

Arenokondensierte Annulene

Photosensitive Flüssigkristalle

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

Christoph Schnorpfeil
geb. in Koblenz

Mainz 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 8. 2000

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1997 bis Juli 2000 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg–Universität Mainz unter Betreuung von *** angefertigt.

Herrn Prof. Dr. *** danke ich für die Förderung und Betreuung dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen und Anregungen. Bei Prof. *** bedanke ich mich für die Möglichkeit wichtige photophysikalische Experimente in seinem Labor in Fukuoka (Japan) durchführen zu können.

Ich danke allen Freunden und Kollegen im Arbeitskreis, die mit ihrer unverkrampften Art das Arbeitsklima sehr positiv gestaltet haben. Besonderer Dank geht dabei an ***, der mir immer hilfreich mit seiner synthetischen Erfahrung zur Seite gestanden hat. *** danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor und die vielen NMR-Messungen. *** danke ich für die Hilfe bei der Synthese vieler Verbindungen, so daß immer genug Substanz für die notwendigen Messungen vorhanden war.

Bei den Mitarbeitern von Prof. *** in Japan möchte ich mich für die großzügige Gastfreundschaft und die Unterstützung bei meinen Experimenten bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Synthese der Annulene	5
2.1	Methoden zur Stilbensynthese	5
2.1.1	Phosphoraktivierte Kondensationsreaktionen	5
2.1.2	Siegrist-Reaktion	7
2.2	Allgemeines	8
2.2.1	Synthese der Triphenanthro[24]annulene	8
2.2.2	Synthese der Triphenanthro[18]annulene	11
2.2.3	Synthese der Tripyreno[18]annulene	14
2.3	Weitere Syntheserversuche der Pyrengrundkörper	17
2.3.1	Cyclophan-Konzept	17
2.3.2	Biphenyl-Konzept	17
2.3.3	Vinylstilben-Konzept	19
2.4	Komplexierungsversuche	27
3	Aromatizität und Dynamik der Annulene	31
3.1	Aromatizität anellierter Annulene	31
3.2	Dynamik anellierter Annulene	32
4	Eigenschaften der Annulene	37
4.1	¹ H-NMR-Untersuchungen der Annulene	37
4.2	Photophysik und Photochemie	41
4.2.1	Photoprozesse stilbenoider Verbindungen	41
4.2.2	Absorption in unpolaren Lösungsmitteln	45
4.2.3	Fluoreszenz in unpolaren Lösungsmitteln	47
4.2.4	Fluoreszenzlebensdauern	58
4.3	Phasenverhalten	68
4.3.1	Allgemeines über diskotische Flüssigkristalle	68
4.3.2	[18]Annulene	70
4.3.3	[24]Annulene	71
4.3.4	Photochemie	77

5 Zusammenfassung	87
6 Experimenteller Teil	91
6.1 4-Brom-benzylphosphonsäurediethylester 1	92
6.2 (E)-4-Brom-4'-methylstilben 2	92
6.3 3-Brom-6-methylphenanthren 3	93
6.4 3-Bromphenanthren-6-carbaldehyd 4	94
6.5 3-Methylphenanthren- 6-(N-phenyl)carbaldimin 5	95
6.6 3-Brom-6-methyl-9,10-phenanthrochinon 6	95
6.7 Reduktive Alkylierung von 3-Brom-6-methylphenanthro-(9,10)-chinon 6	97
6.7.1 3-Brom-9,10-dihexyloxy-6-methylphenanthren 7	97
6.7.2 3-Brom-9,10-didodecyloxy-6-methylphenanthren 8	98
6.8 Darstellung der 6-Methylphenanthren-3-carboxaldehyde	99
6.8.1 9,10-Dihexyloxy-6-methylphenanthren- -3-carbaldehyd 9	99
6.8.2 9,10-Didodecyloxy-6-methylphenanthren- -3-carbaldehyd 10	100
6.9 Darstellung der 6-Methylphenanthren-3-carbaldimine	101
6.9.1 9,10-Dihexyloxy-6-methylphenanthren- -3-(N-phenyl)carbaldimin 11	101
6.9.2 9,10-Didodecyloxy-6-methylphenanthren- -3-(N-phenyl)carbaldimin 12	102
6.10 Synthese der Triphenanthro[24]annulene	103
6.10.1 (7E,15E,23E)-Triphenanthro- [3,4,5,6-abcde:3,4,5,6-ijklm:3,4,5,6-qrstu]- cyclotetraeicosen 13	103
6.10.2 (7E,15E,23E)-3,4,11,12,19,20-Hexahexyloxy- triphenanthro[3,4,4a,4b,5-abcde:3,4,4a,4b,5-ijklm: 3,4,4a,4b,5-qrstu]cyclotetraeicosen 14	104
6.10.3 (7E,15E,23E)-3,4,11,12,19,20-Hexa(dodecyloxy)- triphenanthro[3,4,4a,4b,5-abcde:3,4,4a,4b,5-ijklm: 3,4,4a,4b,5:qrstu]cyclotetraeicosen 15	104
6.11 Darstellung der 2-Brom-10-methylphenanthrene	106
6.11.1 2-Brom-6,7,8-trimethoxy-10-methylphenanthren 16	106
6.11.2 2-Brom-6,7,8-trihexyloxy-10-methylphenanthren 17	107
6.11.3 2-Brom-6,7,8-tri(dodecyloxy)-10-methylphenanthren 18	107
6.12 Darstellung der 10-Methyl-phenanthren-2-carboxaldehyde	109

6.12.1	6,7,8-Trimethoxy-10-methylphenanthren- 2-carbaldehyd 19	109
6.12.2	6,7,8-Trihexyloxy-10-methylphenanthren- 2-carbaldehyd 20	110
6.12.3	6,7,8-Tridodecyloxy-10-methylphenanthren- 2-carbaldehyd 21	110
6.13	Darstellung der 10-Methyl-phenanthren-2-carboxaldimine	112
6.13.1	6,7,8-Trimethoxy-4-methylphenanthren- 2-(N-phenyl)carbaldimin 22	112
6.13.2	6,7,8-Trihexyloxy-4-methylphenanthren- 2-(N-phenyl)carbaldimin 23	113
6.13.3	6,7,8-Tridodecyloxy-4-methylphenanthren- 2-(N-phenyl)carbaldimin 24	113
6.14	Darstellung der Triphenanthro[18]annulene	114
6.14.1	(8E,17E,26E)-2,3,4,11,12,13,20,21,22-Nona- methoxytriphenanthro[7,8,9-abc:7,8,9-ghi: 7,8,9-mno]cyclooctadecen 25	115
6.14.2	(8E,17E,26E)-2,3,4,11,12,13,20,21,22-Nona- hexyloxytriphenanthro[7,8,9-abc:7,8,9-ghi: 7,8,9-mno]cyclooctadecen 26	115
6.14.3	(8E,17E,26E)-2,3,4,11,12,13,20,21,22-Nona- dodecyloxytriphenanthro[7,8,9-abc:7,8,9-ghi: 7,8,9-mno]cyclooctadecen 27	115
6.14.4	(8E,17E,26E,35E)-2,3,4,11,12,13,20,21,22,38,39,40 -dodecadodecyloxytetraphenanthro[7,8,9-abc: 7,8,9-ghi:7,8,9-mno:2,8,9-s,t,u]cyclotetraicosan 27b	116
6.15	Bayformylierung der Phenanthrene	117
6.15.1	7-Brom-1,2,3-trimethoxy- -9-methylphenanthren-4-carbaldehyd 28	117
6.15.2	7-Brom-1,2,3-trihexyloxy- -9-methylphenanthren-4-carbaldehyd 29	118
6.15.3	7-Brom-1,2,3-tridodecyloxy- -9-methylphenanthren-4-carbaldehyd 30	119
6.16	Darstellung der Bayvinylierten Phenanthrene	120
6.16.1	2-Brom-6,7,8-trimethoxy-10-methyl- -5-vinylphenanthren 31	120
6.16.2	2-Brom-6,7,8-trihexyloxy-10-methyl- -5-vinylphenanthren 32	121
6.16.3	2-Brom-6,7,8-tridodecyloxy-10-methyl- -5-vinylphenanthren 33	122
6.17	Darstellung der Pyrenbromide	123

6.17.1	2-Brom-4-methyl-6,7,8-trimethoxy-pyren 34	123
6.17.2	2-Brom-6,7,8-trihexyloxy-4-pyren 35	124
6.17.3	2-Brom-6,7,8-tridodecyloxy-4-pyren 36	125
6.18	Darstellung der Pyren-carbaldehyde	126
6.18.1	6,7,8-Trihexyloxy-4-methylpyren-2-carbaldehyd 37	126
6.18.2	6,7,8-Tridodecyloxy-4-methylpyren-2-carbaldehyd 38	127
6.19	Darstellung der Pyren-carbaldimine	128
6.19.1	6,7,8-Trihexyloxy-4-methylpyren- 2-(N-phenyl)-carbaldimin 39	128
6.19.2	6,7,8-Tridodecyloxy-4-methylpyren- 2-(N-phenyl)-carbaldimin 40	129
6.20	Darstellung der Tripyreno[18]annulene	130
6.20.1	(8E,17E,26E)-2,3,4,11,12,13,20,21,22-Nona- hexyloxytripyreno[2,3,4-abc:2,3,4-ghi:2,3,4-mno] cyclooctadecen 41	131
6.20.2	(8E,17E,26E)-2,3,4,11,12,13,20,21,22-Nona- dodecyloxytripyreno[2,3,4-abc:2,3,4-ghi:2,3,4-mno] cyclooctadecen 42	131
6.21	Gürtelcyclophan 41b	132
6.22	4-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol 46	133
6.23	3,4,5-Trimethoxyphenylboronsäure 47	134
6.24	2-Chlor-5-methylbenzaldehyd 48	135
6.25	3,4,5-Trimethoxy-2'-formyl- -4'-methylbiphenyl 49	135
6.26	2-Brom-3,4,5-Trimethoxy- -2'-formylbisacetat-4'-methylbiphenyl 50	136
6.27	2-Brom-3,4,5-trimethoxy- -2'-formyl-4'-methylbiphenyl 51	137
6.28	1,2,3-Trimethoxy-7-methyl-fluoren-9-ol 52	138
6.29	3-Brom-4,5,6-tripropyloxybenzaldehyd 53	139
6.30	3-Brom-4,5,6-tri(decyloxy)benzaldehyd 54	140
6.31	3-Brom-4,5,6-tri(propyloxy)- benzaldehyddimethylacetal 55	140
6.32	3-Brom-4,5,6-tri(decyloxy)- benzaldehyddimethylacetal 56	141
6.33	4,5,6-Tri(propyloxy)isophthaldialdehyd -Monodimethylacetal 57	142
6.34	4,5,6-Tri(decyloxy)isophthaldialdehyd -Monodimethylacetal 58	143
6.35	2-(3-Bromphenyl)-1- (2,3,4-tripropyloxy-5-formyl-phenyl)propen- -Dimethylacetal 59	143
6.36	2-(3-Bromphenyl)-1- (2,3,4-tridecyloxy-5-formyl-phenyl)propen- -Dimethylacetal 60	144

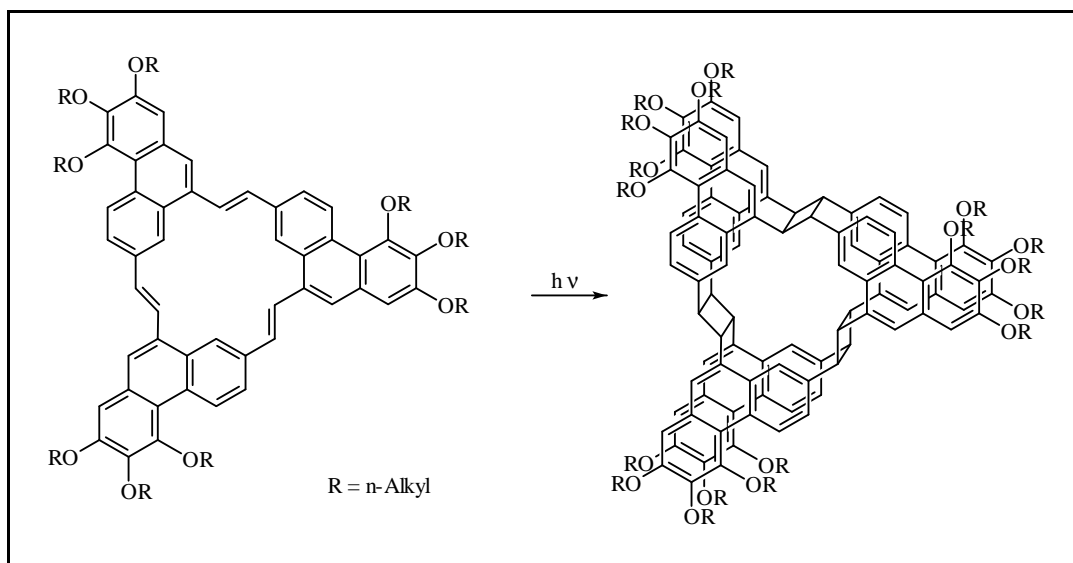
6.37	2-(3-Bromphenyl)-1-(2,3,4-tripropyloxy-5-formyl-phenyl)propen 61	145
6.38	2-(3-Bromphenyl)-1-(2,3,4-tridecyloxy-5-formyl-phenyl)propen 62	146
6.39	3-Brom-benzylphosphonsäurediethylester 63	147
6.40	2-(3-Bromphenyl)-1-(2,3,4-tridecyloxy-5-vinyl-phenyl)propen 64	147
6.41	2-(3-Bromphenyl)-1-(2,3,4-tripropyloxy-5-(1-ethanol)-phenyl)propen 65	148
6.42	1,2,3-Tri(decyloxy)-5-methylpyren 66	149
6.43	3,5-Dibrombenzaldehyd 67	150
6.44	1,3-Dibrom-5-(1-ethanol)benzol 68	150
6.45	1,3-Dibrom-5-(1-(1-bromethan))benzol 69	151
6.46	1-(3,5-Bromphenyl)ethyl-triphenyl-phosphoniumbromid 70	152
6.47	2-(3,5-Dibromphenyl)-1-(2,3,4-tripropyloxy-5-formyl-phenyl)propen 71	153
6.48	2-(3,5-Dibromphenyl)-1-(2,3,4-tripropyloxy-5-vinyl-phenyl)propen 72	154
6.49	(E)-2-Brom-2',3',4'-tripropyloxy-5'-formylstilben 73	155
6.50	(E)-2-Brom-2',3',4'-tripropyloxy-5'-(1-propan-1-ol)stilben 74	156
6.51	(E)-2-Brom-2',3',4'-tripropyloxy-5'-(1-prop-1-en)stilben 75	157
7	Anhang	159

Kapitel 1

Einleitung und Problemstellung

Stilbenoide Verbindungen stellen heute eine wichtige Substanzklasse in zahlreichen Anwendungsgebieten dar. Sie besitzen eine Vielzahl interessanter photophysikalischer und photochemischer Eigenschaften, die mit Hilfe bereits bestehender Synthesekonzepte gezielt verändert werden können. Deshalb wird diese Substanzklasse in der jüngeren Zeit insbesondere in der Materialwissenschaft^[1] erforscht, mit dem Ziel sie für Anwendungen wie optische Aufheller, Laserfarbstoffe, optische Schalter / Datenspeicher, Photoleiter, Photoresists, oder organische LED-Materialien verfügbar zu machen oder zu optimieren. Neben den Eigenschaften der Einzelmoleküle sind dabei insbesondere supramolekulare Eigenschaften von Interesse. So ist bei vielen stilbenoiden Verbindungen bekannt, daß sie durch Einbau geeigneter Flügelgruppen thermotrope Flüssigkristallphasen bilden. Besonders calamitische (stäbchenförmige) Systeme, die smektische Flüssigkristallphasen bilden und sich im elektrischen Feld ordnen lassen, haben so Einzug in die Anwendung für Flüssigkristallanzeigen gefunden.

Neben calamitischen Flüssigkristallen wurden in den letzten Jahren auch diskotische Systeme intensiv untersucht. Dabei ist für die Anwendung besonders die mögliche Photoleitfähigkeit in kolumnaren Phasen von Interesse^[2]. Im Gegensatz zu der großen Zahl calamitischer Mesogene sind bisher nur relativ wenige Diskogene bekannt.^[3] Der häufigste Vertreter dieser Substanzklasse ist das Triphenylen und seine Derivate. Als erste kolumnar diskotischen Flüssigkristalle mit stilbenoiden Chromophoren wurden 2,3,5,6-Tetrastyrylpyrazine synthetisiert^[4], die zudem photoleitende Eigenschaften besitzen.^[5] Mit der Synthese arenoanellierter [18]- und [24]Annulene^{[7][8][9]} gelang die cyclische Verknüpfung stilbenoider Einheiten zu ausgedehnten Diskogenen, die bei lateraler Substitution mit Flügelketten LC-Phasen über einen großen Temperaturbereich ausbilden. Es wurden benzol-, naphthalin-, phenanthren- und chrysensubstituierte Systeme dargestellt;^{[6][8][9]} die Synthese erfolgt dabei in der Regel über einen AB-funktionalisierten Grundkörper, der mit Hilfe der Siegrist-Reaktion cyclotrimerisiert wird. Einige phenanthrosubstituierte Annulene zeigten neben den LC-Eigenschaften zusätzlich noch eine interessante Photochemie. Hierbei kommt es, sowohl in hochverdünnten

Abbildung 1.1: Bildung von Gürtelcyclophanen^[8]

Lösungen als auch bei erhöhter Temperatur in der LC-Phase zu einer irreversiblen Dimerisierung unter Bildung von Gürtelcyclophanen (Abbildung 1). Als Grund für dieses Verhalten wird eine starke Aggregation vermutet, die auch für die Ausbildung der LC-Eigenschaft mitverantwortlich sein sollte.

Ziel dieser Arbeit war vor allem die Synthese von arenokondensierten Annulenen die weiteren Aufschluß über das Phasenverhalten, die Aggregation und die daraus resultierende Photochemie geben. Besonders von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Synthese eines pyrenokondensierten Annulens, da die Exci-merenbildung des Pyrens in der Literatur sehr gut beschrieben ist. Nachdem dies gelungen war, war die nächste Aufgabe das Aggregationsverhalten und die Photochemie dieser Verbindungen aufzuklären und mit den anderen schon bekannten Annulensystemen zu vergleichen. Daneben sollten noch weitere, zu den Pyren-annulenen strukturanaloge Phenanthro[18]annulene und Phenanthro[24]annulene synthetisiert werden.

