, 3-H), 6.42–6.27 (m, 2 H, 5-, 6-H), 6.07 (dd, $J_{7,8} = 15.48$ Hz, $J_{7,6} = 9.64$ Hz, 1 H, 7-H), 5.7 (d, 1 H, 8-H), 5.6 (d, $J_{2',1'} = 15.82$ Hz, 1 H, 2"-H), 5.48 (dt, $J_{1',CH_2} = 5.73$ Hz, 1 H, 1"-H), 4.08 (s, 2 H, CH₂OH), 1.92 (s, 3 H, 4-CH₃), 1.6–1.49 (m, 12 H, CH₂). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) (460.7): 461 (36) [M⁺ + 1], 460 (100) [M⁺⁺, Basispeak], 281 (53) [C₂₂H₁₇⁺], 267 (41) [C₂₁H₁₅⁺], 216 (12) [C₁₇H₁₂⁺], 203 (34) [C₁₆H₁₁⁺], 191 (26) [C₁₅H₁₁⁺], 178 (37) [C₁₄H₁₀⁺].

C₃₄H₃₆O Ber. 460.2766 Gef. 460.2760 (MS)

2) Analog 2) bei der Darstellung von **7**, jedoch 20stdg. Erhitzen auf 60°C nach Zugabe von Triphenylphosphan und Ausfällen mit Diethylether, aus 0.24 g (0.52 mmol) 1-[8-(9-Anthryl)-5-methyl-1,3,5,7-octatetraen-1-yl]-4-[2-(hydroxymethyl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan in 50 ml 1,2-Dichlormethan, 2.80 g (10.3 mmol) Phosphortribromid in 10 ml 1,2-Dichlormethan, 1.00 g (3.81 mmol) Triphenylphosphan in 100 ml Toluol; Ausb. 0.20 g (49%) **16** als (E)/(Z)-Gemisch (70:30), Schmp. >98°C (Zers.). – (E)-Isomere: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.36$ (s, 1 H, 10"-H), 8.33–8.28 (m, 2 H, 1"-, 8"-H), 8.01–7.95 (m, 2 H, 4"-, 5"-H), 7.91–7.60 (m, 15 H, H_{Phenyl}), 7.47–7.44 (m, 4 H, 2"-, 3"-, 6"-, 7"-H), 7.38 (d, 1 H, 1-H), 7.0 (dd, $J_{2,1} = 15.54$ Hz, $J_{2,3} = 11.34$ Hz, 1 H, 2-H), 6.53 (d, 1 H, 3-H), 6.34–6.30 (m, 2 H, 5-, 6-H), 6.0 (dd, $J_{7,8} = 15.69$ Hz, $J_{7,6} = 9.22$ Hz, 1 H, 7-H), 5.71 (d, 1 H, 8-H), 5.65 (d, $J_{2',1'} = 15.38$ Hz, 1 H, 2"-H), 5.15 (dt, $J_{1',CH_2} = 7.39$ Hz, 1 H, 1"-H), 4.78 (dd, $J_{CH_2P} = 15.20$ Hz, 2 H, CH₂P), 1.92 (s, 3 H, CH₃), 1.61–1.46 (m, 12 H, CH₂). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) (785.8): 446 (1) [M⁺⁺ – Ph₃P⁺/Br⁻], 281 (1) [C₂₂H₁₇⁺], 262 (100) [Ph₃P⁺], 108 (39) [C₈H₁₂⁺].

(Z)-Isomere: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.41$ (s, 1 H, 10"-H), 8.13–8.10 (m, 2 H, 1"-, 8"-H), 2.03, 1.97 (s, 3 H, CH₃).

