

Synthesen endständig substituierter, konjugierter Polyene¹

Franz Effenberger,* Hubert Schlosser²

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

Prof. Dr. Hans-Jürgen Bestmann zum 65. Geburtstag herzlich gewidmet

Syntheses of Terminally Substituted Conjugated Polyenes¹

Polyenes and polyenals of the carotenoid type with five, nine and thirteen conjugated double bonds and a variety of terminally substituted substituents like benzenes, naphthalenes, anthracenes, and tetraphenyl porphyrines are synthesized via Wittig reactions starting from crocetin dialdehyde or 2,7-dimethyloctatriendial, respectively. The characterization, and in most cases also the separation, of the *E/Z*-isomers of the polyenes is possible.

In einer Kurzmitteilung¹ haben wir über die Herstellung konjugierter Polyene mit variierender Kettenlänge und unterschiedlichen Endgruppen berichtet. Von besonderem Interesse sind Donor-Acceptor-substituierte Polyene, da sie für einen intramolekularen Energietransport geeignet sein könnten¹.

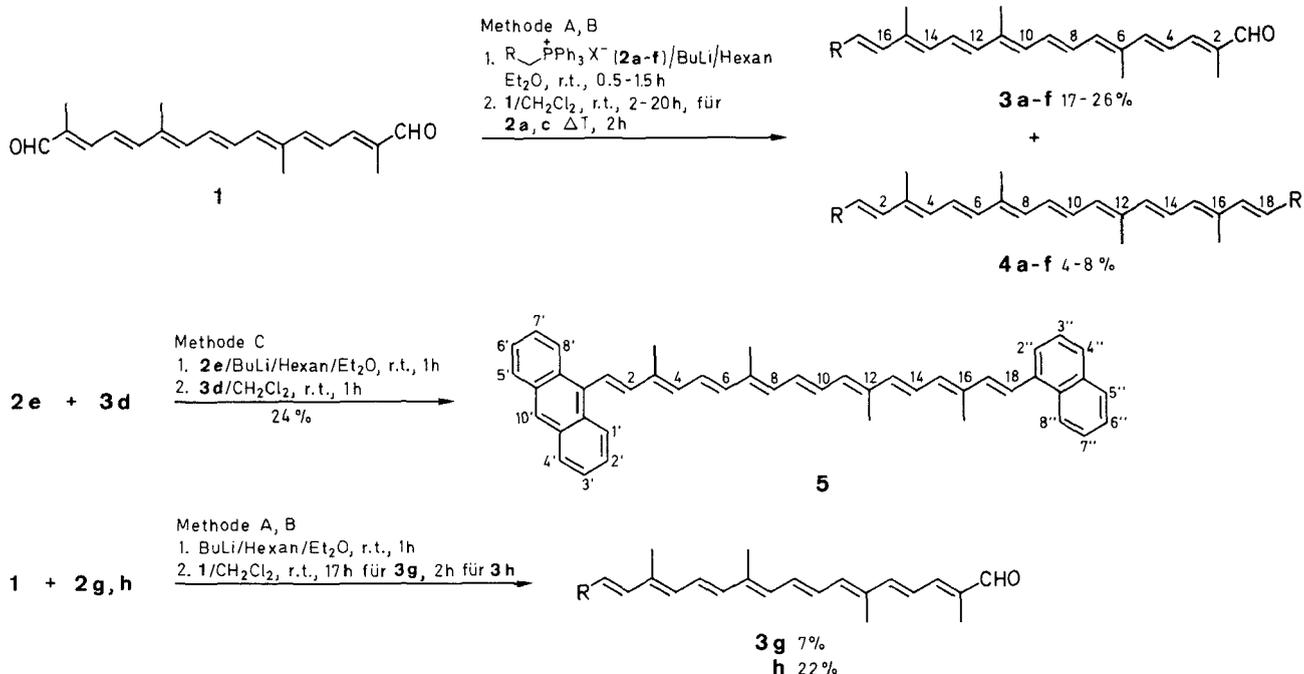
Zu Beginn unserer Untersuchungen waren Polyene dieses Typs nicht bekannt; inzwischen ist die Darstellung einiger Donor-Acceptor-substituierter, konjugierter Polyene beschrieben worden^{3,4}. Wir berichten hier über die präparativen Aspekte der Herstellung dieser Verbindungen, wobei der Struktur-Zuordnung und der Trennung der – durch die Synthese bedingt – anfallenden *E/Z*-Isomeren besondere Bedeutung beigemessen wurde.

In allen Fällen haben wir für die Synthese Segmente natürlich vorkommender Carotinoide⁵ eingesetzt und diese mittels geeigneter Olefinierungs-Methoden⁶ mit den

angestrebten Endgruppen verknüpft. Als Polyen-Ausgangsverbindungen wurden Crocetindialdehyd (**1**), 2,7-Dimethyloctatriendial (**10**) und das aus **10** herstellbare (7-Formyl-2-methyl-2,4,6-octatrienyl)triphenylphosphonium-chlorid (**6**) verwendet. Die Methyl-Substituenten dieser Verbindungen erhöhen im Vergleich zu den entsprechenden unsubstituierten Polyenen die Stabilität der erwünschten Produkte gegenüber Sauerstoff, Wärme und Belichtung⁷. In der Literatur sind viele Beispiele für den Einsatz der Verbindungen **1**, **10** und **6** zum Aufbau von Carotinoiden und Carotinoid-ähnlichen Verbindungen beschrieben^{5,8}. Neben wenigen Basen-katalysierten Kondensationsreaktionen werden dort praktisch ausschließlich die Wittig- und die Wittig-Horner-Olefinierung zur Darstellung der Carotinoide benutzt.

1. Tetramethylheptadeca-octaenale **3a–h** und Tetramethyloctadeca-nonaene **4a–f**, **5**

Läßt man die aus den Phosphonium-Salzen **2a–f** mit Butyl-Lithium in etherischer Lösung erhaltenen Ylide zu dem in Dichlormethan vorliegenden Crocetindialdehyd (**1**) zutropfen, so entstehen in einer Wittig-Reaktion Gemische, die aus den Octaenalen **3a–f** (Hauptprodukte) und Nonaenen **4a–f** (Nebenprodukte) bestehen und die sich säulenchromatographisch trennen lassen (Schema A, Tabelle 1).



1–4	R	X	1–4	R	X	1–4	R	X
a	4-NO ₂ C ₆ H ₄	Br	e	1-Naphthyl	Cl	h	9-(1,4-Dimethyl)anthryl	Br
b	4-(Me ₂ N)C ₆ H ₄	I	f	Me	Br	i	2-(5,10,15,20-Tetraphenyl)-porphyrinyl (TPP)	–
c	Ferrocenyl	I	g	2-Anthryl	Br			
d	9-Anthryl	Br						

Schema A

Tabelle 1. Hergestellte Octaene 3 und Nonaene 4, 5

Edukte						Produkte							
2 (mmol)	Et ₂ O (mL)	BuLi (mL)	1, 3d (mmol)	CH ₂ Cl ₂ (mL)	Methode	3	Ausbeute (%)	mp ^a (°C) (Solvens)	Summenformel ^b (Molmasse)	4, 5	Ausbeute (%)	mp ^a (°C) (Solvens)	Summenformel ^b (Molmasse)
2a (2.36)	10	1.5	1 (1.69)	50 ^c	A	3a	17	215–216 (CH ₂ Cl ₂ / Hexan)	C ₂₇ H ₂₉ NO ₃ (415.5)	4a	6	236–237	C ₃₄ H ₃₄ N ₂ O ₄ (534.7)
2b (4.62)	20	3.13	1 (3.37)	50	B	3b	16	218–219 (CH ₂ Cl ₂ / MeOH)	C ₂₉ H ₃₅ NO (413.6)	4b	5	244–245	C ₃₈ H ₄₆ N ₂ (530.8)
2c (2.36)	10	2.4 ^d	1 (1.69)	50	A	3c	17	204–205 (CH ₂ Cl ₂ / Hexan)	C ₃₁ H ₃₄ FeO (478.5)	4c	8	226–227	C ₄₂ H ₄₄ Fe ₂ (660.5)
2d (2.36)	10	1.5	1 (1.69)	50	A	3d	26	197–198 (CH ₂ Cl ₂ / Hexan)	C ₃₅ H ₃₄ O (470.7)	4d	5	248–250 (DCM)	C ₅₀ H ₄₄ (644.9)
2e (2.36)	10	1.5	1 (1.69)	50	A	3e	20	173–174 (CH ₂ Cl ₂ / Hexan)	C ₃₁ H ₃₂ O (420.6)	4e	8	226–227 (CH ₂ Cl ₂ / Hexan/ MeOH)	C ₄₂ H ₄₀ (544.8)
2f (0.70)	8	0.44	1 (0.51)	30	B	3f	17	166–168 (CH ₂ Cl ₂ / MeOH)	C ₂₂ H ₂₈ O (308.5)	4f	4	Zers. (CH ₂ Cl ₂ / MeOH)	C ₂₄ H ₃₂ (320.5)
2e (0.64)	10	0.4	3d (0.32)	30	C	–	–	–	–	5	51 24	208–210 ^e 214–215 (CH ₂ Cl ₂ / Hexan/MeOH)	C ₄₆ H ₄₂ (594.8)
2g (0.70)	8	0.47	1 (0.51)	40	B	3g^f	7	259–260	C ₃₅ H ₃₄ O (470.7)	–	–	–	–
2h^g (0.70)	8	0.47	1 (0.51)	40	B	3h^h	22	175–176	C ₃₇ H ₃₈ O (498.7)	–	–	–	–
							8	181–182 (CH ₂ Cl ₂ / Hexan)					

^a Unkorrigiert, bestimmt mit einem Büchi SMP 20.