Zusätzlich wurden noch weitere Vertreter dieser Substanzklasse, die bereits in einer früheren Arbeit synthetisiert wurden^[9], mit in die Untersuchungen aufgenommen. Hierzu zählen zwei Tetrabenz[18]annulene und ein Tris(azaphenanthro)-[18]annulen. Beim Azasystem ist speziell das Komplexierungsverhalten von Interesse.

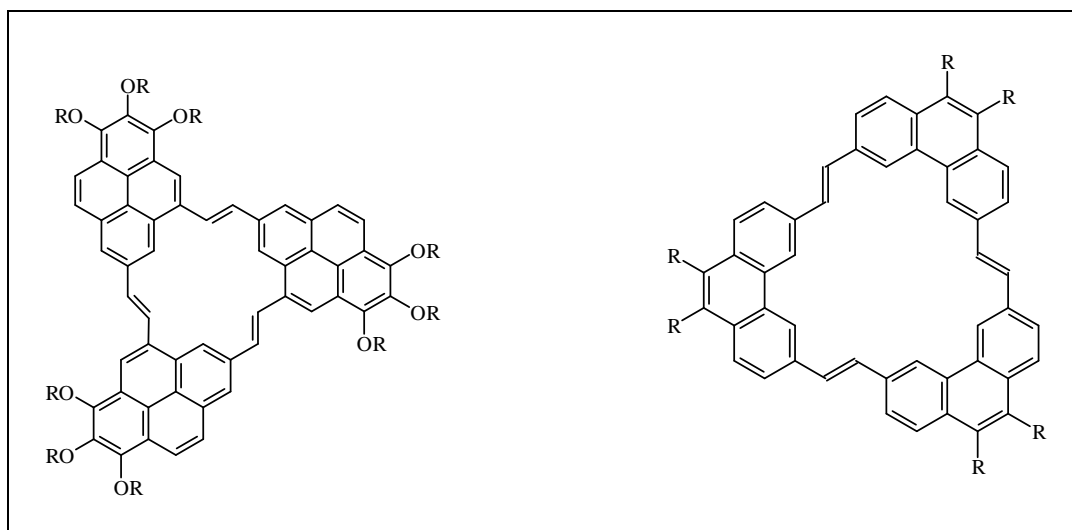


Abbildung 1.2: Die wichtigsten Syntheseeziele dieser Arbeit

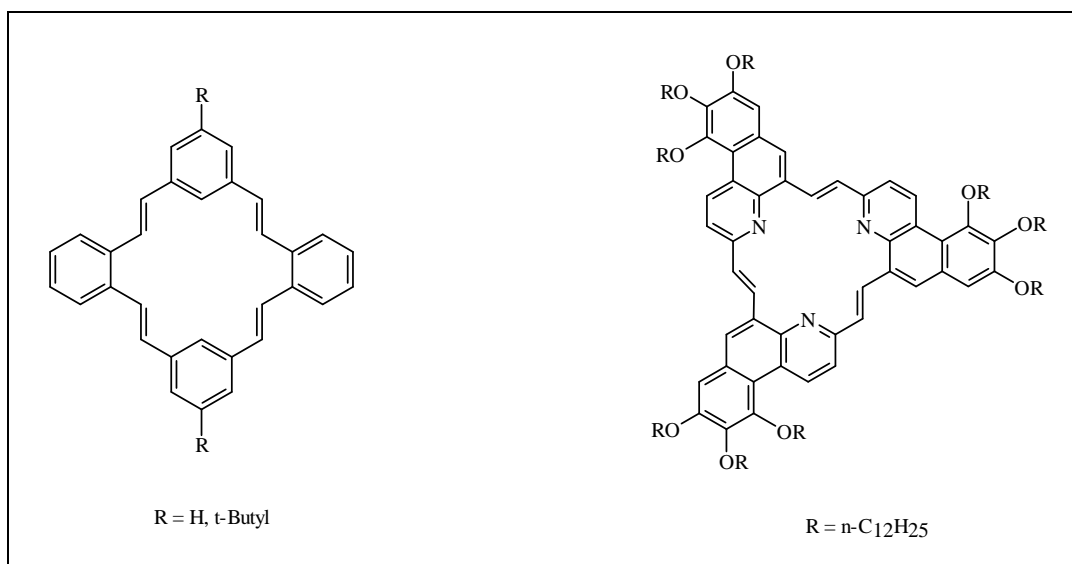


Abbildung 1.3: Weitere im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Annulene

Kapitel 2

Synthese der Annulene

2.1 Methoden zur Stilbensynthese

Die Bildung von stilbenoiden Doppelbindungen stellt einen Schlüsselschritt in dem hier gezeigten Aufbau der Annulensysteme dar. Diese wird sowohl für die Monomerbausteine als auch später bei der eigentlichen Darstellung der Annulene durch Cyclisierung benötigt. Zur Bildung von stilbenoiden Doppelbindungen kommen im wesentlichen Heck-Reaktion^[10], Mc-Murry-Reaktion^[11], phosphoraktivierte Reaktionen wie Horner-Reaktion^[12] und Wittig-Reaktion^[13] sowie die weniger bekannte Siegrist-Reaktion^[14] in Frage. In dieser Arbeit wurden nur die phosphoraktivierten Kupplungen und die Siegrist-Reaktion benötigt.

2.1.1 Phosphoraktivierte Kondensationsreaktionen

Eine der bekanntesten Reaktion zur CC-Doppelbindungsbildung ist die Kondensation von phosphoraktivierten CH-aciden Methylengruppen mit Carbonylverbindungen. Die hohe Affinität des Phosphor zu Sauerstoff führt hierbei zu einer Eliminierung einer PO-Komponente, wobei die CC-Doppelbindung gebildet wird.

Im Fall der Wittigreaktion^[13] geht man von Phosphoniumsalzen aus, die mit Hilfe von starken Basen zu Phosphor-Yliden deprotoniert werden. Bei der Umsetzung mit Aldehyden oder Ketonen wird dann unter Eliminierung des entsprechenden Phosphanoxids das Olefin gebildet. Es sind auf beiden Seiten sowohl aromatische als auch aliphatische Substrate verwendbar. Im Fall stilbenoider Verbindungen werden also folglich zwei aromatische Reaktionspartner verwendet. Bei der Wittig-Reaktion werden in der Regel (*Z*)-Isomere im Überschuß gebildet.

Im Fall der PO-aktivierten Olefinierung nach Horner^[12] wird anstelle des Phosphoniumsalzes ein Phosphonsäureester eingesetzt. Dieser ist leicht durch Michaelis-Arbusov Reaktion aus dem entsprechenden Alkylhalogenid zugänglich. Durch Base bildet sich ebenfalls ein Ylid, das in gleicher Weise wie im Fall der Wittig-Reaktion mit Carbonylverbindungen reagiert. Es wird ein Phosphatester eliminiert, wobei das Olefin hauptsächlich in der (*E*)-Konfiguration gebildet wird.

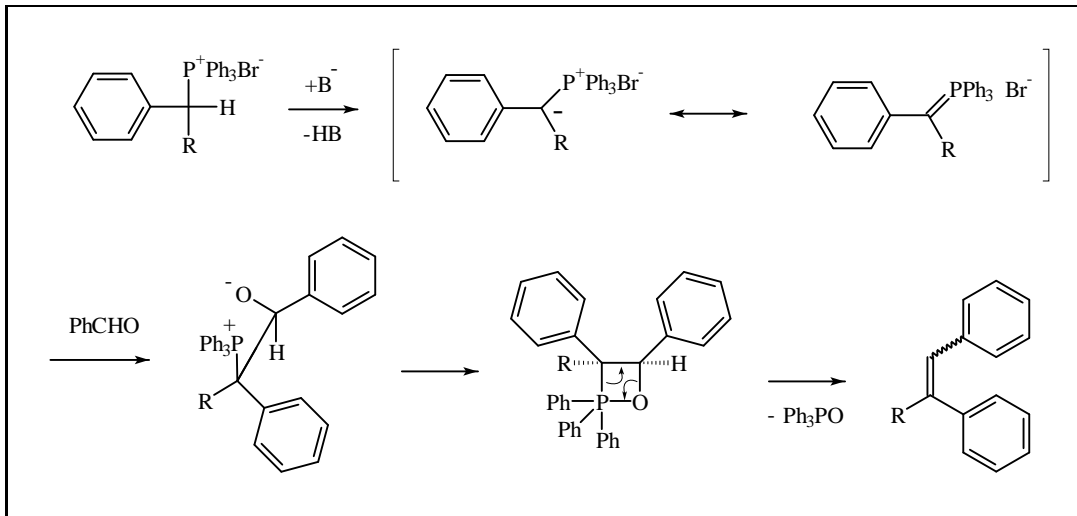


Abbildung 2.1: Mechanismus einer Stilbensynthese mittels Wittig-Rkt.

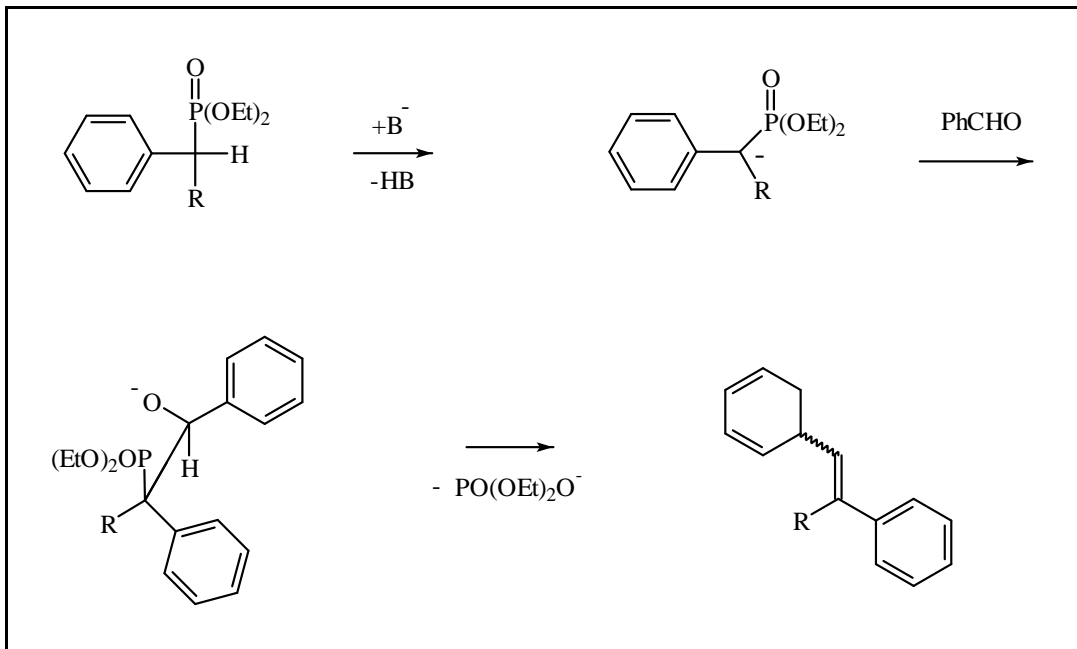


Abbildung 2.2: Mechanismus einer Stilbensynthese mittels Horner-Rkt.

Auch diese Reaktion läßt sich sowohl für aromatische als auch aliphatische Verbindungen verwenden, ist also für die Stilbensynthese gut geeignet.

2.1.2 Siegrist-Reaktion

Bei der Siegrist-Reaktion^[14] handelt es sich um eine Kondensation von Arylbenzaldimininen (Schiffsche Base) mit Methylaromaten. Die Schiffsche Base wird leicht und nahezu quantitativ aus den entsprechenden Benzaldehyden und Anilin gebildet. Nach Deprotonierung an der Methylgruppe durch starke Base greift das Carbanion am carbonylanalogen Kohlenstoff der CN-Doppelbindung an. Nach Eliminierung von Anilin bildet sich ein stilbenoides Doppelbindungssystem aus. Die Reaktion zeichnet sich durch eine besonders hohe Stereoselektivität zugunsten der (*E*)-Konfiguration aus, sie liegt etwa bei 1000 / 1 .

Die hohe Stereoselektivität der Siegrist-Reaktion ist eine notwendige Bedingung bei der Cyclisierung der hier gezeigten Bausteine zu den entsprechenden Annulenen. Der finale Ringschluß kann nur dann erfolgen, wenn im Trimer oder Tetramer alle Doppelbindungen (*E*)-Konfiguration besitzen. Daher reduzieren auch geringe Anteile (*Z*)-Isomer die Ausbeuten erheblich und bilden Startmoleküle die zum Wachstum von linearen Oligomeren und Polymeren führen.

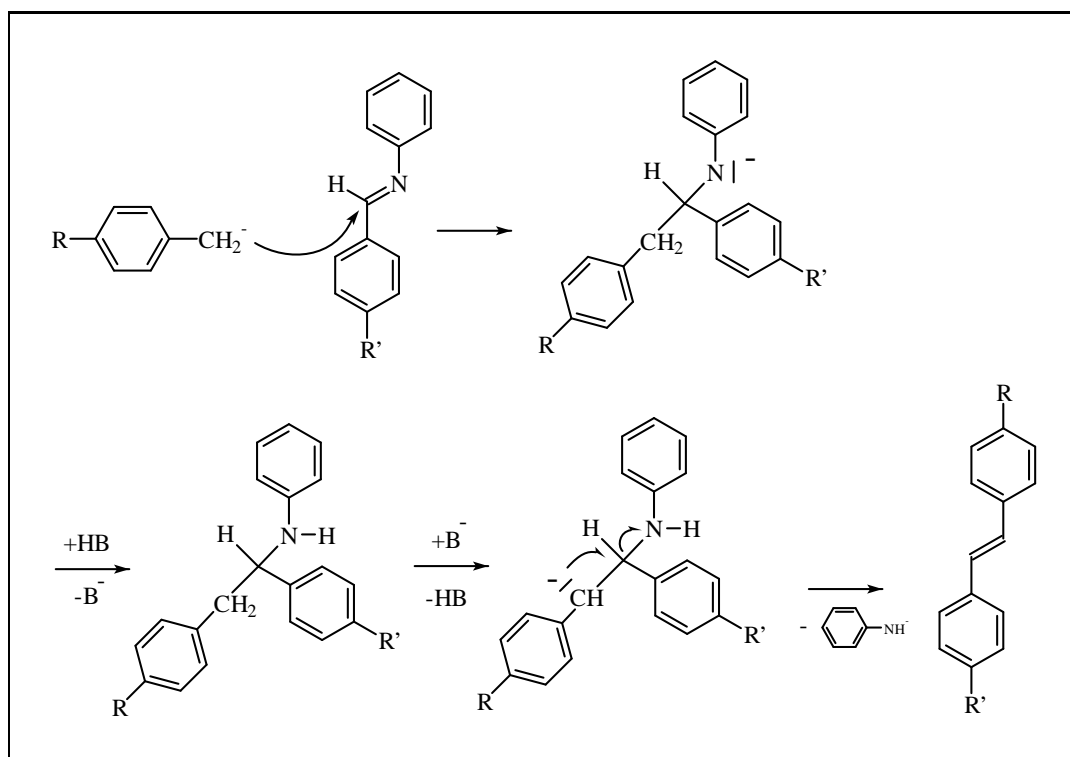


Abbildung 2.3: Mechanismus der Siegrist Reaktion

2.2 Allgemeines

Wie schon in früheren Arbeiten gefunden^{[6][8]}, ist es möglich AB-funktionalisierte aromatische Bausteine mittels Siegrist-Reaktion zu [18]- bzw. [24]Annulenen zu cyclisieren. Dabei kommt es in der Regel zu Cyclotrimeren, bei bestimmten Systemen im untergeordneten Maße auch zu Cyclotetrameren. Man benötigt also im Fall einer Cyclisierung mittels Siegrist-Reaktion aromatische Bausteine, die eine Methyl- und eine Aldehydgruppe tragen und sechs bzw. acht Kohlenstoffatome zu dem neu gebildeten Ringsystem beitragen. Hauptziel dieser Arbeit war es, pyrenokondensierte Annulene zu synthetisieren, um die in der Literatur gut bekannten photophysikalischen Eigenschaften der Pyrene auf pyrenokondensierte Annulene zu übertragen, um somit Rückschlüsse auf das allgemeine Verhalten dieser zu erhalten. Ein geeigneter Pyrengrundkörper, zur Synthese eines pyrenanellierten Annulens, trägt in 2,4-Position je eine Methyl- und Aldehydgruppe. Auch eine 3,5-Substitution ist möglich, wurde aber aus synthetischen Gründen nicht weiter verfolgt. Um die Löslichkeit des Systems zu verbessern, und um auf frühere Synthesekonzepte zurückgreifen zu können, wurden zusätzlich drei Alkoxyeinheiten in den Pyrenbaustein eingebracht.

Eine weitere Aufgabe dieser Arbeit war es, zusätzlich andere interessante anellierte Annulene darzustellen und deren Eigenschaften zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Triphenanthro[18]- und Triphenanthro[24]annulene synthetisiert und mit den Pyrensystemen verglichen.

2.2.1 Synthese der Triphenanthro[24]annulene

Im Gegensatz zu der Synthese der Triphenanthro[18]annulene (Kapitel 2.2.2), bei der auch [24]Annulene als Nebenprodukte gebildet werden, wurde hier gezielt die Darstellung phenanthrokondensierter [24]Annulene verfolgt. Da sich bei ähnlichen Systemen^[9] gezeigt hat, daß sich Trimere leichter bilden als Tetramere, muß also von einem System ausgegangen werden, das 8 Kohlenstoffatome zu dem zu bildenden Großringssystem beiträgt. Hierzu geeignet sind 3,6-funktionalisierte Phenanthrene.