Kopplung des TPP-Polyenals 8 mit 16 zu 1-[8-(9-Anthryl)-5-methyl-1,3,5,7-octatetraen-1-yl]-4-[5-methyl-8-[2-(5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrinyl)]-1,3,5,7-octatetraen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan (17): Wie bei **10** und **11** beschrieben, jedoch Chromatographie mit Dichlormethan, aus 0.12 g (0.15 mmol) **16** in 20 ml Diethylether, 0.09 g (0.13 mmol) **8** in 50 ml 1,2-Dichlormethan und 1.50 ml (1.50 mmol) 1 M BuLi in 10 ml Diethylether; Ausb. 50 mg

(35%). Die (*Z*)-Isomeren werden mittels MPLC an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (94:6) und einem Fluß von 50 ml/min (Detektion bei $\lambda = 257$ bzw. 425 nm) abgetrennt. Das (*E*)-Isomere wird mehrmals chromatographiert und aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert; Ausb. 15 mg (10%), Schmp. $> 270^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.90$ (s, 1 H, 3"-H), 8.89–8.70 (m, 6 H, 7"-, 8"-, 12"-, 13"-, 17"-, 18"-H), 8.36 (s, 1 H, 10"-H), 8.34–8.30 (m, 2 H, 1'-, 8'-H), 8.24–8.08 (m, 8 H, *o*-H_{Phenyl}), 8.03–7.95 (m, 2 H, 4'-, 5'-H), 7.88–7.71 (m, 12 H, *m*, *p*-H_{Phenyl}), 7.51–7.40 (m, 4 H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 7.35 (d, $J_{1,2} = 15.70$ Hz, 1 H, 1-H), 7.33 (d, $J_{1',2'} = 15.80$ Hz, 1 H, 1"-H), 7.33 (dd, $J_{2',3'} = 10.90$ Hz, 1 H, 2"-H), 7.02 (dd, $J_{2,3} = 11.39$ Hz, 1 H, 2-H), 6.55 (d, 1 H, 3-H), 6.36 (d, $J_{5',6'} = 16.04$ Hz, 1 H, 5"-H), 6.33 (d, $J_{5,6} = 15.56$ Hz, 1 H, 5-H), 6.28 (d, 1 H, 3"-H), 6.13 (dd, $J_{7',8'} = 15.43$ Hz, $J_{7',6'} = 10.76$ Hz, 1 H, 7"-H), 6.09 (dd, $J_{6,6',5,5'} = 16.54$ Hz, $J_{6,6',7,7'} = 10.75$ Hz, 2 H, 6-, 6"-H), 5.83 (dd, $J_{7,8} = 16.48$ Hz, $J_{7,6} = 11.84$ Hz, 1 H, 7-H), 5.74 (d, 1 H, 8"-H), 5.73 (d, 1 H, 8-H), 2.02 (s, 3 H, 4"-CH₃), 1.95 (s, 3 H, 4-CH₃), 1.6–1.31 (m, 12 H, CH₂), –2.57 (s, 2 H, NH).

$\text{C}_{84}\text{H}_{70}\text{N}_4$ (1135.5) Ber. C 88.85 H 6.21 N 4.93
Gef. C 86.30 H 6.27 N 4.62

1,4-Bis[2-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan (18): In einen Zweihalskolben mit Rückflußkühler gibt man zu 4.65 g (21.3 mmol) **3**, 11.8 g (113 mmol) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol und 20.0 g Orthoameisensäure-trimethylester in 100 ml Hexan unter Rühren 70.0 mg (0.40 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure. Nach 30 min setzt man festes Natriumcarbonat zu und röhrt noch 2 h. Der Feststoff wird über eine Glasfritte abgesaugt und mit Hexan gewaschen. Das Filtrat wird eingeengt, und den Rückstand läßt man in der Kälte auskristallisieren; Ausb. 6.65 g (80%), Schmp. 197–199°C. — (*E*)-Isomere: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.79$ (dd, $J_{2,1} = 15.92$ Hz, $J_{2,2'} = 0.56$ Hz, 2 H, 2-H), 5.39 (dd, $J_{1,2} = 5.60$ Hz, 2 H, 1-H), 4.78 (d, 2 H, 2"-H), 3.65–3.46 (m, 8 H, 4'-, 6'-H, AB-System), 1.51 (s, 12 H, CH₂), 1.20, 0.72 (2 s, 12 H, 5'-CH₃).

