

Herstellung konjugierter Polyene mit Anthryl- und *N*-Methylpyridinium-Endgruppen

Franz Effenberger,* Claus-Peter Niesert¹

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

Received 4 May 1992

Preparation of Conjugated Polyenes with Anthryl and *N*-Methylpyridinium Terminal Groups

The synthesis of terminally donor-acceptor substituted polyenes from the respective aldehydes via Horner reactions is described. As donor group the 9-anthryl and as acceptor moiety the 4-(*N*-methyl)pyridinium residue were chosen. A bicyclo[2.2.2]octane unit was incorporated into the chain to interrupt the conjugation. The separation and characterization of the mixtures of *Z/E*-isomers obtained in the syntheses was possible.

In einer früheren Arbeit² haben wir über Synthesen endständig substituierter konjugierter Polyene berichtet, die Modellverbindungen für einen intramolekularen Energietransfer darstellen³. Neben dem Energietransfer sollten jetzt auch die Möglichkeiten und die Beeinflussungen eines intramolekularen Elektronentransfers über konjugierte Polyene hinweg untersucht werden. Als Endgruppen für den Energietransfer haben sich der 9-Anthrylrest als Donor und die Tetraphenylporphyrinylgruppe als Akzeptor gut bewährt^{2,3}, da durch sterisch bedingte Verdrillungen von Donor, Polyen und Akzeptor gegeneinander eine selektive Anregung des Donors und eine selektive Desaktivierung (Fluoreszenz) des Akzeptors möglich ist.

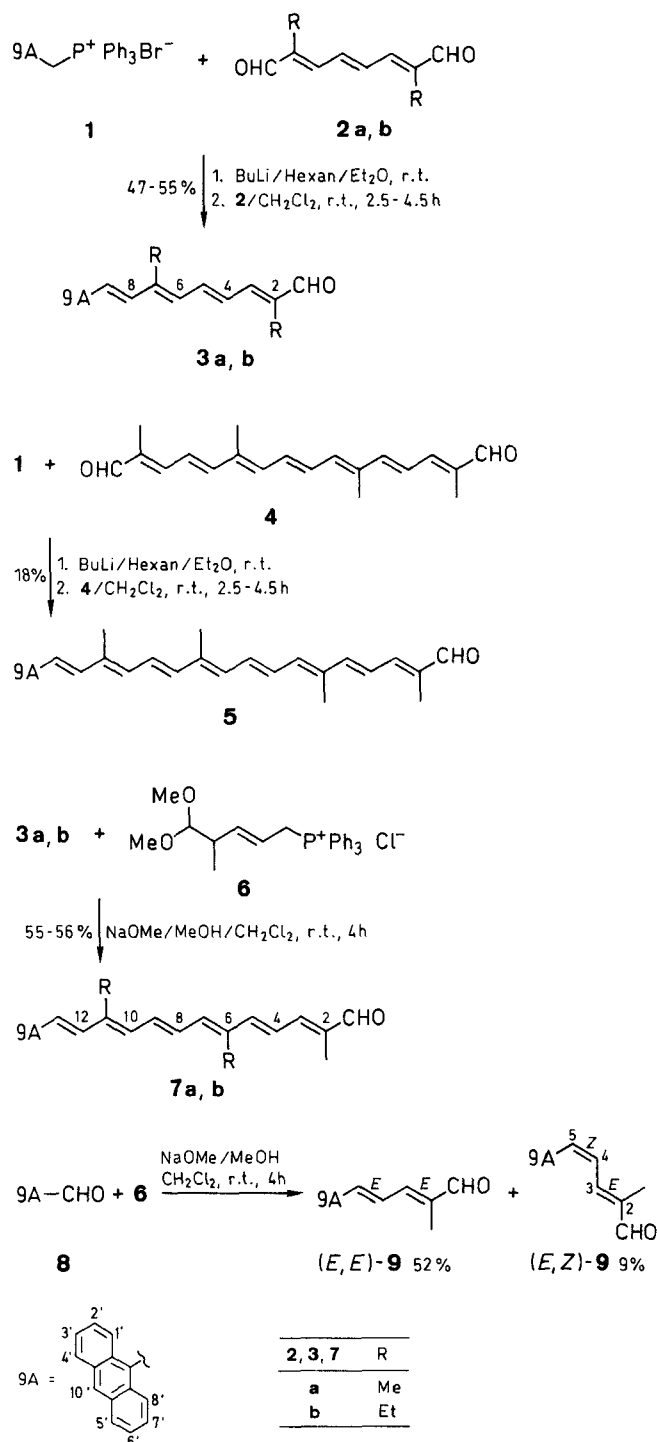
Um einen photoinduzierten Elektronentransfer vom Donor zum Akzeptor zu ermöglichen, muß ein ausreichendes Energiegefälle zwischen dem photoangeregten Donor und dem ladungstrennten Zustand bestehen⁴. Als photoanregbarer Donor sollte wiederum der 9-Anthrylrest dienen, der über konjugierte Polyene mit *N*-Methylpyridinium-Verbindungen, die starke Elektronenakzeptoren sind, verknüpft werden sollte.

Die Methoden der phosphoraktivierten Olefinierung⁵, die auf die Herstellung verschiedener Polyene mit aromatischen Endgruppen angewandt worden waren^{2,3,6}, sollten auch für die Synthese dieser Verbindungen eingesetzt werden.

Während der Anfertigung dieser Arbeit berichteten Lehn et al.⁷ über die Eignung Donor-Akzeptor-substituierter Polyene für einen intramolekularen Elektronentransfer, wobei jedoch in den untersuchten Systemen die gewählten Endgruppen aufgrund zu geringer sterischer Hinderung nicht selektiv anregbar waren.

1. (9-Anthryl)polyenale 3, 5, 7 und 9

In einer Wittig-Olefinierung haben wir durch Zutropfen des aus [(9-Anthryl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**1**) mit Butyllithium erhaltenen Ylids zu den entsprechend substituierten Dialdehyden **2a** und **2b** die 2,7-Dialkyl-9-(9-anthryl)-nonatetraenale **3a, b** erhalten². Entsprechend läßt sich **1** mit Crocetininaldehyd **4** zu 17-(9-Anthryl)-2,6,11,15-tetramethylheptadecaenale **5** umsetzen (Schema 1). Dabei werden optimale Ausbeuten mit einem geringen Überschuß an **1** erzielt (Tabelle 1).



Scheme 1

Durch Umsetzung des Acetalphosphoniumsalzes **6** mit den Polyenalen **3a, b** sowie mit 9-Anthrylcarbaldehyd (**8**) haben wir in einer Wittig-Reaktion die jeweils um 2-Doppelbindungen verlängerten Aldehyde **7a, b** bzw. **9** hergestellt (Schema 1). Die acetalgeschützte Verbindung **6** führt zu weniger Nebenprodukten als die Formyl-Verbindung

Tabelle 1. Hergestellte (9-Anthryl)polyenale 3, 5, 7 und 9

Edukte/Bedingungen					Pro- dukt	Aus- beute ^a (%)	Aus- beute ^b (%)	mp (°C) (Solvens) ^c	Summen- formel ^d (Molmasse)	<i>all-E</i> (%)
1, 6 (mmol)	Solvens (mL)	Base (mL)	2-4, 8 (mmol)	CH ₂ Cl ₂ (mL)						
1 (1.7)	Et ₂ O (10)	BuLi (1.1)	2a (1.2)	40	3a	72	47	215 ² (Tol/MeOH)	C ₂₅ H ₂₂ O (338.4)	98.7
1 (3.6)	Et ₂ O (15)	BuLi (2.3)	2b (3.0)	150	3b	69	55	196–197 (Tol/MeOH)	C ₂₇ H ₂₆ O (366.5)	97.9
1 (1.8)	Et ₂ O (10)	BuLi (1.2)	4 (1.5)	60	5	39	18	197–198 ² (Tol/MeOH)	C ₃₅ H ₃₄ O (470.7)	> 99
6 (3.1/3.1)	CH ₂ Cl ₂ (10/10)	NaOMe (3.1/3.1)	3a ^e (1.45)	70	7a	84	56	185–186 (Tol/MeOH)	C ₃₀ H ₂₈ O (404.6)	> 99
6 (1.2/0.5)	CH ₂ Cl ₂ (30/10)	NaOMe (1.3/0.5)	3b (0.65)	10	7b	69	55	131.5–132.5 (Tol/MeOH)	C ₃₂ H ₃₂ O (432.6)	> 99
6 (6.0)	CH ₂ Cl ₂ (40)	NaOMe (6.0)	8 (5.0)	20	(<i>E,E</i>)-9	64	52	124–125 (MeOH)	C ₂₀ H ₁₆ O (272.3)	97.8
					(<i>E,Z</i>)-9	13	9	142.5–143.5 (MeOH)	C ₂₀ H ₁₆ O (272.3)	98.1

^a Nach Chromatographie.^b Nach zusätzlicher Umkristallisation.^c Tol = Toluol.^d Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C ± 0.38, H ± 0.22).^e 3a und NaOMe werden in CH₂Cl₂ vorgelegt und 6 innerhalb 1–2 h zugetropft.

