

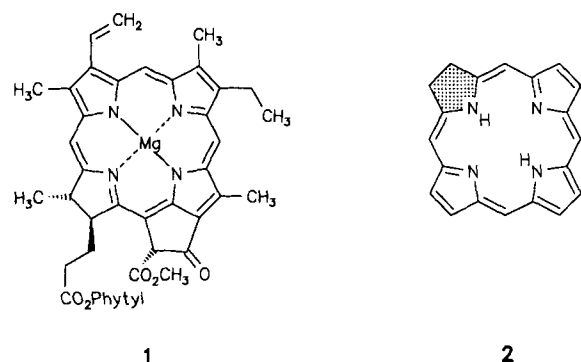
- [13] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Regular Solutions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962; A. F. M. Barton, *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1983.
- [14] Vollständige Enantiomerentrennung der Carbonsäure **1** wurde durch Nutzung der selektiven Löslichkeit in Dioxan erreicht. Das überschüssige Enantiomer war in Dioxan löslich, während das Racemat einen stabilen, unlöslichen Komplex $[(\pm)\text{-}1 \cdot \text{Dioxan}]$ bildete [4b].

Maßgeschneiderte Chlorine für die photodynamische Tumorthherapie und als Modellsysteme für die Photosynthese**

Von Franz-Peter Montforts*, Axel Meier, Gerhard Scheurich, Gerold Haake und Jan W. Bats

Professor Emanuel Vogel zum 65. Geburtstag gewidmet

Chlorophyll **1**, das grüne Photosynthesepigment, ist der Prototyp der Naturstoffklasse der Chlorine^[1], die in jüngster Zeit um etliche Verbindungen^[2] unterschiedlicher Struktur sowie biologischer Herkunft und Funktion bereichert wurde. Gemeinsames Strukturkennzeichen dieser Verbindungskategorie ist das vom vollständig ungesättigten Porphyrin abgeleitete Chloringerüst **2** mit einem partiell gesättigten Pyrrolring. Die aus dieser Strukturabwandlung resultierenden photophysikalischen Eigenschaften der Chlorine prädestinieren sie als Pigmente der Photosynthese^[3] und für einen Einsatz in der Medizin, z.B. für die photodynamische Tumorthherapie (PDT)^[4].