Es wurde zunächst das einfachst mögliche System synthetisiert, das am Ende ein unsubstituiertes Triphenanthro[24]annulene ergibt. Hierbei wurde von kommerziell erhältlichem p-Brombenzylbromid ausgegangen, welches mittels einer Arbusov-Reaktion^[16] in einen Phosphonester konvertiert wurde. Horner-Reaktion^[12] mit p-Methylbenzaldehyd ergab 4-Brom-4'-methylstilben in sehr guter Ausbeute. Nach oxidativer Belichtung^[69] wurde 3-Brom-6-methylphenanthren **3** in ebenfalls guten Ausbeuten erhalten. Dieser Grundkörper diente als Ausgangsverbindung sowohl für die Darstellung substituierter Triphenanthro[24]annulene, als auch für das unsubstituierte System. Im unsubstituierten Fall wurde ein AB-funktionalisiertes Monomer durch Bouveault-Reaktion mit **3** und Kondensation des erhaltenen Phenanthrenaldehyds mit Anilin hergestellt. Die so gewonnene

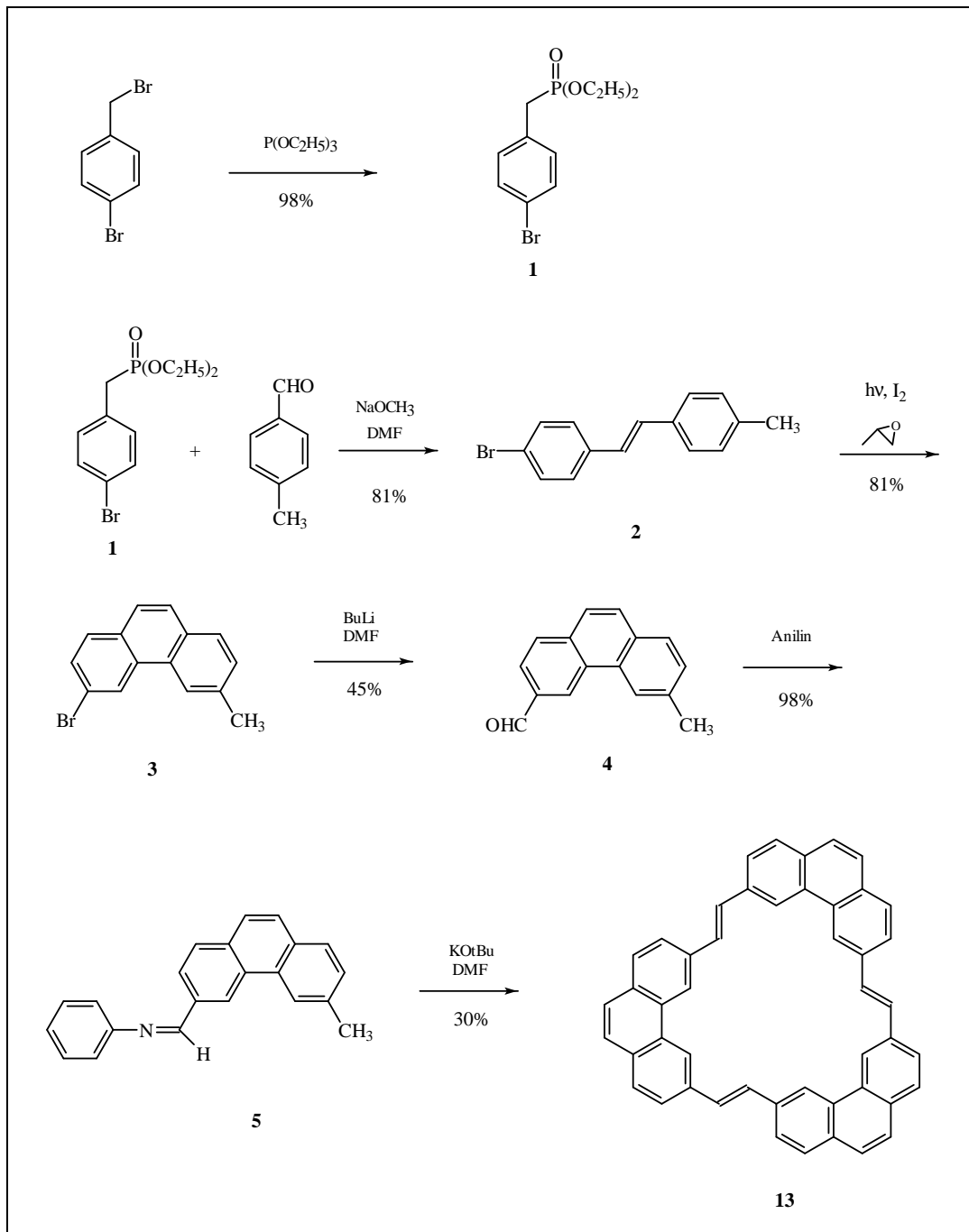


Abbildung 2.4: Synthese eines Triphenanthro[24]annulens

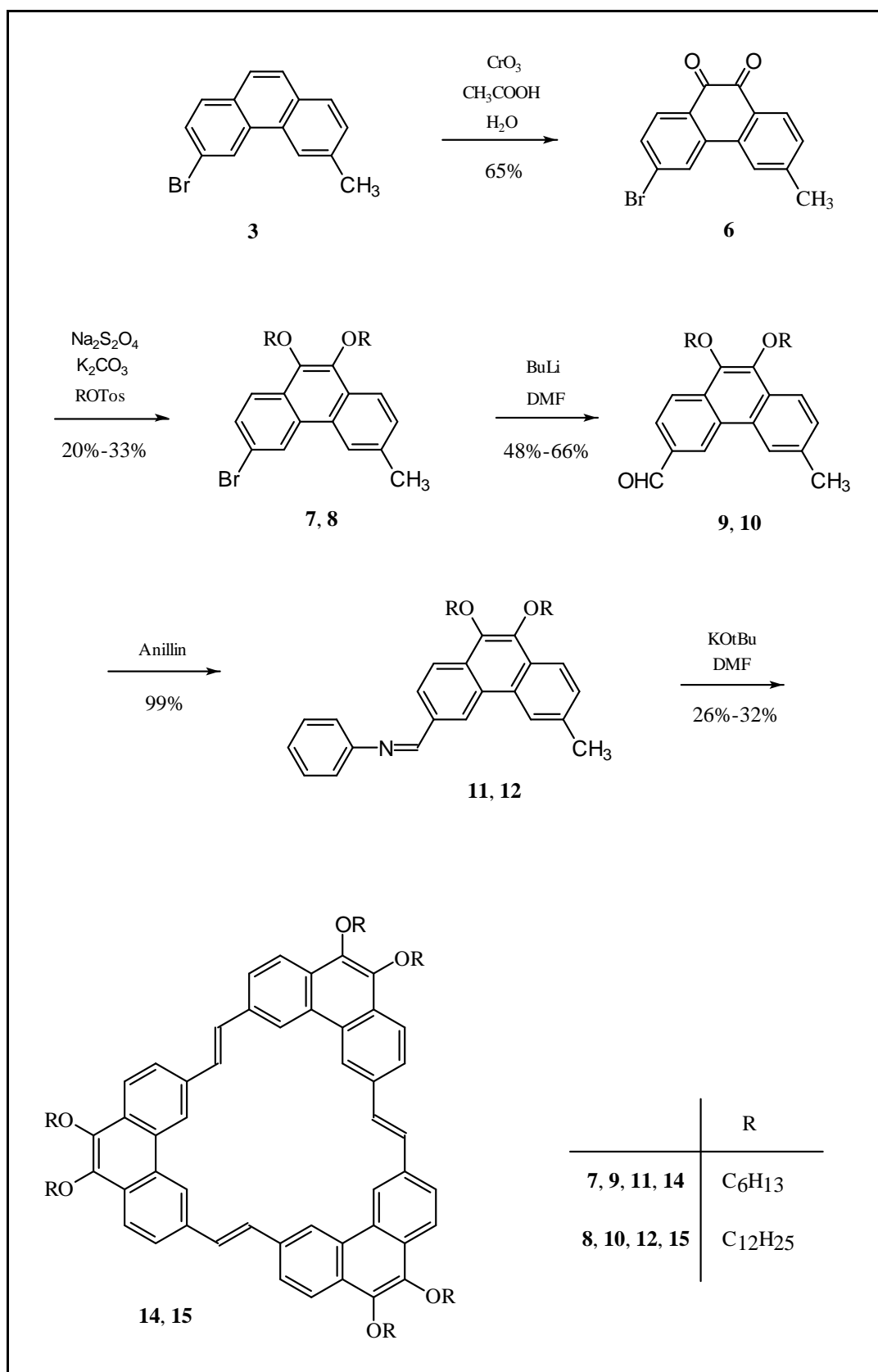


Abbildung 2.5: Synthese der substituierten Triphenanthro[24]annulene

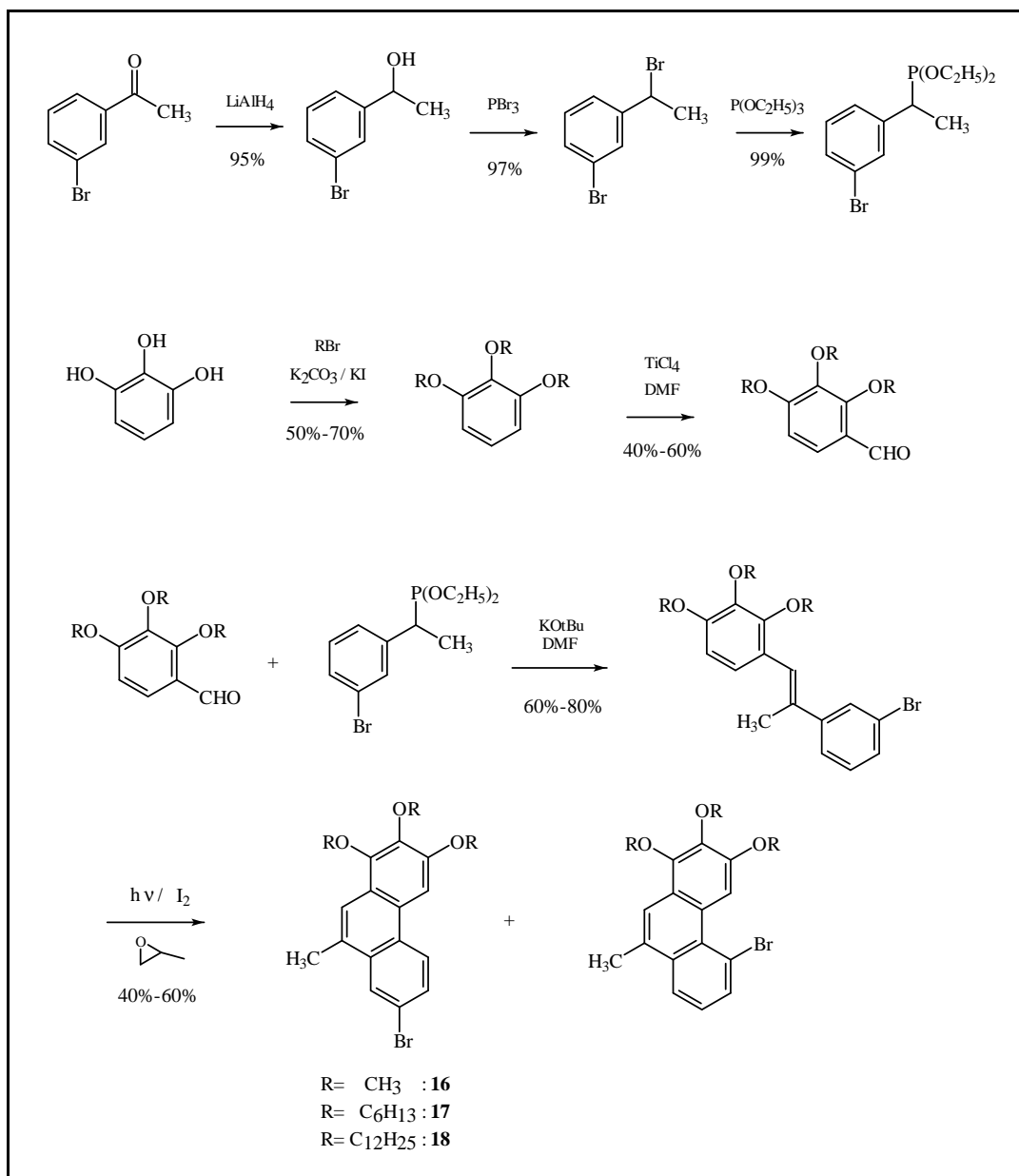
Schiffsche Base **5** ließ sich mittels Siegrist–Reaktion^[14] zum extrem unlöslichen, unsubstituierten Triphenanthro[24]annulen **13** cyclokondensieren.

Phenanthren **3** diente ebenfalls als Ausgangsmaterial für die Synthese der substituierten Triphenanthro[24]annulene. Hierzu wurde zunächst durch Oxidation mit Chromsäure^[16] in Eisessig zum (9,10)-Phenanthrenchinon **6** oxidiert. Das Chinon wurde anschließend mittels Natriumdithionit reduziert^[20] und das “in situ” erzeugte Hydrochinon mit Hilfe von n-Alkyltosylaten unter Alkylierung zu den (9,10)-dialkoxysubstituierten Phenanthrenen abgefangen. Die Phenanthrene **7**, **8** werden anschließend wie im unsubstituierten Fall zur Synthese der Schiffschen Basen **11**, **12** und schließlich der Triphenanthro[24]annulene **14**, **15** verwendet.

2.2.2 Synthese der Triphenanthro[18]annulene

Bei der Synthese der Pyrenoannulene werden Grundbausteine benötigt, die sich auch zum Aufbau von analogen Phenanthroannulenen eignen. Ein entsprechendes nonakishexyloxysubstituiertes Annulen aus 2-Brom-6,7,8-trishexyloxy-10-methylphenanthren **17** wurde bereits in einer früheren Arbeit^[8] synthetisiert. Die Synthese eines Trimethoxyphenanthren **16** und eines Tridodecyloxyphenanthren **18** erfolgt in gleicher Weise. Ausgehend von 1,2,3-Trialkoxybenzol, welches aus einfacher Alkylierung von Pyrogallol mit n-Alkylbromiden hervorgeht, wird der Trialkoxybenzaldehyd durch Rieche-Gross-Formylierung^[25] mit Titan(IV)chlorid und Dichlormethylmethylether gewonnen. Der Benzaldehyd wird mit 1-(3-Bromphenyl)ethylphosphonsäurediethylester in einer Horner–Reaktion umgesetzt. Den Phosphonsäureester erhält man aus 3-Brombenzophenon mittels einer 3-stufigen Synthese in sehr guten Ausbeuten^{[8][73]}.

Das nach der Horner–Reaktion vorliegende Isomerengemisch aus (*Z/E*)- α -Methyl-Stilben wird mittels oxidativer Photocyclisierung zu dem entsprechenden Phenanthren umgewandelt, wobei ein Gemisch aus 2-Bromphenanthrenderivat und 4-Bromphenanthrenderivat entsteht. Das Verhältnis liegt zu etwa 2/3 auf der Seite des gewünschten 2-Bromphenanthren, die Kettenlänge der Alkoxysubstituenten hat keinen wesentlichen Einfluß auf das Isomerenverhältnis. Das isomere Nebenprodukt kann im Fall der Methoxyverbindung durch Umkristallisieren entfernt werden. Bei den Hexyloxy- und Dodecyloxysystemen gelingt dies nur durch Chromatographie. Da das Nebenprodukt in keiner der darauf folgenden Reaktionen stört, und sich nach erfolgter Umsetzung wesentlich leichter abtrennen läßt, wird in der Regel auf die Trennung der Isomere verzichtet. Das Isomerenverhältnis kann, anhand der ¹H-NMR-Spektren, durch Integration der aromatischen CH₃-Signale bestimmt werden. Auf diese Weise können die genauen Ausbeuten für die Belichtung und die nachfolgende Reaktion berechnet werden. Die so synthetisierten 2-Brom-6,7,8-trialkoxy-10-methylphenanthrene dienen als Ausgangsverbindungen für die Darstellung der Pyrengrundkörper (siehe nächstes Unterkapitel), sie lassen sich aber auch direkt zur Darstellung von Triphenanthro[18]- und Tetraphenanthro[24]annulenen verwenden. Dazu wird der Bromsubstituent, der