Tabelle 2. Hergestellte 4-[(9-Anthryl)polyenyl]pyridine 11

Edukte/Bedingungen					Produkt	Aus- beute ^a (%)	Aus- beute ^b (%)	mp (°C) (Solvens)	Summenformel ^c (Molmasse)
3, 5, 7-9 (mmol)	10 (mmol)	18-Krone-6 (mmol)	NaH (mmol)	THF (mL)					
3a (0.93)	1.12	0.35	3.46	200	11a	95	64	194–195 (CH ₂ Cl ₂ /MeOH)	C ₃₁ H ₂₇ N (413.6)
3b (1.10)	1.27	0.43	5.60	200	11b	70	50	170–170.5 (CH ₂ Cl ₂ /MeOH)	C ₃₃ H ₃₁ N (441.6)
5 (0.46)	0.53	0.22	3.74	200	11c	82	54	213–214 (CH ₂ Cl ₂ /MeOH)	C ₄₁ H ₃₉ N (545.8)
7a (0.74)	0.85	0.87	7.10	150	11d	90	75	195–196 (CH ₂ Cl ₂ /MeOH)	C ₃₆ H ₃₃ N (479.7)
7b (0.67)	0.78	0.37	4.28	200	11e	65	53	183.5–185 (CH ₂ Cl ₂ /MeOH)	C ₃₈ H ₃₇ N (507.7)
(<i>E,E</i>)-9 (1.0)	1.10	0.28	4.00	150	11f	94	63	209.5–210 (EtOH)	C ₂₆ H ₂₁ N (347.5)
(<i>E,Z</i>)-9 (1.14)	1.31	0.30	4.25	150	(<i>SZ</i>)-11f	99	78	217–218 (EtOH)	C ₂₆ H ₂₁ N (347.5)
8 (1.50)	1.70	0.60	6.54	200	11g	97	53	164–165 (MeOH)	C ₂₁ H ₁₅ N (281.4)

^a Nach Chromatographie.^b Nach zusätzlicher Umkristallisation.^c Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C ± 0.48, H ± 0.21, N ± 0.51)

selbst, die oft in der Carotinoid-Synthese eingesetzt wurde⁹. Die Lösung aus den entsprechenden Aldehyden 3 bzw. 8 und einem Überschuß an 6 (ca. 1 M Lösung in Methanol) wird zu Natriummethanolat in Methanol getropft. Während der Aldehyd 8 bereits mit einem geringen Überschuß an 6 nahezu vollständig umgesetzt wird, ist bei den länger-kettigen Verbindungen 3a, b eine Nachdosierung an Methanolat- und Phosphoniumsalz-Lösung erforderlich. Durch anschließende Säulen-chromatographie an Kieselgel erfolgt sowohl die Acetal-spaltung als auch eine Anreicherung des jeweiligen *all-E*-Isomeren aus dem Isomerengemisch; bei 9 wurde auf diese Weise sogar eine weitgehende Trennung des *all-E*-Isomeren (*E,E*-9) und des *2E,4Z*-Isomeren (*E,Z*-9) erreicht. Umkristallisation liefert die Verbindungen 7 mit einem *all-E*-Isomerenanteil von > 97% (Tabelle 1).

Die analytische Trennung der als *E/Z*-Isomerengemisch anfallenden Produkte sowie die Überprüfung der Isome-renreinheit erfolgt mittels HPLC². Alle beschriebenen

Polyen-Isomerengemische ließen sich an Kieselgel oder Cyanpropyl-modifiziertem Kieselgel trennen, wobei die *all-E*-Isomere stets die längste Retentionszeit besaßen. Die Struktur-Zuordnung wurde mit Hochfeld-¹H-NMR-Spektren (aufgenommen bei 250–300 MHz) und einem Vergleich mit den Literaturdaten verschiedener Caroti-noid-Derivate¹⁰ vorgenommen. Dabei wurde auch die Allylkopplung der Methyl-Substituenten mit benachbar-ten olefinischen Protonen in der Polyenkette herangezogen¹⁰. Die Kopplungskonstante *J* beträgt bis zu 1 Hz; oft ist die Kopplung jedoch nicht aufgelöst und führt dann nur zu einer signifikanten Linienverbreiterung. Die *E*-Konfiguration der jeweils neugeknüpften Doppelbin-dung wird durch die ³*J*_{H,H}-Kopplungskonstanten von 14.2–17.0 Hz belegt. Die Kopplungskonstanten der *Z*-Doppelbindung bewegen sich demgegenüber im Be-reich von *J* = 11 Hz. Die *Z*-Konfiguration führt darüber hinaus zu einer Veränderung der chemischen Verschie-bung der Protonen in Nachbarstellung zur *Z*-konfigurier-ten Doppelbindung um 0.3–0.9 ppm¹⁰.

Die Strukturzuordnung von Doppelbindungen mit Methyl- bzw. Ethyl-Substituenten wurde durch Vergleich innerhalb homologer Reihen und mit Literaturdaten erreicht. In Tabelle 5 sind exemplarisch die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **3b**, **5b** sowie (*E,E*)- und (*E,Z*)-**9** angegeben¹¹. Am Beispiel von **3a** konnte die *all-E*-Geometrie zusätzlich durch eine Röntgenstruktur-Analyse gesichert werden.

2. 4-[(9-Anthryl)polyenyl]pyridine **11**

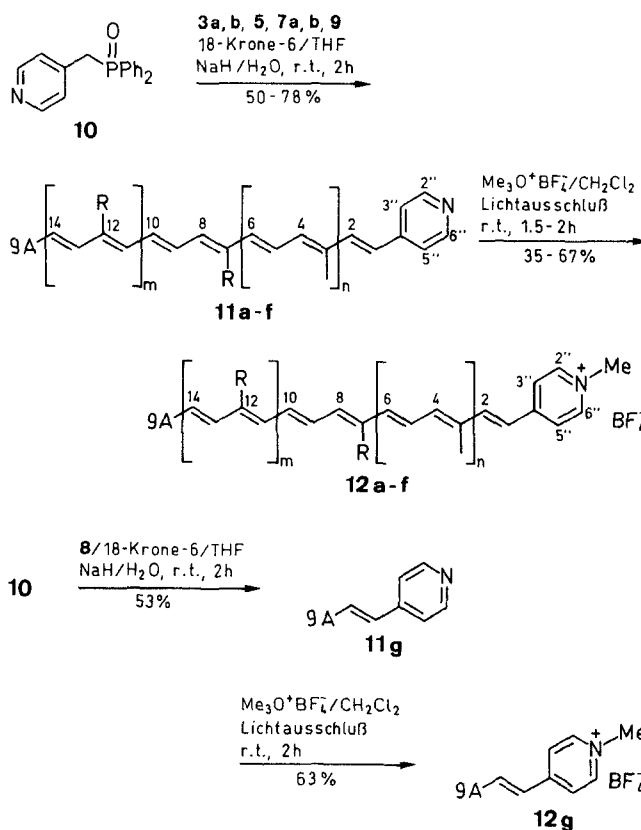
Die Pyridin-substituierten (9-Anthryl)polyene **11** haben wir in einer Horner-Reaktion^{1,6} mit Diphenyl(4-pyridylmethyl)phosphinoxid (**10**)^{6,12} unter Phasentransferkatalyse¹³ mit Kronenether (18-Krone-6) und einem Überschuß an Natriumhydrid herstellen können (Schema 2).

Zur Aktivierung des Natriumhydrids werden jeweils 20–50 μL Wasser zugesetzt.

Die Polyenpyridine **11** wurden nach Chromatographie und Umkristallisation in guten Ausbeuten erhalten (Tabelle 2). Sie entstehen ausschließlich in der gewünschten *E*-Konfiguration¹⁴, wie wiederum durch vollständige Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Daten belegt werden konnte. Im *5Z*-Isomer von **11f** [(*5Z*)-**11f**] sind sowohl die olefinischen als auch die Pyridin-Protonen hochfeldverschoben, was auf einen Anisotropieeffekt des Anthracens zurückzuführen ist. Von allen angegebenen Verbindungen **11** ist bisher nur **11g** literaturbekannt und hinsichtlich des Fluoreszenzverhaltens untersucht worden¹⁵.