^b Alle Verbindungen (orangerote bis schwarze Kristalle) ergaben korrekte Mikroanalysen (C ± 0.4, H ± 0.4) oder die mittels Massenspektrometrie nach dem Peakmatch-Verfahren erhaltenen Werte (*m/z* ± 0.0003).

^c 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel.

^d 1 M BuLi in Hexan.

^e Aus CH₂Cl₂-Lösung durch Zutropfen von MeOH umgefällt.

^f Die Hauptfraktion wurde aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert, erneut chromatographiert und umkristallisiert.

^g Aus 16.7 mmol 9-Brommethyl-1,4-dimethylantracen und 16.7 mmol PPh₃ in 200 mL Toluol nach 17 h Rühren bei r. t., Absaugen des ausgefallenen Produktes, Waschen mit Toluol, Trocknen i. Hochvak. und Umkristallisieren aus Aceton; Ausbeute: 76% **2h**; mp 231–232 °C; C₃₅H₃₀BrP (561.5). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.71 (s, 6H, 1-, 4-CH₃), 6.68–8.72 (m, 24H, CH₂, H_{3Ph}, H_{Anthryl}).

^h Die Hauptfraktion wurde erneut über SiO₂ mit CH₂Cl₂ chromatographiert und aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert.

Mit den aus den Phosphonium-Salzen **2g, h** entstehenden Yliden reagiert **1** praktisch ausschließlich zu den Octaenalen **3g, h**; die entsprechenden Nonaene **4g, h** ließen sich nur dünn-schichtchromatographisch in Spuren nachweisen. Das endständig unsymmetrisch substituierte Nonaen **5** erhielten wir durch Umsetzung des Octaenals **3d** mit dem aus **2e** entstehenden Ylid (Schema A, Tabelle 1). Die einzige bekannte Verbindung dieses Typs ist das auf vergleichbare Weise hergestellte Di(1-naphthyl)-substituierte Nonaen **4e**⁹.

Isomerenverteilung

Ausgehend von dem eingesetzten *all-E*-isomeren Crocendialdehyd (**1**) können bei den durchgeführten Wittig-Reaktionen die neu gebildeten Doppelbindungen der Verbindungen **3, 4** und **5** grundsätzlich als *E/Z*-Isomerenmische anfallen. Da aus den Phosphonium-Salzen **2a–g**, mit Ausnahme von **2f**, Ylide mit moderater Reaktivität entstehen, sollten Gemische mit vergleichbaren *E/Z*-Anteilen anfallen¹⁰. Da jedoch, ausgehend von **1**, für die neu gebildeten Doppelbindungen die benachbarte Methylgruppe eine nicht unbedeutende sterische Hinderung darstellt^{11,12}, war zu erwarten, daß überwiegend *all-E*-Isomere entstehen, was auch tatsächlich der Fall ist. Die Trennung von *E/Z*-Isomerenmischen kann, wie Literaturbeispiele zeigen^{13–15}, mittels HPLC durchgeführt werden.

Eine Unterscheidung zwischen den *all-E*- und *Z*-Isomeren ist anhand der UV/VIS-Spektren möglich^{16,17}. Das Hauptabsorptionsmaximum ($S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang) ist bei den *Z*-Isomeren zu kürzeren Wellenlängen (ca. 2–5 nm für eine, ca. 10 nm für zwei *Z*-Doppelbindungen) verschoben. Bei *Z*-Isomeren kann des weiteren der höherenergetische $S_0 \rightarrow S_3$ -Übergang erlaubt sein, was zur Ausbildung eines charakteristischen kürzerwelligen sogenannten „*cis*-peaks“ führt^{12,16,17}.

Die exakte Zuordnung von isomeren Strukturen wurden in einigen Beispielen nach präparativer HPLC-Trennung mittels FT ¹H-NMR-Spektren (aufgenommen bei 270–400 MHz) vorgenommen, wodurch insbesondere eine Zuordnung der olefinischen Protonen ermöglicht wird^{15,17–20}. In Tabelle 8 sind exemplarisch die Daten der Verbindungen **3a, 4a** und **5** angegeben²¹.

Die Bestimmung der Isomerenverteilung in den hergestellten Polyenen **3–5** sowie die Überprüfung der Reinheit der Ausgangsverbindung **1** erfolgte mittels HPLC-Analysen an Kieselgel- bzw. reversed-phase-Säulen, die Zuordnung bzw. Unterscheidung der Isomeren erfolgte durch UV/VIS-Spektren, die nach der stop-flow-Methode von den einzelnen Peaks der Chromatogramme aufgenommen wurden. Die Chromatogramme wurden im UV/VIS-Hauptabsorptionsmaximum des jeweiligen Polyens detektiert und das prozentuale Verhältnis der Isomeren aus den integralen Intensitäten der Peaks ermittelt (Tabelle 2). Bei den nicht über HPLC trennbaren Isomerenmischen und ergänzend zu der angeführten Bestimmung der Isomerenanteile mittels HPLC haben wir aus den Integralen der 300 MHz ¹H-NMR-Signale für die Endgruppen, die Methyl-Seitengruppen und die olefinischen Protonen die Anteile der *all-E*- bzw. *E/Z*-Isomeren in den Produkten abgeschätzt.

Der Ausgangsaldehyd **1** zeigte bei der HPLC-Analyse nur ein Isomer, dessen UV/VIS-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten mit den Literaturwerten für das *all-E*-Isomere übereinstimmen²².

Die Octaenale **3a** und **d–f** konnten an Kieselgel getrennt werden, sie zeigten einen *all-E*-Isomerenanteil zwischen 52 und 84%, nach anschließender Umkristallisation zwischen 89 und 98% (Tabelle 2). Bei den Verbindungen **3b** und **3c** gelang eine Isomeren-trennung mittels HPLC nicht, die Isomerenverteilung wurde daher über die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren vorgenommen. Daß der bei den Octaenalen **3a** und **3d–f** ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte *all-E*-Isomerenanteil um 2–4% höher liegt als der durch HPLC ermittelte Wert (Tabelle 2), beruht vermutlich darauf, daß nicht alle bei der Reaktion gebildeten *E/Z*-Isomere im 300 MHz ¹H-NMR-Spektrum erfaßt werden, so daß letztlich ein höherer *all-E*-Isomerenanteil gefunden wird.

Die neben den Signalen der Aldehyd-, Methyl- und Aryl-Protonen auftretenden und sich zum Teil stark überlap-

Tabelle 2. Prozentuale Isomerenverteilung der Verbindungen **3, 4** und **5**

Verbindung	Isomerenverteilung (%) ^a	
	<i>cis</i> -Peak/ $S_0 \rightarrow S_2$, λ_{\max} (nm)] <i>all-E</i> -Isomere	<i>E/Z</i> -Isomere
3a	75 ^b , 91 ^c , 95 ^{c,d} [-/474]	9 ^b , 2 ^c [-/468], 16 ^b , 7 ^c , 5 ^{c,d} [375/468]
3b	80 ^{c,d}	20 ^{c,d}
3c	85 ^{c,d}	15 ^{c,d}
3d	84 ^b , 98 ^c , 100 ^{c,d} [-/457]	2 ^b [308/451], 6 ^b [309/452], 5 ^b , 2 ^c [326/447], 3 ^b [326/449]
3e	70 ^b , 98 ^c , 100 ^{c,d} [-/460]	20 ^b [-/448], 10 ^b , 2 ^c [350/455]
3f	52 ^b , 89 ^c , 91 ^{c,d} [-/460]	2 ^b , 4 ^c , 9 ^{c,d} [-/459], 1 ^b , 1 ^c [-/442], 1 ^b [-/446], 36 ^b , 4 ^c [-/445], 5 ^b , 1 ^c [-/446], 2 ^b , 1 ^c [347/452], 1 ^b [325/439]
3g	92 ^c [-/477]	3 ^c [-/469], 5 ^c [345/470]
3h	86 ^c , 99 ^c , 86 ^{c,d} [-/453]	14 ^c , 1 ^c , 14 ^{c,d} [-/446]
4a	74 ^c , 75 ^{c,d} [-/499]	20 ^c , 25 ^{c,d} [-/493], 6 ^c [416/494]
4b	70 ^{c,d}	30 ^{c,d}
4c	71 ^{c,d}	29 ^{c,d}
4d	87 ^{c,d}	– ^{c,d}
4e	60 ^c , 96 ^c , 100 ^{c,d} [-/473]	32 ^c , 4 ^c [375/468], 7 ^c [375/470], 1 ^c [362/460]
4f	98 ^{c,d}	2 ^{c,d}
5	73 ^b , 84 ^c , 85 ^{c,d} [-/470]	7 ^b , 5 ^c [356/467], 19 ^b , 11 ^c , 15 ^{c,d} [356/468], 1 ^b [-/459]

^a Die Isomerenverteilung wurde mittels einer HPLC-Anlage LDC/Milton Roy Gradienten-System bestehend aus zwei LDC/Milton Roy Constametric III Pumpen, Gradientenmischer, Säulenschaltung, LDC/Milton Roy Steuereinheit MP 3000 E und einem UV/VIS-Detektor (Fa. Üvikon) Typ 720 LC, Säule SI-100, 7 μ m, 250 \times 4,6 mm, Hexan/EtOAc als Eluierungsmittel (95 : 5 \rightarrow 92 : 8) und flow (1.5–2.0 mL/min) bestimmt.