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (390.6) Ber. C 73.81 H 9.81 Gef. C 73.83 H 9.78

1-[2-(Formyl)ethen-1-yl]-4-[2-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan (19): In einen Zweihalskolben mit Rückflußkühler gibt man bei Raumtemp. zu 6.65 g (17.0 mmol) **18** in 100 ml Methanol/3.5 ml Wasser unter Rühren 10 ml Trifluoresigsäure. Nach 30 min werden 10.0 g Natriumcarbonat zugesetzt, und es wird noch 1 h gerührt. Der Feststoff wird über eine Glasfritte abgesaugt und mit Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan/Diethylether (9:1) chromatographiert; Ausb. 1.80 g (35%), Schmp. 134°C, daneben 0.58 g (9.0%) **18**. — (*E*)-Isomere: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.47$ (d, $J_{\text{CHO},1} = 7.77$ Hz, 1 H, CHO), 6.69 (d, $J_{2,1} = 15.89$ Hz, 1 H, 2-H), 5.97 (dd, 1 H, 1-H), 5.81 (dd, $J_{2',1'} = 16.10$ Hz, $J_{2',2'} = 0.61$ Hz, 1 H, 2"-H), 5.42 (dd, $J_{1',2'} = 5.50$ Hz, 1 H, 1"-H), 4.80 (dd, 1 H, 2'-H), 3.66–3.47 (m, 4 H, AB-System, 4'-, 6'-H), 1.71–1.51 (m, 12 H, CH₂), 1.21, 0.73 (2 s, 6 H, 5'-CH₃).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (304.4) Ber. C 74.96 H 9.27 Gef. C 75.08 H 9.40

Umsetzung von **19** zu **5** bzw. **15**

1) a) **1-[4-(9-Anthryl)-1,3-butadien-1-yl]-4-[2-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan:** Wie bei **10** und **11** beschrieben, aus 1.8 g (5.9 mmol) **19** in 50 ml Diethylether, 5.3 g (10 mmol) **4** in 50 ml Diethylether, 10 ml (10 mmol) einer 1 M Lösung von BuLi in Hexan und durch 20stdg. Röhren bei Raumtemp.; Ausb. 1.6 g (57%), Schmp. 215–217°C (Hexan/Toluol). — (*E*)-Isomere: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.34$ (s, 1 H, 10"-H), 8.32–8.26 (m, 2 H, 1', 2"-H), 8.0–7.95 (m, 2 H, 4', 5'-H), 7.47–7.42 (m, 4 H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.26 (d, $J_{1,2} = 15.55$ Hz, 1 H, 1-H), 6.55 (dd, $J_{2,3} = 10.45$ Hz, 1 H, 2-H), 6.36 (dd, $J_{3,4} = 15.20$ Hz, 1 H, 3-H), 5.84 (d, $J_{2',1'} = 15.47$ Hz, 1 H, 2"-H), 5.75 (dd, 1 H, 4-H), 5.45 (dd, $J_{1',2'} =$

5.57 Hz, 1 H, 1"-H), 4.81 (d, 1 H, 2"-H), 3.67–3.48 (m, 4 H, 4"-, 6"-H, AB-System), 1.62–1.61 (m, 12 H, CH₂), 1.22, 0.74 (2 s, 6 H, 5"-CH₃).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_2$ (478.7) Ber. C 85.31 H 8.00 Gef. C 85.50 H 8.09

b) **1-[8-(9-Anthryl)-5-methyl-1,3,5,7-octatetraen-1-yl]-4-[2-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan:** Aus 1.5 g (4.9 mmol) **19** in 20 ml Diethylether, 2.9 g (5.0 mmol) **13** in 50 ml Diethylether, 5.0 ml (5.0 mmol) einer 1 M Lösung von BuLi in Hexan und durch Deprotonierung bei 0°C; Ausb. 1.0 g (37%), Schmp. 172°C (Petrolether). — (*E*)/(*Z*)-Isomere: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.35$ (s, 1 H, 10"-H), 8.33–8.28 (m, 2 H, 1', 8"-H), 8.0–7.95 (m, 2 H, 4', 5'-H), 7.49–7.43 (m, 4 H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.41 (d, 1 H, 1-H), 7.05 bis 6.92 (m, 1 H, 2-H), 6.65–6.50 (m, 1 H, 3-H), 6.44–6.26 (m, 2 H, 5-, 6-H), 6.12–5.65 (m, 3 H, 2", 7-, 8-H), 5.47–5.37 (m, 1 H, 1"-H), 4.77–4.73 (m, 1 H, 2"-H), 3.69–3.39 (m, 4 H, 4"-, 6"-H, AB-System), 2.09, 1.93 (2 s, 3 H, 4-CH₃), 1.58 (s, 12 H, CH₂), 1.23, 0.73 (2 s, 6 H, 5"-H).