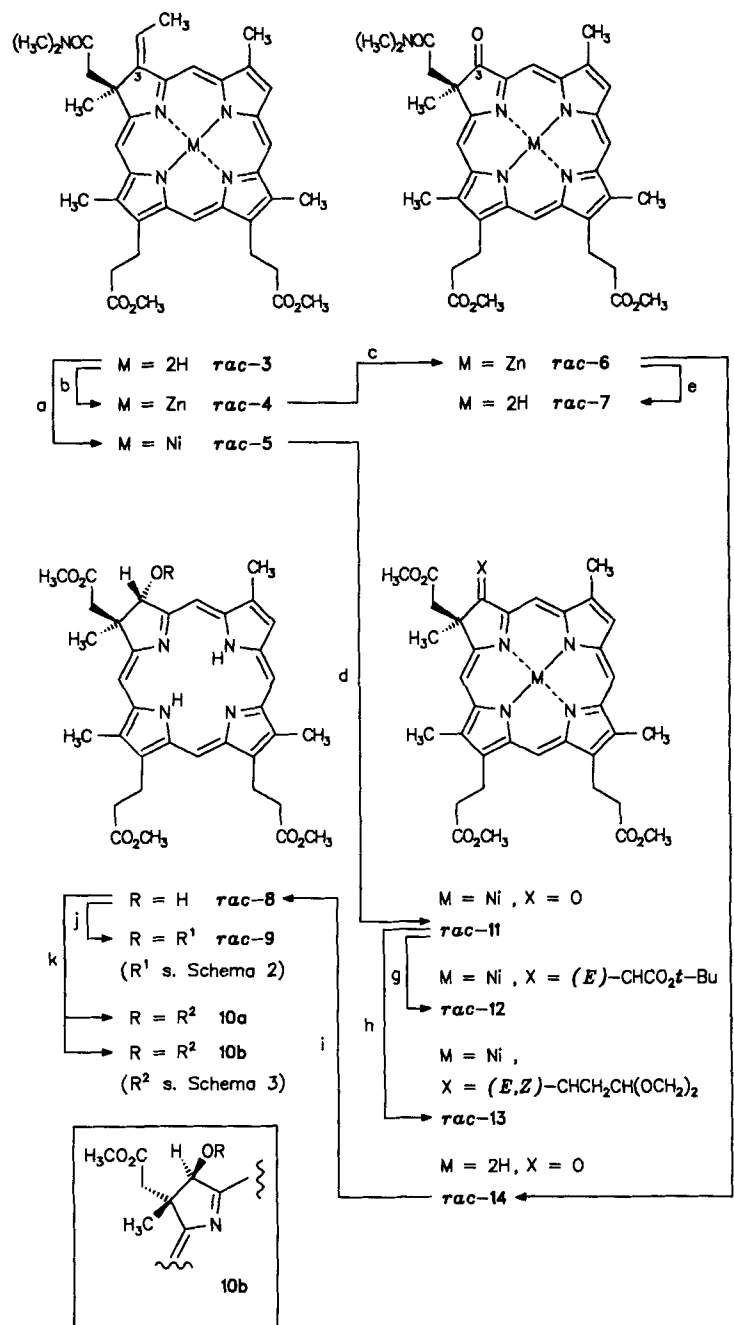


Das bequem aus dem roten Blutfarbstoff Häm zugängliche Chlorin *rac-3*^[5] mit geminaler Dialkylsubstitution im gesättigten Pyrrolring läßt sich durch Abbau der Doppelbindung in 3-Position funktionalisieren (Schema 1). Damit eröffnen sich Wege zu künstlichen Photosynthesesystemen, die im Unterschied zu bisher dargestellten Modellsystemen mit Porphyrineinheiten „natürliche“ Chlorine als Struktureinheiten aufweisen. Für die photodynamische Tumorthherapie und andere diagnostisch-therapeutische Anwendungsbereiche lassen sich aus dem funktionalisierten Chlorin *rac-8* Sensibilisatorstrukturen und Fluoreszenzmarker^[6] maßschneidern.

Die oxidative Spaltung der exocyclischen Doppelbindung in *rac-3* gelingt nach Einbau von Zink(II)-Ionen zum Schutz des Chromophors und führt nach acidolytischer Entfernung

[*] Prof. Dr. F.-P. Montforts, Dr. A. Meier, Dr. G. Scheurich, Dipl.-Chem. G. Haake
Institut für Organische Chemie, FB 2 der Universität
Leobener Straße/NW 2, W-2800 Bremen 23
Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1: a) 5 Äquiv. Ni^{II} -acetylacetonat, CHCl_3 , Rückfluß, 10 h, Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH_2Cl_2 /Ethylacetat (6 + 1); Kristallisation (CHCl_3 /Petrolether); *rac-5* (Z-Isomer) 67% und E-Isomer 14%. b) 10 Äquiv. Zn^{II} -acetylacetonat, CHCl_3 , Rückfluß, 10 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH_2Cl_2 /Methylacetat (6 + 1); Kristallisation (CHCl_3 /n-Hexan); *rac-4* (Z-Isomer) 61% und E-Isomer 12%. c) K_2CO_3 , NaIO₄, 0.1 Äquiv. KMnO_4 , tert-Butylalkohol + Wasser, Raumtemperatur, 30 min; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH_2Cl_2 /Methylacetat (6 + 1); Kristallisation (CHCl_3 /n-Hexan); *rac-6* 56%. d) 1. 1.4 Äquiv. I_2 , THF + Wasser, Raumtemperatur, 5 h (87% stereoisomere Iodolactone); 2. 5 M KOH, MeOH, 100°C, 60 h; 3. 5 Äquiv. MnO_2 , MeOH, Raumtemperatur, 1 h; 4. CH_2N_2 , MeOH + Ether, Raumtemperatur, 1 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH_2Cl_2 /Ethylacetat (20 + 1); Kristallisation (CHCl_3 /Petrolether); *rac-11* 63%. e) 1 M HCl, Methanol, Raumtemperatur, 30 min; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH_2Cl_2 /Methylacetat (6 + 1); Kristallisation (CHCl_3 /n-Hexan); *rac-7* 98%. f) 1. KOH in Methanol (gesättigt), Rückfluß, 40 h; 2. pH 4 Pufferlösung (Bildung der Tricarbonsäure und Entfernung von Zink); 3. CH_2N_2 , Methanol + Ether, Raumtemperatur, 1 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH_2Cl_2 /Methylacetat (20 + 1); Kristallisation (CHCl_3 /n-Hexan); *rac-14* 82%. g) 1. $(\text{H}_3\text{C}_6)_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2)_2$ Br^- ; $\text{Na}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$, THF, Rückfluß, 1 h; 2. Zugabe des Ylids zu *rac-11*, Rückfluß, 20 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH_2Cl_2 /Methylacetat (20 + 1); Kristallisation (CHCl_3 /n-Hexan); *rac-13* 33% (66% bezüglich umgesetzten *rac-11*). i) 1. Äquiv. $\text{LiAlH}(\text{O}t\text{Bu})_3$, THF, Raumtemperatur, 30 min; 2) NaHCO_3 ; Flash-Chromatographie, Kieselgel,