3. 4-[(9-Anthryl)polyenyl]-1-methylpyridiniumsalze **12**

Um hohe Reaktionstemperaturen zu vermeiden, die möglicherweise zu thermischen Isomerisierungen führen könnten, und um gleichzeitig mit der Methylierung ein elektrochemisch weitgehend inertes Anion einzuführen, wurden die Verbindungen **11** mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat ($\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$)¹⁶ methyliert¹. Auf diese Weise ist die Herstellung der Pyridiniumsalze **12** bei Raumtemperatur in kurzer Reaktionszeit möglich (Schema 2, Tabelle 3).



11, 12	R	m	n	11, 12	R	m	n
a	Me	1	0	d	Me	1	1
b	Et	1	0	e	Et	1	1
c	Me	2	1	f	Me	0	0

Schema 2

Die Reaktion läuft dabei heterogen ab. Das Oxoniumsalz wird in Dichlormethan mit Ultraschall fein suspendiert und dann das entsprechende Polyenpyridin **11** zugesetzt. Die allgemein stark farbigen Verbindungen **12** liegen nach $^1\text{H-NMR}$ -Daten in der *all-E*-Konfiguration vor.

Tabelle 3. Hergestellte 4-[(9-Anthryl)polyenyl]pyridiniumsalze **12**

Edukte/Bedingungen					Produkt	Ausbeute (%)	mp (°C) (Solvens) ^a	Summenformel ^b (Molmasse)	<i>all-E</i> (%)
11 (mmol)	$\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ (mmol)	CH_2Cl_2 (mL)	Zeit (h)	Methode					
11a (0.39)	0.41	40	4	A	12a	67	247–247.5 (Ac/Et ₂ O)	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{N}$ (515.4)	> 98
11b (0.47)	0.48	100	1	A	12b	35	196.5–197.5 (EtOH)	$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{BF}_4\text{N}$ (543.5)	> 98
11c (0.20)	0.21	100	1	A	12c	49	199–200 (EtOH)	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{BF}_4\text{N}$ (647.6)	> 98
11d (0.48)	0.50	90	1.5	A	12d	60	226–227 (Ac/Et ₂ O)	$\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$ (581.5)	> 98
11e (0.30)	0.31	100	1	B	12e	67	151–152 (EtOH)	$\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{BF}_4\text{N}$ (609.6)	> 98
11f (0.32)	0.33	40	2	B	12f	58	204.5–205.5 (Ac/Et ₂ O)	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{N}$ (449.3)	> 95
(<i>5Z</i>)- 11f (0.30)	0.30	30	2	B	(<i>5Z</i>)- 12f	52	147–150 (Ac/Et ₂ O)	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{N}$ (449.3)	> 97
11g (0.50)	0.49	30	2	A	12g	63	227–228 (EtOH)	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{N}$ (383.2)	> 98

^a Ac = Aceton.

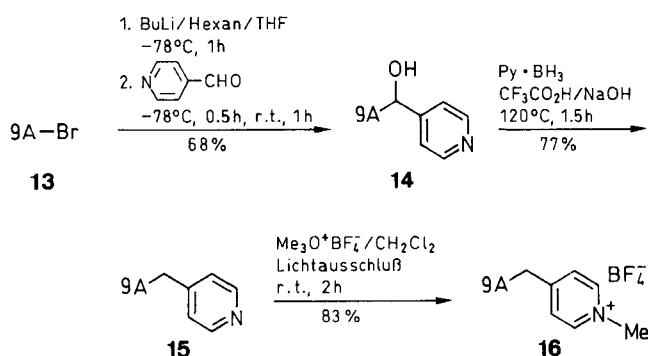
^b Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C \pm 0.92, H \pm 0.28, N \pm 0.35).

4. Durch Spacer unterbrochene Verbindungen: 4-(9-Anthrylmethyl)pyridin (15), 4-[(9-Anthryl)polyenyl]bicyclooct-1-ylpyridin 20 sowie deren *N*-Methylpyridiniumsalze 16 und 21

Eine theoretisch und praktisch wichtige Frage bei der Postulierung eines intramolekularen Elektronentransfers über konjugierte Polyene hinweg ist die Frage, ob durch Unterbrechung der Konjugation mittels eines Bicycloalkans als Spacer auch der Elektronentransfer unterbrochen werden kann.

Wir haben deshalb einerseits die Verbindung 16, bei der Donor und Akzeptor nur über eine Methylenbrücke miteinander verknüpft sind, hergestellt und zum anderen die Verbindung 21 synthetisiert, die sich von den Verbindungen 12 durch den Einbau einer Bicyclo[2.2.2]octan-Einheit als Spacer unterscheidet.

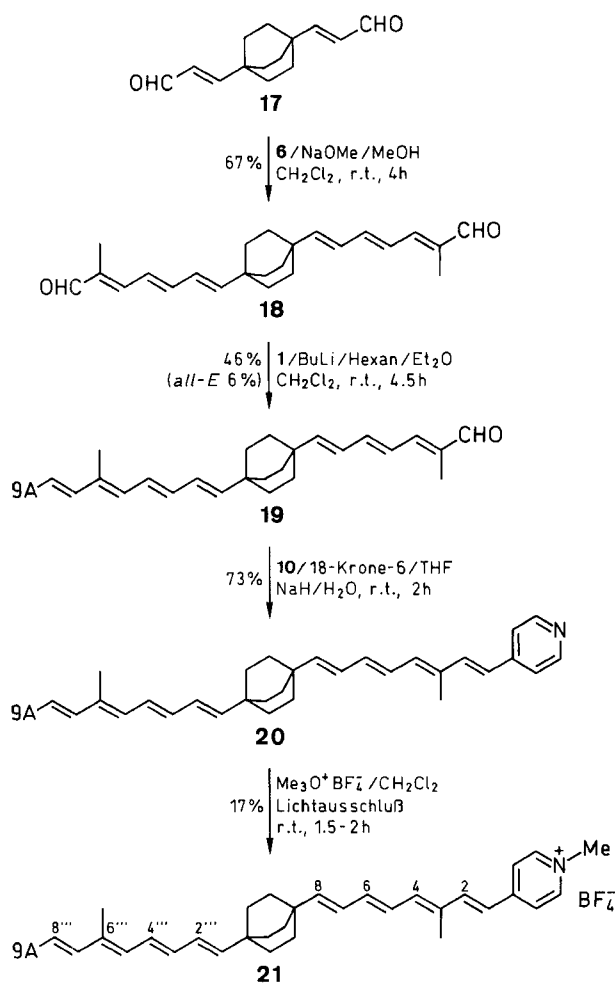
9-Bromanthracen (13) wurde nach Metallierung mit Butyllithium mit 4-Pyridincarbaldehyd in 68 % Reinausbeute zur Hydroxy-Verbindung 14 umgesetzt. Die Entfernung der benzyliischen Hydroxygruppe verläuft mit dem Pyridin-Boran-Komplex¹⁷ glatt in 77 % Ausbeute zu 4-(9-Anthrylmethyl)pyridin (15), das wie oben beschrieben zum Pyridiniumsalz 16 methyliert werden kann (Schema 3).



Schema 3

Das Pyridiniumsalz 21 mit Bicyclo[2.2.2]octan als Spacer haben wir ausgehend von 1,4-Bis[2-formylethenyl]bicyclo[2.2.2]octan (17)¹⁸ über die in Schema 4 beschriebenen Syntheseschritte hergestellt, die analog zu den vergleichbaren Reaktionen zur Herstellung der Verbindungen 12 (Schema 1 und 2) durchgeführt wurden.

Der Dialdehyd 18 wurde als Isomerengemisch einseitig mit dem Phosphoniumsalz 1 zum Polyen-monoaldehyd 19 umgesetzt, wobei weitere Isomere gebildet werden. Die HPLC-Analyse zeigte bei 19 4 Isomere, die durch einfache Säulenchromatographie und anschließende MPLC getrennt und isoliert werden konnten. Die Strukturzuordnung erfolgte mittels der ¹H-NMR-Spektren. Neben dem *all-E*-Isomeren (*all-E*-Anteil > 99%) in 6% Reinausbeute wurden (4*Z*,3'''*Z*)-19 (1%), (4*Z*,3'''*E*)-19 (0.5%) und (4*E*,3'''*Z*)-19 (1%) isoliert und identifiziert. Die Ausbeute an (*all-E*)-19 konnte durch thermische Isomerisierung der Fraktionen von (4*E*, 3'''*Z*)-19 (Isomerenreinheit 97.6%) in siedendem Toluol erhöht werden. (*All-E*)-19 haben wir mit dem Phosphinoxid 10 zur Pyridin-Verbindung 20



