

Synthese und Eigenschaften von Tetrastilbenylmethanen und Tristilbenylcarbokationen

Dissertation
Zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von
Soungkyoo Kim
Geb. in Seoul / Süd Korea
Mainz 2000

Tag der mündlichen Prüfung

12. April 2000

Dekan:

Prof. Dr. W. Tremel

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von April 1996 bis August 1999 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Meier angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Meier danke ich herzlich für die Stellung und großzügige Förderung dieses faszinierenden Themas, sowie die wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Meinen Eltern
und meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Synthese der styrylsubstituierten Verbindungen	12
2.1	Allgemeine Methoden.....	12
2.1.1	Heck-Reaktion.....	12
2.1.2	Siegrist-Reaktion.....	13
2.1.3	Die Wittig - Horner - Olefinierung.....	14
2.1.4	McMurry-Reaktion.....	16
2.2	Synthese der stilbenoiden Verbindungen.....	16
2.2.1	Drei- und vierfache Phosphonsäurediethylester.....	17
2.2.2	Synthese der Benzaldehyde.....	19
2.2.3	Synthese und Charakterisierung der Tristilbenylmethane.....	25
2.2.4	Synthese und Charakterisierung der Tristilbenylmethanole und der entsprechenden Carbinole mit ausgederter Konjugation.....	26
2.2.5	Synthese und Charakterisierung der Tetrastilbenylmethane und eines N- heteroanalogen Tetrastilbenylmethans	39
2.2.6	Synthese und Charakterisierung eines verzweigten Carbinols und eines verzweigten Tetrastilbenylmethans	43
2.2.7	Synthese und Charakterisierung der stilbenoiden Carbokationen.....	45
2.3	Vergleich der NMR-Daten der Tris(stilbenyl)methanol- derivate und deren Carbokationen.....	49
3	UV/Vis Untersuchung	54
3.1	UV/Vis-Spektroskopie	54
3.1.1	Vergleich der UV-spektroskopischen Daten der Stilbenaldehyde	55
3.1.2	Vergleich der UV Spektroskopischen Daten der Carbinole	58
3.1.3	Vergleich der UV spektroskopischen Daten der Carbokationen.....	61
3.1.4	Vergleich der UV/Vis Absorptionsmaxima der Carbinole und der Carbokationen.	66
3.1.5	Vergleich der UV spektroskopischen Daten der Tetrakis-(stilbenyl)methane	70
3.2	Einfluß der Säurekonzentration auf die Bildung der Carbokationen.	73
3.3	Belichtung der Trisstylybenylmethanol <u>19a</u> und Tertrakisstilbenylmethan <u>25a</u>	75
3.3.1	Belichtung der Verbindung <u>25a</u>	77
3.3.2	Belichtung der Verbindung <u>19a</u>	79
4	Zusammenfassung	81
5	Experimenteller Teil	85
5.1	Allgemeines.....	85
5.1.1	4-Methylbenzoesäuremethylester (2).....	87
5.1.2	Tris(4-methylphenyl)methanol (3).....	88
5.1.3	Tris(4-methylphenyl)methylchlorid (4)	89
5.1.4	Tris(4-methylphenyl)methan (6)	90
5.1.5	Ethyl [tris(4-methylphenyl)methyl]ether (5)	91
5.1.6	Tetrakis(4-methylphenyl)methan (7).....	92
5.1.7	Tris(4-brommethylphenyl)methan (9).....	93
5.1.8	Ethyl[tris(4-(brommethylphenyl)methyl)]ether (8)	93
5.1.9	Tetrakis(4-brommethylphenyl)methan (10).....	94
5.1.10	4-{Bis[4-((diethylphosphoryl)methyl)phenyl]- methyl}benzylphosphonsäurediethylester (12)	95
5.1.11	4-{Bis[4-((diethylphosphoryl)methyl)phenyl]- ethoxymethyl}benzylphosphonsäurediethylester (11).....	96

5.1.12	4-(Tris{4-[(diethoxyphosphoryl)methyl]phenyl}-methyl)benzylphosphonsäurediethylester (13)	97
5.1.13	4-[(E)-2-(4-hydroxyphenyl)diazenyl]benzaldehyd (17g)	98
5.1.14	4{(E)-[4-(hexyloxy)phenyl]diazenyl}benzaldehyd (17h)	99
5.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Wittig-Horner-Reaktion zur Synthese von stilbenoiden Verbindungen	100
5.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift der Spaltung von Acetalen	100
5.2.2	4-{(E)-2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzaldehyd (17a)	101
5.2.3	all-(E)-4-[2-(4-{2-[3.4.5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]benzaldehyd (17b)	102
5.2.4	all-(E)-4-(2-{4[2-(4-{2-[3.4.5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}-phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)benzaldehyd (17c)	104
5.2.5	all-(E)-4-{2-[4-(2-{4[2-(4-{2-[3.4.5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}-phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}benzaldehyd (17d)	105
5.2.6	all-(E)-3,5-Bis [2-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)ethenyl]benzaldehyd (17f)	107
5.2.7	all-(E)-3,5-Bis[2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl]benzaldehyd (17e)	109
5.3	Tris(stilbenyl)methan und Tris(stilbenyl)methanol	110
5.3.1	all-(E)-Tris[4-{2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl}phenyl]methan (18a)	110
5.3.2	all-(E)-Tris[4-{2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl}phenyl]methanol (19a)	112
5.3.3	all-(E)-{Ethyl-[tris{4-{2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl}phenyl}methyl]ether (19g)	113
5.3.4	all-(E)-Tris[4-{2-(3,4-dihexyloxyphenyl)ethenyl}phenyl]methanol (19b)	115
5.3.5	all-(E)-Tris[4-{2-(3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl)ethenyl}phenyl]methanol (19d)	116
5.3.6	all-(E)-Tris[4-{2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl}phenyl]methan (18b)	117
5.3.7	all-(E)-Tris[4-{2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl}phenyl]methanol (19c)	119
5.3.8	all-(E)-Tris[4-{2-(3,4,5-trisdodecyloxyphenyl)ethenyl}phenyl]methanol (19e)	120
5.3.9	all-(E)-Tris[4-{2-(4-N,N-dimethylaminophenyl)ethenyl}-phenyl]methan (18c)	121
5.3.10	all-(E)-Tris[4-{2-(4-N,N-dimethylaminophenyl)ethenyl}-phenyl]methanol (19h)	123
5.3.11	all-(E)-Tris{4-[2-(4-{2-(3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl)ethenyl}phenyl)ethenyl]-phenyl}methanol (20)	124
5.3.12	all-(E)-Tris[4-(2-{4-[2-(4-{2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]-ethenyl]phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]methanol (21)	125
5.3.13	all-(E)-Tri{4-[2-(4-{2-[-(2-{4-[2-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl)-ethenyl]phenyl}ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}methanol (22)	127
5.3.14	all-(E)-Tris[4-(2-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)phenyl]methanol (19f)	129
5.3.15	all-(E)-Tris(4-{2-[4-(2-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}-ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)methanol (23)	130
5.3.16	all-(E)-Tris{4-[2-(4{2-[4-(2-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)phenyl]-ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}methanol (24)	132
5.3.17	all-(E)-Tris{4-[2-(3,5-bis{2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl]phenyl}methanol (29)	133
	Carbokation	135
5.3.18	Tris{4-[(E)-2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}methylkation (19a [⊕])	135
5.3.19	all-(E)-Tris{4-[2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}methyl-Kation (19c [⊕])	136
5.3.20	all-(E)-Tris{4-[2-(3,4,5-hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}-methyl-Kation (19d [⊕])	137
5.3.21	all-(E)-Tris{4-[2-(3,4,5-dodecyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}methyl-Kation (19e [⊕])	138

5.3.22	all-(<i>E</i>)-Tris{4-[2-{4-[2-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)-1-ethenyl]-phenyl}ethenyl]-phenyl]methy-Kation (<u>20[⊕]</u>).....	139
5.3.23	all-(<i>E</i>)-Tris[4-(2-{4-[2-(4-{2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]methyl-Kation (<u>21[⊕]</u>).....	140
5.3.24	all-(<i>E</i>)-Tri{4-[2-(4-{2-{4[2(4-{2[3,4,5-tri(hexyloxy)phenyl]ethenyl}-phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}methyl-Kation (<u>22[⊕]</u>). 141	
5.3.25	all-(<i>E</i>)-Tris[4-(2-{4[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)phenyl]methyl-Tetrakation (<u>19f[⊕]</u>).....	142
5.3.26	all-(<i>E</i>)-Tris{4-[2-{4-[2-(4-{di-(2-hexyloctyl)amino}phenyl)-ethenyl]phenyl}ethenyl]phenyl}methyl-Tetrakation (<u>23[⊕]</u>).....	143
5.3.27	all-(<i>E</i>)-Tris{4-[2-(3,5-bis{2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl]phenyl}methyl-Kation (<u>29[⊕]</u>).....	144
5.4	Tetrakis(stilbenyl)methane	145
5.4.1	all-(<i>E</i>)-Tertakis{4-[2-(4-hexyloxy)phenyl]ethenyl]phenyl}methan (<u>25a</u>).....	145
5.4.2	all-(<i>E</i>)-Tetrakis{4-[2-{3,4-(dihexyloxy)phenyl}ethenyl]phenyl}-methan (<u>25b</u>)	146
5.4.3	all-(<i>E</i>)-Tetrakis{4-[2-{4-(dodecyloxy)phenyl}ethenyl]phenyl}-methan (<u>26a</u>) .	148
5.4.4	all-(<i>E</i>)-Tetrakis{4-[2-(3,4-(didodecyloxy)phenyl)ethenyl]phenyl}methan (<u>26b</u>)....	149
5.4.5	all-(<i>E</i>)-Tetrakis{4-[2-(4- <i>N,N</i> -dimethylaminophenyl)ethenyl]phenyl}methan (<u>27</u>)	150
5.4.6	all-(<i>E</i>)-Tetrakis{4-(2-{4-[2-(3,4,5-trishexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-phenyl}methan (<u>28</u>).....	152
5.4.7	all-(<i>E</i>)-Tetrakis{4-[2-(3,5-bis{2-[4-hexyloxyphenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]-phenyl}methan (<u>30</u>).....	153
5.4.8	all-(<i>E</i>)-Tetrakis{4-[2-{4-[(4-hexyloxyphenyl)diazenyl]phenyl}-ethenyl]phenyl}methan (<u>31</u>).....	155
6	Literaturverzeichnis	157

1 EINLEITUNG

Von Urzeiten an fasziniert die Menschen Farbigekeit. Schon vor über 4000 Jahren beherrschten z.B. die Ägypter die Kunst der Indigofärbung durch Verküpfung. Später färbten die Phönizier mit antikem Purpur (Dibromindigo). Heute sind die natürlichen Farbstoffe durch synthetische Farbstoffe fast vollständig verdrängt worden.

Die Farbenchemie hat in ihrer mehr als hundertjährigen Geschichte tausende von Farbstoffen hervorgebracht, die heute weit über den textilen Bereich hinaus Verwendung finden. So ließ sich die BASF 1913 ein Verfahren zur Herstellung von Farblacken aus basischen Triphenylmethanfarbstoffen patentieren. Triphenylmethanfarbstoffe gehören zur Klasse der Methin-Farbstoffe. Sie sind Monomethinchromophore mit zwei oder drei Arylresten, von denen mindestens einer, vorzugsweise aber zwei oder alle drei durch eine Donatorgruppe in *p*-Stellung zum Methinkohlenstoff substituiert sind. In den letzten beiden Jahrzehnten konzentrierte sich die Forschung vor allem darauf, Farbstoffe mit spezifischen Anwendungseigenschaften herzustellen und zu optimieren („maßgeschneiderte Farbstoffe“, „Funktionale Farbstoffe“). Hierbei werden zunehmend theoretische Zusammenhänge berücksichtigt^[1].

Das Studium organischer Verbindungen, die Licht unter Anregung des π -Elektronensystems absorbieren, hatte sich bislang vor allem auf den ultravioletten und sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums konzentriert. Neue Anwendungsbereiche, z.B. der Einsatz konjugierter organischer Verbindungen als Farbstofflaser oder als Materialien zur Informationsaufzeichnung mit Diodenlasern, erforderten die Synthese neuer Verbindungen, die Licht des Nahen Infrarot (NIR, $\lambda \geq 750$ nm) absorbieren. Für gut untersuchte Farbstoffklassen wird der Zugang zu solchen Verbindungen durch Struktur-Farbe-Beziehungen erleichtert. Alle Überlegungen laufen darauf hinaus, die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten elektronischen Anregungszustand zu verringern^[2,3].

Eine der Klassen von Verbindungen, die häufig Licht im NIR-Bereich absorbieren, sind die Carbokationen.

Kationische Farbstoffe zeichnen sich durch eine positive Ladung im farbgebenden Teil des Moleküls aus. Das salzbildende Anion ist in den meisten Fällen der farblose Rest einer niedermolekularen anorganischen oder organischen Säure (s. Abb.1-1).

Zu den kationischen Farbstoffen kann die positive Ladung delokalisiert über den gesamten Chromophor vorliegen.

Unter Carbokationen^[4,5,6,7] versteht man die positiven Ionen von Kohlenstoffverbindungen. Sie können in zwei Klassen eingeteilt werden, die dreibindigen Carbenium-Ionen und die fünffach koordinierten Carbonium-Ionen^[8].

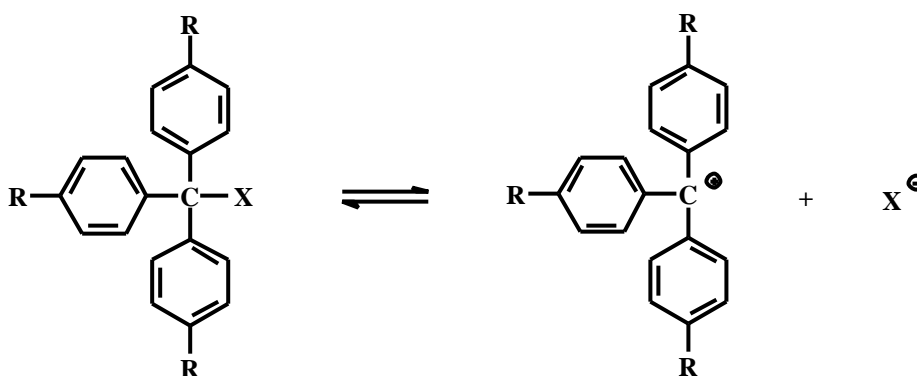


Abb. 1-1 Triphenylmethanfarbstoff

Die Carbeniumionen wurden zuerst im Jahre 1901 von Norris^[9] sowie Kehrman und Wenzel^[10] entdeckt. Im Jahre 1902 erkannten Adolf von Bayer und V. Villiger den salzartigen Charakter dieser Verbindungen. Darüber hinaus wurde eine Korrelation zwischen dem Auftreten von Farbe und der Salzbildung vorgeschlagen^[11].

1905 hat Gomberg^[12] das stabile Triphenylmethylradikal entdeckt; Walden^[13] trug viel zum Verständnis kationischer Farbstoffe, wie Malachitgrün bei, welches die Eigenschaften einer Leukobase besitzt (s. Abb.1-2).

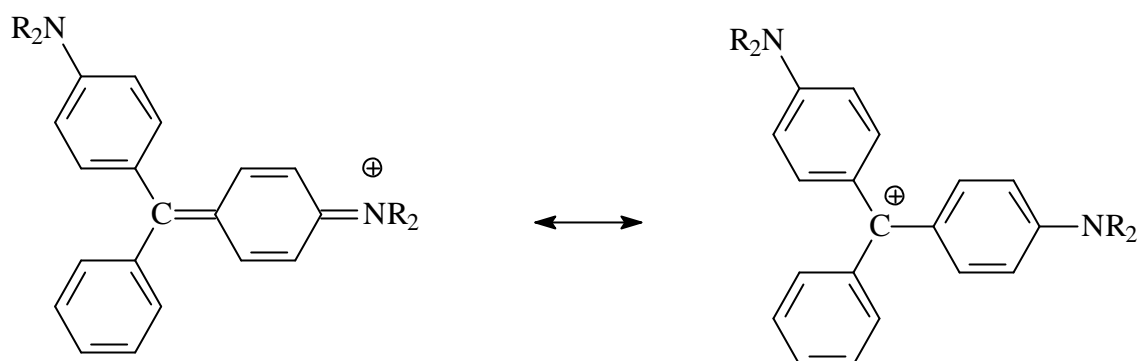


Abb. 1-2 Malachitgrün

Die Klasse der Stilbene besitzt eine interessante Photochemie und Photophysik. In der Vergangenheit untersuchte man an diesen Substanzen vor allem die cis-trans-Isomerisierungen, Dimerisierungen zu Cyclobutanen, Cyclisierungen zu Phenanthrenderivaten sowie Oligomerisierungen. Diese Prozesse sind wichtige Schlüsselschritte für materialwissenschaftliche Anwendungen von denen hier nur der Einsatz als Photoresist (Cyclodimerisierung) oder für die optische Datenspeicherung (cis-trans-Isomerisierung zum Schalten von Flüssigkristallen) genannt sein sollen. Stark fluoreszierende Stilbene setzt man in großem technischen Ausmaß als optische Aufheller und Laserfarbstoffe ein. Im Blickpunkt des Interesses steht daneben auch der Einsatz stilbenoider NLO-Materialien zur Frequenzverdoppelung oder -verdreifung^[14,15].

Eine Kombination der beiden Bausteine Triphenylmethanfarbstoff und Stilben sollte neuartige Moleküle mit interessanten Materialeigenschaften hervorbringen, da hier die Eigenschaften beider Komponenten gemeinsam auftreten. Diese Arbeit hat die Synthese und Untersuchung stilbenoider Triphenylmethanfarbstoffe zum Thema, wobei die sukzessive Verlängerung des konjugierten Systems einem besonderen Schwerpunkt darstellt.

2 Synthese der styrylsubstituierten Verbindungen

2.1 Allgemeine Methoden

Die Synthese von Stilben und seinen Derivaten kann durch eine Vielzahl von Methoden erfolgen^[16,17,18]. In einem Teil der Synthesekonzepte werden die Benzolringe zunächst über eine C-C-Einfachbindung verknüpft, die anschließend mit Reduktions-, Oxidations- oder Eliminierungsreaktionen zum Ethylen-Bindeglied umgewandelt wird. Bei weitem am häufigsten angewendet werden jedoch C-C-Verknüpfungen, bei denen die olefinischen Doppelbindungen entweder direkt beim Aufbau des stilbenoiden Systems entstehen oder von einem der Reaktanden mit in die Reaktion eingebracht werden. Die synthetisch wichtigsten Methoden werden im folgenden kurz vorgestellt.

2.1.1 Heck-Reaktion

Bei der Heck-Reaktion, die 1972 von R.F. Heck^[19] entwickelt wurde, setzt man Arylhalogenide, meist Iodide oder Bromide, mit Vinylverbindungen um, wobei Palladium Katalysatoren eingesetzt werden.

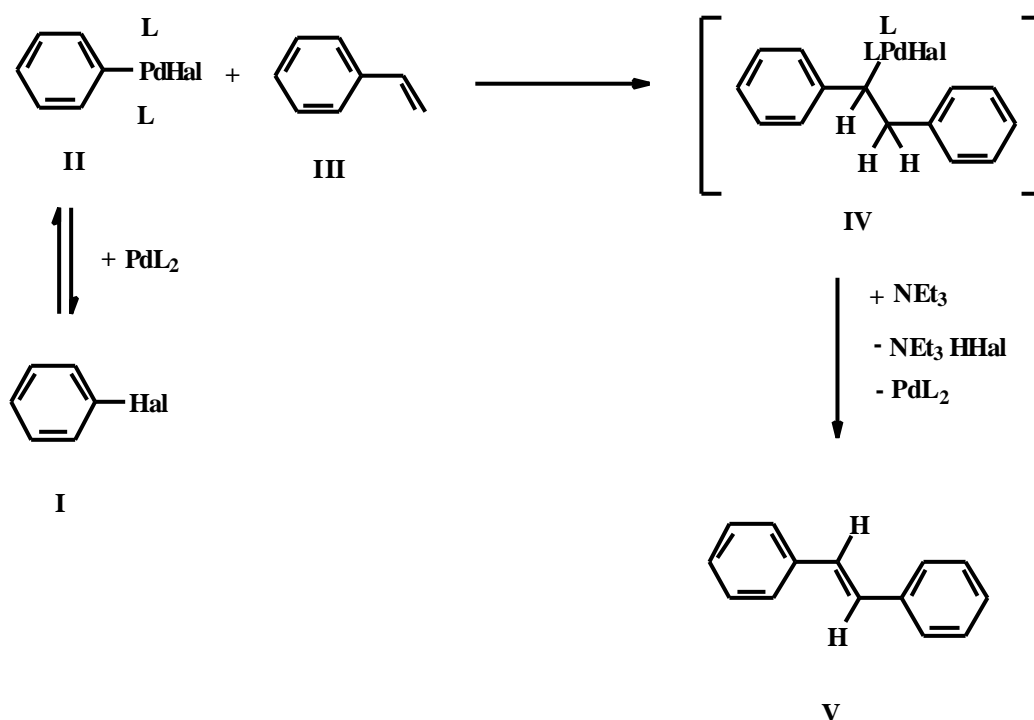


Abb. 1.1.1 Stilbensynthese nach Heck

Der Palladium-Katalysator addiert die halogenierten Aromaten zum Komplex II; der Insertion der Vinylverbindung III schließt sich eine β -Hydrideliminierung von IV zu V an. Die im Überschuß eingesetzte Base dient als Säurefänger und der Katalysator wird reaktiviert. Bei dieser Methode erhält man meist ein Isomerengemisch, in dem die (*E*)-konfigurierte Komponente V überwiegt. Nebenprodukte entstehen durch den Angriff an der β -Stellung von III und durch reduktive Enthalo-genierung von I.

2.1.2 Siegrist-Reaktion

Bei der Anilsynthese nach Siegrist^[20] werden Methylaromaten mit N-Phenyliminen aromatischer Aldehyde in einer basekatalysierten Reaktion in DMF kondensiert. Als Base setzt man – je nach Acidität der Methylkomponente - KOH oder Kalium-*tert*-butylat ein. Das durch Deprotonierung entstehende Carbanion des Toluolderivates greift nucleophil am Iminkohlenstoff an und bildet so ein intermediäres Additionsprodukt. Die nachfolgende anti-Eliminierung von Anilin aus dem energieärmsten Konformer dieser Zwischenstufe bedingt die extreme hohe Stereoselektivität zugunsten des (*E*)-Isomeren.

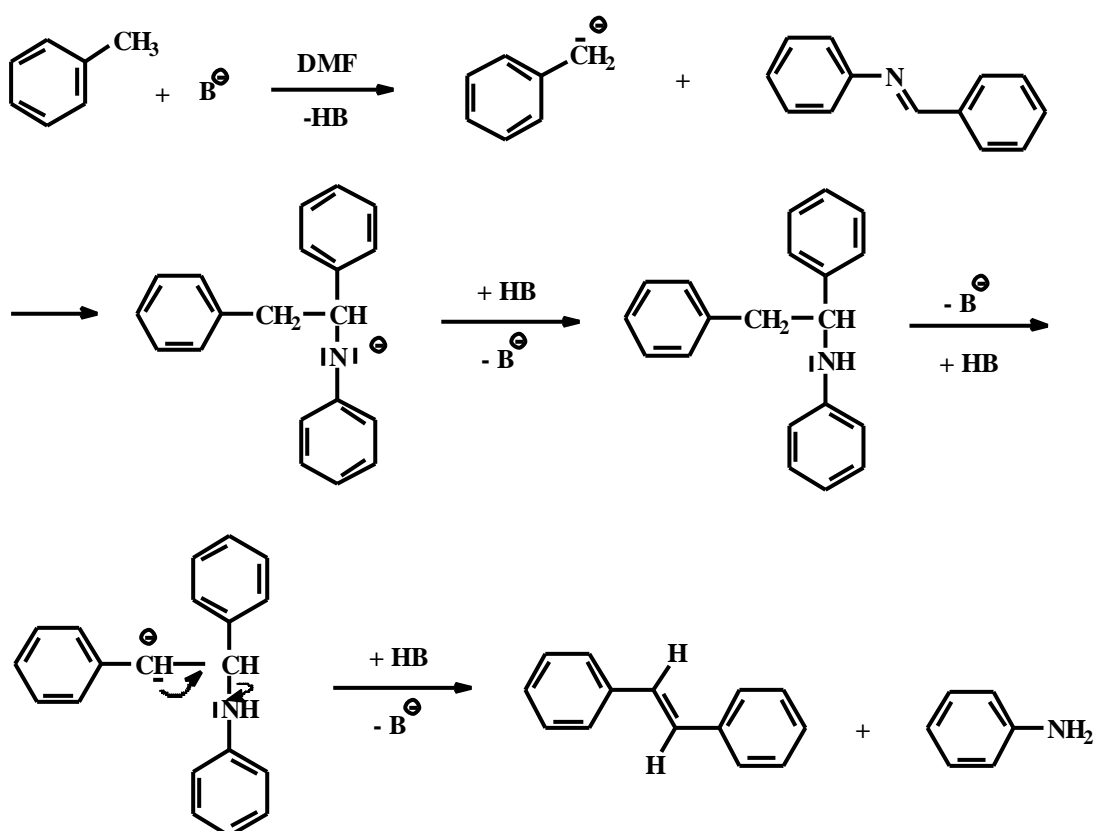


Abb.1.1.2 Stilbensynthese nach Siegrist

2.1.3 Die Wittig - Horner - Olefinierung

Bei dieser Synthese werden Triphenylphosphoniumsalze (Wittig)^[21,22] oder Phosphonate (Horner)^[23] mit Aldehyden unter basischen Bedingungen zu Diarylolefinen umgesetzt. Diese Reaktion hat, da sie in guten Ausbeuten verläuft, ein weites Anwendungsspektrum. Bei Verwendung von Triphenylphosphoniumsalzen entstehen sowohl die cis- als auch die trans-konfigurierten Produkte.

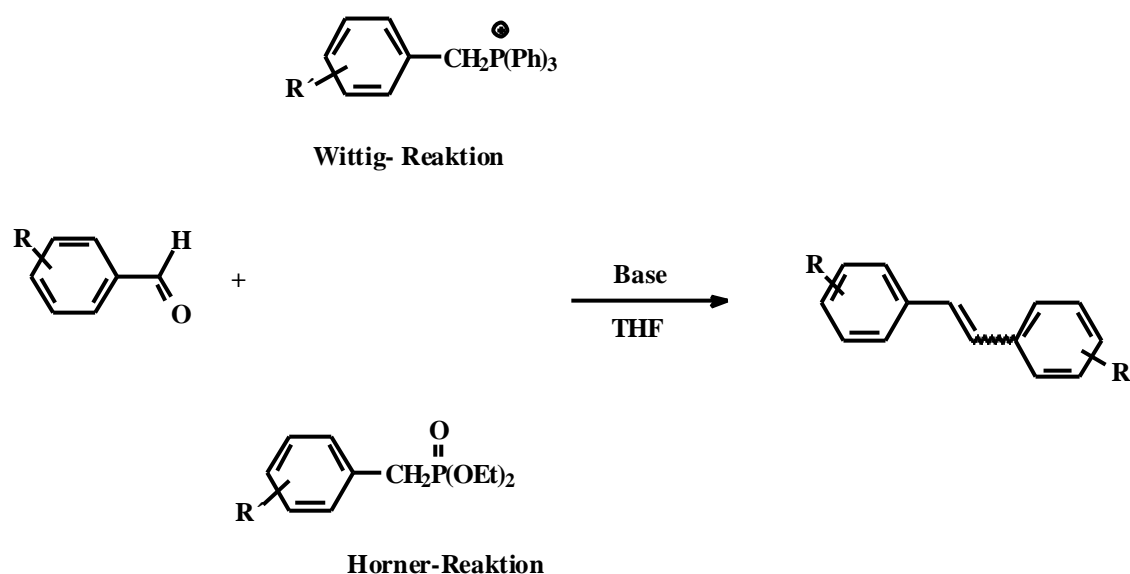


Abb. 1.1.3-1 Stilbensynthese nach Wittig und Horner

Die Wittig Olefinierung wurde durch die Horner-Modifikation, in der als Reaktionspartner der Carbonylverbindungen Phosphonsäurediester eingesetzt werden, weiterentwickelt. Der formale Unterschied besteht in dem Ersatz der als Reagenzien benutzten Phosphinalkylene durch Phosphonsäureester mit α -ständiger, acider CH-Gruppe. Die Vorteile dieser Methode liegen in der erhöhten trans-Selektivität. Aus diesen Gründen wird die Horner-Reaktion als bevorzugte Methode zum Aufbau der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Stilbensysteme gewählt.

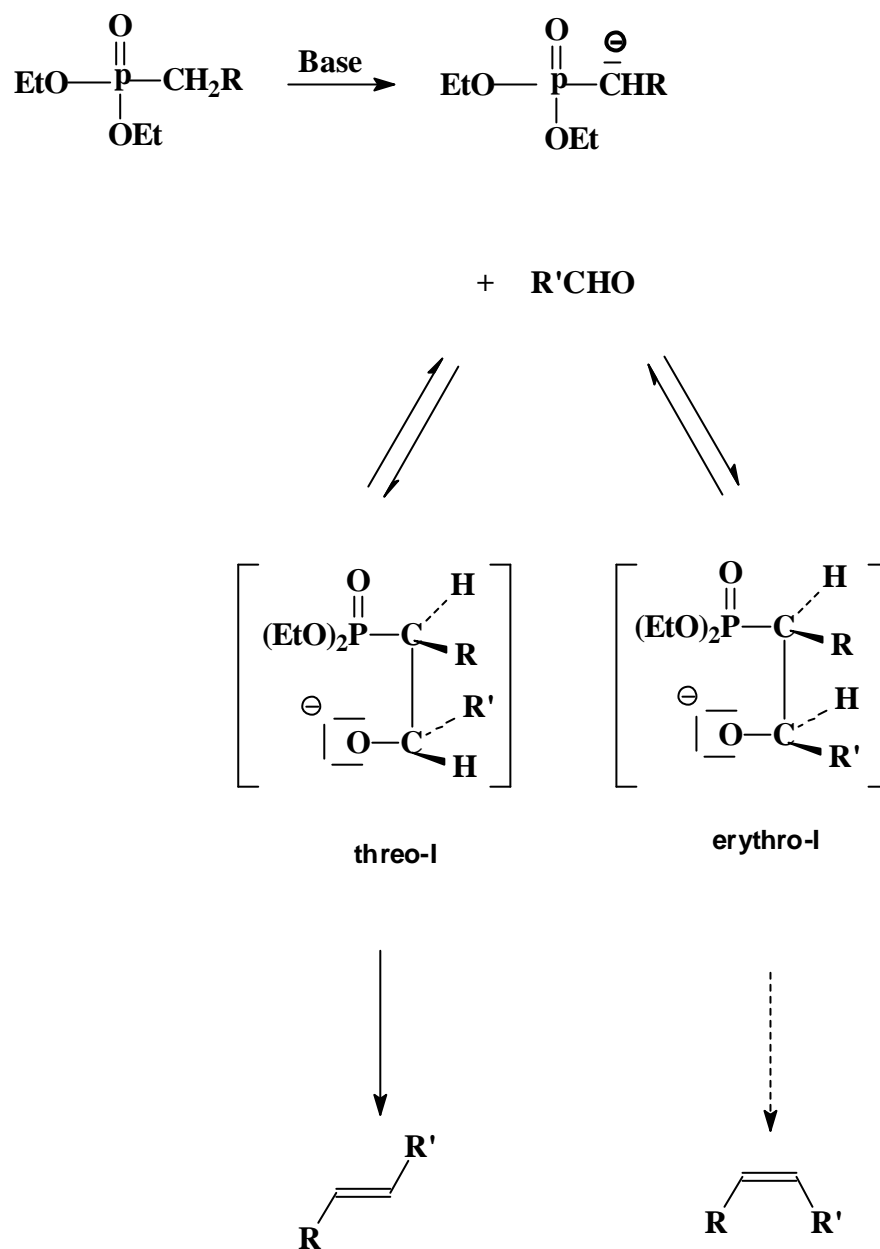


Abb 1.1.3.-2 Mechanismus der Horner-Reaktion ^[24]

2.1.4 McMurry-Reaktion

Diese Reaktion wurde von J.E. McMurry^[25] entdeckt und wurde Anfang der siebziger Jahre von S. Tyrlik^[26] und T. Mukayama^[27] weiterentwickelt. Symmetrische Stilbene lassen sich mit der McMurry-Reaktion über eine reduktive Dimerisierung entsprechender Benzaldehyde mittels katalytisch aktivierten Titans erhalten. Die Kupplung der Aldehyde erfolgt dabei an der Oberfläche von niedrigvalentem Titan, das zuvor aus TiCl_3 oder TiCl_4 durch Reduktion mit Zn, Mg, Zn-Cu, oder LiAlH_4 gebildet wird. Man erhält ein Produktgemisch der *E/Z*-Isomeren, das überwiegend aus (*E*)-Stilben besteht.

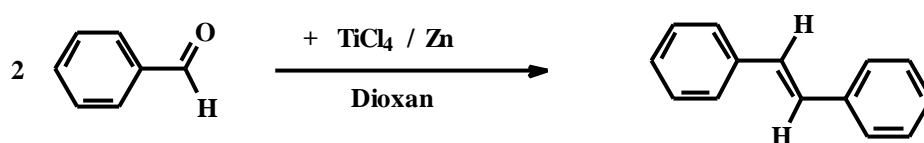
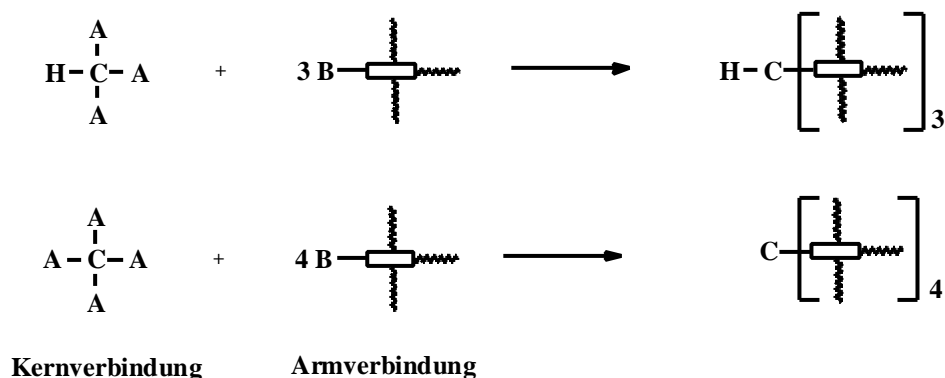


Abb 1.1.4 Stilbensynthese nach McMurry

2.2 Synthese der stilbenoiden Verbindungen

Die Herstellung von alkoxy-substituierten Tris[oligo(phenylvinyl)]methan- und Tetrakis[oligo(phenylvinyl)]methan-Verbindungen erfolgt über eine konvergente Synthesestrategie. Hierbei präpariert man zuerst die mit drei bzw. vier Phosphonsäureestergruppen funktionalisierte Kernverbindung. Nach der Synthese der konjugierten, stilbenoiden Arme mit einer Aldehydgruppe werden in einem letzten Syntheseschritt diese Arme an den zentralen Baustein geknüpft. Dabei soll die mehrfache Kupplungsreaktion möglichst mit einer hohen (*E*)-Selektivität und einer hohen Ausbeute verlaufen.



2.2.1 Drei- und vierfache Phosphonsäurediethylester

Zuerst wird der Grundkörper der Kernbindung synthetisiert. In einer Veresterung^[28] wird 4-Methylbenzoesäure **1** (Weg a) zum 4-Methylbenzoesäuremethylester **2** und anschließend durch eine Grignard-Reaktion^[29] zu Tritolylcarbinol **3** umgesetzt, welches durch Zugabe von Acetylchlorid zu Tritolylmethylchlorid **4** umgewandelt wird^[30,31]. Ein alternativer Syntheseweg zu **4** besteht in der Friedel-Crafts-Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff mit Toluol in Gegenwart von AlCl_3 (Weg b)^[32], wobei man allerdings unbefriedigende Ausbeuten erhält.

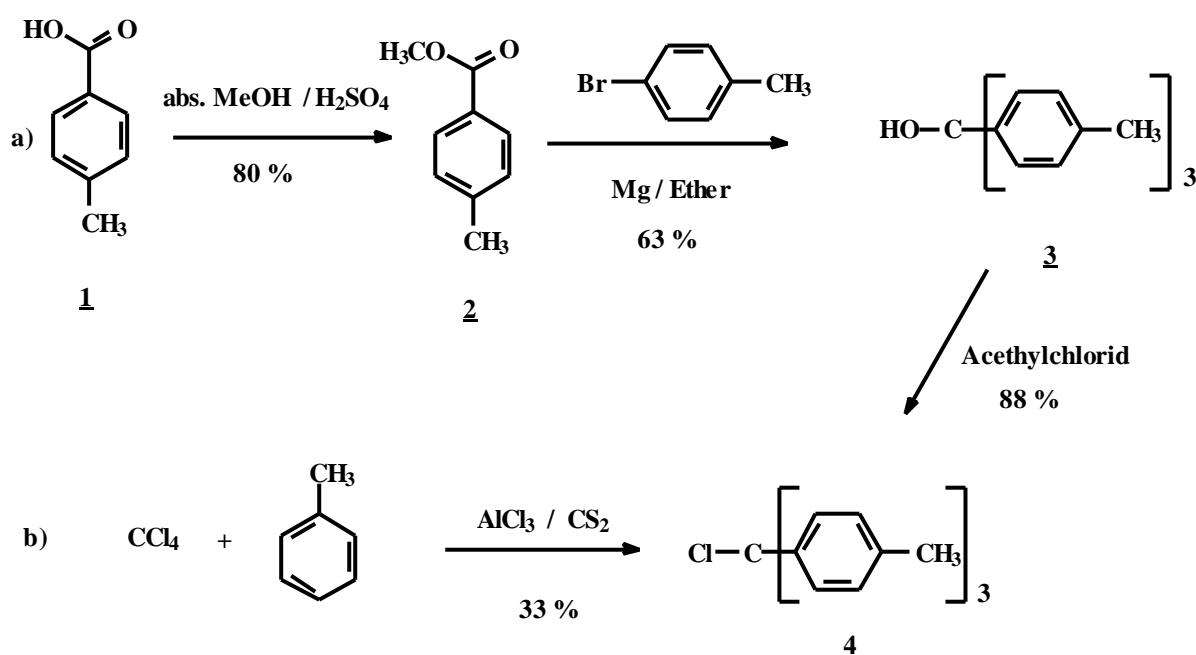


Abb. 2.2.1-1 Synthese des Tritolylchlormethans

Durch Kochen des Methylchlorids **4** in wasserfreiem Ethanol findet eine Reduktion zum dreifach p-Tolyl-substituierten Methan **6** statt. Fügt man zusätzlich Natriummethylat dem Reaktionsgemisch hinzu, entsteht der entsprechende Ethylether^[30] **5**.

Durch eine Kreuzkupplung des Tritolylmethylchlorides mit p-Tolylmagnesiumbromid wird das Tetra-p-tolylmethan **7** gewonnen^[33].

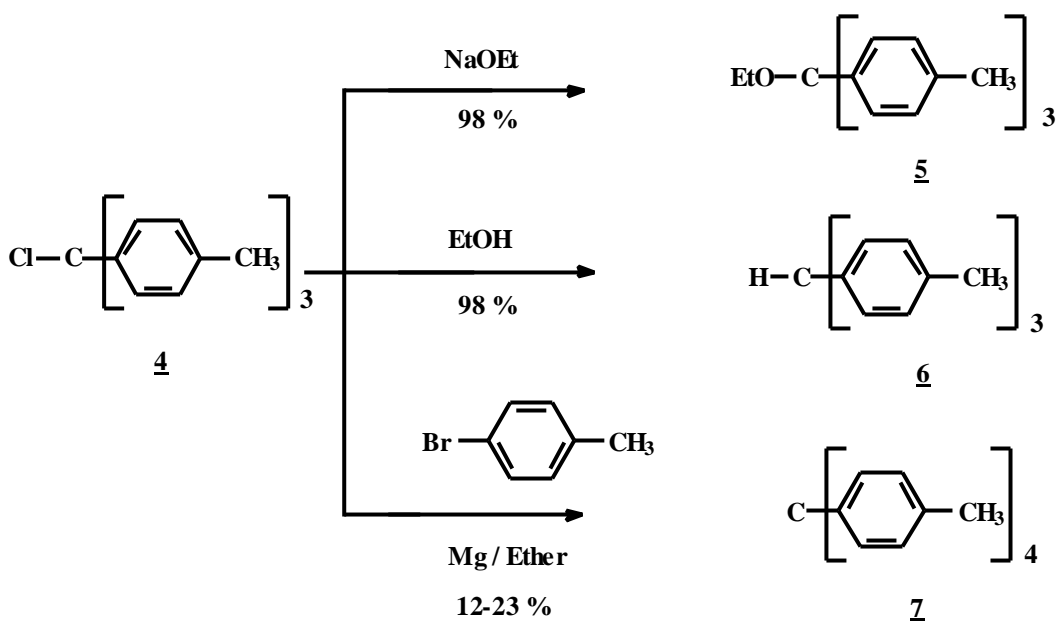


Abb. 2.2.1-2 Synthese von Tritolylmethan, Ethyl tris(4-methylphenyl)methylether und Tetratolylmethan

Die Verbindungen **5** und **7** werden zunächst zur weiteren Funktionalisierung in der Seitenkette bromiert. Die Bromierung^[34,35] gelingt mit NBS und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel unter Bestrahlung. Die Rohproduktausbeute der Bromierung liegt bei 35-45%. Da eine Reinigung auf dieser Stufe sehr aufwendig ist, wird das Rohprodukt direkt für die nächste Reaktion eingesetzt. (Nebenprodukte mit CH₃- und CHBr₂-Gruppen).

Verbindung **6** wird mit elementarem Brom und Dibromethan als Lösungsmittel in einer literaturanalog^[36] Vorschrift bromiert. Die Rohausbeute liegt hier bei 65% .

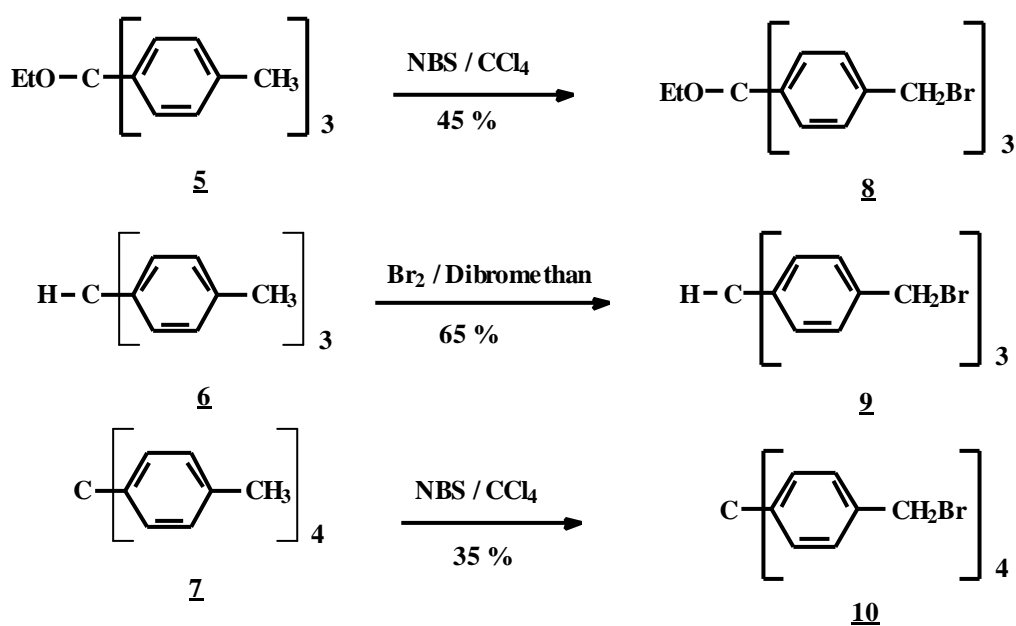


Abb.2.2.1-3 Bromierung

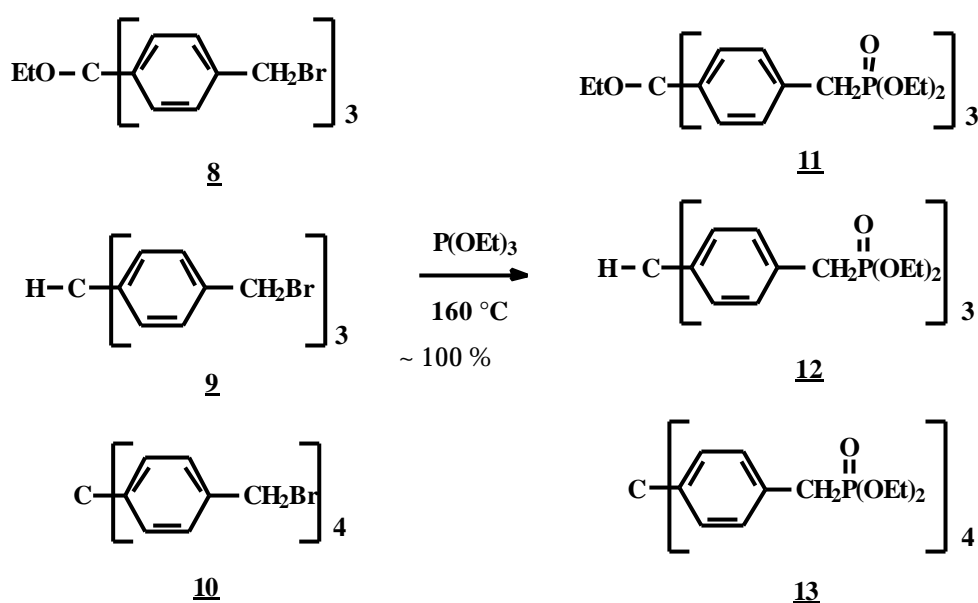


Abb. 2.2.1-4 Synthese der Phosphoniumester

Die Tri- und Tetraphosphonate **11**, **12** und **13** werden über Michaelis-Arbuzov-Reaktionen mit Triethylphosphit hergestellt.

2.2.2 Synthese der Benzaldehyde

Zum Aufbau des gewünschten Alkoxysubstitutionsmusters in den Stilbenen ist die Synthese entsprechender Aldehyde als Edukte für die Horner-Reaktion erforderlich. Die Bildung der 4-Alkoxybenzaldehyde und der 3,4-Dialkoxybenzaldehyde erfolgt direkt durch Veretherung der jeweiligen Hydroxyverbindungen in Anlehnung an die Williamson- Ethersynthese nach einer Vorschrift von Allen u. Gates jr^[37,38].

Bei Verwendung von Alkylbromiden setzt man eine Spatelspitze Kaliumiodid als Reaktionsbeschleuniger zu. Um einen möglichst hohen Umsatz zu erreichen, wird das Bromid in geringem Überschuß zugegeben. Die verethereten Produkte können durch Vakuumdestillation isoliert werden.