CH₂Cl₂/Methylacetat (6 + 1); Kristallisation (CHCl₃/*n*-Hexan); *rac*-**8** 81 %.

j) 1. 10 Äquiv. **16**, 0.9 Äquiv. N(*n*Bu)₃Br, 50 % wäBr. NaOH, CH₂Cl₂, Raumtemperatur, evakuierte Ampulle, 90 h; 2. pH 4-Puffer; 3. 5 M KOH, THF, 50 °C, Vakuum, 90 h; 4. pH 4-Puffer; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH₂Cl₂/Methanol (9 + 1), anschließend Methanol/Wasser (1 + 1); 5. Methanol, 10 Vol.-% konz. H₂SO₄, Raumtemperatur, 18 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH₂Cl₂/Methylacetat (6 + 1), Kristallisation (CHCl₃/*n*-Hexan); *rac*-**9** 42 %.

k) 1. 9.5 Äquiv. **19**, 0.9 Äquiv. N(*n*Bu)₃Br, 50 % wäBr. NaOH, CH₂Cl₂, Raumtemperatur, evakuierte Ampulle, 90 h; 2. pH 4-Puffer; 3. 5 M KOH, THF, 50 °C, Vakuum, 90 h; 4. pH 4-Puffer; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH₂Cl₂/Methanol (9 + 1), anschließend Methanol/Wasser (1 + 1); 5. Methanol, 10 Vol.-% konz. H₂SO₄, Raumtemperatur, 18 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH₂Cl₂/Methylacetat (6 + 1), Kristallisation (CHCl₃/*n*-Hexan); binäres Diastereomergemisch **10a** + **10b** je 24 %; Analytische HPLC, Polyosil 60–10, CH₂Cl₂/Methylacetat (95 + 5), 2 mL min⁻¹, *t*_{R1} = 7.7 min, *t*_{R2} = 9.2 min, Trennung der Diastereomere.

des Metalls zum Oxochlorin *rac*-**7**. Die Amidfunktion in *rac*-**6** läßt sich unter anchimerer Beteiligung der 3-Oxofunktion leicht hydrolysieren, wobei *rac*-**14** gebildet wird. Zur Darstellung des entsprechenden Nickeloxochlorins *rac*-**11** wurden die Hydrolyse der Amidfunktion und die Spaltung der Doppelbindung über eine Iodlactonisierung mit nachfolgender Retroaldol-Fragmentierung und Braunsteinoxidation gekoppelt^[7]. Die im Hinblick auf die Coenzymfunktion metallhaltiger Chlorine^[2 b, k] ausgeführte Kristallstrukturanalyse^[8] des Nickeloxochlorins *rac*-**11** erwies sich als aufwendig, da sämtliche Kristalle Zwillingsbildung aufwiesen, zwei kristallographisch unabhängige Moleküle existieren und die Moleküle teilweise fehlgeordnet sind. Beide Moleküle, die sich im wesentlichen durch ihre Seitenkettenkonformation unterscheiden, sind sattelförmig deformiert, wodurch Abweichungen von der Planarität zustande kommen (Abb. 1)^[9]. Die Atome in den Molekülen zeigen zum Teil

