

Darstellung und optische Eigenschaften endständig substituierter Polyene mit Androstan als Spacer

Franz Effenberger* und Hartmut Strobel^[1]

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

Eingegangen am 1. Februar 1993

Key Words: Polyenes, conjugated / Bichromophores / Steroid (androstane) as spacer

Synthesis and Optical Properties of Terminally Substituted Conjugated Polyenes with Androstane as Spacer

The conjugated polyenes **10**, **11**, **21**, **22**, and **26** with 9-anthryl and 2-tetraphenylporphyrinyl (TPP) terminal groups and an androstane unit incorporated into the polyene chain were synthesized by Wittig or Wittig-type olefinations. In most but not all cases the desired *all-(E)* isomers could be obtained from the *(E)/(Z)*-isomeric mixtures by chromatographic purification.

From the UV/Vis spectra it is concluded that in all cases the TPP group and the polyene chain are electronically separated, whereas the 9-anthryl residue and the connected dienyl moiety in **10** and **11** are electronically amalgamated. In **21**, **22**, and **26** a selective excitation of the anthryl group, the TPP moiety, and the polyene is possible.

In den letzten Jahren erlangten Untersuchungen zum Verständnis und zur Realisierung des Energietransfers auf molekularer Ebene zunehmende Bedeutung^[2]. Neben grundlegenden Arbeiten zur Aufklärung des mechanistischen Ablaufs der Photosynthese^[3] hatten die Untersuchungen vor allem das Ziel, organische Verbindungen aufzufinden, die sich für einen Energie- oder Elektronentransfer und/oder eine Informationsspeicherung auf molekularer Basis eignen^[4]. So konnte z. B. in konjugierten Polyenen unterschiedlicher Länge, die endständig jeweils mit einem 9-Anthryl- und Tetraphenylporphyrinyl-Rest substituiert sind, ein intramolekularer Energietransfer nachgewiesen werden^[5].

In weiteren Untersuchungen Donor-Acceptor-substituierter konjugierter Polyene wurden die Möglichkeiten einer Unterbrechung oder Minderung des intramolekularen Energietransfers durch den Einbau gesättigter Moleküle (Spacer) in das konjugierte Polyen ermittelt^[6]. Als Spacer wurde dabei das weitgehend starre Bicyclo[2.2.2]octan gewählt, das in unterschiedliche Positionen des konjugierten Systems eingebaut wurde^[6]. Aus den UV/Vis-Spektren der jeweiligen Verbindungen geht hervor, daß der intramolekulare Energietransfer in diesen Modellverbindungen durch den Einbau eines Bicyclo[2.2.2]octans als Spacer nicht unterbrochen wird^[6,7]. Darüber hinaus wurde aus den Spektren eine deutliche Abhängigkeit des elektronischen Gesamtzustandes dieser Verbindungen von der Position des Spacers innerhalb der konjugierten Kette erkennbar^[6,7]. Nur bei ausreichend großem Abstand zwischen den Endgruppen und dem Spacer sind die Einzelelemente des Moleküls elektronisch so weit getrennt, daß eine selektive Anregung der jeweiligen Molekülsegmente möglich ist^[6,7].

In der vorliegenden Publikation berichten wir über die Darstellung konjugierter Polyene, die als Endgruppen ebenfalls den 9-Anthryl- und Tetraphenylporphyrinyl-Rest besitzen, in die jedoch ein Steroidmolekül als Spacer eingebaut ist. Im Vergleich zu Bicyclo[2.2.2]octan, das mit einer Länge von ca. 3 Å anzusetzen ist, wird mit einem Steroid als Spacer die Konjugation auf einer Länge von 9 Å unterbrochen. Aus den oben angeführten Gründen^[6,7] kam der Synthese von Modellverbindungen, bei der das Steroid ebenfalls in unterschiedliche Positionen des konjugierten Polyens eingebaut ist, besondere Bedeutung zu.

Eine Diskussion der UV/Vis-Spektren dieser Modellverbindungen erfolgt in der vorliegenden Publikation nur in dem Rahmen, wie sie für die Charakterisierung der hergestellten Verbindungen unverzichtbar ist und wo darüber hinaus die spektroskopischen Befunde die Basis für die Synthese weiterer Modellverbindungen darstellen. Eine allgemeine Diskussion der theoretischen und physikalischen Grundlagen zum Mechanismus des Energietransfers in diesen Verbindungen wird an Hand der Ergebnisse umfangreicher spektroskopischer Untersuchungen^[8a,b] in einer separaten Veröffentlichung erfolgen^[8c].

Bichromophore Systeme mit Androstan als Spacer wurden erstmals von Keller und Dolby dargestellt und im Hinblick auf Energietransfererscheinungen untersucht^[9]. In neuerer Zeit haben sich besonders Wu et al.^[10] und Tong et al.^[11] mit der Möglichkeit, Steroide als Spacer für Energietransferprozesse einzusetzen, beschäftigt. Vor allem zur Untersuchung von Long-range-Elektronentransferprozessen wurden Steroide als Spacer verwendet^[12,13].

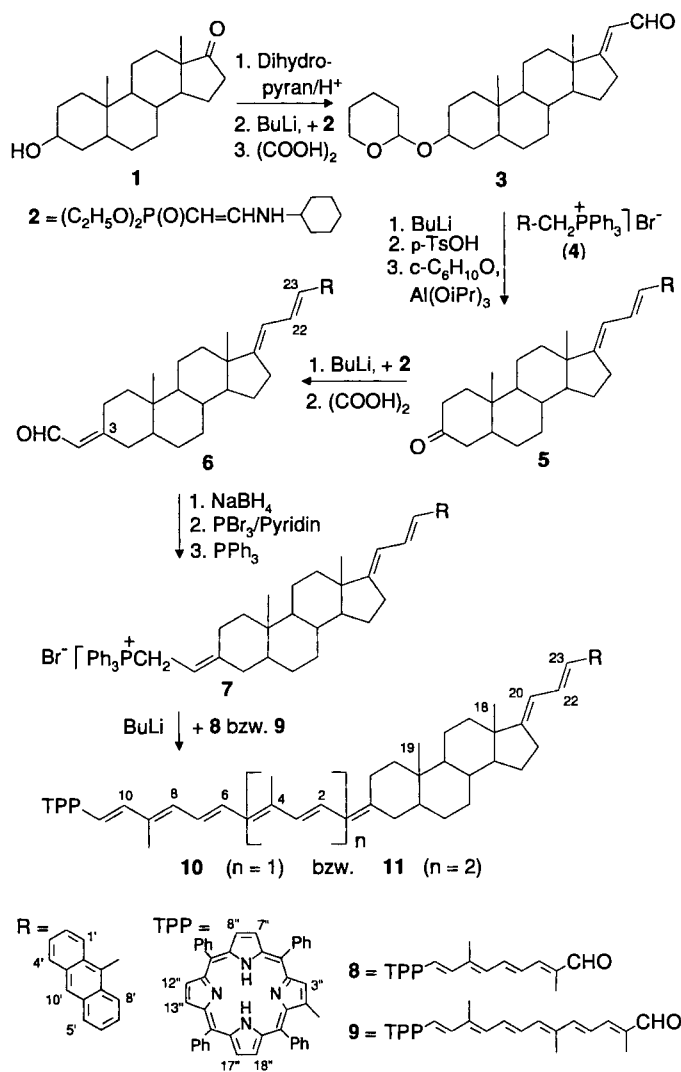
Wie oben schon erwähnt, hängen elektronische Anregung und Energietransfereigenschaften Donor-Acceptor-substituierter Polyene mit Bicyclo[2.2.2]octan als Spacer von der Stellung des Spacers im Polyen ab^[6,7]. Unter Berücksichtigung dieser Befunde haben wir zwei Strukturtypen Donor-Acceptor-substituierter Polyene mit Androstan als Spacer synthetisiert und ihre UV/Vis-Spektren untersucht:

- die Verbindungen **10** und **11**, bei denen der Spacer in das konjugierte Polyen eingebaut ist und
- die Verbindungen **21** und **22**, bei denen der Spacer an einem Ende direkt mit dem Donor, dem 9-Anthryl-Rest, und am anderen Ende mit der Polyenkette verknüpft ist.

Darstellung der Polyene **10** und **11**

Die Darstellung der Steroid-verbrückten Anthracen-TPP-Polyene **10** und **11** ist in Schema 1 zusammengefaßt.

Schema 1



Die OH-Gruppe der Ausgangsverbindung 3 β -Hydroxy-5 α -androstan-17-on (epi-Androsteron) (**1**) wird zunächst als Tetrahydropyranylether (**14**) geschützt. Durch Umsetzung mit einem Überschuß an [2-(Cyclohexylamino)vinyl]phosphonsäure-diethylester (**2**)^[15] und anschließende Hydrolyse des primär gebildeten Aldimins mit Oxalsäure wird der α,β -ungesättigte Aldehyd **3** in 60proz. Ausbeute erhalten. Zur Gewinnung des Ketons **5** wird **3** zuerst in einer Wittig-Reaktion mit (Anthrylmethyl)phosphoniumbromid **4**^[16] umgesetzt, anschließend die Tetrahydropyranyl-Schutzgruppe mit *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Ethanol abgespalten^[17] und zum Schluß der gebildete Alkohol in einer Oppenauer-Oxidation mit Cyclohexanon als Oxidationsmittel in Gegenwart von Aluminiumtriisopropylat in siedendem Toluol mit 92% Ausbeute zum Keton **5** oxidiert.