Schema 4

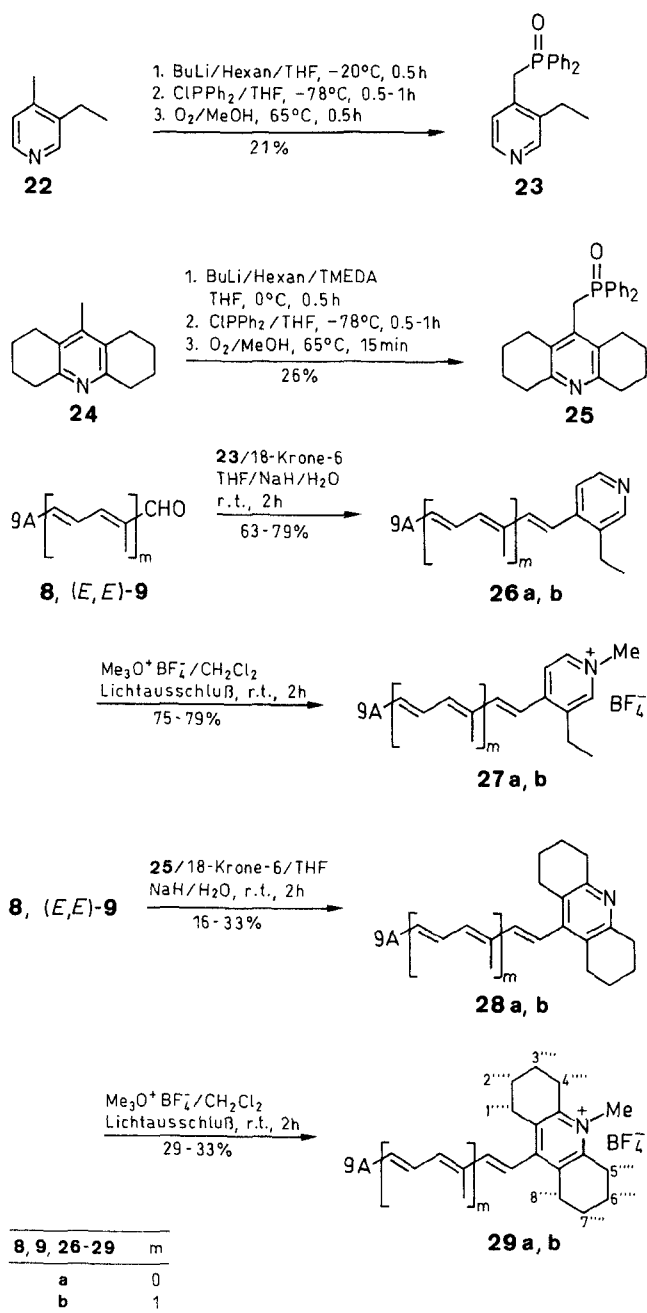
umgesetzt, deren *all-E*-Geometrie zusätzlich auch durch Röntgenstruktur-Analyse bewiesen werden konnte. 20 wurde wie beschrieben zum *N*-Methylpyridiniumsalz 21 methyliert.

Das in Ethanol, Aceton und Diethylether schwerlösliche 21 wurde in leicht erwärmtem Acetonitril aufgenommen und durch Zugabe von Diethylether in der Kälte kristallisiert. Dabei tritt jedoch – nach ¹H-NMR-Spektren – 20% Isomerisierung auf. Das *all-E*-Isomer von 21 kann dann nur durch mehrfaches Aufnehmen in Pyridin und Kristallisation nach Zugabe von Diethylether in der Kälte mit 17% Ausbeute isomerenrein erhalten werden.

5. Im Pyridinteil substituierte 4-[(9-Anthryl)polyenyl]pyridine 26, 28 und deren *N*-Methylpyridiniumsalze 27 und 29

Eine sterisch bedingte Verdrillung des Pyridinteils gegen das π -System des Polyens in den Verbindungen 12 sollte den ladungstrennten Zustand nach einem intramolekularen Elektronentransfer stabilisieren³. Wir haben deshalb 4-[(9-Anthryl)polyenyl]pyridiniumsalze hergestellt, die in 3- bzw. 3,5-Position des Pyridins Substituenten tragen. Da sich eine Verdrillung des Akzeptor-Restes bei kürzerkettigen Polyenen besonders deutlich zeigen sollte, haben wir die 3-Ethyl-4-polyenylpyridine 26a, b sowie die Octahydroacridine 28a, b auf die oben beschriebene

Weise über die Aldehyde **8** und (*E,E*)-**9** und Phosphinoxid **23** bzw. **25** hergestellt und mit Trimethyloxonium-Tetrafluorborat zu den Pyridiniumsalzen **27 a, b** und **29 a, b** methyliert (Schema 5).



Schema 5

Während sich das Phosphinoxid **23**¹¹ mit den Monoaldehyden **8** und (*E,E*)-**9** bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten umsetzt, reagieren diese Aldehyde mit dem Octahydroacridin-Derivat **25**^{11,19} erst bei Temperaturerhöhung (Tabelle 4); diese führt bei der Umsetzung mit (*E,E*)-**9** zur Bildung eines Isomerengemisches, aus dem das *all-E*-Isomer durch Umkristallisation angereichert werden muß.

Die geringere Ausbeute an **28a** ist vermutlich auf die sterische Hinderung sowohl vom Octahydroacridin- als auch Anthracen-Rest zurückzuführen. Durch die Octahydroacridin-Gruppe wird nicht nur die Olefinbildung

erschwert, sondern die Verbindungen **28a, b** zeigen gegenüber **26a, b** auch eine deutlich geringere Reaktivität bei der Methylierung zu den Pyridiniumsalzen **29a, b**.

Untersuchungen zum Nachweis eines intramolekularen Elektronentransfers bei den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen **12**, **16**, **21** und **27** werden zur Zeit in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Wolf (3. Phys. Institut der Universität Stuttgart) durchgeführt, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Sämtliche Lösungsmittel wurden gereinigt und getrocknet. Die Umsetzungen wurden in ausgeheizten und mit reinstem N₂ oder Ar belüfteten Apparaturen unter Feuchtigkeitsausschluß und Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Reaktionskolben waren stets mit einem Gummiseptum verschlossen, durch das mittels einer Nadel ein schwacher N₂-Strom durch die Apparatur geleitet wurde. Die Polymere wurden weitestmöglich unter Lichtausschluß umgesetzt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit Bruker AC 250 F oder CXP 300 aufgenommen mit TMS als innerer Standard.

(9-Anthryl)polyenale **3** und **5**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Reaktionen wurden in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler (mit Blasen-zähler und Sicapent-Trockenrohr), Tropftrichter und Septum unter N₂ durchgeführt. Der Tropftrichter war über ein um 90° abgewinkeltes Glasrohr mit einem Zweihalskolben verbunden, in dem das Ylid erzeugt wurde. Zu dem im Zweihalskolben in Et₂O suspendierten Phosphoniumsalz **1** wurde eine 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan gespritzt und bei r. t. gerührt. Nach Zugabe von CH₂Cl₂ (1-2 mL, zur Zerstörung von überschüssigem BuLi) wurde die Ylid-Lösung durch Drehen des Kolbens in den Tropftrichter überführt und unter Rühren zu den entsprechenden Dialdehyden **2** bzw. **4** in CH₂Cl₂ innerhalb 1.5-2 h getropft und die Lösung bei r. t. 1-2.5 h nachgerührt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Laufmittel verfolgt. Das Gemisch wurde eingengt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Laufmittel chromatographiert. Es wurden 2 Hauptfraktionen gesammelt, von denen die 2. Fraktion die Olefinierungsprodukte **3** bzw. **5** enthielt.

(9-Anthryl)polyenale **7** und **9**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Reaktionen wurden in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler (mit Blasenventil), Tropftrichter und Septum unter N₂ durchgeführt. Zur 1 M NaOMe-Lösung in MeOH, verdünnt mit CH₂Cl₂, wurde unter Rühren innerhalb 1-2 h die Lösung aus Aldehyd **3** bzw. **6** (1.03 M Lösung in MeOH) in CH₂Cl₂ bei r. t. getropft. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Laufmittel verfolgt. Gegebenenfalls wurden nochmals NaOMe- und Phosphoniumsalz-Lösung zugetropft. Nach 2 h Rühren bei r. t. wurde das Gemisch eingengt und der Rückstand an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Laufmittel chromatographiert. Die Produktfraktion wurde eingengt und im Hochvakuum getrocknet.

4-(9-Anthryl)polyenylpyridine **11**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zum Phosphinoxid **10**, dem entsprechenden Aldehyd **3**, **5** bzw. **7-9** und Kronenether wurde unter N₂ THF zudestilliert. Das mit Hexan gewaschene NaH wurde zugegeben und durch Zuspritzen von H₂O (20-50 µL) aktiviert. Nach Aufsetzen eines Blasenventils wurde bei r. t. gerührt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch auf Al₂O₃ mit CH₂Cl₂ als Laufmittel verfolgt. Überschüssiges NaH und ausgefallener Niederschlag wurden abgesaugt, das Filtrat eingengt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und an Al₂O₃ mit CH₂Cl₂ als Laufmittel chromatographiert. Die Produktfraktion wurde eingengt und im Hochvakuum getrocknet.