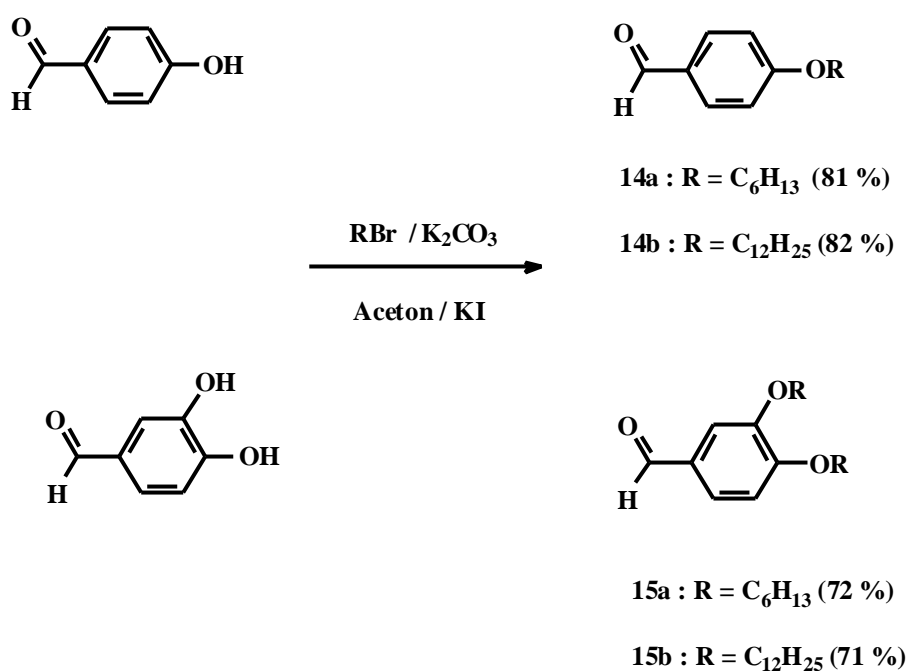


Abb. 2.2.2-1 Veretherung der Hydroxybenzaldehyde

Zur Darstellung des 3,4,5-Trihexyloxybenzaldehyds **16** dient eine dreistufige Reaktionsfolge^[38,39]. Die direkte Umsetzung des entsprechenden Hydroxybenzaldehyds zu der Alkoxyverbindung **16** verläuft in nur sehr geringer Ausbeute. Ausgehend von 3,4,5-Trihydroxybenzoesäureethylester, der nach der Veretherung zum Benzylalkohol reduziert wird, kaum in einer selektiven Oxidation mit Dichlordicyanobenzochinon (DDQ) in Dioxan der 3,4,5-Trihexyloxybenzaldehyd **16** gewonnen werden.

Die Synthese der höher konjugierten Aldehyde, **17a-17d** werden mit Hilfe des Benzylphosphonsäureethylesters **A**, der in p-Stellung eine als Acetal geschützte Formylgruppe trägt, über die Horner-Reaktion durchgeführt.

Ebenfalls über die Horner-Reaktion werden die verzweigten Benzaldehyde **17e** und **17f** unter Zuhilfenahme des zweifachen Benzylphosphonsäureethylesters **B** gewonnen.

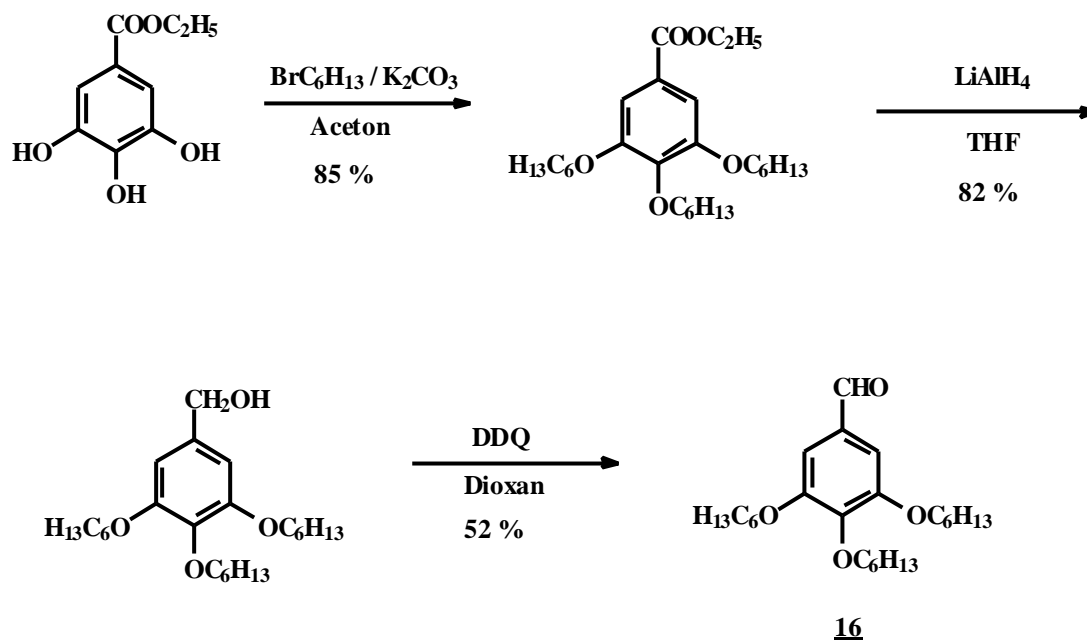


Abb. 2.2.2-2 Synthese des 3,4,5-Trihexyloxybenzaldehyds

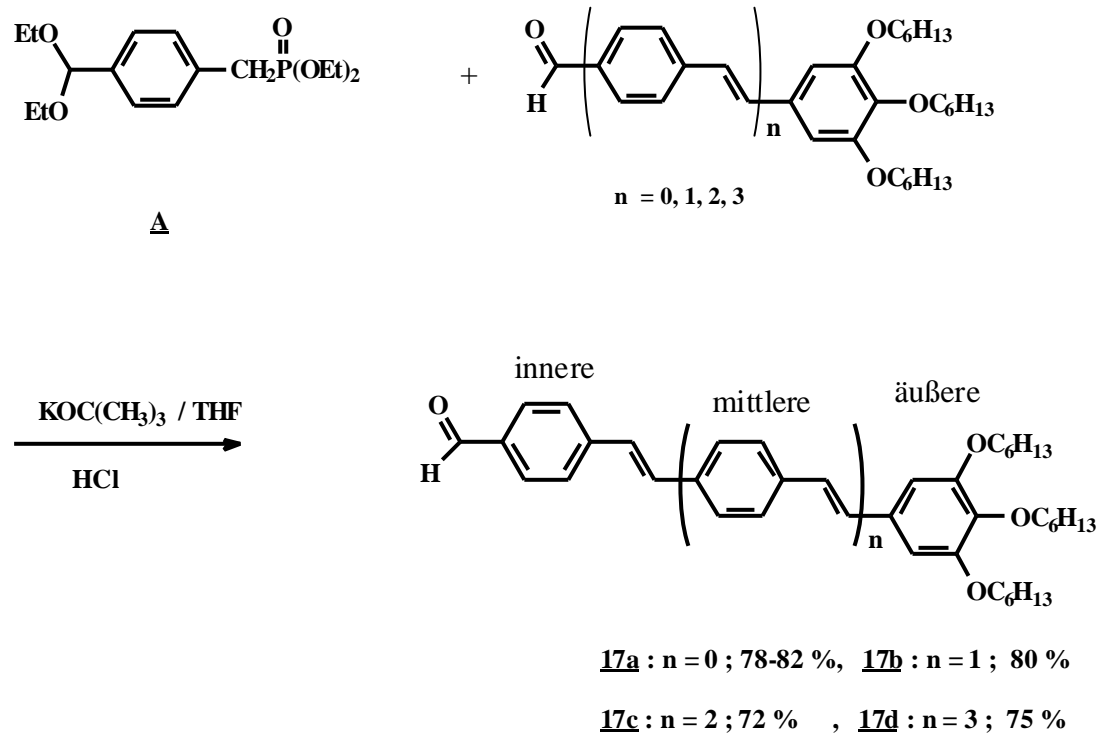
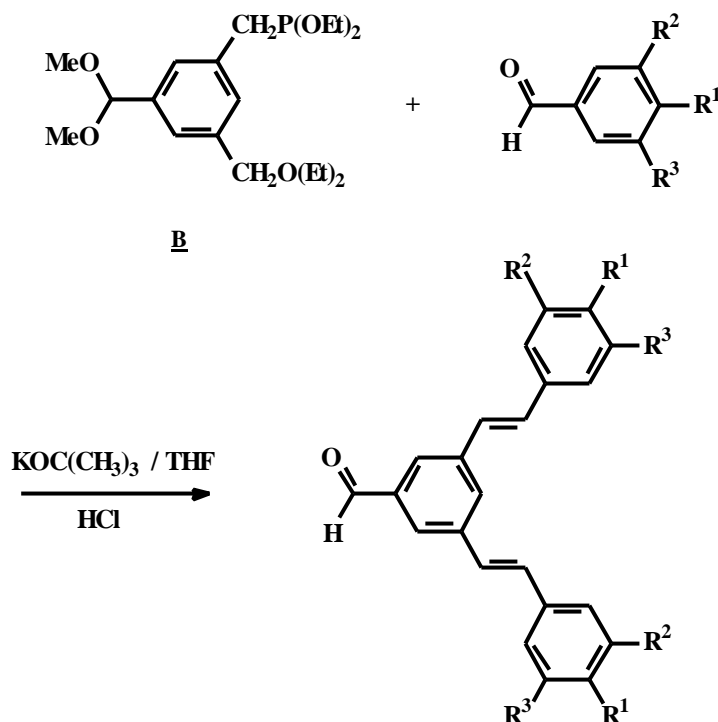


Abb. 2.2.2-3 Synthese der höher konjugierten Aldehyde



	R ¹	R ²	R ³	%
17 e	OC ₆ H ₁₃	H	H	79-82
17 f	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	79

Abb. 2.2.2-4 Synthese der verzweigten Benzaldehyde

2.2.2.1 Spektroskopische Daten der höher konjugierten Aldehyde und verzweigten Benzaldehyde

Abbildung 2.2.2-3 zeigt die Aufteilung der Benzaldehyde (**17a** – **17f**) in innere, mittlere und äußere Aromaten. Diese Aufteilung wird für die folgenden Ausführungen verwendet.

Im IR-Spektrum fallen besonders die folgenden Banden auf: -C=O-Valenzschwingungen bei 1690 cm⁻¹, Aromatische Ringschwingungen bei 1590 cm⁻¹, 1490 cm⁻¹ und 1460 cm⁻¹; -C-O-Valenzschwingung bei 1110 cm⁻¹; C-H-Deformationsschwingung trans-konfigurierter

Doppelbindungen bei 960 cm^{-1} und die Banden der C-H-Deformationsschwingungen der p-Phenylgruppen bei 750 cm^{-1} und 690 cm^{-1} .

Die massenspektroskopisch bestimmten Molekülionen der Aldehyde sind in Tabelle 2.2.2.1-1 wiedergegeben.

Tab. 2.2.2.1-1 FD-Massenspektren der Aldehyde (m/z -Werte)

	17a	17b	17c	17d	17e	17f
[M ⁺]	508	610	712	814	510	910

In Tabelle 2.2.2.1.-2 sind die chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale für die höher konjugierten Aldehyde aufgeführt. Die Absorption der alkoxy-substituierten peripheren aromatischen Protonen liegen bei $\delta = 6.71$. Die Signale der zentralen aromatischen Protonen fallen bei $\delta = 7.49-7.53$ zusammen. Bei den formyltragenden Aromaten liegen die Signale zwischen $\delta = 7.61-7.68$.

Die olefinischen Protonen neben dem alkoxy-substituierten Aromat werden als äußere olefinische Protonen bezeichnet. Alle restlichen olefinischen werden als innere olefinische Protonen bezeichnet.

Tab. 2.2.2.1-2 ¹H-NMR Daten der höher konjugierten Aldehyde (CDCl₃)

	innere arom. H	mittlere arom. H	äußere arom. H	innere olefin. H	äußere olefin. H	Aldehyd Proton
17a	7.61,7.84		6.72		6.98, 7.15	9.96
17b	7.63,7.85	7.49,7.50	6.70	7.12,7.23	6.95, 7.03	9.97
17c	7.63,7.84	7.48-7.51	6.71	7.11-7.26	6.93, 7.04	9.97
17d	7.64,7.86	7.48-7.53	6.70	7.11-7.28	6.93, 7.04	9.98
17e	7.73, 7.81		6.97, 7.15		6.97, 7.15	10.01
17f	7.80, 7.85		6.73		7.00, 7.14	10.04

Die äußeren olefinischen Protonen bilden ein AB-System und absorbieren bei $\delta = 6.93-7.15$. Bei $\delta = 7.11-7.28$ haben die inneren olefinischen Protonen ihre Resonanz. Die Kopplungskonstante liegt mit $^3J = 16.1\text{ Hz}$ in dem für trans-Olefine typischen Bereich.

Die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Spektren sind für die verzweigten Benzaldehyde in Tabelle 2.2.2.1-2 wiedergegeben. Unter Vernachlässigung der Kettensignale, lassen sich bei den ^1H -NMR-Daten von **17f** sechs und **17e** sieben Signallagen unterscheiden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann man die Signale bei tiefstem Feld ($\delta \approx 191.5$ ppm) den Formyl-Kohlenstoffen zuordnen. Die Signale der äußeren aromatischen Kohlenstoffatome liegen stark Hochfeld verschoben bei $\delta \approx 105.6$ ppm. Der starke Hochfeldshift läßt sich durch die direkte Nachbarschaft der Alkoxygruppen erklären.

Alle Signale zwischen $\delta = 126.7$ - 130.3 werden den inneren aromatischen und olefinischen Kohlenstoffatomen zugeordnet.

Ebenso leicht zum Tieffeld hin verschoben sind die Absorptionssignale der quartären Kohlenstoffatome. Sie liegen zwischen $\delta = 131.1$ - 153.4 .

Die ^{13}C -NMR-Daten der verzweigten Benzaldehyde sind ebenfalls in Tabelle 2.2.2.1-3 aufgeführt. Unter Vernachlässigung der Kettensignale lassen sich bei **17e**, und **17f** zehn Signallagen unterscheiden. Die Werte der olefinischen C-Atome liegen zwischen $\delta = 125$ und $\delta = 130$, die der inneren aromatischen C-Atome zwischen $\delta = 126$ und $\delta = 130$.

Die Signale der äußeren aromatischen C-Atome **17f** (sechsfach alkoxysubstituiert) liegen bei $\delta = 105.4$. [Siehe auch **17a-17c**]. Die Verbindung **17e** (zweifach alkoxysubstituiert) weist dagegen noch zwei Signale für die äußeren C-Atome bei $\delta = 114.9$ und $\delta = 127.9$ auf, die den Kohlenstoffe zuzuordnen sind, die die meta-Position an den Alkoxygruppe einnehmen.

Von Verbindung **17d** erhält man aufgrund der geringen Löslichkeit kein ^{13}C -NMR-Spektrum.

Tab. 2.2.2.1-3 ^{13}C -NMR Daten der höher konjugierten Aldehyde (CDCl_3)

	innere arom.C	äußere arom. C	quart. C	olefin. C	Aldehyd
17a	126.7, 130.2	105.6	131.7,135.1,139.1,143.5, 153.4	126.2,132.4	191.5
17b	126.8,127.1 127.3,130.2	105.6	132.4,135.4,135.7,137.8, 138.8,143.5,153.4	129.5,131.8	191.4
17c	126.8,126.9, 127.0,130.3	105.5	127.2,127.9,128.9,129.1, 131.3,138.7,143.5,153.4		191.5
17e	129.7,130.2	114.9,127.9	129.4,137.2,159.4	124.8,125.6	192.3
17f	126.0, 129.9	105.4	131.8,137.2,138.8,153.4	126.0, 130.9	192.3

2.2.2.2 Synthese und Charakterisierung des 4-{(E)-[4-(hexyloxy)phenyl]diazenyl}benzaldehyds

Zur Darstellung von 4-{(E)-[4-(hexyloxy)phenyl]diazenyl}benzaldehyd **17h** ist es notwendig, zuerst die entsprechenden Hydroxyverbindungen **17g** herzustellen. Die Azokupplung gelingt nämlich bei Verwendung der Alkoxybenzole nicht. Man koppelt also zunächst Phenol mit dem Diazoniumsalz des p-Toluidinaldehyds in einer literaturanalogen^{[40]-[44]} Reaktion zu Verbindung **17g**, welche anschließend mit Hexylbromid in **17h** übergeführt wird.

Im IR-Spektrum von **17h** erscheint die -N=N-Valenzschwingungen 2190 cm^{-1} , die -C=O-Valenzschwingungen 1690 cm^{-1} , die Benzolringschwingung bei 1495 cm^{-1} , die C-O-Valenz bei 1110 cm^{-1} und die C-H-Deformationsschwingung bei 730 cm^{-1} und 670 cm^{-1} .

Das FD-Massenspektrum gibt den Molekülionenpeak bei $m/z = 310$ als Basispeak wieder.

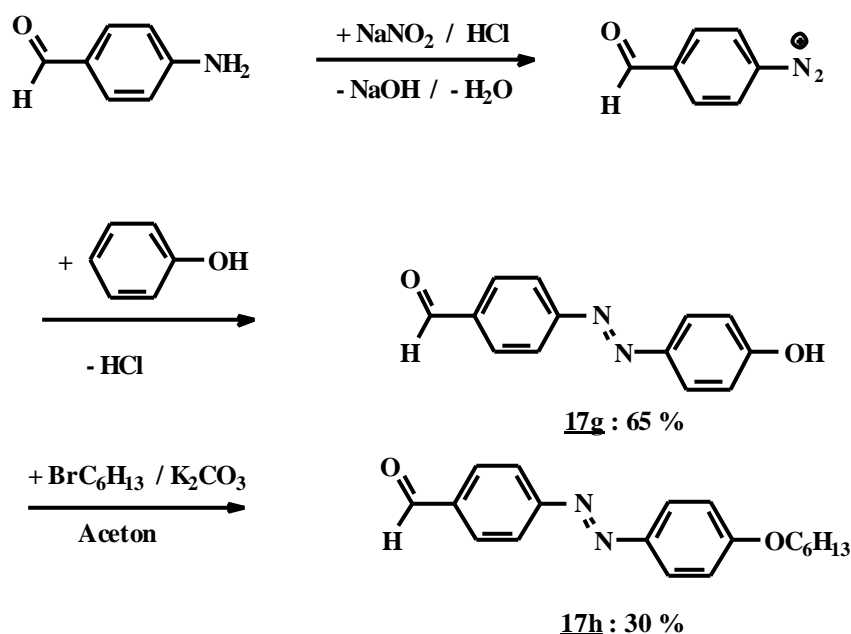


Abb. 2.2.2.2 Synthese von 4-{(E)-[4-(hexyloxy)phenyl]diazenyl}benzaldehyd

2.2.3 Synthese und Charakterisierung der Tristilbenylmethane

Die Stilbene **18a** bis **18c** werden über eine Siegrist-Reaktion aus dem Ethyl-tris-(4-methylphenyl)methylether **5** hergestellt^[20,30]. Als Schwierigkeit erweist sich hierbei die effektive Trennung von ein-, zwei- oder dreifach umgesetzter Kernverbindung. Daher wird

für die Synthese der Stilbenylmethane **18a** bis **18c** die Kernverbindung **5** mit vierfachem Überschuß an Anil versetzt. Als günstigste Reaktionstemperatur hat sich dabei 80-85°C erwiesen, bei einer Reaktionsdauer von ca. 30 min. Die Ethoxygruppe wird in jedem Fall reduktiv abgespalten.

Die chemische Verschiebung der Protonen an C-1 in **18a**, **18b** und **18c** liegt bei $\delta = 5.50$ ppm-unabhängig von der Art des Substituenten in 11-Position (OR oder NR₂). Das heißt, es gibt keinen Einfluß durch die p-Substituenten R auf die Lage der NMR-Signale am zentralen Kohlenstoff. Dieses Ergebnis wird auch durch die ¹³C-NMR Spektroskopie bestätigt.

Die Verbindung **18a** schmilzt bei 122 °C , **18b** bei 132 °C und **18c** bei 282 °C.

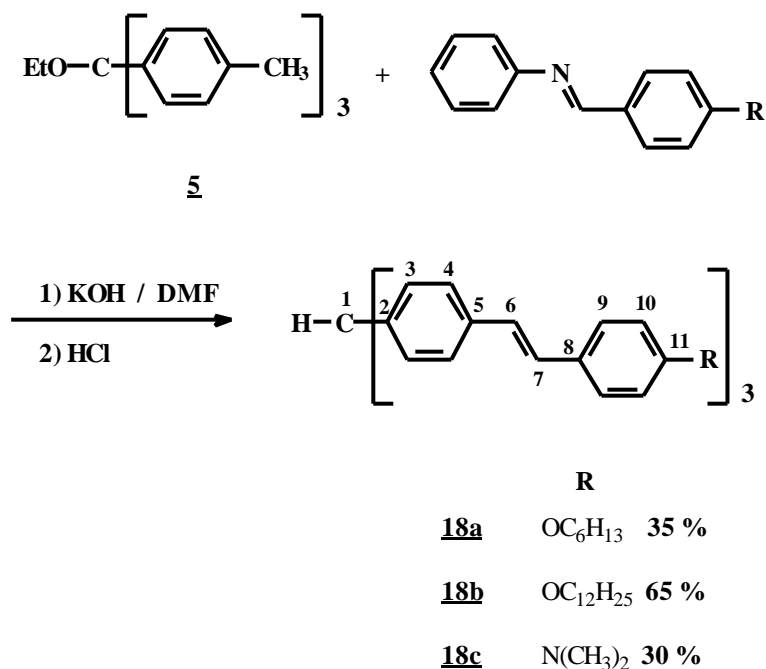


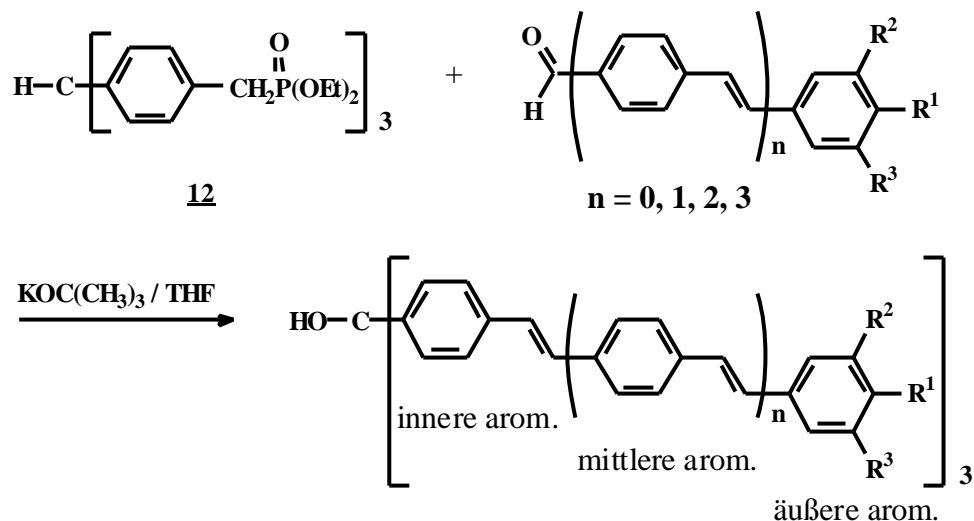
Abb. 2.2.3 Synthese der Tristyrylmethane

2.2.4 Synthese und Charakterisierung der Tristyrylmethanole und der entsprechenden Carbinole mit ausgederter Konjugation

Die Verbindungen **19a** bis **24** werden, wie auch in Kapitel 2.2.2 beschrieben, über Horner-Reaktionen aus dem Phosphonsäureester **12** hergestellt^[23,30,44]. Auch hier erweist sich die effektive Trennung von ein-, zwei- oder dreifach umgesetztter Kernverbindung als Problem.

Daher wird für die Synthese jedes Carbinols ein 1,5-facher Überschuß des Aldehyds pro Phosphonestergruppe verwendet und mindestens 24 h lang gerührt.

Die Ausbeute liegt je nach Verbindung zwischen 52 % und 75 %.



		R ¹	R ²	R ³	Ausbeute
n = 0	19a	OC ₆ H ₁₃	H	H	70 %
	19b	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	H	65 %
	19c	OC ₁₂ H ₂₅	H	H	70 %
	19d	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	58 %
	19e	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	75 %
	19f	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H	68 %
	19h	N(CH ₃) ₂	H	H	65 %
n = 1	20	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	52 %
n = 2	21	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	65 %
n = 3	22	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	65 %
n = 1	23	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H	25 %
n = 2	24	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H	25 %

Abb. 2.2.4-1 Synthese der Trisstilbenmethanole

Verwendet man statt des Phosphonats **12**, das ethoxysubstituierte Phosphonat **11**, so kann in einer Horner Reaktion das veretherte Trisstilbenmethanol **19g** erhalten werden. Auch diese Verbindung kann später als Precursor für ein trisstilbenylsubstituiertes Carbokation verwendet werden.

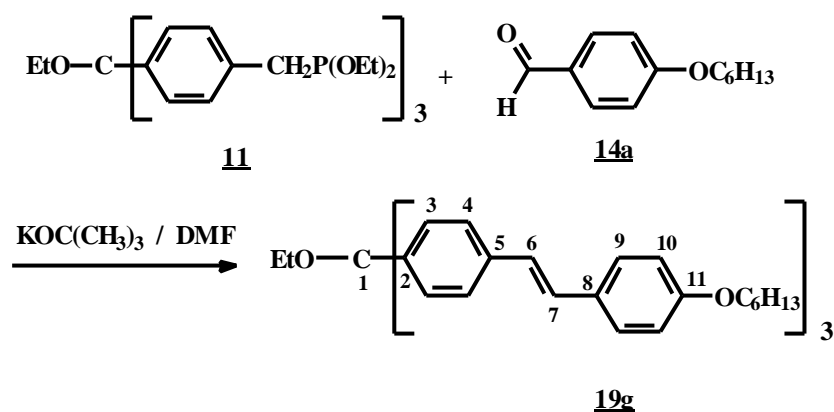


Abb. 2.2.4-2 Synthese des all-(*E*)-Ethyl-[tris{4-[2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}-methyl]ether (**19g**)

Der Schmelzpunkt wird hauptsächlich durch das Substitutionsmuster bestimmt. Je längere und je mehr Ketten am äußeren Aromaten angeheftet sind, desto niedriger liegt der Schmelzpunkt. Dabei hat die Funktionalisierung am zentralen C-Atom ebenfalls einen entscheidenden Einfluß.

Der Schmelzpunkt nimmt in folgender Reihe ab : H > OH >> OEt.

Das IR-Spektrum zeigt jeweils bei 960 cm^{-1} eine Bande, die charakteristisch ist für die C-H-Deformationsschwingungen für (*E*)-Olefine. Die IR-Spektren der höher konjugierten Carbinole und der einfachen Carbinole sind sich sehr ähnlich.

Für die Carbinole sind die Massenspektren in Tabelle 2.2.4-1 wiedergegeben. Das FD-Massenspektrum zeigt eindeutig die Veränderung der Masse für jede Styreinheit um ca. 306. In der homologen Reihe **19d**, **20**, **21** und **22** ($n = 0,1,2,3$) zeigt das FD-Masenspektrum

jeweils die Zunahme um eine Styryleinheit (bzw. drei) an. Dies kann ebenso in der Reihe **19f**, **23** und **24** beobachtet werden.

Tabelle 2.2.4-1 Molekülionen in den FD-Massenspektren der Crabinole bzw. ihrer Ethyllderivate **19a-19h**, **20-24**

	[m/z]		[m/z]		[m/z]
19a	866	19d	1468	19f	1790
19b	1166	20	1774	23	2096
19c	1118	21	2080	24	2402
19e	2152	22	2386		
19g	894				
19h	695				

2.2.4.1 NMR-Spektroskopische Daten der Carbinole bzw. ihrer Ethyllderivate **19a-19h**

Abbildung 2.2.4.1-1 zeigt eine von der IUPAC-Nomenklatur abweichende Numerierung der Carbinole (**19a** - **19h**), die gewählt wurde, um eine bessere Übersicht über alle Verbindungen zu erhalten.

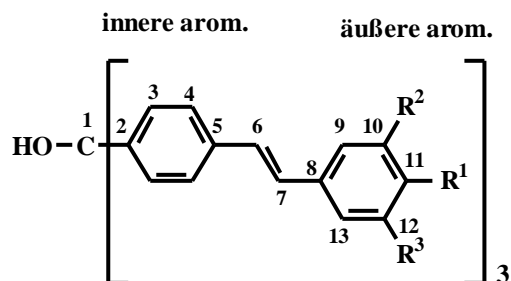


Abb. 2.2.4.1.-1 Numerierung der Carbinole **19a** -**19h**

Die Protonen in Verbindung **19a** werden mit Hilfe eines hier nicht abgebildeten H,H-COSY-Spektrums identifiziert, das die ^1H -Verschiebungen koppelnder Protonen korreliert. Die Auswertung der Crosspeaks erlaubt die Zuordnung der einzelnen Signale. Die Zuordnung der Signale bei höchstem Feld kann aufgrund der Alkoxysubstitution erfolgen. Die Protonen 9-H und 10-H erscheinen als AA`BB`-System und haben ihre Resonanz bei $\delta = 6.83$ (10-H) und $\delta = 7.41$ (9-H). Für die Protonen des inneren Aromaten liegen die Signale bei $\delta = 7.25$ (3-H) und $\delta = 7.39$ (4-H).

Die Peaks bei $\delta = 6.93$ (6-H) und $\delta = 7.05$ (7-H) werden den olefinischen Protonen zugeordnet. Die Kopplungskonstante beträgt 16.0 Hz, was die trans-Konfiguration verifiziert. Die Verbindung **19c** weist bis auf die längere Alkoxykette das gleiche ^1H -NMR-Spektrum auf wie **19a**.

Aufgrund der zusätzlichen Substitution in **19b** mit einer weiteren Alkoxykette, beobachtet man für die Protonen des äußeren Rings nun ein Singulett für 9-H und je ein Dublett für 12-H und 13-H. Ansonsten sind die Lagen sehr ähnlich zu denen für **19a** diskutierten.

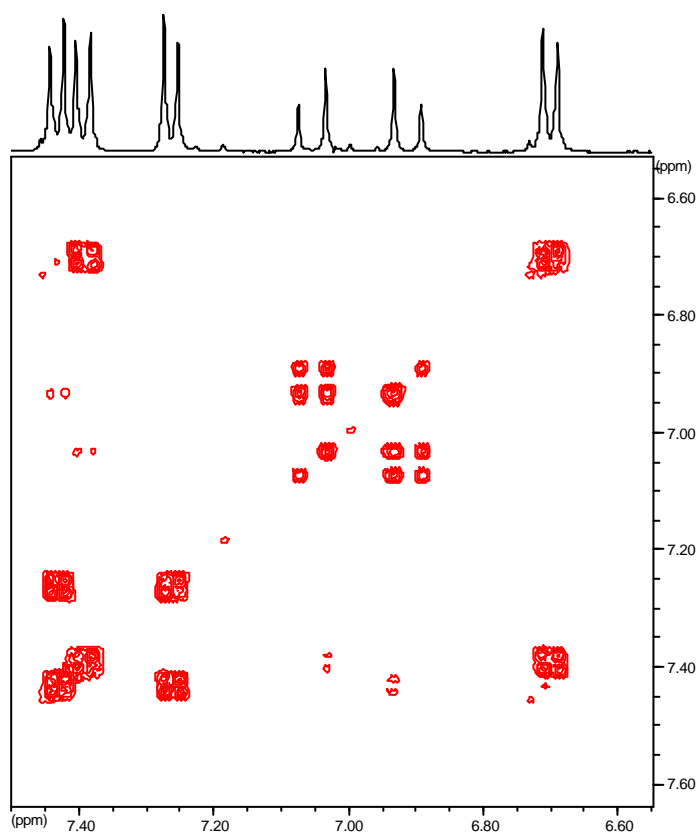
Dagegen sind in **19d** und **19e** die olefinischen Protonen (7-H) $\Delta\delta = 0.06$ ppm zu höherem Feld verschoben, da hier drei Alkoxyketten pro Stilbeneinheit vorhanden sind.

Im ^1H -NMR-Spektrum für **19d** und **19e** liegen die Absorptionen der äußeren aromatischen Protonen bei $\delta = 6.68$, der olefinischen Protonen bei $\delta = 6.94, 6.99$ und der inneren aromatischen Protonen bei $\delta = 7.27, 7.43$. Der positive mesomere Effekt von drei Alkoxyketten ist größer als der einer Alkoxykette bzw. zweier, so daß die Protonen 9-H in **19d** und **19e** stärker hochfeldverschoben sind als in **19a**.

Verbindung **19g** hat am zentralen Kohlenstoff eine Ethoxygruppe. Diese beeinflusst die inneren aromatischen Protonen. Deswegen werden die Protonen 3-H der Verbindung **19g** im Vergleich zu **19a** um $\Delta\delta = 0.14$ ppm zu tieferem Feld verschoben. Dies erklärt sich durch den negativen induktiven Effekt der Alkoxykette.

Tab. 2.2.4.1-1 $^1\text{H-NMR}$ Daten der Carbinole

	innere arom. H	olefin. H	äußere arom H
<u>19a</u>	7.25, 7.39	6.95, 7.05	6.83, 7.41
<u>19b</u>	7.27, 7.42	6.93, 7.02	6.90, 7.05
<u>19c</u>	7.26, 7.41	6.94, 7.04	6.86, 7.41
<u>19d</u>	7.27, 7.43	6.94, 6.99	6.68
<u>19e</u>	7.27, 7.43	6.94, 6.99	6.69
<u>19f</u>	7.27, 7.43	6.88, 7.04	6.65, 7.35
<u>19g</u>	7.41-7.46	6.91, 7.02	6.88, 7.46
<u>19h</u>	7.27, 7.44	6.89, 7.04	6.71, 7.40

Abb.2.2.4.1-2 $\text{H,H-Cosy-Long-range-Spektrum}$ von **19h**; Ausschnitt des Aromatenbereichs

Für Verbindung **19h** erkennt man 2 Dubletts (Abb. 2.2.4.1-2) mit einer Kopplungskonstante von 16.1 Hz bei $\delta = 6.89$ und $\delta = 7.04$. Sie lassen sich aufgrund der Kreuzpeaks im COSY-Long-rang Spektrum 6-H und 7-H zuordnen. Die AA'BB'-Systeme der inneren und äußeren aromatischen Protonen erscheinen im Spektrum als vier "Dubletts" bei $\delta = 7.27$ (3-H), $\delta = 7.44$ (4-H), $\delta = 6.71$ (10-H) und $\delta = 7.40$ (9-H). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **19f** gleicht im aromatischen Bereich dem der Verbindung **19h**.

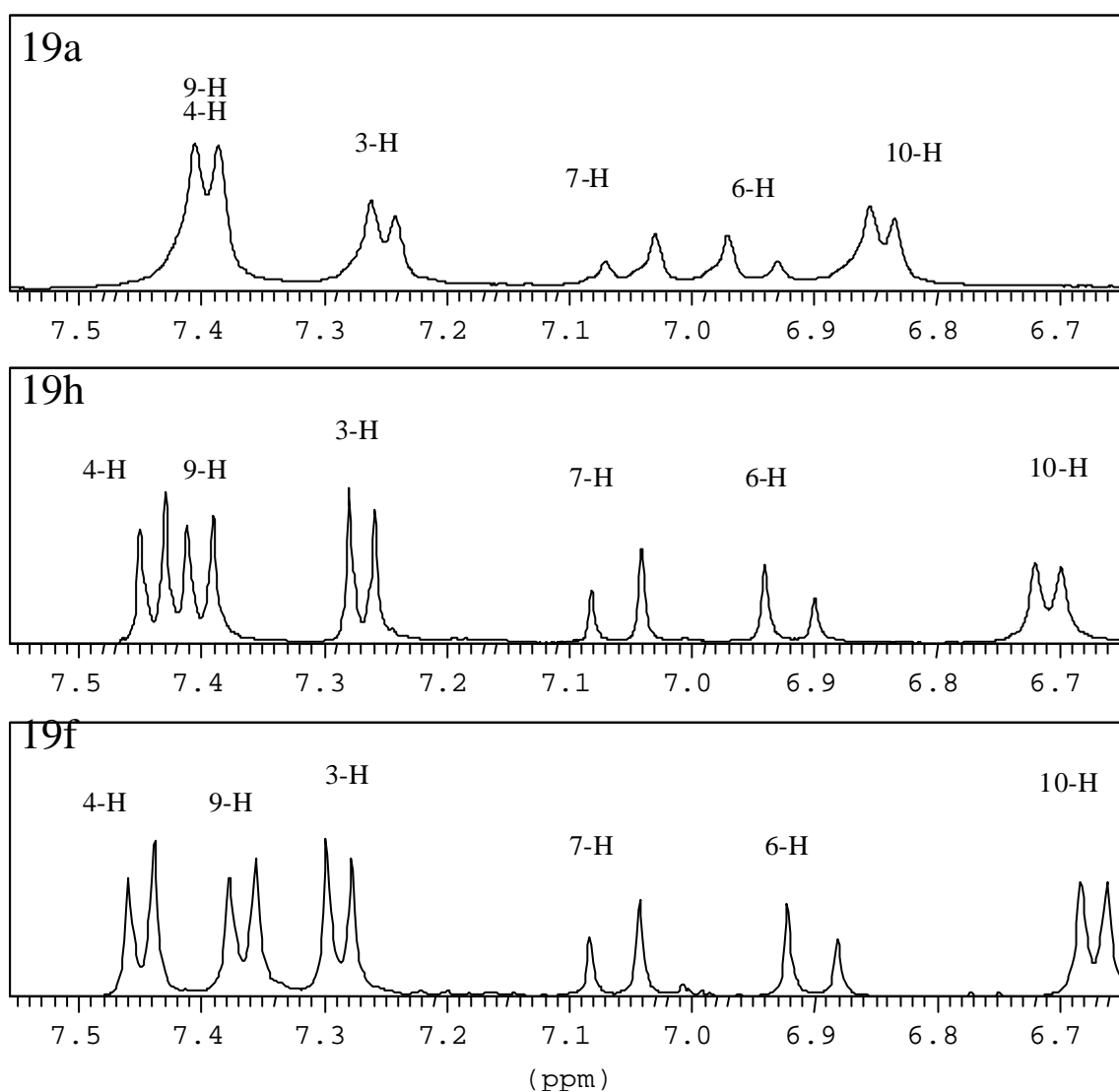


Abb.2.2.4.1-3 Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **19a**, **19h** und **19f**.

Die chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen von **19f** und **19h** sind vergleichbar mit denen von **19a** und **19c**. Die Signale der äußeren aromatischen Protonen (10-H) sind um $\Delta\delta = 0.18$ ppm zu höherem Feld verschoben (Abb.2.2.4.1-3).

Sauerstoff hat einen größeren negativen induktiven Effekt, aber einen geringeren positiven mesomeren Effekt als Stickstoff. Deshalb sollte eine Dialkylaminogruppe einen größeren Einfluß auf die lokale π -Elektronendichte an den Positionen 4, 6 und 10-H haben als eine Alkoxygruppe. Die im Folgenden gezeigten mesomeren Grenzstrukturen sollten eine Hochfeldverschiebung der Protonen in den genannten Positionen ergeben.

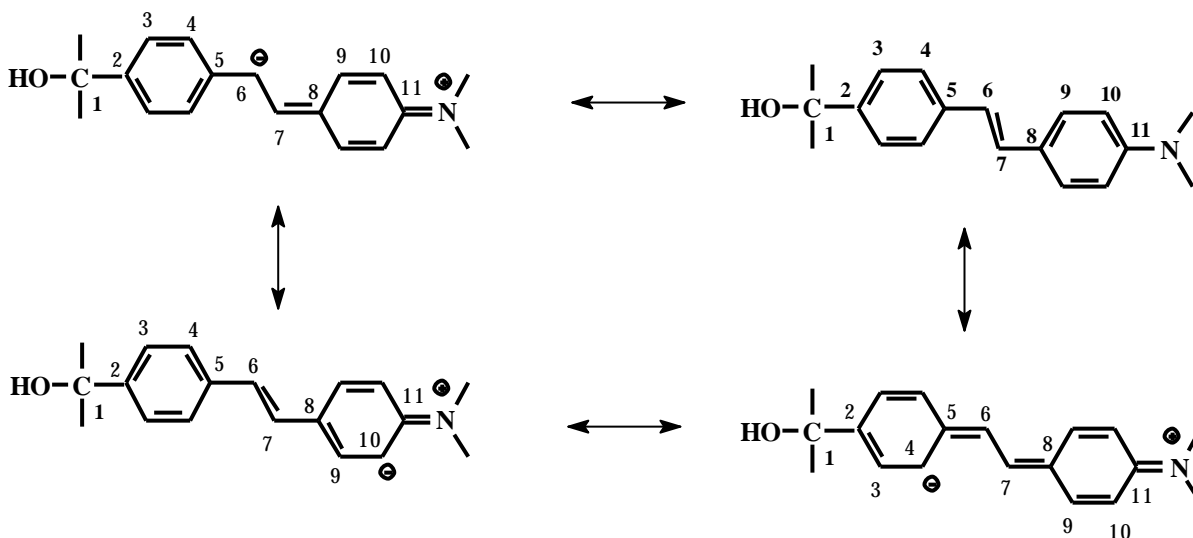


Abb.2.2.4.1-4 Mesomere Grenzstrukturen von **19h**

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch läßt sich der Einfluß des mesomeren Effekts des Stickstoffs aber nur für die Positionen 10 und 6 beobachten.

Ethoxy statt Hydroxy am zentralen Kohlenstoffatom in **19g** verursacht eine Verschiebung der inneren aromatischen Protonen (3-H) um $\Delta\delta = 0.21$ ppm zu tieferem Feld.

Hat man die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **19a** und **19c** eindeutig zugeordnet, so lassen sich die Peaks im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum mit Hilfe eines hier nicht abgebildeten HETCOR-NMR-Spektrums mit den einzelnen Kohlenstoffen korrelieren. Man trifft folgende Zuordnung: $\delta = 115$ (10-C), $\delta = 128$ (9-C), $\delta = 126$ (4-C) und $\delta = 129$ (3-C).

Für **19a** und **19c** liegt das Signal für die zentralen C-Atome bei $\delta = 81.8$ (C-1). Die alkoxy-substituierten aromatischen C-Atome liegen bei $\delta = 159.0$ (11-C). Die anderen quartären aromatischen C-Atome absorbieren bei $\delta = 130$ (8-C), $\delta = 137$ (5-C) und $\delta = 146$ (2-C). Die Absorptionen der olefinischen Kohlenstoffatome finden sich bei $\delta = 127$ (6-C) und $\delta = 129$ (7-C). Die Peaks der Kohlenstoff C-3 und C-4 und der olefinischen Kohlenstoffe C-6 und C-7 der Verbindung **19b** gleichen denen der Verbindung **19a** und **19c**. Eine zusätzliche Alkoxykette in ortho-Stellung am äußeren Aromaten hat ein zusätzliches quartäres Signal bei $\delta = 149.4$ (10-C) zur Folge.

Tab. 2.2.4.1-2 $^{13}\text{C-NMR}$ Daten der Tristilbenmethanole **19a-19h**

	C-1	C-3, C-4	C-6,C-7	C-9,C-10	C-2, C-5, C-8, C-11
19 a	81.8	128.3, 125.9	126.0, 128.7	114.8, 127.8	130.0, 136.8, 145.7, 159.0
19 b	81.8	128.2, 125.9	126.2, 129.0	112.1(C-12), 114.1, 149.4 120.1(C-13),	130.6, 136.8, 145.8, 149.5
19 c	81.8	129.2, 126.3	126.7, 128.7	115.6, 128.6	131.0, 137.4, 147.6, 160.0
19 d	81.7	128.2, 126.0	127.1, 129.3	105.5, 153.3	132.4, 136.6, 138.6, 145.8
19 e	81.7	128.2, 126.0	127.1, 129.3	105.5, 153.4	132.4, 136.5, 143.5, 145.9
19 f	83.5	129.8, 125.9	123.4, 128.7	113.4, 128.0	125.0, 138.0, 145.8, 149.0
19 g	86.4	125.8	126.2, 128.5	114.8, 127.8	130.1, 136.5, 143.5, 159.1
19 h	82.1	128.7, 126.0	124.1, 129.6	112.9, 128.0	126.0, 137.8, 146.0, 150.9

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **19d** hat C-1 seine Resonanz bei $\delta = 81.7$. Die Signale der alkoxy-substituierten aromatischen C-Atome liegen bei $\delta = 153.3$ (C-10) und $\delta = 145.8$ (C-11). Die anderen quartären aromatischen C-Atome absorbieren bei $\delta = 132.4$ (C-8), $\delta = 136.5$ (C-5) und $\delta = 138.6$ (C-2). Die Absorption der olefinischen Kohlenstoffatome findet bei $\delta = 127.0$ (C-6) und $\delta = 129.3$ (C-7) statt. Die Signale der aromatische C-Atome liegen bei $\delta = 105.5$ (C-9), $\delta = 128.2$ (C-3) und $\delta = 126.0$ (C-4).

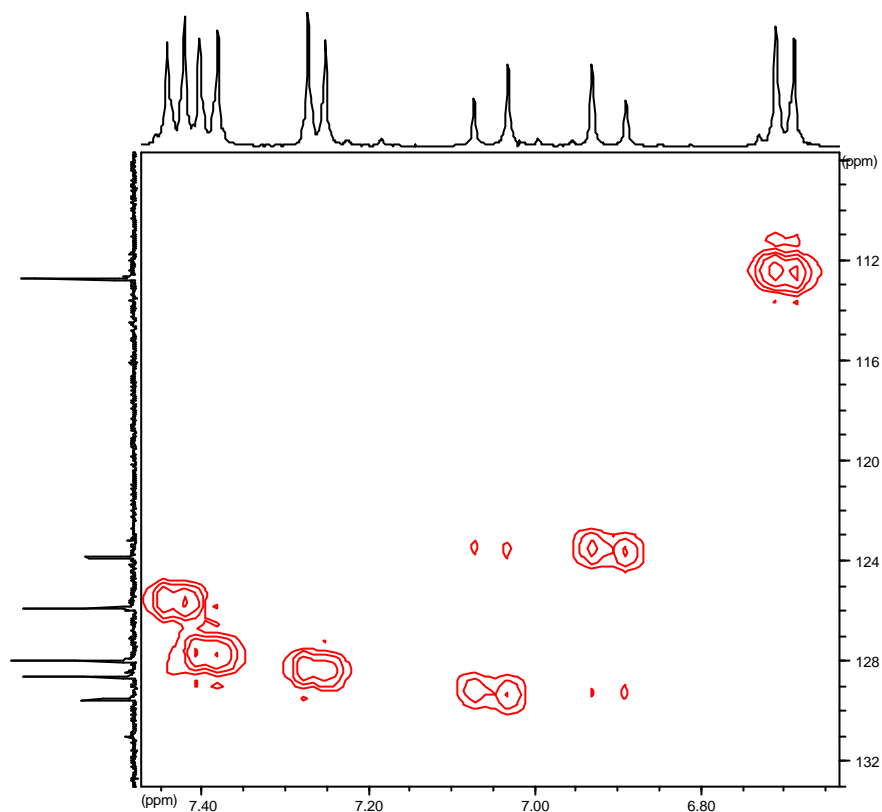


Abb. 2.2.4.1-5 HETCOR-NMR von **19h**; Ausschnitt des Aromatenbereichs

Abbildung 2.2.4.1-5 zeigt das long-range-HETCOR-NMR-Spektrum der Verbindung **19h**, mit dessen Hilfe eine genaue Zuordnung der Signale der Kohlenstoffatome möglich ist. (s. Tab.2.2.4.1-2)

Bei Verbindung **19g** hat der induktive Effekt der Ethoxygruppe einen Einfluß auf das zentrale C-Atom. Dadurch wird C-1 von **19g** im Vergleich zu **19a-19c** um ca. $\Delta\delta \cong 5$ ppm zu tieferem Feld verschoben (86.4 ppm). Ebenso zeigt sich ein Effekt auf C-3 und C-4, die nun beide ihre Resonanz bei ca 125.8 ppm besitzen. Für die Signale der olefinischen C-Atome und die des äußeren Rings sind im Vergleich zu **19a** nahezu keine Änderungen feststellbar.

Abb.2.2.4.1-7 zeigt einen Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **19a,19h** und **19f**.

C-8 und C-11 in **19f** und **19h** sind im Vergleich zu **19a** zu hohem Feld verschoben, aufgrund des geringeren $-I$ -Effekt des Stickstoffs. Einen Effekt auf die inneren C-Atome bezüglich der Substitution Stickstoff oder Sauerstoff läßt sich nicht feststellen. Die Signallagen für C-1 liegen in **19f** und **19h** ebenfalls im typischen Bereich von ca. 82.0 ppm.