Durch Umsetzung von **5** mit dem Phosphonat **2** und anschließende Hydrolyse konnte der α,β -ungesättigte Aldehyd **6** mit 55% Ausbeute bezogen auf **5** hergestellt werden. **6** liegt als Isomergemisch sowohl bezüglich der Doppelbindung an Position 3 des Steroids als auch bezüglich der zwischen den C-Atomen 22 und 23 des Diens vor. Aufgrund

unterschiedlicher Kopplungskonstanten können die vier möglichen Isomere ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen und zugeordnet werden.

Der Aldehyd **6** wird mit NaBH₄ in Methanol/Dichlormethan in 87proz. Ausbeute zum entsprechenden Alkohol reduziert, der anschließend mit Phosphortribromid in Pyridin zum entsprechenden Bromderivat umgesetzt wird, das mit Triphenylphosphan in die Phosphonium-Verbindung **7** übergeführt wird. Durch Zugabe des Pyridins wird ein S_N2-Verlauf der Bromierung begünstigt und gleichzeitig das Auftreten von freier Bromwasserstoff-Säure, die zu Nebenreaktionen führen würde, vermieden^[18].

Durch Wittig-Reaktion des Phosphonium-Salzes **7** mit den Tetraphenyl-21,23-dihydroporphyrinyl-Polyenalen **8** bzw. **9** konnten die gewünschten Zielmoleküle **10** und **11** dargestellt werden. Das TPP-Polyenal **8** ist bereits beschrieben^[6,19]. Das TPP-Polyenal **9** haben wir durch Umsetzung von **8** mit (4,4-Dimethoxy-3-methyl-2-butenyl)triphenylphosphoniumchlorid (**18**) (s. Schema 2) in 66proz. Ausbeute bezogen auf das eingesetzte **8** erhalten.

Bei der Darstellung von **10** aus **7** und **8** wurde ein 30proz. Überschuß an TPP-Polyenal **8** eingesetzt, um **7** möglichst vollständig umzusetzen, da bei der wäßrigen Aufarbeitung nicht umgesetztes Phosphoniumsalz **7** zur entsprechenden unpolaren Methylverbindung hydrolysiert wird^[20], die nur durch mehrmalige Chromatographie von **10** abzutrennen ist. Verbindung **11** wurde dagegen mit einem Überschuß an **7** hergestellt. Die Verbindungen **10** und **11** wurden mit 14 bzw. 43% Ausbeute, bezogen auf **7** bzw. **9**, als (*E*)/(*Z*)-Isomergemische erhalten. Bei **10** konnten nach mehrmaliger HPLC neben dem *all*-(*E*)-Isomer mit 98% Isomerenreinheit zwei (*Z*)-Isomere abgetrennt und ¹H-NMR-spektroskopisch zugeordnet werden. Eine Trennung der Isomere von **11** war dagegen nicht möglich.

UV/Vis-Spektrum von **10**

Im UV/Vis-Spektrum von Verbindung **10** (Abb. 1) ist die im Bereich von $\lambda = 240\text{--}280$ nm auftretende intensive Bande auf die Absorption des Anthryldienchromophors zurückzuführen^[6]. Zusätzlich treten bei 300 nm Absorptionsbanden auf, die vermutlich einer Mischung von Ni-

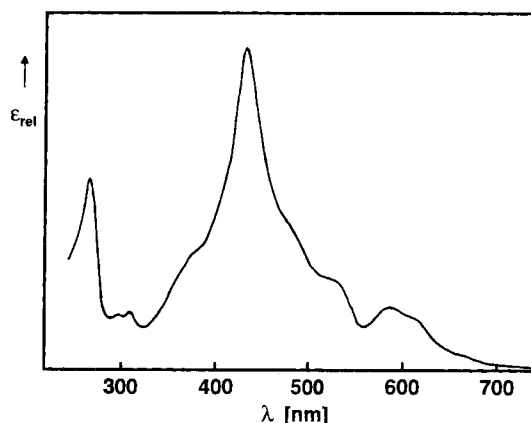


Abb. 1. UV/Vis-Absorptionsspektrum von **10** ($c = 5.2 \cdot 10^{-6}$ M) in Dichlormethan bei 25°C

veaus beider Teilchromophore, nämlich dem des Anthracens und dem des Diens, zuzuordnen sind^[8]. Der langwellige Bereich wird erwartungsgemäß von der Absorption des TPP-Restes dominiert^[6]. Im Bereich ab $\lambda = 340$ nm ist die TPP-Polyen-Absorption erkennbar. Die breite und wenig strukturierte Bande läßt auf eine starke Wechselwirkung zwischen Polyen und Porphyrin schließen. Das Spektrum läßt keine Wechselwirkungen zwischen den beiden durch den Steroid-Spacer getrennten Molekülteilen erkennen.

Darstellung der 9-Anthryl-Steroid-TPP-Polyene **21** und **22**

Da sich, wie das UV/Vis-Spektrum von **10** zeigt, die Anthrylgruppe und der Dienteil zwischen Anthrylrest und Spacer elektronisch nicht getrennt anregen lassen, war es zur Klärung des Mechanismus des Energietransfers notwendig, Verbindungen zu synthetisieren, bei denen Anthracen direkt mit dem Steroid verknüpft ist. Die Synthese der Zielmoleküle **21** und **22** ist in Schema 2 zusammengefaßt.

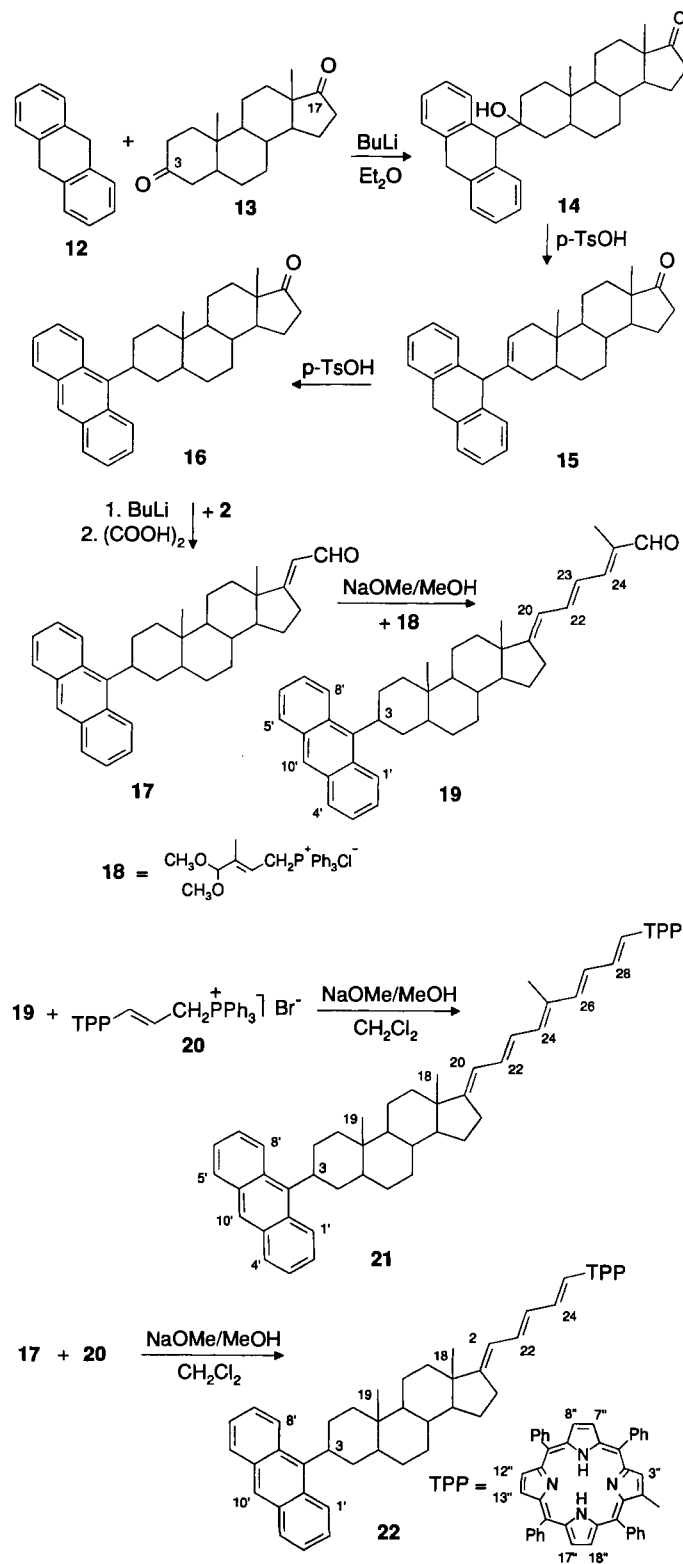
Ausgangsverbindung für die Darstellung der Verbindungen **21** und **22** ist 3,17-Androstandion (**13**), das durch Jones-Oxidation^[21] mit CrO_3 leicht aus **1** zugänglich ist. Eine Anknüpfung des Anthracens an **13** ist aus sterischen Gründen nur in 3-Position möglich, was zu einer räumlichen Umkehrung des Steroid-Spacers im Vergleich zu **10** und **11** führt.