Abbildung 2.6: Synthese der Phenanthrengrundkörper **16**, **17**, **18**

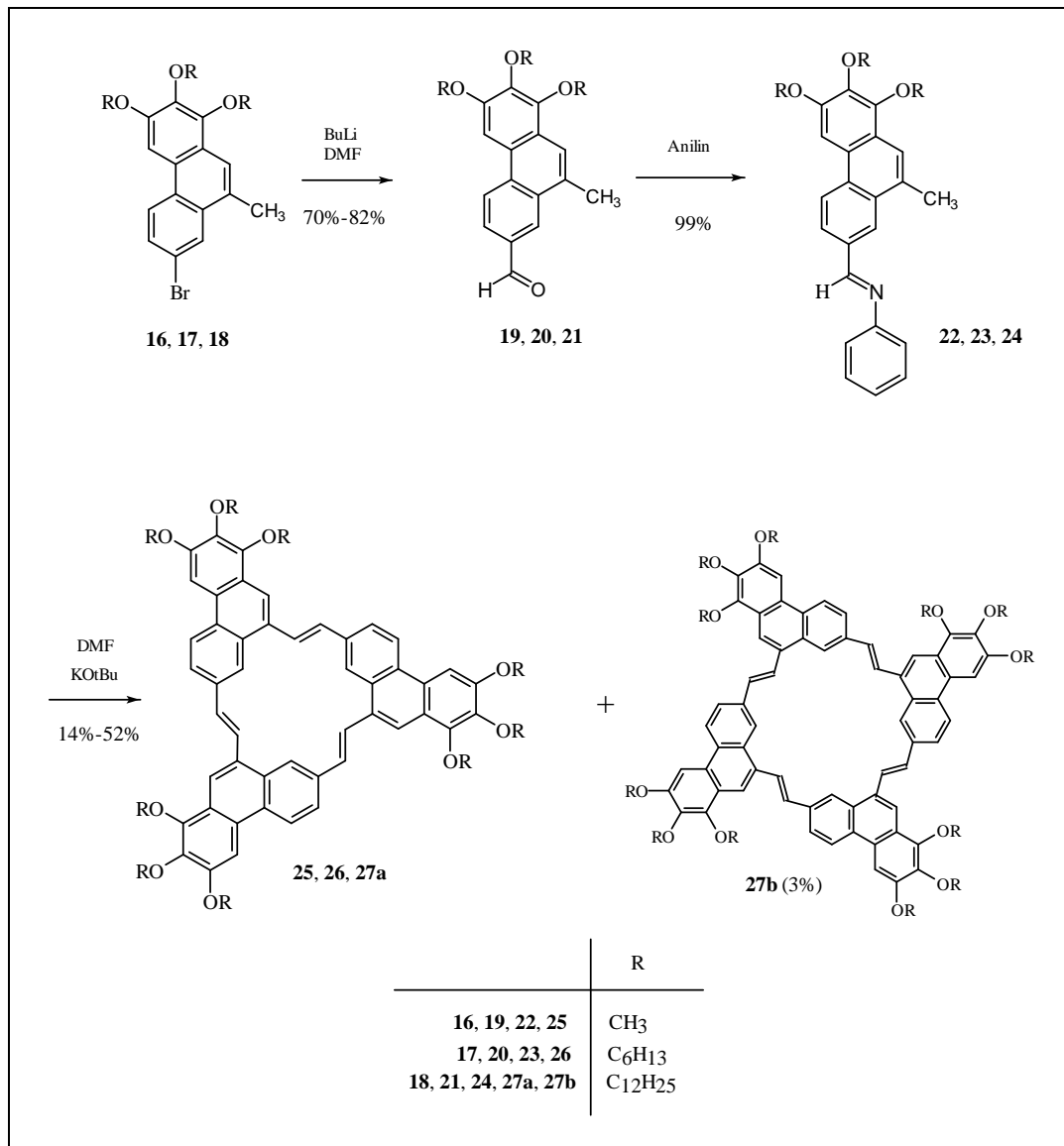


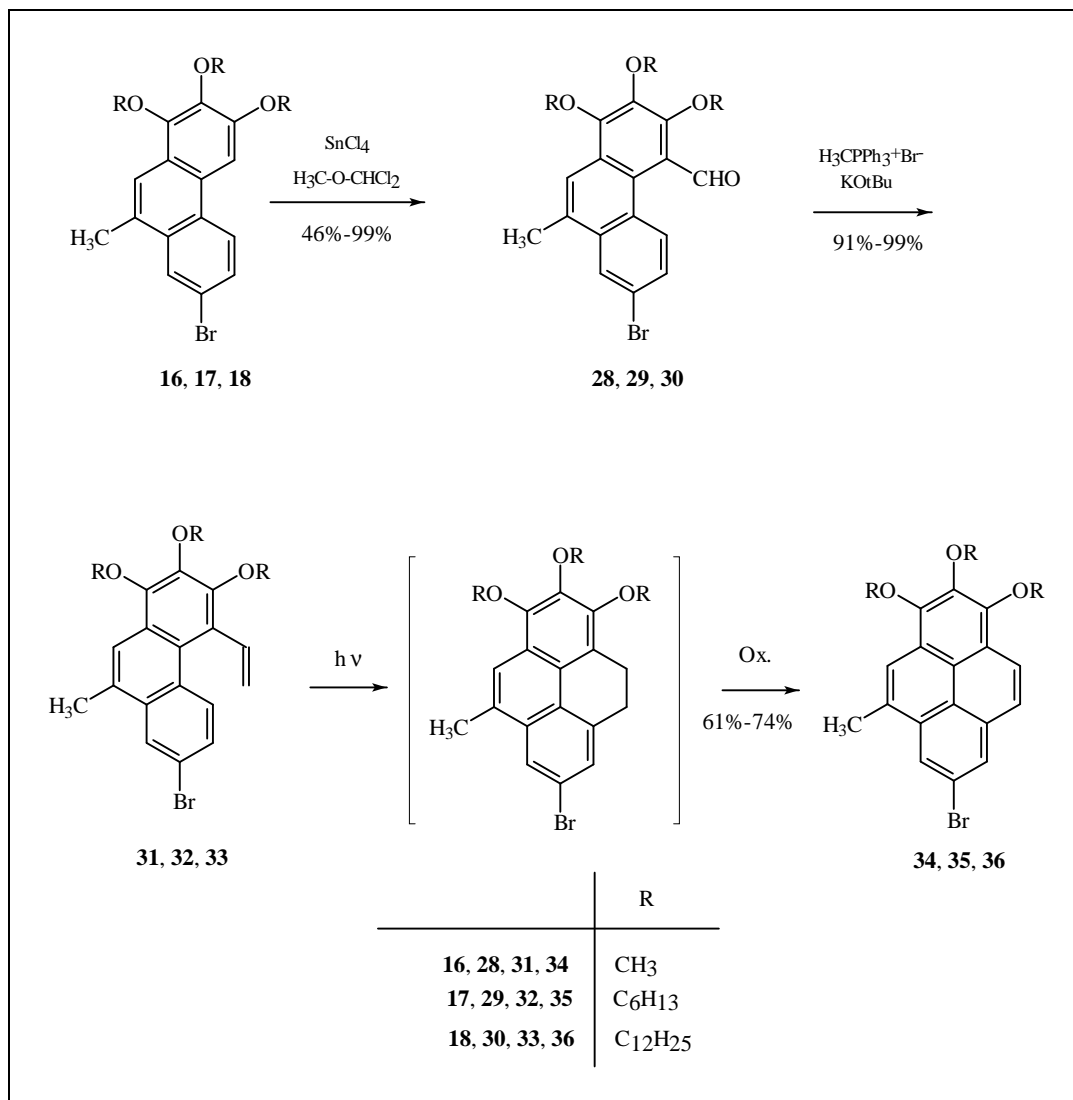
Abbildung 2.7: Cyclokondensation zu den Triphenanthro[18]annulenen **25**, **26**, **27a** und dem Tetraphenanthro[24]annulenen **27b**

in der Regel als Anilvorläufer dient, in einer Bouveault–Reaktion mittels Lithiierung und Umsetzung mit DMF in eine Formylgruppe umgewandelt. Das aus der Photocyclisierung stammende isomere 4-Bromphenanthrenderivat stört bei dieser Reaktion nicht, wie oben erwähnt. Kondensation mit Anilin führt in quantitativen Ausbeuten zu den Schiffischen Basen, die sich mit Hilfe der Siegrist–Reaktion zu Annulenen cyclisieren lassen. Dabei entstehen in der Regel neben den Trimeren auch in geringem Maße Tetramere in Form der Tetraphenanthro[24]annulene, die sich aber aufgrund der geringen Menge nicht immer ohne weiteres aus dem Rohprodukt isolieren lassen. Im Fall der Dodecyloxyverbindung **27b** ist dies jedoch gelungen.

2.2.3 Synthese der Tripyreno[18]annulene

Die in 2,10–Position funktionalisierten Phenanthrene dienen, wie vorher bereits erwähnt, als Ausgangsmaterialien zur Darstellung der Pyrengrundkörper. Im ersten Schritt wird durch Rieche–Gross-Formylierung eine Aldehydfunktion in die Bay-Position der trialkoxysubstituierten Seite des Phenanthrensystems eingefügt. Ein Templateffekt bei der Reaktion zeigt sich durch die Tatsache, daß die Reaktion mit Zinn(IV)chlorid mit ausgezeichneten Ausbeuten verläuft, während die Reaktion mit Titan(IV)chlorid vollkommen versagt. Die Ausbeute ist im Falle der Trimethoxyverbindung nahezu quantitativ, und sinkt mit zunehmender Kettenlängen.

Die bayformylierten Phenanthrene **28**, **29**, **30** lassen sich leicht mittels Wittig–Reaktion in die entsprechende Vinylverbindungen überführen. Dabei wird der Aldehyd in einen großen Überschuß einer Ylid-Lösung, gebildet aus Methyltriphenylphosphoniumbromid und Kalium-*tert*-butylat, eingebracht. Unter diesen Bedingungen gelingt die Reaktion in nahezu quantitativer Ausbeute und eine aufwendige Reinigung kann vermieden werden. Das so gewonnene bayvinylierte Phenanthren wird anschließend in Benzol mit einer Quecksilbermitteldrucklampe durch einen Duranfilter belichtet, wobei sich zunächst das Dihydropyren bildet. Kleinere Ansätze werden zweckmäßigerweise unter Anwesenheit von Luftsauerstoff durchgeführt, wobei das gewünschte Pyren direkt entsteht. Bei größeren Ansätzen genügt dies häufig nicht und das Dihydropyren wird mittels Rückfluß in Toluol unter Anwesenheit von *o*-Chloranil zum Pyren weiteroxidiert. Die so gewonnenen Pyrengrundkörper **35**, **36** werden in der gleichen Weise wie die Phenanthrene **16**, **17**, **18** in die Schiffischen Basen umgewandelt und durch Siegrist–Reaktion zu den Annulenen cyclisiert. Allerdings versagt die Bouveault–Reaktion im Fall der Methoxyverbindung **34**, so daß ein methoxysubstituiertes Tripyreno[18]annulen nicht zugänglich ist. Vermutlich liegt dies an einer nicht ausreichenden Löslichkeit der Methoxypyrene. Die gebildeten Nonakis(alkoxy)pyreno[18]annulene **41**, **42** zeigen ähnliche Eigenschaften wie die analogen Triphenanthro[18]annulene. Allerdings unterliegen die Tripyreno[18]annulene in Lösung einer schnellen Photooxidation. Offensichtlich wirken sie als

Abbildung 2.8: Synthese der Pyrengrundkörper **34**, **35**, **36**

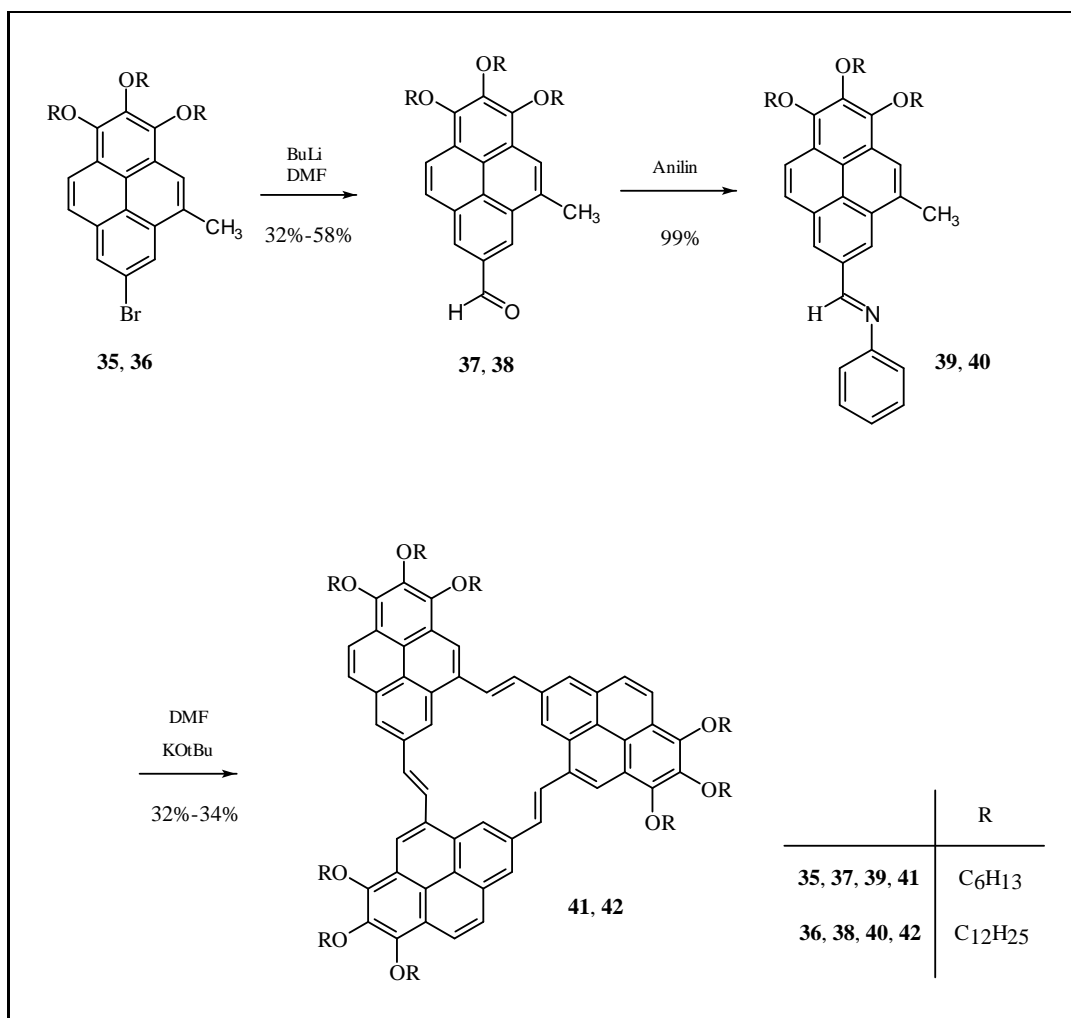


Abbildung 2.9: Synthese der Tripyreno[18]annulene

Singulett-sauerstoff-Sensibilisatoren, wie sich auch anhand des FD-MS-Spektrums durch eine Zunahme der Masse um 16 zeigen läßt. Es ist daher nötig bei der Aufarbeitung der Rohprodukte entweder Licht oder Luftsauerstoff, am besten beides, weitestgehend auszuschließen. Die Oxidationsprodukte lassen sich glücklicherweise leicht durch Umfällung aus Petrolether mittels Aceton entfernen.

2.3 Weitere Syntheseveruche der Pyrengrundkörper

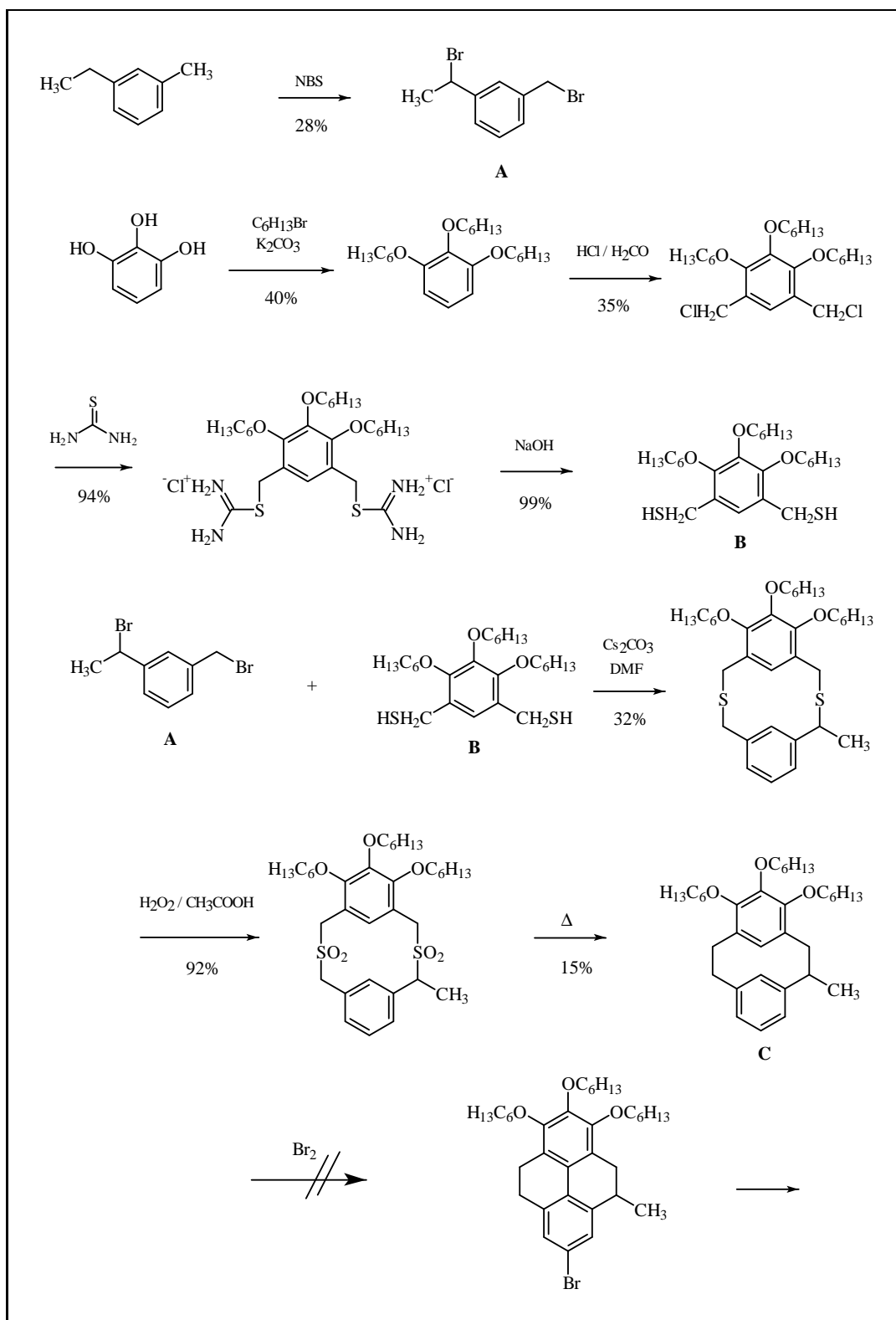
Bevor die Synthese der Tripyreno[18]annulene gelang war zunächst eine Vielzahl von Versuchen notwendig, bis ein geeignetes Synthesekonzept zur Verfügung stand.