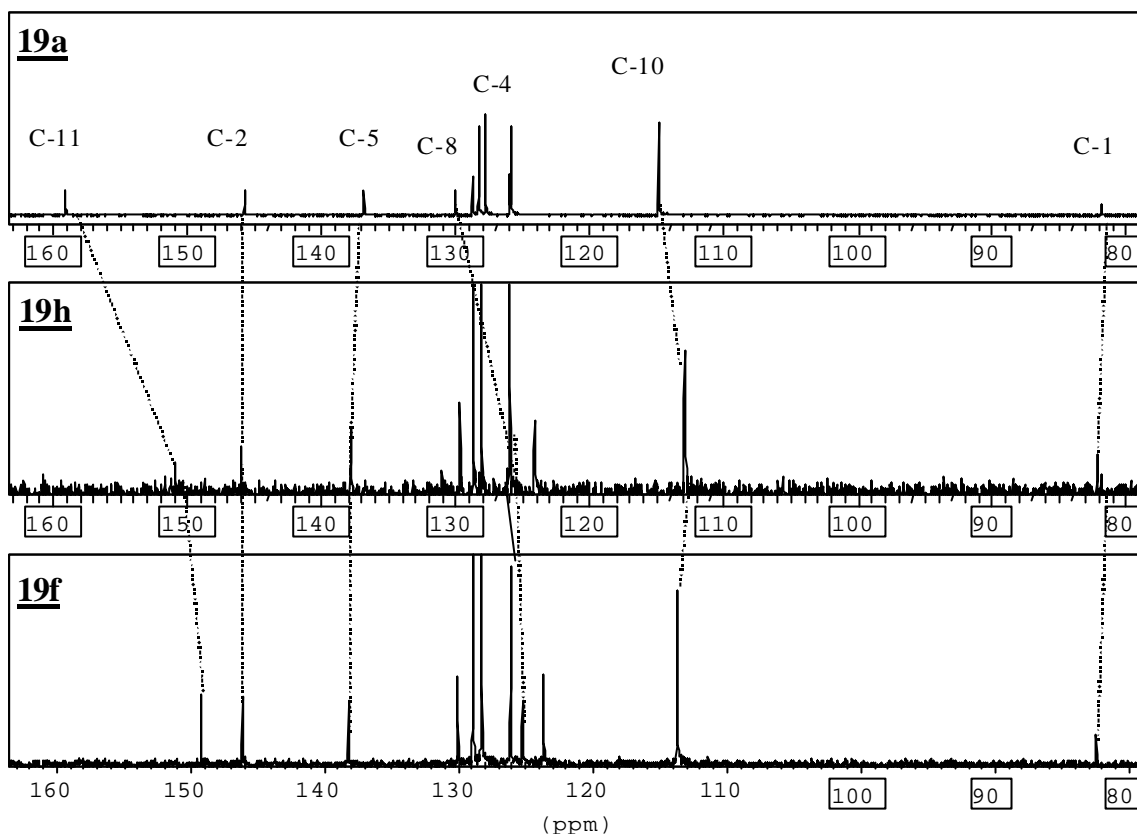


Abb. 2.2.4.1-6 19a, 19h und 19f ^{13}C -NMR-Spektrum

2.2.4.2 Spektroskopische Daten der höher konjugierten Carbinole 20-24

Die in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gefundenen chemischen Verschiebungen der höher konjugierten Carbinole 20-24 wurden nur für die Verbindung 20 exemplarisch vollständig zugeordnet (Abb. 2.2.4.2-1 und 2.2.4.2-3). Abb. 2.2.4.2-1 zeigt das H,H-COSY-NMR-Spektrum der Verbindung 20.

Für die Verbindung 20 können die Signale im ^1H -NMR-Spektrum folgendermaßen zugeordnet werden :

Es erscheinen typische Aromatensignale von AA'BB'- und A₂-Systemen. Das äußere aromatische Proton absorbiert als Singulett bei $\delta = 6.71$. Die Signale der Protonen der mittleren und inneren Aromaten liegen zwischen $\delta = 7.30-7.47$. Die äußeren olefinischen Protonen bilden ein AB-System mit Resonanzen bei $\delta = 6.95$ sowie bei $\delta = 7.02$. Die Kopplungskonstante beträgt $^3J = 16.1$ Hz, was die trans-Konfiguration verifiziert. Die

Absorptionen der inneren olefinischen Protonen liegen bei $\delta = 7.10$. Sie erscheinen als Singulett. Die Protonen ortho zum Zentralkern erscheinen als verbreitertes Dublett bei 7.31 ppm. Der Kopplungspartner dieses AA'BB'-Systems ist bei $\delta = 7.46$ zu finden. Die Protonen des mittleren Benzolrings liegen ein Singulett-Signale bei $\delta = 7.47$ ppm.

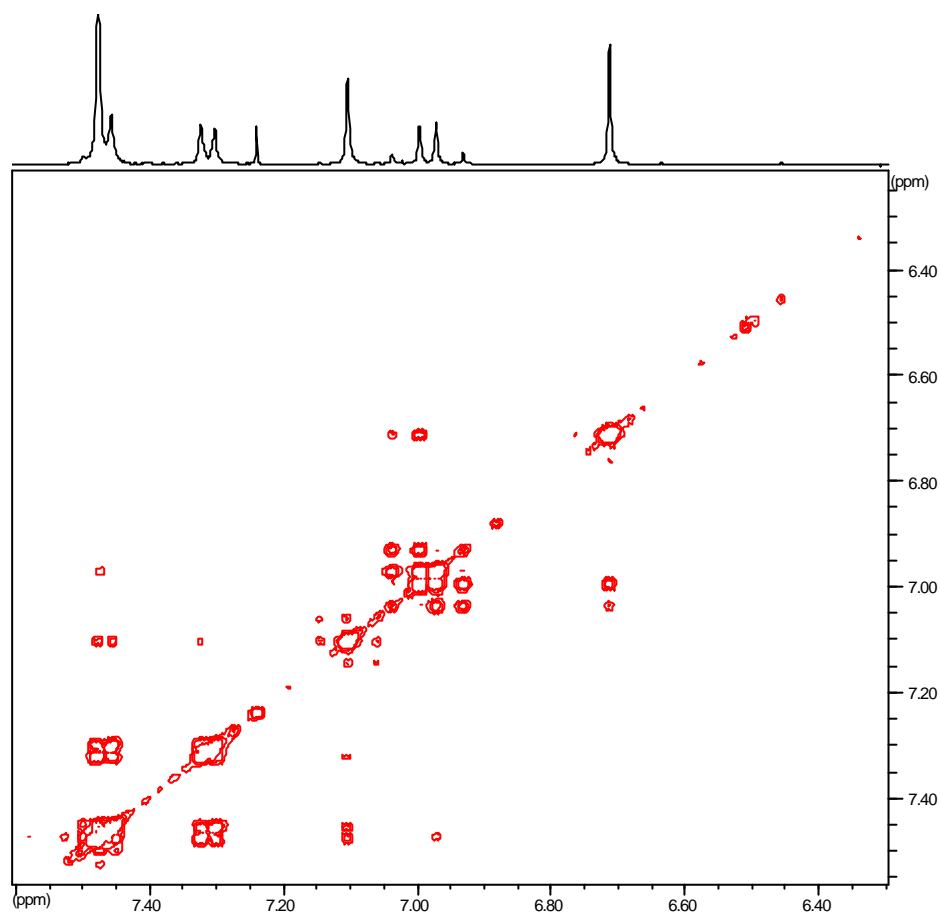


Abb.2.2.4.2-1 H,H-COSY-NMR von 20; Ausschnitt des Aromatenbereichs

In Abbildung 2.2.4.2-2 sind die aromatischen Regionen der ^1H -NMR – Spektren der höher konjugierten Carbinole 19d-22 zum Vergleich dargestellt.

Die Lage der Signale im Spektrum ist in allen Verbindungen sehr ähnlich. Allerdings verbreitern sich die Signale mit zunehmender Zahl an Styryleinheiten.

Wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung **22** in CDCl_3 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in THF-d_8 aufgenommen. Dies führt zu einer, im Vergleich zu den in CDCl_3 gemessenen Spektren der Verbindungen **20** und **21**, leichten Tieffeldverschiebung des gesamten Spektrums.

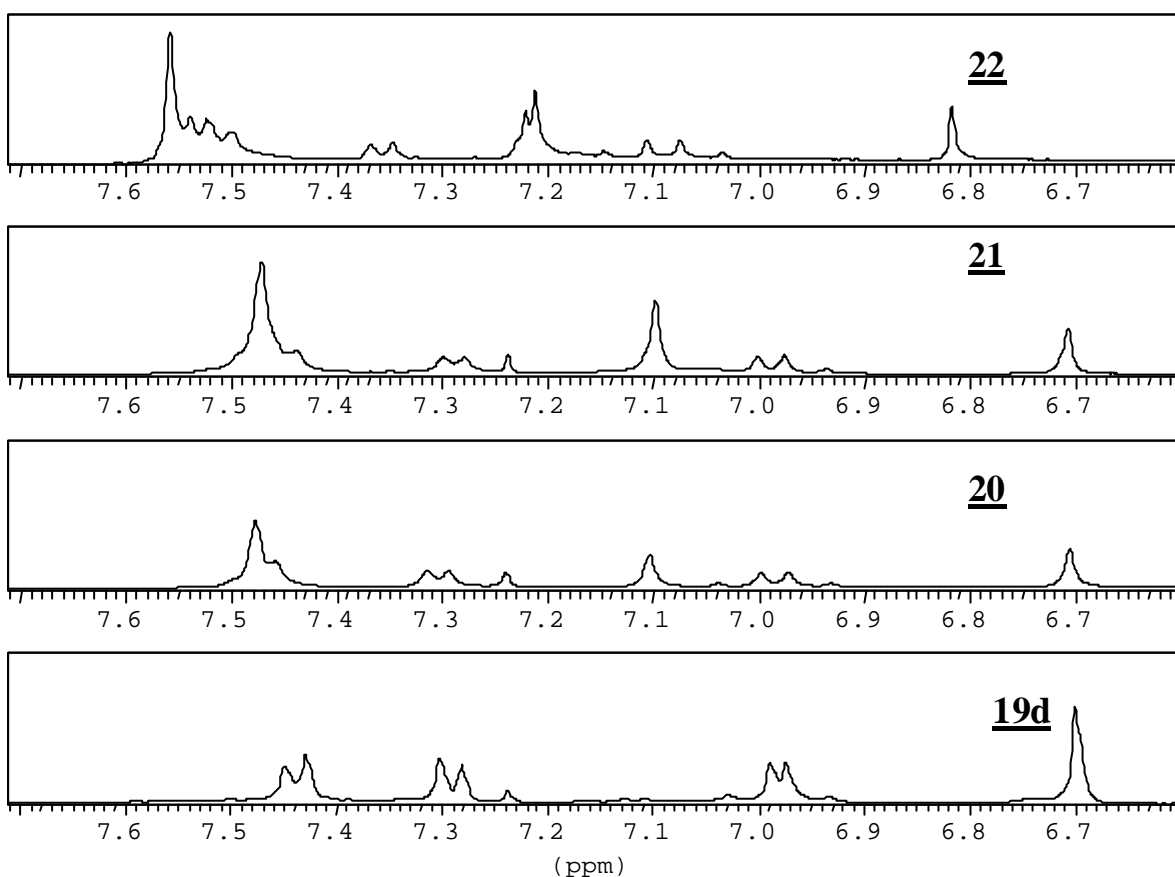


Abb.2.2.4.2-2 Aromatenbereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19d**, **20**, **21** und **22**

Das in Abbildung 2.2.4.2-3 dargestellte long-range-HETCOR-NMR-Spektrum der Verbindung **20** ermöglicht die komplette Zuordnung der Signale der Kohlenstoffe.

Die allgemeine Lage der Signale in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ändert sich mit zunehmender Verlängerung des π -Systems nicht. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **20** bis **22** entsprechen denen von **19d**. Die Werte der chemischen Verschiebungen befinden sich im Experimenterteil.

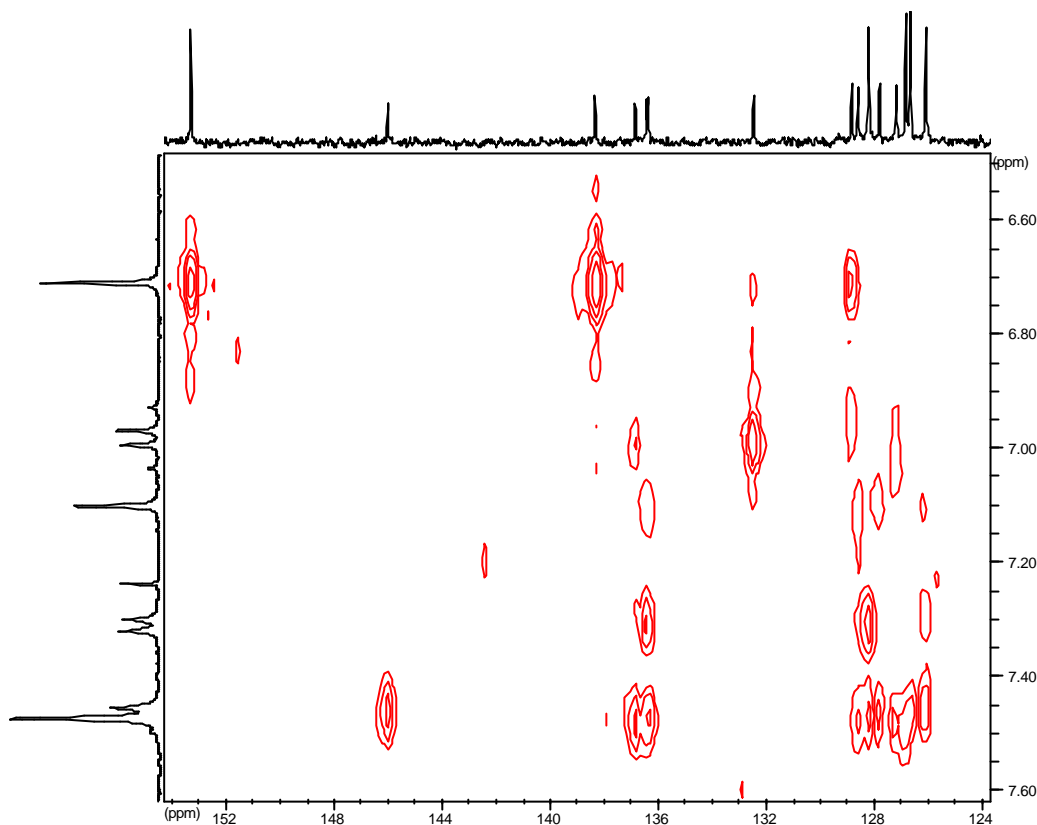


Abb.2.2.4.2-3 Long-range-HETCOR-NMR von **20**; Ausschnitt des Aromatenbereichs

Die ^1H -NMR-Spektren sowie die ^{13}C -Spektren der Verbindungen **23** und **24** sind weitgehend analog zum Spektrum der Verbindung **19f**. Es treten lediglich neue Signale für die zusätzliche Styryleinheit auf.

Die Löslichkeit der höher konjugierten Carbinole in organischen Lösungsmitteln nimmt mit zunehmender Konjugationslänge ab.

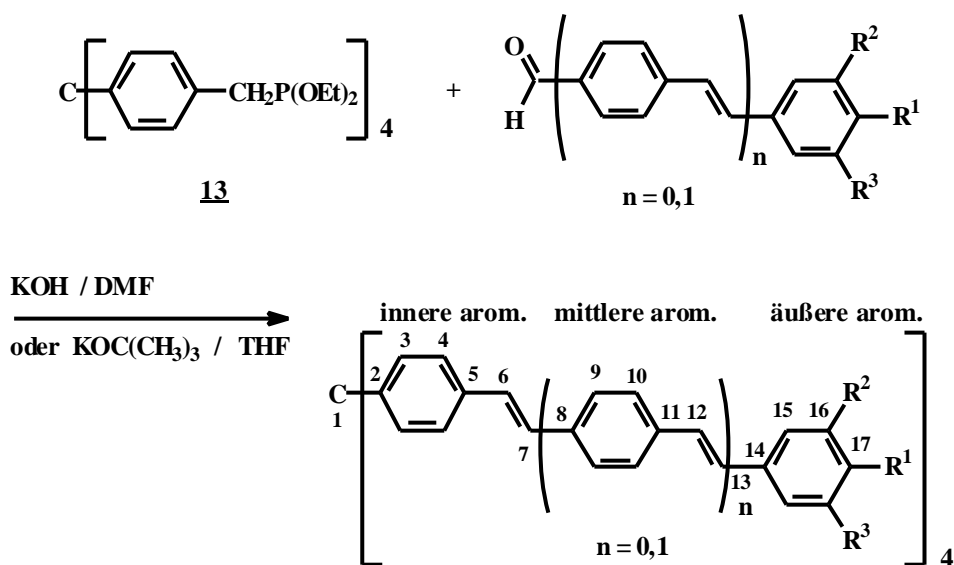
2.2.5 Synthese und Charakterisierung der Tetrastilbenylmethane und eines N-heteroanalogen Tetrastilbenylmethans

Die Tetrastilbenylmethane **25a** bis **28** und **36** werden, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, über Horner-Reaktionen aus dem Phosphonsäureester **13** gewonnen. Die Schwierigkeit bei der Synthese liegt in der vierfachen Kupplungsreaktion. Daher wird mit 1,5-fachem Überschuß Formylkomponente pro Phosphonester gearbeitet. Als vorteilhaft hat sich erwiesen die Reaktion bei 80-85°C unter ständiger Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie durchzuführen. Die Reaktionsdauer kann bis zu 3 Tagen betragen.

Analog kann mit dem Formylazobenzolderivat **17h** (siehe Kapitel 2.2.2.2) ein N-heteroanaloges Tetrastilbenylmethan **31** erhalten werden (Abb. 2.2.5-2).

Die Schmelzpunkte von **25a** bis **28** sinken mit zunehmender Zahl und Länge der Alkylketten.

Die IR-Spektren entsprechen zum größten Teil denen der Carbinole. Auch hier tritt die charakteristische C-H-Deformationsschwingung eines (*E*)-Olefins bei 960 cm^{-1} auf.



		R ¹	R ²	R ³	Ausbeute
n = 0	25a	OC ₆ H ₁₃	H	H	87 %
	25b	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	H	80 %
	26a	OC ₁₂ H ₂₅	H	H	78 %
	26b	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	H	83 %
	27	N(CH ₃) ₂	H	H	75 %
n = 1	28	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	48 %

Abb.2.2.5-1 Synthese der Tetrastilbenylmethane

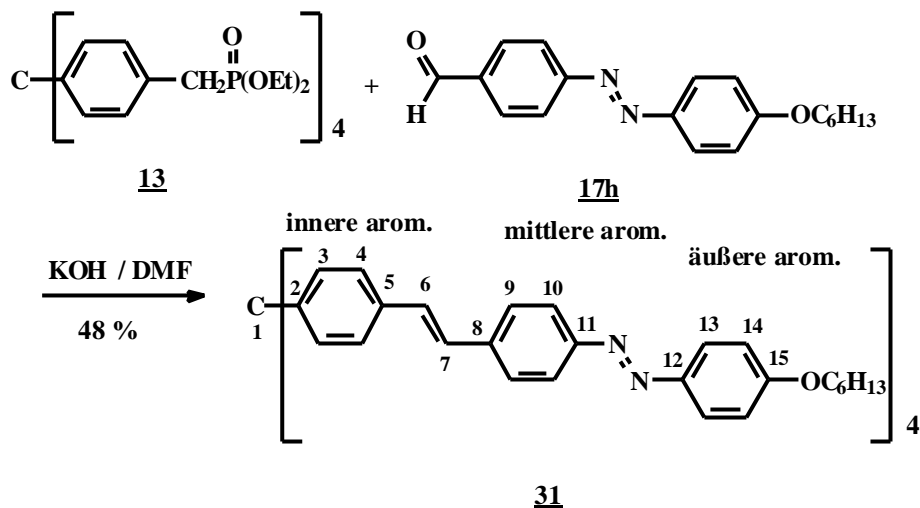


Abb.2.2.5-2 Synthese des N-heteroanalogen Tetrastilbenylmethans **31**

2.2.5.1 Spektroskopische Daten der Tetrastilbenylmethane

Ebenso wie in Kapitel 2.2.4 wird eine Numerierung der Tetrastilbenylmethane gewählt, die von der IUPAC-Nomenklatur abweicht (siehe Abb.2.2.5-1 und 2.2.5-2).

Tab. 2.2.5.1-1 $^1\text{H-NMR}$ Daten für die Tetrastilbenylmethane **25a-28** und deren N-analoges **31**

	innere arom.H	olefin. H	mittlere arom.H	äußere arom.H
25 a	7.20, 7.32	6.90, 6.98		6.83, 7.38
25 b	7.22, 7.37	6.90, 7.00		6.82, 6.99, 7.04
26 a	7.23, 7.37	6.93, 7.02		6.86, 7.41
26 b	7.22, 7.37	6.90, 7.00		6.82, 6.99, 7.04
27	7.22, 7.36	6.98, 7.15		6.70, 7.38
28	7.24, 7.42	6.94, 7.06, 7.08	7.47	6.70
31	7.54, 7.37	7.20, 7.31	7.68, 7.89	7.02, 7.87

In der Tabelle 2.2.5.1-1 sind die Daten aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Tetrastilbenylmethane zusammengefaßt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **25a** bis **28** entsprechen weitgehend denen der Tristilbenylmethanole **19a-19h**. Sie sind lediglich um ca. $\Delta\delta = 0,06$ ppm zu höherem Feld verschoben. Wie bei den Tristilbenylmethanolen ist der Einfluß der Kettenlänge sehr gering.

Das ^1H -NMR-Spektren von **31** zeigt im aromatischen Bereich 9 "Dubletts". Die Protonen H-13 und H-14 haben ihre Resonanz bei $\delta = 7.02$ ppm und $\delta = 7.87$ ppm. H-9 und H-10 absorbieren bei $\delta = 7.68$ ppm bzw. $\delta = 7.83$ ppm. Die beiden olefinischen Protonen H-6 und H-7 liegen bei $\delta = 7.20$ ppm bzw. $\delta = 7.31$ ppm. Die Größe der Kopplungskonstante von 16.4 Hz verifiziert die *E*-Konfiguration. Bei $\delta = 7.37$ ppm und $\delta = 7.54$ ppm liegen die beiden Dubletts, die H-4 bzw. H-3 zugeordnet werden können.

Tab. 2.2.5.1-2 ^{13}C -spektroskopische Daten für **25a,b**, **26a,b**, und **27**

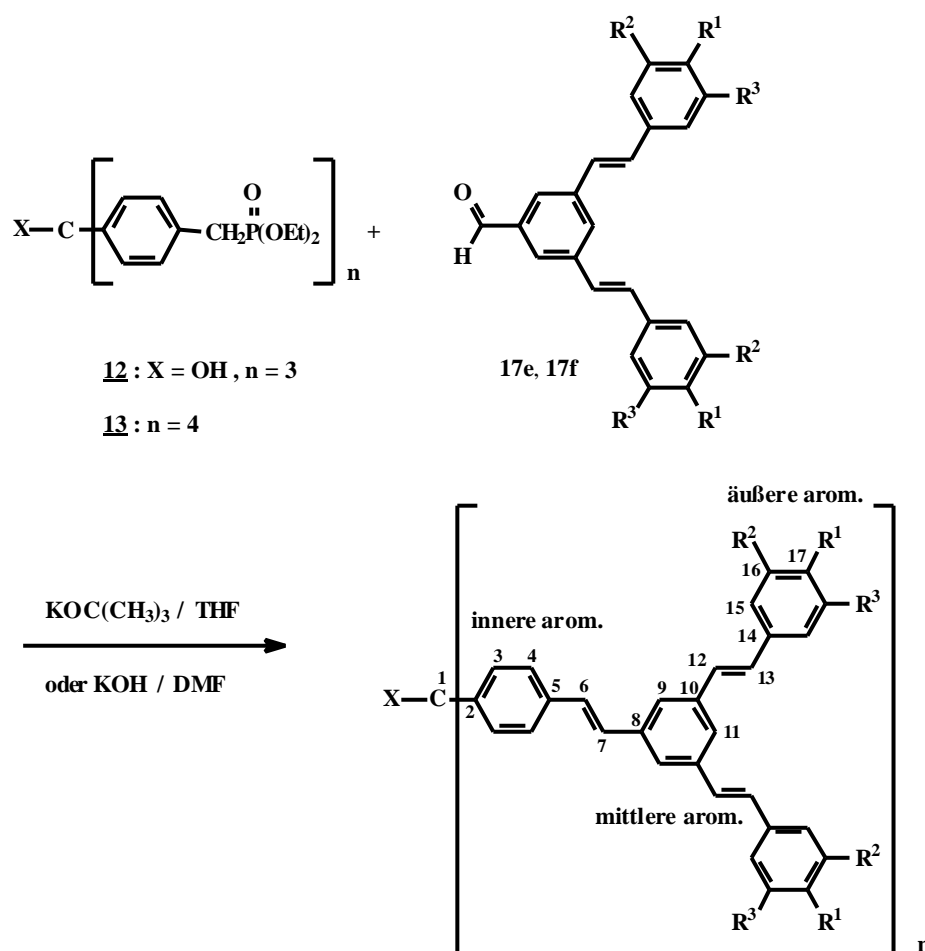
	25a	26a	25b	26b	27
1	64.4	64.3	64.4	64.4	64.2
2	145.7	145.7	145.8	145.8	145.4
3	125.4	125.5	125.5	125.5	125.1
4	131.3	131.3	131.3	131.3	131.3
5	135.3	135.4	135.3	135.3	135.8
6	125.9	126.0	126.2	126.2	124.1
7	128.3	128.3	128.7	128.7	126.1
8	130.0	130.1	130.7	130.7	128.7
9	127.7	127.7	114.1	114.1	127.5
10	114.7	114.8	149.4	149.4	112.5
11	158.8	158.9	149.3	149.3	150.1
12	--	--	112.0	112.0	--
13	--	--	120.0	120.0	--

Die ^{13}C -Verschiebungen der Kohlenstoffe der Verbindungen **25a** bis **27** sind in Tab. 2.2.5.1-2 dargestellt. Die Daten von Verbindung **28** befinden sich im Experimententeil. Auch hier besteht Ähnlichkeit zu den Tristilbenylmethanolen. Das C-1 Atom der Tristilbenylmethanole liegt bei $\delta = 81.8$ ppm, bei den Tetrastilbenylmethanen allerdings bei $\delta = 64.4$. Erklären lässt sich dies durch die Elektronendichte. Bei Tristilbenylmethanolen trägt das zentrale C Atome eine Hydroxygruppe während bei Tetrastilbenylmethanen das zentrale C-Atom vier Stilbenreste trägt. Dadurch besitzt das Tetrastilbenylmethan eine größere Elektronendichte als das Tristilbenylmethanol.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von Verbindung **31** konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden.

2.2.6 Synthese und Charakterisierung eines verzweigten Carbinols und eines verzweigten Tetrastilbenylmethans

Die Synthese von **29** und **30** gelingt wiederum ausgehend von den Phosphonaten **12** bzw. **13** und den Aldehyden **17e** bzw. **17f**^[46]. Die Ausbeute beträgt bei **29** 52 % und bei **30** 68 %.



	X	n	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute
29	OH	3	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	52 %
30	-	4	OC ₆ H ₁₃	H	H	68 %

Abb. 2.2.6 Synthese des verzweigten Carbinols **29** und des Tetrastilbenylmethans **30**

2.2.6.1 Spektroskopische Daten von **29** und **30**

Die IR-Spektren entsprechen zum größten Teil denen der schon oben diskutierten Verbindungen. Auch hier tritt die charakteristische C-H-Deformationsschwingung eines (*E*)-Olefins bei 960 cm^{-1} auf.

Unter Vernachlässigung der Kettensignale, lassen sich bei den $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **29** sechs Signale unterscheiden. Das Singulett bei $\delta = 6.73$ stammt von 15-H. Die aromatischen Protonen 9-H, 11-H, 3-H und 4-H weisen Signale bei $\delta = 7.35$ und $\delta = 7.52$ auf. Die äußeren olefinischen Protonen 12-H und 13-H bilden ein AB-System dessen Absorption bei $\delta = 7.00$ und $\delta = 7.09$ stattfindet. Die Kopplungskonstante liegt mit $J^3 = 16.4\text{ Hz}$ in dem für trans-Olefine typischen Bereich. Die Absorptionen der inneren olefinischen Protonen 6-H und 7-H bilden ein Singulett bei $\delta = 7.17$.

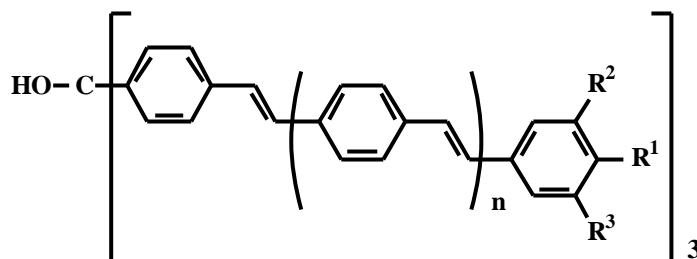
Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum liegt das Signal von C-15 bei $\delta = 105.6$. Dabei handelt es sich um das Kohlenstoffatom, das sich in Nachbarschaft zu den Alkoxygruppen befindet. Die Signale bei $\delta = 81.8$ und $\delta = 153.4$ lassen sich den Kohlenstoffatomen C-1 und C-16 zuordnen. Die noch verbleibenden aromatischen und olefinischen Kohlenstoffatome absorbieren in einem engen Bereich zwischen 123.7 und 138.8 ppm.

Die Protonen in Verbindung **30** verursachen sieben Signale. Die AA`BB`-Systeme, gebildet aus den Protonen 3-H, 4-H und 15-H, 16-H, weisen Signale bei $\delta = 6.89$, $\delta = 7.31$, $\delta = 7.45$ und $\delta = 7.48$ auf. Die äußeren olefinischen Protonen 12-H und 13-H bilden ein AB-System dessen Verschiebungswerte bei $\delta = 6.98$ und $\delta = 7.14$ liegen. Die Kopplungskonstante beträgt 16.4 Hz, welche die trans-Konfiguration verifiziert. Die Absorption der inneren olefinischen Protonen 6-H und 7-H erscheint als Singulett bei $\delta = 7.18$. Die mittleren aromatischen Protonen 9-H und 11-H zeigen zusammen ein Signal bei $\delta = 7.16$.

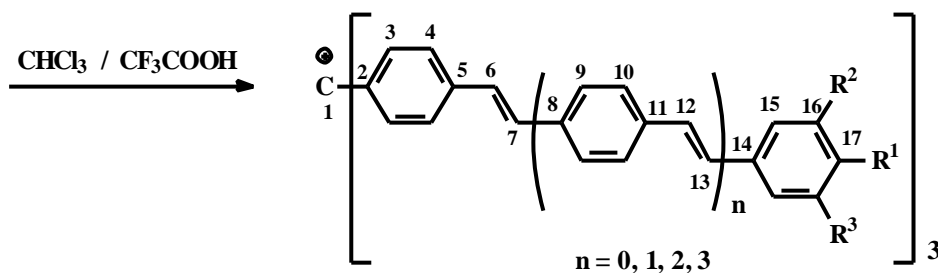
Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum beobachtet man die Signale der äußeren olefinischen Kohlenstoffe bei $\delta = 126.0$ und $\delta = 130.0$. Die inneren olefinischen und aromatischen Kohlenstoffe liegen bei $\delta = 126.3$ und $\delta = 128.9$ (C-3,4,6,7). Das Signal C-1 liegt bei $\delta = 64.4$. Die Signale bei $\delta = 114.8$, $\delta = 123.5$, $\delta = 127.8$, $\delta = 146.2$ und $\delta = 159.1$ lassen sich den Kohlenstoffatomen C-16, C-9,11, C-15, C-2 und C-17 zuordnen.

2.2.7 Synthese und Charakterisierung der stilbenoiden Carbokationen

Carbokationen sind die positiven Ionen von Kohlenstoffverbindungen^[4,5,6,7,30]. Das Carbinol wird in Chloroform gelöst und durch die tropfenweise Zugabe von Trifluoressigsäure zum Carbokation umgesetzt. Dabei färbt sich die Lösung tiefblau bis tiefgrün.



19a, 19c, 19d, 19e, 19f, 20, 21, 22, 23



		R ¹	R ²	R ³
n = 0	<u>19a</u> ^A	OC ₆ H ₁₃	H	H
	<u>19c</u> ^A	OC ₁₂ H ₂₅	H	H
	<u>19d</u> ^A	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
	<u>19e</u> ^A	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅
	<u>19f</u> ^{2A}	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H
n = 1	<u>20</u> ^A	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
n = 2	<u>21</u> ^A	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
n = 3	<u>22</u> ^A	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
n = 1	<u>23</u> ^{2A}	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H

Abb.2.2.7-1 Synthese der stilbenoiden Carbokationen

2.2.7.1 ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Carbokationen $\underline{19a}^{\text{A}}$ - $\underline{23}^{2\text{A}[47]}$

Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für die stilbenoiden Carbokationen $\underline{19a}^{\text{A}}$ - $\underline{23}^{2\text{A}[47]}$ sind in den Tabellen 2.2.7.1-1 und 2.2.7.1-2 wiedergegeben.

Unter Vernachlässigung der Kettensignale lassen sich bei den ^1H -NMR Daten von $\underline{19a}^{\text{A}}$, $\underline{19c}^{\text{A}}$ und $\underline{19f}^{2\text{A}[47]}$ sechs Signale und bei $\underline{19d}^{\text{A}}$ und $\underline{19e}^{\text{A}}$ fünf Signale unterscheiden. Signale für cis-konfigurierte Doppelbindungen konnten innerhalb der NMR-Nachweisgrenzen nicht detektiert werden.

Tab. 2.2.7.1-1 ^1H -NMR Daten für Carbokationen ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD} = 7/3$)

	innere arom. H	mittlere arom. H	äußere arom. H	innere olefin. H	Mittlere olefin. H	Äußere Olefin. H
$\underline{19a}^{\text{A}}$	7.66, 7.89		7.06, 7.66			7.25, 7.66
$\underline{19c}^{\text{A}}$	7.68, 7.91		7.08, 7.68			7.27, 7.68
$\underline{19d}^{\text{A}}$	7.61, 7.86		6.88			7.20, 7.55
$\underline{19e}^{\text{A}}$	7.68, 7.94		6.97			7.27, 7.55
$\underline{19f}^{2\text{A}[47]}$	7.75, 7.98		7.58, 8.04			7.53, 7.74
$\underline{20}^{\text{A}}$	7.88	7.58-7.61	6.82	7.31		7.02, 7.12
$\underline{21}^{\text{A}}$	7.86	7.30-7.66	6.74	7.22	7.12, 7.18	6.97, 7.03
$\underline{22}^{\text{A}}$	7.54-8.07		6.76	7.01-7.23		
$\underline{23}^{2\text{A}[47]}$	7.85	7.69-7.78	7.43, 9.98	7.42-7.49		7.30, 7.35

Die Daten der ^1H -NMR-Spektren für die Verbindungen $\underline{19a}^{\text{A}}$ und $\underline{19c}^{\text{A}}$ konnten folgendermaßen zugeordnet werden. Die Absorptionen der inneren aromatischen Protonen des AA`BB`-Systems (3-H und 4-H) liegen bei $\delta = 7.66$ und bei $\delta = 7.89$. Das AA`BB`-System der äußeren aromatischer Protonen weist Signale bei $\delta = 7.06$ und bei $\delta = 7.66$ auf. Die olefinischen Protonen 6-H und 7-H bilden ein AB-System und absorbieren bei $\delta = 7.25$ und bei $\delta = 7.66$. Die Kopplungskonstante beträgt $^3J = 16.1$ Hz. Was die trans-Konfiguration verifiziert. Das Multiplett bei $\delta = 7.66$ setzt sich demnach aus 3 Dubletts zusammen.

Die Verbindung **19f**^{2Å[47]} besitzt ebenfalls sechs Signale im aromatischen Bereich. Die Absorptionen der äußeren aromatischen Protonen des AA`BB`-Systems liegen bei $\delta = 7.58$ und bei $\delta = 8.04$. Das AA`BB`-System der inneren aromatischen Protonen weist Signale bei $\delta = 7.75$ bei $\delta = 7.98$ auf. Die olefinischen Protonen bilden ein AB-System mit Resonanzen bei $\delta = 7.53$ und bei $\delta = 7.74$. Die Kopplungskonstante beträgt $^3J = 16.4$ Hz. Im Vergleich zu **19a**^Å und **19c**^Å sind die Signale im Tieffeldbereich stärker aufgespalten, es entsteht kein komplexes Multiplett.

Die Daten des ¹H-NMR-Spektrums von Verbindung **19d**^Å können folgendermaßen zugeordnet werden. Im Aromatenbereich liegen die Signale des AA`BB`-Systems der Protonen 3-H,4-H und 9-H bei $\delta = 7.61$, $\delta = 7.86$ und bei $\delta = 6.88$. Die olefinischen Protonen bilden ein AB-System, dessen Resonanzen von 6-H und 7-H bei $\delta = 7.20$ und bei $\delta = 7.55$ liegen. Die Resonanzen der Verbindung **19e**^Å sind ähnlich wie bei **19d**^Å. Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **20**^Å, **21**^Å und **22**^Å entsprechen, abgesehen von dem Tieffeldshift um 0.2 ppm, im wesentlichen dem von **19d**^Å. Das Spektrum der Verbindung **23**^{2Å[47]} ähnelt dem von **19f**^{2Å[47]} (siehe auch experimenteller Teil).

Tabelle 2.2.7.1-2 ¹³C-NMR Daten der Carbokationen **19a**^Å - **23**^{2Å} (CDCl₃/CF₃COOD = 7/3)

	Kation	innere arom.C	äußere arom. C	olefin. H
19a ^Å	191.0	127.6, 138.1, 140.3, 150.9	116.0, 129.8, 138.8, 160.4	124.5, 129.5
19c ^Å	191.0	127.6, 138.1, 140.3, 150.9	116.0, 129.8, 138.8, 160.4	124.5, 129.5
19d ^Å	192.2	127.8, 140.7, 141.3, 143.2	106.8, 140.6, 150.4, 152.9	126.4 ,135.8
19e ^Å	192.3	128.8, 138.5, 138.7, 140.6,	106.9, 138.3, 150.6, 152.7	126.2, 132.4
19f ^{2Å}	198.2	137.9, 139.9, 140.0, 142.0	122.6, 130.6, 130.7, 150.6	129.0, 135.8
20 ^Å	191.1	127.8, 133.7, 134.9, 136.1, 138.9, 139.8, 138.3, 140.4	105.5, 150.5, 152.4	125.9, 126.4, 127.2 , 128.7
21 ^Å	190.6	125.9-140.4 (arom. + olefinische-C)	105.6, 150.3, 152.6	
22 ^Å	191.5	126.4-143.9 (arom. + olefinische-C)	105.6, 150.3, 152.6	
23 ^{2Å}	199.0	128.4-143.1 (arom. + olefinische-C)	123.3, 160.1	

Die Signale der ^{13}C -NMR-Spektren können nur noch teilweise zugeordnet werden. In den ^{13}C -NMR-Spektren für die Verbindungen **19a^Å** bis **19f^{2Å}** erkennt man elf Signale. Die Daten des ^{13}C -NMR-Spektrums von Verbindung **19a^Å** wurden folgendermaßen zugeordnet. Die Absorption von C-1 des Carbokations, liegt bei $\delta = 191.0$. Für die quartären C-Atome kommen die Absorptionen bei $\delta = 138.1 / 138.3 / 150.9 / 160.4$ in Frage. Die aromatischen Kohlenstoffe liegen bei $\delta = 116.0 / 127.6 / 129.8 / 140.3$. Die Signale bei $\delta = 124.5 / 129.5$ entsprechen den olefinischen C-Atomen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **19d^Å** erkennt man 5 Signale die folgendermaßen zugeordnet werden. Den quartären C-Atomen werden die Signale bei $\delta = 140.6 / 140.7 / 141.3 / 150.4 / 152.9$ zugewiesen. Die Absorptionen von C-9, C-3 und C-4 liegen bei $\delta = 106.8 / 127.8 / 143.2$, die der olefinischen C-Atome bei $\delta = 129.0 / 135.8$, die Absorption des zentralen C-Atoms liegt bei $\delta = 192.2$.

Die Verbindung **19e^Å** liefert ähnliche Werte wie **19d^Å**.

Eine Ähnlichkeit ebenfalls besteht zwischen der Verbindung **19f^{2Å}** und den Verbindungen **19a^Å** und **19c^Å**. Die Signale der Verbindung **19f^{2Å}** liegen allerdings etwas tiefer als die der Verbindungen **19a^Å** und **19c^Å**, da die p-Position durch Stickstoff substituiert ist.

Für Verbindung **20^Å** ergeben sich aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum folgende Signale $\delta = 106.3$ (C-15) / 127.5 (C-10) / 128.3 (C-4) / 128.9 (C-9) / 140.9 (C-3). Diese Signale gehören zu den H-tragenden Kohlenstoffen. Zu den olefinischen Kohlenstoffen gehörende Signale sind bei $\delta = 126.7$ (C-6) / 128.5 (C-12) / 130.5 (C-13) / 139.4 (C-7). Die Signale der übrigen quartären C-Atome liegen bei $\delta = 134.5 / 135.5 / 136.7 / 138.5 / 140.3 / 151.2 / 152.4$ (C-2, 5, 8, 11, 14, 16, 17).

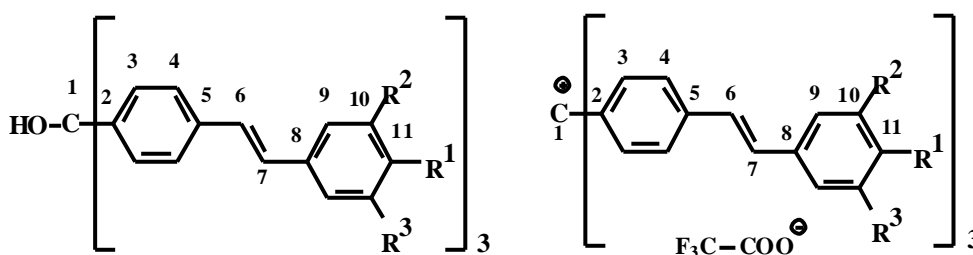
Die Absorption des Carbokations C-1 befindet sich bei $\delta = 191.6$.

Die Verbindungen **21^Å**, **22^Å** und **23^{2Å}** werden hier nicht weiter diskutiert, da eine genaue Zuordnung der Signale nicht durchzuführen war (siehe auch experimenteller Teil).

2.3 Vergleich der NMR-Daten der Tris(stilbenyl)methanol- derivate und deren Carbokationen

In diesem Kapitel werden die Unterschiede zwischen den NMR-spektroskopischen Daten der Carbinolderivate und der entsprechenden Carbokationen am Beispiel der Systeme **19d** / **19d^A** bzw. **19f** / **19f^{2A}**^[47] exemplarisch diskutiert. Die Änderung der optischen Eigenschaften zwischen den ungeladenen Carbinolen (Leukobase = farblos) und den Carbokationen (blaugrün) sind auf Veränderungen im π -Elektronensystem zurückzuführen (Siehe Kapitel 3). Diese machen sich auch NMR-spektroskopisch in den chemischen Verschiebungen der entsprechenden C- und H-Atome des Molekülgerüsts bemerkbar. Als Sonde hierfür steht die Kernresonanz zur Verfügung, da die chemische Verschiebung der Atome mit der Elektronendichte korreliert werden kann. Je größer die Elektronendichte, desto mehr werden die Signale zu hohem Feld hin verschoben.

Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **19d** / **19d^A** und **19f** / **19f^{2A}** sind als $\Delta\delta$ wiedergegeben (Tab. 1.3-1 und 1.3-2). Die Werte sind vergleichbar mit denen, die Hellwinkel und Fritsch für deren System angegeben haben ^[26].



	R ¹	R ²	R ³
19d / 19d^A	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
19f / 19f^{2A}	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H

Abb. 2.3-1 Die Verbindungen **19d** / **19d^A** und **19f** / **19f^{2A}**

Tab. 2.3-1 $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Carbokationen($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD} = 7/3$) und der Tris(stilbenyl)methanole(CDCl_3) gemessen

	<u>19f</u>	<u>19f</u> ^{2A}	Dd	<u>19d</u>	<u>19d</u> ^A	Dd
3-H	7.27	7.75	0.48	7.27	7.86	0.59
4-H	7.43	8.04	0.61	7.41	7.61	0.20
6-H	6.88	7.58	0.70	6.93	7.20	0.27
7-H	7.04	7.74	0.70	6.97	7.55	0.58
9-H	7.35	7.98	0.63	6.69	6.88	0.19
10-H	6.65	7.53	0.88			

Tab. 2.3-2 $^{13}\text{C-NMR}$ Daten der Carbokationen ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD} = 7/3$) und der Tris(stilbenyl)methanole(CDCl_3) gemessen

C-	<u>19f</u>	<u>19f</u> ^{2A}	Dd	<u>19d</u>	<u>19d</u> ^A	Dd
1	83.5	198.2	114.7	81.2	192.2	111.0
2	145.8	142.0	-3.8	145.9	150.4	4.5
3	125.8	122.6	-3.2	128.0	140.5	12.5
4	125.9	130.7	4.8	125.6	128.1	1.9
5	138.0	137.9	-0.1	136.1	138.9	2.8
6	123.4	129.0	5.4	126.9	126.0	-0.9
7	128.7	139.9	11.2	128.9	138.6	9.7
8	125.0	135.8	9.2	132.3	132.1	-0.2
9	128.0	122.6	-5.4	105.2	106.8	1.6
10	113.4	113.5	0.1	153.1	152.9	-0.2
11	149.0	150.6	10.5	138.3	138.91	0.61

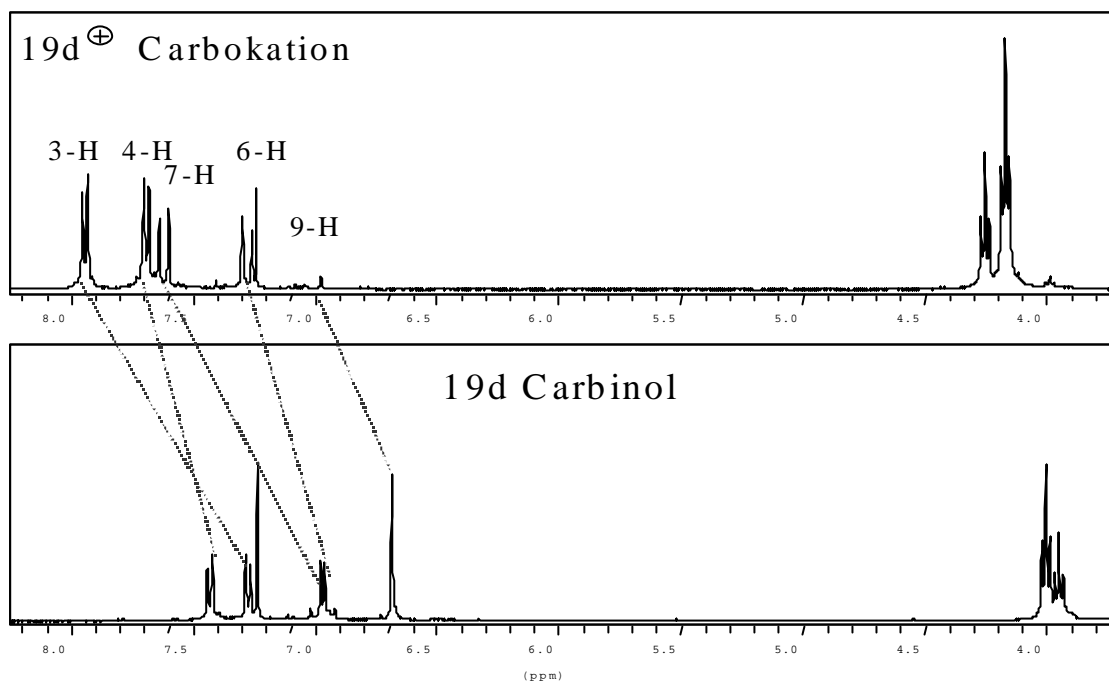


Abb.2.3-2 ¹H-NMR-Spektrum von **19d** (CDCl₃) und **19d^A** (CDCl₃/CF₃COOD = 7/3)

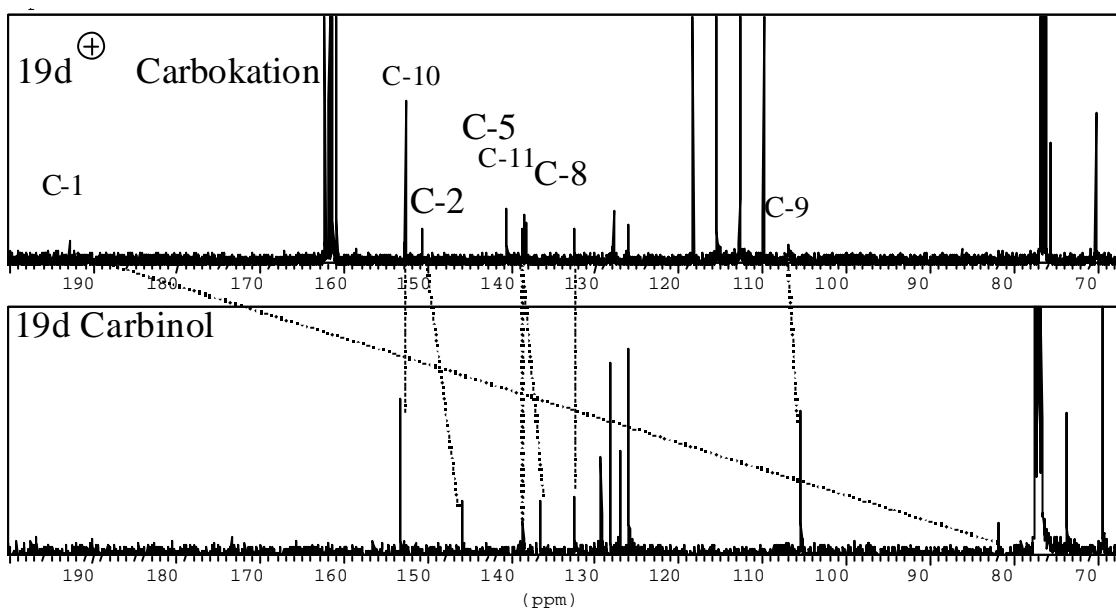


Abb. 2.3-3 ¹³C-NMR-Spektrum von **19d** (CDCl₃) und **19d^A** (CDCl₃/CF₃COOD = 7/3)

In den Tab. und Abb. 2.3-2 und 2.3-3 sind die Unterschiede der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zwischen dem Carbinol **19d** und dem Carbokation **19d⁺** wiedergegeben.