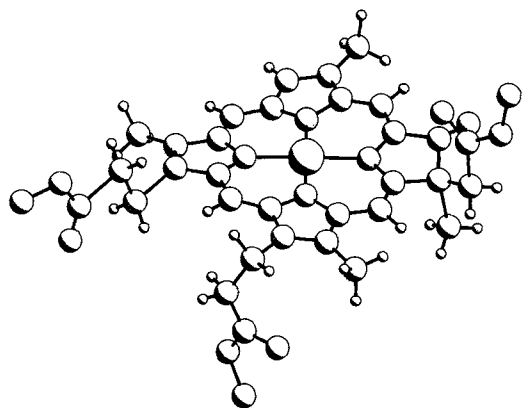
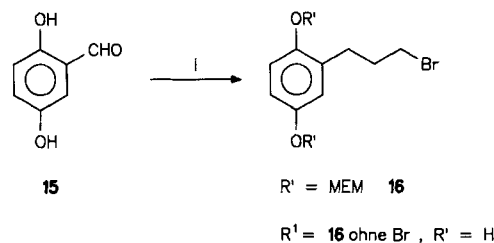


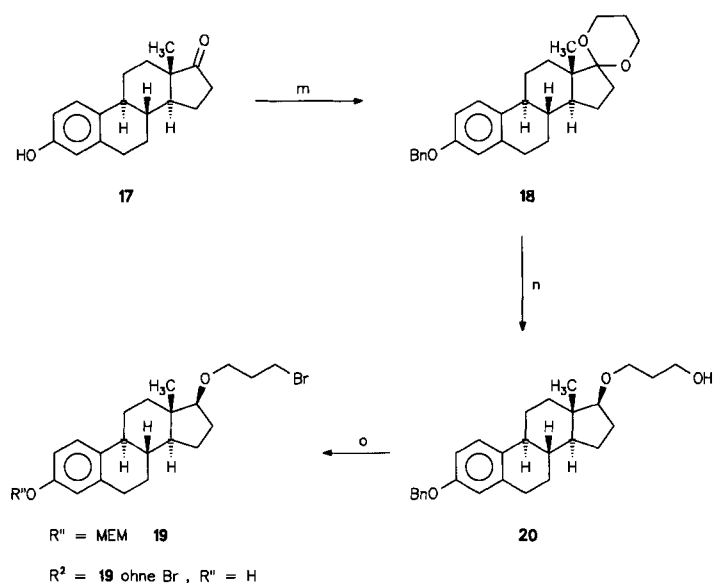
Abb. 1. Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von *rac*-**11** im Kristall mit dem *d*_h-Parameter [9] 0.21 Å. Seitenansicht, welche die geringe Abweichung des Ligandensystems von der Planarität (das „Ruffling“), zeigt. Das zweite Molekül unterscheidet sich nur in der relativen Orientierung einiger Seitenketten.

große Werte für die anisotropen Temperaturparameter in Richtung senkrecht zum Ringsystem. Dies deutet darauf hin, daß jedes der zwei Moleküle in Wirklichkeit mindestens zwei Konformationen einnehmen kann, die jeweils weniger planar sind als die aus den Kristallstrukturanalysen bestimmten Molekülstrukturen. Die Ni-N-Abstände variieren von 191(1) pm bis 199(1) pm, wobei die Bindung zum gesättigten Pyrrolring erwartungsgemäß am längsten ist. Ob die sattelförmige Deformation das Redoxverhalten des Chlorins beeinflusst, wird zur Zeit von uns untersucht und ist möglicherweise für die biologische Funktion von Metallchlorinen von Bedeutung.