$\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{O}_2$ (544.8) Ber. C 85.98 H 8.14 Gef. C 85.86 H 7.97

2) **Acetalspaltung:** a) Wie bei **19** beschrieben, aus 0.50 g (1.04 mmol) **1-[4-(9-Anthryl)-1,3-butadien-1-yl]-4-[2-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan** in 50 ml Dichlormethan/50 ml absolut. Ethanol, 10 ml Wasser, 1 ml Trifluoressigsäure und durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan; Ausb. 0.38 g (93%) **5**.

b) Aus 1.00 g (1.83 mmol) **1-[8-(9-Anthryl)-5-methyl-1,3,5,7-octatetraen-1-yl]-4-[2-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan** in 50 ml Dichlormethan/50 ml Ethanol, 1 ml Wasser, 20 ml Trifluoressigsäure, bei einer Reaktionszeit von 30 min und durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan; Ausb. 0.75 g (89%) **15**.

[1] T. Kesmarszky, Dissertation, Univ. Stuttgart, 1990.

[2] a) H. Kuhn in *Biophysik* (Hrsg.: W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl, H. Ziegler), Springer, Berlin, 1982, S. 289. — [2b] G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, *240*, 440–447. — [2c] H. Heitele, P. Finckh, S. Weeren, F. Pöllinger, M. E. Michel-Beyerle, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5173–5179. — [2d] J. A. Schmidt, A. R. McIntosh, C. A. Weedon, J. R. Bolton, S. J. Connolly, J. K. Hurley, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1733–1740. — [2e] F. C. De Schryver, P. Collart, J. Vandendriessche, R. Goedeweck, A. Swinnen, M. Van der Auweraer, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 159–166. — [2f] R. W. Munn, *Chem. Br.* **1984**, *20*, 518–524.

[3] a) M. Calvin, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 369–374. — [3b] H. Kuhn, *Phys. Rev. A*, **1986**, *34*, 3409–3425. — [3c] A. D. Joran, B. A. Leland, M. P. Felker, A. H. Zewail, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *Nature (London)* **1987**, *327*, 508–511. — [3d] G. McLendon, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 160–167. — [3e] V. V. Borovkov, R. P. Evstigneeva, L. N. Strekova, E. I. Filippovich, R. F. Khairutdinov, *Usp. Khim.* **1989**, *58*, 1032–1063.

[4] a) F. L. Carter, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1983**, *1*, 959–968. — [4b] M. R. Bryce, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B* **1986**, *82*, 377–394. — [4c] D. Haarer, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 1576–1579. — [4d] J. J. Hopfield, J. N. Onuchic, D. N. Beratan, *Science* **1988**, *241*, 817–820. — [4e] J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–115.

[5] a) F. Effenberger, H. Schlosser, P. Bäuerle, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 274–277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 281–284. — [5b] S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, F. Effenberger, H. Schlosser, *Synth. Met.* **1989**, *29*, E517–E524. — [5c] B. Heine, E. Sigmund, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, F. Effenberger, H. Schlosser, *J. Mol. Electronics* **1990**, *6*, 51–60.

[6] a) G. Blessing, N. Holl, H. Port, H. C. Wolf, F. Effenberger, T. Kesmarszky, H. Schlosser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *183*, 21–30. — [6b] F. Effenberger, H. C. Wolf, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 117–123.