Die ^1H -NMR-Signale des Carbokations **19d⁺** sind im Vergleich zum Carbinol **19d** zu tieferem Feld verschoben, da der Elektronenmangel am zentralen C-Atom von Verbindung **19d⁺** über das gesamte Molekül delokalisiert ist. Besonders stark ausgeprägt ist dieser Effekt für die inneren aromatischen Protonen mit einem $\Delta\delta$ (3-H) = 0.59 und einem $\Delta\delta$ (4-H) = 0.20 und für die olefinischen Protonen 7-H ($\Delta\delta$ = 0.58).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Unterschiede für C-1, C-3 und C-7 besonders groß.

Das zentrale C-Atom (C-1) des Carbokations ist gegenüber dem Carbinol um 111.0 ppm zu tieferem Feld verschoben, C-3 und C-7 dagegen sind nur um 12.5 ppm und 9.7 ppm tieffeldverschoben.

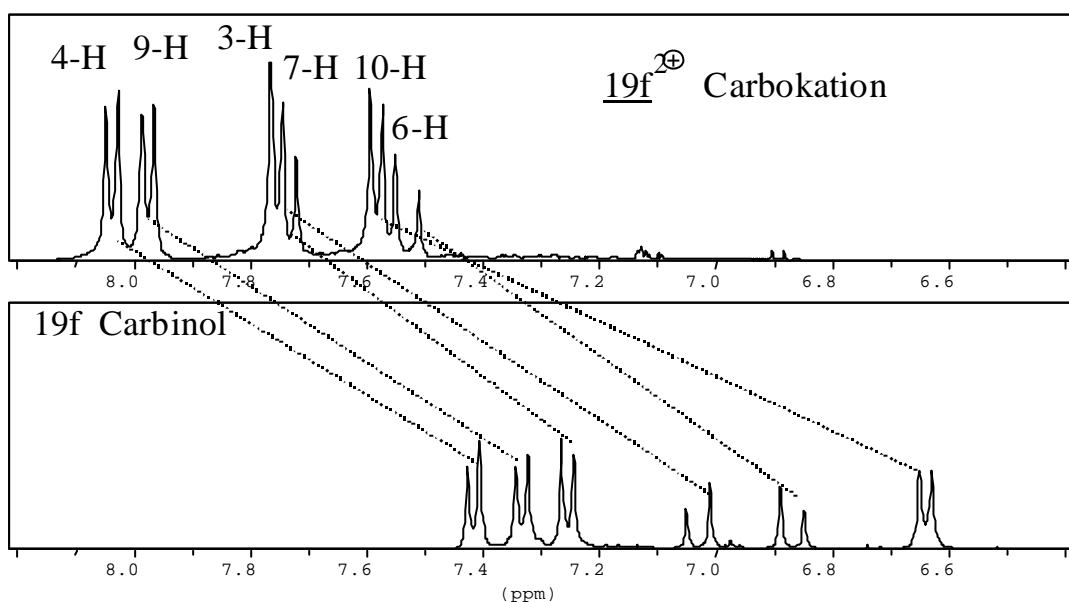


Abb. 2.3-4 ^1H -NMR-Spektrum von **19f** (CDCl_3) und **19f⁺** ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD} = 7/3$)

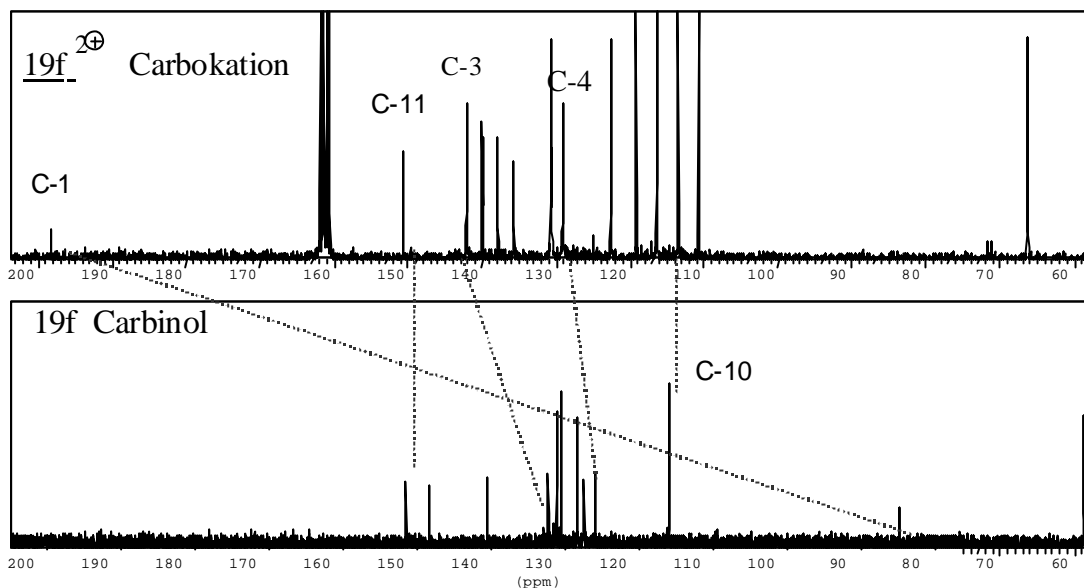


Abb. 2.3-5 ^{13}C -NMR-Spektrum von $\underline{19f}$ (CDCl_3) und $\underline{19f}^{2\text{A}}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD} = 7/3$)

Auch bei der Verbindung mit Stickstoff in der para-Position sind die Signale des Carbokations im Vergleich zum Carbinol zu tieferem Feld verschoben. Am stärksten ausgeprägt ist der Effekt bei 6,7-H und 10-H im Vergleich von $\underline{19f}$ und $\underline{19f}^{2\text{A}}$.

Allgemein läßt sich sagen, daß die $\Delta\delta$ Werte in Tab. 2.3-1 für das Paar $\underline{19f}$ / $\underline{19f}^{2\text{A}}$ am größer sind als für das Paar $\underline{19d}$ / $\underline{19d}^{\text{A}}$.

Der Grund hierfür ist, daß das aminosubstituierte Carbinolderivat die höchste π -Elektronendichte aufweist, während die Elektronendichte des entsprechenden Dikations auf Grund der Protonierung am Stickstoff am niedrigsten ist.

Die Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Messungen stimmen mit denen der ^1H -NMR-Messungen überein. Betrachtet man z.B. das Kohlenstoffatom C-1, so wird die größte Differenz ($\Delta\delta = 114.7$) bei dem Paar $\underline{19f}$ / $\underline{19f}^{2\text{A}}$ beobachtet.

3 UV/Vis Untersuchung

3.1 UV/Vis-Spektroskopie

Bei den meisten im sichtbaren Bereich absorbierenden organischen Verbindungen liegt als Grundchromophor ein lineares oder cyclisches π -Elektronensystem vor. Die photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften stilbenoider Verbindungen sind mit dem konjugierten π -Elektronensystem dieser Verbindungen eng verknüpft. Mit zunehmender Ausdehnung des π -Systems wird der HOMO-LUMO Abstand des energieärmsten π - π^* -Übergangs geringer und die Absorption zum sichtbaren Bereich hin bathochrom verschoben.

Auxochrome Substituenten (Elektronendonoren wie $-\text{OR}$, NR_2 ; SR) bewirken an einem Chromophor (lineares oder cyclisches System konjugierter Doppelbindungen) eine bathochrome (langwellige) Verschiebung der Absorptionsbande. Ebenso sollte dies durch Überführung des zentralen C-Atoms in Trisubstituiertemethanverbindungen in ein Carbokation erreicht werden^{[48]-[52]}.

Das Lösungsmittel kann durch spezifische Wechselwirkungen die Lichtabsorption organischer Moleküle beeinflussen. Bei solchen Wechselwirkungen mit aprotischen Lösungsmitteln handelt es sich vorwiegend um Dipol-Dipol- bzw. Polarisationswechselwirkungen. Sie sind um so stärker je polarer das Lösungsmittel ist und lassen sich in vielen Fällen durch ein Kontinuumsmodell beschreiben, in welchem die Wechselwirkungen im wesentlichen durch die Dielektrizitätskonstante und den Brechungsindex des Lösungsmittels beschrieben werden. Daneben können auch Wechselwirkungen wie H-Brücken oder Donor-Akzeptor-Komplexe eine Rolle spielen.

Ein weiterer Aspekt unter dem man die Oligo(phenylvinyl)-Systeme zu betrachten hat, ist die „Effektive Konjugationslänge“ (EKL). Diese ist definiert als die Länge einer Oligomerenkette, bei der für eine bestimmte Eigenschaft (z.B. Absorption von UV/Vis – Licht) eine „Sättigung“ erreicht ist, d.h. daß sich bezüglich dieser Eigenschaft für höhere Kettenlängen keine Änderungen mehr ergeben.

Für viele Anwendungen, wie z.B. für die Photoleitfähigkeit, spielt die EKL eine entscheidende Rolle^{[53]-[57]}.

3.1.1 Vergleich der UV-spektroskopischen Daten der Stilbenaldehyde

Die Absorptionsmaxima und die Extinktionskoeffizienten ϵ der hier untersuchten Aldehyde zeigt Tabelle 3.1.1-1. Neben den Daten der mono-(**14a**) und trihexyloxysubstituierten (**16**) Benzaldehyde sind in Tab.3.1.1-1 auch die der trihexyloxysubstituierten höher konjugierten stilbenoiden Aldehyde (**17a-17d**) aufgelistet (Strukturformeln auf den Seiten 12, 13 und 14).

Tab. 3.1.1-1 UV/Vis spektroskopische Daten der untersuchten Aldehyde

	λ_{∞} [nm]	ϵ_{\max} [l/molcm]
14 a	273 nm	14965
16	288 nm	15663
17 a	355 nm	29765
17 b	380 nm	44223
17 c	397 nm	65129
17 d	412 nm	77975

Man erkennt einen bathochromen Shift des langwelligen Absorptionsmaximums mit wachsender Anzahl der konjugierten Einheiten (siehe Abb.3.1.1-1)

Hierbei wird insbesondere beim Übergang vom trihexyloxysubstituierten Benzaldehyd (**16**) zum entsprechend substituierten Stilbensystem (**17a**) ein außerordentlich großer bathochromer Shift von 67 nm beobachtet, während der Einbau weiterer aromatischer Einheiten (**17b-17d**) jeweils zu einem zusätzlichen Shift von ca. 15 nm führt.

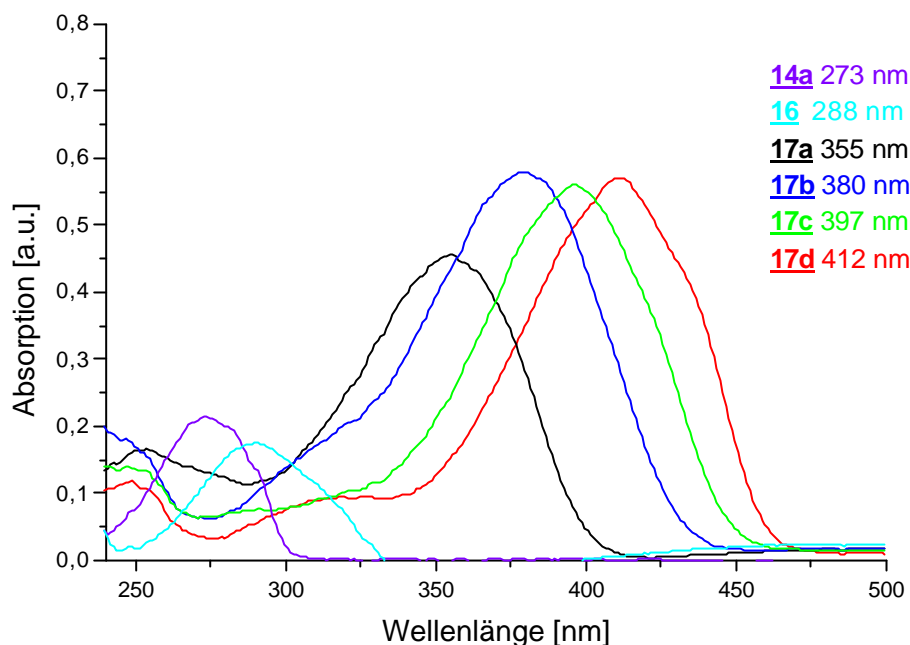
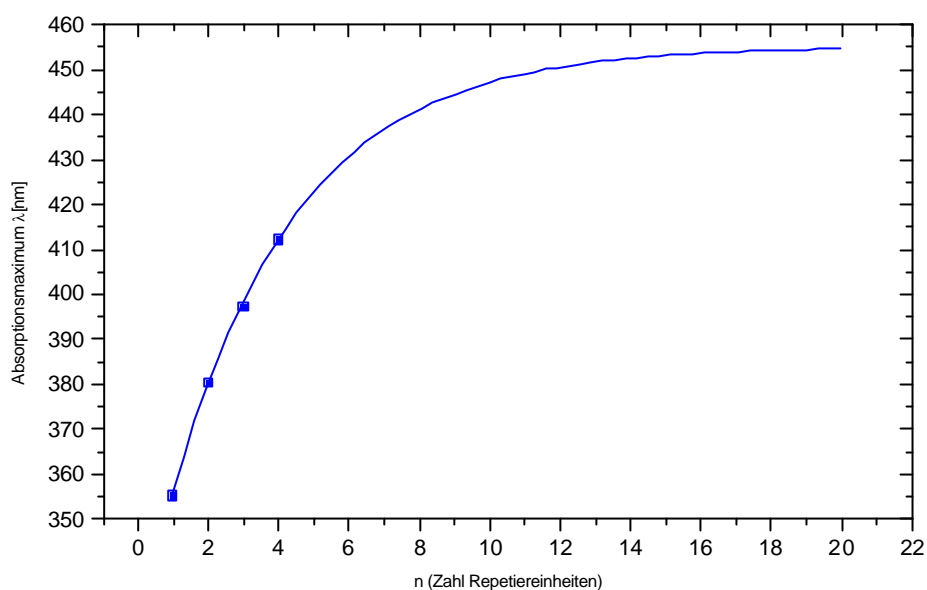


Abb.3.1.1-1 UV/Vis Spektren der trihexyloxysubstituierten Aldehyde 14a, 16, und 17a bis 17d.

Noch deutlicher wird dies, wenn man die in Tab. 3.1.1-1 zusammengefaßten Werte als Funktion der Repeatingeinheit aufträgt, wie dies in Abb. 3.1.1-2 dargestellt ist; n steht dabei für die Anzahl der Styryleinheiten pro Molekül; es können aber auch beliebige andere, mit den Aromaten korrelierte Größen wie Moleküllänge, Anzahl der Doppelbindungen oder der π -Elektronen verwendet werden. Die abgebildete Kurve wurde berechnet unter Verwendung der empirischen Anpassungsfunktion in Gleichung (1). Für die Auftragung der Energie in eV kann Gleichung (2) verwendet werden. Beide Gleichungen sind über $E\lambda = hc$ miteinander verknüpft. Die Parameter B und B' lassen sich als $\Delta\lambda = (\lambda_\infty - \lambda_1)$ bzw. $\Delta E = (E_1 - E_\infty)$ beschreiben. Hierbei ist λ_∞ der zu erwartende Konvergenz-Wert, bei dem mit zunehmender Kettenlänge (Einbau einer weiteren Styryleinheit) eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximum nicht mehr beobachtbar ist. λ_1 entspricht der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Monomeren.



$$\lambda_{\infty} = 455 \text{ nm}, n_{\text{konv.}} = 18$$

Abb.3.1.1-2 EKL der höher konjugierten Aldehyde 17a-17d

$$I_{(n)} = I_{\infty} - B' \exp(-n' A) \quad [\text{Gl-1}]$$

$$E_{(n)} = E_{\infty} + B'' \exp(-n' A) \quad [\text{Gl-2}]$$

$$n_{\text{EKL}} = (\ln D / A) + 1 \quad [\text{Gl-3}]$$

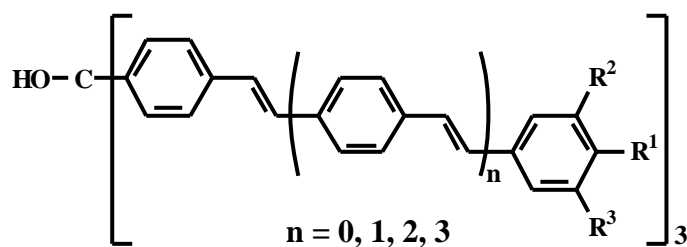
Tab.3.1.1.-2 Fitparameter für Aldehyde (λ_{max} , E_{max} , n_{EKL} , sind mit Gleichung (1) bzw. (2) berechnet worden.)

	λ_{max} [nm]	λ_1 [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	E_{max} [eV]	E_1 [eV]	ΔE [eV]	n_{EKL}
Aldehyde	455	355	100	3.01	3.49	0.48	17.5 \approx 18

Der Parameter A (bzw. A') beinhaltet Beiträge zur Konjugation des betrachteten Systems und Störungen der Planarität. Da diese Effekte gegenläufig sind, erhält man nur Informationen über das Summe der beiden Einflüsse. Aus diesem Grund können aus diesem Parameter keine Trends entnommen werden. Die Abb.3.1.1-2 zeigt die EKL der höher konjugierten Aldehyde **17a-17d**. Mit Gleichung (1) erhält man die Anzahl der Styrylgruppen $n_{\text{konv.}}$, bei der die Konvergenz eintritt. Ab $n_{\text{konv.}} = 18$ ist kein weiterer bathochromer Shift zu erwarten ($\Delta\lambda < 1$ nm). Der Grenzwert liegt bei $\lambda_{\infty} = 455$ nm. Da nur vier Meßpunkte vorhanden sind, ist der Grenzwert mit einem noch relativ großem Fehler behaftet. Die Meßsequenz $\lambda = 355/ 380/ 397,5/ 411,5$ nm würde zu $\lambda_{\infty} = 455$ nm führen. Der Extrapolationsfehler kann als zu rund ± 5 nm abgeschätzt werden.

3.1.2 Vergleich der UV Spektroskopischen Daten der Carbinole

In Abbildung 3.1.2-1 sind die UV/Vis-Spektren der trihexyloxysubstituierten Carbinole **19d**, **20**, **21** und **22** und der dialkylaminosubstituierten Carbinole **19f**, **23** und **24** dargestellt (Strukturformeln auf den Seiten 19 und 20). Die Absorptionsmaxima und die Extinktionskoeffizienten dieser beiden Reihen höher konjugierter Carbinole sind in Tabelle 3.1.2-1 aufgeführt. Auch hier beobachtet man mit zunehmender Konjugation einen bathochromen Shift des $\pi-\pi^*$ Absorptionsmaximums.



		R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
	19d	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	19f	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H
n = 1	20	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	23	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H
n = 2	21	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	24	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H
n = 3	22	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃				

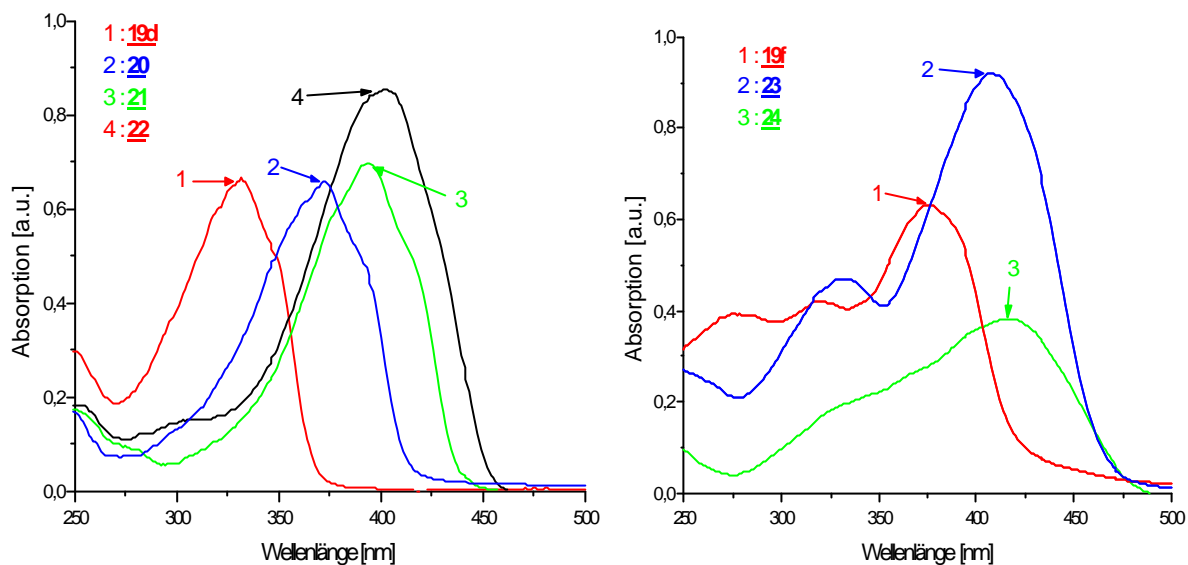


Abb. 3.1.2-1 UV/Vis Spektren der trihexyloxysubstituierten Carbinole **19d**, **20**, **21** und **22** und dialkylaminosubstituierten Carbinole **19f**, **23** und **24**

Tab. 3.1.2-1 UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten ϵ der in dieser Arbeit hergestellten stilbenoiden Carbinole

n	Carbinol	λ_{∞} [nm]	ϵ_{\max} [l/molcm]	Carbinol	λ_{\max} [nm]	Carbinol	λ_{\max} [nm]
1	19d	333 nm	82397	19f	375 nm	29	329 nm
2	20	372 nm	153499	23	411 nm		
3	21	394 nm	276000	24	419 nm		
4	22	403 nm	310344				

Tab. 3.1.2-2 Fitparameter für die Carbinole

	λ_{∞} [nm]	λ_1 [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	n_{EKL}
$\text{N}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\}_2$	421	375	46	3.6
OC_6H_{13}	415	333	82	7.6

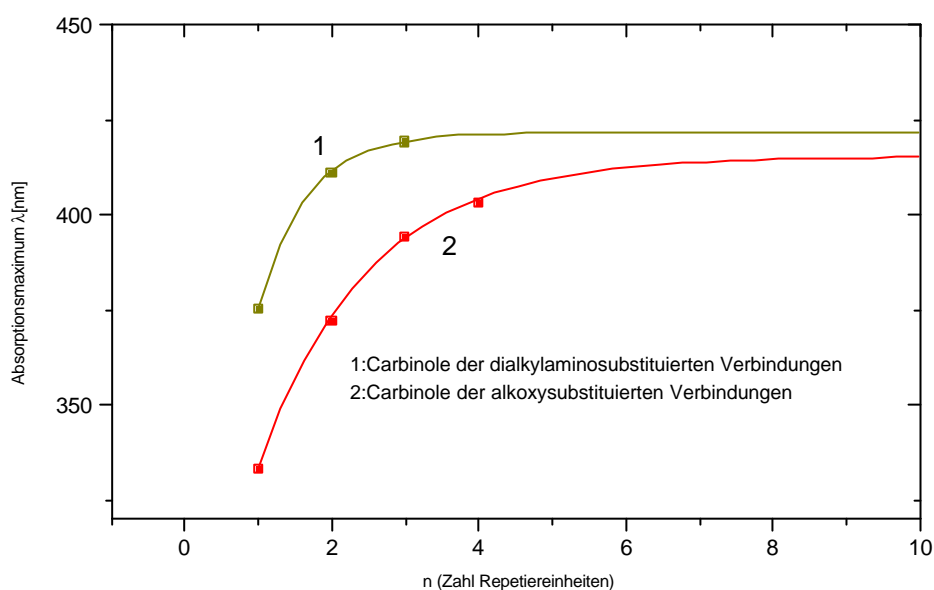


Abb. 3.1.2-2 Absorptionsmaxima der Carbinole (die Kurven wurden mit Hilfe der Gleichung (1) berechnet); n : Anzahl der Repetiereinheiten (hier Styryl)

Die Kurven in der Abbildung 3.1.2-2 sowie die Fitparameter in Tabelle 3.1.2-2 sind mit Hilfe von Gleichung (1) berechnet worden. Im Vergleich zu den stilbenoiden Aldehyden **17a-17d** erkennt man, daß die daraus erhaltenen Carbinole sehr viel schneller ihre EKL erreichen. Während bei den Aldehyden eine EKL mit $n = 18$ (Anzahl der Repetiereinheiten) berechnet wurde, stellt man bei den Carbinolen eine EKL mit $n = 8$ für den Fall der alkoxy-substituierten Systeme fest. Insgesamt führt dies zu einer maximalen bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 82 nm in der Reihe von **19d-22**. Noch stärker ist dies bei den dialkylaminosubstituierten Verbindungen **19f**, **23** und **24** ausgeprägt. Hier wird die EKL schon nach ca. 4 Repetiereinheiten erreicht und führt dabei zu einer maximalen Verschiebung des Absorptionsmaximums um lediglich 46 nm.

Der EKL-Wert für die dialkylaminosubstituierten Verbindungen ist mit einem größeren Fehler behaftet als der für die alkoxy-substituierten Verbindungen, da er sich auf eine kleinere Anzahl experimenteller Daten stützt.

3.1.3 Vergleich der UV spektroskopischen Daten der Carbokationen

In Chloroform/Trifluoressigsäure (0.5 / 0.2 ml) ergeben alle carbinolischen Verbindungen tiefgefärbte Lösungen, deren langwelligeren Absorptions-Banden in Tab. 3.1.3-1 zusammengestellt sind. Daraus geht klar hervor, daß die styrylerweiterten Trityliumsysteme sehr gut den Vorhersagen des in der Einleitung zu Kapitel 3.1 beschriebenen qualitativen Modells entsprechen und deutlich längerwellig absorbieren als die Carbinole.

Tab. 3.1.3-1 UV/Vis Absorptionen der Carbokationen

n (Zahl derRepet.-Einheit)		λ_{\max} [nm]		λ_{\max} [nm]		λ_{\max} [nm]
1	<u>19d</u> ^A	746	<u>19f</u> ^{2A}	622	<u>29</u> ^A	697
2	<u>20</u> ^A	815	<u>23</u> ^{2A}	740		
3	<u>21</u> ^A	850	<u>24</u> ^{2A}	790		
4	<u>22</u> ^A	864				

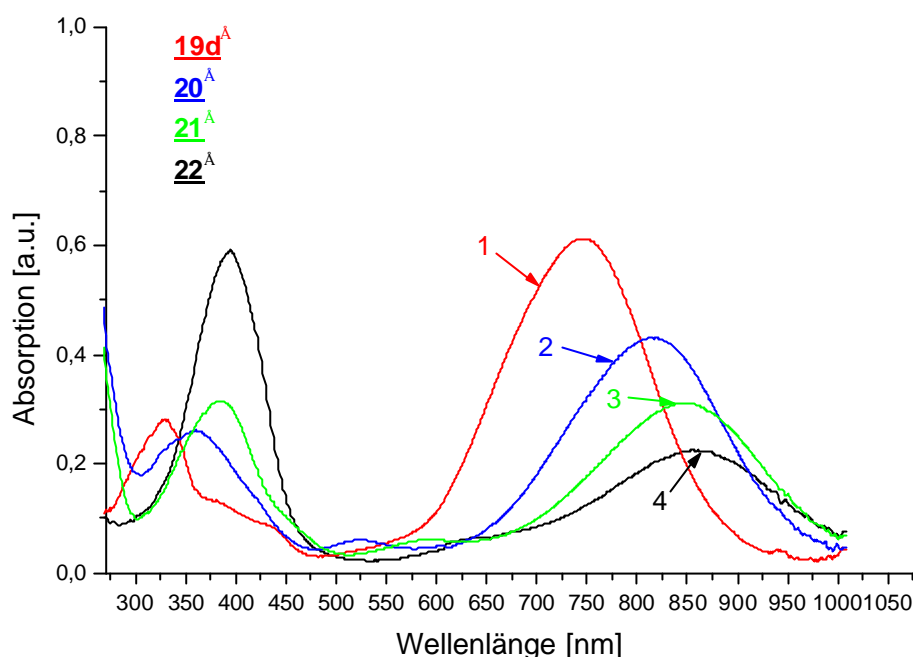


Abb. 3.1.3-1 Absorptionsspektren der alkoxy-substituierten Carbokationen $\underline{19d^A}$, $\underline{20^A}$, $\underline{21^A}$ und $\underline{22^A}$

Die Absorptionsmaxima der alkoxy-substituierten Carbokationen $\underline{19d^A}$, $\underline{20^A}$, $\underline{21^A}$ und $\underline{22^A}$ sind in Tabelle. 3.1.3-1 aufgelistet, Abbildung 3.1.3-1 zeigt die Absorptionsspektren. Man erkennt auch hier einen starken bathochromen Shift der $\pi-\pi^*$ Absorptionsbande bei zunehmende Länge des konjugierten Systems. Alle Spektren zeigen zwei Absorptionsmaxima. Die Intensität der Maxima zwischen 330 und 412 nm nimmt mit steigender Anzahl der Repetiereinheiten zu, während die relative Intensität der Maxima im Bereich 746 bis 864 nm abnimmt. Das Auftreten der neuer Absorptionsbanden zwischen 746 und 864 nm belegt dabei die Bildung der entsprechender Carbokationen. Die bathochrome Verschiebung des zweiten Absorptionsmaximums nimmt mit zunehmender Zahl der Repetiereinheiten von Ion zu Ion ab, so daß für Verbindung $\underline{22^A}$, die 4 Styrylsegmente enthält, ein Signal bei 864 nm erhält. Laut Berechnung mit Hilfe der Gleichung (1) sollte mit 8 Repetiereinheiten die Konvergenzgrenze bei 879 nm erhalten werden. Der Versuch aus Aldehyd $\underline{17d}$ ein entsprechendes Trityliumkation mit 5 Styrylsegmenten zu erzeugen und so die berechnete EKL besser zu verifizieren, scheiterte aufgrund der bereits sehr schlechten Löslichkeit des Aldehyds $\underline{17d}$.

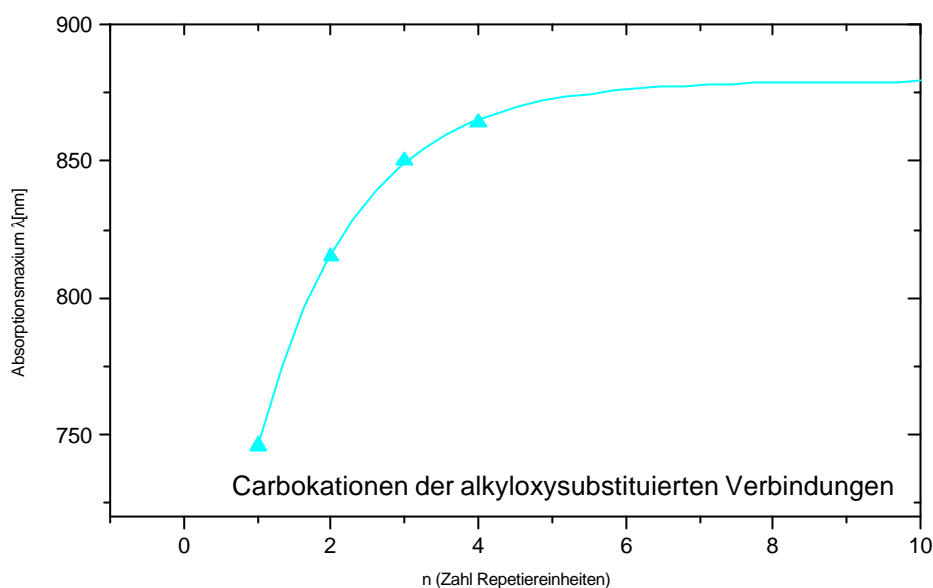


Abb. 3.1.3-2 Auftragung der spektroskopischen Daten der Carbokationen gegen die Anzahl der Repetiereinheiten n (hier Styryl)

Tab. 3.1.3-2 Fitparameter der alkoxy-substituierte Carbokationen

	λ_{∞} [nm]	λ_1 [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	n_{EKL}
OC_6H_{13}	879	746	133	$7.6 \approx 8$

Die experimentellen Werte der Carbokationen und die mit Hilfe von Gleichung (1) berechneten Werte sind in Abbildung 3.1.3-2 wiedergegeben. Im Vergleich zu den Aldehyden ($n=18$) wird bei den Carbokationen wesentlich schneller die Konvergenzgrenze erreicht.

Bei den Dialkylaminoverbindungen beobachtet man einen ähnlichen bathochromen Shift wie bei den Alkoxyverbindungen; theoretisch könnte man sogar einen noch stärker bathochromen Effekt erwarten, da der Stickstoff einen größeren positiven mesomeren Effekt besitzt. Das Experiment zeigt hier aber gerade das Gegenteil.

Die dialkylaminosubstituierten Verbindungen können durch eine zusätzliche Protonierung der Stickstoffatome bis zu 4 Ladungen bilden. Dies führt zu einem verstärkten Elektronendefizit der Moleküle, unter Verlust des push-pull Effekts und Aufbau einer symmetrischen Ladungsverteilung. Daraus resultiert letztlich ein hypsochromer Shift gegenüber den Alkoxyverbindungen.

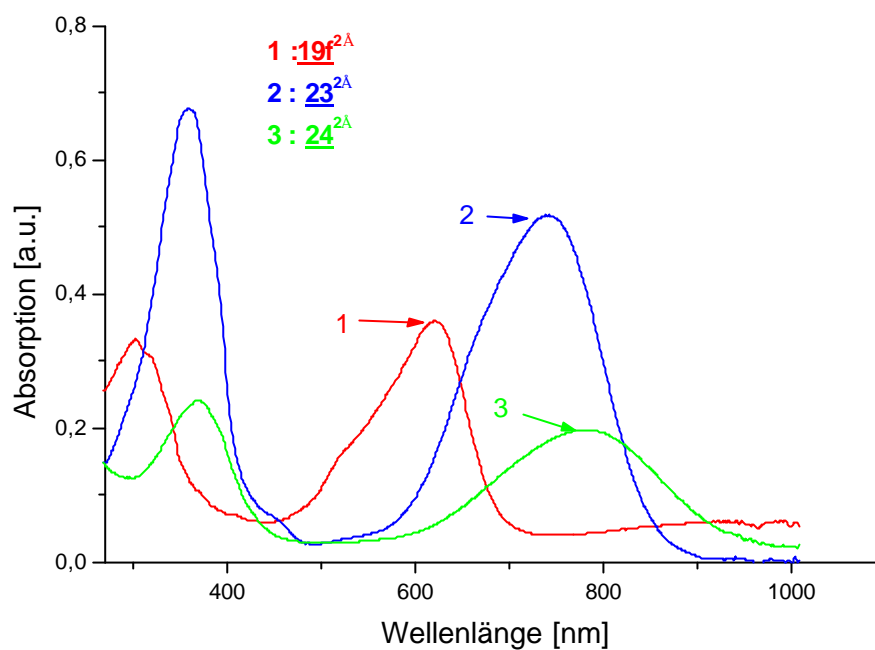


Abb.3.1.3-3 UVVis-Spektren der dialkylaminosubstituierten Carbokationen $\underline{19}^{2\text{\AA}}$, $\underline{23}^{2\text{\AA}}$ und $\underline{24}^{2\text{\AA}}$

Tab. 3.1.3-3 Fitparameter der Carbokationen

	λ_{∞} [nm]	λ_1 [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	n_{EKL}
$\text{N}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\}_2$	827	622	205	7.2

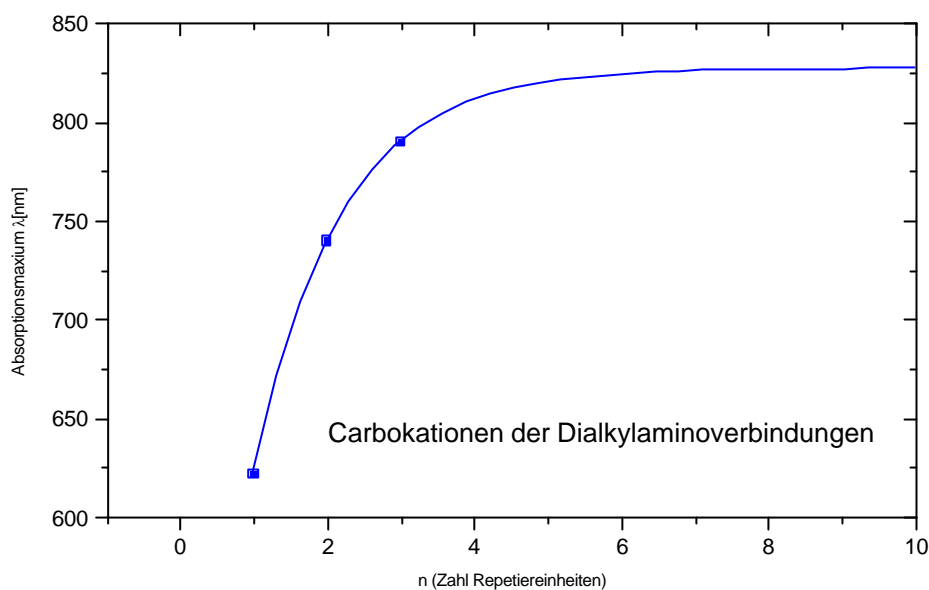


Abb. 3.1.3-4 Auftragung der Absorptionsmaxima der *w*-dialkylaminosubstituierten Carbokationen gegen die Anzahl der Repetiereinheiten *n* (hier Styryl)

Die in Abbildung 3.1.3-4 dargestellte Funktion der EKL in Abhängigkeit von der Anzahl der Repetiereinheiten wurde mit Hilfe von Gleichung (1) und den experimentellen Daten aus Tabelle 3.1.3-1 ermittelt.

Man erkennt, daß die alkylaminosubstituierten Carbokationen einen deutlich weniger ausgeprägten bathochromen Shift zeigen als die homologen alkoxy-substituierten Carbokationen.

Bei den dialkylaminosubstituierten Carbokationen ergibt sich mit Hilfe 3er Stützpunkte eine EKL mit $n = 7$ Repetiereinheiten mit einem Absorptionsmaximum von 827 nm.

3.1.4 Vergleich der UV/Vis Absorptionsmaxima der Carbinole und der Carbokationen

In diesem Kapitel werden die Unterschiede zwischen den UV/Vis-Absorptionsmaxima der Carbinolderivate und der entsprechenden Carbokationen am Beispiel der Systeme **21** / **21^A** bzw. **24** / **24^{2A}** exemplarisch diskutiert.

Tab.3.1.4 UV/Vis Absorptionsmaxima

Carbinol	λ_{\max} [nm]	Carbokation	λ_{\max} [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	Carbinol	λ_{\max} [nm]	Carbokation	λ_{\max} [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
19d	333	19d^A	746	413	19f	375	19f^{2A}	622	247
20	372	20^A	815	443	23	411	23^{2A}	740	329
21	394	21^A	850	456	24	419	24^{2A}	790	371
22	403	22^A	864	461					

In Tabelle 3.1.4 erkennt man, daß bei den alkoxy-substituierten Verbindungen die bathochrome Verschiebung $\Delta\lambda$ größer ist als bei den dialkylaminosubstituierten Verbindungen. Die UV/Vis-Absorptionsmaxima der Carbinole der dialkylaminosubstituierten Verbindungen selbst liegen bei längeren Wellen als die der alkoxy-substituierten Carbinole, während die dialkylaminosubstituierten Carbokationen bei kürzerer Wellenlänge absorbieren als ihre alkoxy-substituierten Analoga.

Mit steigender Zahl der Repetiereinheiten nimmt die bathochrome Verschiebung in beiden Reihen zu, die Konvergenzgrenze konnte, aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Zwischenstufen synthetisch nicht erreicht werden.

Abb. 3.1.4-1 und Abb.3.1.4-2 zeigen die UV-Spektren der Verbindungen **21** / **21^A**, **24** / **24^{2A}**.

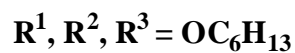
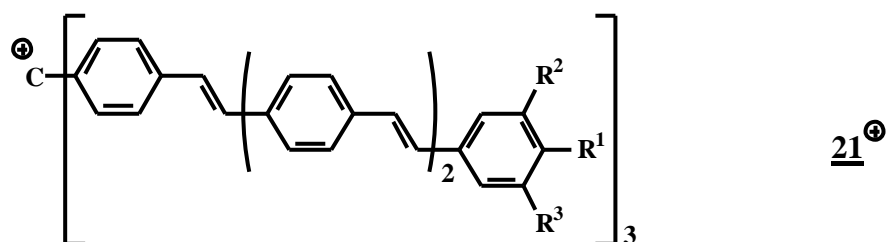
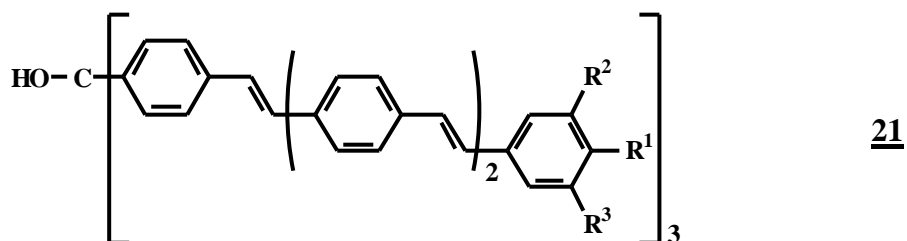
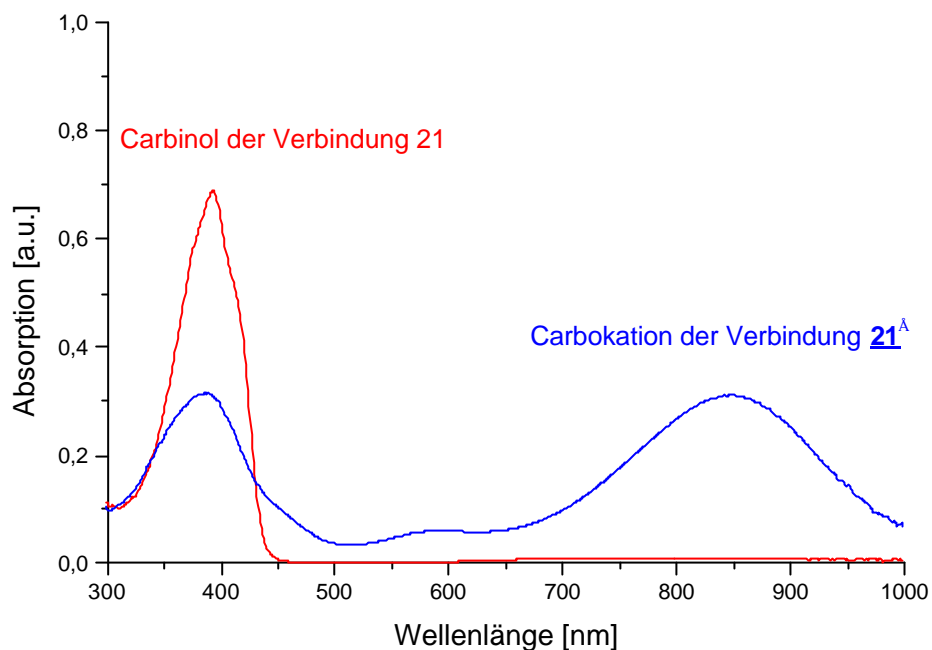


Abb.3.1.4-1 UV/Vis –Spektren und Strukturformel der Verbindungen **21** / **21^A**

In Abbildung 3.1.4-1 erkennt man, daß die Verbindung **21** bei 394 nm ein Absorptionsmaximum hat. Dagegen sieht man bei der Verbindung **21^A** drei Absorptionsmaxima.

Allerdings muß man davon ausgehen, daß 21 und 21^Ä bei der Protonierung im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen.

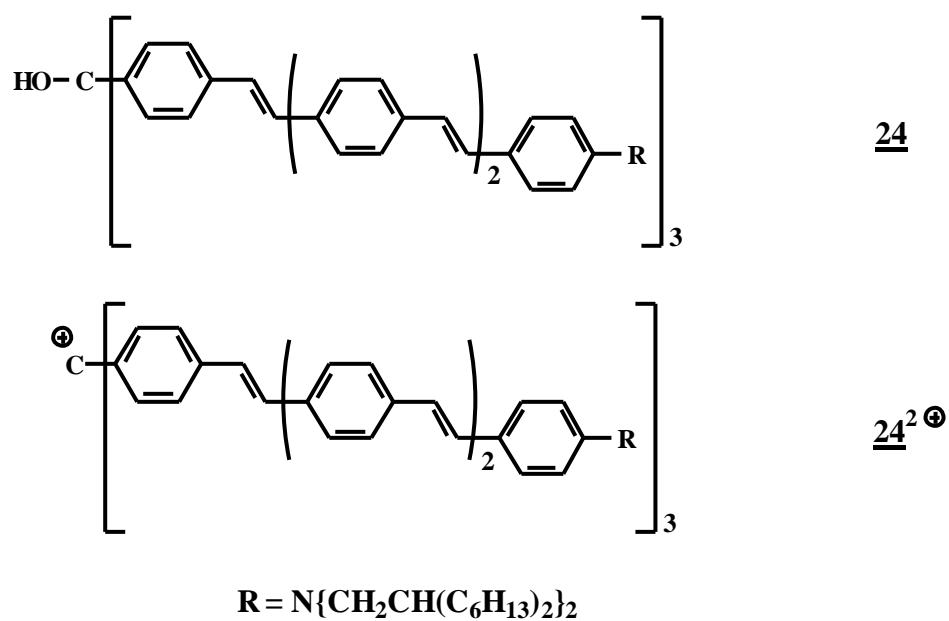
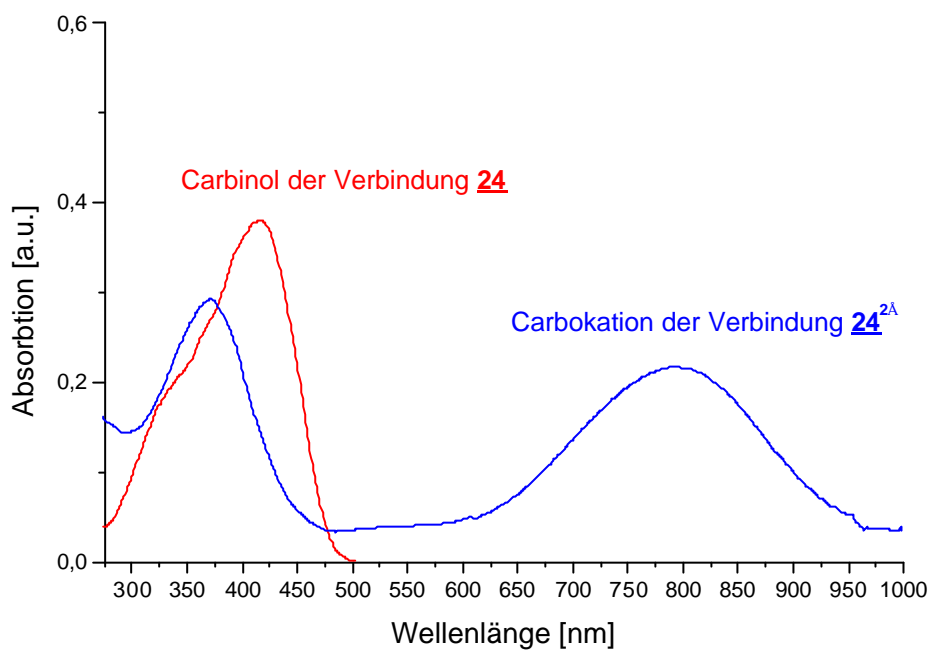


Abb.3.1.4-2 UV/Vis –Spektren und Strukturformel der Verbindungen 24 / 24^Ä

Abbildung 3.1.4-2 zeigt die UV-Spektren des dialkylaminosubstituierten Carbinols und seines Carbokations **24** und **24**^{2A}. Auch hier erkennt man zwei bis drei Maxima für das Carbokation. Da bei dieser Verbindungsklasse eine weitere Protonierung am Stickstoff zu einem zweifachen Kation stattfindet, ist das langwellige Absorptionsmaximum im Vergleich zu dem alkoxy-substituierten System hypsochrom verschoben. Dies hat auch einen Einfluß auf die Lage des erster Absorptionsmaximums. Während bei dem alkoxy-substituierten System nur ein leichter hypsochromer Solvatationeffekt (ca. 6 nm) zu beobachten ist, tritt hier aufgrund des protonierten Stickstoffs eine wesentlich deutlichere Verschiebung mit 58 nm auf. In Abhängigkeit des pH-Wertes wird die Protonierung bis zu einem Tetrakation fortschreiten.