^b Nach Chromatographie.

^c Anreicherung nach Chromatographie und Umkristallisation bzw. Umfällung.

^d Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

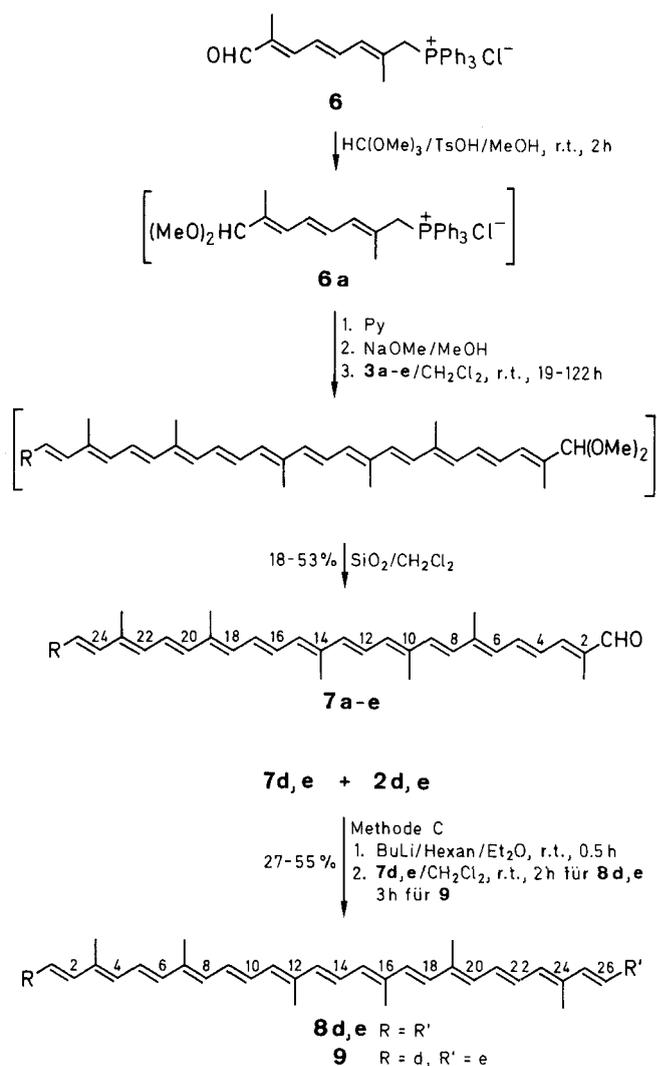
^e Anreicherung nach wiederholter Chromatographie, Umkristallisation bzw. Umfällung.

penden Signale der olefinischen Protonen konnten durch Vergleich mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 8'-Apocarotinalen^{19,20} unter Berücksichtigung des Einflusses der aromatischen Endgruppen weitgehend exakt zugeordnet werden. $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten zwischen 15.52 und 16.14 Hz bestätigen die *E*-Konfiguration der bei den Wittig-Reaktionen gebildeten Doppelbindung zwischen C-16 und C-17 in den Verbindungen **3a–c** und **3e–h**; bei **3d** ist eine Zuordnung dieser Protonensignale wegen der Überlagerung mit anderen olefinischen Protonen und mit den Protonensignalen des 9-Anthryl-Restes nicht möglich. Bei den Nonaenen **4a–f** und **5** wurden die *E/Z*-Isomerenanteile in gleicher Weise mittels HPLC bzw. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt und Strukturzuordnungen durch Analyse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren getroffen. Das nach Chromatographie und Umfällen erhaltene Nonaen **5** ließ sich z. B. mittels HPLC in vier Isomere auftrennen: das *all-E*-Isomer stellt mit 73% das Hauptprodukt dar, von den drei *E/Z*-Isomeren überwiegt eines mit 19% (Tabelle 2).

2. Hexamethylpentacosadodecaenale **7a–e** und Hexamethylhexacosatridecaene **8d, e, 9**

Wie bereits erwähnt, sollte für die Untersuchungen eines intramolekularen Energietransfers in konjugierten Polyenen auch die Kettenlänge der Polyene variiert werden. Konjugierte Polyene mit zwölf bzw. dreizehn Doppelbindungen, die endständig mit Donor- bzw. Acceptor-Molekülen verknüpft sind, haben wir ausgehend von den unter 1. beschriebenen Polyenen **3a–e** über Wittig-Reaktionen mit dem aus dem Phosphonium-Salz **6** erhaltenen Ylid hergestellt.

Das Phosphonium-Salz **6** wurde aus 2,7-Dimethyl-octatriendial (**10**) hergesellt²³. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen wurde die Aldehydgruppe in **6** zunächst acetalisiert, das gebildete Acetal in situ mit Natriummethanolat/Methanol in das Ylid übergeführt und dieses dann jeweils mit den in Dichlormethan gelösten Aldehyden



Ts = 4-MeC₆H₄SO₂

Schema B

Tabelle 3. Hergestellte Pentacosadodecaenale **7a–e**

Edukte		3	CH ₂ Cl ₂ (mL)	Pro- dukt	Aus- beute (%)	mp ^b (°C) (Solvens)	<i>all-E</i> ^c (%)	Summenformel ^d (Molmasse)
6 ^a (mmol)	1 N-NaOMe (mL)							
6a (0.50)	0.6	3a (0.24)	25	7a	18	222–223 (Benzol)	64	C ₃₇ H ₄₁ NO ₃ (547.7)
6b (0.50)	0.5	3b (0.24)	25	7b	47	238–239 (CH ₂ Cl ₂ /Hexan)	62	C ₃₉ H ₄₇ NO (545.8)
6c (0.40)	0.5	3c (0.19)	25	7c	47	229–230 (Dichlorethan/ Et ₂ O)	62	C ₄₁ H ₄₆ FeO (610.7)
6d (0.50)	0.5	3d (0.21)	30	7d	50	208–209 (CH ₂ Cl ₂ /Hexan)	74	C ₄₅ H ₄₆ O (602.9)
6e (0.50)	0.5	3e (0.24)	25	7e	53	201–203 (CH ₂ Cl ₂ /Hexan)	78	C ₄₁ H ₄₄ O (552.8)

^a Jeweils in 5 mL MeOH mit 0.91 mmol Orthoameisensäure-trimethylester, 1 mg TsOH und 0.1 mL Pyridin.

^b Unkorrigiert, bestimmt mit einem Büchi SMP 20.

^c Isomerenanteil der umkristallisierten Produkte nach $^1\text{H-NMR}$.

^d Alle Verbindungen (rotbraune bis schwarze Feststoffe) ergaben korrekte Mikroanalysen (C ± 0.40, H ± 0.40) oder die nach der Massenfnebestimmung nach dem Peakmatch-Verfahren erhaltenen Werte (*m/z* ± 0.0003).

3a–e umgesetzt. Nach chromatographischer Aufarbeitung der Reaktionsgemische über Kieselgel als Säulenmaterial wurden die Pentacosadodecaenale **7a–e** mit zwölf konjugierten Doppelbindungen in guten Ausbeuten erhalten (Tabelle 3). Daß hierbei primär die Acetale der Aldehyde **7** entstehen, die dann bei der Aufarbeitung über Kieselsäure hydrolysiert werden, zeigte die Verfolgung der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie an neutralem Aluminiumoxid.

Umsetzungen der 9-Anthryl- **7d** und 1-Naphthylpolyenale **7e** mit den Phosphoniumsalzen **2d, e** – ebenfalls unter den Bedingungen einer Wittig-Reaktion – führten zu den endständig Anthryl- und Naphthyl-substituierten Tridecaenen **8d, e, 9** mit jeweils 13 konjugierten Doppelbindungen (Schema B, Tabelle 4).

Isomerenverteilung

Nachdem der Dialdehyd **10** als reine *all-E*-Verbindung eingesetzt wurde²⁴ und für das hieraus hergestellte Phosphonium-Salz **6** aus den Integralverhältnissen der Signale des Aldehydprotons sowie der dem Phosphor benachbarten Methylenprotonen im 300 MHz ¹H-NMR-Spektrum ein *all-E*-Anteil von ca. 70% ermittelt wurde, müssen bei der Hydrierung, der Halogenierung oder der Phosphonium-Salz-Bildung zu **6** Isomerisierungsreaktionen eingetreten sein. Die eingesetzten Aldehyde **3a–e** wurden mit den in Tabelle 2 aufgeführten *all-E*-Isomerenanteilen (80–98%) eingesetzt. Für die aus diesen Verbindungen (**3** und **6**) hergestellten Polyenale **7a–e** waren daher ebenfalls Isomeregemische zu erwarten, für die Tridecaene **8d, e, 9** – bedingt durch die große Raumerfüllung der Endgruppe – eine bevorzugte Bildung der *all-E*-Isomeren.