13 wurde mit metalliertem 9,10-Dihydroanthracen (**12**) in 27proz. Ausbeute zum Alkohol **14** umgesetzt, wobei die sterisch gehinderte 17-Position nicht geschützt werden muß. Durch Erhitzen von **14** in Toluol mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure haben wir (Dihydroanthryl)androstenon **15** mit 83% Ausbeute erhalten, das erst in siedendem Xylol in Gegenwart molarer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure zu **16** isomerisiert. Da unter diesen energischen Bedingungen die elektrophile Aromatensubstitution reversibel wird, was über die Protonierung des Anthracens in 9-Position zur Abspaltung des Androstenyl-Restes führt, wurde die Isomerisierung schon bei einem Edukt-Produkt-Verhältnis von 35:65 abgebrochen. Nach Mitteldruckchromatographie konnte **16** so mit etwa 20% Ausbeute, ausgehend von **15**, isoliert werden. Die Struktur von **16** wurde NMR-spektroskopisch ermittelt und zeigt β -Konfiguration an C-3 des Steroids.

Durch Wittig-Reaktion von **16** mit **2** und anschließende Hydrolyse mit Oxalsäure wurde das Anthrylpregnenal **17** mit 69% Ausbeute bezogen auf **16** isoliert. Aus **17** haben wir durch Umsetzung mit dem Phosphoniumsalz **18** und nachfolgende Spaltung des Acetals das Trienal **19** aufgebaut, das als (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisch im Verhältnis von ca. 1:1 vorliegt. Das *all*-(*E*)-Isomer von **19** wird nach Abtrennung durch Mitteldruckchromatographie mit 38% Ausbeute bezogen auf **17** erhalten. Das zum weiteren Aufbau der Verbindungen **21** und **22** erforderliche Allylphosphonium-Salz **20** wurde ausgehend vom leicht zugänglichen TPP-CHO^[22] hergestellt (s. Exp. Teil): Der durch Umsetzung mit [(Ethoxycarbonyl)methyl]phosphonsäure-diethylester^[23] erhaltene TPP-Acrylsäure-ethylester^[24] wird mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in THF zum entsprechenden

Allyl-Alkohol reduziert, der anschließend mit Phosphortribromid in DMF^[25] bromiert wird. Da sich das äußerst reaktive Bromid bei der chromatographischen Reinigung zersetzt, wurde das Rohprodukt weiter mit Triphenylphosphan in siedendem Toluol zu **20** umgesetzt.

Schema 2



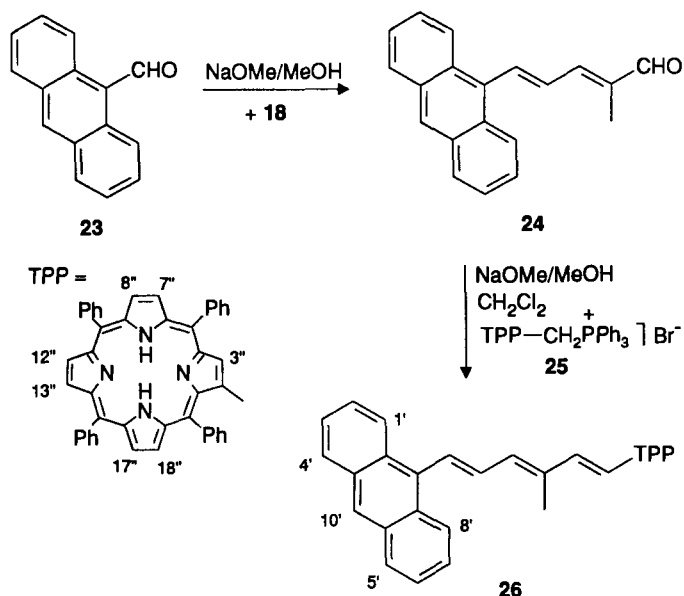
all-(*E*)-**19** wurde mit dem TPP-Phosphoniumsalz **20** zu der Anthracen-Steroid-verknüpften Zielverbindung **21** gekoppelt. Nach Chromatographie an Kieselgel haben wir **21** als (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisch mit einem Anteil von etwa 80% des *all*-(*E*)-Isomeren erhalten, das durch Mitteldruckchromatographie gereinigt und mit 32% Ausbeute und einem *all*-(*E*)-Anteil von 98% isoliert wurde. Der *all*-(*E*)-Anteil konnte durch weitere Anreicherung auf 99% gesteigert werden.

Entsprechend wurde **17** mit einem Überschuß an Allylphosphoniumsalz **20** in 19proz. Ausbeute zur Zielverbindung **22** umgesetzt. Das *all*-(*E*)-Isomer von **22** konnte mitteldruckchromatographisch aus dem erhaltenen (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisch abgetrennt und mit einem *all*-(*E*)-Anteil von 97% isoliert werden.

Darstellung des Anthracen-TPP-Polyens **26**

Die Verkürzung der Polyen-Kette zwischen Steroid-Spacer und TPP-Endgruppe sollte eine Quantifizierung der Energietransferprozesse ermöglichen. Das Trien wurde deshalb gewählt, weil die Absorption energetisch genau zwischen den $S_0 \rightarrow S_3$ - und $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsbanden des Anthrylrestes erfolgt. Aus diesem Grund wurde Verbindung **22** dargestellt. Um nun das durch den Steroid-Spacer unterbrochene Donor-Acceptor-substituierte Polyen **22** mit den früher untersuchten Modellverbindungen^[5] vergleichen zu können, haben wir noch das Anthryl-TPP-Polyen **26** mit drei konjugierten Doppelbindungen zwischen den beiden Endgruppen hergestellt (Schema 3).

Schema 3



dem Toluol mit 39% Ausbeute bezogen auf Hydroxymethyl-TPP erhalten werden.

Bei der Knüpfungsreaktion von **24** mit **25** wurde **24** in 5fachem Überschuß mit Natriummethanolat in Methanol vorgelegt und eine Lösung des TPP-Phosphoniumsalzes **25** in Methanol zugetropft. Aus dem erhaltenen Isomerengemisch wurde das *all*-(*E*)-Isomer von **26** durch Mitteldruckchromatographie und Umkristallisation in 30proz. Ausbeute mit einer Isomerenreinheit von 99.6% angereichert.

UV/Vis-Spektren von **22** und **26**

In Abb. 2 sind die Absorptionsspektren der Verbindungen **22** und **26** wiedergegeben. Dabei zeigen sich im Bereich von $\lambda = 200 - 400$ nm deutliche Unterschiede zwischen beiden Verbindungen. So ist bei **22** die Absorptionsbande des $S_0 \rightarrow S_3$ -Überganges von Anthracen bei $\lambda = 260$ nm wegen der direkten Anknüpfung des Steroid-Spacers deutlich schärfer als im konjugierten Molekül **26**. Die Bande zwischen $\lambda = 280$ und 340 nm bei **22** kann aufgrund der Lage dem Trien zugeordnet werden. Die daneben auftretende niederenergetische Bande entspricht der charakteristischen $S_0 \rightarrow S_1$ -Schwingungsstruktur der Anthrylabsorption. Beide Banden fehlen im Spektrum von Verbindung **26**. Die Absorption des TPP-Restes oberhalb von $\lambda = 400$ nm ist dagegen bei beiden Verbindungen identisch. Die direkte Anbindung des Anthracens an das konjugierte System hat bei **26** mit drei Doppelbindungen zwischen Donor und Acceptor nur geringen Einfluß auf die Absorption des Porphyrin-Restes.

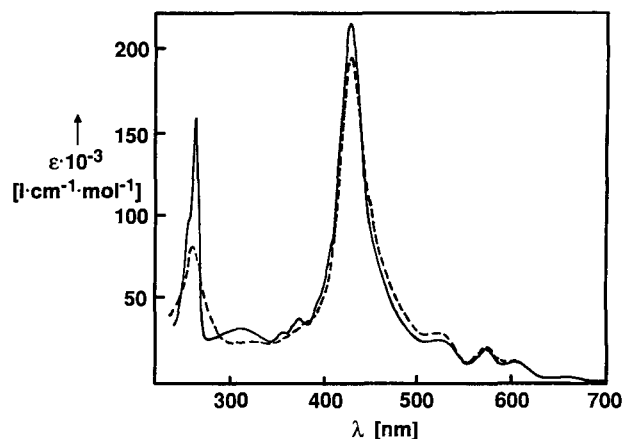


Abb. 2. UV/Vis-Absorptionsspektren von **22** (—) ($c = 6.1 \cdot 10^{-6}$ M) und **26** (---) ($c = 6.4 \cdot 10^{-6}$ M) in Dichlormethan bei 25°C

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von **21** stimmt in den Anthracen- sowie den TPP-Absorptionsbanden nahezu mit **22** überein und läßt auf eine praktisch vollständige Unterbrechung der elektronischen Wechselwirkungen durch den Spacer schließen^[8c].