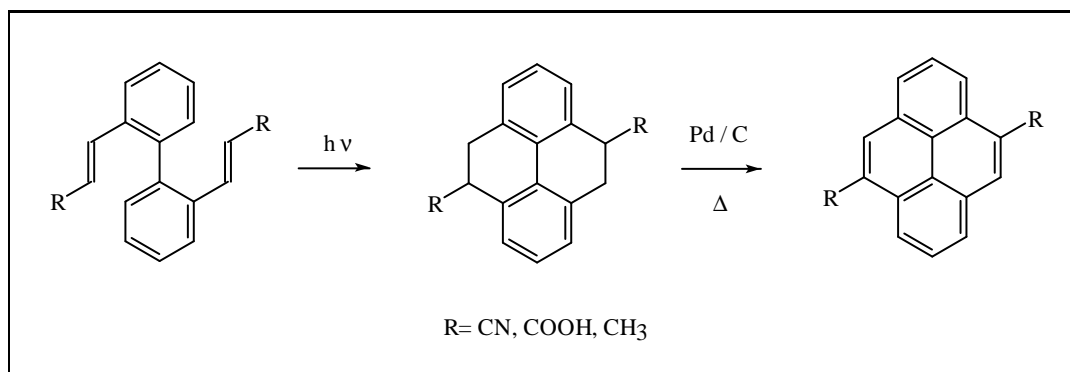
2.3.1 Cyclophan-Konzept

Bei dem ersten Synthesekonzept^[15] (Abb. 2.10) wurde versucht, den Grundkörper ausgehend von einem entsprechend substituierten Cyclophan **C** zu bilden. Für die Synthese des Cyclophan war ein konvergenter Syntheseweg notwendig. Dazu wurde kommerziell erhältliches 3-Ethyltoluol in den beiden Allylstellungen mit NBS radikalisch bromiert. Das erhaltene Dibromid diente als Kupplungspartner **A**. Der andere Kupplungspartner **B** wurde ausgehend von Pyrogallol durch Veretherung, zweifache Chlormethylierung und Austausch des Chlors gegen eine Hydrogensulfidgruppe mittels Thioharnstoff gewonnen^[16]. Die Cyclisierung zum Thioether wurde unter den Bedingungen des Verdünnungsprinzips^[19] durchgeführt, um Oligomerisierung zu vermeiden. Als Kondensationsmittel wurde Cäsiumcarbonat verwendet, welches oftmals bessere Ergebnisse liefert als andere Basen (Cäsiumeffekt)^[21]. Nach Schwefelextrusion durch Oxidation zum Disulfon^[16] und Pyrolyse^[17] wurde das Cyclophan **C** erhalten. Die Bromierung, unter Ausnutzung eines transannularen dirigierenden Effekts,^[22] zum gewünschten Tetrahydro-pyrenderivat gelang jedoch nicht. Auch die Verwendung anderer Methoden zur Aromatisierung und nachträglicher Bromierung führte nicht zum gewünschten Erfolg. Offensichtlich ist die Reaktion, die am unsubstituierten System gut gelingt^[22], nicht auf dieses hochsubstituierte elektronenreiche System übertragbar. Darum wurde dieses Syntheseprinzip zugunsten anderer vielversprechenderer Ansätze aufgegeben.

2.3.2 Biphenyl-Konzept

Ein weiteres prinzipielles Syntheseprinzip für die Darstellung von Pyrenen besteht in der Belichtung geeigneter 2,2'-Divinylbiphenyle.^{[18][49]} Der Aufbau eines geeigneten Biphenyl-2-carboxaldehyds **56** gelang durch eine Suzuki-analoge Reaktion, bei der Trimethoxybenzylborsäure und 2-Chlor-4-methylbenzaldehyd^[40]

Abbildung 2.10: Syntheseversuch eines Pyrenderivat aus einem Cyclophan^[15]

Abbildung 2.11: Pyrensynthese über ein Biphenyl^[18]

mittels eines Nickelkomplex gekoppelt^[23] wurden. Die anschließende Funktionalisierung der 2'-Position am elektronenreichen Aromaten durch Bromierung in Eisessig / Essigsäureanhydrid gelang problemlos^[75]. Die notwendige Substitution der Bromid-Funktion durch geeignete ungesättigte Gruppen erwies sich allerdings als unlösbare Aufgabe. Der Versuch mittels Heck-Reaktion^[10] einen Acrylsäureester oder ein Acrylsäurenitril einzuführen mißlang, es konnte lediglich ein interessantes Fluorenolderivat isoliert werden, welches sich aus einer intramolekularen Reaktion ergibt. Auch die Kupplung nach Hagihara^[24] von Propinsäuremethyl-ester mißlang. Schutzgruppentechniken am Aldehyd und Optimierungsversuche der Reaktionsbedingungen erwiesen sich als erfolglos. Selbst die Umsetzung mittels Butyllithium und DMF ist nicht möglich, da die Bromidfunktion nicht mit Butyllithium zur Reaktion gebracht werden konnte. Offensichtlich ist die Bromfunktion im Molekül zu sehr abgeschirmt, so daß intermolekulare Reaktionen versagen. Aus diesem Grund wurde auch dieser Syntheseweg aufgegeben und auf eine Route ausgewichen, die auf sterisch weniger anspruchsvollen Molekülen beruht.

2.3.3 Vinylstilben-Konzept

Der Aufbau von Phenanthrenen gelingt in der Regel durch Photoreaktion entsprechender stilbenoider Verbindungen unter oxidativen Bedingungen. Hierbei entsteht aus dem (*Z*)-Stilben, das bei Belichtung immer zu einem gewissen Anteil durch (*Z/E*)-Photoisomerisierung vorliegt, daß entsprechende Dihydrophenanthren. Dieses besitzt nur eine geringe mittlere Lebensdauer und zerfällt normalerweise wieder in das Stilben. Bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Iod gelingt das Abfangen dieser Spezies unter Bildung des Phenanthren.

Darum wurde versucht ein Phenanthren zu synthetisieren, das eine Vinylgruppe oder einen Vinylvorläufer in der Bayregion trägt. Diese Vinylgruppe ist bei erneuter Belichtung in der Lage intramolekular unter Cyclisierung zum Dihydropyren zu reagieren. Dies ist schließlich auch bei der Belichtung von **31,32**

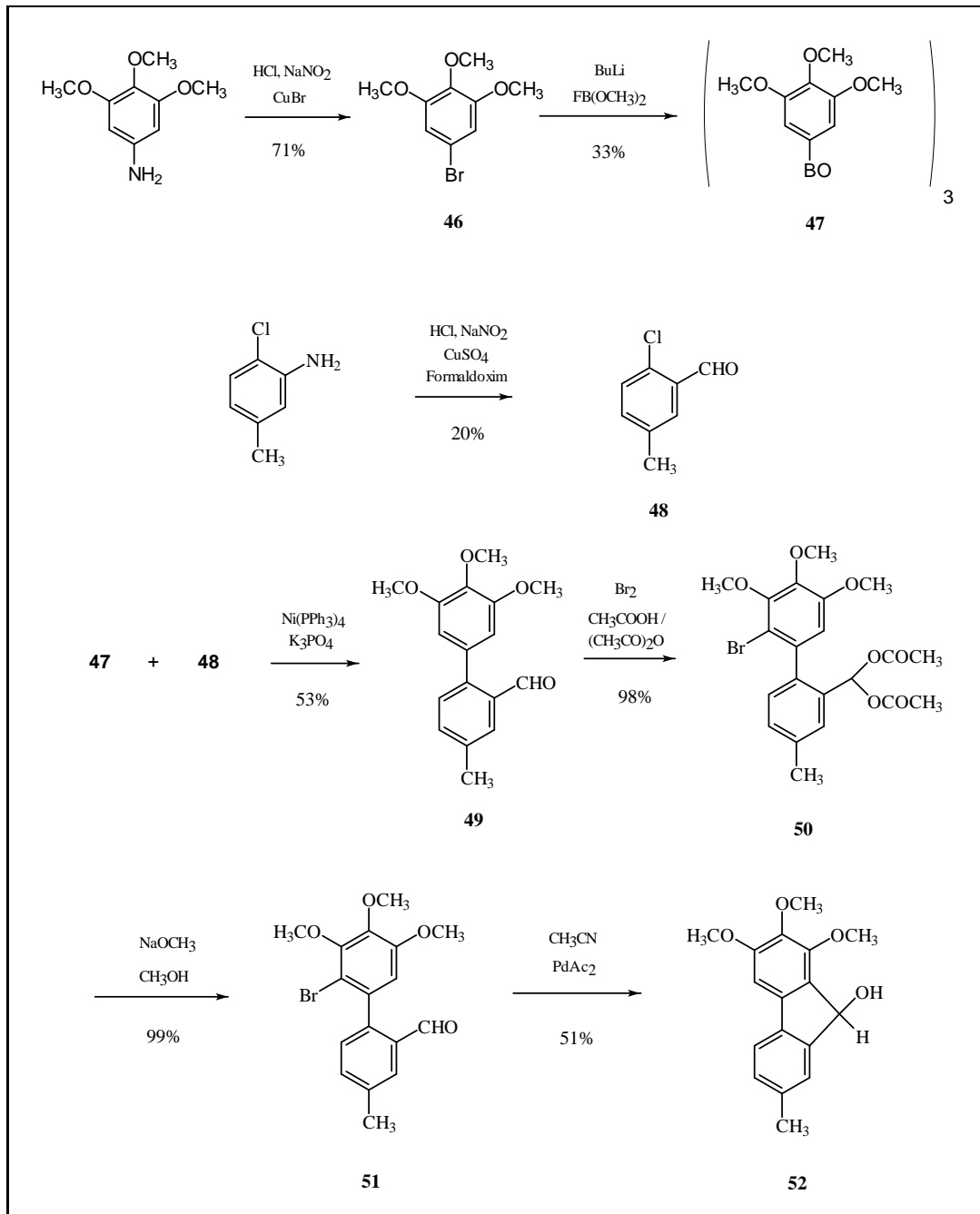
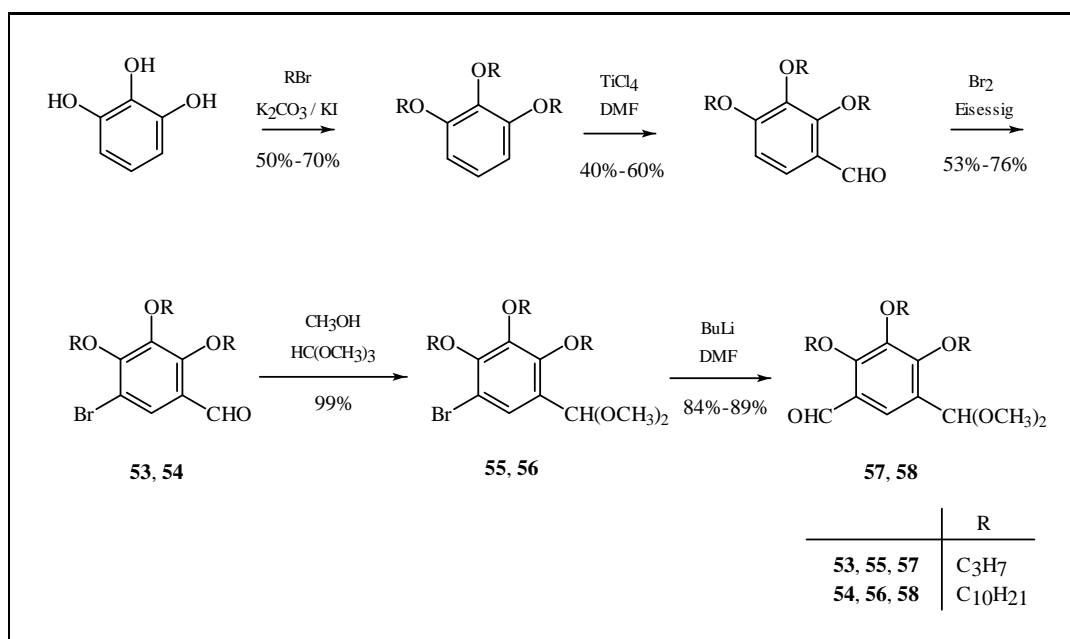


Abbildung 2.12: Synthese eines Trimethoxyfluorenol

Abbildung 2.13: Synthese der monogeschützten Isophthaldialdehyde **57**, **58**

und **33** gelungen. Jedoch war zunächst nicht klar, ob und wie solche sterisch hochanspruchsvollen und hochsubstituierten Systeme aufgebaut werden können. Es wurde zunächst eine Strategie verfolgt Vinylstilbene zu synthetisieren und zu versuchen diese, direkt in einem Belichtungsschritt zum Pyrensystem umzuwandeln. Dies sollte dann geschehen, wenn bei Belichtung in niedriger Konzentration zunächst das Vinylphenanthren entsteht und dann unter erneuter Anregung eine weitere Photoreaktion zum Pyren erfolgt. Um solche Vinylstilbene darzustellen wurde folgendermaßen vorgegangen.

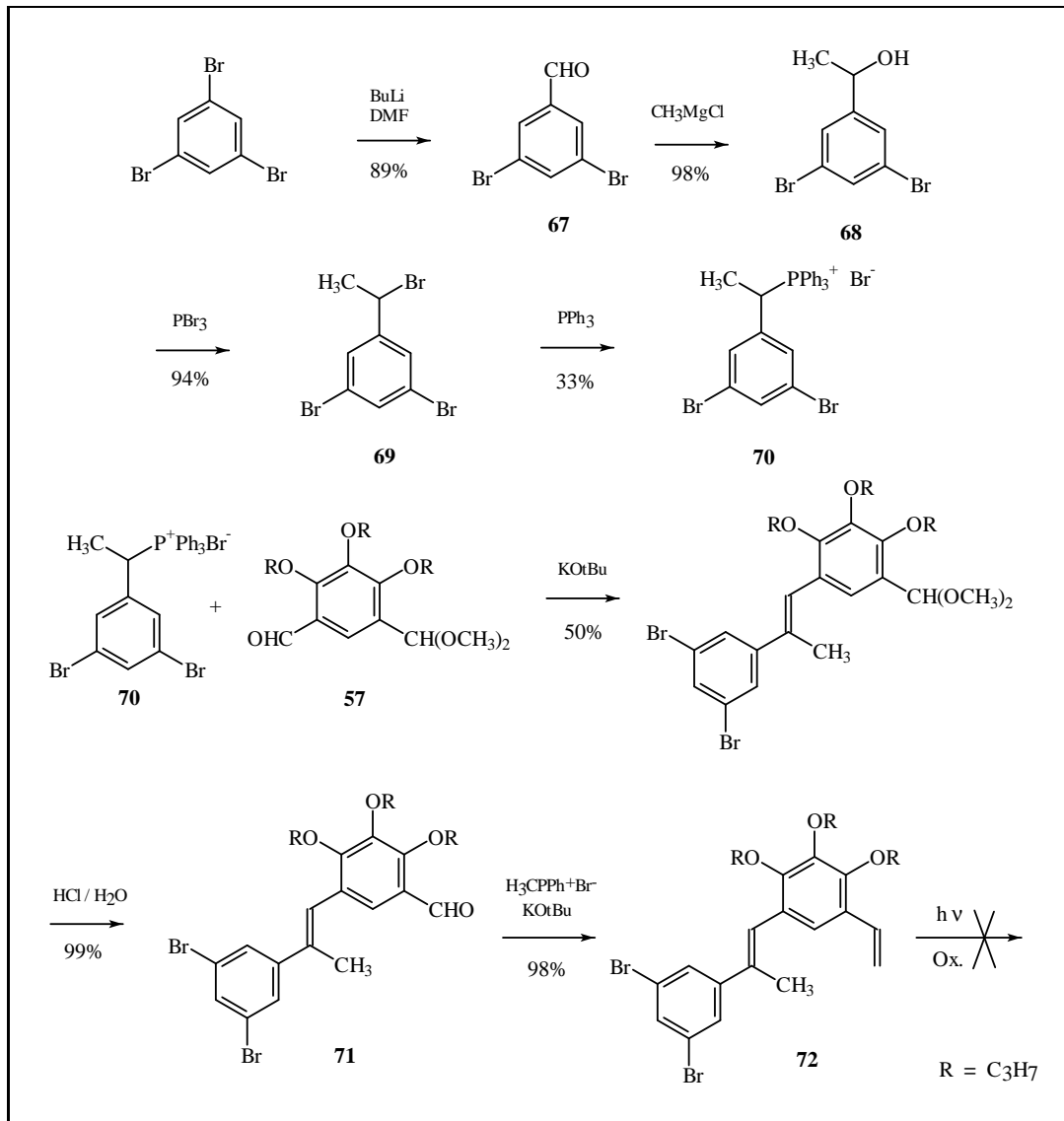
Zunächst wurde in gleicher Weise wie in Kapitel 2.2.2 aus Pyrogallol in zwei Stufen 2,3,4-Trialkoxybenzaldehyd hergestellt. Als Alkoxyreste wurden Propyloxy- und Decyloxygruppen verwendet. Die Bromierung der 5-Position gelang mit elementarem Brom in Eisessig^[75] in guten Ausbeuten. Vor der Umwandlung der Bromidfunktion in einen Aldehyd wurde die schon vorhandene Aldehydfunktion mittels Acetalisierung^[70] geschützt, um zwischen den beiden Funktionen in den darauf folgenden Reaktionen unterscheiden zu können. Die Umwandlung der Aldehydfunktion erfolgt wie üblich mittels Bouveault-Reaktion. Die so erhaltenen monogeschützten Isophthaldialdehyde **57**, **58** dienen als universelle Ausgangsverbindungen für die Synthese aller bei diesem Konzept untersuchter funktionalisierter Stilbene.