Schema 2: l) 1. 3 Äquiv. Methoxyethoxymethylchlorid (MEMCl), 3 Äquiv. *N,N*-Diisopropylethylamin, 0.01 Äquiv. 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), CH₂Cl₂, 0 °C bis Raumtemperatur, 20 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH₂Cl₂/Methylacetat (9 + 1), Ether/Petrolether (2 + 1); 73 %; 2. (H₃CO)₂P(O)CH₂CO₂CH₃, *n*BuLi, THF, –10 °C, 15 min; Zugabe des Lithiumphosphonats, 0 °C bis Raumtemperatur, 6 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, Ether/Petrolether (2 + 1); 93 %; 3. H₂ (1 atm), Pd/C (10 %); Methylacetat, Raumtemperatur, 20 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, Ether/Petrolether (2 + 1); 85 %; 4. 2.9 Äquiv. LiBH₄, Diglyme, 110 °C, 5.5 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, Ether/Petrolether (2 + 1); 70 %; 5. 1.4 Äquiv. Methansulfonsäurechlorid, 1.5 Äquiv. Triethylamin, CH₂Cl₂, –10 °C, 2 h; 3.2 Äquiv. KBr, 2.7 Äquiv. [18]-Krone-6, Aceton, Raumtemperatur, 18 h, Flash-Chromatographie, Kieselgel, Ether/Petrolether (2 + 1); **16** 91 % (bezogen auf **15** 37 %).

Wittig- und Wittig-Horner-Reaktionen ermöglichen die Anknüpfung funktionalisierter Kohlenstoffreste an die Ketogruppe des Nickelchlorins *rac*-**11** unter Bildung von *rac*-**12** und *rac*-**13**, während metallfreies Oxochlorin *rac*-**14** nicht reagiert. Unter dem dirigierenden Einfluß der Essigsäureseitenkette läßt sich die Ketofunktion von *rac*-**14** mit LiAl(O*t*Bu)₃H im Überschuß stereoselektiv zum α-Hydroxychlorin *rac*-**8** reduzieren. Der in Spuren entstehende



Schema 3: m) 1. 1.1 Äquiv. Benzylchlorid, 1.1 Äquiv. K₂CO₃, Ethanol, Rückfluß, 6 h; 0.5 M NaOH; 94 %; 2. 2.2 Äquiv. Propan-1,3-diol, 0.03 Äquiv. *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, Na₂SO₄, Molekularsieb 3 Å, Toluol, Rückfluß, 22 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH₂Cl₂/Petrolether (5 + 1); **18** 67 % (bezogen auf **17** 63 %).

n) 1. 1.25 Äquiv. HB₃S(CH₃)₂, 1.26 Äquiv. F₃CSO₃Si(CH₃)₃, CH₂Cl₂, –78 °C, 1.5 h [10]; 2. gesättigte wäBr. NaHCO₃-Lösung; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH₂Cl₂/Methylacetat (19 + 1), Kristallisation (Methanol); **20** 92 %.

o) 1. 1.6 Äquiv. Benzoylchlorid, 0.09 Äquiv. DMAP, Pyridin, 0 °C bis Raumtemperatur, 3.5 h; Kugelrohrdestillation; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH₂Cl₂/Petrolether (4 + 1), Kristallisation (Aceton); 91 %; 2. H₂ (1 atm), Pd/C (10 %), Ethylacetat, Raumtemperatur, 16 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH₂Cl₂/Methylacetat (19 + 1); 94 %; 3. 1.2 Äquiv. *n*BuLi, THF, –10 °C, 30 min; Zugabe von 1.3 Äquiv. Methoxyethoxymethylchlorid (MEMCl), –10 °C, 2 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH₂Cl₂/Methylacetat (19 + 1); 92 %.

4. NaOMe/NaOH, Methanol/Wasser (3:1), Raumtemperatur, 20 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH₂Cl₂/Methylacetat (9 + 1); 96 %; 5. 1.3 Äquiv. Methansulfonsäurechlorid, 1.5 Äquiv. Triethylamin, CH₂Cl₂, –15 °C, 2 h; 7 Äquiv. KBr, 5 Äquiv. [18]-Krone-6, Aceton, Raumtemperatur, 18 h; Flash-Chromatographie, Kieselgel, CH₂Cl₂/Petrolether (9 + 1); **19** 75 % (bezogen auf **20** 57 %).