3.1.5 Vergleich der UV spektroskopischen Daten der Tetrakis-(stilbenyl)methane

In Abb. 3.1.5-1 sind die UV-Spektren der in dieser Arbeit synthetisierten alkoxysubstituierten Tetrakis(stilbenyl)methane **25a**, **25b**, **26a** und **26b** dargestellt. Die Lagen der Absorptionsmaxima sowie die Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 3.1.5-1 aufgeführt. Die Länge der Alkoxykette oder eine weitere Alkoxygruppe in der *m*-Position haben nur geringe Einflüsse auf die Lage der UV-Absorptionsmaxima.

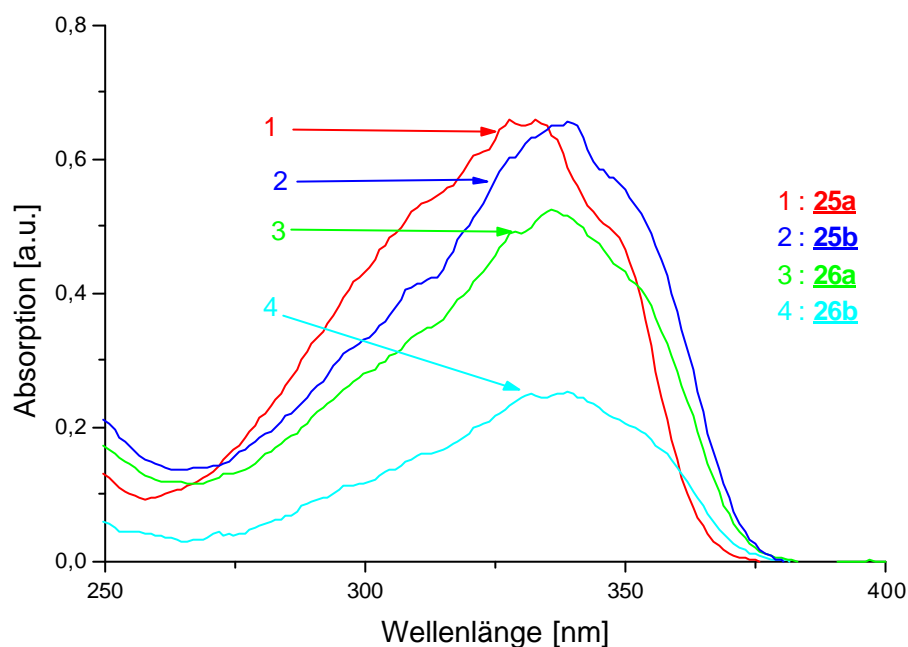


Abb. 3.1.5-1 UV-Spektren der Verbindungen **25a**, **25b**, **26a** und **26b** in THF (Strukturformel auf Seite 32).

Tab. 3.1.5-1 UV/Vis spektroskopische Daten der Verbindungen **25a**, **25b**, **26a** und **26b**.

Tetrakisstilbenylmethan	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol.cm]
25 a	333 nm	117774
25 b	339 nm	116487
26 a	339 nm	118595
26 b	337 nm	128395

In Abbildung 3.1.5-2 sind die UV/Vis-Spektren der Tetrakisstilbenylmethane **25a** (*p*-hexyloxy), **27** (*p*-dimethylamin) und **31** (azo-Derivat) adrgestellt. Die UV/Vis- Daten der Verbindungen **25a**, **27** und **31** werden Tabelle 3.1.5.-2 aufgelistet.

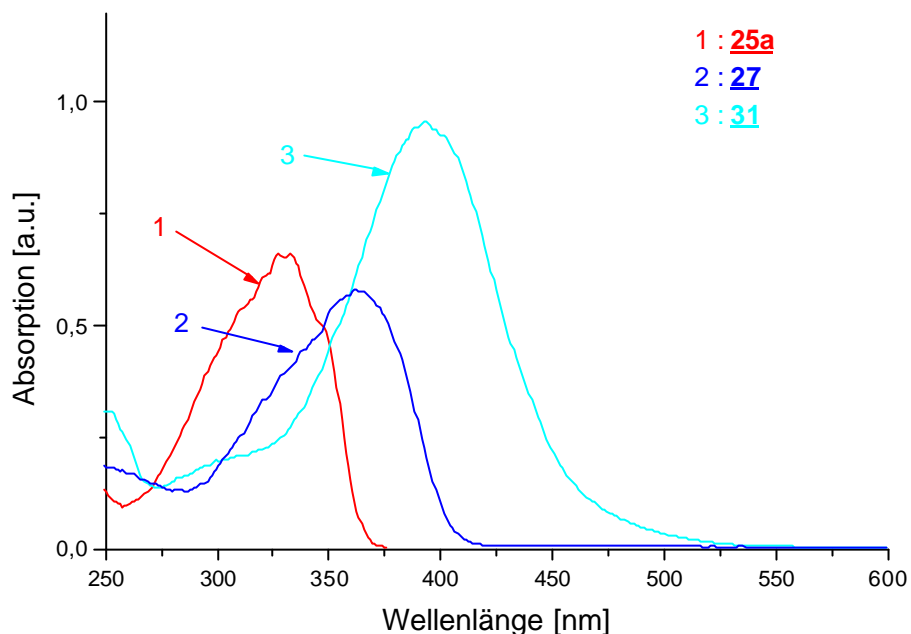


Abb. 3.1.5-2 UV-Spektren der Verbindungen **25a**, **27** und **31** in THF (Strukturformel auf Seite 33).

Tab. 3.1.5-2 UV/Vis spektroskopische Daten der Verbindungen **25a**, **27** und **31**.

Tetrakisstilbenylmethan	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
25 a	333 nm	117774
27	363 nm	100348
31	393 nm	190000

Bei der dialkylaminosubstituierten Verbindung **27** erkennt man einen deutlichen bathochromen Shift von ca 30 nm gegenüber der ethersubstituierten Verbindung **25a**. Bei der Azoverbindung **31** wird ein noch stärkerer bathochromer Shift von ca. 60 nm beobachtet.

Die um noch eine Styryleinheit in *p*-Position verlängerte Verbindung **28** weist einen noch stärkeren bathochromen Shift von ca 42 nm, im Vergleich zu der homologen alkoxy-substituierten Verbindung **25a** auf. Auch hier wird die Erhöhung der Anzahl der Styrylsegmente von einem bathochromen Effekt begleitet

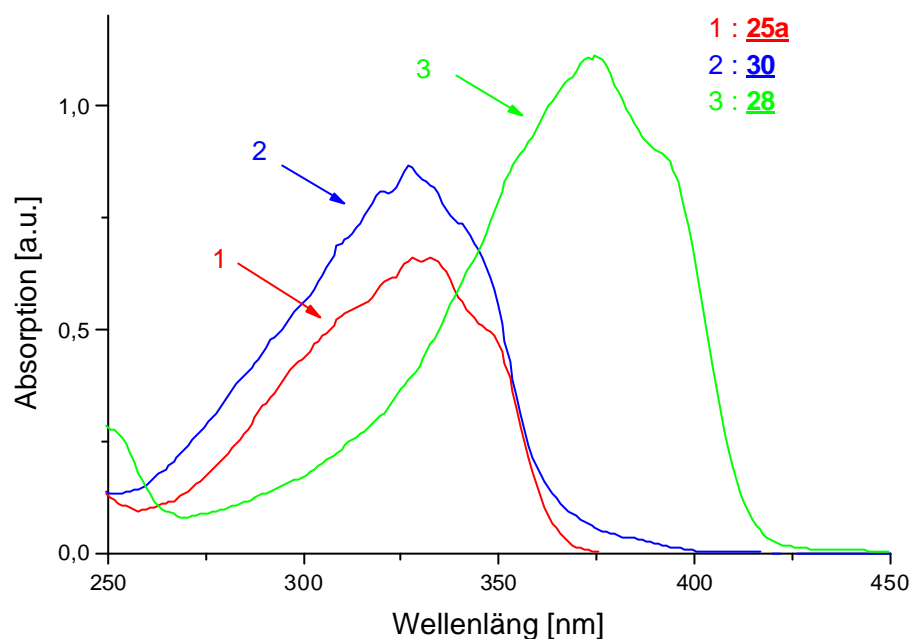


Abb. 3.1.5-3 UV-Spektren der Verbindungen **25a**, **28** und **30** in THF (Strukturformel auf Seite 35).

Tab. 3.1.5-1 UV/Vis Spektroskopische Daten von **28** und **30** in THF

Tetrakisstilbenylmethan	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol cm]
28	375 nm	207024
30	327 nm	151943

Bei der dendritischen Verbindung **30** (zwei zusätzliche Styryleinheiten in *m*-Verknüpfung) wird nur ein sehr geringer hypsochromer Shift beobachtet.

Sowohl Verbindung **28** als auch **30** besitzen aufgrund zusätzlicher Styryleinheiten einer deutlich höheren Extinktionskoeffizienten als die Stammsubstanz **25a**.

Die Tetrastilbenylmethane zeigen Absorptionsspektren, die denen der isolierten Chromophore sehr ähnlich sind, die Absorptionen liegen zwischen 330 und 400 nm^[43].

3.2 Einfluß der Säurekonzentration auf die Bildung der Carbokationen.

Hier wird mittels UV/Vis-Spektroskopie der Einfluß der Säurekonzentration auf die Bildung der Carbokationen aus der alkoxy-substituierten Verbindung **21** und der dialkylamino-substituierten Verbindung **24** untersucht.

Die Carbokationen werden aus den Carbinolen durch Protonierung mit Trifluoressigsäure erhalten.

In Abbildung 3.2-1 ist der Einfluß der Trifluoressigsäure (starke protische Säure) auf das alkoxy-substituierte Carbinol **21** dargestellt.

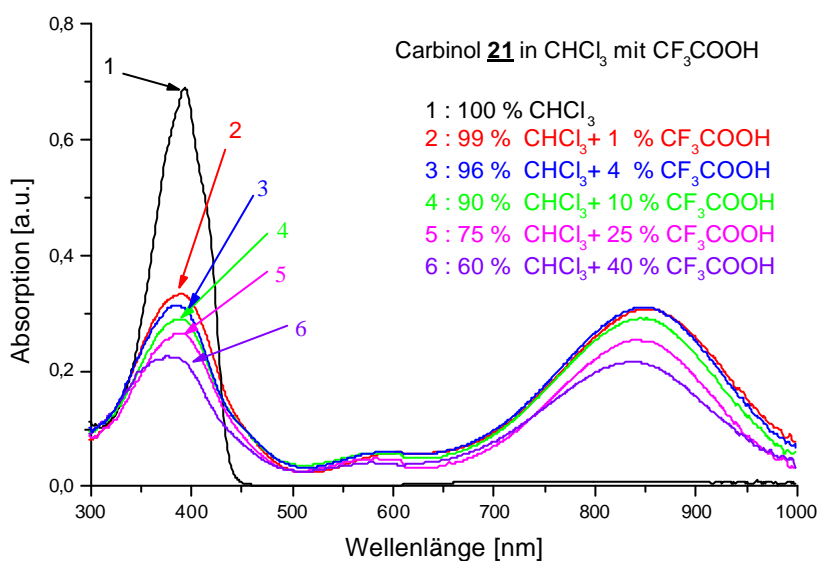


Abb.3.2-1 Absorptionsspektren des Carbinols **21** in Lösung mit verschiedene Gehalten an Trifluoressigsäure

Schon ein geringer Zusatz (1 %) Trifluoressigsäure reicht aus, um das Carbokation zu erhalten. Die Intensität des Maximums bei 394 nm nimmt um mehr als die Hälfte ab und es bildet sich ein neues Absorptionsmaximum bei 850 nm. Eine weitere Erhöhung der Konzentration an Trifluoressigsäure auf ca 4 % bewirkt in der Absorptionsintensität im langwelligeren und kurzwelligen Bereich nur noch geringfügige Änderungen. Bemerkenswert ist das Verhalten ab einer Säurekonzentration größer als 10 %. Die gemessenen UV-Spektren

zeigen eine kontinuierliche Abnahme der Intensität über den gesamten Wellenlängenbereich von 300-1000 nm. Offensichtlich ist nun eine Abnahme der Konzentration des Chromphors in der Lösung zu beobachten, möglicherweise findet eine Protonierung an der Doppelbindung statt. Dieser Vorgang ist allerdings reversibel. Bei Neutralisation der Lösung wird wieder das Anfangsspektrum des Carbinols erhalten. Isomerisierungen oder gar Abbaureaktion werden nicht beobachtet.

Das dialkylaminosubstituierte Carbinol **24** verhält sich auch bei der Zugabe geringer Mengen (0.05 %) Säure anders als Carbinol **21**. Es findet zunächst eine Protonierung an Stickstoff statt, was sich in den hypsochromer Shift des Absorptionsmaximums bemerkbar macht. Die Bildung eines Carbokations kann hier zunächst nicht beobachtet werden (Fehlen der Absorptionsbande bei 850 nm). Erst ab einer Säurekonzentration von ca. 1 % tritt die Bildung des Carbokations **24**^{2Å} auf. Danach verhält sich dieses System **24/24**^{2Å} analog zu **21/21**^Å[26]. Ab einer Grenzkonzentration an Säure (zwischen 4 und 10 %) nimmt die Intensität in gesammten Wellenlängenbereich ab. Auch hier ist dieser Vorgang reversibel.

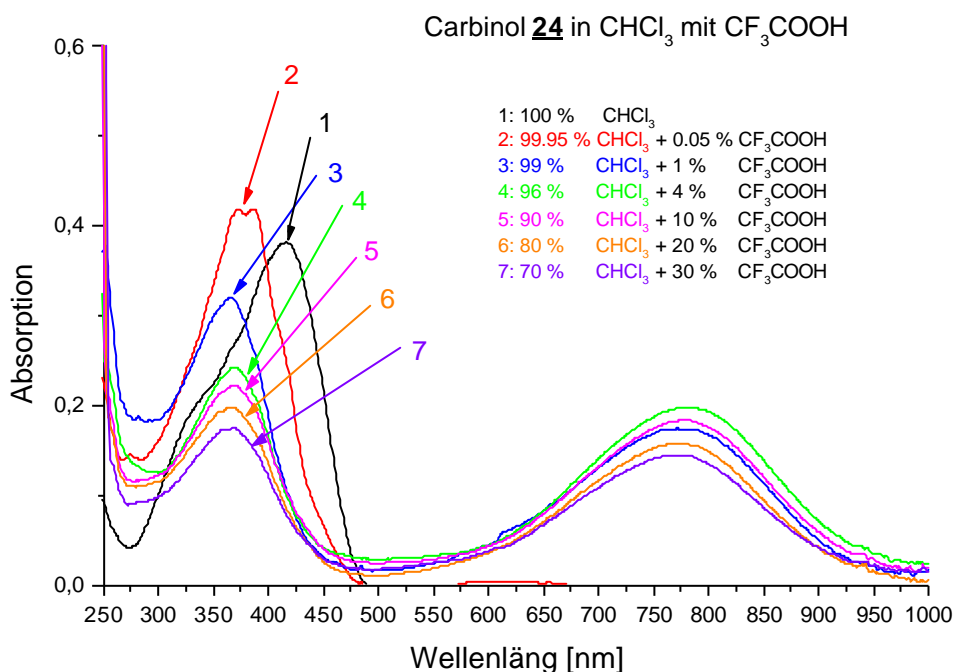


Abb.3.2-2 Absorptionsspektren des Carbinols **24** in Lösung mit verschiedene Gehalten an Trifluoressigsäure

3.3 Belichtung der Trisstylbenylmethanol 19a und Tertrakisstylbenylmethan 25a

Stilbenoide Verbindungen sind hinsichtlich ihrer photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften sehr gut untersucht^[14,58,59]. Da diese Verbindungsklasse relativ einfach zu synthetisieren und thermisch und chemisch sehr stabil ist, finden sich vielfältige Einsatzmöglichkeiten für strukturell modifizierte Stilbene als optische Aufheller^[60], Laserfarbstoffe^{[61]-[65]}, in Leuchtdioden^[66,67] oder als Photoleiter^[68]- und Photoresistmaterialien^[14,15].

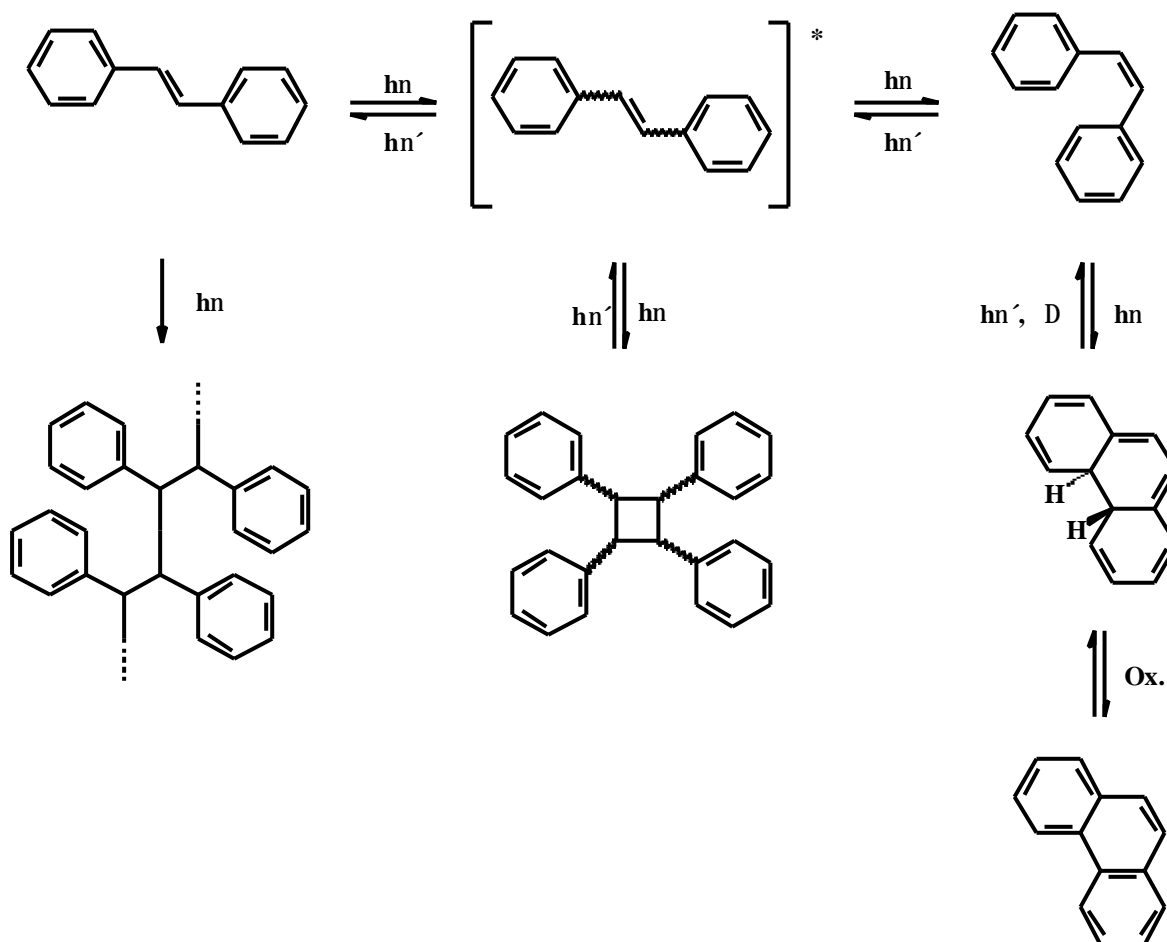


Abb. 3.3.-1 Übersicht über die Photoreaktionen des Stilbens

Durch elektronische Anregung gelangt das Stilbenmolekül in den ersten angeregten Singulettzustand S_1 . Von den dann in Frage kommenden Reaktionsmöglichkeiten sollen im weiteren nur die cis-trans Isomerisierung^[69] und Cyclodimerisierung^{[70]-[73]} betrachtet werden. In verdünnten Lösungen führt eine cis-trans-Isomerisierung zu einem photostationären Gleichgewicht zwischen *E*- und *Z*-Stilben, dessen Verhältnis durch die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts bestimmt wird.

Neben der cis-trans-Isomerisierung existiert (über einen photochemisch erlaubten electrocyclischen Ringschluß) ein Gleichgewicht mit Dihydrophenantlen. Die Rückreaktion zum Stilben findet auf photochemischem oder thermischem Wege statt.

Mit Hilfe von Oxidationsmitteln können damit Stilbene irreversibel in Phenanthrene über geführt werden. Diese Reaktion wird als Zugang zu unterschiedlich substituierten Phenanthrenen^[74,75] und auch zu Helicenen^[76] benutzt.

Ausgehend von der *E*-Konfiguration kann das Stilben im S_1 -Zustand direkt über Fluoreszenz oder strahlungslose Desaktivierung in den Grundzustand gelangen. Schwingungsrelaxation führt das Molekül jedoch mit zunehmender Verdrillung aus der Potentialmulde von S_1 in den Bereich der Überschneidung der S_1 - und S_2 -Zustände. Unter schwach vermiedenem Kreuzen gelangt das Stilben-Molekül über Internal Conversion (IC) in das Energieminimum S_p , welches auch als Phantom-Singulett bezeichnet wird. Durch IC geht das Molekül von da in das Energieminimum des Grundzustandes über und zwar mit ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit in die (*E*)-Form und in die (*Z*)-Form.

Im Gegensatz dazu können bei genügend hoher Konzentration nach erfolgter elektronischer Anregung auch Dimerisierungsprodukte gebildet werden^[75]. Dies hängt zum einen von der Lebensdauer der im ersten angeregten Singulettzustand befindlichen Moleküle ab, die innerhalb dieser Zeitspanne auf einen Dimerisierungspartner treffen müssen, zum anderen natürlich auch von der Konzentration. Einen Zusammenhang darüber gibt die Smoluchowski-Gleichung^[54].

Im folgenden Kapitel wird das Verhalten von Tetrakis(stilbenyl)methan **25a** und Tris(stylbenyl)methanol **19a** bei Bestrahlung näher untersucht.

3.3.1 Belichtung der Verbindung 25a

Die Abbildung 3.3.1-1 und 3.3.1-2 zeigen das photochemische Verhalten der Verbindung 25a bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm. Nach kurzer Bestrahlung, baut sich das Maximum bei 333nm langsam ab, dabei erscheint eine Schulter bei 310 nm, welche der sich bildenden cis-Verbindung zugeordnet werden kann. Nach $t = 45$ min ist keine weitere Veränderung der Spektren durch cis-trans-Isomerisierung mehr zu beobachten, das photostationäre Gleichgewicht ist erreicht. Der isosbestische Punkt tritt bei 278 nm auf.

Allerdings ist es nicht möglich, die Anzahl der Stilbenarme, die cis-konfiguriert sind, zu bestimmen, da eine getrennte Isolierung der cis- und trans-Anteile nicht durchzuführen war.

Bei weiterer Bestrahlung ($t = 55$ min) wird Verbindung 25a abgebaut.

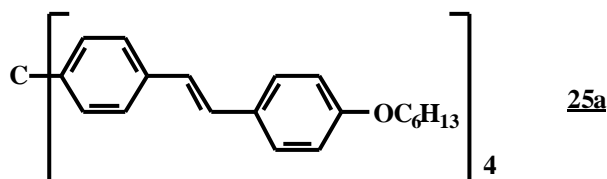
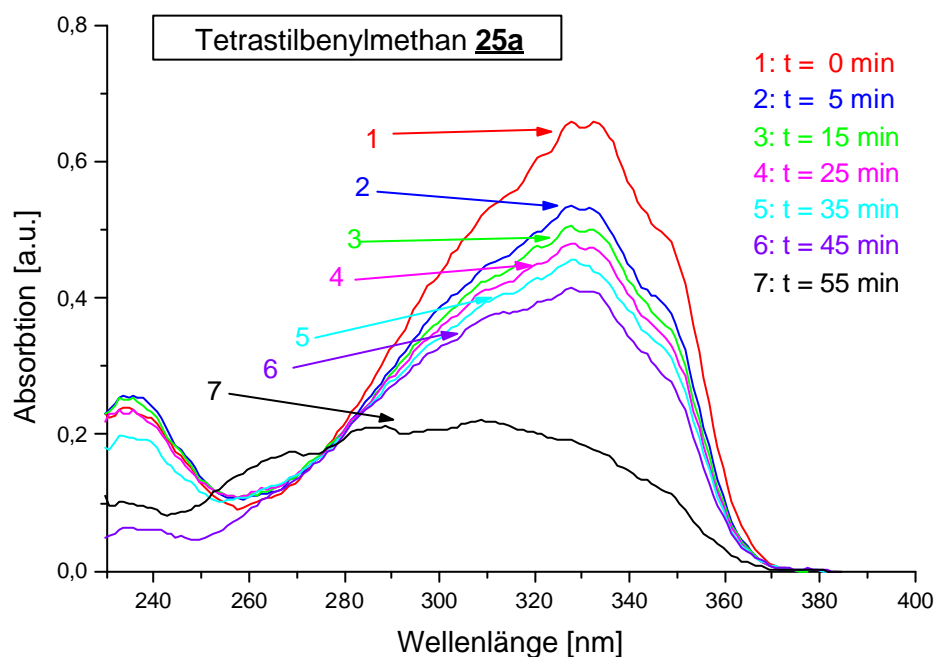


Abb.3.3.1-1 Belichtung von Verbindung 25a mit $I = 366$ nm in THF

Dieser Vorgang kann auch mit Hilfe der NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Dazu werden 2.0 mg **25a** in 0.7 ml THF- d_8 in einem Quarz-NMR-Röhrchen gelöst und durch 5-minütiges Einleiten von Argon von Sauerstoff befreit. Anschließend wird die Probe durch einen Pyrex-Kantenfilter mit einer Hanovia 450W Quecksilber-Mitteldruckdampfampe belichtet. Nach $t = 15$ min sieht man im ^1H -NMR-Spektrum neue Signale bei $\delta = 6.50$ ($^2J = 12.1$ Hz) und $\delta = 6.75$, was das Auftreten der cis-Komponenten verifiziert. Das cis-trans-Verhältnis beträgt ca 1/9. Der photochemische Abbau, der im UV-Spektrum nach 45 min beobachtet wurde, führt, nach NMR-Untersuchungen (s. Abbildung 3.3.1-2) zu uneinheitlichen Produkten.

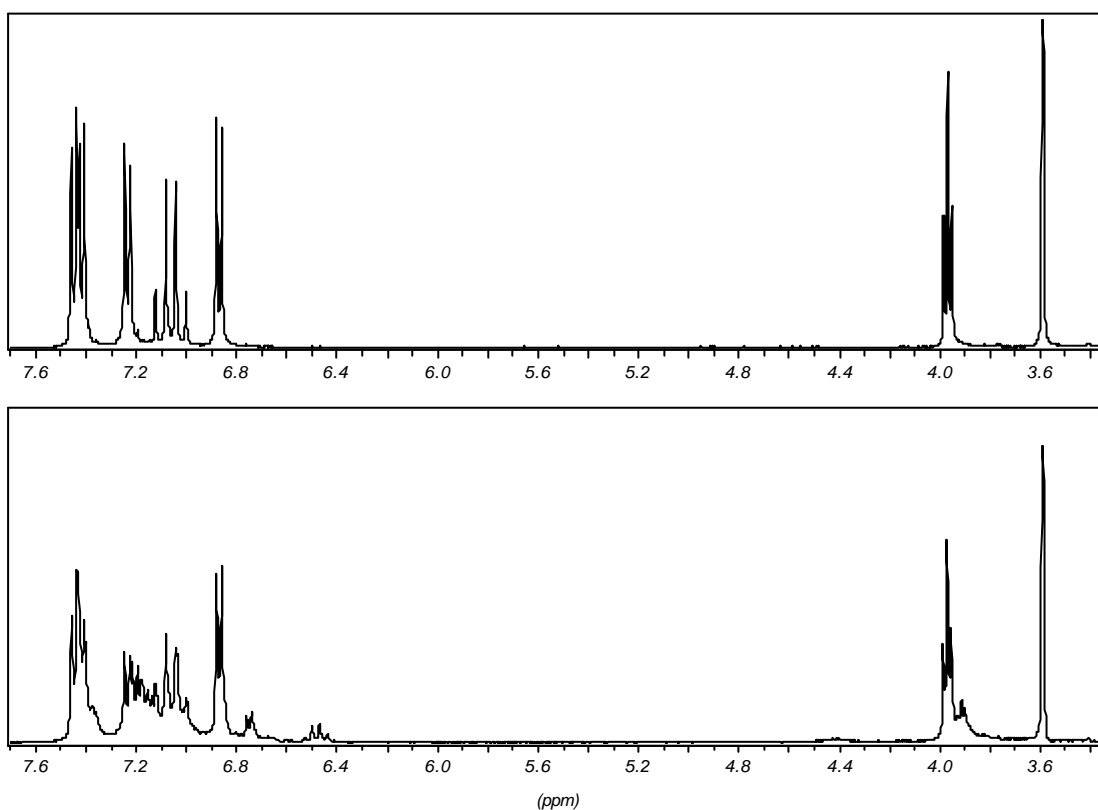


Abb. 3.3.1-2 ^1H -NMR-Spektren (THF- d_8) der Verbindung **25a**,

oben : $t = 0$ min Bestrahlung

unten : $t = 15$ min Bestrahlung (Pyrex-Kantenfilter, $\lambda > 290$ nm)

3.3.2 Belichtung der Verbindung **19a**

Die Abbildungen 3.3.2-1 und 3.3.2-2 zeigen das photochemischen Verhalten der Verbindung **19a** nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm. Schon nach 1min ist eine cis-trans-Isomerisierung zu beobachten. Das Maximum bei 330 nm baut sich langsam ab und es bildet sich eine Schulter bei 309 nm, welche der sich bildenden cis-Verbindung zugeordnet werden kann. Der isosbestische Punkt tritt bei 273 nm auf. Nach $t = 3\text{ h}$ ist keine weitere Isomerisierung mehr zu beobachten, daß photostationäre Gleichgewicht ist erreicht, der Abbau bzw. die Zersetzung aber schon fortgeschritten.

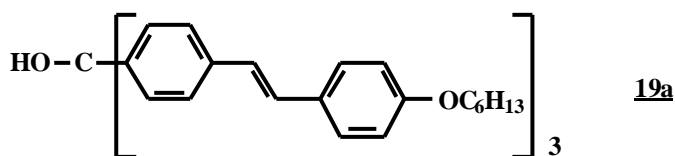
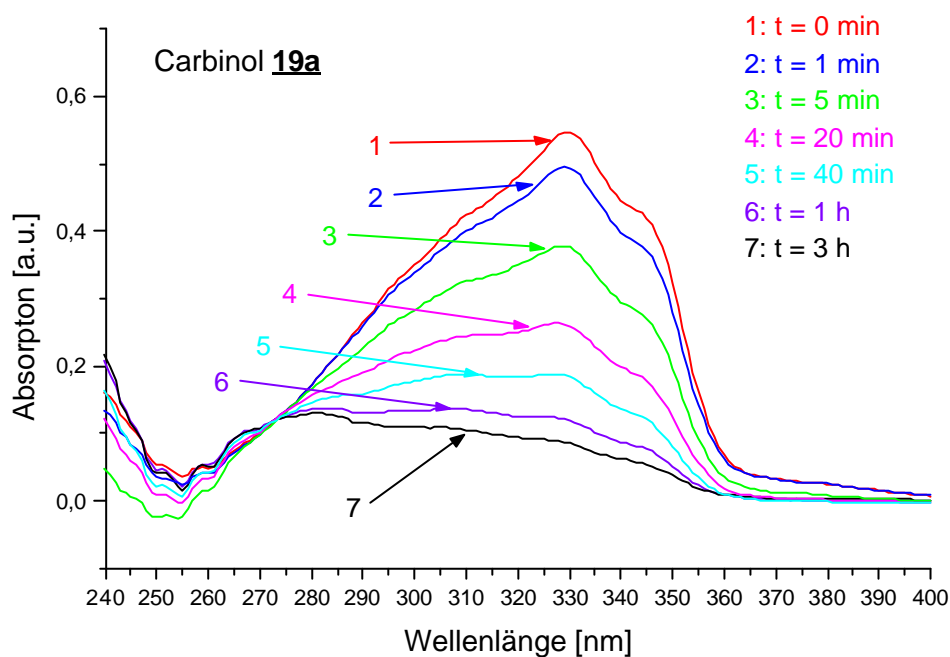


Abb. 3.3.2-1 Belichtung der Verbindung **19a** $\lambda = 366\text{ nm}$, THF

Auch dieser Vorgang kann mit Hilfe der NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Dazu werden 1.8 mg **19a** in 0,7 ml THF- d_8 in einem Quarz-NMR-Röhrchen gelöst und durch 5-minütiges Einleiten von Argon von Sauerstoff befreit. Anschließend wird die Probe durch einen Pyrex-Kantenfilter mit einer Hanovia 450W Quecksilber-Mitteldruckdampflampe belichtet.

Nach $t = 1$ min sieht man im ^1H -NMR-Spektrum neue Signale bei $\delta = 3.92$ (OCH_2 -cis), $\delta = 6.48$ ($^3J = 12.1$ Hz) und $\delta = 6.74$, was das Auftreten der cis-Komponente verifiziert. Eine 30 minütige Belichtung ändert das Spektum kaum. Der Abbau erfolgt bei **19a** langsam im Vergleich zu **25a**. Das cis-trans-Verhältnis beträgt ca. 1/7.

Die NMR-Untersuchungen zeigen auch hier einen einheitlichen Reaktionsverlauf.

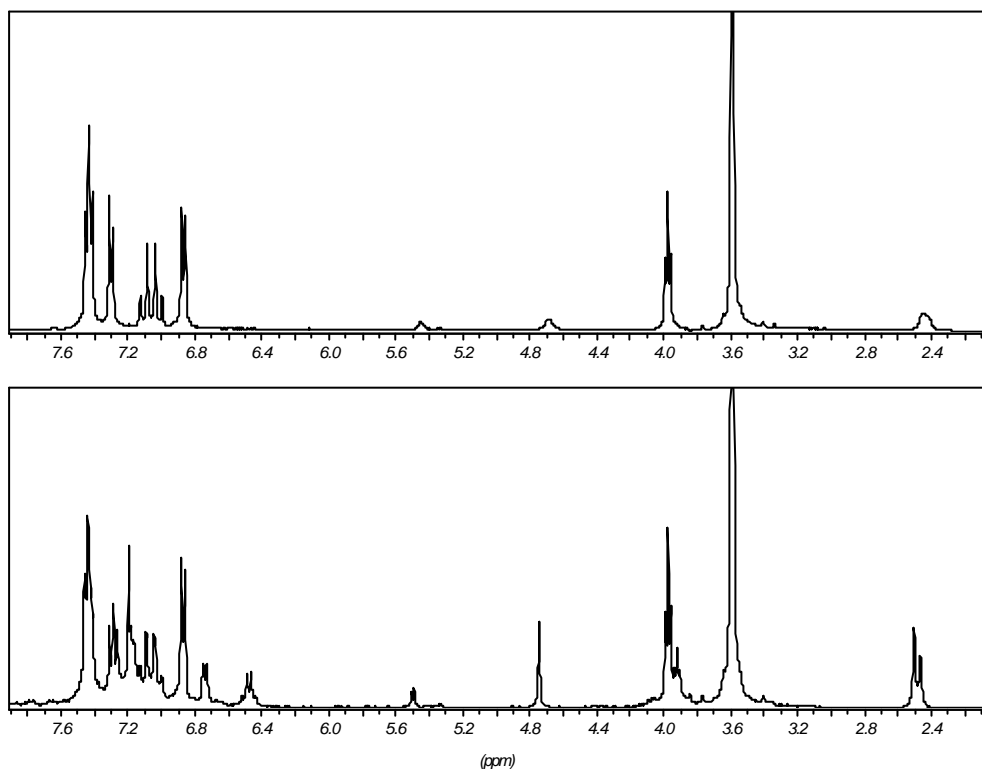


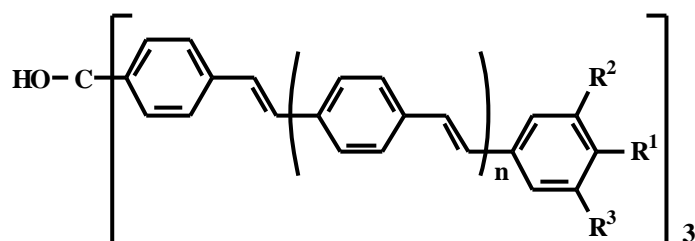
Abb. 3.3.2-2 ^1H -NMR-Spektren (THF- d_8) von der Verbindung **19a**,

oben : $t = 0$ min Bestrahlung

unten : $t = 30$ min Bestrahlung (Pyrex-Kantenfilter, $I > 290$ nm)

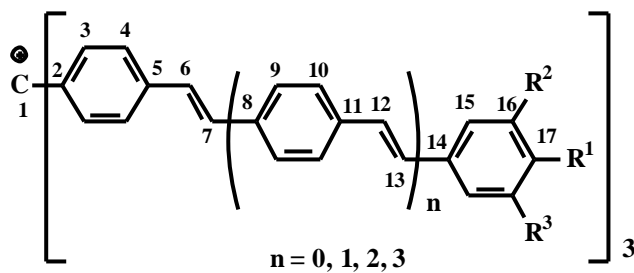
4 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuartiger organischer Materialien, die eine Absorption im NIR-Bereich besitzen. Zu diesem Zweck wurden höher konjugierte Carbinole und Tetrakis(stilbenyl)methane synthetisiert und aus den Carbinolen mit Trifloressigsäure Carbokationen-Salze hergestellt. Die Darstellung der Oligomeren erfolgte durch eine konvergente Synthesestrategie, bei der die meisten der synthetisierten Vorstufen in mehreren Folgereaktionen eingesetzt werden konnten. Als Schlüsselschritt der Synthesen wurde fast ausschließlich die Horner-Reaktion angewendet. Die Vorteile lagen dabei in der leichten Zugänglichkeit der Edukte, in hohen Produktausbeuten und vor allem in der hohen *trans*-Selektivität der Reaktion. Die insgesamt bearbeiteten Carbinole, Carbokationen und Tetrakis(stilbenyl)methane sind in den Tabellen 4-1 bis 4-3 zusammengestellt.



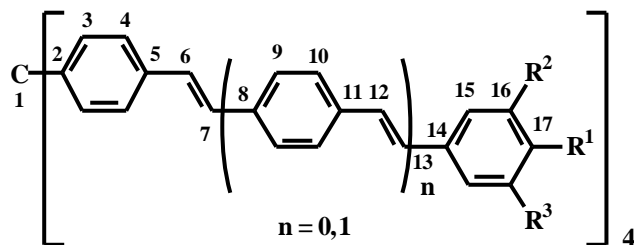
		R ¹	R ²	R ³	Ausbeute
n = 0	19a	OC ₆ H ₁₃	H	H	70 %
	19b	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	H	65 %
	19c	OC ₁₂ H ₂₅	H	H	70 %
	19d	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	58 %
	19e	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	75 %
	19f	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H	68 %
	19h	N(CH ₃) ₂	H	H	65 %
n = 1	20	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	52 %
n = 2	21	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	65 %
n = 3	22	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	65 %
n = 1	23	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H	25 %
n = 2	24	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H	25 %

Abb. 4-1 Synthese der Trisstilbenmethanole



		R ¹	R ²	R ³
n = 0	19a ^A	OC ₆ H ₁₃	H	H
	19c ^A	OC ₁₂ H ₂₅	H	H
	19d ^A	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
	19e ^A	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅
	19f ^{2A}	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H
n = 1	20 ^A	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
n = 2	21 ^A	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
n = 3	22 ^A	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
n = 1	23 ^{2A}	N{CH ₂ CH(C ₆ H ₁₃) ₂ } ₂	H	H

Abb. 4-2 Synthese der Carbokationen



		R ¹	R ²	R ³	Ausbeute
n = 0	25a	OC ₆ H ₁₃	H	H	87 %
	25b	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	H	80 %
	26a	OC ₁₂ H ₂₅	H	H	78 %
	26b	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	H	83 %
	27	N(CH ₃) ₂	H	H	75 %
n = 1	28	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	48 %

Abb. 4-3 Synthese der Tetrastilbenylmethane

Die effektiven Konjugationslängen (EKL) der Carbinole und Carbokationen wurden mit Hilfe der Fitfunktion aus Gleichung (1) berechnet.

$$I_{(n)} = I_{\infty} - B \cdot \exp(-n \cdot A) \quad [\text{Gl-1}]$$

Tabelle 4-1 gibt die dabei erhaltenen Grenzwerte für die Absorptionsmaxima und die dafür benötigte Anzahl an Repetiereinheiten wieder.

Tab. 4-1 Ergebnisse der Fitfunktion

	Carbinole		Carbokationen	
	λ_{max} [nm]	n_{EKL}	λ_{max} [nm]	n_{EKL}
Alkoxy-Verbindung	415	$7.6 < 8$	879	$7.6 < 8$
Dialkylamino- Verbindung	421	$3.6 < 4$	827	$7.2 < 8$

Mit zunehmender Ausdehnung des π -Systems wird der HOMO-LUMO Abstand des energieärmsten $\pi-\pi^*$ -Übergangs geringer und die Absorption zum sichtbaren Bereich hin bathochrom (langwellig) verschoben. Die Substitution mit einem Dialkylamino-Rest bewirkt ebenfalls eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande.

Tab. 4-3 UV/Vis-spektroskopische Daten der Carbinole und Carbokationen (in CDCl_3 bzw. $\text{CDCl}_3 / \text{CF}_3\text{COOH}$)

n	Alkoxysubstituierte Carbinole und Carbokationen				Dialkylaminosubstituierte Carbinole und Carbokationen			
		λ_{max} [nm]		λ_{max} [nm]		λ_{max} [nm]		λ_{max} [nm]
1	19d	333 nm	19d^A	746 nm	19f	375 nm	19f^{nA}	622 nm
2	20	372 nm	20^A	815 nm	23	411 nm	23^{nA}	740 nm
3	21	394 nm	21^A	850 nm	24	419 nm	24^{nA}	790 nm
4	22	403 nm	22^A	864 nm				

Umgekehrt verhält es sich bei den Carbokationen. Hier absorbieren die dialkylaminosubstituierten Verbindungen bei kürzerer Wellenlänge als die alkoxy-substituierten, da bei der Herstellung der Kationen aus den Carbinolen ,zuerst der Sickerstoff als elektronenreichste Stelle protoniert wird. Dabei hat die Menge an zugesetzter Trifluoressigsäure einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung der Carbokationen aus den Carbinolen (s. Tabelle 4-3). Während bei den alkoxy-substituierten Carbinolen das Gleichgewicht zwischen Carbinol und Carbokation schon nach Zusatz von ca 4 % Trifluoressigsäure erreicht ist, benötigt man bei den dialkylaminosubstituierten Carbinolen eine wesentlich höhere Säurekonzentration (10 %) zur vollständigen Protonierung ($n = 4$). Beiden Systemen ist gemein, daß nach Überschreiten der benötigten Gleichgewichtskonzentration an Trifluoressigsäure, eine Erhöhung der Säuremenge einen Abbau des Chromophors zur Folge hat. Offensichtlich wird dann die Doppelbindung protoniert, ein Vorgang der allerdings reversibel ist und keine Isomerisierungen beinhaltet.

E/Z-Isomerisierungen finden allerdings durch Bestrahlungen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 366$ nm statt. Bei dem Tetrakis(stilbenyl)methan **25a** liegt das photostationäre Gleichgewicht bei ca 1/9 (*Z/E*), bei dem Tris(stilbenyl)methanol **19a** liegt es bei 1/7 (*Z/E*).

Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßling oder in reiner Phase zwischen NaCl-Platten mit einem Acculab 4 IR-Spektrometer der Firma Beckman gemessen.

Die Messungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer des Typs AC 200 bzw. AM 400 der Firma Bruker durchgeführt. Als Lösungsmittel dienten CDCl_3 , CD_2Cl_2 , THF-d_8 , Aceton- d_6 , DMSO-d_6 . Als interner Standard diente das ^2H -Locksignal bzw. das ^{13}C -Signal des Lösungsmittels bei Raumtemperatur.

Die Aufnahme der FD-Massenspektren erfolgte an einem MAT95 Spektrometer der Firma Finnigan (5kV Ionisierungsenergie). Bei den gemessenen Massenspektren handelt es sich ausnahmslos um FD-Spektren.

Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor des Fachbereichs Chemie und Pharmazie der Universität Mainz durchgeführt.

Für die Messung der UV/Vis-Spektren wurde ein MCS224/MCS234-Diodenarray UV/Vis Spektrometer der Firma Zeiss verwendet.

Zur Messung von Fluoreszenzspektren wurde Perkin Elmer LS 50B verwendet.

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel DC-Folien 60 E_{54} (0.2 mm) der Firma Merck verwendet. Die Detektion erfolgte mittels Fluoreszenzlöschung oder durch Anfärben mit Iod.

Alle chromatographischen Trennungen wurden mit Kieselgel (60-230 mesh) (Merck) durchgeführt.

Die DSC-Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Perkin-Elmer (Modell DSC 2-C) durchgeführt. Die Kühlung und nachfolgendes Wiederaufheizen erfolgte in der Regel mit einer Rate von 10 °C pro Minute.

Alle angegebenen Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi bestimmt und sind unkorrigiert.

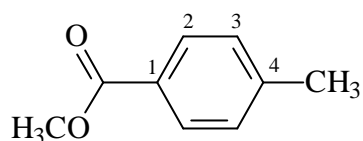
Für Photoreaktionen wurde eine Hanovia 450 W-Quecksilbermitteldrucklampe mit Pyrex- bzw. Vycor-Filter verwendet.

Für die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen stand ein Mikroskop der Firma Leitz (Modell Ortholux II Pol-BK) zur Verfügung. Die Proben wurden als dünne Schichten zwischen Objektträger und Deckglas präpariert. Die Temperierung erfolgte mit einem Heiztisch der Firma Mettler (Modell FP52) . Als Filmmaterial wurde ein Farbdiafilm verwendet (Kodak-Ektachrom 400 ASA).

Die Synthese von N-Phenyl-4-hexyloxybenzaldimin, 4-Hexyloxybenzaldehyd, 3,4-Dihexyloxybenzaldehyd, 4-Dodecyloxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihexyloxybenzylalkohol, 3,4,5-Trihexyloxybenzaldehyd erfolgte nach Literaturvorschriften^[39]. Die physikalischen Eigenschaften und spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Abweichend von der IUPAC-Nomenklatur wird folgendes Nummerierungssystem verwendet:

4.1.1 4-Methylbenzoesäuremethylester (2)



68 g (0.5 mol) 4-Methylbenzoesäure und 80 g (2.5 mol) wasserfreier Methylalkohol werden mit 19.3 g konz. Schwefelsäure versetzt und 5 h unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschuß erhitzt. Danach wird das überschüssige Methanol abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird in die fünffache Menge Eiswasser gegeben. Man trennt die organische Schicht ab und ethert die wäßrige Phase noch dreimal aus. Die vereinigten organischen Schichten werden mit konz. Sodalösung und mit Wasser neutral gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert.