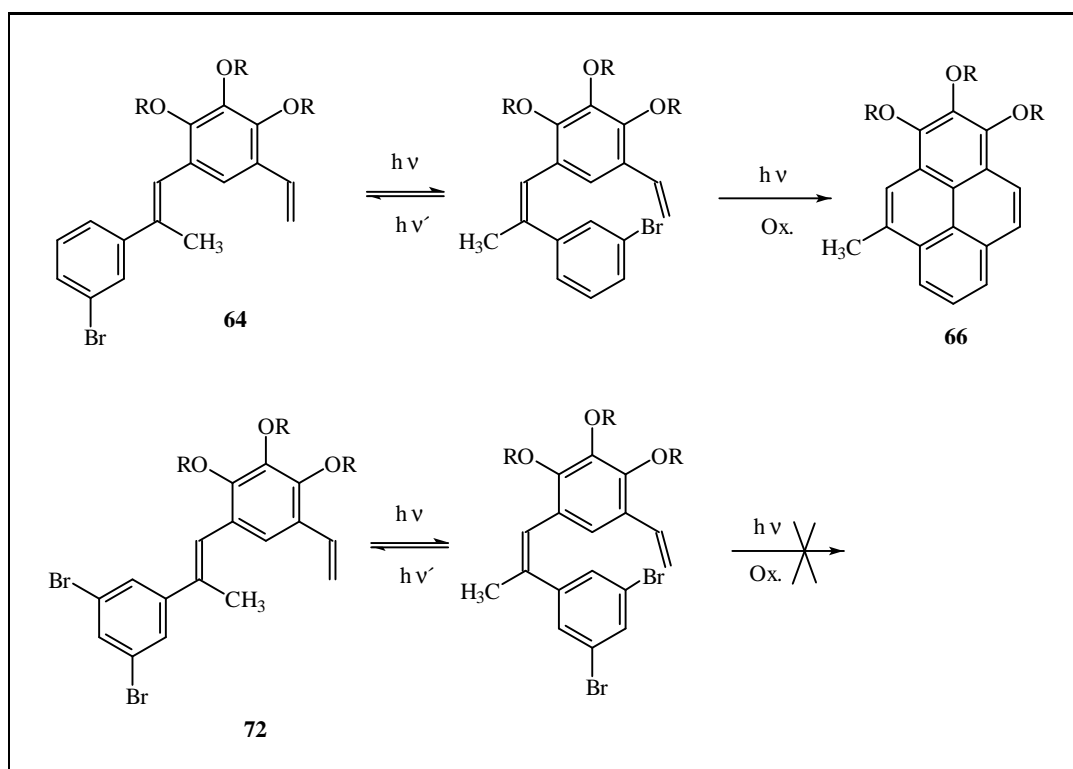
Die Darstellung erster, für die Pyrensynthese geeignet erscheinender Systeme, erfolgt durch Horner-Olefinierung von **57**, **58** mit dem schon in Kapitel 2.2.2 vorgestellten 1-(3-Bromphenyl)ethylphosphonsäurediethylester. Nach saurer Hydrolyse^[16] der Acetalschutzgruppe erhält man die α -Methyl-Formylstilbene

61, **62**. In einer Wittig–Reaktion wurden diese mit Methyltriphenylphosphoniumbromid in die entsprechenden Vinylverbindungen **63**, **64** konvertiert. Zusätzlich wurde noch ein sekundärer Alkohol **65** durch Umsetzung des Aldehyds mit Methylmagnesiumchlorid dargestellt. Der sekundäre Alkohol in Allylstellung dient hierbei als Vorläufer für eine durch Eliminierung herzustellende Styrolkomponente.

Wie in Abbildung 2.14 gezeigt, wurden die so gewonnen Stilbenderivate unter den Bedingungen belichtet, wie dies für die Synthese der Phenanthrene **16**, **17**, **18** üblich ist. Im Fall der Belichtung von **64** zeigte sich auch tatsächlich die Bildung eines Pyrenderivats. Allerdings mußte festgestellt werden, daß nach Chromatographie nur eine Pyrenverbindung **66** isoliert werden konnte, die den Bromsubstituenten verloren hat. Im FD–Massenspektrum zeigten sich hingegen Signale sowohl für das Pyrenbromid als auch für **66**. Im Fall der Belichtungen der anderen Stilbenderivate wurde in keinem Fall brauchbares Material isoliert. Man findet in der Regel unspezifische Produktgemische, die zwar laut Massenspektren die gewünschten bayfunktionalisierten Phenanthrene enthalten, aber sie liegen offensichtlich nicht in ausreichenden Mengen vor, um diese nach der Aufarbeitung im präparativen Maßstab wiederzufinden. Auch Variation des Lösungsmittels und Verwendung von Sauerstoff anstelle von Iod / Propylenoxid brachte keine Änderung.

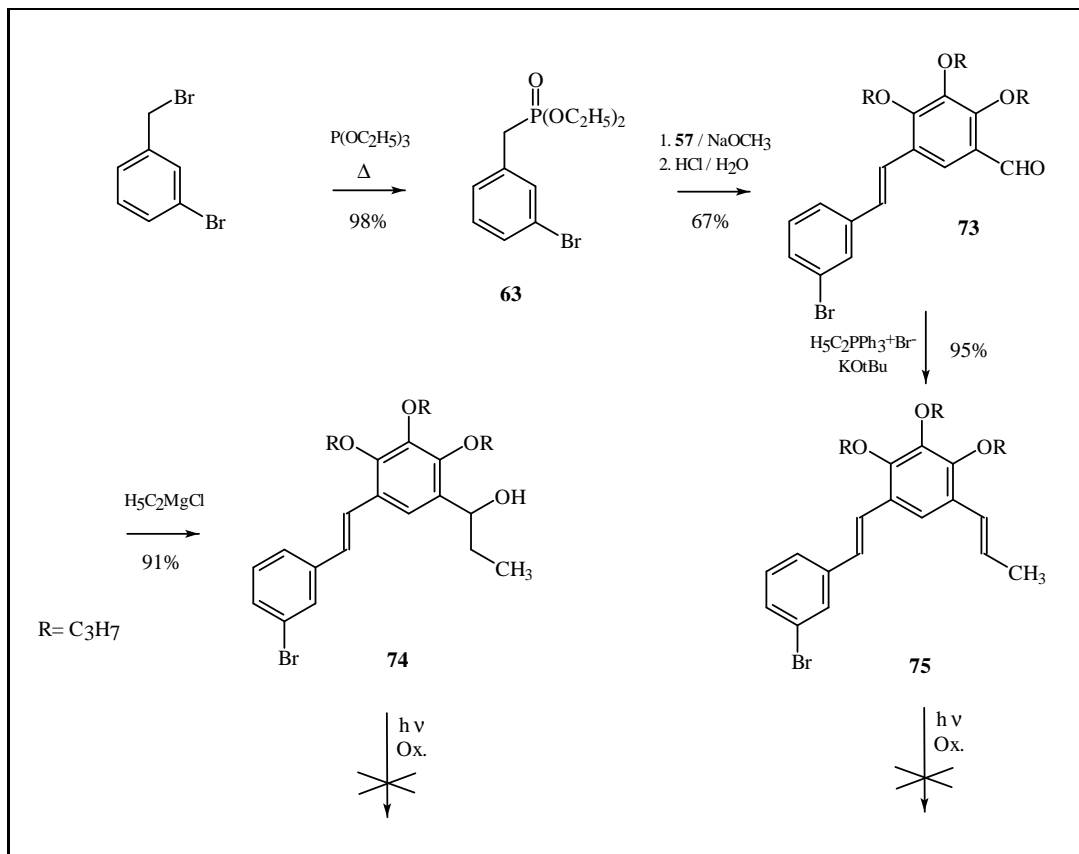
Ermutigt durch das Auffinden des Pyren **66** wurde die Synthese in der Weise modifiziert die eine mögliche Cyclisierung durch HBr–Eliminierung berücksichtigt. Zu diesem Zweck mußte ein neuer, diesmal zweifach bromsubstituierter Kupplungspartner für die monogeschützten Isophthaldialdehyde **57**, **58** synthetisiert werden. Hierzu wurde von kommerziell erhältlichem 1,3,5–Tribrombenzol ausgegangen. Bouveault–Reaktion mit einem Äquivalent Butyllithium und einem Überschuß DMF lieferte nach chromatographischer Trennung in guten Ausbeuten den Dibrombenzaldehyd **67**. Nach Behandlung der Aldehydgruppe mit Methylmagnesiumchlorid wurde der gebildete sekundären Alkohol **68** mittels Phosphortribromid in das entsprechende Bromid **69** konvertiert^[74]. Rückfluß mit Triphenylphosphin in Acetonitril liefert schließlich das benötigte Phosphoniumbromid **70**. Dieses konnte nun in einer Wittig–Reaktion mit dem bereits vorhandenen Tri(propyloxy)isophthaldialdehyd **57** umgesetzt werden. Die saure Abspaltung der Acetalschutzgruppe wurde in diesem Fall direkt vor der Aufarbeitung des Rohprodukts durchgeführt und nach chromatographischer Reinigung ein hochsubstituiertes Stilben **71** erhalten. Die Konvertierung der Aldehydfunktion gelang in gleicher Weise wie bei Verbindung **63** durch Wittig–Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid. Die so erhaltene Verbindung **72** unterscheidet sich von **63** nur dadurch, daß sie eine zusätzliche Bromfunktion in Metaposition besitzt. Falls die Cyclisierung von **63** zu **66** durch HBr–Eliminierung zustande kommt, sollte bei der Belichtung der neuen Verbindung ein Bromsubstituent im Endprodukt verbleiben. Dieses Konzept wird klarer wenn man die bei der Photoreaktion beteiligten (Z)–konfigurierten Stilbene betrachtet (Abb. 2.16). Leider

Abbildung 2.15: Synthese des zweifach bromierten Vinylstilben **72**

Abbildung 2.16: Belichtung der Vinylstilbene **64**, **72**

konnte aber bei Belichtung von Verbindung **72** keine Umsetzung in der gewünschten Weise erreicht werden. Die Belichtung in Cyclohexan in der oben beschriebenen Weise führt zu einem sehr uneinheitlichen Produktgemisch, auch hier wird die gewünschte Verbindung im FD–Massenspektrum zwar detektiert, liegt aber offensichtlich nur in Spuren vor. Vermutlich findet die Abspaltung des Bromsubstituenten bei der Entstehung von **66** nicht während des Cyclisierungsprozesses statt.

Bisher wurde die für die Siegrist–Reaktion notwendige Methylgruppe immer in α –Position der hier gezeigten Stilbenen eingefügt. Um einen möglichen negativen Einfluß dieser α –Methylgruppe auf die Photocyclisierung ausschließen zu können, wurden deshalb Stilbene ohne diese Gruppe hergestellt. Da auf die Methylgruppe nach der Cyclisierung nicht verzichtet werden kann, muß sie bei der Funktionalisierung der Aldehydfunktion eingebracht werden. Hierzu wurde ausgehend von m–Brombenzylbromid in einer Arbusov–Reaktion der Phosphonester hergestellt. Horner–Olefinierung mit dem bekannten Isophthaldialdehyd **57** und saure Aufarbeitung zur Abspaltung der Acetalschutzgruppe ergab den Stilbenaldehyd **73**. Um die benötigte Methylgruppe vorzugeben, wurde anstelle von Methylmagnesiumchlorid Ethylmagnesiumchlorid eingesetzt. Der so hergestellte sekundäre Alkohol **74** wurde in einem Belichtungsexperiment untersucht, jedoch kam es auch in diesem Fall zu keinem brauchbaren Ergebnis bei der Belichtung.

Abbildung 2.17: Synthese und Belichtung der Vinylstilbene **74**, **75**

Daneben wurde durch Wittig-Reaktion von **73** mit Ethyltriphenylphosphiumbromid ein vinyliertes System **75**. Leider führte auch die Belichtung von dieser Verbindung nicht zu der Bildung der gewünschten Phenanthrene bzw. Pyrene.

Es hat sich also gezeigt, daß bei keiner der hier gezeigten Verbindungen die oxidative Belichtung zu entsprechenden Phenanthren- bzw. Pyrenderivaten führte. Einzig Verbindung **64** führte zu Bildung eines Pyrenderivats, allerdings unter Verlust des Bromsubstituenten, was die Reaktion für das hier verfolgte Syntheseziel unbrauchbar macht. Offensichtlich toleriert die Photocyclisierung keine Verbindungen, die zu sperrigen Substituenten in der Phenanthren-Bay führt. Deshalb mußte dieses Konzept aufgegeben werden. Es ist ein schrittweiser Aufbau der Phenanthrene notwendig, um dann durch weitere Funktionalisierung das System zum Pyren zu erweitern.

Erstaunlicherweise ist es möglich die hochsubstituierte Benzoleinheit in 2-Brom-6,7,8-trialkoxy-10-methylphenanthrenen **16**, **17**, **18** mittels Rieche-Gross-Reaktion^[25] in der Bay-Position direkt anzugreifen. Interessanterweise gelingt dies nur durch Komplexierung mittels Zinn(IV)chlorid. Im Fall von Titan(IV)chlorid versagt die Reaktion. Dies ist ein deutliches Zeichen für den hohen sterischen Anspruch und den daraus resultierenden Templat-Effekt der Phenanthren Bucht. Nachdem die Möglichkeit gegeben war eine neue funktionelle Einheit in die Bay-Position einzufügen, gelang die Synthese der benötigten Pyrengrundkörper aus den Phenanthrengrundkörpern, wie in den vorherigen Kapiteln bereits gezeigt wurde.

2.4 Komplexierungsversuche an einem Tris(azaphenanthro)[18]annulen

Neben den Triphenanthro[18]annulenen wurde bereits früher ein interessantes stickstoffanaloges System aufgebaut und untersucht.^[9] Dieses Tris(azaphenanthro)[18]annulen **45** unterscheidet sich vom Triphenanthro[18]annulen **27a** nur durch die Position der Alkoxy substituenten und dreier am Makrocyclus beteiligten Stickstoffatome. Wie gezeigt werden konnte,^[9] gehen bei diesem N-haltigen System die interessanten Eigenschaften der anellierten Annulene (LC-Phasen, Aggregation, Fluoreszenz) nicht verloren, sondern ähneln denen der reinen Kohlenstoffsysteme. Dies macht eine solche Verbindung interessant für weitere Untersuchungen im Hinblick auf eine Verknüpfung der Eigenschaften von Heteroaromaten und von stilbenoiden diskotischen Verbindungen. Das wird erstmals deutlich bei der Zugabe eines großen Überschusses von Trifluoressigsäure zu einer Lösung von **45** in Chloroform. Dabei färbt sich die Lösung aufgrund der Protonierung von gelb nach tiefrot. Im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man, daß es sich weiterhin um ein C₃-symmetrisches Molekül handelt (siehe Kapitel 3). Die aromatischen Protonen werden gegenüber der nicht protonierten Verbindung tieffeldverschoben.

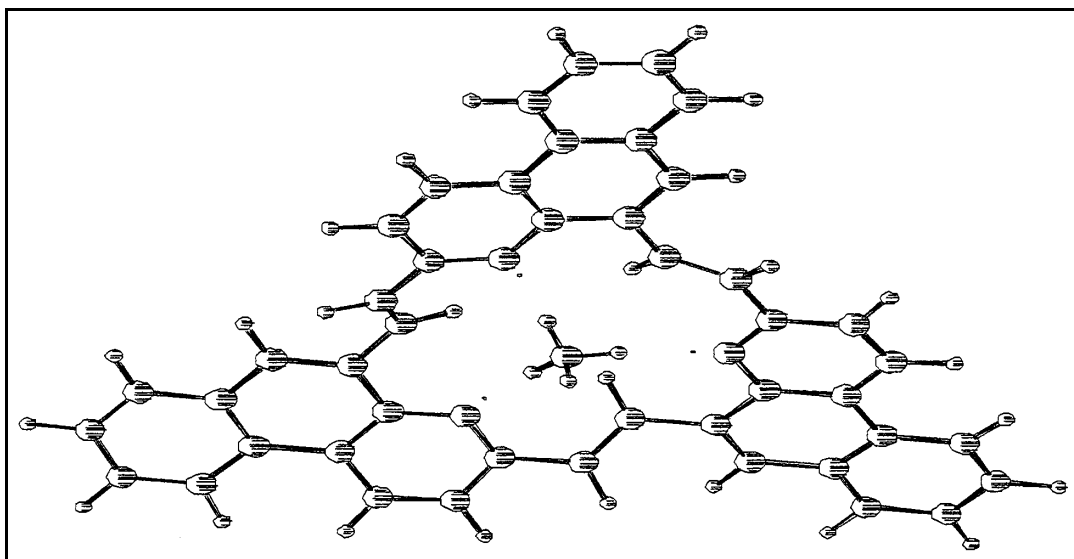


Abbildung 2.18: MMX-Energieoptimierter Komplex **45**·NH₄⁺^[9]

Bemerkenswerterweise ist die Verbindung in diesem Zustand sehr stabil, auch nach mehreren Tagen ist im NMR-Spektrum kein Abbau zu erkennen.^[9]

Da die drei Stickstoffatome am makrocyclischen Ringsystem beteiligt sind und in das innere dieses Ringes zeigen, sind sie neben der Protonierung auch mögliche Komplexbildner im Sinn eines stickstoffanalogen Kronenether oder eines Porphyrinsystems. Da die Komplexbildungen von Ammoniumionen durch Azacoronanden und Cryptanden in der Literatur bereits bekannt waren,^[71] wurde die Wechselwirkung von NH₄PF₆ mit **45** untersucht.^[9] Dabei stellte sich heraus, daß die Anwesenheit von NH₄PF₆ zu einer starken Verbreiterung und zu einer Hochfeldverschiebung der ¹H-NMR-Signale führte. Über die genaue Art der Komplexbildung ist noch nichts bekannt, es wurden aber MMX-Kraftfeldrechnungen durchgeführt, die einen 1:1 Komplex möglich erscheinen lassen (Bild: 2.18), in dem sich das Ammoniumion im Zentrum der drei Stickstoffatome befindet. Bei dieser MMX-berechneten Struktur sind die Wasserstoffe des Ammoniumions mit drei H-Brücken von jeweils 1,95 Å gebunden. Ein Wasserstoff ragt senkrecht aus der Ebene heraus, wobei das Gesamtsystem leicht gewölbt ist.

Die Komplexbildung durch **45** eröffnet interessante Möglichkeiten Einfluß auf die Flüssigkristallphasen zu nehmen. Besonders reizvoll in diesem Zusammenhang ist die Komplexbildung zu 2:1 Aggregaten mit (α,ω)-Diammoniumverbindungen, um so zu hantelförmigen, oder durch Komplexbildung mit sekundären Ammoniumverbindungen zu "aufgefädelten" Verbindungen zu kommen. Es wurden also in dieser Arbeit einige Komplexbildungsversuche an **45** unternommen, um herauszufinden, ob eine solche Komplexbildung mit aliphatischen Ammoniumverbindungen möglich ist. Als Gegenion wurde zunächst Chlorid verwendet, es stellte sich jedoch schnell heraus, daß aufgrund mangelnder Löslichkeit PF₆⁻ besser geeignet

ist. In einem ersten Versuch wurde **45** mit Ethyldiammoniumhexafluorophosphat in Toluol / Ethanol bei 80 °C einige Minuten gerührt. Das Lösungsmittelgemisch wurde im Vakuum entfernt, der inhomogene Rückstand löste sich gut in einer Mischung von 0,2 ml D₃CO₂ und 0,5 ml CDCl₃. Das gemessene ¹H-NMR zeigte hierbei scharfe Signale, die Signallagen waren gegenüber einer Kontrollmessung des reinen Annulens kaum verändert. Es traten keine zusätzlichen Signale auf, die für einen Komplex mit Ethyldiammoniumhexafluorophosphat sprachen. Um zu untersuchen, ob die Komplexierung im Fall einer (α)-Monoammoniumverbindung möglich ist, wurde das gleiche Experiment mit n-Hexan-1-ammoniumhexafluorophosphat durchgeführt. Aufgrund der besseren Löslichkeit konnte in reinem Deuteriochloroform gemessen werden. Jedoch wurde auch hier keine Komplexierung beobachtet. Offensichtlich ist die Komplexierung mit primären Ammoniumverbindungen, im Gegensatz zum unsubstituierten Ammoniumion nicht ohne weiteres möglich.