4-(9-Anthryl)polyenyl-1-methylpyridinium-tetrafluorborate **12**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Zweihalskolben mit Stopfen und Septum wurde Me₃O⁺BF₄⁻ in CH₂Cl₂ durch Ultraschall zerkleinert. Dann wurde die entsprechende Pyridinverbindung **11** in CH₂Cl₂ zugespritzt und unter Lichtausschluß bei r. t. gerührt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch auf Al₂O₃ mit CH₂Cl₂ als Laufmittel verfolgt. Die Produkte wurden wie folgt aufgearbeitet:

Tabelle 4. Hergestellte 4-[(9-Anthryl)polyenyl]-3-ethylpyridine **26**, (9-Anthryl)polyenyl-octahydroacridine **28** sowie deren Pyridiniumsalze **27** und **29**

Edukte/Bedingungen		Verb. (mmol)	18-Krone-6 (mmol)	Solvens (mL)	Zeit (h)	Pro- dukt	Aus- beute ^a (%)	Aus- beute ^b (%)	mp (°C) (Solvens) ^c	Summen- formel ^d (Molmasse)
8, 9, 26, 28 (mmol)	23, 25 (mmol)									
8 (1.13)	23 (1.26)	NaH (4.6)	0.40	THF (50)		26a	70	63	173–173.5 (CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O)	C ₂₃ H ₁₉ N (309.4)
(<i>E,E</i>)- 9 (0.55)	23 (0.60)	NaH (2.46)	0.25	THF (25)		26b	93	79	183–184 (CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O)	C ₂₈ H ₂₅ N (375.5)
8 (6.69)	25 (6.90)	NaH (25.8)	0.87	THF (500)	60 ^e	28a	41	33	227–228 (EtOH)	C ₂₉ H ₂₇ N (389.5)
(<i>E,E</i>)- 9 (0.88)	25 (0.88)	NaH (3.21)	0.32	THF (80)	72 ^f	28b	89 ^g	16 ^b	265–265.5 (CH ₂ Cl ₂ /MeOH)	C ₃₄ H ₃₃ N (455.6)
26a (0.46)	–	Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻ (0.45)	–	CH ₂ Cl ₂ (30)	2	27a	75		215.5–216 (EtOH)	C ₂₄ H ₂₂ BF ₄ N (411.3)
26b (0.16)	–	Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻ (0.16)	–	CH ₂ Cl ₂ (20)	2	27b	79		225–226 (Ac/Et ₂ O)	C ₂₉ H ₂₈ BF ₄ N (477.3)
28a (0.40)	–	Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻ (0.50)	–	CH ₂ Cl ₂ (100)	20	29a	33 ⁱ		296–297 (Ac/Et ₂ O)	C ₃₀ H ₃₀ BF ₄ N (491.4)
28b (0.07)	–	Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻ (0.07)	–	CH ₂ Cl ₂ (25)	2	29b	29 ⁱ		293–294 (Ac/Et ₂ O)	C ₃₅ H ₃₆ BF ₄ N (557.5)

^a Nach Chromatographie.^b Nach zusätzlicher Umkristallisation.^c Ac = Aceton.^d Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C ± 0.17, H ± 0.21, N ± 0.23) oder die mittels Massenfeinbestimmung nach dem Peakmatch-Verfahren erhaltenen Werte (*m/z* ± 0.0002).^e Erhitzen unter Rückfluß.^f Zuerst 24 h bei r. t., dann 48 h Erhitzen unter Rückfluß.^g Nach ¹H-NMR und HPLC 4 Isomere.^h Umkristallisation aus EtOH, dann Chromatographie an Al₂O₃ mit CH₂Cl₂, lösen in CH₂Cl₂, mit MeOH versetzen und Kristallisation in der Kälte; nach ¹H NMR reines *all-E*-Isomer.ⁱ Chromatographie an Al₂O₃ mit CH₂Cl₂, dann Umkristallisation.

A: Die Reaktionsmischung von in CH₂Cl₂ schwerlöslichen Pyridiniumsalzen **12** wurde auf wenige mL eingeeengt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt, im Hochvakuum getrocknet und umkristallisiert.

B: Die Reaktionsmischung von in CH₂Cl₂ löslichen Pyridiniumsalzen **12** wurde eingeeengt, und der Rückstand umkristallisiert.

4-[(9-Anthryl)hydroxymethyl]pyridin (14):

Bei –78 °C wurde zu **13** (1.53 g, 5.95 mmol) in THF (20 mL) eine 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan (3.7 mL) unter Rühren gespritzt. Nach 1 h wurde 4-Pyridincarbaldehyd (0.60 mL, 6.37 mmol) in THF (10 mL) zugespritzt und 0.5 h gerührt. Es wurde auf r. t. erwärmt und 1 h gerührt. Das Gemisch wurde auf H₂O gegossen und mit CH₂Cl₂ extrahiert, die organischen Phasen getrocknet (MgSO₄) und eingeeengt. Der Rückstand wurde aus siedendem Toluol umkristallisiert; Ausbeute: 1.15 g (68 %) als gelbe Nadeln; mp 235–236 °C.

C₂₀H₁₅NO ber. C 84.19 H 5.30 N 4.91
(285.3) gef. 84.34 5.31 4.83

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 6.67 (d, *J*_{H,OH} = 4 Hz, 1 H, CH), 7.24 (m, 2 H, 3'-, 5'-H), 7.29 (s, 1 H, OH), 7.43–7.52 (m, 4 H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 8.09–8.13 (m, 2 H, 4'-, 5'-H), 8.42 (m, 2 H, 2'-, 6''-H), 8.47–8.51 (m, 2 H, 1'-, 8'-H), 8.64 (s, 1 H, 10'-H).

4-(9-Anthrylmethyl)pyridin (15):

In einem Zweihalskolben mit Septum und Rückflußkühler mit Gasableitungsrohr, verbunden mit einem Ar-gefüllten Ballon, wurde unter Rühren bei 0 °C zu **14** (0.77 g, 2.69 mmol) in CF₃CO₂H (11 mL) der Pyridin-Boran-Komplex (1.1 mL, 10.9 mmol) gegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt. CF₃CO₂H wurde dann im Vakuum entfernt, das Gemisch mit 10 % NaOH (25 mL) versetzt und 0.5 h bei 120 °C gerührt. Es wurde mit H₂O verdünnt und mit CH₂Cl₂ extrahiert, die organischen Phasen getrocknet (Na₂SO₄) und eingeeengt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, an Al₂O₃ mit CH₂Cl₂ als Laufmittel chromatographiert und aus Et₂O umkristallisiert; Ausbeute: 0.56 g (77 %) als gelbe Kristalle; mp 145.5–146.5 °C.

C₂₀H₁₅N ber. C 89.19 H 5.61 N 5.20
(269.3) gef. 89.01 5.64 5.15

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.98 (s, 2 H, CH₂), 7.02 (m, 2 H, 3'-, 5''-H), 7.44–7.51 (m, 4 H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 8.02–8.13 (m, 4 H, 1'-, 8'-, 4'-, 5'-H), 8.40 (m, 2 H, 2''-, 6''-H), 8.47 (s, 1 H, 10'-H).

4-(9-Anthrylmethyl)-1-methylpyridinium-tetrafluoroborat (16):

Wie für **12** beschrieben aus **15** (0.39 g, 1.44 mmol), Oxoniumsalz (0.21 g, 1.43 mmol) und CH₂Cl₂ (25 mL), Umkristallisieren aus EtOH; Ausbeute: 0.44 g (83 %) gelblicher, feinkristalliner Feststoff; mp 181–182 °C.

C₂₁H₁₈BF₄N ber. C 67.95 H 4.89 N 3.77
(371.2) gef. 67.71 4.89 3.66

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 4.21 (s, 3 H, N-CH₃), 5.39 (s, 2 H, CH₂), 7.54–7.63 (m, 4 H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 7.72 (d, *J* = 6.6 Hz, 2 H, 3''-, 5''-H), 8.16–8.31 (m, 4 H, 1'-, 8'-, 4'-, 5'-H), 8.71 (d, *J* = 6.4 Hz, 2 H, 2''-, 6''-H), 8.72 (s, 1 H, 10'-H).