Die Umsetzung von Anthracen-9-carbaldehyd (**23**) mit **18** zum Dienal **24** ist bereits beschrieben worden^[26]. Das TPP-Phosphoniumsalz **25** konnte durch Reaktion des leicht zugänglichen Hydroxymethyl-TPP^[22a] – analog der Darstellung von **20** – mit Phosphortribromid in DMF und anschließende Umsetzung mit Triphenylphosphan in siedenden

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 329) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Bruker WP 80, AC 250 F sowie CXP 300, TMS als interner Standard. – UV/Vis: Perkin-Elmer Lambda 7. – HPLC: Spektrophotometer Uvikon 720 LC (Kontron), Pumpe Milton Roy Constametric III, Säulen (200 × 4 mm) mit Nucleosil Si 100, 5 CN, 5 NO₂ (Macherey-Nagel). – MPLC: Säulen (50 × 4 cm) mit LiChroprep Si 60, Korngröße 0.015–0.025 mm (Merck), Nucleosil 1525 CN, Korngröße 0.015–0.025 mm (Macherey-Nagel) sowie Säule (35 × 3 cm) mit Nucleosil 1525 NO₂, Korngröße 0.010 mm (Macherey-Nagel). – Präparative Säulenchromatographie: Glassäulen verschiedener Größe mit Kieselgel, Korngröße 0.032–0.063 mm sowie Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe III. – Alle Lösungsmittel wurden gereinigt und destilliert eingesetzt.

[2-(Cyclohexylamino)vinyl]phosphonsäure-diethylester (2): Nach Lit.^[15]

3β-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-5α-pregn-17-en-21-al (3)

a) 3β-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-5α-androstan-17-on: Nach Lit.^[14]; aus 30 g (0.10 mol) **1**, 84.1 g (1.0 mol) 3,4-Dihydro-2H-pyran und 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 900 ml wasserfreiem Diethylether; Ausb. 35.1 g (94%), Schmp. 168–179°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.50–2.70 (m, Steroid-H), darin 0.85 (s, 6H, CH₃-18, -19), 3.30–4.07 (m, 3H, 6-H_{Pyranyl}, Ster-3-H), 4.70 (m, 1H, 2-H_{Pyranyl}). – C₂₄H₃₈O₃ (374.6): ber. C 76.96, H 10.23; gef. C 76.90, H 10.34.

b) Zu 2.19 g (8.38 mmol) **2** in 15 ml Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei 0°C 5.2 ml (8.32 mmol) einer 1.6 M Lösung von BuLi in Hexan, rührt 20 min nach, spritzt anschließend eine Lösung von 0.63 g (1.68 mmol) 3β-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-5α-androstan-17-on in 25 ml THF zu und rührt 15 h bei Raumtemp. Das Reaktionsgemisch wird auf 30 ml eiskaltes Wasser gegossen und viermal mit Diethylether extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit Natriumchlorid gesättigt und nochmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, eingengt, und der Rückstand wird in 20 ml Benzol aufgenommen. Man setzt 60 ml 1proz. Oxalsäure zu, rührt 16 h bei Raumtemp., extrahiert das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan, trocknet mit Natriumsulfat und engt ein. Der Rückstand wird über eine 5-cm-Schicht von Aluminiumoxid gegeben. Das Produkt wird aus Dichlormethan mit Hexan ausgefällt; Ausb. 0.40 g (59%) **3**, Schmp. 146–148°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.64–1.90 (m, Steroid-H), darin 0.84 und 0.85 (je s, 6H, CH₃-18, -19), 2.76–2.97 (m, 2H, Ster-16-H), 3.45–3.64 (m, 2H, 6-H_{Pyranyl}), 3.89–3.96 (m, 1H, Ster-3-H), 4.68–4.72 (m, 1H, 2-H_{Pyranyl}), 5.74 (td, ³J_{20,CHO} = 8.0, ⁴J_{20,16} = 2.3 Hz, 1H, 20-H), 9.86 (d, 1H, CHO). – C₂₆H₄₀O₃ (400.6): ber. C 77.95, H 10.06; gef. C 77.73, H 10.19.

[(9-Anthryl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (4): Nach Lit.^[16]

23-(9-Anthryl)-5α-21,24-dinorchola-17,22-dien-3-on (5)

a) 23-(9-Anthryl)-3β-hydroxy-5α-21,24-dinorchola-17,22-dien: Zu 15.99 g (29.97 mmol) **4** in 400 ml wasserfreiem Diethylether spritzt man 18.73 ml (29.97 mmol) einer 1.6 M Lösung von BuLi in Hexan, rührt 1 h nach und setzt zur Zerstörung von überschüssigem BuLi 1 ml Dichlormethan zu. Dann spritzt man die Lösung von 4.0 g (9.99 mmol) **3** in 250 ml Dichlormethan zu, rührt 1 h nach, engt das Reaktionsgemisch ein und nimmt den Rückstand in 500 ml Ethanol auf. Man setzt 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure zu, erhitzt 10 min unter Rückfluß, engt i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel (Säule 5 × 20 cm) mit Dichlormethan/Ethylacetat (7:1). Das Produkt wird aus Diethylether/Hexan umkristallisiert und i. Hochvak. bei 70°C getrocknet; Ausb. 3.1 g (63%), Schmp. 126–131°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.60–2.0 (m, Steroid-H), 2.37–2.62 (m, 2H, Ster-16-H), 3.54–3.65 (m, 1H, Ster-3-

H), 6.15 (d, *J*_{20,22} = 10.9 Hz, 1H, 20-H), 6.72 (dd, *J*_{22,23} = 15.9 Hz, 1H, 22-H), 7.22 (d, 1H, 23-H), 7.37–7.52 (m, 4H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 7.83–8.02 (m, 2H, 4'-, 5'-H), 8.33–8.46 (m, 3H, 1'-, 8'-, 10'-H). – C₃₆H₄₂O (490.7): ber. C 88.11, H 8.63; gef. C 88.24, H 8.78.

Daneben werden ca. 13% des (Z)-Isomeren ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

b) In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit Blasenähler und Sicapent-Trockenrohr erhitzt man unter N₂ und Lichtausschluß 0.15 g (0.31 mmol) 23-(9-Anthryl)-3β-hydroxy-5α-21,24-dinorchola-17,22-dien in 45 ml Toluol und 3 ml (28.95 mmol) Cyclohexanon zum Sieden und destilliert langsam 10 ml Toluol ab. Innerhalb 45 min tropft man eine Lösung von 0.30 g (1.47 mmol) Aluminiumtriisopropylat in 15 ml Toluol unter weiterem Abdestillieren von Toluol zu. Man versetzt das abgekühlte Reaktionsgemisch mit 15 ml kalt ges. Kaliumnatriumtartrat-Lösung und entfernt überschüssiges Cyclohexanon durch Wasserdampfdestillation. Der Rückstand wird mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert; Ausb. 0.14 g (92%) **5**, Schmp. 225–227°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.78–2.59 (m, Steroid-H), darin 0.92 und 1.06 (je s, 6H, CH₃-18, -19), 6.16 (d, ⁴J_{20,16} = 2.2, ³J_{20,22} = 10.9 Hz, 1H, 20-H), 6.72 (dd, *J*_{22,23} = 16.0 Hz, 1H, 22-H), 7.23 (d, 1H, 23-H), 7.43–7.53 (m, 4H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 7.96–8.01 (m, 2H, 4'-, 5'-H), 8.29–8.41 (m, 3H, 1'-, 8'-, 10'-H). – C₃₆H₄₀O (488.7): ber. C 88.48, H 8.25; gef. C 88.27, H 8.39.

[23-(9-Anthryl)-5α-21,24-dinorchola-17,22-dien-3-yliden]acetaldehyd (6): Zu 0.72 g (2.75 mmol) **2** in 10 ml THF tropft man bei 0°C 1.72 ml (2.75 mmol) einer 1.6 M Lösung von BuLi in Hexan, rührt 20 min nach, spritzt eine Lösung von 0.45 g (0.92 mmol) **5** in 20 ml THF zu und rührt 4 h bei Raumtemp. Das Reaktionsgemisch wird auf eiskaltes Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und eingengt. Man nimmt den Rückstand in Benzol auf, gibt 40 ml 1proz. Oxalsäure zu, und nach 8stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert und das Produkt aus Hexan/Ethylacetat kristallisiert; Ausb. 0.26 g (55%), Schmp. 213–216°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.61–3.29 (m, Steroid-H), darin 0.90 und 0.99 (je s, 6H, CH₃-18, -19), 5.80–5.84 (m, 1H, 1-H), 6.15 (d, *J*_{20,22} = 10.9 Hz, 1H, 20-H), 6.72 (dd, *J*_{22,23} = 15.8 Hz, 1H, 22-H), 7.23 (d, 1H, 23-H), 7.42–7.49 (m, 4H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 7.96–8.02 (m, 2H, 4'-, 5'-H), 8.33–8.47 (m, 3H, 1'-, 8'-, 10'-H), 10.02 und 10.03 (d, *J*_{1,CHO} = 8.3 Hz, 1H, CHO). – C₃₈H₄₂O (514.7): ber. C 88.67, H 8.22; gef. C 88.22, H 8.36.