Ausbeute : 74.8 g (82 %) (Lit^[28] : 90 %), Schmelzpunkt : 30 °C

¹H NMR (400MHz, CDCl₃):

δ = 2.37 (s, 3 H, CH₃), 3.87 (d, 3 H, OCH₃), 7.20, 7.90 (AA'BB' 4 H, 2,3-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 21.5 (1 C, CH₃), 51.8 (1 C, OCH₃), 127.6 (1 C_q, C-4), 129.1, 129.6 (4 C, C-2,3),
(143.5 (1 C_q, C-1), 167 (1 C, COOCH₃)).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2930, 1710, 1605, 1500, 1425, 1270, 1160, 1105, 1015, 835, 750, 685.

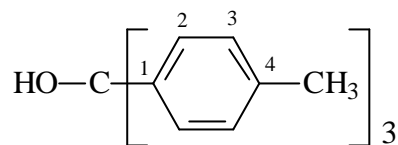
MS (FD) :

m/z (%) = 150 [M⁺] (100).

Elementaranalyse

C ₉ H ₁₀ O ₂ (150.16)	ber.:	C	71.98 %	H	6.71 %
	gef.:	C	71.93 %	H	6.69 %

4.1.2 Tris(4-methylphenyl)methanol (**3**)



In einem Dreihalskolben werden 12 g (0.5 mol) Magnesium mit 50 ml Ether überschichtet. Es werden 86 g (0.5 mol) 4-Bromtoluol in 300 ml Ether zugetropft und 1 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend werden 30 g (0.2 mol) 4-Methylbenzoesäuremethylester in 25 ml wasserfreiem Ether langsam zugetropft und 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 100 ml 10% HCl wird die wäßrige Phase mit Ether gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Zuletzt wird aus Petrolether (40-70 °C) umkristallisiert.

Ausbeute : 45 g (60 %) (Lit^[30,32] : 63 %) Schmelzpunkt : 94.5 °C (Lit^[30,32] : 94 °C)

¹H NMR (400MHz, CDCl₃):

δ = 2.33 (s, 9 H, CH₃), 2.69 (s, 1 H, HOC), 7.10, 7.15 (AA'BB' 12 H, 2,3-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 21.0 (3 C, CH₃), 81.7 (1 C, HOC), 127.9, 128.6 (12 C, C-2,3), 136.8 (3 C_q, C-4), 144.5 (3 C_q, C-1).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3420, 3010, 2910, 2850, 2720, 1900, 1770, 1645, 1600, 1590, 1505, 1395, 1320, 1270, 1180, 1145, 1110, 1005, 905, 815, 780, 720, 635.

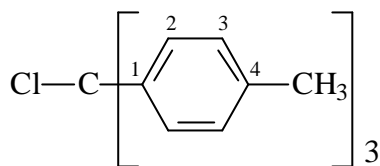
MS (FD) :

m/z (%) = 285 [M⁺-OH](11), 302 [M⁺•](100).

Elementaranalyse

C ₂₂ H ₂₂ O (302.42)	ber.:	C	87.38 %	H	7.33 %
	gef.:	C	87.29 %	H	7.14 %

4.1.3 Tris(4-methylphenyl)methylchlorid (4)



a) 10 g (33.1 mmol) Tris(4-methylphenyl)methanol werden mit 5 g (63.5 mmol) Acetylchlorid 2h auf 50 °C erhitzt. Das Rohprodukt reinigt man durch Auswaschen mit Petrolether.

b) 350 ml CCl₄, 1 l Toluol und 1 l CS₂ werden in 4 l-Dreihalskolben vorgelegt und 350 g AlCl₃ in kleinen Portionen unter Rühren während 3 Tagen zugegeben und einen weiteren Tag gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam unter Rühren auf 2 kg Eis gegeben. Man trennt die organische Phase ab, die wäßrige Phase wird dreimal mit 25 ml Chloroform extrahiert. In die vereinigten organischen Phasen wird HCl-Gas eingeleitet. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zuletzt wird aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute : a) 10.5 g (99 %) (Lit^[32] : 98 %), Schmelzpunkt : 178 °C (Lit^[32] : 170-172 °C).

b) 152 g (25 %) (Lit^[31] : 32.8 %)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃):

δ = 2.37 (s, 9 H, CH₃), 7.14 (AA'BB' 12 H, 2,3-H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 21.1 (3 C, CH₃), 128.6, 129.6 (12 C, C-2,3), 137.5 (3C_q, C-4), 142.8 (3 C_q, C-1).

IR (KBr)

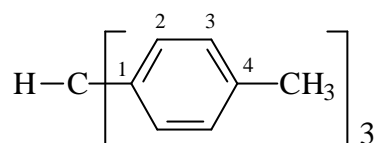
$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3360, 3050, 2910, 2850, 2720, 1910, 1770, 1645, 1600, 1570, 1495, 1435, 1395, 1310, 1200, 1180, 1135, 1110, 1015, 1005, 900, 815, 780, 750, 715, 695, 630.

MS (FD) :

m/z (%) = 320 [M⁺] (100).

Elementaranalyse

$C_{22}H_{21}Cl$ (320.13)	ber.:	C	82.35 %	H	6.60 %
	gef.:	C	82.29 %	H	6.57 %

4.1.4 Tris(4-methylphenyl)methan (6)

Eine Lösung von 10 g (31.17 mmol) Tris(4-methylphenyl)methylchlorid in 50 ml wasserfreiem Ethanol wird 48 h unter Rückfluß gekocht und abfiltriert. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wird über Kieselgel (\varnothing 10 \times 12 cm) mit $CHCl_3$ als Elutionsmittel chromatographiert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute : 8.75 g (98 % d.Th).

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$):

$\delta =$ 2.35 (s, 9 H, CH_3), 5.48 (s, 1 H, **HC**), 7.04, 7.12 (AA'BB' 12H, 2,3-**H**).

^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$):

$\delta =$ 21.0 (3 C, CH_3), 55.8 (1 C, **HC**), 129.0, 129.6 (12 C, **C-2,3**), 135.7 (3 C_q , **C-4**), 141.43 (3 C_q , **C-1**).

IR (NaCl)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 300, 2900, 2860, 1890, 1570, 1500, 1440, 1180, 1110, 1020, 810, 760

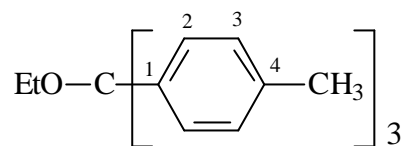
MS (FD) :

m/z (%) = 286 [$M^{+\bullet}$] (100).

Elementaranalyse

$C_{22}H_{22}$ (286.42)	ber.:	C	92.26 %	H	7.44 %
	gef.:	C	92.16 %	H	7.41 %

4.1.5 Ethyl [tris(4-methylphenyl)methyl] ether (5)



720 mg (31.17 mol) Natrium werden in 10 ml wasserfreiem Ethanol gelöst. In einem Kolben werden 10 g (31.17 mmol) Tris-(4-methylphenyl)methylchlorid vorgelegt und in die Natriumethylatlösung langsam zugetropft. Die erstarrte Reaktionsmischung wird mit Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Nach Abdestillieren des Methylenchlorids erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute :10.2 g (99 %) (Lit^[30] :98 %) Schmelzpunkt : 112 °C (Lit^[30] : 111°C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 1.26 (t, 3 H, OCH₂CH₃), 2.35 (s, 9 H, CH₃), 3.14 (q, 2 H, OCH₂), 7.13, 7.37 (AA'BB' 12 H, 2,3-H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 15.4 (1C, OCH₂CH₃), 21.1 (1 C, CH₃), 59.3 (1 C, OCH₂), 86.1 (1 C, COCH₂CH₃), 128.5 (4 C, C-2,3), 136.3 (1C_q, C-4), 142.0 (1 C_q, C-1).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2960, 2900, 2860, 1610, 1500, 1440, 1370, 1220, 1180, 1150, 1110, 1070, 1020, 920, 820, 810, 780, 765, 720

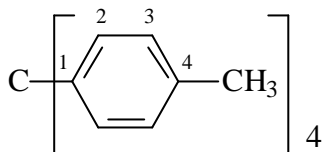
MS (FD) :

m/z (%) =330 [M⁺] (100).

Elementaranalyse

C ₂₄ H ₂₆ O (330.47)	ber.:	C	87.23 %	H	7.73 %
	gef.:	C	86.91 %	H	7.84 %

4.1.6 Tetrakis(4-methylphenyl)methan (**7**)



In einem Dreihalskolben werden 23 g Magnesiumspäne vorgelegt und mit 50 ml Ether überschichtet. 80.2 g (469 mmol) 4-Bromtoluol in 300 ml Ether werden langsam zugetropft und 1h unter Rückfluß gekocht. Anschließend werden 75 g (234 mmol) Tris-(4-methylphenyl)methylchlorid in 1.2 l trockenem Toluol zugegeben und 3 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Eiswasser wird mit 500 ml halbkonzentrierter HCl versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Wasserdampfdestillation erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute : 20,58 g (23 %) [Lit^[33]. :12 %] Schmelzpunkt : 246 °C [Lit^[33]. : 254,5-255.5 °C]

¹H NMR (200MHz, CDCl₃):

δ = 2.34 (s, 12 H, CH₃), 7.15, 7.26 (AA'BB' 16 H, 2,3-H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 33.1 (4 C, CH₃), 128.6, 131.2 (16 C, C-2,3), 135.7 (4 C_q, C-4), 146.3 (4 C_q, C-1).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3000, 2890, 1910, 1890, 1600, 1560, 1500, 1440, 1400, 1310, 1270, 1190, 1110, 1020, 950, 845, 810, 780, 720, 635.

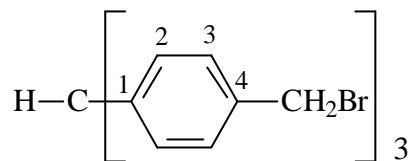
MS (FD) :

m/z (%) =376 [M⁺•] (100).

Elementaranalyse

C ₂₉ H ₂₈ (376.54)	ber.:	C 92.50 %	H 7.50 %
	gef.:	C 92.38 %	H 7.27 %

4.1.7 Tris(4-bromomethylphenyl)methan (9)



10.0 g (35.0 mmol) Tris(4-methylphenyl)methan werden in 100 ml Dibrommethan zum Sieden erhitzt, 6 ml (105.0 mmol) Brom, gelöst in 10 ml Dibrommethan werden innerhalb von 2 h zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 h zum Rückfluß erhitzt. Danach wird die Reaktion abgebrochen, indem die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegeben wird. Die organische Phase wird einmal mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus Petrolether (40-70°C) umkristallisiert. Auf Grund der nicht vollständigen Trennung des entstandenen Substanzgemisches konnte kein vollständig sauberes Produkt erhalten werden. Aus diesem Grund wurde auf eine vollständige Charakterisierung verzichtet.

Ausbeute : 10.9 g (60 % d.Th.).

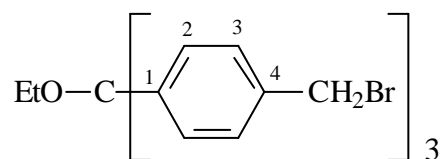
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 4.46(s, 6 H, CH_2Br), 5.49 (s, 1 H, **HC**), 7.06, 7.29 (AA'BB' 12 H, 2,3-**H**).

MS (FD):

m/z (%) = 523(M^+) (100).

4.1.8 Ethyl[tris(4-(bromomethylphenyl)methyl]ether (8)



1g (3,03 mmol) Ethyl[tris(4-methylphenyl)methyl]ether, 1,62 g (9.1 mmol) NBS und 2 mg AIBN werden in 200 ml wasserfreiem CCl_4 20 h unter Rückfluß und Belichten (500W-Lampe) über einem IR-Strahler gekocht, wobei mit einem KPG-Rührer kräftig gerührt wird. Nach Erkalten der Lösung wird das Succinimid abgesaugt und mit wenig CCl_4 gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden einmal mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt. Dann wird das Produkt mit Petrolether(40-70°C) ausgefällt.

Ausbeute : 780 mg (45 % d.Th.)

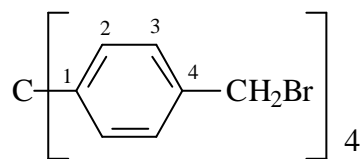
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 1.27 (t, 3 H, CH_3), 3.14 (m, 2 H, OCH_2), 4.46(s, 6 H, CH_2Br), 7.06, 7.29 (AA'BB' 12 H, 2,3-H)

MS (FD):

m/z (%) = 568($\text{M}^{+\bullet}$) (100).

4.1.9 Tetrakis(4-bromomethylphenyl)methan (10)



10g (26.6 mmol) Tetrakis(4-methylphenyl)methan, 19 g (106.7 mmol) NBS und 2 mg AIBN werden in 500 ml wasserfreiem CCl_4 20 h unter Rückfluß und Belichten (500W-Lampe) über einem IR-Strahler gekocht, wobei mit einem KPG-Rührer kräftig gerührt wird. Nach Erkalten der Lösung wird das Succinimid abgesaugt und mit wenig CCl_4 gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden einmal mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt. Dann wird das Produkt mit Petrolether(40-70°C) ausgefällt.

Ausbeute : 6.5 g (35 % d.Th.)

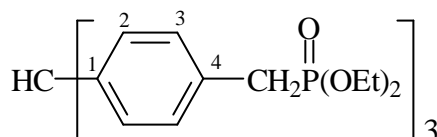
^1H NMR (200 MHz, DMSO):

$\delta =$ 4.65 (s, 8 H, CH_2Br), 7.20, 7.36 (AA'BB' 16 H, 2,3-**H**).

MS (FD):

m/z (%) = 692(M^+) (100).

4.1.10 4-{Bis[4-([diethylphosphoryl]methyl)phenyl]-methyl}benzylphosphonsäurediethylester (12)



10.9 g (21 mmol) Tris[4-(brommethyl)phenyl]methan werden zusammen mit 9 g (75 mmol) Triethylphosphit 8 h auf 160 °C erhitzt. Hierbei wird entstehendes Ethylbromid durch einen auf 60 °C temperierten Kühler mit nachfolgendem Destillationsaufsatz abdestilliert. Anschließend entfernt man überschüssiges Triethylphosphit im Vakuum. Das Phosphonat fällt als schwachgelbes Öl an. Das Rohprodukt ist noch schwach mit Mono- und Diphosphonaten verunreinigt, die nicht abgetrennt werden konnten. Sie lassen sich jedoch in den folgenden Reaktionsstufen entfernen. Daher wird das Phosphonat ohne weitere Reinigung in den folgenden Syntheseschritten eingesetzt.

Rohausbeute : 14.6 g (100 % d.Th.).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 1.16 (s, 18 H, CH_3), 3.05 (d, $^2J_{\text{H,P}}=21.4$ Hz 6 H, CH_2P), 3.94 (m, 12 H, OCH_2), 5.40 (s, 1 H, **HC**), 6.95, 7.13 (AA'BB' 12 H, 2,3-**H**)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 16.2 (6 C, CH_3), 32.6, 34.0 (3 C, CH_2P), 55.7 (1 C, **HC**), 129.5, 129.7 (12 C, **C-2,3**), 142.4 (6 C_q , **C-1,4**).

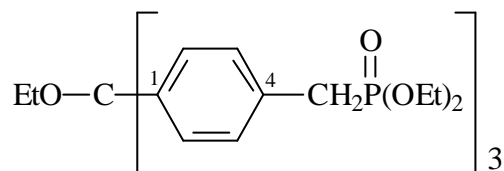
IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2980, 2900, 1650, 1510, 1390, 1240, 1150, 960, 760, 660.

MS (FD) :

m/z (%) = 695 [M⁺•] (100).

4.1.11 4-{Bis[4-([diethylphosphoryl]methyl)phenyl]-ethoxymethyl}benzylphosphonsäurediethylester (11)



780 mg (1.4 mmol) Ethyl[tris(4-bromomethylphenyl)methyl]ether und 697.9 mg (4.2 mmol) Triethylphosphit werden zusammengegeben und 4 h bei 160 °C Badtemperratur erhitzt.

Rohausbeute : 1.02 g (100 %)

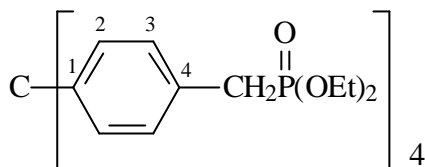
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 1.17 (t, 21 H, CH₃), 3.02 (q, 2 H, OCH₂CH₃), 3.09 (d, ²J_{H,P} = 21.4 Hz 16 H, CH₂P), 3.97 (m, 12 H, OCH₂), 7.16, 7.21 (AA'BB' 12 H, 2-H,3-H).

MS (FD) :

m/z (%) = 738 (M⁺•)(100).

4.1.12 4-(Tris{4-[(diethoxyphosphoryl)methyl]phenyl}-methyl)benzylphosphonsäurediethylester (13)



6.5 g (9.4 mmol) Tetrakis(4-bromomethylphenyl)methan und 7.8 g(47.0 mmol) Triethylphosphit werden in einen 250 ml Kolben mit Claisenaufsatz und Liebigkühler gegeben und auf 160 °C erhitzt. Das entstehende Ethylbromid wird abdestilliert. Nach 8 h Reaktionsdauer destilliert man das überschüssige Triethylphosphit im Vakuum ab und belässt die Substanz mehrere Stunden bei 60 °C (Wasserbad) an der Vakuumlinie. Man erhält eine gelbe, harzige Substanz.

Rohausbeute : 8.66 g (100 %)

¹H NMR (200MHz, CDCl₃):

δ = 1.19 (m, 24 H, **CH₃**), 3.03 (d, ²J_{H,P} = 21.5 Hz 8 H, **CH₂P**), 3.90 (m, 16 H, **OCH₂**), 7.01 (AA'BB' 16 H, 2,3-**H**).

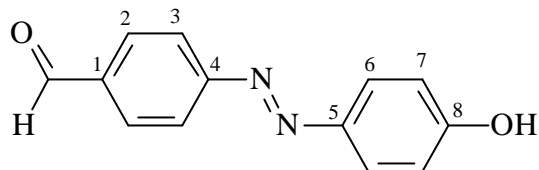
IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 700, 740, 800, 860, 910, 1020, 1100, 1160, 1240, 1360, 1390, 1410, 1440, 1500, 1630, 2960, 2990.

MS (FD) :

m/z (%) =920 [**M⁺**] (100).

4.1.13 4-[(E)-2-(4-hydroxyphenyl)diazenyl]benzaldehyd (17g)



Zu 3.96 g (37.0 mmol) 4-Aminobenzaldehyd gibt man 14 ml halbkonzentrierte Salzsäure und läßt unter Rühren und Kühlen (Temperatur muß unter 0°C gehalten werden) analog einer Literaturvorschrift³ eine Lösung von 17.25 g (250 mmol) Natriumnitrit in 100 ml Wasser zutropfen. Die so bereitete Lösung des Diazoniumsalzes wird bei 5 – 10°C zu einer Lösung von 3.5 g (37 mmol) Phenol in wäßriger Natronauge, wiederum analog einer Literaturvorschrift⁴, zutropft. Man verdünnt mit Wasser und salzt den entstandenen Farbstoff aus. Die Verbindung wird durch Umkristallisieren aus einem Ethanol / Wasser-Gemisch gereinigt.

Ausbeute : 5.19 g (62 %) (Lit^[43]:65 %); Schmelzpunkt : 182 °C.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃):

$\delta =$ 3.52 (s, 1H,OH), 6.92 (AA' 2 H, 7-H) 7.82 (BB' 2 H, 6-H), 7.93 (AA' 2 H, 3-H),
8.05 (BB' 2 H, 2-H),10.06 (s, 1 H, CHO)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃):

$\delta =$ 115.9 (2 C, C-7), 122.2, 125.1, 130.4 (6 C, C-2,3,6), 136.1 (1 C_q, C-1), 144.1 (1 C_q, C-5),
155.8 (1 C_q, C-4), 166.0 (1 C_q, C-8), 192.3 (1 C, CHO)

IR (KBr)

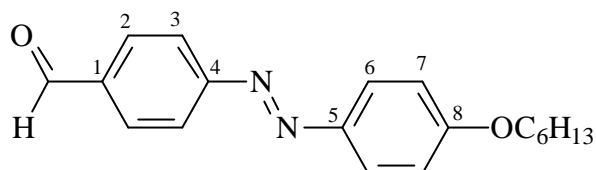
$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3400, 1675, 1600, 1580, 1570, 1500, 1490, 1465, 1390, 1280, 1200, 1140,
1100, 835, 820, 655

MS (FD) :

m/z (%) =226 [M⁺](100).

Elementaranalyse

$C_{13}H_{10}N_2O_2$ (226.24)	ber.:	C	69.02 %	H	4.46 %	N	12.38 %
	gef.:	C	69.04 %	H	4.35 %	N	12.35 %

4.1.14 4{(E)-[4-(hexyloxy)phenyl]diazenyl}benzaldehyd (17h)

Eine Mischung von 4.71 g (20.8 mmol) Benzaldehyd **17g**, 8.25 g (49.9 mmol) Hexylbromid, 6.25 g (45.2 mmol) Kaliumcarbonat und eine Spatelspitze Kaliumiodid in 150 ml wasserfreiem Dioxan wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird die noch heiße Lösung filtriert, um ausgefallene Salze abzutrennen.

Beim Abkühlen fällt das Rohprodukt aus. Zur Reinigung wird aus i-Propanol umkristallisiert. Man erhält ein dunkelrotes, feinkristallines Pulver.

Ausbeute : 1.94 g (30 % d.Th.) Schmelzpunkt 83 °C

 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.90 (t, 3 H, CH_3), 1.28-1.48 (m, 6 H, CH_2), 1.85 (m, 2 H β - CH_2), 4.03 (t, 2 H, OCH_2),
6.98 (AA' 2 H, 7-H), 7.92 (BB' 2 H, 6-H), 7.95-8.00 (AA'BB' 4 H, 2,3-H),
10.06 (s, 1 H, CHO)

 ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$):

δ = 14.0 (1 C, CH_3), 22.6,25.7, 29.1, 31.6 (4 C, CH_2), 68.5 (1 C, OCH_2), 114.9(2 C, C-7),
123.0, 125.4,130.7 (6 C, C-2,3,6), 136.9 (1 C_q , C-1), 146.9 (1 C_q , C-5), 156.2 (1 C_q , C-4),
162.6 (1 C_q , C-8), 191.6 (1 C, CHO)

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2930, 2860, 1690, 1595, 1585, 1495, 1475, 1380, 1310, 1295, 1255, 1200,
1140, 1110, 1030, 855, 820, 730, 670.

MS (FD) :

m/z (%) = 310 [$M^{+\bullet}$] (100).

Elementaranalyse

$C_{19}H_{22}N_2O_2$ (310.40)	ber.:	C	73.52 %	H	7.14 %	N	9.03 %
	gef.:	C	73.52 %	H	7.14 %	N	9.03 %

4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Wittig-Horner-

Reaktion zur Synthese von stilbenoiden Verbindungen.

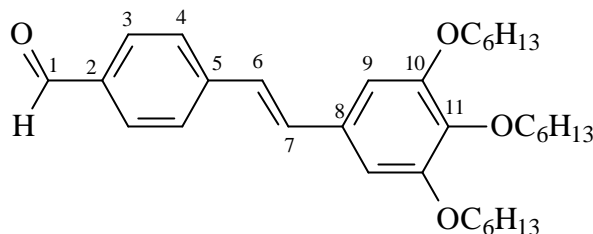
In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Dimrothkühler wird eine Mischung aus einer Base (im Überschuß) und einem Lösungsmittel vorgelegt. Die Reaktanden (Phosphonsäure-ester und Benzaldehyd) werden in einem der Vorschrift entsprechenden Lösungsmittel gelöst. Unter Argon wird die Suspension aus Base und Lösungsmittel auf 60°C erwärmt. Nun wird mehrmals abwechselnd die Apparatur evakuiert und mit Argon belüftet, um Sauerstoffreste zu entfernen. Danach wird mit Eiswasser auf 0°C gekühlt und die Lösung von Phosphonsäure-ester und Aldehyd langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich dunkelbraun. Nach Beendigung der Zugabe wird der Ansatz noch 4h auf 50°C erwärmt. Die Mischung wird anschließend auf Eiswasser gegeben, wobei sich das Rohprodukt abscheidet. Das Gemisch (Niederschlag und Flüssigkeit) wird dann mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Chloroforms erhält man das Rohprodukt. Die Verbindungen werden durch Umfällen aus Chloroform durch vorsichtige Zugabe von Ethanol gereinigt.

4.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift der Spaltung von Acetalen

Zu einer ca. 0.03 M Lösung des Acetals in $CHCl_3$ gibt man das gleiche Volumen 2n HCl. Zur Spaltung des Acetals rührt man 3 h bis 3 d bei Raumtemperatur. Danach wird die Chloroformphase abgetrennt, nacheinander mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

4.2.2 4-*-(E)*-2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzaldehyd

(17a)



Die Verbindung **17a** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 präpariert. Hierzu werden 10 g (30.3 mmol) Phosphonester **A** und 12.31g (30.3 mmol) des 3,4,5-Trihexyloxybenzylaldehyd **16** in 50 ml THF gelöst und in eine Suspension aus 6.75 g (60 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 50 ml THF zugetropft. Nach einer Reaktionsdauer von 12 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz auf 100 g Eis gegeben. Durch Zugabe von 50 ml CHCl_3 und 50 ml 2n HCl spaltet man das Acetal nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2.1. (Reaktionsdauer 12 h). Die Reinigung erfolgt mittels Säulenfiltration an Kieselgel \varnothing 10 \times 20 cm) mit Aceton/Petrolether(40-70): 1/15 als Elutionsmittel.

Ausbeute :12.64 g (82 %) [Lit^[46]. :79 %], gelbes Öl.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 0.89 (m, 9H, CH_3), 1.32-1.47 (m, 18H, CH_2), 1.77 (m, 6H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.97, 4.01 (2t, 6H, OCH_2), 6.72 (s, 2H, 9-H), 6.98 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.4$ Hz, 1H, 6-H), 7.15 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.4$ Hz, 2H, 7-H), 7.61, 7.84 (AA'BB' 4H, 3,4-H), 9.96 (s, 1H, CHO).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 14.0 (3C, CH_3), 22.6-31.7 (12C, CH_2), 69.2, 73.6 (3C, OCH_2), 105.6 (2C, C-9), 126.2, 132.4 (2C, C-6,7), 126.7, 130.2 (4C, C-3,4), 131.7 (1C_q, C-8), 135.1 (1C_q, C-5), 139.1 (1C_q, C-2), 143.5 (1C_q, C-11), 153.4 (2C_q, C-10), 191.5 (1C, C-1).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2960, 2920, 2860, 1690, 1595, 1570, 1555, 1110, 960, 830

UV (CHCl₃):

λ_{\max} = 355 nm, ϵ = 29765

MS (FD) :

m/z (%) = 508 [M⁺] (100).

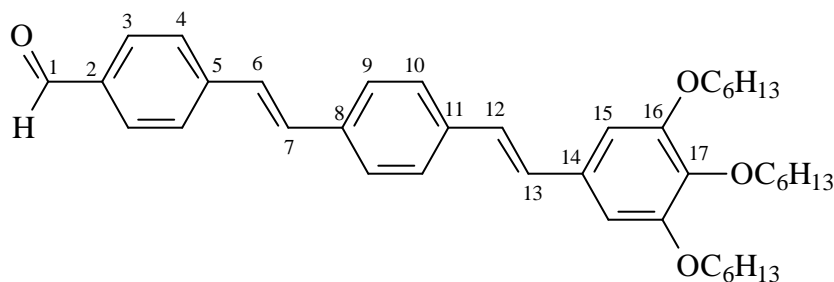
Elementaranalyse

C₃₃H₄₈O₄ (508.75)

ber.: C 77.91 % H 9.51 %

gef.: C 77.98 % H 9.52 %

4.2.3 all-(E)-4-[2-(4-{2-[3.4.5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]benzaldehyd (**17b**)



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 werden 1.9 g (5.9 mmol) Phosphonester **A** und 3.0 g (5.9 mmol) des Benzaldehyd **17a** in 10 ml THF gelöst und zu 485 mg (5 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 ml THF getropft. Nach einer Reaktionsdauer von 12 h bei Raumtemperatur wird die Mischung auf 20 g Eis gegeben. Durch Zugabe von 50 ml CHCl₃ und 50 ml 2n HCl spaltet man das Acetal nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2.1 (Reaktionsdauer 24 h). Das gelbe Rohprodukt wird in wenig CHCl₃ gelöst und mit Ethanol ausgefällt. Man erhält gelbe Kristalle, die bei 73 °C schmelzen.

Ausbeute : 2.87 g (80 % d.Th.)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.89 (m, 9H, CH₃), 1.32-1.48 (m, 18H, CH₂), 1.77 (m, 6H, β -CH₂), 3.96, 4.01 (2t, 6H,

OCH₂), 6.70 (s, 2H, 15-**H**), 6.95 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 1H, 12-**H**), 7.03 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 1H, 13-**H**), 7.12 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 1H, 6-**H**), 7.23 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 1H, 7-**H**), 7.49, 7.50 (AA'BB' 4H, 9,10-**H**), 7.63 (AA' 2H, 4-**H**), 7.85 (BB' 2H, 3-**H**), 9.97 (s, 1H, CHO).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (3C, CH₃), 22.6-31.8 (12C, CH₂), 69.4, 73.5 (3C, OCH₂), 105.6 (2C, C-15), 126.7, 126.8, 126.9, 127.0, 127.2, 129.4, 130.2, 131.7 (12C, C-3,4,6,7,9,10,12,13), 132.4, 135.4, 135.7, 137.8, 138.8, 143.5 (6C_q, C-2,5,8,11,14,17), 153.4 (2C_q, C-16), 191.4 (1C, C-1).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2980, 2960, 2940, 1690, 1590, 1570, 1500, 1460, 1430, 1380, 1340, 1260, 1240, 1170, 1130, 1110, 1020, 960, 840, 790.

UV (CHCl₃):

λ_{\max} = 380 nm, ϵ = 44223

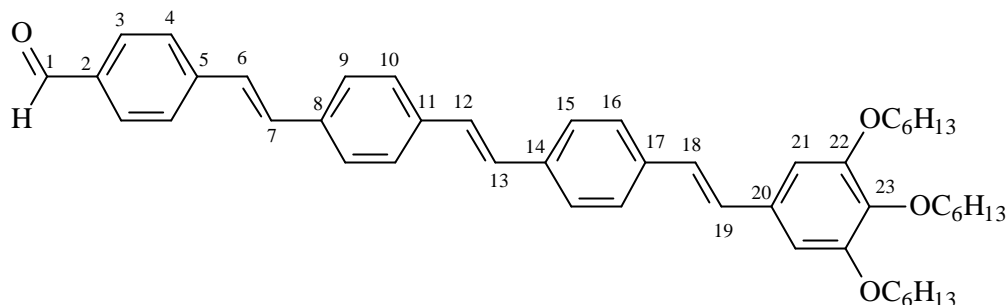
MS (FD) :

m/z (%) = 610 [M⁺](100)

Elementaranalyse

C ₄₁ H ₅₂ O ₄ (610.9)	ber.:	C 80.61 %	H 8.91 %
	gef.:	C 80.59 %	H 8.93 %

4.2.4 all-(E)-4-(2-{4[2-(4-{2-[3.4.5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}-phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)benzaldehyd (**17c**)



Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Arbeitvoschrift 5.2.

Es werden 1.05 g (3.3 mmol) des Phosphonester **A** und 2.0 g (3.3 mmol) des Benzaldehyds **17b** in 10 ml THF gelöst und in eine Suspension aus 420 mg (4.3 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 20 ml THF zugetropft. Das Reaktiosgemisch wird 2h erhitzt. Durch Zugabe von 20 ml CHCl_3 und 20 ml 2n HCl spaltet man das Acetal nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2.1 (Reaktionsdauer 12 h). Das gelbe Rohprodukt wird in wenig CHCl_3 gelöst und mit Ethanol ausgefällt. Man erhält gelbe Kristalle, mit T_g bei 164 °C.

Ausbeute : 1.69 g (72 % d.Th.).

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 0.89 (t, 9 H, CH_3), 1.28-1.48 (m, 18 H, CH_2), 1.79 (m, 6 H, CH_2), 3.94-4.03 (m, 6 H, OCH_2), 6.71 (s, 2 H, 21-**H**), 6.93 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.1$ Hz, 1H, 18-**H**) 7.04 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.1$ Hz, 1H, 19-**H**), 7.11 ("s" 2H, 12,13-**H**), 7.13 (d, 1H, 6-**H**), 7.21 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.1$ Hz, 7-H), 7.48-7.51 (m, 8 H, 9,10,15,16-**H**), 7.63, 7.84 (AA'BB' 4 H, 3-**H**,4-**H**), 9.97 (s, 1 H, 1-**H**).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 14.0(3 C, CH_3), 22.6, 25.8, 29.5, 30.3, 31.8 (12 C, CH_2), 69.6,73.6 (3 C, OCH_2), 105.5 (2 C, C-21), 126.8,126.9,127.0, 127.3, 130.3 (12 C, C-3,4,9,10,15,16 Signale teilweise überlagert), 127.2, 127.9, 128.9, 129.1, 131.3-138.7 (13 C, C-2,5,6,7,8,11,12,13,14,17,18,

19,20), 143.5 (1 C_q, C-23), 153.4 (2 C_q, C-22), 191.5 (1 C, C-1).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2920, 2840, 1690, 1580, 1490, 1460, 1420, 1380, 1340, 1230, 1160, 1110, 960, 840, 790, 720

UV (CHCl₃):

λ_{max} = 397 nm, ϵ = 65129

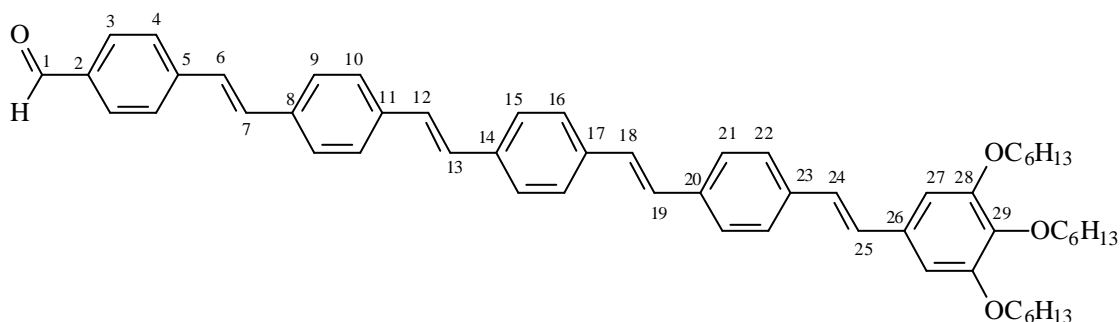
MS (FD) :

m/z (%) = 712 [M⁺•] (100).

Elementaranalyse

C ₄₉ H ₆₀ O ₄ (713.02)	ber.:	C 82.54 %	H 8.48 %
	gef.:	C 82.52 %	H 8.46 %

4.2.5 all-(E)-4-{2-[4-(2-{4[2-(4-{2-[3.4.5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}-phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}benzaldehyd (**17d**)



Die Verbindung **17d** wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 dargestellt. Hierzu werden 155 mg (0.49 mmol) Phosphonester **A**, 348 mg (0.49 mmol) Benzaldehyd **17c** in 10 ml THF und 105 mg (1.05 mmol) Kalium-*tert*-butylat, und 20 ml THF verwendet. Nach einer Reaktionsdauer von 12 h gibt man die Mischung auf 20 g Eis. Durch Zugabe von 20 ml CHCl₃ und 20 ml 2n HCl spaltet man das Acetal nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2.1. Das erhaltene Rohprodukt

wird gereinigt, indem man es in Chloroform löst und durch langsame Zugabe von Ethanol ausfällt. Man erhält gelbe Kristalle, die bei 352 °C schmelzen.

Ausbeute : 300 mg (75 % d.Th.)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.88 (t, 9 H, CH₃), 1.31-1.50. (m, 18 H, CH₂), 1.78 (m, 6 H, CH₂), 3.94-4.03 (m, 6 H, OCH₂), 6.70 (s, 2 H, 27-H), 6.95 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 1H, 24-H), 7.01 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 1H, 25-H), 7.11-7.28 (m, 6 H, 6,7,12,13,18,19-H), 7.48-7.53 (m, 12 H, 9,10,15,16,21, 22-H), 7.64, 7.86 (AA'BB' 4 H, 3,4-H), 9.98 (s, 1 H, 1-H).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2920, 2840, 1680, 1590, 1490, 1450, 1420, 1370, 1330, 1220, 1160, 1105, 960, 830, 780.

UV (CHCl₃):

λ_{\max} = 412 nm, ϵ = 77975.

MS (FD) :

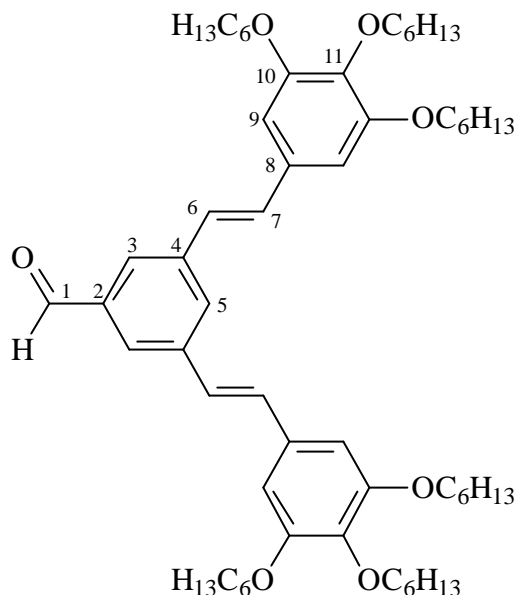
m/z (%) = 814 (M⁺) (100).

Elementaranalyse

C ₅₇ H ₆₆ O ₄ (815.15)	ber.:	C 83.99 %	H 8.16 %
	gef.:	C 83.94 %	H 8.12 %

4.2.6 all-(*E*)-3,5-Bis [2-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)ethenyl]benzaldehyd

(17f)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 werden 5.6 g (12.4 mmol) Diphosphonester **B** und 10.2 g (25.1 mmol) Trihexyloxybenzaldehyd in 60 ml THF gelöst und zu 4.0 g (37 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 140 ml THF getropft. Nach einer Reaktionsdauer von 1 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz 1 h zum Rückfluß erhitzt und dann auf 200 g Eis gegeben. Durch Zugabe von 100 ml CHCl_3 und 100 ml 2n HCl spaltet man das Acetal. Das erhaltene Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, 10×20 cm, Petrolether (40-70) (40-70) : Essigester = 10 : 1). Man erhält dunkelgelbe Kristalle, die bei 53 °C schmelzen.

Ausbeute : 7.5 g (66 %) [Lit^[46] : 79 %].

¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3):

δ = 0.90 (m, 18H, CH_3), 1.20-1.60 (m, 36H, CH_2), 1.78 (m, 12H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.97, 4.01 (2t, 12H, OCH_2), 6.73 (s, 4H, 9-H), 7.00, 7.14 (2d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 4H, 6,7-H), 7.80 ("s", 1H, 5-H), 7.85 ("s", 2H, 3-H), 10.04 (s, 1H, 1-H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.0$ (6C, CH_3), 22.7, 25.8, 29.4, 31.8 (24C, CH_2), 69.3, 73.6 (6C, OCH_2), 105.4 (4C, C-9),
126.0 (4C, C-3,6), 129.9 (1C, C-5), 130.9 (2C, C-7), 131.8 (2C_q, C-8), 137.2 (1C_q, C-2),
138.8 (4C_q, C-4,11), 153.4 (4C, C-10), 192.3 (1C, C-1).

MS (FD):

m/z (%): 910 (100, M^+).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2950, 2920, 2860, 1690, 1570, 1110, 955.

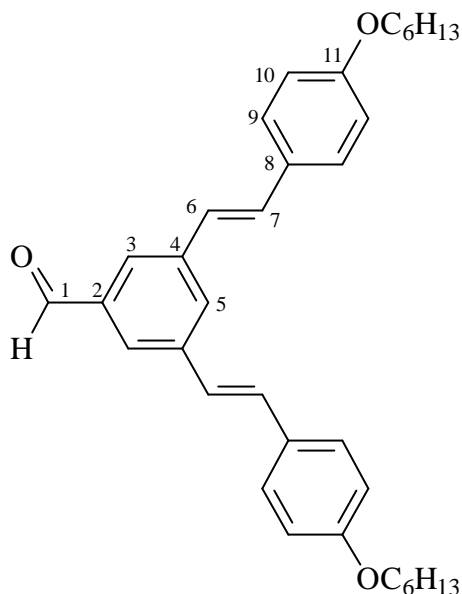
UV (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} = 329 \text{ nm}$, $\epsilon = 41253$.

Elementaranalyse

$\text{C}_{59}\text{H}_{90}\text{O}_7$ (911.4)	ber.:	C 77.76 %	H 9.95 %
	gef.:	C 77.39 %	H 9.80 %

4.2.7 all-(*E*)-3,5-Bis[2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl]benzaldehyd (17e)



Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2. 5.6 g (12.4 mmol) Diphosphonester **B** und 10.2 g (25.1 mmol) Hexyloxybenzaldehyd werden in 60 ml THF gelöst und zu 4.0 g (37 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 140 ml THF getropft. Nach einer Reaktionsdauer von 1 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz 1h zum Rückfluß erhitzt und dann auf 200 g Eis gegeben. Durch Zugabe von 100 ml CHCl_3 und 100 ml 2n HCl spaltet man das Acetal. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute : 12.64 g (82 %) [Lit^[46]. :79 %]. Schmelzpunkt 132 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 0.91 (t, 6H, CH_3), 1.34-1.46 (m, 12H, CH_2), 1.78 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.96, (t, 6H, OCH_2),
6.97, 7.15 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.4$ Hz, 2H, 6,7-**H**), 6.87, 7.44 (AA'BB' 8H,9,10-**H**),
7.73("s", 1H, 5-**H**), 7.81 ("s", 2H, 3-**H**) 10.01 (s, 1H, **CHO**).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 14.0 (2C, CH_3), 22.6-31.6 (8C, CH_2), 68.2 (2C, OCH_2), 114.9 (4C, C-10), 124.8, 125.6 (4C, C-6,7), 127.9 (4C, C-9), 129.4 (2C_q, C-8), * 129.7 (1C, C-5) *, 130.2 (2C, C-3), 137.2 (1C_q, C-2), 159.4 (2C_q, C-11), 192.3 (1C, C-1).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2960, 2920, 2860, 1690, 1595, 1570, 1555, 1110, 960, 830

UV (CH₂Cl₂):

λ_{\max} = 324 nm, ϵ = 41243.

MS (FD) :

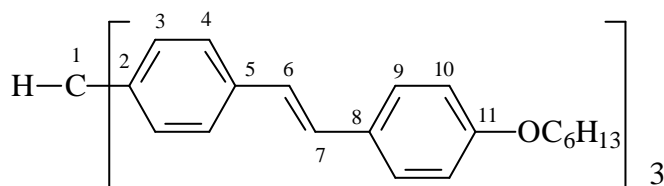
m/z (%) = 510 [M⁺](100)

Elementaranalyse

C ₃₅ H ₄₂ O ₃ (510.72)	ber.:	C 82.31 %	H 8.29 %
	Gef.:	C 82.30 %	H 8.30 %

4.3 Tris(stilbenyl)methan und Tris(stilbenyl)methanol

4.3.1 all-(*E*)-Tris[4-{2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl}phenyl]methan (18a)



Eine Mischung von 3,5 g (36 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 50 ml wasserfreiem DMF wird durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Argon entgast. Anschließend werden 5.2 g (18.12 mmol) (*E*)-*N*-Phenyl-4-hexyloxybenzaldimin in 50 ml wasserfreiem DMF schnell zugegeben, gefolgt von der langsamen Zugabe von 1.0 g (3.03 mmol) Ethyl[tri(methyl-phenyl)methyl]ether gelöst in 50 ml wasserfreiem DMF. Die Mischung wird 30 min. lang auf 80-85 °C erhitzt. Nach 30-minütigen Rühren wird die Reaktionsmischung auf 300g zerstoßenes Eis gegossen und mit 100 ml 6n HCl versetzt. Die sich bildende organische Phase wird mit 3 × 50 ml CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit Wasser gewaschen und mit NaSO₄

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle, die bei 122 °C schmelzen.

Ausbeute : 903 mg (35 % d.Th)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.89 (t, 9 H, CH₃), 1.31-1.46 (m, 18 H, CH₂), 1.75 (m, 6 H, β-CH₂), 3.94 (t, 6 H, OCH₂),
5.50 (1 H, HC), 6.85 (AA' 6H, 10-H), 6.88(d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 3 H, 6-H), 7.01
(d, ³J_{H,H}=16.1 Hz 3 H, 7-H), 7.10 (AA' 6 H, 3-H), 7.39-7.42
(2 BB' 12 H, 4-H, 9-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (3 C, CH₃), 22.6, 25.7, 29.3, 31.6 (12 C, CH₂), 56.2, (1 C, C-1), 68.2 (3 C,
OCH₂), 114.8 (6 C, C-10), 126.2, 126.3, 127.7, 128.2 (18 C, C-3,6,7,9), 129.8 (6 C, C-4),
130.1 (3 C_q, C-8), 136.0 (3 C_q, C-5), 143.0 (3 C_q, C-2), 159.0 (3 C_q, C-11).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2920, 2840, 1595, 1500, 1465, 1415, 1380, 1295, 1240, 1170, 1105, 1040, 960,
820, 720, 620

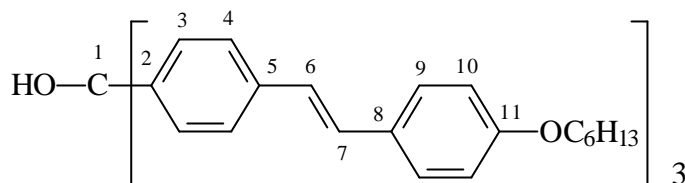
MS (FD) :

m/z (%) = 850.5 [M⁺] (100).

Elementaranalyse

C ₆₁ H ₇₀ O ₃ (851.23)	ber.:	C 86.07 %	H 8.29 %
	gef.:	C 85.99 %	H 8.35 %

4.3.2 all-(*E*)-Tris[4-{2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl}phenyl]methanol (19a)



- a) Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 werden 500 mg (0.72 mmol) des Triphosphonester **12** und 600 mg (2.88 mmol) des p-Hexyloxybenzylaldehyds in 10 ml DMF gelöst und in die Suspension aus 420 mg (4.3 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 10 ml DMF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 4h auf 85 °C erhitzt.
- b) 100 mg (0.12 mmol) **18a** wird 10 ml THF gelöst und 27.5 mg (0.12 mmol) DDQ dazugegeben. Danach wird 1 Tag bei Raumtemperatur gerührt. In die Reaktionsmischung wird 20 ml Wasser gegeben und noch 1 Tag gerührt.

Ausbeute : a) 437 mg (70 % d.Th), Schmelzpunkt 115 °C
b) 100 mg (96 % d.Th), Schmelzpunkt 115 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.91 (t, 9 H, CH₃), 1.34-1.46 (m, 18 H CH₂), 1.78 (m, 6 H, β-CH₂), 3.95 (t, 6 H, OCH₂), 6.84 (AA' 6H, 10-H), 6.95(d, ³J_{H,H}=16.4 Hz, 3 H, 6-H), 7.05 (d, ³J_{H,H}=16.4 Hz 3 H, 7-H), 7.18(AA' 6 H, 3-H), 7.39 (2 BB' 12H, 4,9-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (3 C, CH₃), 22.6-31.6 (12 C, CH₂), 68.2 (3 C, OCH₂), 81.8 (1 C, C-1), 114.8 (6 C, C-10), 125.9 (6 C, C-4), 126.0 (3 C, C-6), 127.8 (6 C, C-9), 128.3 (6 C, C-3), 128.7 (3 C, C-7), 130.0 (3 C_q, C-8), 136.8 (3 C_q, C-5), 145.7 (3 C_q, C-2), 159.0 (3 C_q, C-11)

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3400, 2920, 2840, 1610, 1515, 1465, 1420, 1405, 1385, 1305, 1250, 1175, 960, 830, 645

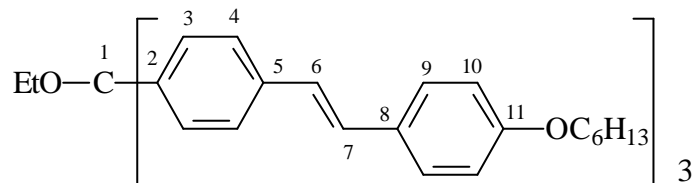
MS (FD):

m/z (%) = 866 [M⁺] (100).