Alle Versuche, die erhaltenen Isomeregemische mittels HPLC zu trennen, schlugen fehl, so daß die Strukturzuordnung mit Hilfe der 300 MHz ¹H-NMR-Spektren (siehe Beispiele in Tabelle 8) erfolgen mußte.

Bei den Polyenalen **7a–e** stimmt die Hauptabsorption der Aldehydprotonen zwischen $\delta = 9.455$ und 9.458 sehr gut mit den bei gleichen Werten erscheinenden Signalen

der Aldehydprotonen der *all-E*-Octaenale **3** überein, so daß diese Signale den *all-E*-isomeren Dodecaenalen **7** zugeordnet wurden (s. Tabellen 3, 8); die zwischen $\delta = 9.460$ und 9.464 erscheinenden Aldehydprotonensignale geringerer Intensität der Verbindungen **7**, die auch bei *Z*-Carotinalen auftreten,¹⁹ wurden dann den *E/Z*-isomeren Dodecaenalen **7** zugeordnet. Auch die Auswertung der Signale der olefinischen Protonen und der Protonen der Endgruppen ergaben eine Isomerenverteilung für die Verbindungen **7a–e**, die mit denen, die über die Auswertung der Aldehydprotonensignale erhalten wurden, übereinstimmen.

Die *E*-Konfiguration der neu gebildeten Doppelbindungen in den Verbindungen **8e** und **9** wird durch die ³J_{H,H'}-Kopplung bei 15.79 bzw. 16.02 Hz bestätigt (Tabelle 8).

3, 2,7-Dimethylnonatetraenale **11d, e, g, h** und 3,8-Dimethyldecapentaene **12d, e, 13**

Nach der Synthese endständig substituierter Polyene mit dreizehn bzw. neun konjugierten Doppelbindungen haben wir ausgehend von dem Octatriendialdehyd **10** auch die Aryl-substituierten Tetraenale **11d, e, g, h** sowie die Diaryl-substituierten Pentaene **12d, e, 13** hergestellt (Schema C, Tabelle 5).

Die invers geführte Wittig-Reaktion führte wie bei den Reaktionen mit Crocetindialdehyd (**1**) zu Gemischen aus **11** und **12**, wobei letztere nur als Nebenprodukte in kleinen Mengen erhalten wurden, die sich chromatographisch leicht abtrennen ließen. Bei den Umsetzungen der aus den Phosphonium-Salzen **2g, h** entstehenden Ylide mit **10** wurden die Aryl-substituierten Tetraenale **11g, h** erhalten, während bei der Wittig-Reaktion des aus **2e** entstehenden Ylids mit dem Tetraenal **11d** das endständig Anthryl- und Naphthyl-substituierte Pentaen **13** isoliert werden konnte (Ausbeute 73%).

Isomerenverteilung

Da der verwendete Dialdehyd **10** als reines *all-E*-Isomer zur Verfügung stand und bei den in diesem Kapitel beschriebenen Olefinierungsreaktionen nur die sterisch

Tabelle 4. Hergestellte Hexacosatridecaene **8d, e, 9**

Edukte					Pro- dukt	Aus- beute (%)	mp ^a (°C) (Solvens)	<i>all-E</i> ^b (%)	Summen- formel ^c (Molmasse)
2 (mmol)	Et ₂ O (mL)	BuLi (mL)	7 (mmol)	CH ₂ Cl ₂ (mL)					
2d (0.20)	10	0.13	7d (0.10)	30	8d	48	191–193 (CH ₂ Cl ₂ /MeOH) ^d	78	C ₆₀ H ₅₆ (777.1)
2e (0.18)	5	0.11	7e (0.09)	30	8e	27 84	197–198 (CH ₂ Cl ₂ /Hexan) 195–196 (CH ₂ Cl ₂ /MeOH) ^d	78	C ₅₂ H ₅₂ (676.9)
2e (0.16)	5	0.10	7d (0.80)	20	9	55 48	203–204 (CH ₂ Cl ₂ /Hexan) 200–202 (CH ₂ Cl ₂ /MeOH) ^d	80 80	C ₅₆ H ₅₄ (727.0)
						30	207–208 (CH ₂ Cl ₂ /Hexan)		

^a Unkorrigiert, bestimmt mit einem Büchi SMP 20.

^b Isomerenanteil der umkristallisierten Produkte nach ¹H-NMR.

^c Alle Verbindungen (rotbraune bis schwarzbraune Feststoffe) ergaben korrekte Mikroanalyse (für **9**: C ± 0.40, H ± 0.40) oder die mittels Massenfnebestimmung nach dem Peakmatch-Verfahren erhaltenen Werte (*m/z* ± 0.0012).

^d Nach Lösen der ersten Hauptfraktion in CH₂Cl₂, Ausfällen mit MeOH, Abfiltrieren, Waschen mit MeOH und Trocknen i. Hochvak.

anspruchsvollen Naphthylmethyl- und Anthrylmethylphosphonium-Salze **2d, e, g, h** eingesetzt wurden, war bei den Produkten ein hoher Anteil an *all-E*-Isomeren zu erwarten. Mit Ausnahme von **11g** wurden alle hergestellten Verbindungen **11, 12** und **13** nach chromatographischer Reinigung und Umkristallisation mit einem Anteil von 97–100% als *all-E*-Isomere erhalten (Tabelle 7). Bei dem sterisch weniger anspruchsvollen 2-Anthryltetraenal **11g** fielen nach zweimaliger Chromatographie und Umkristallisation 78% *all-E*- und zwei *E/Z*-Isomere

mit 13% und 9% an, nach dreimaliger Chromatographie und zweimaliger Umkristallisation konnte das *all-E*-Isomer **11g** auf 97% angereichert werden (Tabelle 7). Die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Isomerenverteilung bestätigt die durch HPLC erhaltenen Werte. Bei den umkristallisierten Produkten traten nur die Signale eines Isomers auf, wobei die ³J_{H,H'}-Kopplungskonstanten der nicht methylsubstituierten Doppelbindungen mit 14.34 bis 16.20 Hz die *E*-Konfiguration belegen (Tabelle 8).

Tabelle 5. Hergestellte Nonatetraenale **11d, e, g, h** und Decapentaene **12d, e, 13**

Edukte			Produkte										
2 (mmol)	Et ₂ O (mL)	BuLi (mL)	10/11d (mmol)	CH ₂ Cl ₂ (mL)	Me- thode	11	Aus- beute (%)	mp ^a (°C) (Solvens)	Summen- formel ^b (Molmasse)	12/13	Aus- beute (%)	mp ^a (°C) (Solvens)	Summen- formel ^b (Molmasse)
2d (1.70)	10	1.70	10 (1.20)	40	B	11d	53	216–218 (Toluol/ MeOH, 1:1)	C ₂₅ H ₂₂ O (338.4)	12d	9	261–263 (Toluol)	C ₄₀ H ₃₂ (512.7)
2e (1.28)	8	1.28	10 (0.91)	30	B	11e	21	104–106 (Hexan)	C ₂₁ H ₂₀ O (288.4)	12e	13	211–213 (Toluol/ MeOH, 1:1)	C ₃₂ H ₂₈ (412.6)
2g (1.28)	8	1.28	10 (0.91)	30	B	11g	52 ^c 21 ^d	210–211 215–216	C ₂₅ H ₂₂ O (338.4)	–	–	–	–
2h (1.28)	8	1.28	10 (0.91)	35	B	11h	33 ^e	133–134 (Hexan)	C ₂₇ H ₂₆ O (366.5)	–	–	–	–
2e (0.36)	8	0.36	11d (0.18)	20	C	–	–	–	–	13^f	72	208–209 (Toluol/ MeOH, 1:1)	C ₃₆ H ₃₀ (462.6)

^a Unkorrigiert, bestimmt mit einem Büchi SMP 20.

^b Alle Verbindungen (gelbe bis orangefarbene Kristalle) ergaben korrekte Mikroanalysen: C ± 0.40, H ± 0.40.

^c Nach nochmaligem Chromatographieren an SiO₂ mit CH₂Cl₂ als Laufmittel und Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/MeOH.

^d Nach Wiederholung von ^c.

^e Nach Umkristallisation der Hauptfraktion.

^f Nach Umkristallisation der ersten Hauptfraktion.