1,4-Bis(6-formyl-1,3,5-heptatrienyl)bicyclo[2.2.2]octan (18):

Wie für **7** bzw. **9** beschrieben aus **17**¹⁸ (2.9 g, 13.3 mmol), 2 M Na OMe-Lösung (31 mL; 10.5 mL), **6** [60 mL (61.8 mmol); 20 mL (20.6 mmol)] und CH₂Cl₂ (150 mL), Gießen auf H₂O, Neutralisieren mit verd. HCl, Extrahieren mit CH₂Cl₂, Trocknen der organischen Phasen (MgSO₄), Einengen, zweimal Chromatographieren an Kieselgel mit CH₂Cl₂/EtOAc (9:1) als Laufmittel und Umkristallisieren aus MeOH; Ausbeute: 3.11 g (67 %) gelbes Pulver; mp 144–150 °C.

C₂₄H₃₀O₂ ber. C 82.24 H 8.63
(350.5) gef. 82.03 8.67

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.53–1.69 (m, 12 H, H_{Bicyclus}), 1.85–1.87 (m, 6 H, CH₃), 5.89–5.96 (m, 2 H, 7-H_{cis/trans}), 6.08–6.17 (m, 2 H, 6-H_{trans}), 6.29–6.43 (m, 4 H, 4-, 5-H_{cis}), 6.53 (m, 2 H, 6-H_{cis}), 6.54–6.66 (m, 4 H, 4-, 5-H_{trans}), 6.83 (d, *J*_{3,4} = 9.5 Hz, 2 H, 3-H_{trans}), 7.28–7.32 (m, 2 H, 3-H_{cis}), 9.44 (s, 2 H, CHO_{trans}), 9.52 (s, 2 H, CHO_{cis}).

Tabelle 5. Exemplarische ¹H NMR-Spektroskopische Daten der hergestellten Verbindungen

Verbindung	Isomere	¹ H NMR (CDCl ₃ /TMS) δ, J (Hz)
3b	<i>all-E</i>	1.03 (t, <i>J</i> = 7.6, 2-CH ₂ CH ₃), 1.41 (t, 7-CH ₂ CH ₃), 2.41 (q, 2-CH ₂), 2.84 (q, 7-CH ₂), 6.36 (d, <i>J</i> _{5,6} = 11.8, 6-H), 6.65 (d, <i>J</i> _{8,9} = 16.3, 8-H), 6.77 (dd, <i>J</i> _{3,4} = 11.6, <i>J</i> _{4,5} = 14.3, 4-H), 6.96 (d, 3-H), 7.14 (dd, 5-H), 7.46–7.51 (m, 2', 3', 6', 7'-H), 7.63 (d, 9-H), 7.99–8.04 (m, 4', 5'-H), 8.23–8.29 (m, 1', 8'-H), 8.40 (s, 10'-H), 9.46 (s, CHO)
5b	<i>all-E</i>	1.29 (q, <i>J</i> = 7.6, 6-CH ₂), 1.39 (q, 11-CH ₂), 1.91 (d, <i>J</i> = 0.9, 2-CH ₃), 2.50 (t, 6-CH ₂ CH ₃), 2.80 (t, 11-CH ₂ CH ₃), 6.33 (d, <i>J</i> _{9,10} = 11.6, 10-H), 6.44 (d, <i>J</i> _{7,8} = 11.3, 7-H), 6.63 (d, <i>J</i> _{12,13} = 16.5, 12-H), 6.65 (d, <i>J</i> _{4,5} = 14.9, 5-H), 6.68 (dd, <i>J</i> _{8,9} = 14.2, 8-H), 6.73 (dd, <i>J</i> _{3,4} = 10.2, 4-H), 6.87 (dd, 9-H), 6.96 (d, 3-H), 7.46–7.49 (m, 2', 3', 6', 7'-H), 7.53 (d, 13-H), 7.99–8.04 (m, 4', 5'-H), 8.25–8.30 (m, 1', 8'-H), 8.38 (s, 10'-H), 9.47 (s, CHO)
(<i>E,E</i>)-9	<i>all-E</i>	1.92 (d, <i>J</i> = 1.1, 2-CH ₃), 7.16 (dd, <i>J</i> _{3,4} = 11.3, <i>J</i> _{4,5} = 15.4, 4-H), 7.31 (dq, <i>J</i> = 0.8, 3-H), 7.46–7.54 (m, 2', 3', 6', 7'-H), 7.90 (d, 5-H), 7.99–8.04 (m, 4', 5'-H), 8.23–8.27 (m, 1', 8'-H), 8.44 (s, 10'-H), 9.64 (s, CHO)
(<i>E,Z</i>)-9	4 <i>Z</i>	1.98 (d, <i>J</i> = 1.1, 2-CH ₃), 6.47 (dq, <i>J</i> _{3,4} = 12.8, <i>J</i> = 1.2, 3-H), 7.31 (dd, <i>J</i> _{4,5} = 11.1, 4-H), 7.45–7.53 (m, 2', 3', 6', 7'-H), 7.58 (d, 5-H), 8.01–8.08 (m, 1', 8', 4', 5'-H), 8.50 (s, 10'-H), 8.98 (s, CHO)
11f	<i>all-E</i>	2.06 (d, <i>J</i> = 0.7, 3-CH ₃), 6.56 (d, <i>J</i> _{1,2} = 16, 1-H), 6.80 (d, <i>J</i> _{4,5} = 11.3, 4-H), 7.08 (dd, <i>J</i> _{5,6} = 15.5, 5-H), 7.19 (d, 2-H), 7.33 (m, 3'', 5''-H), 7.49 (m, 2', 3', 6', 7'-H), 7.57 (d, 6-H), 7.99–8.04 (m, 4', 5'-H), 8.30–8.35 (m, 1', 8'-H), 8.40 (s, 10'-H), 8.56 (m, 2'', 6''-H)
(5 <i>Z</i>)-11f	5 <i>Z</i>	2.12 (d, <i>J</i> = 1, 3-CH ₃), 5.91 (m, 4-H), 6.40 (d, <i>J</i> _{1,2} = 16, 1-H), 6.60 (d, 2-H), 7.07 (m, 3'', 5''-H), 7.19–7.29 (m, 5-, 6-H), 7.43–7.53 (m, 2', 3', 6', 7'-H), 8.04–8.15 (m, 1', 8', 4', 5'-H), 8.39 (m, 2'', 6''-H), 8.47 (s, 10'-H)
12b ^a	<i>all-E</i>	1.08 (t, <i>J</i> = 7.4, 3-CH ₂ CH ₃), 1.33 (t, 8-CH ₂ CH ₃), 2.55 (q, 3-CH ₂), 2.85 (q, 8-CH ₂), 4.21 (s, NCH ₃), 6.52 (d, <i>J</i> _{6,7} = 11.7, 7-H), 6.65 (d, <i>J</i> _{9,10} = 16.3, 9-H), 6.78 (d, <i>J</i> _{4,5} = 11.7, 4-H), 6.88 (dd, <i>J</i> _{5,6} = 13.4, 6-H), 6.91 (d, <i>J</i> _{1,2} = 16, 1-H), 7.07 (dd, 5-H), 7.55 (m, 2', 3', 6', 7'-H), 7.63 (d, <i>J</i> _{10,11} = 15.7, 10-H), 7.68 (d, 2-H), 8.10–8.13 (m, 4', 5'-H), 8.11 (d, 3'', 5''-H), 8.25–8.28 (m, 1', 8'-H), 8.57 (s, 10'-H), 8.75 (d, 2'', 6''-H)
12c ^a	<i>all-E</i>	1.99 (s, 7-CH ₃), 2.03 (s, 12-CH ₃), 2.06 (s, 3-CH ₃), 2.30 (s, 16-CH ₃), 4.19 (s, NCH ₃), 6.42 (d, <i>J</i> _{10,11} = 10.9, 11-H), 6.46 (d, <i>J</i> _{14,15} = 12.5, 15-H), 6.51 (d, <i>J</i> _{13,14} = 14.8, 13-H), 6.55 (d, 8-H), 6.64–6.90 (m, 4-, 5-, 6-, 9-, 10-H), 6.75 (d, <i>J</i> _{17,18} = 16.1, 17-H), 6.81 (d, <i>J</i> _{1,2} = 15.3, 1-H), 7.52 (d, 18-H), 7.54 (m, 2', 3', 6', 7'-H), 7.73 (d, 2-H), 8.07 (d, <i>J</i> = 6.9, 3'', 5''-H), 8.08–8.12 (m, 4', 5'-H), 8.29–8.33 (m, 1', 8'-H), 8.54 (s, 10'-H), 8.73 (d, 2'', 6''-H)
12e ^a	<i>all-E</i>	1.05 (t, <i>J</i> = 7.5, 7-CH ₂ CH ₃), 1.31 (t, 12-CH ₂ CH ₃), 2.07 (s, 3-CH ₃), 2.50 (q, 7-CH ₂), 2.81 (q, 12-CH ₂), 4.20 (s, NCH ₃), 6.47 (d, <i>J</i> _{10,11} = 11.5, 11-H), 6.53 (d, <i>J</i> _{8,9} = 11.6, 8-H), 6.59 (d, <i>J</i> _{5,6} = 14.2, 6-H), 6.62 (d, <i>J</i> _{13,14} = 16.2, 13-H), 6.74–6.88 (m, 9-, 10-H), 6.76 (d, <i>J</i> _{4,5} = 11.7, 4-H), 6.82 (d, <i>J</i> _{1,2} = 15.4, 1-H), 6.94 (dd, 5-H), 7.55 (m, 2', 3', 6', 7'-H), 7.61 (d, 14-H), 7.75 (d, 2-H), 8.08 (d, <i>J</i> = 6.9, 3'', 5''-H), 8.09–8.13 (m, 1', 8'-H), 8.25–8.28 (m, 4', 5'-H), 8.55 (s, 10'-H), 8.74 (d, 2'', 6''-H)
12g ^{a,b}	<i>all-E</i>	4.33 (s, NCH ₃), 7.33 (d, <i>J</i> _{1,2} = 16.5, 1-H), 7.56–7.66 (m, 2', 3', 6', 7'-H), 8.15–8.20 (m, 4', 5'-H), 8.36–8.40 (m, 1', 8'-H), 8.50 (d, <i>J</i> = 6.6, 3'', 5''-H), 8.72 (s, 10'-H), 8.95 (d, 2-H), 8.98 (d, 2'', 6''-H)
27b ^{a,b}	<i>all-E</i>	1.25 (t, <i>J</i> = 7.4, 3'-CH ₂ CH ₃), 2.12 (s, 3-CH ₃), 2.93 (q, 3'-CH ₂), 4.24 (s, NCH ₃), 6.91 (d, <i>J</i> _{1,2} = 15.7, 1-H), 7.13–7.25 (m, 4-, 5-H), 7.57 (m, 2', 3', 6', 7'-H), 7.80 (d, 2-H), 7.85–7.94 (m, 6-H), 8.11–8.15 (m, 4', 5'-H), 8.29–8.34 (m, 1', 8'-H), 8.36 (d, <i>J</i> = 6.6, 5''-H), 8.60 (s, 10'-H), 8.71 (d, <i>J</i> = 7.3, 6''-H), 8.73 (s, 2''-H)
29b ^{a,b}	<i>all-E</i>	1.73–1.91 (m, 2''', 3''', 6''', 7'''-H), 2.09 (d, <i>J</i> = 1.3, 3-CH ₃), 2.86 (t, <i>J</i> = 5.6, 4''', 5'''-H), 3.09 (t, <i>J</i> = 5.8, 1''', 8'''-H), 3.97 (s, NCH ₃), 6.67 (d, <i>J</i> _{1,2} = 16.5, 2-H), 6.86 (d, 1-H), 6.93 (d, <i>J</i> _{4,5} = 11.3, 4-H), 7.12 (dd, <i>J</i> _{5,6} = 15.3, 5-H), 7.56 (m, 2', 3', 6', 7'-H), 7.72 (d, 6-H), 8.10–8.14 (m, 4', 5'-H), 8.27–8.31 (m, 1', 8'-H), 8.58 (s, 10'-H)