Weiterhin interessant wären Komplexierungsversuche mit Metallsalzen. Da dies jedoch den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte, wurde auf weitere Experimente auf diesem Gebiet verzichtet.

Kapitel 3

Aromatizität und Dynamik der Annulene

3.1 Aromatizität anellierter Annulene

Das von Sondheimer erstmals synthetisierte [18]Annulen^[41] zeigt, daß die typischen Eigenschaften aromatischer Verbindungen auch in diesem Großringssystem wiederzufinden sind. Es weist den typischen diatropen Ringstrom auf, der für innere Protonen einen Hochfeldshift und für äußere Protonen einen Tieffeldshift im Kernresonanzspektrum bewirkt. Das Molekül ist planar und läßt sich mit Hilfe von zwei entarteten Resonanzstrukturen darstellen. Die Anellierung mit benzoiden Einheiten führt im Einklang mit der VB-Theorie zu einer Aufhebung dieser Entartung. Es kommt zu einer Konkurrenz zwischen benzoider und macrocyclischer Aromatizität^{[42][43]}. Beim Benzo[18]annulen^[45] (**A**) ist die macrocyclische Aromatizität noch deutlich vorhanden, und auch die Anellierung eines Phenanthrenkörpers im Phenanthro[cd_{efg}][18]annulen^[46] (**B**) führt noch nicht zum vollständigen Verschwinden des macrocyclischen Ringstroms. Bei weitergehender Anellierung wird die benzoide Aromatizität so stark dominierend, daß es zum vollkommenden Verlust des diatropen Ringstroms im 18-Ring kommt. Dies ist zum Beispiel beim Trisphenanthro[18]annulen^[47] (**C**) der Fall, so daß man das Molekül als drei über Einfachbindungen verknüpfte Phenanthrene begreifen muß. Die Dominanz benzoider Aromatizität ist auch der Grund dafür, daß man im Kekulé^[44] (**D**) die zunächst erwartete "Superaromatizität" über das innere 18π - und das äußere 30π -System nicht gefunden hat. Es läßt sich vielmehr als ein ethenoverbrücktes cyclisches Hexa-*m*-phenylen verstehen^[48]. Die gezeigten Beispiele machen deutlich, daß es sich bei den in dieser Arbeit vorgestellten anellierten Annulenen ebenfalls um Systeme handelt, in denen die Aromatizität der benzoiden Inseln klar dominiert. Im Gegensatz zu Verbindung (**C**) sind die aromatischen Einheiten nicht über Einfachbindungen sondern über (*E*)-konfigurierte Doppelbindungen miteinander verknüpft. Hieraus ergibt sich ein Abweichen von einer

planaren Struktur aufgrund von sterischen Wechselwirkungen und eine Dynamik innerhalb des Makrocyclus (Inversion).

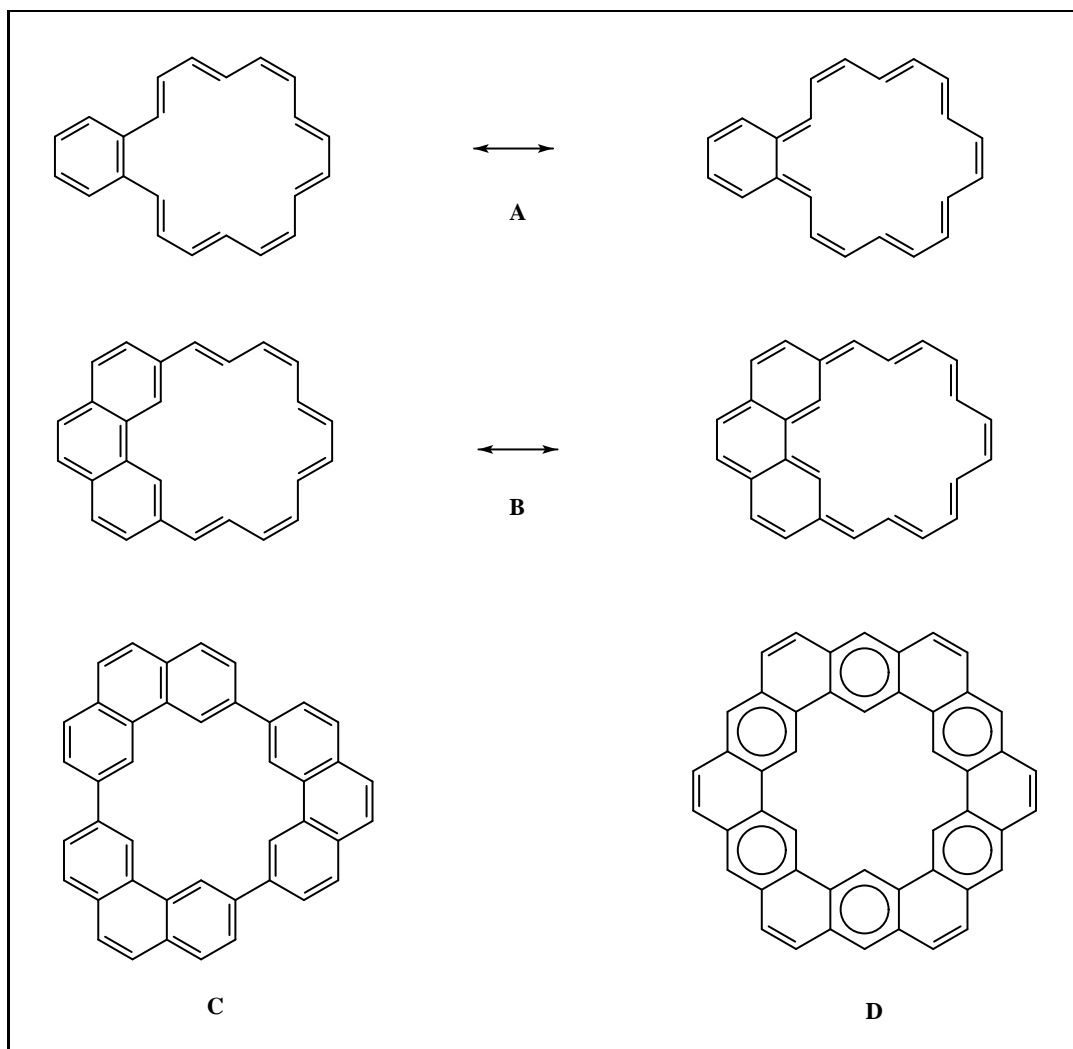


Abbildung 3.1: Konkurrenz von annulenoider und benzoider Aromatizität

3.2 Dynamik anellierter Annulene

Bei der Betrachtung der Dynamik der hier vorgestellten Annulene kann im wesentlichen auf die Ergebnisse früherer Arbeiten^{[6] [8]} zurückgegriffen werden. Die Dynamik wird in erster Linie durch das zentrale Großringsystem bestimmt. Hierbei spielt die Zahl der Kohlenstoffe die am Großringsystem teilnehmen und die Art der Anellierung die entscheidende Rolle. Um die Dynamik der unterschiedlichen Annulentypen vorherzusagen, wurden in der Vergangenheit MMX-Untersuchungen an Modellsystemen durchgeführt. Es hat sich gezeigt, daß [18]Annulene,

die aus drei aromatischen Grundkörpern aufgebaut wurden, alle eine ähnliche Dynamik aufweisen, –unabhängig von der Größe des anellierten Aromaten. Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß die funktionellen Gruppen in den zu cyclisierenden Grundkörpern jeweils den gleichen Abstand und den gleichen Winkel zueinander haben. Dies ist zum Beispiel bei einem 1,3-Naphthalin– und einem 2,10-Phenanthrensystem der Fall. Die Großringdynamik ändert sich nur dann, wenn sekundäre sterische Effekte auftreten. Solche Effekte treten aber in den hier dargestellten Verbindungen nicht auf.

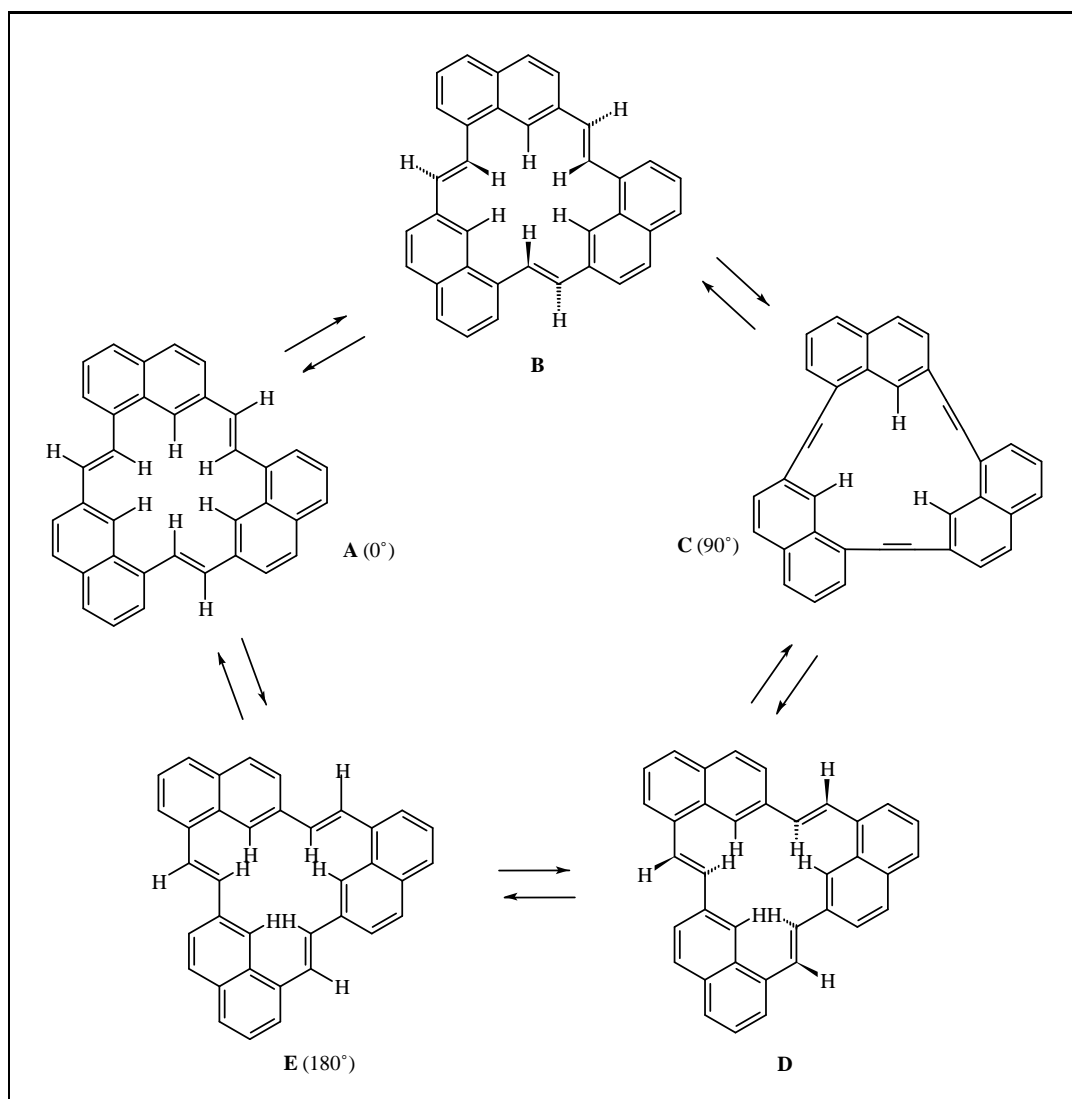


Abbildung 3.2: Konformere des Trinaphtho[18]annulens

Die Dynamik der hier untersuchten dreifach anellierten [18]Annulene (hierzu zählen die Verbindungen **25**, **26**, **27**, **41**, **42**, **45**) läßt sich also anhand des einfachsten analogen Systems, eines Trinaphtho[18]annulens untersuchen. Dies wurde be-

reits in einer früheren Arbeit^[6] anhand einer MMX-Rechnung durchgeführt. Hierzu wurde ausgehend von einem planarisierten System **A** synchron die Bindung in α -Position aller Naphthaline gedreht. Die Naphthalineinheiten bleiben dabei in einer Ebene, die Gesamtenergie des Systems wurde berechnet. Die Torsion führt dabei zunächst zu einer nichtplanaren, pyramidalen Spezies **B**, die das absolute Minimum für die Konformationsenergie besitzt. Bei weiterer Drehung steigt die Energie stark an, um bei 90° (**C**) ein Maximum zu durchlaufen. Weitere Torsion führt wiederum zu einem Abfallen der Gesamtenergie und zu einem planaren System **E** welches ein lokales Energieminimum besitzt. Dieses Energieminimum liegt allerdings bedeutend höher ($> 40 \text{ kJ/mol}$) als das absolute Minimum **B**, so daß diese Konformation keine Rolle spielt. Die genauere Untersuchung von Konformation **B** zeigt, daß neben diesem Minimum noch weitere annähernd isoenergetische Konformationen **B'** existieren, bei denen zwei der inneren olefinischen Wasserstoffatome unterhalb der ursprünglichen Molekülebene liegen, eines darüber. Insgesamt wird vom Molekül eine möglichst hohe Resonanzenergie angestrebt, wobei die sterische Hinderung der sechs in den 18-Ring zeigenden Wasserstoffatome eine vollständige Planarisierung verhindern. Die Energiebarriere zwischen den Konformeren **B/B'** liegt in der Größenordnung von 6 kJ/mol , die Konformere wandeln sich also bei Raumtemperatur schnell ineinander um. Die so theoretisch gewonnenen Grundkonformationen **B/B'** wurden NMR-spektroskopisch durch Einstrahlexperimente und selektive Deuterierung bestätigt. Aufgrund der Dynamik besitzt das Molekül im zeitlichen Mittel C_{3h} -Symmetrie, woraus sich ein einfach zu interpretierendes Spektrum ergibt. Es wurde ebenfalls schon gezeigt^[8], daß sich dieser einfachste Fall eines naphthoanellierten [18]Annulens auf die in dieser Arbeit vorgestellten [18]Annulene vom Phenanthrentyp ohne weiteres übertragen läßt. Deshalb findet man auch bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Annulenen einfach zu interpretierende NMR-Spektren von quasilanaren Molekülen. Dies gilt in gleicher Weise auch für die pyrenoanellierten Systeme.

Für den Fall der hier gezeigten Triphenanthro[24]annulene ist ebenfalls schon eine analoge Verbindung^[9] mittels MMX-Rechnungen und NMR-Experimenten auf ihre dynamischen Eigenschaften untersucht worden. Hierbei wurde festgestellt, daß der zentrale Ring mehrere nichtplanare Konformationen mit C_1 - und C_3 -Symmetrie einnimmt, die sich bei Raumtemperatur ebenfalls schnell ineinander umwandeln können. Das absolute Minimum ist dabei das C_3 -symmetrische Konformer. Anders als im Fall der [18]Annulene kann dieses durch Drehung aller Doppelbindungen um 180° in ein zweites Energieminimum übergehen. Da in dieser Arbeit die an den Großring kondensierten Aromaten aber ihrerseits eine Spiegelebene besitzen, sind die so vorliegenden beiden C_3 -Konformere entartet und können nicht unterschieden werden. Es liegt also ein stark dynamisches System vor, das im zeitlichen Mittel planar ist.

Ein Sonderfall stellen die Tetraphenanthro[24]annulene dar, welche als Nebenprodukt bei der Synthese der Triphenanthro[18]annulene auftreten^[8]. Diese besitzen als absolutes Minimum eine Wannenstruktur mit S_4 -Symmetrie. Dane-

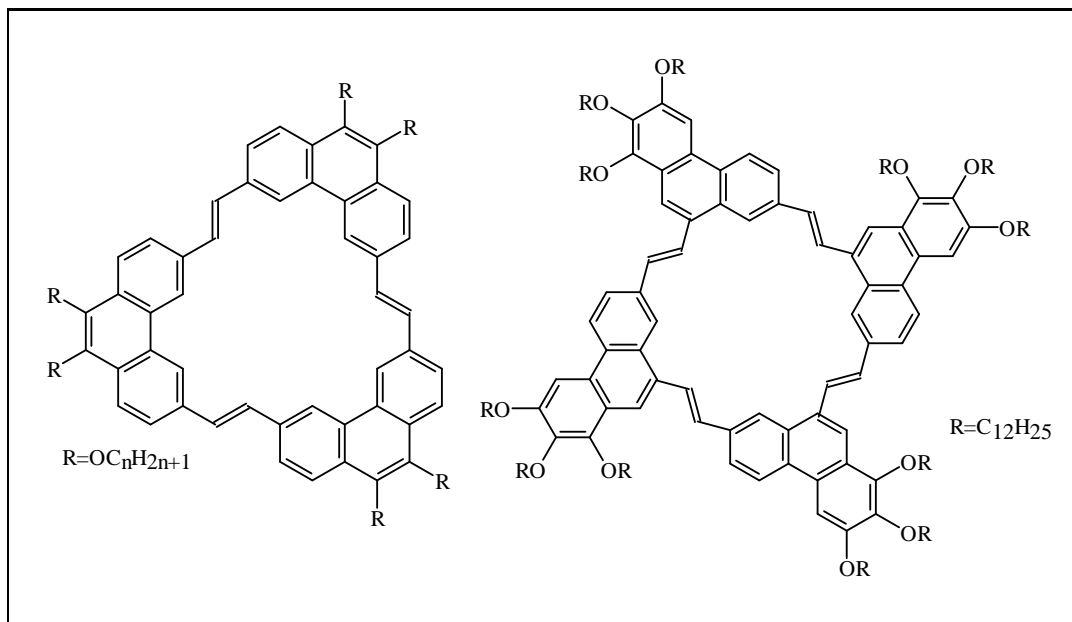


Abbildung 3.3: Triphenanthro[24]annulene und Tetraphenanthro[24]annulene

ben existiert noch eine sesselförmige Konformation als lokales Minimum, welche aber keine Rolle spielt. Das Molekül ist also hochsymmetrisch und zeigt einfache NMR-Spektren, ist aber dennoch sehr starr und weicht stark von der Planarität ab. Deshalb zeigt das Molekül auch nicht die sonst gefundenen ungewöhnlichen Eigenschaften für diskotische Verbindungen. Die fehlende Planarität konnte mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektren für ein Tetraphenanthro[24]annulene nachgewiesen werden^[8]. Hierbei kommt es zu einer diastereotopen Aufspaltung der OCH_2 -Protonen, die bei den schnell invertierenden Annulenen nicht gefunden wird.