Daneben wurden ca. 10% des (Z)-Isomeren ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

[2-[23-(9-Anthryl)-5α-21,24-dinorchola-17,22-dien-3-yliden]ethyl]triphenylphosphoniumbromid (7)

a) 23-(9-Anthryl)-3-(2-bromethyliden)-5α-21,24-dinorchola-17,22-dien: In einen Zweihalskolben mit Septum und Rückflußkühler mit Sicapent-Trockenrohr und Blasenähler gibt man bei –10°C unter N₂ zu 1.46 g (2.83 mmol) **6** in 70 ml Dichlormethan/0.5% Pyridin innerhalb 5 min 0.78 g (2.88 mmol) Phosphortribromid in 10 ml Dichlormethan/0.5% Pyridin, rührt 5 min bei –10°C und gießt das Reaktionsgemisch nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. (Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt) auf 80 ml eiskaltes Wasser. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt; Rohausb.

1.96 g, davon werden 0.96 g an gegläutem Kieselgel mit Diethylether chromatographiert; Ausb. 0.61 g (63%), Schmp. 115–117°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.55–2.60 (m, Steroid-H), darin 0.89 und 0.93 (je s, 6H, CH₃-18, -19), 3.99–4.06 (m, 2H, CH₂P), 5.40–5.50 (m, 1H, 1-H), 6.15 (d, *J*_{20,22} = 10.9 Hz, 1H, 20-H), 6.72 (dd, *J*_{22,23} = 15.9 Hz, 1H, 22-H), 7.22 (d, 1H, 23-H), 7.42–7.48 (m, 4H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 7.96–8.02 (m, 2H, 4'-, 5'-H), 8.34–8.39 (m, 3H, 1'-, 8'-, 10'-H). — Das restliche Produkt wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

b) Zu 1.0 g (1.73 mmol) 23-(9-Anthryl)-3-(2-bromethyliden)-5α-21,24-dinorchola-17,22-dien (Rohprodukt) in 30 ml Toluol gibt man 0.45 g (1.72 mmol) Triphenylphosphan und erhitzt 24 h unter Rückfluß. Man gibt 30 ml Diethylether zu, saugt den ausgefallenen Feststoff ab, kristallisiert zweimal aus Dichlormethan/Diethylether um und trocknet das Produkt bei 60°C i.Hochvak. über Sicapent und Paraffin; Ausb. 0.32 g (26% bezogen auf **6**) **7**, Schmp. > 270°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70 und 0.82 (je s, 6H, CH₃-18, -19), 3.42–3.70 (m, 2H, CH₂P), 5.01–5.43 (m, 1H, 1-H), 6.14 (d, *J*_{20,22} = 11.0 Hz, 1H, 20-H), 6.71 (dd, *J*_{22,23} = 15.8 Hz, 1H, 22-H), 7.20 (d, 1H, 23-H), 7.41–7.44 (m, 4H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 7.71–7.78 (m, 15H, H_{Phenyl}), 7.94–7.97 (m, 2H, 4'-, 5'-H), 8.25–8.40 (m, 3H, 1'-, 8'-, 10'-H).

Daneben wurden ca. 30% des (Z)-Isomeren ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

9-(21,23-Dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-2-yl)-2,7-dimethyl-2,4,6,8-nonatetraenal (**8**): Nach Lit.^[19].

13-(21,23-Dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-2-yl)-2,6,11-trimethyl-2,4,6,8,10,12-tridecahexaenal (**9**): Unter N₂ gibt man unter Rühren zu 0.15 g (0.19 mmol) **8** und 1.16 ml (1.16 mmol) einer 1 M Lösung von Natriummethanolat in Methanol in einem Zweihalskolben mit Septum und Rückflußkühler mit Blasenähler und Sicapent-Trockenrohr innerhalb 1 h 1.13 ml (1.16 mmol) einer 1.03 M Lösung von **18** in Methanol. Nach Beendigung der Reaktion (HPLC-Kontrolle) wird das Gemisch zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird zweimal an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert, das Produkt aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert und bei 50°C i.Hochvak. über Sicapent und Paraffin getrocknet; Ausb. 0.105 g (66%), Schmp. 271°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70 (s, 3H, 6-CH₃), 1.91 (s, 3H, 11-CH₃), 2.02 (s, 3H, 2-CH₃), 6.44 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H, 7-H), 6.47 (d, 1H, 10-H), 6.56 (d, *J*_{12,13} = 15.6 Hz, 1H, 12-H), 6.61–6.90 (m, 4H, 4-, 5-, 8-, 9-H), 6.94 (d, *J*_{3,4} = 9.7 Hz, 1H, 3-H), 7.13 (d, 1H, 13-H), 7.71–7.83 (m, 12H, *m*-, *p*-H_{Phenyl}), 8.09–8.24 (m, 8H, *o*-H_{Phenyl}), 8.65–8.83 (m, 6H, 7"-, 8"-, 12"-, 13"-, 17"-, 18"-H), 8.91 (s, 1H, 3"-H), 9.46 (s, 1H, CHO), 12.56 (s, 2H, NH). — C₆₀H₄₈N₄O (841.1): ber. C 85.68, H 5.75, N 6.66; gef. C 85.77, H 5.90, N 6.37.

Kopplung der TPP-Polyenale **8** und **9** mit **7**: In einen Zweihalskolben mit Septum und Rückflußkühler mit Blasenähler und Sicapent-Trockenrohr spritzt man unter N₂ bei Raumtemp. unter Rühren zu **7** in Diethylether eine Lösung von BuLi in Hexan, gibt nach 45 min zur Zerstörung von überschüssigem BuLi 1 ml Dichlormethan zu und tropft anschließend **8** bzw. **9** in Dichlormethan zu. Nach Beendigung der Reaktion (dünnschichtchromatographisch ermittelt) engt man ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel. Das Produkt wird umkristallisiert und i.Hochvak. bei 50–60°C über Paraffin und Sicapent getrocknet.

a) 23-(9-Anthryl)-3-[11-(21,23-dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-2-yl)-4,9-dimethylundeca-2,4,6,8,10-pentaenyliden]-5α-21,24-dinorchola-17,22-dien (**10**): Aus 0.31 g (0.37 mmol) **7**, 0.38 g (0.49 mmol) **8** und 0.23 ml (0.37 mmol) einer 1.6 M Lösung von BuLi in Hexan nach 20stdg. Rühren und Chromatographie mit

Dichlormethan, Chromatographie der Hauptfraktion mit Dichlormethan/Hexan (10:9) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan; Ausb. 64 mg (14%), Schmp. 231–233°C (Isomerenmischung). Das *all*-(*E*)-Isomer [*all*-(*E*)-Anteil 97.7%] wird durch präparative HPLC (Hexan/Dichlormethan-Gradient, 0.4% Dichlormethan/min, Fluß 10 ml/min, Detektion bei λ = 550 nm) von den Isomeren abgetrennt und angereichert. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.61–2.77 (m, Steroid-H, 4-, 9-CH₃), darin 0.91 und 0.96 (je s, 6H, CH₃-18, -19), 5.90–5.94 (m, 1H, 1-H), 6.16 (d, *J*_{20,22} = 10.9 Hz, 1H, 20-H), 6.24 (d, *J*_{5,6} = 8.9 Hz, 1H, 5-H), 6.28 (d, *J*_{3,2} = 14.6 Hz, 1H, 3-H), 6.42 (d, *J*_{8,7} = 9.9 Hz, 1H, 8-H), 6.48 (d, *J*_{10,11} = 15.7 Hz, 1H, 10-H), 6.54–6.69 (m, 3H, 2-, 6-, 7-H), 6.72 (dd, *J*_{22,23} = 15.8 Hz, 1H, 22-H), 7.13 (d, 1H, 11-H), 7.23 (d, 1H, 23-H), 7.43–7.47 (m, 4H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 7.71–7.81 (m, 12H, *m*-, *p*-H_{Phenyl}), 7.80–7.97 (m, 2H, 4'-, 5'-H), 8.11–8.14 (m, 2H, 20"-*o*-H_{Phenyl}), 8.18–8.24 (m, 6H, 5"-, 10"-, 15"-*o*-H_{Phenyl}), 8.34–8.37 (m, 3H, 1'-, 8'-, 10'-H), 8.65 (d, *J*_{18",17"} = 4.8 Hz, 1H, 18"-H), 8.73 (d, 1H, 17"-H), 8.75–8.81 (m, 4H, 7"-, 8"-, 12"-, 13"-H), 8.90 (s, 1H, 3"-H), 12.56 (s, 2H, NH). — C₉₃H₈₄N₄ (1257.7): ber. C 88.81, H 6.73, N 4.45; gef. C 88.89, H 6.69, N 4.33.