β -Alkohol bildet mit der ebenfalls β -ständigen Essigsäureseitenkette ein Lacton, das sich leicht chromatographisch abtrennen läßt.

Die Hydroxyfunktion in *rac*-8 ermöglicht die phasentransferkatalysierte Veretherung mit unterschiedlichen Alkylresten. Im Hinblick auf Photosynthesemodelle wurde das aus **15** in fünf Reaktionsschritten zugängliche Hydrochinonbromid **16** (Schema 2) mit *rac*-8 zum Chlorinhydrochinonether *rac*-9 umgesetzt. Zur Optimierung der biologischen Eigenschaften von photodynamisch aktiven Sensibilisatoren und um Chlorine als Fluoreszenzmarker^[6a] an den Östrogenrezeptor zu binden, wurde das Chlorin *rac*-8 mit dem in wenigen Syntheseschritten erhältlichen Östradiolderivat **19** (Schema 3) verknüpft. Da für die Rezeptorbindung von Östrogenen die Strukturregion mit der phenolischen Hydroxygruppe maßgeblich ist^[6b], wurde die Anknüpfung des Chlorins an der 17-Hydroxyfunktion des Östradiols mit gebührendem Abstand über eine Dietherbrücke vorgenommen.

Die durch die Einführung der enantiomerenreinen Östrogeneinheit erhaltenen enantiomerenreinen diastereomeren Östrogenchlorinether **10a** und **10b** konnten durch analytische HPL-Chromatographie getrennt werden, womit auch eine Racematspaltung des Chlorins *rac*-8 im präparativen Maßstab möglich werden sollte.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von *rac*-8, *rac*-9, *rac*-10a, b, *rac*-11 und *rac*-14.

<i>rac</i> -8: Fp = 207–208 °C; UV/VIS (CHCl ₃): $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ) = 391 (144 800), 489 (8700), 495 (8800), 523 (200), 591 (1600), 616 (1400), 643 (37 400); ¹ H-NMR (360 MHz, CDCl ₃): δ = –2.65 (m, br, 2 H, NH), 1.80 (s, 3 H, CH ₃ an C-2), 3.65, 4.04 (AB-System, J_{AB} = 17.9 Hz, 2 H, CH ₂ an C-2), 4.60 (m, br, 1 H, OH), 6.81 (d, J_{HCOH} = 3 Hz, 1 H, 3-H), 8.73, 8.95, 9.30, 9.75, 9.78 (5 s, 5 H, 5-, 8-, 10-, 15-, 20-H); MS (70 eV): m/z 628 (M^+ , 100%), 555 (M^+ – CH ₂ CO ₂ CH ₃ , 50). <i>rac</i> -9: Fp = 80–85 °C; UV/VIS (CHCl ₃): $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ) = 390 (154 600), 639 (39 300); MS (70 eV): m/z 778 (M^+ , 1.4%), 626 (M^+ – C ₉ H ₁₂ O ₂ , 19), 612 (M^+ – C ₉ H ₁₀ O ₃ , 71), 539 (612 – CH ₂ CO ₂ CH ₃ , 57), 538 (612 – CH ₂ CO ₂ CH ₃ , 43), 150 [(C ₆ H ₅ (OH) ₂ CH ₂ CH=CH ₂) ⁺ , 35]; Hochauflösungs-MS: m/z für C ₄₄ H ₅₀ N ₄ O ₈ ber. 778.3578, gef. 778.3568.
<i>rac</i> -10a,b: Binäres Diastereomerengemisch; Fp = 82–86 °C; UV/VIS (CHCl ₃): $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ) = 391 (162 300), 640 (40 900); MS (70 eV): m/z 940 (M^+ , 3%), 684 (M^+ – C ₁₈ H ₂₂ O, –2H, 3), 626 (M^+ – C ₂₁ H ₂₈ O ₂ , –2H, 19), 612 (M^+ – C ₂₁ H ₂₈ O ₃ , 48), 538 (612 – CH ₂ CO ₂ CH ₃ , 89), 330 [(C ₂₁ H ₃₀ O ₃) ⁺ , 48]; Hochauflösungs-MS: m/z für C ₅₆ H ₆₈ N ₄ O ₉ ber. 940.4986, gef. 940.4949.
<i>rac</i> -11: Fp = 178 °C; UV/VIS (CHCl ₃): $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ) = 289 (18 400), 372 (34 100), 409 (98 500), 544 (5400), 570 (7900), 614 (47 400); ¹ H-NMR (360 MHz, CDCl ₃): δ = 1.77 (s, 3 H, CH ₃ an C-2), 3.79, 3.82 (AB-System, J_{AB} = 16.9 Hz, 2 H, CH ₂ an C-2), 8.56, 8.68, 9.39, 9.40, 9.42 (5 s, 5 H, 5-, 8-, 10-, 15-, 20-H); MS (70 eV): m/z 682 (M^+ mit ⁵⁸ Ni, 100%), 609 (M^+ – CH ₂ CO ₂ CH ₃ , 72).
<i>rac</i> -14: Fp = 195 °C; UV/VIS (CHCl ₃): $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ) = 404 (154 800), 484 sh (5800), 504 (10 100), 540 (8900), 585 (5100), 642 (35 800); ¹ H-NMR (360 MHz, CDCl ₃): δ = –3.02, –2.84 (2 s, 2 H, NH), 1.95 (s, 3 H, CH ₃ an C-2), 3.93, 4.01 (AB-System, J_{AB} = 17 Hz, 2 H, CH ₂ an C-2), 9.05, 9.10, 9.88, 9.90, 9.93 (5 s, 5 H, 5-, 8-, 10-, 15-, 20-H); MS (70 eV): m/z 626 (M^+ , 100%), 553 (M^+ – CH ₂ CO ₂ CH ₃ , 29).