Tabelle 6. Hergestellte TPP-substituierte Pentaene **15d, g, h** und Nonaene **16d, g, h**

Edukte					Produkt ^a	Ausbeute (%)	Summenformel ^b (Molmasse)
2 (mmol)	Et ₂ O (mL)	BuLi (mL)	11i/14 (mmol)	CH ₂ Cl ₂ (mL)			
2d (0.52)	12	0.60	11i (0.13)	25	15d	26	C ₇₀ H ₅₂ N ₄ (949.2)
2g (0.20)	10	0.13	11i (0.10)	25	15g	55	C ₇₀ H ₅₂ N ₄ (949.2)
2h (0.60)	10	0.39	11i (0.10)	25 ^c	15h	19	C ₇₂ H ₅₆ N ₄ (977.2)
2d (0.09)	5	0.06	14 (0.04)	20	16d	18 ^d	C ₈₀ H ₆₄ N ₄ (1081.4)
2g (0.16)	10	0.10	14 (0.08)	25	16g	49 ^f	C ₈₀ H ₆₄ N ₄ (1081.4)
2h (0.48)	10	0.30	14 (0.08)	30	16h	18 ^f	C ₈₂ H ₆₈ N ₄ (1109.4)

^a Alle Produkte (violett-schwarze bis schwarze Feststoffe) zeigten nach der Chromatographie und Umkristallisation der ersten Hauptfraktion aus CH₂Cl₂/MeOH einen mp > 270 °C (unkorrigiert, bestimmt mit einem Büchi SMP 20).

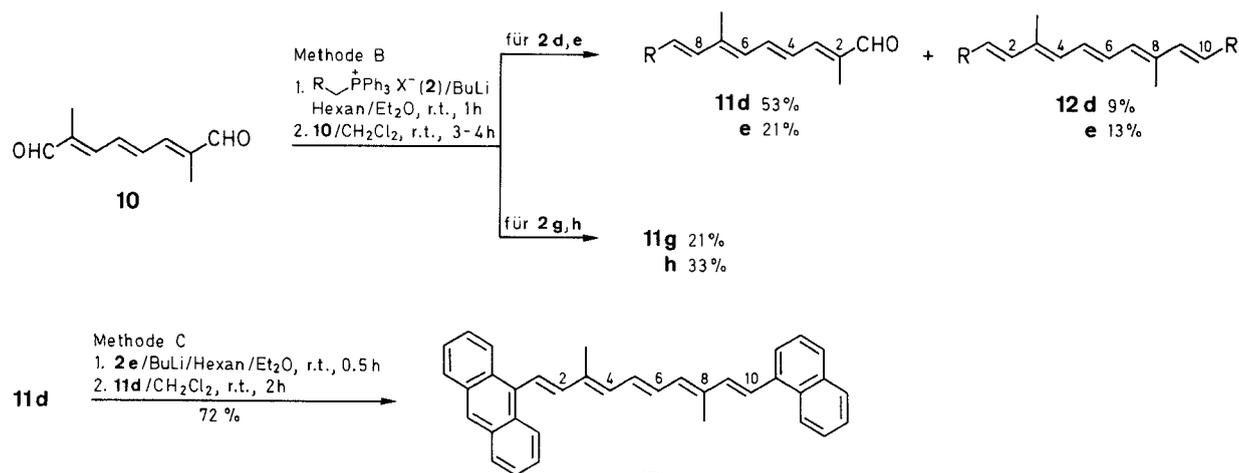
^b Alle Verbindungen ergaben korrekte Mikroanalysen (C ± 0.40, H ± 0.40) oder die mittels Massenspektrometrie nach dem Peak-match-Verfahren erhaltenen Werte (m/z ± 0.0009).

^c 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel.

^d Nach Lösen in CH₂Cl₂, Ausfällen mit MeOH und Trocknen i. Hochvak.

^e Nach Umkristallisation der 1. Hauptfraktion.

^f Nach zweimaliger Chromatographie an SiO₂ mit CH₂Cl₂ als Laufmittel und Umkristallisation aus CH₂Cl₂/MeOH/Hexan (1:1:1).

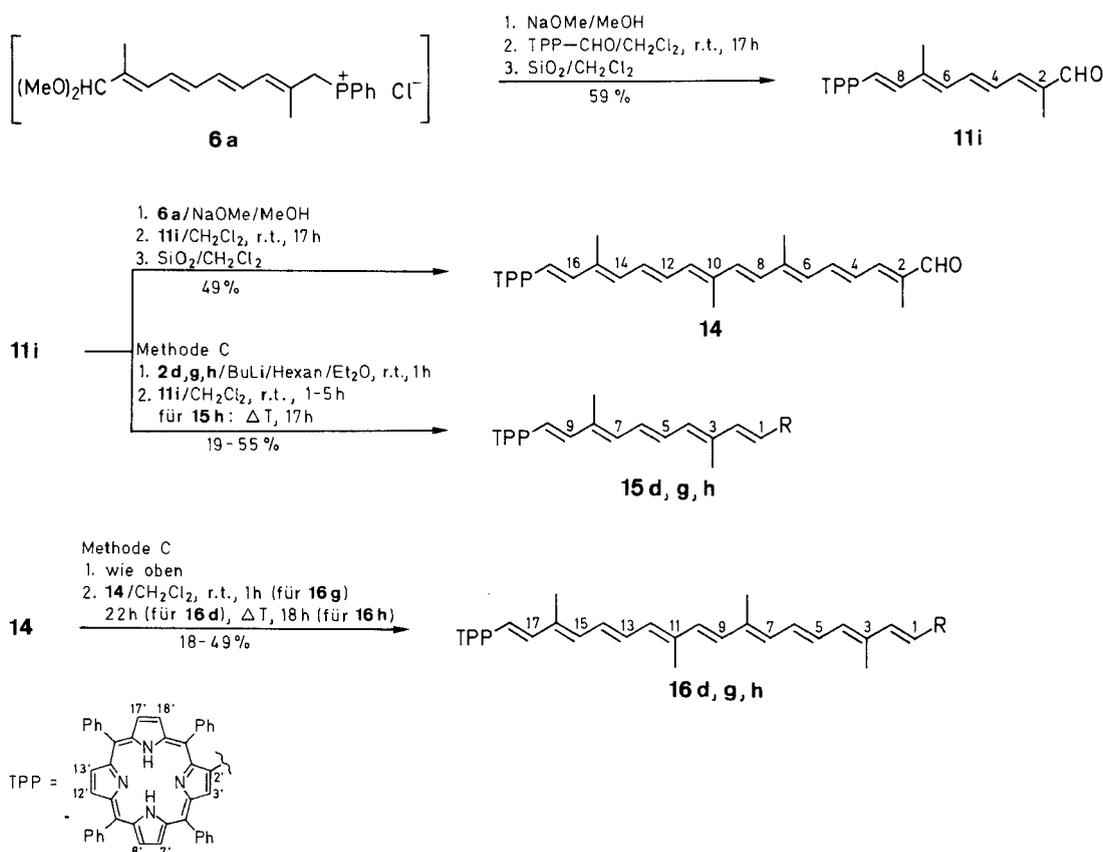


Schema C

4. Tetraphenylporphyrin(TPP)-substituierte Polyenele **11i**, **14** und TPP-Anthryl- substituierte Polyene **15**, **16**

Aufgrund theoretischer Überlegungen sollte ein Energietransfer über konjugierte Polyene, die endständig einerseits einen Anthryl- bzw. Naphthyl-Rest und andererseits einen Porphyrin-Rest besitzen, besonders begünstigt sein¹. Da sich die UV/VIS-Absorptions- und Emissionsbanden der jeweiligen Molekülteile (Porphyrin, konjugiertes Polyen und Anthracen) ausreichend stark von einander unterscheiden, sollte auch der Nachweis eines Energietransfers in solchen Verbindungen möglich sein¹.

Das für den Aufbau der angestrebten Verbindungen erforderliche 2-Formyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (TPP-CHO) ist leicht zugänglich²⁵, seine Umsetzung mittels Wittig-Olefinierungen zu Vinyl-substituierten TPP-Derivaten wurde bereits beschrieben²⁶. Bei der Umsetzung von TPP-CHO mit dem Ylid des *in situ* erzeugten Phosphonium-Salzes **6a** (siehe oben) erhielten wir nach Aufarbeitung über Kieselgel und Umkristallisation das TPP-substituierte Tetraenal **11i** in 59% Ausbeute. Eine Verlängerung der Polyenkette des Tetraenals **11i** zum TPP-substituierten Octaenal **14** wurde durch erneute Umsetzung von **11i** mit **6** erreicht. Die HPLC-Analyse



Schema D

des hierbei erhaltenen Rohproduktes zeigte das Vorliegen eines Gemisches aus **11i** und **14** im Verhältnis von 70 : 30, durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan konnte das Octaenal **14** auf einen Anteil von 99% bei einer Gesamtausbeute von 49% (s. experimenteller Teil) angereichert werden (Schema D).

Die TPP-substituierten Pentaene **15d, g, h** und Nonaene **16d, g, h** wurden schließlich durch Olefinierung des Tetraenals **11i** bzw. des Octaenals **14** jeweils mit den Phosphonium-Salzen **2d, g, h** erhalten (Schema D, Tabelle 6). Die Reaktionen mit dem sterisch besonders anspruchsvollen Phosphoniumsalz **2h** erforderten drastischere Reaktionsbedingungen und ergaben selbst unter Einsatz eines 6- bis 8-fachen Überschusses an **2h** und 17–18-stündiger Umsetzung unter Rückfluß nur in schlechten Ausbeuten die entsprechenden Olefine **15h** und **16h** (Tabelle 6). Exemplarische ¹H-NMR-spektroskopische Daten der in diesem Kapitel beschriebenen Polyene **15** und **16** sind in Tabelle 8 mit aufgeführt.