b) 23-(9-Anthryl)-3-[15-(21,23-dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-2-yl)-4,8,13-trimethylpentadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaenyliden]-5α-21,24-dinorchola-17,22-dien (**11**): Aus 84 mg (0.10 mmol) **9**, 0.25 g (0.3 mmol) **7**, 0.24 ml (0.38 mmol) einer 1.6 M Lösung von BuLi in Hexan nach 15stdg. Rühren, Chromatographie mit Hexan/Dichlormethan (54:46) und Umkristallisation aus Hexan/Dichlormethan; Ausb. 57 mg (43%), Schmp. > 230°C. Das *all*-(*E*)-Isomer wird durch MPLC mit Hexan/Dichlormethan (75:25) (Detektion bei λ = 257 und 600 nm) angereichert. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.61–2.51 (m, Steroid-H, 4-, 8-, 13-CH₃, CH₃-18, -19), 5.87–5.92 (m, 1H, 1-H), 6.13–6.77 (m, 12H, 2-, 3-, 5-, 6-, 7-, 9-, 10-, 11-, 12-, 14-, 20-, 22-H), 7.13 (d, *J*_{15,14} = 15.5 Hz, 1H, 15-H), 7.22 (d, *J*_{23,22} = 17 Hz, 1H, 23-H), 7.43–7.47 (m, 4H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 7.71–7.79 (m, 12H, *m*-, *p*-H_{Phenyl}), 7.96–8.00 (m, 2H, 4'-, 5'-H), 8.11–8.14 (m, 2H, 20"-*o*-H_{Phenyl}), 8.18–8.24 (m, 6H, 5"-, 10"-, 15"-*o*-H_{Phenyl}), 8.34–8.37 (m, 3H, 1'-, 8'-, 10'-H), 8.65 (d, *J*_{18",17"} = 4.8 Hz, 1H, 18"-H), 8.72–8.81 (m, 5H, 7"-, 8"-, 12"-, 13"-, 17"-H), 8.90 (s, 1H, 3"-H), 12.56 (s, 2H, NH). — C₉₈H₉₀N₄ (1323.8): ber. C 88.92, H 6.85, N 4.23; gef. C 88.53, H 6.95, N 4.09.

3-(9,10-Dihydro-9-anthryl)-3-hydroxy-5α-androstan-17-on (**14**): Zu 9.0 g (49.9 mmol) **12** in 250 ml Diethylether tropft man langsam unter Ar bei –10°C 31.2 ml (49.9 mmol) einer 1.6 M Lösung von BuLi in Hexan, läßt auf Raumtemp. erwärmen, läßt noch 1 h rühren, tropft dann eine Lösung von 13.08 g (45.4 mmol) Androstan-3,17-dion (**13**)^[21] in 1 l Diethylether zu und rührt 2 h nach. Man gibt 5.0 g Trockeneis zu, rührt 5 min, gibt dann 400 ml 5proz. Ammoniumchlorid-Lösung zu, trennt die Phasen und filtriert den sich an der Phasengrenze angesammelten Feststoff ab. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (9:1) chromatographiert; Ausb. 5.83 g (27%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.60–2.46 (m, Steroid-H), darin 0.60 und 0.82 (je s, 6H, CH₃-18, -19), 3.78 (d, *J*_{10',10} = 18.7 Hz, 1H, 10'-H), 3.84 (s, 1H, 9'-H), 4.29 (d, 1H, 10'-H), 7.18–7.33 (m, 8H, Anthryl-H).

Das Produkt wird ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

3-(9,10-Dihydro-9-anthryl)-5α-androst-2-en-17-on (**15**): Unter N₂ erhitzt man 5.83 g (12.5 mmol) **14** und 2.0 g (11.6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 200 ml Toluol zum Sieden, destilliert 100 ml Toluol/Wasser-Gemisch ab und gießt dann das abgekühlte Reaktionsgemisch auf Wasser. Die organische Phase wird mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen, mit Na-

triumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert; Ausb. 4.62 g (82%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.56–2.45 (m, Steroid-H), darin 0.59 und 0.82 (je s, 6H, CH₃-18, -19), 3.87 und 4.08 (je d, J_{10',10''} = 18.7 Hz, 2H, 10'-H), 4.53 (s, 1H, 9'-H), 5.29–5.32 (m, 1H, Ster-2-H), 7.12–7.31 (m, 8H, Anthryl-H).

Das Produkt wird ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

3β-(9-Anthryl)-5α-androstan-17-on (16): Unter Ar werden 4.62 g (10.3 mmol) **15** und 15.0 g (87.1 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 100 ml Xylol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Gemisch wird auf Wasser gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert; Ausb. 2.86 g eines Gemisches aus **15** und **16**, das durch MPLC mit Hexan/Ethylacetat (95:5) (Detektion bei 257 und 370 nm) getrennt wird. 1. Fraktion: Ausb. 741 mg **15**. — 2. Fraktion: Ausb. 1.53 g (33%) **16**, das aus Dichlormethan mit Methanol umkristallisiert und i.Hochvak. bei 70°C über Sicapent und Paraffin getrocknet wird; Ausb. 0.94 g (20%), Schmp. 273°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.87–2.74 (m, Steroid-H), darin 0.92 und 1.16 (je s, 6H, CH₃-18, -19), 4.12–4.22 (m, 1H, Ster-3-H), 7.40–7.48 (m, 4H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.79–8.01 (m, 2H, 4', 5'-H), 8.32 (s, 1H, 10'-H), 8.32–8.62 (m, 2H, 1', 8'-H). — C₃₃H₃₈O (450.7): ber. C 87.95, H 8.50; gef. C 87.87, H 8.62.

3β-(9-Anthryl)-5α-21-norcholesta-17,22,24-trien-26-al (19)

a) **3β-(9-Anthryl)-5α-pregn-17-en-21-al (17):** Analog b) bei der Darstellung von **3**, jedoch Aufnehmen in Dichlormethan und Neutralwaschen mit Wasser, Einengen, Aufnehmen in Benzol; Extrahieren mit Benzol und Chromatographieren an Kieselgel mit Dichlormethan sowie MPLC mit Hexan/Dichlormethan (94:6) (Detektion bei 259 und 300 nm); aus 0.57 g (1.27 mmol) **16** und 1.65 g (6.32 mmol) **2** in 40 ml THF, 3.95 ml (6.32 mmol) einer 1.6 M Lösung von BuLi in Hexan und 60 ml 1proz. Oxalsäure; Ausb. 0.42 g (69%), Schmp. 232°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.82–2.98 (m, Steroid-H), darin 0.89 und 1.16 (je s, 6H, CH₃-18, -19), 4.11–4.22 (m, 1H, Ster-3-H), 5.76 (td, J_{20,CHO} = 8.0, J_{20,16} = 2.2 Hz, 1H, 20-H), 7.39–7.50 (m, 4H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.96–8.00 (m, 2H, 4', 5'-H), 8.31 (s, 1H, 10'-H), 8.31–8.41 (m, 2H, 1', 8'-H), 9.88 (d, 1H, CHO). — C₃₅H₄₀O (476.7): ber. C 88.19, H 8.46; gef. C 88.16, H 8.46.

b) Bei Raumtemp. tropft man unter Ar zu 9.44 ml (9.44 mmol) einer 1 M Lösung von Natriummethanolat in Methanol und 0.90 g (1.89 mmol) **17** in 70 ml Dichlormethan innerhalb 0.5 h 9.16 ml (9.44 mmol) einer 1.03 M Lösung von **18** in Methanol, rührt 15 h nach und gießt das Reaktionsgemisch auf Wasser. Die organische Phase wird mit verd. Ammoniumchlorid-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird in 60 ml Aceton aufgenommen und mit 2 ml 0.1 N HCl versetzt, wobei das Produkt ausfällt. Nach vollständiger Fällung durch Zugabe von 50 ml Wasser und Entfernen von Aceton i. Vak. wird der Niederschlag abfiltriert, getrocknet, in Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert; Ausb. 0.91 g Isomergemisch (mit HPLC bestimmt), das durch MPLC mit Hexan/Ethylacetat (94:6) (Detektion bei 259 und 370 nm) getrennt wird; 1. Fraktion: Ausb. 0.31 g (30%) (*Z*)-**19**, Schmp. 243–245°C. — 2. Fraktion: 0.39 g (38%) *all*-(*E*)-**19**, Schmp. 226–230°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.88–2.67 (m, Steroid-H), darin 0.88, 1.19 und 1.90 (je s, 9H, CH₃-18, -19, -27), 4.21 (tt, 1H, Ster-3-H), 5.96 (d, J_{20,22} = 11.3 Hz, 1H, 20-H), 6.57 (dd, J_{23,22} = 14.5, J_{23,24} = 11.3 Hz, 1H, 23-H), 6.79 (dd, 1H, 22-H), 6.93 (d, 1H, 24-H), 7.43–7.51 (m, 4H, 2', 3', 6', 7'-H), 8.00–8.03 (m, 2H, 4', 5'-H), 8.34 (s, 1H, 10'-H), 8.34–8.65 (m, 2H, 1', 8'-H), 9.45 (s, 1H, CHO). — C₄₀H₄₆O (542.8): ber. C 88.51, H 8.54; gef. C 88.57, H 8.61 (*Z*)-**19**: C 88.64, H 8.68 *all*-(*E*)-**19**.