Ausgewählte spektroskopische Daten zu einigen der Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Eingegangen am 14. Juli 1992 [Z 5464]

CAS-Registry-Nummern:

rac-3, 101544-04-1; *rac*-4 (Z-Isomer), 144320-56-9; *rac*-4 (E-Isomer), 144407-37-4; *rac*-5 (Z-Isomer), 138749-68-5; *rac*-5 (E-Isomer), 138608-12-5; *rac*-6, 144320-57-0; *rac*-7, 144320-47-8; *rac*-8, 144320-49-0; *rac*-9, 144320-51-4; **10a**, 144320-53-6; **10b**, 144407-36-3; *rac*-11, 144320-58-1; *rac*-12, 144320-59-2; *rac*-13 (Z-Isomer), 144320-60-5; *rac*-13 (E-Isomer), 144407-38-5; *rac*-14, 144320-48-9; **15**, 1194-98-5; **16**, 144320-50-3; **17**, 53-16-7; **18**, 144320-54-7; **19**, 144320-52-5; **20**, 144320-55-8; (H₃CO)₂P(O)CH₂CO₂C(CH₃)₃, 62327-21-3; [(H₃C₆)₃PCH₂CH₂CH(OCH₂)₂]Br, 86608-70-0; (H₃CO)₂P(O)CH₂CO₂CH₃, 5927-18-4.