- [⁷] F. Effenberger, H. Schlosser, *Synthesis* **1990**, 1085–1094.
- [⁸] [^{8a}] K. Kumar, S. S. Wang, C. N. Sukenik, *J. Org. Chem.* **1984**, **49**, 665–670. — [^{8b}] E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647–2650.
- [⁹] [^{9a}] L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel, V. G. Toscano, *Chem. Ber.* **1962**, **95**, 581–601. — [^{9b}] W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, **83**, 1733–1738.
- [¹⁰] J. Wolinsky, K. L. Erickson, *J. Org. Chem.* **1965**, **30**, 2208–2211.
- [¹¹] G. Benz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1983**, Bd. E3, S. 437ff.
- [¹²] [^{12a}] I. M. Goldman, *J. Org. Chem.* **1969**, **34**, 1979–1981. — [^{12b}] E. F. Pratt, J. F. Van de Castle, *J. Org. Chem.* **1961**, **26**, 2973–2975.
- [¹³] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen, T. Walker, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1094–1111.
- [¹⁴] S. Akiyama, K. Nakasaki, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, **44**, 2231–2236.
- [¹⁵] Y. Takeuchi, S. Akiyama, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, **45**, 3183–3187.
- [¹⁶] [^{16a}] G. V. Ponomarev, G. B. Maravin, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1982**, **18**, 50–55. — [^{16b}] M. J. Crossley, M. M. Harding, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, **108**, 3608–3613.
- [¹⁷] [^{17a}] H. J. Callot, *Tetrahedron* **1973**, **29**, 899–901. — [^{17b}] H. J. Callot, B. Castro, C. Selve, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2877–2880.
- [¹⁸] [^{18a}] A. Nürrenbach, J. Paust, H. Pommer, J. Schneider, B. Schulz, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1146–1159. — [^{18b}] H. Pommer, P. C. Thieme, *Top. Curr. Chem.* **1983**, **109**, 166–188.
- [¹⁹] C.-P. Niesert, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart, **1988**.
- [²⁰] K. Bernhard, G. Englert, H. Mayer, R. K. Müller, A. Rüttimann, M. Vecchi, E. Widmer, R. Zell, *Helv. Chim. Acta* **1981**, **64**, 2469–2484. [66/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 84774-84-5 / **2**: 867-13-0 / **3**: 140361-36-0 / **4**: 33895-18-0 / **5**: 129683-19-8 / **6**: 140361-37-1 / **7**: 140361-38-2 / **8**: 140361-39-3 / **9**: 112549-20-9 / **10**: 140388-81-4 / **11**: 129713-95-7 / **12**: 140361-40-6 / **13** (Isomer 1): 140361-41-7 / **13** (Isomer 2): 140361-51-9 / **14**: 140361-42-8 / **15** (Isomer 1): 140361-43-9 / **15** (Isomer 2): 140460-12-4 / **15** (Isomer 3): 140460-13-5 / **16** (Isomer 1): 140361-44-0 / **16** (Isomer 2): 140460-14-6 / **17**: 140388-82-5 / **18**: 140361-45-1 / **19**: 140361-46-2 / 1,4-Bis[2-(ethoxycarbonyl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan: 140361-47-3 / 1,4-Bis[2-(hydroxymethyl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan: 140361-48-4 / 1-[4-(9-Anthryl)-1,3-butadien-1-yl]-4-[2-(hydroxymethyl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan: 140361-49-5 / (4,4-Dimethoxy-3-methyl-2-butenyl)triphenylphosphoniumchlorid: 53393-73-0 / 2-Formyl-5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrin: 71159-98-3 / 9-Formylanthracen: 642-31-9 / 5-(9-Anthryl)-2-methyl-2,4-pentadienol: 140361-50-8 / 1-[8-(9-Anthryl)-5-methyl-1,3,5,7-octatetraen-1-yl]-4-[2-(hydroxymethyl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan: 140361-52-0 / 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol: 126-30-7 / 1-[4-(9-Anthryl)-1,3-butadien-1-yl]-4-[2-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan: 140361-53-1 / 1-[8-(9-Anthryl)-5-methyl-1,3,5,7-octatetraen-1-yl]-4-[2-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan (Isomer 1): 140361-54-2 / 1-[8-(9-Anthryl)-5-methyl-1,3,5,7-octatetraen-1-yl]-4-[2-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)ethen-1-yl]bicyclo[2.2.2]octan (Isomer 2): 140460-15-7