Elementaranalyse

C ₆₁ H ₇₀ O ₄ (867.23)	ber.:	C 84.48 %	H 8.14 %
	gef.:	C 84.39 %	H 8.11 %

4.3.3 all-(*E*)-{Ethyl-[tris{4-(2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl)phenyl]-methyl}ether (**19g**)



Die Verbindung **19g** wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 synthetisiert. Dazu werden 1.0 g Triphosphonester **11** und 1.8 g (8.64 mmol) p-Hexyloxybenzylaldehyd in 30 ml DMF gelöst und zu 2.0 g (18 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 40 ml DMF getropft. Nach 3 d wird die Reaktionsmischung auf 200 g Eis geschüttet, mit 100 ml CHCl₃ extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird chromatographisch an Kieselgel (8×20 cm, CHCl₃) gereinigt.

Ausbeute : 774 mg (64 % d.Th), Schmelzpunkt 58 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta =$ 0.91 (t, 9 H, **CH**₃), 1.35 (t, 3 H, HO**CH**₂**CH**₃), 1.44-1.48 (m, 18 H, **CH**₂), 1.74-1.81
 (m, 6 H, β -**CH**₂), 3.15 (q, 2 H, O**CH**₂**CH**₃), 3.96 (t, 6 H, O**CH**₂), 6.88 (AA' 6H,
 10-**H**), 6.91(d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 3 H, 6-**H**), 7.02 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz 3 H, 7-**H**),
 7.41-7.46(AA'BB' und BB' 18H, 3-**H**, 4-**H**, 9-**H**).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta =$ 14.15 (3 C, **CH**₃), 15.4 (1 CO**CH**₂**CH**₃) 22.6, 25.8, 29.3, 31.7 (12 C, **CH**₂), 59.5
 (1 C, O**CH**₂**CH**₃), 68.2 (3 C, O**CH**₂), 86.4 (1 C, **C**-1), 114.8 (6 C, **C**-10), 125.8, 126.2,
 127.8, 128.5 (18 C, **C**-4,6,7,9), 129.3 (6 C, **C**-3), 130.1 (3 C_q, **C**-8), 136.5 (3 C_q, **C**-5),
 143.5 (3 C_q, **C**-2), 159.1 (3 C_q, **C**-11)

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3400, 2920, 2850, 1595, 1500, 1415, 1385, 1295, 1240, 1170, 1110, 1065, 1015,
 960, 825, 725, 635.

MS (FD):

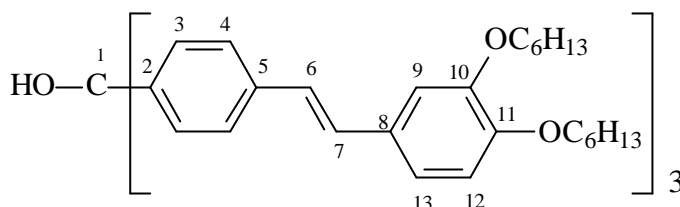
m/z (%) = 894 [M⁺] (100).

Elementaranalyse

C ₆₃ H ₇₄ O ₄ (895.28)	ber.:	C 84.52 %	H 8.33 %
	gef.:	C 84.25 %	H 8.35 %

4.3.4 all-(*E*)-Tris[4-{2-(3,4-dihexyloxyphenyl)ethenyl}phenyl]methanol

(19b)



Die Verbindung **19b** wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 dargestellt. Hierzu werden 155 mg (0.49 mmol) Phosphonsäurediethylester **12**, 348 mg (0.49 mmol) 3,4-Dihexyloxybenzaldehyd in 10 ml THF und 105 mg (1.05 mmol) Kalium-*tert*-butylat, und 20 ml THF verwendet. Nach einer Reaktionsdauer von 12 h gibt man die Mischung auf 20 g Eis. Das erhaltene Rohprodukt wird gereinigt, indem man es in Chloroform löst und durch langsame Zugabe von Ethanol ausfällt.

Ausbeute : 546 mg (65 % d.Th.) Schmelzpunkt : 109 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.89 (t, 18 H, CH₃), 1.31-1.48 (m, 36 H CH₂), 1.84 (m, 12 H β -CH₂), 4.06 (m, 12 H, OCH₂), 6.90 (d, 3H, 12-H), 6.93 (d, ³J_{H,H}=16.4 Hz 3 H, 7-H), 7.00 ("s", 3H, 13-H), 7.02 (d, ³J_{H,H}=16.4 Hz 3 H, 6-H), 7.05 ("s", 3H, 9-H), 7.27(AA' 6H, 3-H), 7.42(BB' 6H, 4-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (6 C, CH₃), 22.6, 25.7, 29.3, 31.6 (24 C, CH₂), 69.5 (6 C, OCH₂), 81.8 (1 C, C-1), 112.1, 114.1, 120.1 (9 C, C-9, 12, 13), 125.9 (6 C, C-4), 126.2 (3 C, C-6), 128.2 (6 C, C-3), 129.0 (3 C, C-7), 130.6 (3 C_q, C-8), 136.8 (3 C_q, C-5), 145.8 (3 C_q, C-2), 149.5 (6 C_q, C-10, 11).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3400, 2940, 2920, 2850, 1585, 1500, 1455, 1415, 1380, 1250, 1215, 1130, 1010, 960, 835, 810, 720, 640.

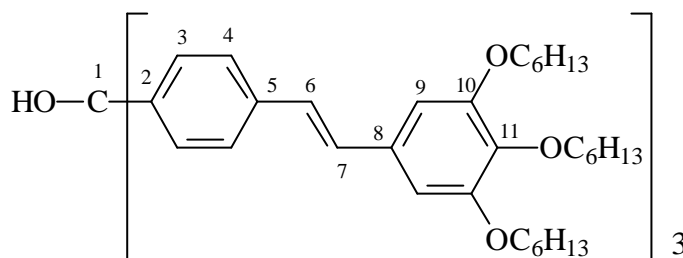
MS (FD):

m/z (%) = 1166 [$M^{+\bullet}$] (100).

Elementaranalyse

$C_{79}H_{106}O_7$ (1167.72) ber.: C 81.26 % H 9.15 %
gef.: C 81.08 % H 9.07 %

4.3.5 all-(*E*)-Tris[4-{2-(3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl)ethenyl}phenyl]- methanol (**19d**)



Die Verbindung **19d** wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 dargestellt. 1 g (1.35 mmol) des Triphosphonester **12** und 1.12 g (5.40 mmol) des p-Hexyloxybenzylaldehyd werden in 10 ml DMF gelöst und zur Vorlage, bestehend aus 1.0 g (9.0 mmol) Kalium-tert-butylat in 20 ml DMF getropft. Nach 2 d wird die Reaktionsmischung auf 200 g Eis geschüttet, mit 50 ml $CHCl_3$ extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird chromatographisch über Kieselgel (10 × 13 cm, $CHCl_3$) gereinigt.

Ausbeute : 613 mg (58 % d.Th), gelbes Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.89 (t, 27 H, CH_3), 1.30-1.47 (m, 54 H CH_2), 1.69-1.83 (m, 18 H, β - CH_2), 3.93-4.01 (m, 18 H, OCH_2), 6.68 (s, 6 H, 9-H), 6.94 (d, $^3J_{H,H}=16.1$ Hz, 3 H, 6-H), 6.99 (d, $^3J_{H,H}=16.1$ Hz 3 H, 7-H), 7.27 (AA' 6 H, 3-H), 7.43 (BB' 6 H, 4-H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$):

δ = 14.0 (9 C, CH_3), 22.6- 31.8 (36 C, CH_2), 69.3, 73.5 (9 C, OCH_2), 81.2 (1 C, C-1),

105.2 (6 C, C-9), 125.6 (6 C, C-4), 126.9 (3 C, C-6), 128.0 (6 C, C-3), 128.9 (3 C, C-7),
 132.3 (3 C_q, C-8), 136.1 (3 C_q, C-5), 138.3 (3 C_q, C-11), 145.9 (3 C_q, C-2),
 153.1 (6 C, C-10).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2960, 2840, 1570, 1490, 1460, 1420, 1370, 1340, 1310, 1220, 1110, 960, 920, 820,
 720, 700, 640.

UV (CHCl₃):

λ_{max} = 333 nm, ϵ = 82397.

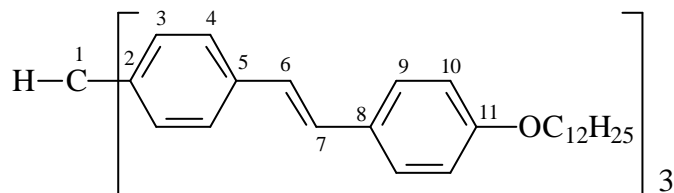
MS (FD):

m/z (%) = 1468 [M⁺] (100).

Elementaranalyse

C₉₇H₁₄₂O₁₀ (1468.20) ber.: C 79.35 % H 9.75 %
 gef.: C 79.29 % H 9.72 %

**4.3.6 all-(E)-Tris[4-{2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl}phenyl]methan
 (18b)**



Eine Mischung von 3,5 g (36 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 50 ml wasserfreiem DMF wird durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Argon entgast. Anschließend werden 6.6 g (18.12 mmol) (E)-N-Phenyl-4-hexyloxybenzaldimin in 50 ml wasserfreiem DMF schnell zugegeben, gefolgt von der langsamen Zugabe von 1.0 g (3.03 mmol) Ethyl[tris(methyl-phenyl)methyl]ether,

gelöst in 50 ml wasserfreiem DMF. Die Reaktion wird 30 min. lang auf 80-85 °C erhitzt. Nach 30-minütigen Rühren wird die Reaktionsmischung auf 300g zerstoßenes Eis gegossen und mit 100 ml 6n HCl versetzt. Die sich bildende organische Phase mit 3 × 50 ml CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit Wasser gewaschen und mit NaSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute : 2.17 g (65 % d.Th) Schmelzpunkt 132 °C

¹H NMR (400MHz, CDCl₃):

δ = 0.88 (t, 9 H, CH₃), 1.25-1.46 (m, 54 H CH₂), 1.75 (m, 6 H, β-CH₂), 3.94 (t, 6 H, OCH₂), 5.50 (s, 1 H, 1-H), 6.86 (AA' 6 H, 10-H), 6.93 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 3 H, 6-H), 7.01 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 3 H, 7-H), 7.38 (AA' 6 H, 3-H), 7.41 (BB' 12 H, 4,9-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.1 (3 C, CH₃), 22.7- 31.9 (30 C, CH₂), 56.2 (1 C, 1-C), 68.2 (3 C, OCH₂), 114.8 (6 C, C-9), 126.0, 126.3, 127.7, 128.2, 129.7 (24 C, C-3,6,7,9), 130.1 (3 C_q, C-8), 136.0 (3 C_q, C-5), 142.9 (3 C_q, C-2), 159.0 (3 C_q, C-11)

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2960, 2940, 2840, 1570, 1500, 1460, 1425, 1380, 1335, 1310, 1235, 1110, 1060, 1010, 960, 940, 840, 815, 805, 765, 715, 695, 620.

MS (FD):

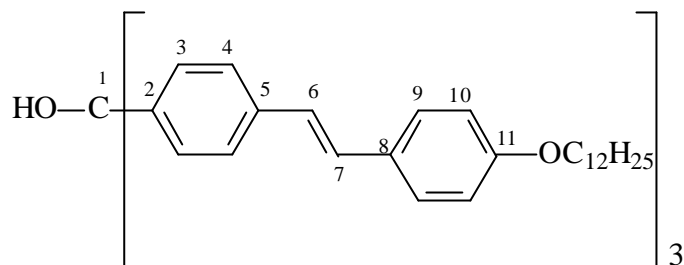
m/z (%) = 1104 [M⁺] (100).

Elementaranalyse

C ₇₉ H ₁₀₆ O ₃ (1103.72)	ber.:	C 85.97 %	H 9.68 %
	gef.:	C 85.92 %	H 9.53 %

4.3.7 all-(*E*)-Tris[4-{2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl}phenyl]methanol

(19c)



1.0 g (1.35 mmol) Triphophonester **12** und 1.57 g (5.40 mmol) p-Dodecyloxybenzylaldehyd werden in 20 ml DMF gelöst und mit 2.0 g (18 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml DMF nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.2 zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsgemisch wird auf 85 °C erhitzt. Nach 24 h wird die Reaktionsmischung auf 200 g Eis geschüttet, mit 100 ml CHCl₃ extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird gereinigt, indem man es in CHCl₃ löst und durch langsame Zugabe von Ethanol ausfällt.

Ausbeute : 1.06 g (70 % d.Th), Schmelzpunkt 96 °C.

¹H NMR (400MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 (t, 9 H, CH₃), 1.34-1.44 (m, 54 H CH₂), 1.77 (m, 6 H,β-CH₂), 3.96 (t, 6 H, OCH₂), 6.86 (AA' 6H, 10-H), 6.94(d,³J_{H,H}=16.1 Hz,3 H, 6-H), 7.04 (d,³J_{H,H}=16.1 Hz, 3 H, 7-H), 7.26(AA' 6 H, 3-H), 7.41 (2 BB' 12H,4,9-H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.3 (3 C, CH₃), 23.3-32.6 (30 C, CH₂), 68.7 (3 C, OCH₂), 81.8 (1 C, 1-C), 115.6 (6 C, 10-C), 126.3, 126.7, 128.6, 128.7, 129.2 (24 C, C-3,4,6,7,9), 131.0 (3 C_q, 8-C), 137.4 (3 C_q, 5-C), 147.6 (3 C_q, 2-C), 160.0 (1 C_q, 11-C)

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3400, 2920, 2840, 1600, 1570, 1500, 1460, 1410, 1400, 1385, 1300, 1240, 1170, 1110, 1020, 960, 920, 860, 830, 720, 645, 630.

MS (FD):

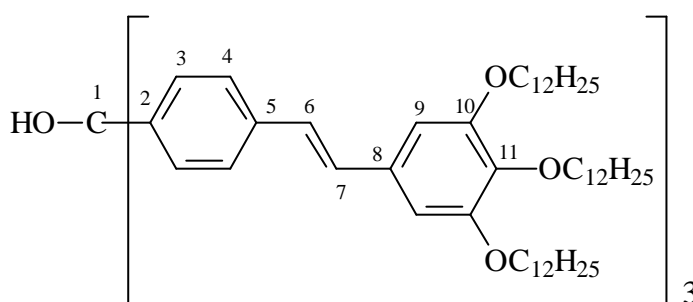
m/z (%) = 1118 [$M^{+\bullet}$] (100).

Elementaranalyse

$C_{79}H_{106}O_4$ (1119.72) ber.: C 84.74 % H 9.54 %

gef.: C 84.69 % H 9.48 %

4.3.8 all-(*E*)-Tris[4-{2-(3,4,5-trisdodecyloxyphenyl)ethenyl}phenyl]- methanol (**19e**)



Die Verbindung **19e** wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 dargestellt : 1.0 g (1.35 mmol) Triphosphonester **12** und 4.71 g (16.2 mmol) p-Dodecyloxybenzaldehyd werden in 10 ml DMF gelöst und in die Suspension aus 224 mg (4 mmol) KOH und 20 ml DMF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min auf 85 °C erhitzt. Nach 2 d wird die Reaktionsmischung auf 200 g Eis geschüttet, mit 50 ml $CHCl_3$ extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird chromatographisch über Kieselgel (10 × 13 cm ,Touol) gereinigt.

Ausbeute : 2.25 g (75 % d.Th), gelbes Öl.

1H NMR (400MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.87 (t, 27 H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 162 H CH_2), 1.72-1.83 (m, 18 H, $\beta-CH_2$), 3.94-4.03 (m, 18 H, OCH_2), 6.69 (6 H, 9-H), 6.94(d, $^3J_{H,H}=16.1$ Hz, 3 H, 6-H), 6.99 (d, $^3J_{H,H}=16.1$ Hz, 3 H, 7-H), 7.27(AA', 6 H, 3-H).7.43 (BB', 6 H, 4-H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 14.0 (9 C, CH_3), 22.6- 31.9 (90 C, CH_2), 69.4,73.5 (9 C, OCH_2), 81.7 (1 C, C-1),
 105.5 (6 C, C-9), 126.0 (6 C, C-4), 127.1(3 C, C-6) 128.2 (6 C, C-3), 129.3 (6 C, C-7),
 132.4 (3 C_q , C-8), 136.6 (3 C_q , C-5), 138.7 (3 C_q , C-11), 145.9 (3 C_q , C-2),
 153.4 (6 C, C-10)

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3400, 2920, 2840, 1570, 1500, 1455, 1425, 1375, 1335, 1250,1230, 1110, 960,
 845, 740, 640.

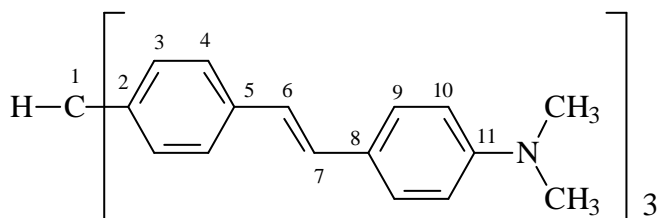
MS (FD):

m/z (%) = 2152 [$\text{M}^{+\bullet}$] (100)

Elementaranalyse

$\text{C}_{145}\text{H}_{250}\text{O}_{10}$ (2153.6)	ber.:	C 81.49 %	H 11.32 %
	gef.:	C 81.38 %	H 11.29 %

4.3.9 all-(*E*)-Tris[4-{2-(4-N,N-dimethylaminophenyl)ethenyl}-phenyl]methan (**18c**)



Eine Mischung von 3,5 g (36 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 50 ml wasserfreiem DMF wird durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Argon entgast. Anschließend werden 4.06 g (18.12 mmol) N,N-Dimethyl-4-[(phenylimino)methyl]anilin in 50 ml wasserfreiem DMF schnell

zugegeben, gefolgt von der langsamen Zugabe von 1.0 g (3.03 mmol) Ethyl[tris(methylphenyl)methyl]ether gelöst in 50 ml wasserfreiem DMF. Die Reaktion wird auf 80-85 °C erhitzt. Nach 30-minütigen Rühren wird die Reaktionsmischung auf 300g zerstoßenes Eis gegossen und mit 100 ml 6n HCl versetzt. Die sich abscheidende organische Phase wird mit 3 × 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit Wasser gewaschen und mit NaSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute : 617 mg (30 % d.Th), Schmelzpunkt 282 °C

¹H NMR (200MHz, CDCl₃):

δ = 2.97 (s, 18 H, N(CH₃)₂), 5.50 (s, 1 H, 1-H), 6.77 (AA', 6 H, 10-H), 6.88 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 3 H, 6-H), 7.00 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz 3 H, 7-H), 7.09(AA', 6H, 4-H), 7.38-7.41 (2 BB', 12 H, 3-H, 9-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

41.1 (6 C, CH₃), 56.2(1 C, C-1), 113.4 (6 C, C-10), 125.7, 126.1, 127.6, 128.2, 129.7 (27 C, C-3,4,6,7,8,9), 136.2 (3 C_q, C-5), 142.7 (3 C_q, C-2), 150.0 (3 C_q, C-11)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2370, 1600, 1515, 1470, 1435, 1350, 1215, 1185, 1165, 1120, 1060, 960, 945, 815, 720.

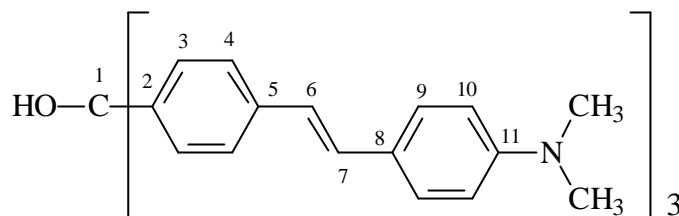
MS (FD):

m/z (%) = 679 [M⁺] (100).

Elementaranalyse

C ₄₉ H ₄₉ N ₃ (679.95)	ber.:	C 86.56 %	H 7.26 %	N 6.18 %
	gef.:	C 86.49 %	H 7.26 %	N 6.15 %

4.3.10 all-(E)-Tris[4-{2-(4-N,N- dimethylaminophenyl)ethenyl}-phenyl]methanol (19h)



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 werden 1.0 g (1.44 mmol) Triphosphorsäureester **12** und 860 mg (5.76 mmol) 4-(Dimethylamino)benzaldehyd in 30 ml DMF gelöst und in die Suspension aus 224 mg (4.0 mmol) KOH und 30 ml DMF zugetropft. Nach 3 d gibt man die Reaktionsmischung auf 100 g Eis, extrahiert mit 50 ml Chloroform, trocknet über MgSO_4 und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das erhaltene Rohprodukt wird in wenig Chloroform aufgenommen und durch Zugabe von Methanol ausgefällt.

Ausbeute : 650 mg (65 % d.Th), Schmelzpunkt 260 °C

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3):

$\delta = 2.97$ (s, 18 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.71 (AA', 6 H, 10-H), 6.92 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.1$ Hz, 3 H, 6-H), 7.06 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.1$ Hz 3 H, 7-H), 7.27 (AA', 6H, 3-H). 7.40 (BB', 6 H, 9-H). 7.44 (BB', 6 H, 4-H)

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 40.7$ (6 C, CH_3), 82.1 (1 C, C-1), 112.9 (6 C, C-10), 124.1 (6 C, C-6,8), 126.0 (6 C, C-4), 128.0 (6 C, C-9), 128.7 (6 C, C-3), 129.6 (3 C, C-7), 137.8 (3 C_q , C-5), 146.0 (3 C_q , C-2), 150.9 (3 C_q , C-11)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3400, 2910, 2840, 2780, 2200, 1600, 1510, 1420, 1435, 1340, 1215, 1180, 1160, 1120, 1060, 1010, 960, 810, 720.

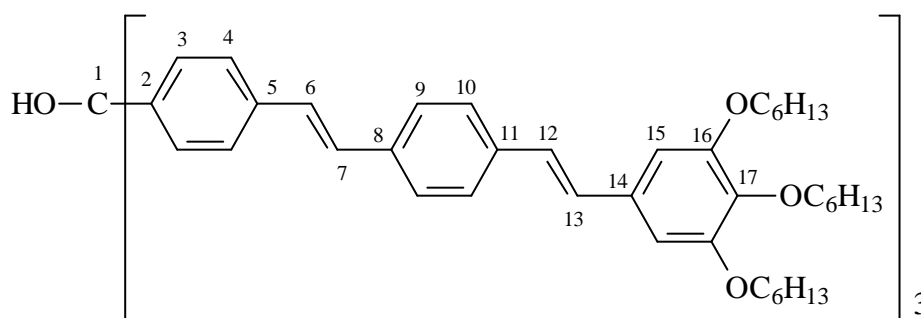
MS (FD):

m/z (%) = 695 [M^{+}]

Elementaranalyse

$C_{49}H_{49}N_3O$ (695.95)	ber.:	C 84.57 %	H 7.10 %	N 6.04 %
	gef.:	C 84.52 %	H 7.09 %	N 6.02 %

4.3.11 all-(E)-Tris{4-[2-(4-{2-(3,4,5-trishexyloxyphenyl)ethenyl}-phenyl)ethenyl]phenyl}methanol (20)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 werden 1.0 g (1.44 mmol) Triphosphonsäureester **12** und 2.75 g (5.40 mmol) Benzaldehyd **17a** in 30 ml THF gelöst und zu 2.0 g (18 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml THF getropft. Nach einer Reaktionsdauer von 2 d gibt man 100 g Eis zu. Anschließend wird die wäßrige Phase mit 200 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute : 1.25 g (52 % d.Th), Schmelzpunkt 80 °C.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.89 (t, 27 H, CH_3), 1.32-1.49 (m, 54 H, CH_2), 1.72-1.85 (m, 18 H, CH_2), 3.96-4.02 (2t, 18 H, OCH_2), 6.71 (s, 6H, 15-**H**), 6.95 (d, $^3J_{H,H}=16.1$ Hz, 3 H, 12-**H**), 7.02 (d, $^3J_{H,H}=16.1$ Hz, 3 H, 13-**H**), 7.10 ("s", 6 H, 6,7-**H**), 7.30(AA'BB', 6 H,10-**H**), 7.45-7.47 (AA'BB' und BB', 18 H, 3,4,9-**H**).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 14.0(9 C, CH_3), 22.6-31.8 (36 C, CH_2), 69.4, 73.6.1 (9 C, OCH_2), 81.8 (1 C, **C-1**),
105.6 (6 C, **C-15**), 126.2 (6 C, **C-4**), 126.7 (6 C, **C-10**), 126.9 (6 C, **C-9**), 127.3 (3 C,
C-12), 128.0 (3 C, **C-7**), 128.3 (6 C, **C-3**), 128.8 (3 C, **C-6**), 129.0 (3 C, **C-13**), 132.0
(3 C_q , **C-14**), 136.5 (3 C_q , **C-11**), 136.6 (3 C_q , **C-5**), 137.0 (3 C_q , **C-8**), 138.8 (3 C_q , **C-17**),
146.1 (3 C_q , **C-2**), 153.4 (6 C, **C-16**).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2940, 2920, 2840, 1650, 1570, 1500, 1460, 1420, 1380, 1340, 1260, 1110, 1020,
960, 800.

UV (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}} = 372$ nm, $\epsilon = 153499$.

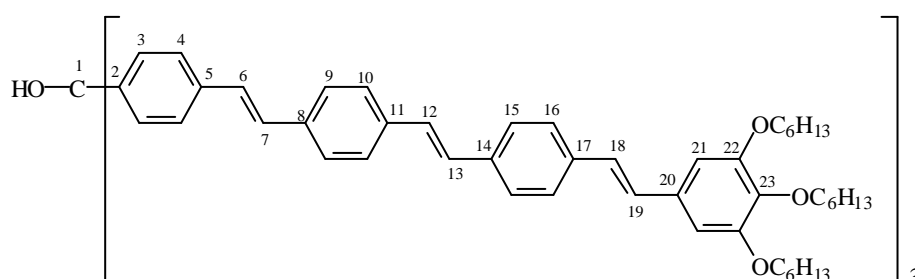
MS (FD):

m/z (%) = 1774 [$\text{M}^{+\bullet}$] (100).

Elementaranalyse

$\text{C}_{121}\text{H}_{160}\text{O}_{10}$ (1774.61) ber.: C 81.90 % H 9.09 %
gef.: C 81.85 % H 9.02 %

4.3.12 all-(*E*)-Tris[4-(2-{4-[2-(4-{2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]- ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]methanol (**21**)



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 werden 136 mg (0.2 mmol) Triphosphonester **12** und 600 mg (0.98 mmol) Benzaldehyd **17b** in 20 ml THF gelöst und zu 1.0 g (9 mmol) Kalium-tert-Butylat in 20 ml THF getropft. Nach einer Reaktionsdauer von 3 Tagen bei Raumtemperatur wird der Ansatz auf 200 g Eis gegeben. Das gelbe Rohprodukt wird in wenig CHCl_3 gelöst und mit Ethanol ausgefällt.

Ausbeute : 271 mg (65 % d.Th), Schmelzpunkt 175 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 0.89 (t, 9 H, CH_3), 1.32-1.49 (m, 54 H CH_2), 1.72-1.85 (m, 18 H, CH_2), 3.96-4.02 (2t, 18 H, OCH_2), 6.71 (s, 6 H, 21-**H**), 6.95 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.1$ Hz, 3 H, 18-**H**), 7.02 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.1$ Hz 3 H, 19-**H**), 7.10 ("s", 12H, 6,7,12,13-**H**), 7.29,7.44-7.47 (AA'BB' 36 H, 3,4,9,10, 15,16-**H**).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 14.0(9 C, CH_3), 22.6-31.8 (36 C, CH_2), 69.4, 73.6.1 (9 C, OCH_2), 81.8 (1 C, 1C), 105.5 (6 C, C-21), 126.2 (12 C, C-15,16), 126.8-127.0 (21 C, C-4,9,10,19), 127.3 (3 C, C-18), 128.1 (6 C, C-12,13), 128.3 (6 C, C-3), 128.7(3 C, C-7), 129.0 (3 C, C-6), 132.6 (3C_q, C-20), 136.6-136.9 (15C_q, C-5,8,11,14,17), 138.7 (3C_q, C-23), 146.1 (3C_q, C-2), 153.4 (6 C, C-22).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2940, 2920, 2830, 1565, 1530, 1490, 1450, 1420, 1370, 1330, 1250, 1225, 1105, 1005, 960, 915, 830, 720, 620.

UV (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}} = 394$ nm, $\epsilon = 276000$.

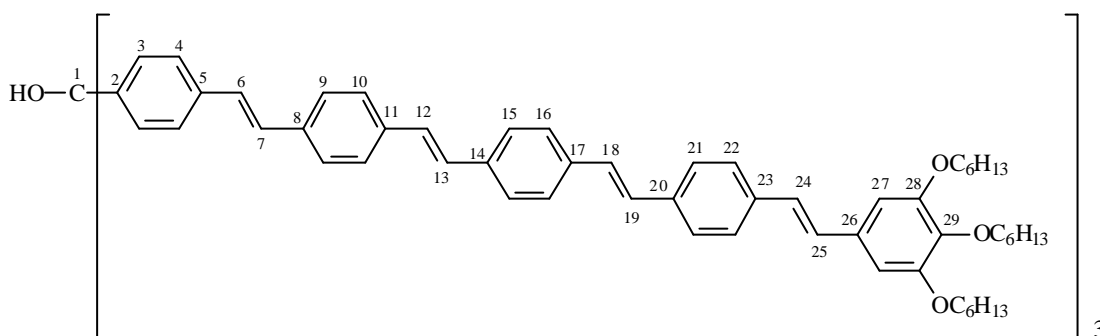
MS (FD):

m/z (%) = 2080 [$\text{M}^{+\bullet}$] (100).

Elementaranalyse

C₁₄₅H₁₇₈O₁₀ (2081.02) ber.: C 83.69 % H 8.62 %
 gef.: C 83.67 % H 8.59 %

4.3.13 all-(E)-Tri{4-[2-(4-{2-[-(2-{4-[2-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)-ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}methanol (22)



244 mg (0.35 mmol) Triphosphonester **12** und 1.0 g (1.40 mmol) Benzaldehyd **17c** in 20 ml THF werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 zu 500 mg (4.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 20 ml THF getropft. Nach 3 d gibt man die Reaktionsmischung auf 200 g Eis, extrahiert mit 100 ml CHCl₃, trocknet über MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst und durch Ausfällen mit Ethanol gereinigt.

Ausbeute : 65.4 mg (65 % d.Th), Schmelzpunkt > 300 °C.

¹H NMR (400MHz, THF):

δ = 0.89 (t, 9 H, CH₃), 1.32-1.55 (m, 18 H CH₂), 1.71-1.85 (m, 6 H, CH₂), 3.94, 4.02 (2t, 6 H, OCH₂), 6.82 (s, 2H, 27-H), 7.05 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 1 H, 24-H), 7.12 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 1 H, 25-H), 7.17-7.25 (m, 6H, 6,7,12,13,18,19-H), 7.35 (AA', 6 H, 22-H), 7.45-7.56 (3 AA`BB` und BB`, 14 H, 3,4,9,10,15,16,21-H).

^{13}C NMR (100 MHz, THF):

$\delta =$ 14.0(9 C, CH_3), 22.6-31.8 (36 C, CH_2), 69.4, 73.6.1 (9 C, OCH_2), 81.8 (1 C, **C-1**),
105.5 (6 C, **C-27**), 126.3-129.1 (96 C, **C-3,4,6,7,9,10,12,13,15,16,18,19,21,22,24,25**),
132.6 (3 C_q , **C-26**), 136.6-136.9 (21 C_q , **C-5,8,11,14,17,20,23**), 138.6 (3 C_q , **C-29**), 146.1
(3 C_q , **C-2**), 153.3 (6 C, **C-28**).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3400, 3000, 2920, 2900, 2840, 1565, 1530, 1495, 1450, 1415, 1370, 1330, 1245,
1220, 1120, 1100, 1105, 960, 915, 830, 785, 720, 690.

UV (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}} = 403 \text{ nm}$, $\epsilon = 310344$

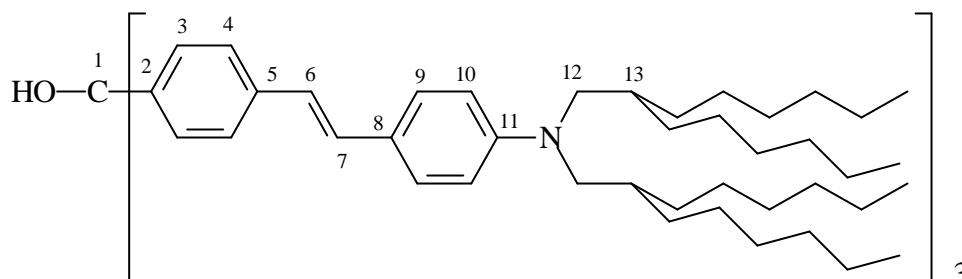
MS (FD):

m/z (%) = 2386[$\text{M}^{+\bullet}$] (100)

Elementaranalyse

$\text{C}_{169}\text{H}_{196}\text{O}_{10}$ (2387.43) ber.:	C 86.07 %	H 8.29 %
gef.:	C 85.98 %	H 8.23 %

4.3.14 all-(E)-Tris[4-(2-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)-phenyl]methanol (19f**)**



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2. werden 170 mg (0.25 mmol) Triphosphonester **12** und 500 mg (0.97 mmol) 4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]benzaldehyd in 20 ml THF mit 2.0 g (18 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 40 ml THF umgesetzt. Nach 2 Tagen wird die Reaktionsmischung auf 200 g Eis geschüttet, mit 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird chromatographisch über Kieselgel (10 × 13 cm, Touol) gereinigt.

Ausbeute : 298.2 mg (68 % d.Th), gelbes Öl.

¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂):

δ = 0.89 (t, 12 H, CH₃), 1.27 (s, 40 H CH₂), 1.85 (s, 2 H, 13-H), 3.25 (d, 4 H, NCH₂), 6.65 (AA'BB' 2H, 10-H), 6.88 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 1 H, 6-H), 7.04 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 1 H, 7-H) 7.27 (AA'BB' 6 H, 3-H), 7.35 (AA'BB' 2 H, 9-H), 7.43 (AA'BB' 2H, 4-H).

¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 14.3 (12 C, CH₃), 23.1-32.4 (60 C, CH₂), 36.2 (6 C, C-13), 57.2 (6 C, C-12), 82.2 (1 C, C-1), 113.4 (6 C, C-10), 123.4 (3 C, C-6), 125.0 (3 C_q, C-8), 125.9 (6 C, C-4), 128.0 (6 C, C-9), 128.7 (6 C, C-3), 129.8 (3 C, C-7), 138.0 (3 C_q, C-5), 145.9 (3 C_q, C-2), 149.0 (3 C_q, C-11).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2950, 2840, 1595, 1510, 1460, 1370, 1235, 1180, 960, 815, 720.

UV (CHCl₃):

$\lambda_{\text{max}} = 375 \text{ nm}$, $\epsilon = 84588$

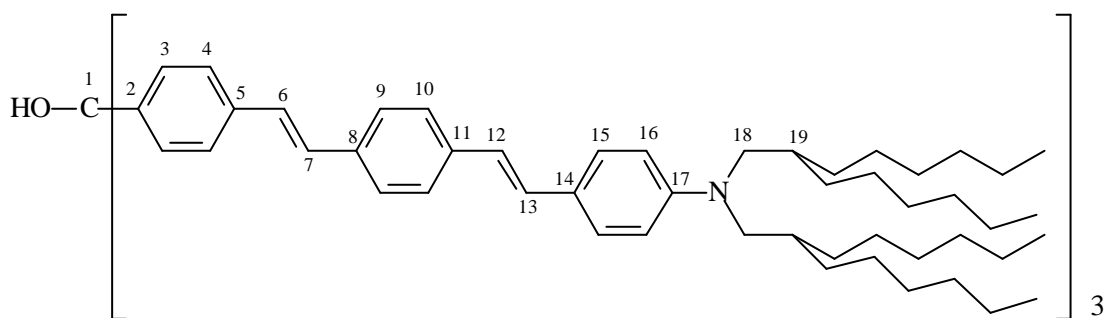
MS (FD):

m/z (%) = 1790 [M⁺•] (100).

Elementaranalyse

C ₁₂₇ H ₂₀₅ N ₃ O (1790.06)	ber.:	C 85.22 %	H 11.54 %	N 2.35 %
	gef.:	C 85.20 %	H 11.52 %	N 2.33 %

4.3.15 all-(*E*)-Tris(4-{2-[4-(2-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}-1-ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)methanol (**23**)



Zur Synthese von **23** wird die allgemeine Arbeitsvorschrift 5.2 leicht modifizierte angewendet. Dazu werden 55 mg (0.08 mmol) Triphosphonester **12** und 200 mg (0.32 mmol) 4((*E*)-2-{4-[Bis(2-hexyloctyl)-amino]phenyl}-1-ethenyl)benzaldehyd in 20 ml THF vorgelegt und unter Argonatmosphäre mit 1 g (9 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 20 ml THF umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird nach 3 Tagen auf 100 g Eis geschüttet. Anschließend wird die wässrige Phase mit 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute : 42 mg (25 % d.Th), Schmelzpunkt 55 °C

¹H NMR (400MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 (t, 12 H, CH₃), 1.25 (s, 40 H CH₂), 1.83 (s, 2 H, 19-H), 3.21(d, 4 H, NCH₂), 6.63 (AA'BB' 2 H, 16-H), 6.87 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 1 H, 12-H), 7.04 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 1 H, 13-H), 7.09 (s, 2 H, 6,7-H), 7.30 (AA'BB' 2 H, 4-H), 7.36 (AA'BB' 2 H, 15-H) 7.46 (AA'BB' 6 H, 3,9,10-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (12 C, CH₃), 22.6-31.8 (60 C, CH₂), 35.5 (6 C, C-19), 57.2(6 C, C-18), 81.7 (1 C, C-1), 113.5 (6 C, C-16), 126.0, 126.2, 126.8, 127.5, 128.2 (30 C, Aromat C), 127.4 (3 C, C-12), 128.5 (3C_q, C-14), 128.9 (2 C, C-6,7), 135.7 (1C_q, C-5), 136.6 (2 C_q, C-8, 11), 137.9 (1C_q, C-2), 146.0(1 C_q, C-17).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2920, 2850, 1600, 1510, 1460, 1360, 1180, 960, 820.

UV (CHCl₃):

λ_{\max} = 411 nm, ϵ = 155487

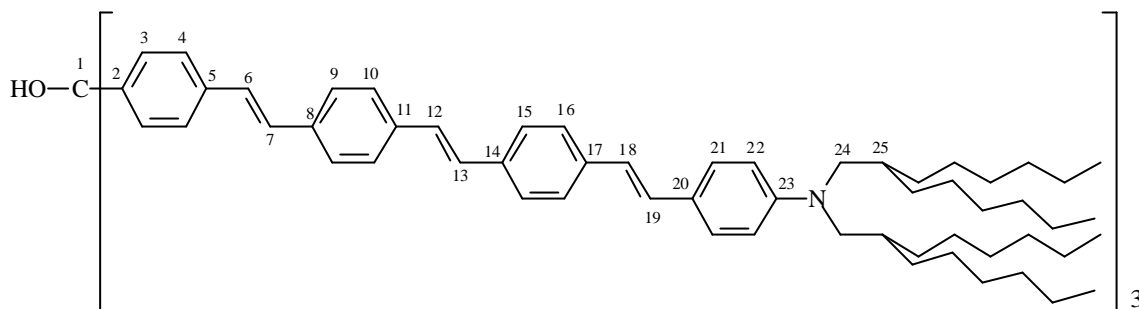
MS (FD):

m/z (%) = 2096 [M⁺] (100).

Elementaranalyse

C ₁₅₁ H ₂₂₃ N ₃ O (2096.47)	ber.:	C 86.51 %	H 10.72 %	N 2.00 %
	gef.:	C 86.49 %	H 10.70 %	N 1.98 %

4.3.16 all-(*E*)-Tris{4-[2-(4{2-[4-(2-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]-phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}-methanol (24**)**



Die Verbindung **24** wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 dargestellt. Es werden 55 mg (0.08 mmol) Triphosphonester **12** und 200 mg (0.32 mmol) 4((*E*)-2-{4-[Bis(2-hexyloctyl)-amino]phenyl}-1-ethenyl)benzaldehyd in 20 ml THF gelöst und in den Reaktionskolben zu 500 mg (4.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 20 ml THF getropft. Man rührt 4 d bei Raumtemperatur, erhitzt danach 1h zum Rückfluß und bricht dann die Reaktion durch Zugabe von 100 g Eis ab. Das Rohprodukt wird nun wenig Methylenchlorid aufgenommen und durch Zugabe von Ethanol ausgefällt.

Ausbeute : 42 mg (25 % d.Th), Schmelzpunkt 175 °C

¹H NMR (400MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 (t, 36 H, CH₃), 1.24 (s, 120 H CH₂), 1.85 (s, 6 H, CH), 3.23(d, 12 H, NCH₂), 6.65 (AA'BB' 6 H, 22-H), 6.87 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 3 H, 18-H), 7.07 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 3 H, 19-H), 7.16 (d, 12 H, 6,7,12,13-H), 7.31-7.54 (m, 42 H, 3,4,9,10,15,16,21-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 15.7 (12 C, CH₃), 24.5-33.7 (60 C, CH₂), 37.5 (6 C, CH₂), 58.5(6 C, NCH₂), 81.7 (1 C, C-1), 114.7 (6 C, C-22), 128.0,128.6,128.7,129.4,129.7,130.1 (42 C, Aromat C), 122.9,133.3,133.7,137.5,138.5,139.9,142.2,150.3 (24 C_q; C-2,5,8,11,14,17,20,23),

124.8,126.2,129.0,,130.0,130.5,131.0 (18 C, Olefin C)

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3400, 2920, 2850, 1600, 1570, 1545, 1510, 1450, 1395, 1200, 1180,1110, 1090, 960, 945, 770, 630.

UV (CHCl₃):

λ_{\max} = 419 nm, ϵ = 277238

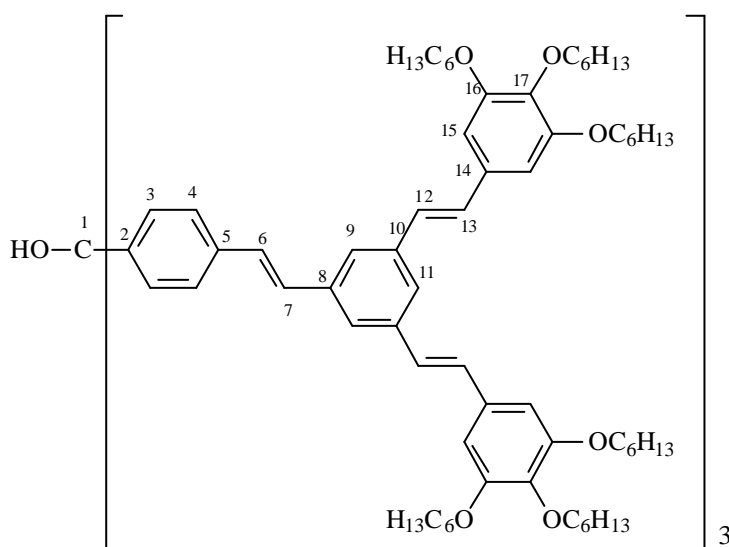
MS (FD):

m/z (%) = 2402 [M⁺] (100).

Elementaranalyse

C ₁₇₅ H ₂₄₁ N ₃ O (2402.88)	ber.:	C 87.48 %	H 10.11 %	N 1.75 %
	gef.:	C 87.43 %	H 10.14 %	N 1.72 %

4.3.17 all-(E)-Tris{4-[2-(3,5-bis{2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]-ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}methanol (29)



Verbindung **29** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 präpariert. Hierzu werden 500 mg (0.72 mmol) Triphosphonester **12** und 3.28 g (3.60 mmol) Benzaldehyd **17f** in 30 ml THF gelöst und 1.0 g (9 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml THF zugetropft. Nach einer Reaktionsdauer von 2 Tagen gibt man 100g Eis zu. Anschließend wird die wäßrige Phase mit 200 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute :1.12 g (52 % d.Th) Schmelzpunkt 75°C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.89 (t, 18H,CH₃), 1.31-1.48 (m, 36H, CH₂), 1.71-1.85 (m, 12H, CH₂), 3.96, 4.02 (2t, 12H, OCH₂), 6.73 (s, 2H, 15-**H**), 7.00 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz, 2H, 12-**H**), 7.09 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz, 2H, 13-**H**), 7.17 (AA'BB' 2H,6,7-**H**) 7.35,7.52 (AA'BB' 7H,3,4,9,11-**H**).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (18C,CH₃), 22.6-31.7 (72C,CH₂), 69.2,73.6 (9C,OCH₂), 81.8 (1C, C-1), 105.6 (2C, C-15), 123.7,126.2, 127.3, 128.3, 129.6, 132.4, 138.2, 138.8 (57C, C-3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14), 141.1 (3C_q, C-2), 143.5 (6C_q, C-17), 153.4 (12C, C-16).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3400, 2940, 2900, 2840, 1640, 1565, 1530, 1485, 1450, 1415, 1370, 1320, 1220, 1100, 960, 830, 790, 675.

UV (CHCl₃):

λ_{\max} = 329 nm, ϵ = 112360

MS (FD) :

m/z (%) =2982 [M[•]](100).

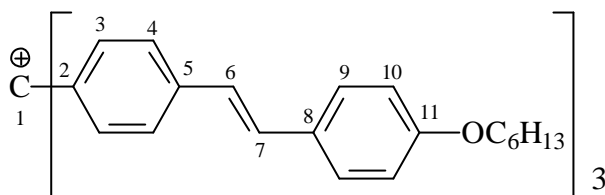
Elementaranalyse

C ₁₉₉ H ₂₈₆ O ₁₉ (2982.47)	ber.:	C 80.14 %	H 9.67 %
	Gef.:	C 80.11 %	H 9.63 %

Carbokation

50 mg Trialkoxystilbenylmethanol werden in 0.5 ml Chloroform gelöst. Dann werden 0.2 ml CF_3COOH zugetropft.

4.3.18 all-(E)- Tris{4-[2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}methyl-Kation(19a^Å)



¹H NMR (400MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 0.91 (t, 9 H, CH_3), 1.31-1.49 (m, 18 H CH_2), 1.85 (m, 6 H $\beta\text{-CH}_2$), 4.19 (t, 6 H, OCH_2), 7.06 (AA'BB' 6H, 10-H), 7.25 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.1$ Hz, 3H, 7-H), 7.66 (AA'BB' 15 H, 4,6,9-H), 7.89 (AA'BB' 6 H, 3-H).

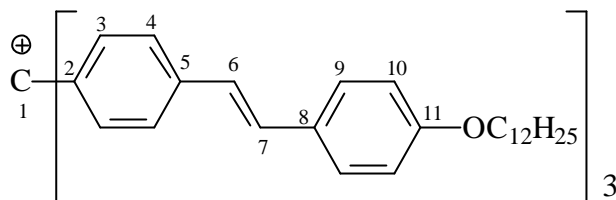
¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 13.1 (3 C, CH_3), 22.2-31.3 (12 C, CH_2), 69.7 (3 C, OCH_2), 116.0 (6 C, C-10), 124.5 (3 C, C-7), 127.6 (6 C, C-4), 129.5 (3 C, C-6), 129.8 (6 C, C-9), 138.1 (3 C_q, C-5), 138.8 (3 C_q, C-8), 140.3 (6 C, C-3), 150.9 (3 C_q, C-2), 160.4 (3 C_q, C-11), 191.0(1 C, C-1)

UV (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}} = 770$ nm

**4.3.19 all-(*E*)-Tris{4-[2-(4-dodexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}methyl-
kation (19c^Å)**



¹H NMR (400MHz, CDCl₃):

$\delta =$ 0.89 (t, 9 H, CH₃), 1.31-1.55 (m, 54 H CH₂), 1.87 (m, 6 H, β -CH₂), 4.21 (t, 6 H, OCH₂), 7.08 (AA'BB' 6H, 10-H), 7.27 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 3H, 7-H), 7.68 (AA'BB' 15 H, 4,6,9-H), 7.91 (AA'BB' 6 H, 3-H).