^a DMSO-*d*₆.^b 250 MHz.

7-{4-[8-(9-Anthryl)-6-methyl-1,3,5,7-octatetraenyl]bicyclo[2.2.2]oct-1-yl]-2-methyl-2,4,6-heptatrienal (19):

Wie für 3 bzw. 5 beschrieben aus 18 (Isomergemisch) (2.8 g, 8.0 mmol), 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan (5.0 mL), 1 (4.27 g, 8.0 mmol), Et₂O (30 mL) und CH₂Cl₂ (60 mL), durch Umkristallisieren aus Toluol/MeOH (1:2) und MPLC an Kieselgel mit Petrolether/EtOAc (98:2) werden 4 Isomere isoliert: (4*Z*,3''*Z*)-19; mp 169–171 °C; (4*Z*,3''*E*)-19; mp 168–169 °C; (4*E*,3''*Z*)-19; mp 175–178 °C; und *all-E* 19, Ausbeute: 0.29 g (7%); Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/MeOH; Ausbeute: 0.23 g (6%) gelber Feststoff; mp 223–224 °C.

C₃₉H₄₀O ber. C 89.27 H 7.68
(524.7) gef. 89.21 7.73

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.57–1.60 (m, 12 H, H_{Bicyclus}), 1.86 (d, *J* = 0.9 Hz, 3 H, 2-CH₃), 2.24 (s, 3 H, 6''-CH₃), 5.68 (d, *J*_{1,2} = 15.4 Hz, 1 H, 1''-H), 5.91 (d, *J*_{6,7} = 15.5 Hz, 1 H, 7-H), 6.07–6.16 (m, 1 H, 6-H), 6.09 (dd, *J*_{2,3} = 10.4 Hz, 1 H, 2''-H), 6.23 (d, *J*_{4,5} = 9.8 Hz, 1 H, 5''-H), 6.29 (dd, *J*_{3,4} = 14.2 Hz, 1 H, 3''-H), 6.56–6.61 (m, 2 H, 4-, 5-H), 6.62 (dd, 1 H, 4''-H), 6.69 (d, *J*_{7,8} = 15.9 Hz, 1 H, 7''-H), 6.85 (d, *J*_{3,4} = 9.1 Hz, 1 H, 3-H), 7.37 (d, 1 H, 8''-H), 7.43–7.48 (m, 4 H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.97–8.02 (m, 2 H, 4', 5'-H), 8.27–8.32 (m, 2 H, 1', 8'-H), 8.36 (s, 1 H, 10'-H), 9.43 (s, 1 H, CHO).

4-{8-[4-(8-(9-Anthryl)-6-methyl-1,3,5,7-octatetraenyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-yl]-3-methyl-1,3,5,7-octatetraenyl]pyridin (20):

Wie für 11 beschrieben aus (*all-E*)-19 (0.16 g, 0.31 mmol), 10 (0.12 g, 0.40 mmol), Kronenether (63 mg, 0.24 mmol), NaH (43 mg, 1.79 mmol) und THF (80 mL), Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/MeOH; Ausbeute: 0.14 g (75%); mp 232.5–233 °C.

C₄₅H₄₅N ber. C 90.10 H 7.56 N 2.34
(599.9) gef. 89.00 7.53 2.23

¹H-NMR (CDCl₃): *all-E*, δ = 1.57 (m, 12 H, H_{Bicyclus}), 1.99 (s, 3 H, 3-CH₃), 2.24 (s, 3 H, 6''-H), 5.68 (d, *J*_{1,2} = 15.1 Hz, 1 H, 1''-H), 5.74 (d, *J*_{7,8} = 15.3 Hz, 1 H, 8-H), 6.08 (dd, *J*_{6,7} = 10.5 Hz, 1 H, 7-H), 6.09 (dd, *J*_{2,3} = 10.5 Hz, 1 H, 2''-H), 6.23 (d, *J*_{4,5} = 11.4 Hz, 1 H, 5''-H), 6.29 (dd, *J*_{3,4} = 14.5 Hz, 1 H, 3''-H), 6.32 (d, *J*_{4,5} = 11 Hz, 1 H, 4-H), 6.34 (dd, *J*_{5,6} = 14.3 Hz, 1 H, 6-H), 6.35 (d, *J*_{1,2} = 16 Hz, 1 H, 1-H), 6.53 (d, 1 H, 5-H), 6.62 (dd, 1 H, 4''-H), 6.69 (d, *J*_{7,8} = 16.1 Hz, 1 H, 7''-H), 7.03 (d, 1 H, 2-H), 7.26 (d, *J* = 6.2 Hz, 2 H, 3'', 5''-H), 7.37 (d, 1 H, 8''-H), 7.42–7.49 (m, 4 H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.98–8.03 (m, 2 H, 4', 5'-H), 8.28–8.32 (m, 2 H, 1', 8'-H), 8.36 (s, 1 H, 10'-H), 8.51 (d, *J* = 6 Hz, 2 H, 2'', 6''-H).