Isomerenverteilung

Obwohl das eingesetzte Phosphonium-Salz **6** nur 70% *all-E*-Anteil aufwies (siehe oben), haben wir die TPP-substituierten Polyene **11i** und **14** überwiegend als *all-E*-Isomere erhalten; nach zweimaliger Chromatographie und zweimaliger Umkristallisation lagen sie als praktisch reine *all-E*-Isomere vor (Tabelle 7).

Tabelle 7. Prozentuale Isomerenverteilung der Verbindungen **11d, e, g, h, i, 12d, e, 13, 14, 15d, g, h** und **16d, g, h**

Verbindung	Isomerenverteilung (%) ^a [<i>cis</i> -Peak/S ₀ → S ₂ , λ _{max} (nm)]	
	<i>all-E</i> -Isomere	<i>E/Z</i> -Isomere
11d	92 ^b , 99 ^c , 100 ^{e,d} [-/406]	6 ^b , 1 ^c [-/338], 2 ^b [-/402]
11e	97 ^c , 100 ^{e,d} [-/390]	1 ^c [-/382], 2 ^c [-/383]
11g	78 ^c , 97 ^c , 100 ^{e,d} [-/408]	13 ^c , 1.5 ^c [285/403], 9 ^c , 1.5 ^c [284/406]
11h	100 ^c , 100 ^{e,d} [-/397]	
11i	89 ^c , 98 ^c , 100 ^d [^f /≈454]	8 ^c , 1 ^c [^f /≈448], 3 ^c , 1 ^c [^f /≈448]
12d	100 ^c , 100 ^{e,d} [-/426]	
12e	99 ^c , 100 ^c , 100 ^{e,d} [-/415]	1 ^c
13	100 ^c , 100 ^{e,d} [-/420]	
14	99 ^c , 100 ^{e,d} [^f /491]	– ^c
15d	95 ^c , 100 ^{e,d} [^f /≈459]	3 ^c [^f /≈455], 1 ^c [^f /≈455], 1 ^c [^f /≈454]
15g	96 ^c , 100 ^{e,d} [^f /≈470]	4 ^c [^f /≈466]
15h	86 ^b , 100 ^c , 100 ^{e,d} [^f /≈458]	3 ^b [^f /≈453], 2 ^b [^f /≈452], 9 ^b [^f /≈451]
16d	84 ^{c,d}	16 ^{c,d}
16g	83 ^{e,d}	17 ^{e,d}
16h	87 ^{c,d}	13 ^{c,d}

^{a–c} Siehe Tabelle 2.

^f Mögliche *cis*-Peaks sind von der intensiven Soret-Bande der TPP-Endgruppe überlagert.

Von den erhaltenen Pentaenen **15** und Nonaenen **16** ließen sich nur die Verbindungen **15** gut mittels HPLC auftrennen, sie enthielten nach Umkristallisation zu 95–100% das *all-E*-Isomere (Tabelle 7). Die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Isomerenverteilung der dargestellten Nonaene **16** ergab einen *all-E*-Isomerenanteil der gereinigten Verbindungen **16d, g, h** von 83–87% (Tabelle 7).

Sämtliche Lösungsmittel wurden gereinigt und getrocknet. Die Umsetzungen wurden in ausgeheizten und mit Reinstickstoff 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.

Tetramethylheptadecaenaale **3**, Tetramethyloctadecanonaene **4, 5, 2, 7-Dimethylnonatetraenaale **11** und 3, 8-Dimethyldecapentaene **12, 13**; allgemeine Arbeitsvorschriften:**

Methode A: Die Reaktionen werden in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter (mit aufgesetztem, um ca. 90° abgewinkeltem Glasrohr, das mit einem zur Ylid-Erzeugung dienenden Zweihalskolben versehen ist) und Rückflußkühler (mit Blasenähler und Sicapent-Trockenrohr) unter N₂ durchgeführt. Bei schräggestellter Apparatur wird das Phosphoniumsalz **2** im Zweihalskolben in Et₂O suspendiert, der Kolben mit einem Gummiseptum verschlossen, eine 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan in den Zweihalskolben gespritzt und bei r. t. gerührt. Nach Zugabe von CH₂Cl₂ (1–2 mL, zur Zerstörung von überschüssigem BuLi) wird die Apparatur aufgerichtet (damit die Ylid-Lösung über das Glasrohr in den Tropftrichter fließen kann), die Lösung des Polyendialdehyds **1** bzw. **10** in CH₂Cl₂ durch das Gummiseptum in den Dreihalskolben gespritzt, dann die Ylid-Lösung aus dem Tropftrichter innerhalb 2 h zutropft und die Reaktionslösung bei r. t. gerührt (unter Rückfluß für die Substrate **2a, c**). Die Reaktion wird dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Laufmittel verfolgt. Das Gemisch wird auf H₂O gegossen und mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, die organischen Phasen werden mit H₂O gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und filtriert. Das Filtrat wird eingengt und über eine Kieselgelsäule (45 × 5 cm) mit CH₂Cl₂ als Laufmittel chromatographiert. Die Hauptfraktionen werden gesammelt, eingengt und im Hochvakuum getrocknet; die 1. Hauptfraktion enthält die Diolefinierungsprodukte **4** und **12**, die 2. Hauptfraktion die Monoolefinierungsprodukte **3** und **11**.

Methode B: Herstellung der Verbindungen wie bei Methode A beschrieben. Das Gemisch wird am Rotationsverdampfer eingengt und wie bei Methode A chromatographiert.

Aus der jeweils erhaltenen ersten Hauptfraktion (ein Gemisch aus 2 Verbindungen) werden nach Lösen in CH₂Cl₂ durch Zutropfen von MeOH die Nonaene **4** ausgefällt, abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Methode C: In einen Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Blasenähler und Sicapent-Trockenrohr wird unter N₂ zu der Suspension von **2** in Et₂O eine 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan gespritzt und bei r. t. gerührt. Nach Zugabe von 1 mL CH₂Cl₂ wird die Lösung des entsprechenden Polyenaldehyds oder Polyendialdehyds in CH₂Cl₂ zugespritzt und bei r. t. gerührt. Die Reaktion wird wie bei Methode A, B dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch am Rotationsverdampfer eingengt und wie unter Methode A beschrieben über eine Kieselgelsäule chromatographiert.

Hexamethylpentacosadodecaenaale **7a–e**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Blasenähler und Sicapent-Trockenrohr wird unter N₂ zu der Lösung des aus 8-Hydroxy-2,7-dimethyloctatrienale hergestellten Phosphonium-Salzes **6**²³ in MeOH Orthoameisensäure-trimethylester, anschließend eine Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure TsOH, in MeOH (ca. 5 mL) zugespritzt und 2 h bei r. t. gerührt. Nach Zugeben

von Pyridin (zum Abfangen der Säure) wird die angegebene Menge einer aus Na (0.23 g) und MeOH (10 mL) frisch bereiteten 1 N NaOMe-Lösung, dann die Lösung des Polyenaldehyds in CH₂Cl₂ zugespritzt und die angegebene Zeit bei r.t. gerührt. Die Reaktion wurde dünnstschichtchromatographisch an Al₂O₃ mit CH₂Cl₂ als Laufmittel verfolgt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingengt und wie unter Methode A über eine Kieselgelsäule chromatographiert.

Hexamethylhexacosatridecaene 8d, e, 9 und TPP-Anthryl-substituierte Polyene 15d, g, h:

Diese Verbindungen werden ebenfalls nach oben beschriebener Methode C hergestellt.