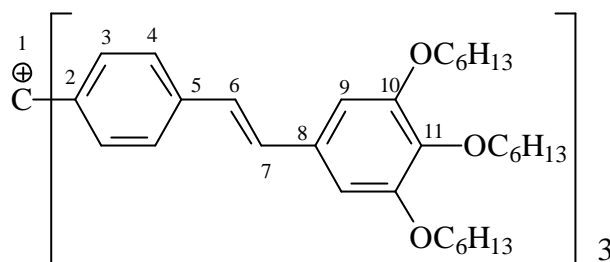
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta =$ 13.2 (3 C, CH₃), 22.2-31.3 (30 C, CH₂), 69.8 (3 C, OCH₂), 116.0 (6 C, C-10), 124.5 (3 C, C-7), 127.6 (6 C, C-4), 129.5 (3 C, C-6), 129.8 (6 C, C-9), 138.1 (3 C_q, C-5), 138.8 (3 C_q, C-8), 140.3 (6 C, C-3), 150.9 (3 C_q, C-2), 160.4 (3 C_q, C-11), 191.0 (1 C, C-1)

UV (CHCl₃):

$\lambda_{\max} = 772$ nm

4.3.20 all-(*E*)-Tris{4-[2-(3,4,5-hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}-methyl-Kation (19d^A)



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃ + CF₃COOD : 7:3):

δ = 0.91 (m, 27H, CH₃), 1.32-1.49 (m, 48, CH₂), 1.81 (m, 18H, CH₂), 4.08, 4.16 (2t, 18H, OCH₂), 6.88 (s, 6H, 9-H), 7.20 (d, ³J_{H,H}=16.7 Hz, 3H, 6-H), 7.55 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 3H, 7-H), 7.61 (AA'BB' 18H, 3-H), 7.86 (AA'BB' 18H, 4-H).

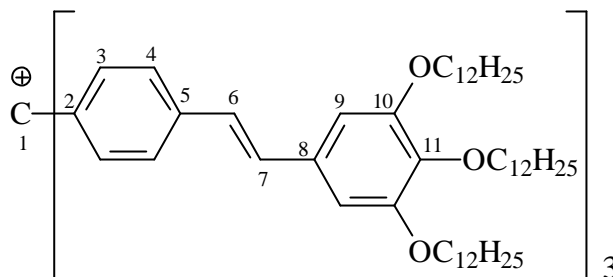
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃ + CF₃COOD : 7:3):

δ = 15.0 (9C, CH₃), 24.5-33.8 (36 C, CH₂), 73.0, 78.6 (9 C, OCH₂), 106.8 (6 C, C-9), 126.0, (3 C, C-6), 132.1 (3 C_q, C-8), 138.4 (6 C, C-4), 138.6 (3 C, C-7) 138.9 (3 C_q, C-5), 138.91 (3 C_q, C-11), 140.5 (6 C, C-3), 150.4 (3 C_q, C-2), 152.9 (6 C_q, C-10), 192.2 (1C, C-1).

UV (CHCl₃):

λ_{\max} = 746 nm

4.3.21 all-(*E*)-Tris{4-[2-(3,4,5-dodexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}-methyl-Kation (19e⁺)



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃ + CF₃COOD : 7:3):

δ = 0.89 (m, 27H, CH₃), 1.31-1.55 (m, 162H, CH₂), 1.87 (m, 18H, β -CH₂), 4.16 (2t, 18H, OCH₂), 6.97 (s, 6H, 9-H), 7.27 (d, ³J_{H,H}=16.4 Hz, 1H, 6-H), 7.55 (d, ³J_{H,H}=16.4 Hz, 1H, 7-H), 7.68 (AA'BB' 6H, 3-H), 7.94 (AA'BB' 6H, 4-H).

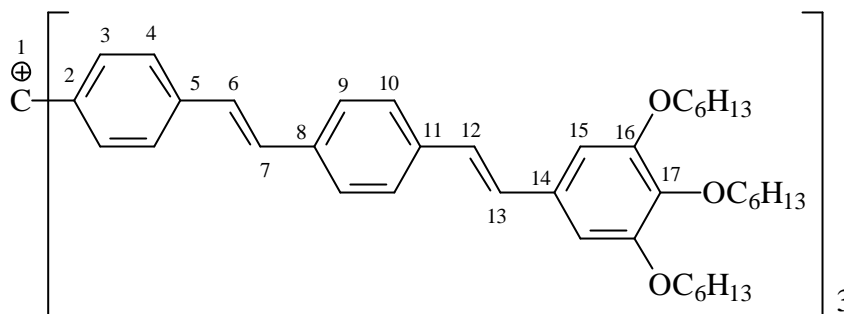
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃ + CF₃COOD : 7:3):

δ = 13.2 (9 C, CH₃), 22.3-31.7 (90 C, CH₂), 70.1, 75.6 (9 C, OCH₂), 106.9 (6 C, C-9), 126.2, (3 C, C-7), 127.8 (6 C, C-4), 132.4 (3 C, C-6), 138.3 (3 C_q; C-8), 138.5 (3 C_q, C-5), 138.7 (3 C_q, C-2), 140.6 (6 C, C-3), 150.6 (3 C_q, C-11), 152.7 (6 C_q, C-10), 192.3 (1C, C-1).

UV (CHCl₃):

λ_{\max} = 748 nm

4.3.22 all-(E)-Tris{4-[2-{4-[2-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)-1-ethenyl]-phenyl]-1-ethenyl}phenyl]methy-Kation (20^Å)



¹H NMR (400MHz, CDCl₃ + CF₃COOD : 7:3):

$\delta =$ 0.89 (t, 27 H, CH₃), 1.28-1.47 (m, 54 H CH₂), 1.79 (m, 18 H, CH₂), 4.08, 4.13 (2t, 18 H, OCH₂), 6.82 (6H, 15-H), 7.02 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 3H, 12-H), 7.12 (d, ³J_{H,H}=16.1Hz, 3H, 13-H), 7.31(d, ³J_{H,H}=16.1Hz, 3H, 6-H), 7.58-7.61 (m, 21H, 4,7,9,10-H), 7.88 (AA'BB' 6H, 3-H)

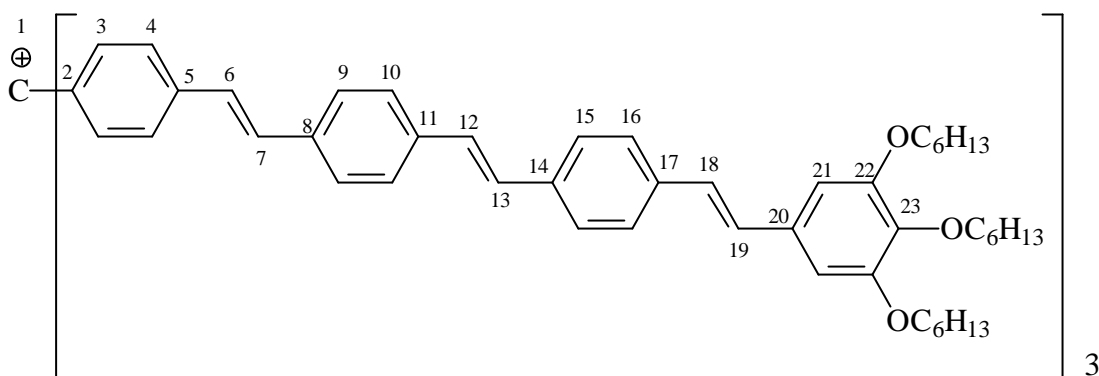
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃ + CF₃COOD :7:3):

$\delta =$ 13.5 (9 C, CH₃), 22.3-31.4 (36 C, CH₂), 69.8,75.7 (9 C, OCH₂), 106.3 (6 C, C-15), 126.7 (3 C, C-6), 128.3 (6 C, C-4), 128.5 (3 C, C-12), 128.9 (6 C, C-9), 129.4 (3 C, C-7), 130.5 (3 C, C-13), 134.5,135.5,136.7 (9 C_q, C-8,11,14), 138.5 (3C_q, C-17), 140.3 (3C_q,C-5), 140.9 (6 C, C-3), 151.2 (3C_q,C-2), 152.4 (6 C_q, C-16), 191.6 (1C,C-1).

UV (CHCl₃):

$\lambda_{\max} = 815 \text{ nm}$

4.3.23 all-(E)-Tris[4-(2-{4-[2-(4-{2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]methyl-
Kation (21^Å)



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃ + CF₃COOD : 7:3):

δ = 0.88 (m, 27H, CH₃), 1.27-1.48 (m, 54H, CH₂), 1.78 (m, 18H, CH₂), 4.06, 4.09 (2t, 18H, OCH₂), 6.74 (s, 6H, 21-H), 6.97 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz, 3H, 18-H), 7.03 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz 3H, 19-H), 7.12 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz 3H, 12-H), 7.18 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz, 3H, 13-H) 7.22 (s, 6H, 6,7-H), 7.30-7.66 (30H, 4,9,10,15,16-H), 7.86 (AA'BB' 6H, 3-H).

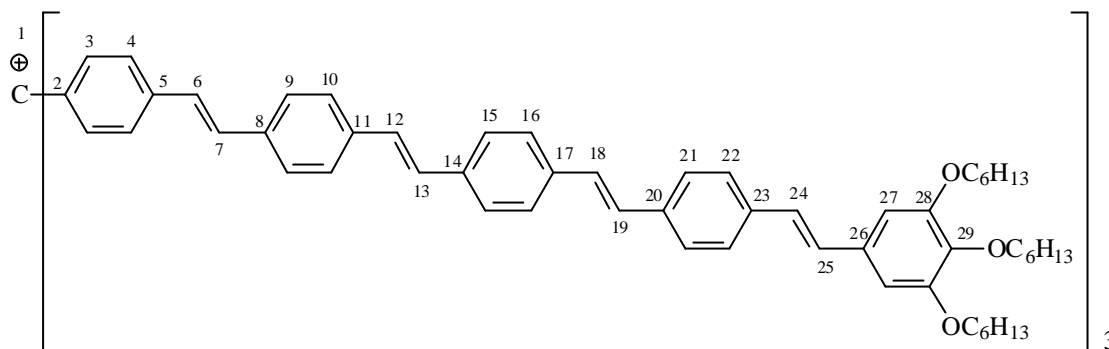
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃ + CF₃COOD : 7:3):

δ = 14.0 (9C, CH₃), 22.4-31.5 (36C, CH₂), 69.5, 74.9 (9C, OCH₂), 105.6 (6C, C-21), 125.9, 127.6, 127.8, 130.3, 133.7, 134.9, 136.0, 136.3, 137.1, 138.3, 138.8, 140.0, 140.4 (39C, C-2,5,6,7,8,11,12,13,14,17,18,19,20), 125.9, 126.7, 126.9 127.1, 128.0, 128.5 (36C, C-3,4,9,10,15,16), 150.3 (3C_q, C-23) 152.6 (6C_q, C-22), 190.6 (1C, 1-C).

UV (CHCl₃):

λ_{max} = 850 nm

4.3.24 all-(E)-Tri{4-[2-(4-{2-{4[2(4-{2[3.4.5-tri(hexyloxy)-phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl)ethenyl]-phenyl)ethenyl]phenyl}methyl-Kation (22^Å)



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃ + CF₃COOD : 7:3):

$\delta =$ 0.89 (m, 27H, CH₃), 1.34-1.47 (m, 54H, CH₂), 1.78 (m, 18H, CH₂), 3.97, 4.01 (2t, 18H, OCH₂), 6.76 (s, 6H, 27-H), 7.01-7.23 (m, 24H, 6,7,12,13,18,19,24,25-H), 7.54-,8.07 (Aromat, 48H, 3,4,9,10,15,16,21,22-H).

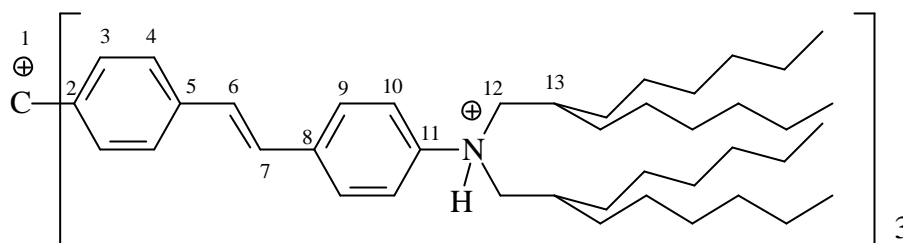
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃ + CF₃COOD : 7:3):

$\delta =$ 14.0 (9C, CH₃), 22.5-31.6 (36C, CH₂), 69.8, 75.3 (9C, OCH₂), 105.6 (6C, 27-C), 126.4-143.9 (99 C, Aromat-C) 150.5 (3C_q, C-29) 152.6 (6C, C-28), 191.5 (1C, C-1).

UV (CHCl₃):

$\lambda_{\max} = 864 \text{ nm}$

4.3.25 all-(E)-Tris[4-(2-{4[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl)-phenyl]methyl-Tetrakation (19f^A)



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta =$ 0.91 (t, 36H, CH₃), 1.32-1.47 (m, 126H, CH₂), 3.64 (d, 12H, NCH₂), 7.53 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz, 3H, 6-H), 7.58 (AA', 6H, 10-H), 7.74 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz, 3H, 7-H), 7.75 (AA', 6H, 4-H), 7.98 (BB', 6H, 3-H), 8.04 (BB', 6H, 9-H).

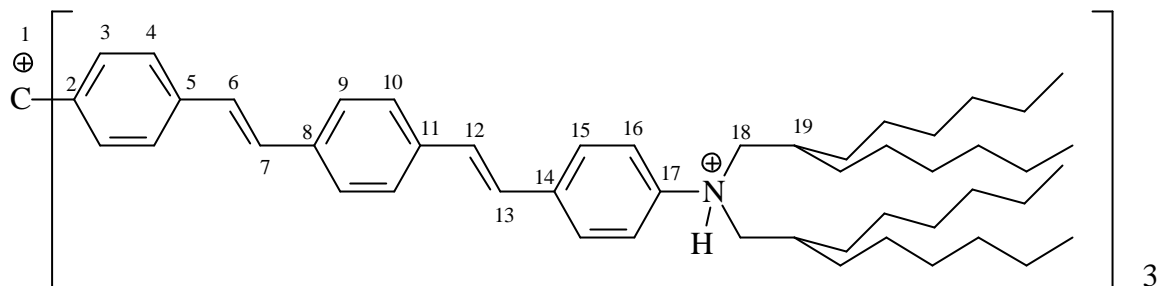
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta =$ 13.7 (12C, CH₃), 22.8-31.9 (60C, CH₂), 34.7 (6C, C-13), 66.2 (6C, C-12), 122.6 (6C, C-10), 129.0 (6C, C-4), 130.7, 130.7 (6C, C-6,7), 135.8 (3C_q, C-8), 137.9 (6C, C-9), 139.9, 140.0 (6C_q, C-2,5), 142.0 (6C, C-3), 150.6 (3C_q, C-11), 198.2 (1C, C-1).

UV (CHCl₃):

$\lambda_{\max} = 622$ nm.

4.3.26 all-(E)-Tris{4-[2-{4-[2-(4-{di-(2-hexyloctyl)amino}phenyl)ethenyl]phenyl}ethyl]phenyl}methyl-Tetrakation (23^A)



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta =$ 0.89 (m, 36H, CH₃), 1.32-1.47 (m, 126H, CH₂), 3.97, 4.01 (d, 12H, NCH₂), 7.28 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz, 3H, 12-H), 7.35 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz, 3H, 13-H), 7.42-7.49 (t, 12H, 6,7,16-H), 7.69-7.78 (m, 18H, 4,9,10-H), 7.85 (AA'BB' 6H, 3-H), 7.98 (AA'BB' 6H, 15-H).

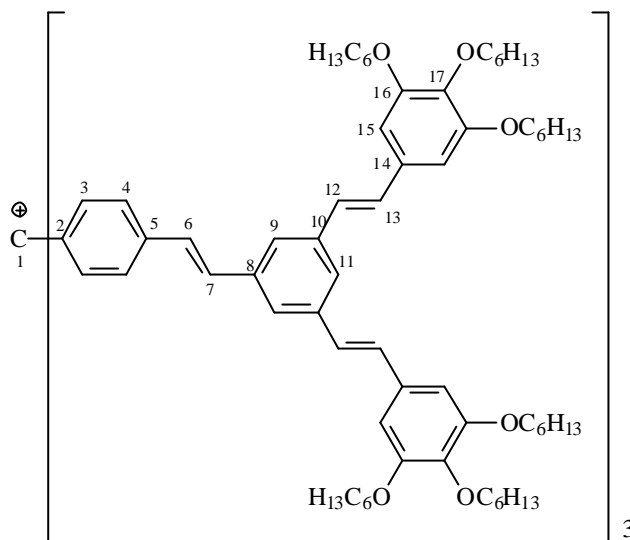
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta =$ 14.9 (12C, CH₃), 24.1-33.3 (60C, CH₂), 35.9 (6C, C-19), 67.5 (6C, C-18), 123.3 (6C, C-16), 128.4, 129.8, 130.4, 130.9 (24C, C-3,4,9,10), 128.7, 129.5, 130.3, 133.8, 142.7 (18C, C-6,7,12,13,15), 130.9, 137.1, 140.2, 140.6, 143.1, 160.1 (18C_q, C-2,5,8,11,14,17) 199.0(1C, C-1)

UV (CHCl₃):

$\lambda_{\max} = 740$ nm.

4.3.27 all-(*E*)-Tris{4-[2-(3,5-bis{2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}methyl-Kation (29^A)



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.88 (m, 54H, CH₃), 1.32-1.50 (m, 108H, CH₂), 1.82 (m, 36H, β -CH₂), 4.12, 4.17 (2t, 36H, OCH₂), 6.85 (s, 12H, 15-H), 7.09 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 6H, 12-H), 7.17 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 6H, 7-H), 7.49 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 3H, 6-H), 7.61, 7.76 (m, 18H, 4, 7, 9, 11-H), 7.98 (AA'BB' 6H, 3-H),

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

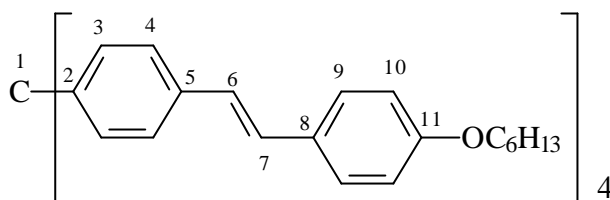
δ = 13.4 (18C, CH₃), 22.3-31.4 (72C, CH₂), 70.0, 75.5 (18C, OCH₂), 105.7 (12C, C-15), 125.2, 125.3 (12C, C-12, 14), 127.8, 128.0 (12C, C-6, 7, 13), 129.6 (3C, C-11), 133.9, 136.0, 138.5 (18C, C-3, 4, 9), 138.6, 139.0, 140.8, 150.7, 152.4 (27C_q; C-2, 5, 8, 17, 16) 203.1 (1C, C-1).

UV (CHCl₃):

λ_{\max} = 697 nm.

4.4 Tetrakis(stilbenyl)methane

4.4.1 all-(*E*)-Tetrakis{4-[2-(4-hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl}methane (**25a**)



Die Verbindung **25a** wird mit Hilfe der allgemeine Arbeitsvorschrift 5.2 präpariert. Hierzu werden 1.0 g (1.09 mmol) Phosphonester **13** und 1.12 g (5.43 mmol) des 4-(Hexyloxybenzylaldehyd) in 20 ml DMF gelöst und zu der Suspension aus 100 mg (1.78 mmol) KOH und 20 ml DMF zugetropft. Nach einer Reaktionsdauer von 24 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz auf 100 g Eis gegeben. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute :1.07 g (87 % d.Th.) Schmelzpunkt 218 °C

¹H NMR (400 MHz, THF-d₈):

δ = 0.89 (t, 12H, CH₃), 1.30-1.42 (m, 24H, CH₂), 1.74 (m, 8H, CH₂), 3.94 (t, 8H, OCH₂), 6.83 (AA'BB' 8H, 10-H), 6.90 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz, 4H, 6-H), 6.98 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz, 4H, 7-H), 7.20 (AA'BB' 8H, 3-H), 7.32 (AA'BB' 8H, 4-H), 7.38 (AA'BB' 8H, 9-H).

¹³C NMR (100 MHz, THF-d₈):

δ = 14.0 (4C, CH₃), 22.6-31.6 (16C, CH₂), 64.4 (1C, 1-C), 68.1 (4C, OCH₂), 114.7.6 (8C, C-10), 125.4 (8C, C-3), 125.9 (4C, C-7), 127.7 (8C, C-9), 128.3 (2C, C-6), 130.0 (4C_q, C-2), 131.3 (8C, C-4), 135.3 (4C_q, C-8), 145.7 (4C_q, C-5), 158.8 (4C_q, C-11).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3400, 2920, 2850, 1595, 1500, 1460, 1240, 1170, 1020, 960, 825, 725, 625.

UV (CHCl₃):

λ_{\max} = 333 nm, ϵ = 117774

MS (FD) :

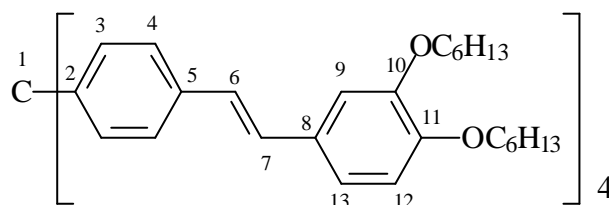
m/z (%) = 1128 [M⁺•](100)

Elementaranalyse

C₈₁H₉₂O₄ (1129.6) ber.: C 86.13 % H 8.21 %

gef.: C 86.15% H 8.18 %

4.4.2 all-(*E*)-Tetrakis{4-[2-{3,4-(dihexyloxy)phenyl}ethenyl]phenyl}-methan (**25b**)



Die Verbindung **25b** wird gemäß der allgemeine Arbeitvorschrift 5.2 dargestellt. 1.0 g (1.09 mmol) Phosphonester **13** und 2.0 g (6.54 mmol) 3,4-Dihexyloxybenzylaldehyd in 50 ml DMF gelöst und in die Suspension aus 1.12 g (20 mmol) KOH und 50 ml DMF zugetropft. Nach einer Reaktionsdauer von 24 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz auf 100 g Eis gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer reinigt man das Rohprodukt durch Umfällen aus wenig CHCl₃ mit Ethanol.

Ausbeute :1.47 g (80 % d.Th.), Schmelzpunkt 90 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta =$ 0.89 (m, 24H, CH₃), 1.31-1.48 (m, 48H, CH₂), 1.82 (m, 16H, CH₂), 3.99, 4.03 (2t, 16H, OCH₂), 6.82 (d, 4H, 12-H), 6.90 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 4H, 6-H), 6.99 (d, 4H, 13-H), 7.00 (d, ³J_{H,H}=16.4 Hz, 4H, 7-H), 7.04 (s, 4H, 9-H), 7.22 (AA'BB' 8H, 3-H), 7.37 (AA'BB' 8H, 4-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta =$ 14.0 (8C, CH₃), 22.6-31.6 (32C, CH₂), 64.3 (1C, C-1), 69.4 (8C, OCH₂), 112.0 (4C, C-12), 114.1 (4C, C-9), 120.0 (4C, C-13), 125.5 (8C, C-3), 126.2 (4C, C-7), 128.7 (4C, C-6), 130.7 (4C_q, C-2), 131.3 (8C, C-4), 135.3 (4C_q, C-8), 145.8 (8C_q, C-5), 149.3 (4C_q, C-11), 149.4 (4C_q, C-10).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2920, 2845, 1590, 1570, 1500, 1465, 1420, 1380, 1260, 1220, 1160, 1135, 1020, 960, 840, 815, 725.

UV (CHCl₃):

$\lambda_{\max} = 339$ nm, $\epsilon = 116487$.

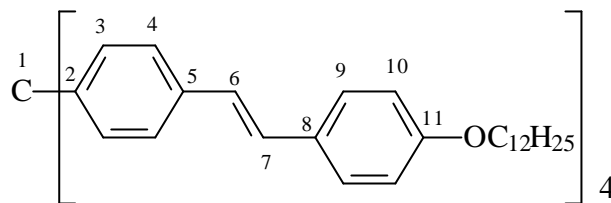
MS (FD) :

m/z (%) = 1530[M⁺] (100).

Elementaranalyse

C ₁₀₅ H ₁₄₀ O ₈ (1530.3)	ber.:	C 82.41 %	H 9.22 %
	gef.:	C 82.37 %	H 9.16 %

4.4.3 all-(*E*)-Tetrakis{4-[2-{4-(dodecyloxy)phenyl}ethenyl]phenyl}-methan (**26a**)



Die Verbindung **26a** wird mit Hilfe der allgemeine Arbeitvorschrift 5.2 präpariert. Hierzu werden 500 mg (0.54 mmol) Phosphonester **13** und 1.17 g (3.24 mmol) 3-Dodecyloxybenzylaldehyd in 20 ml DMF gelöst und zu der Suspension aus 600 mg (10 mmol) KOH und 30 ml DMF zugetropft. Nach einer Reaktionsdauer von 24 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz auf 100 g Eis gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer reinigt man das Rohprodukt durch Umfällen aus wenig CHCl_3 mit Ethanol.

Ausbeute :618 mg (78 % d.Th.) Schmelzpunkt 176 °C

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 0.88 (t, 12H, CH_3), 1.26-1.44 (m, 72H, CH_2), 1.77 (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.95 (t, 8H, OCH_2), 6.86 (AA'BB' 8H, 10-H), 6.93 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.4$ Hz, 4H, 7-H), 7.02 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.4$ Hz, 4H, 6-H), 7.23 (AA'BB' 8H, 4-H), 7.37 (AA'BB' 8H, 3-H), 7.41 (AA'BB' 8H, 9-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 14.1 (4C, CH_3), 22.7-31.9 (40C, CH_2), 64.4 (1C, 1-C), 68.1 (4C; OCH_2), 114.8 (8C, C-10), 125.5 (8C, C-3), 126.0 (4C, C-7), 127.7 (8C, C-9), 128.3 (4C, C-6), 130.1 (4C_q, C-5), 131.3 (8C, C-4), 135.4 (4C_q, C-8), 145.7 (4C_q, C-2), 158.9 (4C_q, C-11).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2920, 2850, 1600, 1535, 1505, 1465, 1385, 1300, 1290, 1250, 1170, 1110, 1030, 960, 950, 830, 810, 720, 645.

UV (CHCl₃):

$\lambda_{\max} = 339 \text{ nm}$, $\epsilon = 118595$.

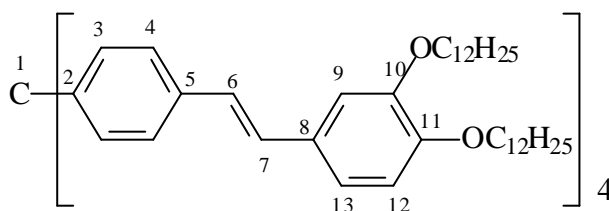
MS (FD) :

m/z (%) = 1466 [M⁺] (100).

Elementaranalyse

C ₁₀₅ H ₁₄₀ O ₄ (1466.3)	ber.:	C 86.01 %	H 9.62 %
	gef.:	C 85.97 %	H 9.63 %

4.4.4 all-(*E*)-Terakis{4-[2-(3,4-(didodecyloxy)phenyl)ethenyl]phenyl}-methan (26b)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.2 werden 500 mg (0.54 mmol) Phosphonester **13** und 1.55 g (3.26 mmol) des 3,4-Didodecyloxybenzylaldehyd in 20 ml DMF gelöst und zu der Suspension aus 100 mg (1.78 mmol) KOH und 20 ml DMF zugetropft. Nach einer Reaktionsdauer von 24 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz auf 100 g Eis gegeben. Das so erhaltene gelbe Rohprodukt wird in Chloroform gelöst und durch langsames Zugeben von Ethanol ausgefällt.

Ausbeute :990 mg (83 % d.Th.) Schmelzpunkt 75 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta =$ 0.86 (t, 24 H, CH₃), 1.24-1.47 (m, 144H, CH₂), 1.80 (m, 16H, CH₂), 3.99, 4.03 (2t, 16H, OCH₂), 6.82 (d, 4H, 12-H), 6.90 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 4H, 6-H), 6.99 (d, 4H, 13-H), 7.00 (d, ³J_{H,H}=16.4 Hz, 4H, 7-H), 7.04 (s, 4H, 9-H), 7.22 (AA'BB' 8H, 3-H), 7.37 (AA'BB' 8H, 4-H).

Nach einer Reaktionsdauer von 12 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz auf 100 g Eis gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer reinigt man das Rohprodukt durch Umfällen aus Chloroform mit Methanol.

Ausbeute : 736 mg (75 % d.Th.) Schmelzpunkt 298 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.96 (s, 24H, NCH₃), 6.70 (d, AA'BB' 8H, 10-H), 6.98 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 4H, 6-H),
7.15 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz, 4H, 7-H), 7.22, 7.36, 7.38 (AA'BB' 24H, 3,4,9-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 40.4 (8C, NCH₃), 64.2 (1C, C-1), 112.5 (8C, C-10), 124.1 (4C, C-7), 125.1 (8C, C-3),
126.1 (4C, C-6), 127.5 (8C, C-9), 128.7 (4C_q, C-2), 131.3 (8C, C-4), 135.8 (4C_q, C-8),
145.4 (4C_q, C-5), 150.1 (4C_q, C-11).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3010, 2800, 2360, 1600, 1520, 1475, 1440, 1405, 1355, 1220, 1185, 1165,
1125, 1060, 1020, 970, 960, 820, 725, 620.

UV (CHCl₃):

λ_{\max} = 363 nm, ϵ = 100348.

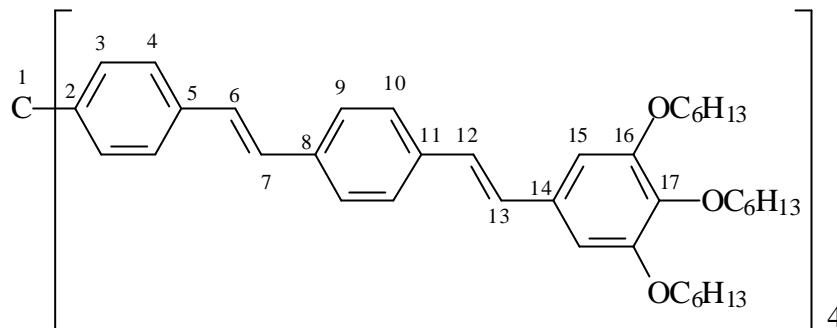
MS (FD) :

m/z (%) = 901 [M⁺•](100)

Elementaranalyse

C ₆₅ H ₆₄ N ₄ (901.3)	ber.:	C 86.63 %	H 7.16 %	N 6.22 %
	Gef.:	C 86.63 %	H 7.16 %	N 6.22 %

4.4.6 all-(*E*)-Tetrakis{4-(2-{4-[2-(3,4,5-trisihexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl}methan (**28**)



Die Synthese von **28** wird mit Hilfe der allgemeine Arbeitvorschrift 5.2 präpariert. Hierzu werden 1.00 g (1.09 mmol) Phosphonester **13** und 2.76 g (5.43 mmol) **17a** in 20 ml THF gelöst und in die Suspension aus 100 mg (1.78 mmol) KOH und 20 ml THF zugetropft. Nach einer Reaktionsdauer von 48 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz auf 200 g Eis gegeben. Das so erhaltene gelbe Rohprodukt wird in Chloroform gelöst und durch langsames Zugeben von Ethanol ausgefällt. Ausbeute :1.22 g (48 % d.Th.) Schmelzpunkt 130°C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.89 (m, 36H, CH₃), 1.32-1.48 (m, 72H, CH₂), 1.74, 1.81 (2m, 24H, β-CH₂), 3.96, 4.01 (2t, 24H, OCH₂), 6.70 (s, 8H, 15-H), 6.94 (d, ³J_{H,H}=16.4 Hz, 4H, 12-H), 7.06 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 4H, 13-H), 7.08 (s, 8H, 6,7-H), 7.26,7.42 (AA'BB' 16H,3,4-H), 7.47 (s,16H, 9,10-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (12C,CH₃), 22.6-31.8 (48C,CH₂), 64.4 (1C, C-1) 69.4, 73.6 (12C,OCH₂), 105.6 (8C, C-15), 125.8 (8C, C-10), 126.7 (8C, C-9), 126.8 (8C, C-4), 127.3 (4C, C-13), 128.0 (4C, C-12), 128.5 (4C, C-6), 128.8 (4C, C-7), 131.3 (8C, C-3), 132.6 (4C_q, C-14), 135.2,136.6, 136.9 (je 4C_q, C-5,8,11), 138.7 (3C_q, C-2), 146.1 (4C_q, C-17), 153.4 (8 C, C-16)

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2920, 2850, 1570, 1500, 1460, 1425, 1370, 1340, 1310, 1230, 1110, 1020, 960, 830, 720, 620.

UV (CHCl₃):

λ_{\max} = 375 nm, ϵ = 207024.

MS (FD) :

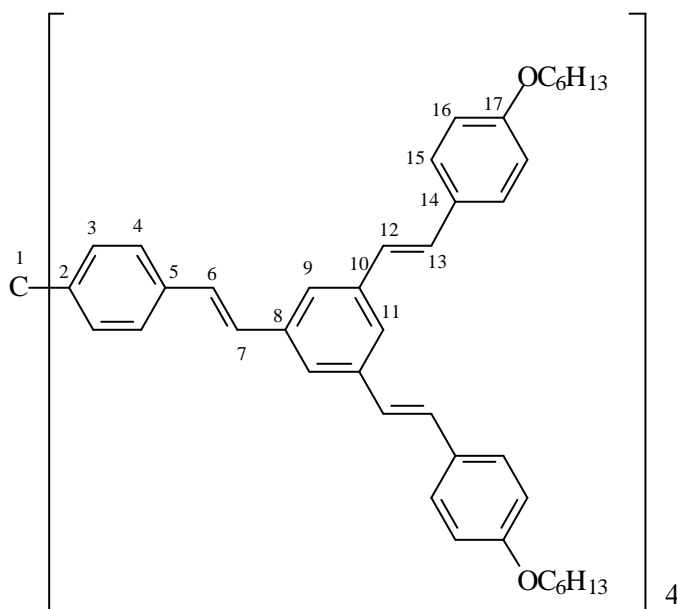
m/z (%) = 2338 [M[•]] (100).

Elementaranalyse

C₁₆₁H₂₁₂O₁₂ (2339.5) ber.: C 82.66 % H 9.13 %

gef.: C 82.63 % H 9.14 %

4.4.7 all-(*E*)-Tetrakis{4-[2-(3,5-bis{2-[4-hexyloxyphenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}methan (**30**)



Die Verbindung **30** wird mit Hilfe der allgemeine Arbeitvorschrift 5.2 präpariert. Hierzu werden 1.0 g (1.09 mmol) Phosphonester **13** und 3.34 g (6.54 mmol) Benzaldehyd **17e** in 20 ml THF gelöst und in die Suspension aus 2.00 g (18 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 30 ml THF tropft. Nach einer Reaktionsdauer von 12 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz auf 100 g Eis gegeben.

Das so erhaltene gelbe Rohprodukt wird in Chloroform gelöst und durch langsames Zugeben von Ethanol ausgefällt.

Ausbeute :1.74 g (68 %) Schmelzpunkt 173 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.89 (t, 24H, CH₃), 1.24-1.48 (m, 48H, CH₂), 1.77 (m, 16H, CH₂), 3.97 (t, 16H, OCH₂), 6.89 (AA'BB' 4H, 16-H), 6.98 (d, ³J_{H,H}=16.1 Hz, 8H, 12-H), 7.14 (d, ³J_{H,H}=16.6 Hz, 8H, 13-H), 7.16 (s, 3 H, 9,11-H), 7.18 (s, 8H, 6,7-H), 7.31 (AA'BB' 8H, 4-H), 7.47 (t, 24H, 3,15-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (8 C, CH₃), 22.6-31.6 (32 C, CH₂), 64.4 (1 C, C-1), 68.2 (8 C, OCH₂), 114.8 (16 C, C-16), 123.5 (12 C, C-9,11), 126.0, 130.0 (16 C, C-12,13), 126.3, 128.9 (24 C, C-3,4,6,7), 127.8 (16 C, C-15), 131.5 (12 C_q, C-10,14), 138.4 (8 C_q, C-5,8), 146.2 (4 C_q, C-2), 159.1 (8 C_q, C-17).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3020, 2940, 2920, 2860, 1600, 1580, 1505, 1465, 1380, 1300, 1250, 1170, 1110, 1020, 960, 840, 805, 680.

UV (CHCl₃):

λ_{\max} = 327 nm, ϵ = 151943.

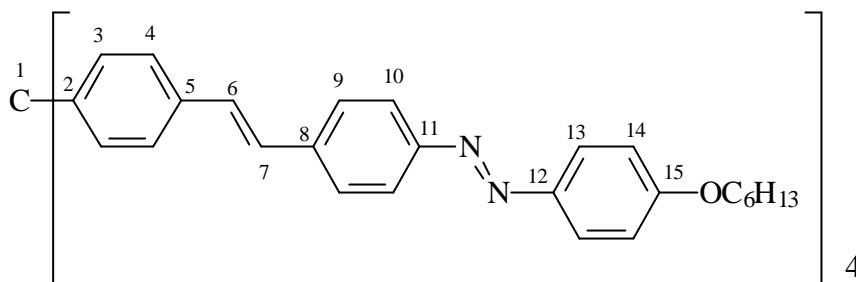
MS (FD) :

m/z (%) = 2346 [M⁺] (100).

Elementaranalyse

C ₁₆₉ H ₁₈₈ O ₈ (2347.4)	ber.:	C 86.47 %	H 8.07 %
	gef.:	C 86.45 %	H 8.05 %

4.4.8 all-(*E*)-Tetrakis{4-[2-{4-[(4-hexyloxyphenyl)diazenyl]phenyl}ethenyl]phenyl}methan (**31**)



Zur Synthese von **36** wird die leicht modifizierte allgemeine Arbeitsvorschrift 5.2 angewendet. Dazu wird 1.0 g (1.09 mmol) Phosphonester **13** und 2.76 g (5.43 mmol) Benzaldehyd **17h** in 30 ml THF gelöst in die Suspension aus 2.00 g (18 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 30 ml THF getropft. Nach einer Reaktionsdauer von 48 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz auf 200 g Eis gegeben. Das so erhaltene gelbe Rohprodukt wird in Chloroform gelöst und durch langsames Zugabe von Ethanol ausgefällt.

Ausbeute :1.22 g (48 % d.Th.) Schmelzpunkt 130°C

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta =$ 0.89 (t, 12H, CH_3), 1.32-1.48 (m, 24H, CH_2), 1.74, 1.81 (m, 8H β - CH_2), 4.02 (t, 8H, OCH_2), 7.02 (AA'BB', 8H, 14-**H**), 7.20 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.1$ Hz, 4H, 6-**H**), 7.31 (d, $^3J_{\text{H,H}}=16.1$ Hz, 4H, 7-**H**), 7.37 (AA'BB', 8H, 4-**H**), 7.54 (AA'BB' 8H, 3-**H**), 7.68 (AA'BB' 8H, 9-**H**) 7.89 (t, 16H, 10, 13-**H**).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2920, 2850, 1570, 1500, 1460, 1425, 1370, 1340, 1310, 1230, 1110, 1020, 960, 830, 720, 620.

UV (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}} = 393$ nm, $\epsilon = 190000$

MS (FD) :

m/z (%) = 1546 [$M^{+\bullet}$] (100).

Elementaranalyse

$C_{105}H_{108}N_8O_4$ (1546.1)	ber.:	C 81.57 %	H 7.04 %	N 7.25 %
	gef.:	C 81.55 %	H 7.09 %	N 7.23 %

5 Literaturverzeichnis

- [1] J. Griffitis, *Chem. Br.*, **1986**, 22, 997.
- [2] J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 693-710.
- [3] J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1197-1226.
- [4] G.A. Olah, S.J. Kuhn, W.S. Tolgyesi, E.B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2733.
- [5] G.A. Olah, W.S. Tolgyesi, S.J. Kuhn, M.E. Moffat, I.J. Bastin, E.B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1328.
- [6] G.A. Olah, E.B. Baker, J.C. Evans, W.S. Tolgyesi, J.S. McIntyre, I.J. Bastin, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 305.
- [7] S. Ito, N. Morita, T. Asao. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, 68, 1409-1436.
- [8] G.A. Olah, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1519-1532.
- [9] J.F. Norris, *Am. Chem. j.*, **1901**, 25, 117.
- [10] F. Kermann F. Wenzel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1901**, 34, 3815.
- [11] Baeyer, V. Villiger, *ibid.* **1902**, 35, 1189, 3013.
- [12] M. Gomberg, *ibid.* **1902**, 35, 2397.
- [13] P. Walden, *ibid.* **1902**, 35, 2018.
- [14] H. Meier, *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 1425.
- [15] H. Meier, U. Stalmach, M. Fetten, P. Seus, M. Lehmann, C. Schnorpfeil, *J. Inf. Recording*, **1998**, 24 47-60.
- [16] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd. Edition, John Wiley & Sons Inc., New York (**1985**).
- [17] C. Ferri, *Reaktionen in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart (**1978**)
- [18] K.B. Becker, *Synthesis*, **1983**, 341.
- [19] R.F. Heck, *Organic Reactions* Wiley NY **1982**, 345.
- [20] A.E. Siegrist, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 907.
- [21] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1956**, 68 505.
- [22] M. Sclosser, *Chem. f. Labor u. Betrieb* **1982**, 33, 259.
- [23] L. Horner, H. Hoffman, Wippel A.G.; Klahre, G. *Chem. Ber.*, **1959**, 92, 2499.
- [24] B.E. Maryanoff; A.B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 893-927.
- [25] J.E. McMurry, M.P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4708.
- [26] St. Tyrlik, Wolochowicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2147.
- [27] T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1047.

- [28] *Organikum* 16. Aufl.VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften **1986**, 402.
- [29] *Organikum* 16. Aufl.VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften **1986**, 495.
- [30] D. Hellwinkel, H. Fritsch, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2351-2359.
- [31] K.G. Tashuk, A.V. Dombrovskii, *Zh.Org:Khim.* **1965**, 1, **1995** [*Chem. Abstr.* **1966**, 64 9617a]
- [32] N.E. Tousley, M. Gomberg, *J.Am. Chem. Soc.* **1904**, 26, 1516.
- [33] B. Kirste, M. Grimm, H. Kurreck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 108
- [34] F. Vögtle, M. Zuber, R.G. Lichtenthaler, *Chem. Ber.*, **1973**, 106, 717-718.
- [35] *Organikum* 16. Aufl.VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften **1986**, 165.
- [36] *Synthesis*, **1994**, 1132.
- [37] C.F.H. Allen; J.W.Gates jr. *Org. Synth. Coll.* Vol. III, **1955**, 140.
- [38] G.Zerban, Diplomarbeit Mainz, **1988**.
- [39] T.Lifka, Dissertation Mainz, **1994**.
- [40] *Organikum* 16. Aufl.VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften **1986**, 165.
- [41] E. Grandmougin, H. Freimann, *J. Prakt Chem.* **1908**, 78, 392.
- [42] C. Kimmich, *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.* **1875**, 8, 1030.
- [43] V.A. Burmistrov, V. Yu. Kareev, *J. Org. Chem. UdSSR*, **1988**, 24. 1573-1574.
- [44] F. Kosteyn, Dissertation Mainz, **1992**
- [45] N.I. Myakina, I.L. Kotlyarevskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1973**, 1405-1407
- [46] M. Lehmann, Dissertstion Mainz, **1999**.
- [47] Anmerkung : Die Protonierung beiden 4-Dialkylamino-Verbindungen könnte zu zwei-, drei- und vierfach geladenen Kationen führen. Zur Vereinfachung erfolgt die Kennzeichnung 2+ .
- [48] M.Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart **1994**.
- [49] H.G.O. Becker, Einführung in die Photochemie, 2.Aufl., Thime, Stuttgart, **1983**.
- [50] D. Wöhrle, M.W. Tausch, W.D. Stohrer, *Photochemie*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [51] G.v. Büнау, T.Wolff, *Photochemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1987**.
- [52] Klessinger, j. Milchl, *Lichtabsorbtion und Photochemische organischer Moleküle*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1989**.
- [53] M. Helbig, H.-H. Hörhold, „Investigation of Poly(arylene vinylene)s, 40. Elektrochemical Studies on Poly(p-phenylene vinylene)s.“ *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 1607-1618.

- [54] H.-H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Ofermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiß, „Entwicklung eines elektroaktiven Polymermaterials vom unschmelzbaren Pulver zum transparenten Film.“ *Z. Chem.* **1987**, 27, 126-137.
- [55] H. Meier, U. Stalmach, H. Kohlshorn, *Acta Polym.* 48, **1997**, 379-384.
- [56] U. Stalmach, H. Kohlshorn, I. Brem, H. Meier, *Liebigs Ann.*, **1996**, 9, 1449-1456.
- [57] F. Diederich, R.E. Martin, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 1440-1469.
- [58] H. Meier, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl. Band 4, 5a, s. 191, 194 und 511, Thieme Verlag, Stuttgart **1975** und dort zitierte Literatur.
- [59] G. Kauppe, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl. Band 4, 5a, s. 327, 194 und 511, Thieme Verlag, Stuttgart **1975** und dort zitierte Literatur.
- [60] B. Wendt (IG Farbenindustrie), DE-A 752677.
- [61] a) V.P. Kotsubanov, L. Ya. Malkes, Yu. V. Naboikin, L.A. Ogurtsova, A.P. Podgorny, F.S. Pokrovskaja, L.V. Shubina, *Zh. Prik. Spectrosc.* **1969**, 10, 152.
b) F.F. Deutsch, M. Bass, *IEEE J. Quantum, Elektron. QE-5*, **1969**, 260.
- [62] a) H. Furumato, H. Ceccon, *J. Appl. Phys.* **1969**, 40, 4204.
b) J.T. Warden, L. Gaugh, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, 19, 345.
- [63] H. Telle, J. Kuhl, R. Schneider, U. Brinkmann, *Opt. Comm.* **1978**, 24, 48.
- [64] H. Telle, U. Brinkmann, P. Raue, *Opt. Commun* **1978**, 24, 248.
- [65] R. Raue, *Ullmans Encycl. Ind. Chem. A*, **1990**, 15, 151-164.
- [66] J.R. Sheats, H. Attoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, „Organic Elektroluminescent Devices“. *Science* **1996**, 273, 884-888.
- [67] D.R. Baigent, N.C. Greenham, J. Grüner, R.H. Marks, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, „Light-Emitting Diodes Fabricated With Conjugated Polymers-Recent Progress.“ *Synth. Met.* **1994**, 67, 3-10.
- [68] D. Haarer, „Photokonduktive Polymere: Struktur, Mechanismus und Properties.“ *Angew. Makromol. Chem.* **1990**, 183, 55-66.
- [69] a) Saltiel et. Al., *Org. Photochem.* **1973**, 3, 1
b) J. Saltiel u. J.L. Charlton, „Rearrangements in ground and excited states“ (P. de Mayo ed.) Vol. 3, Academic Press, New York, **1980**, 25-89.
- [70] F. Ditz, M. Scholz, *Tetrahedron*, **1968**, 24, 6845-6849.
- [71] R. Zertani, H. Meier. *Chem. Ber.*, **1986**, 119, 1704-1715.
- [72] K. Noller, F. Kosteyn, H. Meier, *Chem. Ber.*, **1988**, 121, 1609-1615.
- [73] G. Oramek, U. Seiffert, A. Janecka, *Chem. Ztg.*, **1987**, 11, 69-75.

- [74] M.Fetten, Dissertation, Mainz **1998**.
- [75] K.Müller, Dissertation, Mainz **1995**.
- [76] M.Schwertel, Dissertation, Mainz **1998**.
- [77] W. Jost, "*Diffusions in Solids, Liquids, Gases*", Academic Press, New York **1951**, 25.
- [78] Organikum 16., bearbeitete Aufl., VEB Deutscher verlag der Wissenschaften, Berlin (1986) 495