4-{8-[4-(8-(9-Anthryl)-6-methyl-1,3,5,7-octatetraenyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-yl]-3-methyl-octatetraenyl]-1-methylpyridinium-tetrafluoroborat (21):

Wie für 12 beschrieben aus 20 (79.2 mg, 0.13 mmol), Oxoniumsalz

(19.2 mg, 0.13 mmol) und CH_2Cl_2 (30 mL); zweimal Aufnahmen in Pyridin, Zusetzen von Et_2O und Kristallisation in der Kälte, Trocknen im Hochvakuum; Ausbeute: 15.4 mg (17%) *all-E* als gelber Feststoff; mp 247–248 °C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{BF}_4\text{N}$ ber. C 78.74 H 6.90 N 2.00
(701.7) gef. 78.61 6.99 2.20

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 1.55$ (m, 12 H, $\text{H}_{\text{Bicyclus}}$), 2.0 (s, 3 H, 3- CH_3), 2.23 (s, 3 H, 6''- CH_3), 4.19 (s, 3 H, NCH_3), 5.73 (d, $J_{1,2} = 15.3$ Hz, 1 H, 1''-H), 5.90 (d, $J_{7,8} = 15.4$ Hz, 1 H, 8-H), 6.14 (dd, $J_{2,3} = 10.1$ Hz, 1 H, 2''-H), 6.18 (d, $J_{6,7} = 9.7$ Hz, 1 H, 7-H), 6.33 (dd, $J_{3,4} = 14.4$ Hz, 1 H, 3''-H), 6.34 (d, $J_{4,5} = 11.3$ Hz, 1 H, 5''-H), 6.53 (dd, $J_{5,6} = 13.4$ Hz, 1 H, 6-H), 6.65–6.77 (m, 2 H, 4-, 5-H), 6.67 (dd, 1 H, 4''-H), 6.69 (d, $J_{7,8} = 15.8$ Hz, 1 H, 7''-H), 6.80 (d, $J_{1,2} = 15.7$ Hz, 1 H, 1-H), 7.46 (d, 1 H, 8''-H), 7.51–7.55 (m, 4 H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 7.71 (d, 1 H, 2-H), 8.08–8.12 (m, 2 H, 4'-, 5'-H), 8.09 (d, $J = 6.7$ Hz, 2 H, 3'-, 5'-H), 8.27–8.31 (m, 2 H, 1'-, 8'-H), 8.54 (s, 1 H, 10'-H), 8.74 (d, $J = 6.9$ Hz, 2 H, 2''-, 6''-H).

[(3-Ethyl-4-pyridyl)methyl]diphenylphosphinoxid (23):

Bei –20 °C wurde innerhalb 15 min zu **22** (19.2 mL, 150 mmol) in THF (100 mL) unter Luftausschluß eine 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan (94 mL) getropft und einige Zeit gerührt. Das Gemisch wurde in einen auf –20 °C gekühlten Tropftrichter überführt und zu CIPPh_2 (27.7 mL, 150 mmol) in THF (150 mL) in einem Dreihalskolben bei –78 °C unter N_2 innerhalb 15 min getropft. Nach 1 h Rühren wird auf r. t. erwärmt und mit H_2O (250 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde mit verd. HCl ausgeschüttelt, mit ges. NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, mit CH_2Cl_2 extrahiert, und die Extrakte eingengt. Der Rückstand wurde in MeOH (300 mL) in einen Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Gasableitungsrohr überführt, und unter Rückfluß wurde 0.5 h Luft eingeleitet. Durch Einengen und Zugabe von H_2O wurde **23** ausgefällt, getrocknet und aus EtOAc umkristallisiert; Ausbeute: 10.2 g (21%); mp 258–258.5 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NOP}$ ber. C 74.74 H 6.27 N 4.36 P 9.64
(321.4) gef. 74.54 6.35 4.24 9.60

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.13$ (t, $J = 7.6$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 2.55 (q, 2 H, CH_2CH_3), 3.66 (d, $J_{\text{H,P}} = 14.2$ Hz, 2 H, CH_2P), 6.90 (dd, $J_1 = 5$ Hz, $J_2 = 2.1$ Hz, 2 H, 5- H_{Py}), 7.42–7.73 (m, 10 H, H_{Ph}), 8.19 (d, 1 H, 6- H_{Py}), 8.34 (s, 1 H, 2- H_{Py}).

[(1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-9-acridinyl)methyl]diphenylphosphinoxid (25):

Wie für **23** beschrieben, jedoch die Lösung aus TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) (7.09 mL, 47.0 mmol) und BuLi (29.4 mL, 46.9 mmol) in THF (60 mL) zu **24**²⁰ (9.17 g, 45.5 mmol) in THF (60 mL) bei 0 °C tropfen; CIPPh_2 (9.20 mL, 49.8 mmol) in THF (60 mL), neutralisieren mit verd. HCl und NaHCO_3 -Lösung, extrahieren mit CH_2Cl_2 ; MeOH (400 mL), 15 min Einleiten von Luft; Ausbeute: 4.7 g (26%); mp 251–253 °C (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{NOP}$ ber. C 77.78 H 7.03 N 3.49 P 7.71
(401.5) gef. 77.94 7.06 3.34 7.64

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.50$ –1.74 (m, 8 H, CH_2), 2.40 (t, $J = 6.1$ Hz, 4 H, CH_2), 2.82 (t, 4 H, CH_2), 3.66 (d, $J_{\text{H,P}} = 14.7$ Hz, 2 H, CH_2P), 7.41–7.68 (m, 10 H_{arom}).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 329) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir der BASF AG für die großzügige Überlassung wichtiger Ausgangsverbindungen.

- (1) Niesert, C.-P. Diplomarbeit, Univ. Stuttgart, 1988.
- (2) Niesert, C.-P. Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart, 1992.
- (3) Effenberger, F.; Schlosser, H. *Synthesis* **1990**, 1085.
- (4) Effenberger, F.; Schlosser, H.; Bäuerle, P.; Maier, S.; Port, H.; Wolf, H. C. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 274; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 281.
- (5) Effenberger, F.; Wolf, H. C. *New. J. Chem.* **1991**, *15*, 117.
- (6) Kavarnos, G. J.; Turro, N. J. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401.
- (7) Rehm, D.; Weller, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834.
- (8) Weller, A. *Z. Phys. Chem. N.F.* **1982**, *133*, 93.
- (9) *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*; Cadogan, J. I. G., Ed.; Academic Press: New York, 1979.
- (10) Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863.
- (11) Bestmann, H. J. *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 515.
- (12) Arrhenius, T. S.; Blanchard-Desce, M.; Dvolaitzky, M.; Lehn, J.-M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 5355.
- (13) Blanchard-Desce, M.; Ledoux, I.; Lehn, J.-M.; Malthête, J.; Zyss, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 737.
- (14) Spangler, C. W.; McCoy, R. K.; Dembek, A. A.; Sapochak, L. S.; Gates, B. D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 151.
- (15) Slama-Schwok, A.; Blanchard-Desce, M.; Lehn, J.-M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3894.
- (16) Pfander, H.; Lachenmeier, A.; Hadorn, M. *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1377.
- (17) Wolleb, H.; Pfander, H. *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1505.
- (18) Pommer, H.; Thieme, P. C. *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 166.
- (19) Gast, G.; Naves, Y.-R. *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1369.
- (20) Vetter, W.; Englert, G.; Rigassi, N.; Schwieter, U. In *Carotenoids*; Isler, O. Ed.; Birkhäuser Verlag: 1971; p. 189.
- (21) Englert, G. In *Carotenoid Chemistry and Biochemistry*; Britton, G.; Goodwin, T. W. Eds.; Pergamon Press: 1982; p. 107.
- (22) Englert, G. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 801.
- (23) Englert, G. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 59.
- (24) Die vollständigen $^1\text{H-NMR}$ -Daten für die Verbindungen **3a**, **5**, **7a**, **11a–e**, **12a**, **e**, **f**, **23**, **25**, **26a**, **b**, **27a**, **28a**, **b** und **29a** sind bei den Autoren verfügbar.
- (25) Akermark, B.; Krakenberger, B.; Hansson, S. *Organometallics* **1987**, *6*, 620.
- (26) Nelson, S. M.; Perks, M.; Walker, B. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1205.
- (27) Uhlig, E.; Schäfer, M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 3109.
- (28) Boden, R. M. *Synthesis* **1975**, 784.
- (29) Schlosser, M.; Huynh Ba Tuong *Chimia* **1976**, *30*, 197.
- (30) Drefahl, G.; Ponsold, K.; Gerlach, E. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 481.
- (31) Vernigor, E. M.; Kozmenko, M. V.; Lebedev, S. A.; Lukyanets, E. A.; Savvina, L. P.; Shalaev, V. K. *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1987**, *820*; *Chem. Abstr.* **1987**, *108*, 112164.
- (32) *Oxonium Ions in Organic Chemistry*; Perst, H. Ed.; Verlag Chemie: Weinheim, 1971; p. 70.
- (33) Kikugawa, Y.; Ogawa, Y. *Chem. Pharm. Bull.* **1979**, *27*, 2405.
- (34) Kesmarszky, T. Dissertation, Univ. Stuttgart, 1990.
- (35) Effenberger, F.; Kesmarszky, T. *Chem. Ber.*, im Druck.
- (36) Compagnon, P.-L.; Kimny, T. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 55.
- (37) Barbulescu, N. S.; Badita, G.; Tilicenco, M. N. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1963**, *33*, 3968.
- (38) Barbulescu, N. S.; Potmischil, F.; Badita, G. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 787.