[3-(21,23-Dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-2-yl)-2-propenyl]triphenylphosphoniumbromid (20)

a) **3-(21,23-Dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-2-yl)acrylsäure-ethylester**^[24]: Unter Ar tropft man bei Raumtemp. zu 0.36 g (15.0 mmol) Natriumhydrid in 70 ml THF 3.59 g (16.0 mmol) [(Ethoxycarbonyl)methyl]phosphonsäure-diethylester^[23] in 100 ml THF. Nach Beendigung der H₂-Entwicklung wird die Lösung von 1.0 g (1.56 mmol) 2-Formyl-21,23-dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin^[22a] in 120 ml Dichlormethan zugegeben und 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeengt, in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung viermal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert und das Produkt aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert; Ausb. 0.95 g (85%), Schmp. >270°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 4.23 (q, 2H, CH₂), 6.57 (d, J_{2,3} = 15.6 Hz, 1H, 2-H), 7.42 (dd, J = 0.75 Hz, 1H, 3-H), 7.71–7.84 (m, 12H, *m*-, *p*-H_{Phenyl}), 8.11–8.21 (m, 8H, *o*-H_{Phenyl}), 8.76–8.83 (m, 6H, 7'', 8'', 12'', 13'', 17'', 18''-H), 8.97 (s, 1H, 3''-H), 12.61 (s, 2H, NH).

b) **21,23-Dihydro-2-(3-hydroxy-1-propenyl)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin**: Unter Ar tropft man bei 0°C zu 0.95 g (1.33 mmol) 3-(21,23-Dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-2-yl)acrylsäure-ethylester in 300 ml THF 6.66 ml (6.66 mmol) einer 1 N Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in THF. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) werden je 10 ml Methanol und Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. eingeengt und in Dichlormethan aufgenommen. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (10:1) chromatographiert. Die Hauptfraktion wird aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert und bei 60°C i. Hochvak. über Paraffin und Sicapent getrocknet; Ausb. 0.68 g (76%), Schmp. >300°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06 (t, J_{CH₂,OH} = 6.3 Hz, 1H, OH), 4.12 (dd, J_{CH₂,2} = 5.4 Hz, 2H, CH₂), 6.28 (dq, J_{1,2} = 15.6, J_{1,CH₂} = 1.2 Hz, 1H, 1-H), 6.48 (td, 1H, 2-H), 7.69–7.82 (m, 12H, *m*-, *p*-H_{Phenyl}), 8.08–8.11 (m, 2H, 20''-*o*-H_{Phenyl}), 8.18–8.22 (m, 6H, 5'', 10'', 15''-*o*-H_{Phenyl}), 8.73 (d, J_{18'',17''} = 4.8 Hz, 1H, 18''-H), 8.77–8.83 (m, 6H, 3'', 7'', 8'', 12'', 13'', 17''-H), 12.70 (s, 2H, NH). — C₄₇H₃₄N₄O (670.8): ber. C 84.15, H 5.11, N 8.35; gef. C 83.91, H 5.05, N 8.21.

c) **2-(3-Brom-1-propenyl)-21,23-dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin**: Unter Ar gibt man zu 0.71 g (1.06 mmol) 21,23-Dihydro-2-(3-hydroxy-1-propenyl)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin in 150 ml 1,2-Dichlorethan 50 ml Dimethylformamid (DMF) und spritzt bei 0°C innerhalb 5 min 0.88 ml (9.36 mmol) Phosphortribromid zu. Man läßt 1 h rühren und wäscht dann jeweils zweimal mit eiskaltem Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, engt i. Vak. ein und setzt das Produkt direkt ohne Reinigung weiter um. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.90 (d, J_{CH₂,2} = 7.7 Hz, 2H, CH₂), 6.16 (d, J_{1,2} = 15.2 Hz, 1H, 1-H), 6.50 (td, 1H, 2-H), 7.62–7.77 (m, 12H, *m*-, *p*-H_{Phenyl}), 7.96–8.06 (m, 2H, 20''-*o*-H_{Phenyl}), 8.10–8.21 (m, 6H, 5'', 10'', 15''-*o*-H_{Phenyl}), 8.64–8.73 (m, 7H, 3'', 7'', 8'', 12'', 13'', 17'', 18''-H), 12.67 (s, 2H, NH).

d) Unter Ar gibt man zum Rohprodukt in 90 ml Toluol 0.83 g (3.16 mmol) Triphenylphosphan und erhitzt 6 h unter Rückfluß, wobei ein Niederschlag ausfällt. Nach Abkühlen gibt man 100 ml Diethylether zu, filtriert den Niederschlag ab und kristallisiert aus Dichlormethan/Ethylacetat sowie Aceton/Hexan um; Ausb. 297 mg **20** [28% bezogen auf 21,23-Dihydro-2-(3-hydroxy-1-propenyl)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin], Schmp. >230°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.55 (dd, J_{CH₂,2} = 6.8, J_{CH₂,P} = 14.8 Hz, 2H, CH₂P), 5.91–6.12 (m, 2H, 2-, 3-H), 7.57–7.84 (m, 27H, *m*-, *p*-H_{Phenyl}, H_{Phenyl}), 7.94 (d, J = 6.9 Hz, 2H, 20''-*o*-H_{Phenyl}), 8.14–8.20 (m, 6H,

5"-, 10"-, 15"-o-H_{Phenyl}), 8.54 (s, 1H, 3"-H), 8.70 (d, $J_{18",17"} = 4.9$ Hz, 1H, 18"-H), 8.76–8.80 (m, 5H, 7"-, 8"-, 12"-, 13"-, 17"-H), 12.73 (s, 2H, NH). – C₆₅H₄₈BrN₄P (996.0): ber. C 78.38, H 4.86, Br 8.02, N 5.63; gef. C 78.21, H 4.78, Br 8.21, N 5.35.

3β-(9-Anthryl)-17-[9-(21,23-dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-2-yl)-5-methylnona-2,4,6,8-tetraenyliden]-5α-androstan (**21**): Unter Ar spritzt man 20 ml Methanol und 0.28 ml (0.28 mmol) einer 1 N Lösung von Natriummethanolat in Methanol zu der Lösung von 0.14 g (0.26 mmol) **19** in 20 ml Dichlormethan, tropft dann innerhalb 10 min eine Lösung von 0.28 g (0.28 mmol) **20** in 20 ml Dichlormethan zu und rührt 15 h nach. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit Wasser gewaschen, wird Natriumsulfat getrocknet und eingeeignet. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert und *all-(E)*-**21** durch MPLC mit Hexan/Dichlormethan (75:25) gereinigt und angereichert; Ausb. 0.10 g (32%), Schmp. >252°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.60–2.90 (m, Steroid-H), darin 0.86, 1.17 und 1.96 (je s, 9H, CH₃-18, -19, -25), 4.18–4.24 (m, 1H, Ster-3-H), 5.90 (d, $J_{20,22} = 10.8$ Hz, 1H, 20-H), 6.10 (dd, $J_{27,26} = 15.2$, $J_{27,28} = 10.8$ Hz, 1H, 27-H), 6.15 (d, 1H, 26-H), 6.25 (d, $J_{24,23} = 10.5$ Hz, 1H, 24-H), 6.42 (dd, $J_{23,22} = 14.6$ Hz, 1H, 23-H), 6.49 (d, $J_{29,28} = 15.0$ Hz, 1H, 29-H), 6.54 (dd, 1H, 22-H), 7.09 (dd, 1H, 28-H), 7.40–7.54 (m, 4H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 7.69–7.85 (m, 12H, *m*-, *p*-H_{Phenyl}), 7.97–8.01 (m, 2H, 4'-, 5'-H), 8.09–8.13 (m, 2H, 20"-o-H_{Phenyl}), 8.18–8.24 (m, 6H, 5"-, 10"-, 15"-o-H_{Phenyl}), 8.32 (s, 1H, 10'-H), 8.42 und 8.63 (je s, 2H, 1'-, 8'-H), 8.72–8.82 (m, 6H, 7"-, 8"-, 12"-, 13"-, 17"-, 18"-H), 8.89 (s, 1H, 3"-H), 12.58 (s, 2H, NH). – C₈₇H₇₈N₄ (1179.6): ber. C 88.59, H 6.66, N 4.75; gef. C 88.37, H 6.67, N 4.63.