- [1] H. Brockmann Jr. in *The Porphyrins*, Vol. 2 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1978, S. 287–326.
- [2] a) E. Lederer, *C. R. Acad. Sci.* **1939**, 209, 528–529; b) J. A. Ballantine, A. F. Psaila, A. Pelter, D. Murray-Rust, V. Ferrito, P. Schembri, V. Jaccarini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1980**, 1080–1089; c) F.-P. Montforts, C. M. Müller, A. Lincke, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 415–418; d) R. Deeg, H.-P. Kriemler, K.-H. Bergmann, G. Müller, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1977**, 358, 339–352; e) K.-H. Bergmann, R. Deeg, K. D. Gneuss, H.-P. Kriemler, G. Müller, *ibid.* **1977**, 358, 1315–1332; f) M. Imfeld, D. Arigoni, R. Deeg, G. Müller in *Vitamin B₁₂* (Hrsg.: B. Zagalak, W. Friedrich), de Gruyter, Berlin, 1979, S. 315–316; g) C. Sotiriou, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2264–2270; h) R. Timkovich, M. S. Cork, R. B. Gennis, P. Y. Johnson, *ibid.* **1985**, 107, 6069–6075; i) P. Karuso, P. R. Bergquist, J. S. Buckleton, R. C. Cambie, G. R. Clark, C. F. Rickard, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2177–2178; j) K. Sakata, K. Yamamoto, H. Ishikawa, A. Yagi, H. Etoh, K. Ina, *ibid.* **1990**, 31, 1165–1168; k) K. C. Bible, M. Buytendorp, P. D. Zierath, K. L. Rinehart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, 85, 4582–4586.
- [3] a) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **1984**, 180, 385–398; b) R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849–871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 848–869; c) J. Deisenhofer, H. Michel, *ibid.* **1989**, 101, 872–892 bzw. **1989**, 28, 829–847.
- [4] a) H. van den Bergh, P. Cornaz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1985**, 33, 582–589; b) T. J. Dougherty, J. H. Kaufmann, A. Goldfarb, K. R. Weishaupt, D. Boyle, A. Mittleman, *Cancer Res.* **1976**, 38, 3628; c) T. J. Dougherty in *Methods in Porphyrin Photosensitization* (Hrsg.: D. Kessel), Plenum, New York, 1985, S. 313–328; d) S. Beckmann, T. Wessel, B. Franck, W. Hönl, H. Borrmann, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1439–1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1395; e) F.-P. Montforts, A. Meier, G. Haake, F. Höper, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3481–3482.
- [5] a) F.-P. Montforts, G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 451–452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 458–459; b) G. Haake, A. Meier, F.-P. Montforts, G. Scheurich, G. Zimmermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 325–336.
- [6] a) G. M. Anstead, J. L. Ensign, C. S. Peterson, J. A. Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1485–1491; b) R. Hahnel, E. Twaddle, T. Ratajczak, *J. Steroid Biochem.* **1973**, 4, 21; c) A. Vessières, S. Top, C. Vaillant, D. Osella, J.-P. Moron, G. Jaouen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 790–792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 753–755.
- [7] a) F.-P. Montforts, F. Romanowski, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 471–473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 480–483; b) F.-P. Montforts, G. Mai, F. Romanowski, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 765–768.
- [8] *rac*-11: triklin, Raumgruppe P_1 , $a = 13.250(2)$, $b = 16.315(2)$, $c = 17.757(6)$ Å, $\alpha = 100.28(2)$, $\beta = 108.96(2)$, $\gamma = 107.44(1)^\circ$, $V = 3298(3)$ Å³, $Z = 4$ (zwei unabhängige Moleküle), $\rho_{\text{ber.}} = 1.377$ g cm^{–3}, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 12.7$ cm^{–1}. Die Struktur wurde durch direkte Methoden bestimmt (Multan-80-Programm). $R(F) = 0.120$ für 3864 verwendete Reflexe. Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer; SDP-Programmsystem. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55235, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Für die beiden unabhängigen Molekülstrukturen ergeben sich für die Absattellung (ruffling) d_m -Parameter von 0.21 und 0.17 Å. Zur Definition von d_m vgl. a) C. Kratky, R. Waditschatka, C. Angst, J. E. Johansen, J. C. Plaquevent, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1312–1337; b) A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 5–40; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 5.
- [10] R. Hunter, B. Bartels, J. P. Michael, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1095–1098.

Butatriene durch Desulfurierung cyclischer Trithiocarbonate**

Von Rainer Herges* und Christoph Hoock

Die meisten Darstellungsmethoden für Butatriene^[1, 2] beruhen auf der Enthologenierung von 1,4-Dichlor-2-butenen^[3, 4]. Wir berichteten kürzlich über eine neue Methode zur Synthese der Stammverbindung Butatrien **3** (R = H) aus

*] Dr. R. Herges, C. Hoock

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.