2,7-Dimethyl-9-[2'-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrinyl)]-nonatetraenal (11i):

Wie für Verbindungen 7a–c beschrieben aus 1.5 mmol 6 in MeOH (15 mL), Orthoameisensäure-trimethylester (3.0 mmol), TsOH (2 mg) in MeOH (1 mL), Pyridin (0.25 mL), 1 N NaOMe-Lösung

Tabelle 8. Exemplarische ¹H-NMR-Spektroskopische Daten^a der hergestellten Verbindungen

Verbindung	Isomere	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) δ, J (Hz)
3a	<i>all-E</i>	1.909 (d, 2-CH ₃), 2.024 (2s, 6-CH ₃ , 11-CH ₃), 2.070 (s, 15-CH ₃), 6.355 (d, J _{9,10} = 10.9, 10-H), 6.452 (d, J _{7,8} = 10.15, 7-H), 6.452 (d, J _{13,14} = 10.15, 14-H), 6.493 (d, J _{12,13} = 14.4, 12-H), 6.616 (d, J _{16,17} = 15.9, 16-H), 6.672–6.827 (m, 4-, 5-, 8-, 9-, 13-H), 6.947 (d, J _{3,4} = 9.4, 3-H), 7.043 (d, 17-H), 7.512–7.556 (m, 2', 6'-H), 8.156–8.200 (m, 3', 5'-H), 9.461 (s, CHO)
	<i>E/Z</i>	7.579–7.664 (m, 2', 6'-H), 8.229–8.321 (m, 3', 5'-H)
4a	<i>all-E</i>	2.011 (s, 7-, 12-CH ₃), 2.065 (s, 3-, 16-CH ₃), 6.343 (mc, 8-, 11-H), 6.451 (d, J _{4,5;14;15} = 10.9, 4-, 15-H), 6.493 (d, J _{5,6;13;14} = 14.1, 6-, 13-H), 6.601 (d, J _{1,2;17;18} = 15.9, 2-, 17-H), 6.600–6.738 (m, 5-, 9-, 10-, 14-H), 7.045 (d, J _{1,2;17;18} = 15.9, 1-, 18-H), 7.516–7.545 (m, 2', 6', 2'', 6''-H), 8.161–8.191 (m, 3', 5', 3'', 5''-H)
	<i>E/Z</i>	2.033, 2.049 (2s, 3-, 7-, 12-, 16-CH ₃), 6.208 (d, J = 12.2, 2H _{olefin}), 6.813–6.931 (m, 4H _{olefin}), 7.026 (d, J _{1,2;17;18} = 14.45, 1-, 18-H), 7.557–7.606 (m, 2', 6', 2'', 6''-H), 8.204–8.220 (m, 3', 5', 3'', 5''-H)
5	<i>all-E</i>	2.014 (s, 12-CH ₃), 2.040 (s, 7-CH ₃), 2.176 (s, 16-CH ₃), 2.304 (s, 3-CH ₃), 6.302–6.477 (m, 4-, 6-, 8-, 11-, 13-, 15-H), 6.663–6.816 (m, 2-, 5-, 9-, 10-, 14-H), 6.975 (d, J _{17,18} = 15.6, 17-H), 7.343–7.583 (m, 1-, 18-, 2', 3', 6', 7', 3'', 6'', 7''-H), 7.686–7.710 (m, 2''-H), 7.742–7.769 (m, 4''-H), 7.835–7.867 (m, 5''-H), 7.986–8.019 (m, 4', 5'-H), 8.179–8.210 (m, 8''-H), 8.299–8.333 (m, 1', 8'-H), 8.370 (s, 10'-H)
	<i>E/Z</i>	2.060 (d, 7-CH ₃), 6.178 (d, ³ J = 13.2, 2H _{olefin})
7a	<i>all-E</i>	1.889 (s, 2-CH ₃), 2.008 (2s, 10-, 14-CH ₃), 2.037 (s, 7-CH ₃), 2.049 (s, 19-CH ₃), 2.062 (s, 23-CH ₃), 6.333–6.727 (m, 4-, 6-, 8-, 9-, 11- bis 13-, 15- bis 18-, 20- bis 22-, 24-H), 6.969 (d, J _{3,4} = 11.4, 3-H), 7.042 (d, J _{24,25} = 15.9, 25-H), 7.512–7.542 (m, 2', 6'-H), 8.159–8.188 (m, 3', 5'-H), 9.458 (s, CHO)
	<i>E/Z</i>	6.182 (d, ³ J = 9.9, H _{olefin}), 9.464 (s, CHO)
8d	<i>all-E</i>	1.975 (s, 16-CH ₃), 1.988 (s, 12-CH ₃), 2.000 (s, 19-CH ₃), 2.032 (s, 7-CH ₃), 2.283 (s, 24-CH ₃), 2.300 (s, 3-CH ₃), 6.212–6.878 (m, 2-, 4- bis 6-, 8-, 9- bis 11-, 13- bis 15-, 17-, 18-, 20- bis 23-, 25-H), 7.390–7.494 (m, 1-, 26-, 2', 3', 6', 7', 2'', 3'', 6'', 7''-H), 7.983–8.015 (m, 4', 5', 4'', 5''-H), 8.297–8.329 (m, 1', 8', 1'', 8''-H), 8.376 (s, 10', 10''-H)
	<i>E/Z</i>	6.106–6.212 (m, 2H _{olefin}), 6.878–7.027 (m, 2H _{olefin})
9 ^b	<i>all-E</i>	1.990 (s, 12-, 16-, 19-CH ₃), 2.034 (s, 7-CH ₃), 2.156 (s, 24-CH ₃), 2.301 (s, 3-CH ₃), 6.282–6.809 (m, 2-, 4- bis 6-, 8-, 9- bis 11-, 13- bis 15-, 17-, 18-, 20- bis 23-H), 6.964 (d, J _{25,26} = 16.0, 25-H), 7.377–7.548 (m, 1-, 26-, 2', 3', 6', 7', 3'', 6'', 7''-H), 7.678–7.702 (m, 2''-H), 7.740–7.767 (m, 4''-H), 7.833–7.863 (m, 5''-H), 7.984–8.016 (m, 4', 5'-H), 8.174–8.198 (m, 8''-H), 8.297–8.330 (m, 1', 8'-H), 8.368 (s, 10'-H)
	<i>E/Z</i>	6.086–6.200 (m, 2H _{olefin})
11d	<i>all-E</i>	1.893 (d, ⁴ J = 0.67, 2-CH ₃), 2.351 (s, 7-CH ₃), 6.415 (d, 6-H), 6.752 (dd, J _{4,5} = 14.45, 4-H), 6.768 (d, J _{8,9} = 16.2, 8-H), 7.009 (d, J _{3,4} = 11.4, 3-H), 7.151 (dd, J _{5,6} = 11.7, 5-H), 7.449–7.509 (m, 2', 3', 6', 7'-H), 7.591 (d, 9-H), 7.995–8.039 (m, 4', 5'-H), 8.247–8.300 (m, 1', 8'-H), 8.397 (s, 10'-H), 9.496 (s, CHO)
12d	<i>all-E</i>	2.290 (s, 3-, 8-CH ₃), 6.418 (d, J _{4,5;6,7} = 9.8, 4-, 7-H), 6.759 (d, J _{1,2;9,10} = 16.1, 2-, 9-H), 6.821 (mc, 5-, 6-H), 7.420–7.502 (m, 1-, 10-, 2', 3', 6', 7', 2'', 3'', 6'', 7''-H), 7.985–8.037 (m, 4', 5', 4'', 5''-H), 8.295–8.347 (m, 1', 8', 1'', 8''-H), 8.318 (s, 10', 10''-H)
13 ^b	<i>all-E</i>	2.163 (s, 8-CH ₃), 2.306 (s, 3-CH ₃), 6.401 (d, J _{4,5} = 10.1, 4-H), 6.470 (d, J _{6,7} = 9.9, 7-H), 6.752 (d, J _{1,2} = 15.9, 2-H), 6.773–6.830 (m, 5-, 6-H), 6.986 (d, J _{9,10} = 15.6, 9-H), 7.369–7.563 (m, 1-, 10-, 2', 3', 6', 7', 3'', 6'', 7''-H), 7.698–7.722 (m, 2''-H), 7.757–7.785 (m, 4''-H), 7.844–7.875 (m, 5''-H), 7.984–8.037 (m, 4', 5'-H), 8.180–8.210 (m, 8''-H), 8.292–8.347 (m, 1', 8'-H), 8.380 (s, 10'-H)
15d ^c	<i>all-E</i>	1.687 (s, 8-CH ₃), 2.310 (s, 3-CH ₃), 6.405 (d, J _{4,5} = 10.4, 4-H), 6.475 (d, J _{6,7} = 11.0, 7-H), 6.521 (d, J _{9,10} = 15.7, 9-H), 6.725 (dd, J _{5,6} = 14.3, 5-H), 6.764 (d, J _{1,2} = 16.2, 2-H), 6.826 (dd, 6-H), 7.150 (s, 10-H), 7.428–7.519 (m, 1-, 2', 3', 6', 7'-H), 7.985–8.039 (m, 4', 5'-H), 8.301–8.344 (m, 1', 8'-H), 8.379 (s, 10'-H), TPP-Endgruppen ^d : –2.554 (s, NH), 7.677–7.857 (m, H _{m-p-Ph}), 8.115–8.278 (m, H _{o-Ph}), 8.651 (d, J _{17'',18''} = 4.8, 18''-H), 8.712–8.902 (m, 7'', 8'', 12'', 13'', 17''-H), 8.920 (s, 3''-H)
16d ^c	<i>all-E</i>	1.682 (s, 16-CH ₃), 1.993 (s, 11-CH ₃), 2.008 (s, 8-CH ₃), 2.293 (s, 3-CH ₃), 6.272–6.817 (m, 2-, 4- bis 7-, 9-, 10-, 12- bis 15-, 17-H), 7.134 (d, J _{17,18} = 15.4, 18-H), 7.407–7.513 (m, 1-, 2', 3', 6', 7'-H), 7.970–8.019 (m, 4', 5'-H), 8.300–8.334 (m, 1', 8'-H), 8.372 (s, 10'-H)
	<i>E/Z</i>	TPP-Endgruppe ^d : –2.553 (s, NH), 7.675–7.879 (m, H _{m-p-Ph}), 8.111–8.242 (m, H _{o-Ph}), 8.646 (d, J _{17'',18''} = 4.8, 18''-H), 8.723–8.812 (m, 7'', 8'', 12'', 13'', 17''-H), 8.902 (s, 3''-H) 2.320 (s, 3-CH ₃), 6.145–6.272 (m, H _{olefin}), 6.817–7.025 (m, H _{olefin}), 8.397 (s, 10'-H), 8.936 (s, 3''-H)

^a Gemessen bei 300 MHz mit einem Bruker CXP-300 Spektrometer.