3β-(9-Anthryl)-17-[5-(21,23-dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-2-yl)penta-2,4,6-trienyliden]-5α-androstan (**22**): Analog **21** aus 0.12 g (0.25 mmol) **17**, 0.50 g (0.50 mmol) **20** und 0.50 ml (0.50 mmol) einer 1 N Lösung von Natriummethanolat in Methanol; Umkristallisieren aus Benzol/Hexan, Ausb. 53 mg (19%), Schmp. >232°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.82–2.72 (m, Steroid-H), darin 0.89 und 1.20 (je s, 6H, CH₃-18, -19), 4.22 (tt, 1H, Ster-3-H), 5.87 (d, $J_{20,22} = 11.1$ Hz, 1H, 20-H), 6.14 (d, $J_{25,24} = 15.1$ Hz, 1H, 25-H), 6.53 (dd, $J_{22,23} = 14.8$ Hz, 1H, 22-H), 7.13 (dd, $J_{24,23} = 10.9$ Hz, 1H, 24-H), 7.42–7.54 (m, 4H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 7.72–7.91 (m, 12H, *m*-, *p*-H_{Phenyl}), 7.99–8.03 (m, 2H, 4'-, 5'-H), 8.12–8.15 (m, 2H, 20"-o-H_{Phenyl}), 8.22–8.30 (m, 6H, 5"-, 10"-, 15"-o-H_{Phenyl}), 8.34 (s, 1H, 10'-H), 8.34–8.69 (m, 2H, 1'-, 8'-H), 8.72–8.88 (m, 6H, 7"-, 8"-, 12"-, 13"-, 17"-, 18"-H), 8.94 (s, 1H, 3"-H), 12.53 (s, 2H, NH). – C₈₂H₇₂N₄ (1113.5): ber. C 88.45, H 6.52, N 5.03; gef. C 88.02, H 6.55, N 4.81.

5-(9-Anthryl)-2-methylpenta-2,4-dienal (**24**): Nach Lit.^[26]

[(21,23-Dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-2-yl)methyl]-triphenylphosphoniumbromid (**25**): Analog c) und d) bei der Darstellung von **20**; aus 0.42 g (0.65 mmol) 21,23-Dihydro-2-(hydroxymethyl)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin^[22a], 30 ml DMF, 1.41 g (5.20 mmol) Phosphortribromid sowie 0.51 g (1.95 mmol) Triphenylphosphan, 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß und Umkristallisieren aus wäbrigem Methanol/Diethylether; Ausb. 0.27 g (39%), Schmp. 269°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.21 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH₃), 1.80 (s, 2H, H₂O), 3.48 (q, 4H, OCH₂), 5.16 (d, $J_{CH_2,P} = 14.9$ Hz, 2H, CH₂P), 7.08–7.16 (m, 6H, 5"-, 20"-*m*-, *p*-H_{Phenyl}), 7.27–7.33 (m, 6H, 10"-, 15"-*m*-, *p*-H_{Phenyl}), 7.40 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, 5"-, 20"-o-H_{Phenyl}), 7.54–7.91 (m, 17H, H_{Phenyl}, 5"-, 20"-o-H_{Phenyl}), 8.17 (dd, $J_1 = 7.7$, $J_2 = 1.1$ Hz, 4H, 10"-, 15"-o-H_{Phenyl}), 8.29 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H, H_{Porph}), 8.46 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, H_{Porph}), 8.75–8.87 (m, 5H, H_{Porph}), 12.78 (s, 2H, NH). – C₆₃H₄₆BrN₄P · H₂O · C₂H₅OC₂H₅ (1062.1): ber. C 75.77, H 5.50, N 5.28, P 2.92; gef. C 75.79, H 5.27, N 5.24, P 2.68.

6-(9-Anthryl)-1-(21,23-dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-2-yl)-3-methyl-1,3,5-hexatrien (**26**): Analog **21** aus 2.11 g (7.75 mmol) **24** in 150 ml Dichlormethan, 1.55 ml (1.55 mmol) einer 1 N Lösung von Natriummethanolat in Methanol und 1.50 g (1.55 mmol) **25** in 70 ml Methanol; Reinigen und Anreichern von *all-(E)*-**26** durch MPLC mit Hexan/Dichlormethan (80:20) und Umkristallisieren aus Benzol/Hexan (1:1); Ausb. 0.41 g (30%), Schmp. 308.5°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.68 (s, 3H, CH₃), 6.56 (d, $J_{2,1} = 15.6$ Hz, 1H, 2-H), 6.70 (d, $J_{4,5} = 11.3$ Hz, 1H, 4-H), 7.02 (dd, $J_{5,6} = 15.6$ Hz, 1H, 5-H), 7.25 (d, 1H, 1-H), 7.35–7.44 (m, 5H, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-, 6-H), 7.68–7.78 (m, 12H, *m*-, *p*-H_{Phenyl}), 7.87–7.91 (m, 2H, 4'-, 5'-H), 8.09–8.27 (m, 11H, o-H_{Phenyl}, 1'-, 8'-, 10'-H), 8.66 (d, $J_{18",17"} = 4.8$ Hz, 1H, 18"-H), 8.74–8.83 (m, 5H, 7"-, 8"-, 12"-, 13"-, 17"-H), 9.00 (s, 1H, 3"-H), 12.55 (s, 2H, NH). – C₆₅H₄₆N₄ (883.1): ber. C 88.41, H 5.25, N 6.34; gef. C 88.13, H 5.35, N 6.25.

[¹] H. Strobel, Dissertation, Univ. Stuttgart, 1992.

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

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

[⁴] [^{4a}] F. L. Carter, *J. Vac. Sci. Technol. B* 1983, 1, 959–968. – [^{4b}] M. R. Bryce, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, 1986, 82, 377–394. – [^{4c}] D. Haarer, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 1989, 101, 1576–1579. – [^{4d}] J. J. Hopfield, J. N. Onuchic, D. N. Beratan, *Science* 1988, 241, 817–820. – [^{4e}] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* 1988, 100, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 89–115. – [^{4f}] A. E. Underhill, *Chem. Br.* 1991, 27, 708–711. – [^{4g}] D. D. C. Bradley, *Chem. Br.* 1991, 27, 719–723. – [^{4h}] J. Barker, *Chem. Br.* 1991, 27, 728–731.

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

[⁶] F. Effenberger, T. Kesmarszky, *Chem. Ber.* 1992, 125, 2103–2110.

[⁷] [^{7a}] G. Blessing, N. Holl, H. Port, H. C. Wolf, F. Effenberger, T. Kesmarszky, H. Schlosser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1990, 183, 21–30. – [^{7b}] F. Effenberger, H. C. Wolf, *New J. Chem.* 1991, 15, 117–123.

[⁸] [^{8a}] P. Emele, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart, 1990. – [^{8b}] G. Blessing, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart, 1989. – [^{8c}] N. Holl, H. Strobel, F. Effenberger, H. Port, H. C. Wolf, Publikation in Vorbereitung.

[⁹] [^{9a}] R. A. Keller, L. J. Dolby, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 2768–2770. – [^{9b}] R. A. Keller, L. J. Dolby, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 1293–1299.

[¹⁰] Z.-Z. Wu, H. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 9267–9269.

[¹¹] Z. Tong, G. Yang, S. Wu, *Chin. J. Chem.* 1990, 61–67; *Chem. Abstr.* 1991, 114, 6925z.

[¹²] [^{12a}] P. Pasman, N. W. Koper, J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1982, 101, 363–364. – [^{12b}] P. Pasman, G. F. Mes, N. W. Koper, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5839–5843.

[¹³] [^{13a}] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 3047–3049. – [^{13b}] M. D. Johnson, J. R. Miller, N. S. Green, G. L. Closs, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 1173–1176.

- [14] A. Marquet, H. B. Kagan, U. Dvolaitzky, J. Lematre, J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1960**, 539–547.
- [15] W. Nagata, T. Wakabayashi, Y. Hayase, *Org. Synth.* **1973**, *53*, 44–48.
- [16] S. Akiyama, K. Nakasuji, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2231–2236.
- [17] W. G. Dauben, H. L. Bradlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 559–560.
- [18] Y. Takeuchi, S. Akiyama, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3183–3187.
- [19] F. Effenberger, H. Schlosser, *Synthesis* **1990**, 1085–1094.
- [20] [20a] R. F. Hudson, P. A. Chopard, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 1137–1146. — [20b] R. F. Hudson, M. Green, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 47–56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 11–20. — [20c] C. T. Eyles, S. Trippett, *J. Chem. Soc.* **1966**, 67–71. —
- [20d] E. H. Axelrod, G. M. Milne, E. E. van Tamelen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2139–2141.
- [21] [21a] W. S. Johnson, W. A. Vredenburg, J. E. Pike, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3409–3415. — [21b] C. Djerassi, R. R. Engle, A. Bowers, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1547–1549.
- [22] [22a] G. V. Ponomarev, G. B. Maravin, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1982**, *18*, 50–55. — [22b] M. J. Crossley, M. M. Harding, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3608–3613.
- [23] J. Wolinsky, K. L. Erickson, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2208–2211.
- [24] M. Momenteau, B. Loock, E. Bisagni, M. Rougee, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 1804–1813.
- [25] G. B. Maravin, G. V. Ponomarev, A. M. Shul'ga, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1987**, *23*, 179–185.
- [26] F. Effenberger, C.-P. Niesert, *Synthesis* **1992**, 1137–1144.

[31/93]