^b Bezifferung analog Verbindung 5.

^c Noch zweifacher Chromatographie und Umfällen bzw. Umkristallisation.

^d Bezifferung der TPP-Endgruppe: „analog“.

^e Nach Chromatographie und Umfällen bzw. Umkristallisation.

in MeOH (1.5 mL), 2-Formyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin²⁵ (TPP-CHO, 500 mg) in CH₂Cl₂ (125 mL) nach 17 h Rühren bei r. t. Die Hauptfraktion wurde aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 59% **11i** als blauvioletter Feststoff, mp > 270°C. C₅₅H₄₂N₄O (775.0)

Nach Chromatographie an SiO₂ mit CH₂Cl₂ als Laufmittel und Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan Ausbeute: 43% **11i** als blauviolette Kristalle.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): *all-E*-isomer δ = 1.742 (s, 3 H, 7-CH₃), 1.912 (s, 3 H, 2-CH₃), 6.464 (d, ³J_{5,6} = 11.93 Hz, 1 H, 6-H), 6.658 (d, ³J_{8,9} = 15.61 Hz, 1 H, 8-H), 6.739 (dd, ³J_{3,4} = 11.47 Hz, ³J_{4,5} = 14.38 Hz, 1 H, 4-H), 6.995 (d, 1 H, 3-H), 7.058 (dd, 1 H, 5-H), 7.128 (d, 1 H, 9-H), 7.704–7.836 (m, 12 H, *m*-, *p*-Ph), 8.124–8.250 (m, 8 H, *o*-Ph), 8.665 (d, ³J_{17',18'} = 4.84 Hz, 1 H, 18'-H), 8.746–8.830 (m, 5 H, 7'-, 8'-, 12'-, 13'-, 17'-H), 8.925 (d, 1 H, 3'-H), 9.488 (s, 1 H, 1-H), -2.564 (s, 2 H, =NH).

2,7,10,15-Tetramethyl-17-[2'-(5', 10', 15', 20'-tetraphenylporphyrinyl)heptadecaocetaenal (14):

Wie für **11i** beschrieben aus **6** (0.57 mmol) in MeOH (4 mL), Orthoameisensäure-methylester (1.14 mmol), TsOH (0.5 mg) in MeOH (0.5 mL), **11i** (0.19 mmol) in CH₂Cl₂ (30 mL), 1 N NaOMe-Lösung in MeOH (0.6 mL). Ausbeute: 49% **14** nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan als violettblaue Plättchen, mp > 270°C.

C₆₅H₅₄N₄O ber. 906.4298 gef. 906.4302

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): *all-E*-Isomer δ = -2.549 (s, 2 H, =NH), 1.689 (s, 3 H, 15-CH₃), 1.897 (s, 3 H, 2-CH₃), 1.999 (s, 3 H, 10-CH₃), 2.053 (s, 3 H, 7-CH₃), 6.350–6.737 (m, 9 H, 4-, 6-, 8-, 9-H, 11- bis 14-H, 16-H), 6.975 (d, ³J_{3,4} = 11.35 Hz, 1 H, 3-H), 7.057 (dd, ³J_{5,6} = 11.95 Hz, ³J_{4,5} = 14.75 Hz, 1 H, 5-H), 7.130 (d, ³J_{16,17} = 15.49 Hz, 1 H, 17-H), 7.721–7.813 (m, 12 H, *m*-, *p*-Ph), 8.114–8.241 (m, 8 H, *o*Ph), 8.648 (d, ³J_{17',18'} = 4.80, 1 H, 18'-H), 8.727–8.813 (m, 5 H, 7'-, 8'-, 12'-, 13'-, 17'-H), 8.904 (s, 1 H, 3'-H), 9.465 (s, 1 H, 1-H).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir der BASF AG für die großzügige Überlassung der Ausgangsverbindungen. Den Forschungspraktikanten J. Wonner und H. Strobel danken wir für ihre engagierte Mitarbeit.

Received: 15 January 1990

- (1) 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.
- (2) Schlosser, H. *Diplomarbeit*, Univ. Stuttgart, 1986.
Schlosser, H. *Teil der Dissertation* Univ. Stuttgart 1989.
- (3) Arrhenius, T.S.; Blanchard-Desce, M.; Dvolaitzky, M.; Lehn, J.M.; Malthete, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 5355.
Lehn, J.-M. *Angew. Chem.* **1988**, *100* 91; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89.
Blanchard-Desce, M.; Ledoux, I.; Lehn, J.-M.; Malthete, J.; Zyss, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 737.
- (4) Goehring, W.; Roth, S.; Hanack, M. *Synth. Met.* **1987**, *17*, 259.
- (5) *Carotenoids*, Isler, O. (ed.), Birkhäuser Verlag, Basel, 1971.
Carotenoid Chemistry and Biochemistry, Britton, G.; Goodwin, T.W. (Eds.), Pergamon Press, London, 1982.
- (6) Reppe, K., in: *Houben-Weyl*, Vol. V/1d, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, p. 88.
- (7) Reppe, K., in: *Houben-Weyl*, Vol. V/1d, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, p. 18.
- (8) Davies, A.J.; Khare, A.; Mallams, A.K.; Massy-Westropp, A.; Moss, G.P.; Weedon, B.C.L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1984**, 2147.
Arm, C.; Pfander, H. *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1540.
Aareskjold, K.; Liaaen-Jensen, S. *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1984**, *38*, 43.
Bernhard, K.; Englert, G.; Mayer, H.; Müller, R.K.; Rüttimann, A.; Vecchi, M.; Widmer, E.; Zell, R. *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2469.
Haag, A.; Eugster, C.H. *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1897.
- (9) Francis, G.W. *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2969.
- (10) Schlosser, M. *Top. Stereochem.* **1970**, *5*, 1.
Schlosser, M.; Schaub, B.; de Oliveira-Neto, J.; Jeganathan, S. *Chimia* **1986**, *40*, 244.
- (11) Pauling, L. *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **1939**, *3*, 203.
- (12) Weedon, B.C.L., in: *Carotenoids*, Isler, O. (ed.), Birkhäuser Verlag, 1971, p. 267.
- (13) Rüedi, P. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 793.
- (14) Kamber, M.; Pfander, H. *J. Chromatogr.* **1984**, *295*, 295.
- (15) Zumbunn, A.; Uebelhart, P.; Eugster, C.H. *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1540.
- (16) Fabian, J.; Hartmann, H.: *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer Verlag, Berlin, 1980, p. 24.
Das, P.K.; Becker, R.S. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 921.
Jaffé, H.H.; Orchin, M.: *Theorie and Applications of UV-Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1962, p. 220.
Hudson, B.S.; Kohler, B.E.; Schulten, K., in: *Excited States*, Vol. 6; Lim, E.C. (ed.), Academic Press, New York, 1982.
- (17) Englert, G.; Vecchi, M. *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1711.
- (18) Vecchi, M.; Englert, G.; Maurer, R.; Meduna, V. *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2746.
- (19) Vetter, W.; Englert, G.; Rigassi, N.; Schwieter, U., in: *Carotenoids*, Isler, O. (ed.), Birkhäuser Verlag, 1971, p. 189.
- (20) Englert, G., in: *Carotenoid Chemistry and Biochemistry*, Britton, G.; Goodwin, T.W. (eds.), Pergamon Press, London, 1982, p. 107.
- (21) Die vollständigen ¹H-NMR-Daten für die Verbindungen **3b–g**, **4b–f**, **7b–e**, **11e–h**, **12e** und **15g, h**, **16g, h** sind vom Autor oder von der Redaktion verfügbar.
- (22) Barber, M.S.; Davis, J.B.; Jackman, L.M.; Weedon, B.C.L. *J. Chem. Soc.* **1960**, 2870.
Schwieter, U.; Gutmann, H.; Lindlar, H.; Marbet, R.; Rigassi, N.; Rüegg, R.; Schaeren, S.F.; Isler, O. *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 369.
Moss, G.P. *Pure Appl. Chem.* **1976**, *47*, 97.
- (23) Pattenden, G.; Way, J.E.; Weedon, B.C.L. *J. Chem. Soc. C* **1970**, 235.
Bernhard, K.; Kienzle, F.; Mayer, H.; Müller, R.K. *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1473.
- (24) Inhoffen, H.H.; von der Bey, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *583*, 100.
- (25) Crossley, M.J.; Harding, M.M.; Sternhell, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3608.
Ponomarev, G.V.; Maravin, G.B. *Chem. Heterocycl. Compd* **1982**, *18*, 50.
- (26) Callot, H.J. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 899.
Callot, H.J.; Castro, B.; Selve, C. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *32* 2877.