Kapitel 4

Eigenschaften der Annulene

Die hier gezeigten Annulene vereinigen die Eigenschaften sehr großer scheibenförmiger Systeme und die stilbenoider System miteinander. Daher besitzen sie sowohl die Tendenz flüssigkristalline Phasen zu bilden, wie es bei vielen scheibenförmigen Verbindungen bekannt ist, als auch interessante photophysikalische und photochemische Eigenschaften. Beide Eigenschaften beeinflussen sich stark und müssen daher im Zusammenhang betrachtet werden.

4.1 ^1H -NMR-Untersuchungen der Annulene

Wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, sind alle hier vorgestellten Annulene im zeitlichen Mittel planar und besitzen somit C_3 -Symmetrie. Die einzige Ausnahme ist Verbindung **27b** welche eine Wannenform einnimmt und S_4 -Symmetrie besitzt. Daher liefern alle Annulene einfach zu interpretierende Spektren, die häufig konzentrationsabhängige chemische Verschiebungen im Aromatenbereich aufweisen. Dies ist bereits ein deutlicher Hinweis auf die Aggregations-tendenz, die diskotische Moleküle häufig besitzen. Ein typisches NMR-Verhalten soll hier am Beispiel des Nonakis(hexyloxy)pyreno[18]annulen **41** gezeigt werden. Die Verbindung liefert über den gesamten in der NMR-Spektroskopie üblichen Konzentrationsbereich scharfe Signale für Messungen in Deuteriochloroform. Die chemischen Verschiebungen erfahren bei zunehmender Konzentration eine Verlagerung zu höherem Feld. Dieser Effekt macht sich vor allem im Aromatenbereich bemerkbar, ist aber auch noch für die O-CH₂ Protonen der Alkoxyseitenketten beobachtbar. Bei Messung in Deuterocyclohexan werden die Signale sehr breit und noch deutlicher zu hohem Feld verschoben. Wie in den Abschnitten "Fluoreszenz, Fluoreszenzlebensdauern" noch deutlicher gezeigt wird, befindet man sich hier in einem Konzentrationsbereich in dem in Cyclohexan bereits höhere Aggregate vorliegen, was die Signalverbreiterung erklärt. In deutlich polarerer Lösungsmitteln, wie Chloroform, ist diese Aggregation noch weitestgehend unterdrückt.

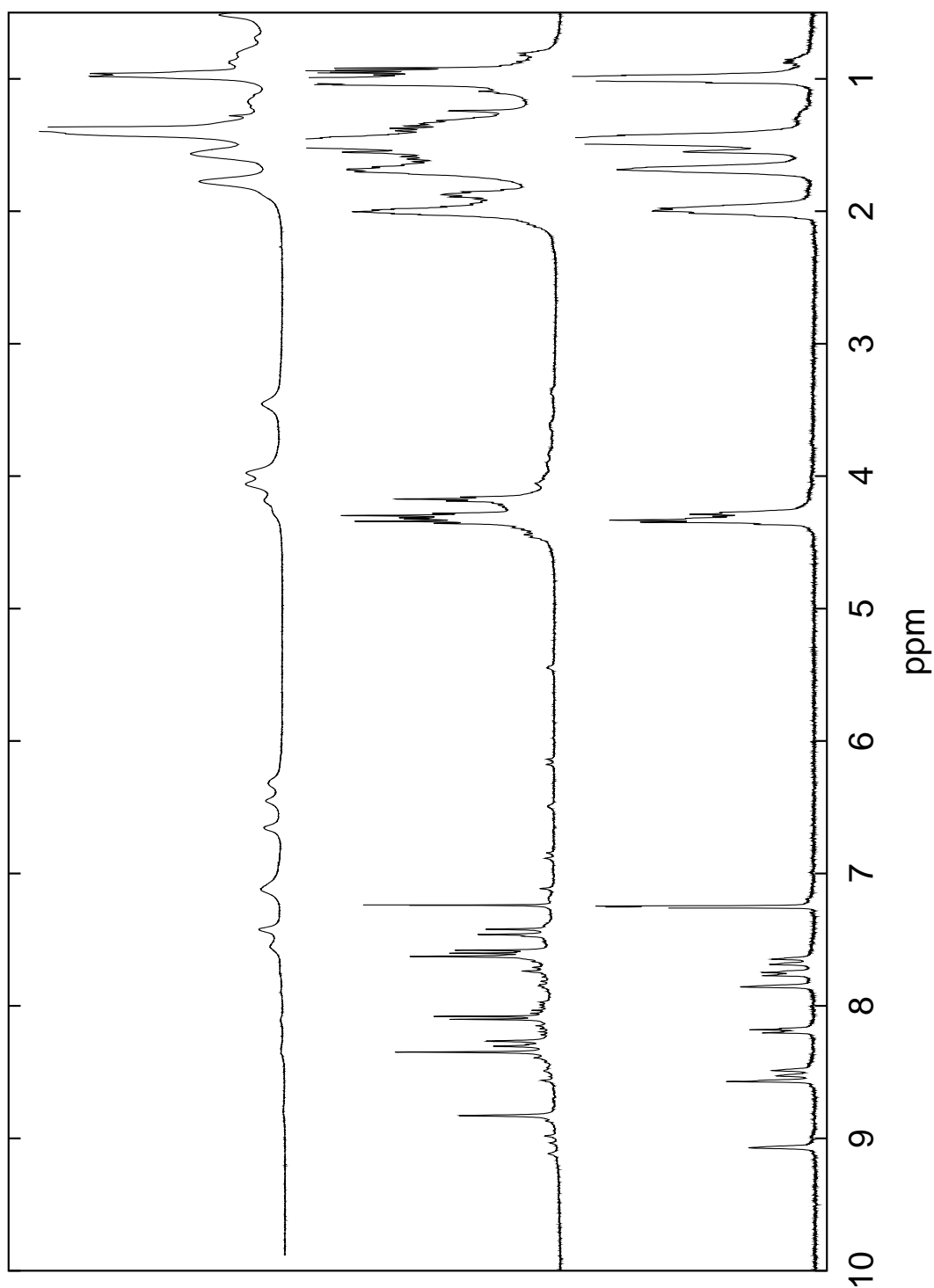


Abbildung 4.1: 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **41**: $2,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ in CDCl_3 (unten), $8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ in CDCl_3 (mitte) und $2,5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ in C_6D_{12} (oben)

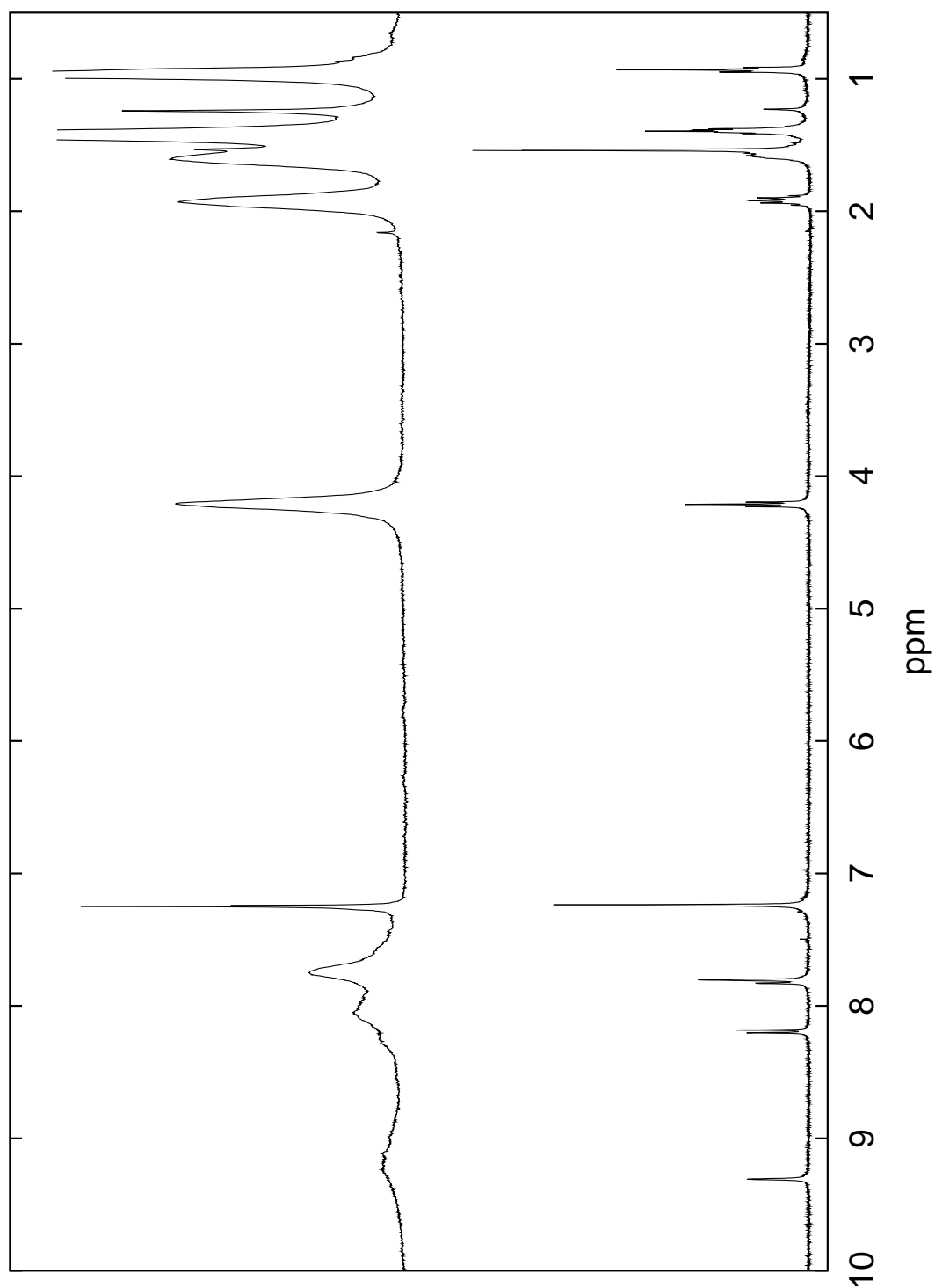


Abbildung 4.2: 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren von **14**: $6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ in CDCl_3 (un-
ten) und $6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ in CDCl_3 (oben)

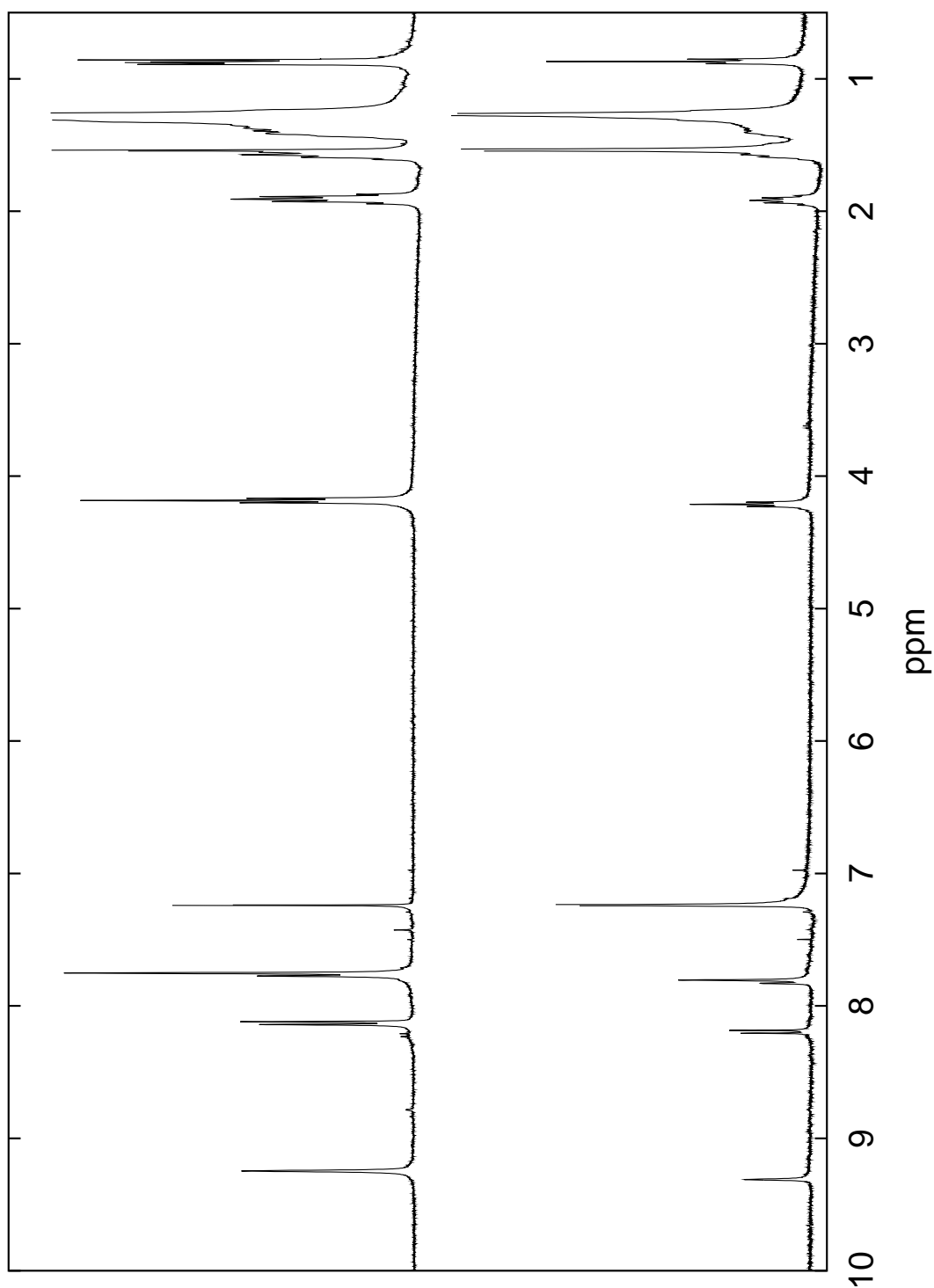


Abbildung 4.3: 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren von **15**: $6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ in CDCl_3 (un-
ten) und $6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ in CDCl_3 (oben)

Ein Hinweis auf den Einfluß der Kettenlängen der Alkoxy substituenten liefern die Protonen-NMR-Spektren des Hexa(hexyloxy)phenanthro[24]annulen **14** und des Hexa(deodecyloxy)phenanthro[24]annulen **15**. Beim Hexyloxysystem **14** beobachtet man selbst im relativ polaren Deuteriochloroform bei $6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ eine sehr starke Linienverbreiterung die auf Aggregatbildung zurückzuführen ist. Wenn die Lösung auf $6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ verdünnt wird, verschwindet die Linienverbreiterung und man erhält ein scharfes Spektrum. Diese Linienverbreiterung wurden auch bei Hochtemperaturmessungen in Deuterotetrachlorethan bis 100 °C gefunden worden, es tritt keine Veränderung der Spektren bei verschiedenen Temperaturen auf. Im Gegensatz dazu findet man beim analogen Dodecyloxysystem **15** keine Linienverbreiterung in Chloroform. Selbst bei hohen Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ werden scharfe Spektren beobachtet. Dies ist ein direkter Beweis für den starken Einfluß, den die Kettenlänge der Alkoxy substituenten auf die Aggregation und somit auch auf das Verhalten in der kondensierten Phase hat.

4.2 Photophysik und Photochemie

Wie in früheren Arbeiten gezeigt^{[8][9]}, besitzen die hier beschriebenen Verbindungen eher den Charakter von stilbenoid verbrückten aromatischen Inseln als den von makrocyclischen Aromaten. Daher zeigen diese Systeme viele photophysikalische und photochemische Eigenschaften die von Stilbenen bekannt sind, wobei die Konjugation über das makrocyclische Ringsystem und der daraus resultierende aromatische Anteil nicht zu vernachlässigen ist.

4.2.1 Photoprozesse stilbenoider Verbindungen

Als stilbenoide Verbindungen bezeichnet man Substanzen die ethylenverbrückte Aromaten enthalten^[26]. Aufgrund ihrer interessanten Photophysik, Photochemie und ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität sind sie Gegenstand zahlreicher materialwissenschaftlicher Untersuchungen. Stilbene finden heute vielfältige Anwendung als optische Aufheller und Laserfarbstoffe, ihre Anwendung in organischen Leuchtdioden aufgrund ihrer Elektrolumineszenz^[39] scheint schon bald verwirklicht werden zu können.

Naturgemäß ist das Stilben, der einfachste Vertreter dieser Substanzklasse am besten untersucht. In n-Hexan liegt das langwellige Absorptionsmaximum bei 297 nm, wobei es sich um die Anregung des gesamten π -System handelt; eine lokale Anregung der Benzolringe findet bei dem kurzwelligen Maximum von 230 nm statt^[29]. Nach der Anregung im langwelligen Maximum finden drei konkurrierende photochemische Reaktionen statt. (Abb. 3.1) Die (*E/Z*)-Photoisomerisierung ist bereits sehr lange bekannt^[27] und wird auch heute noch im Detail weiter untersucht^[28]. Es liegt ein dynamisches Gleichgewicht aus (*E*)-Stilben und (*Z*)-Stilben vor, dessen Verhältnis von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts

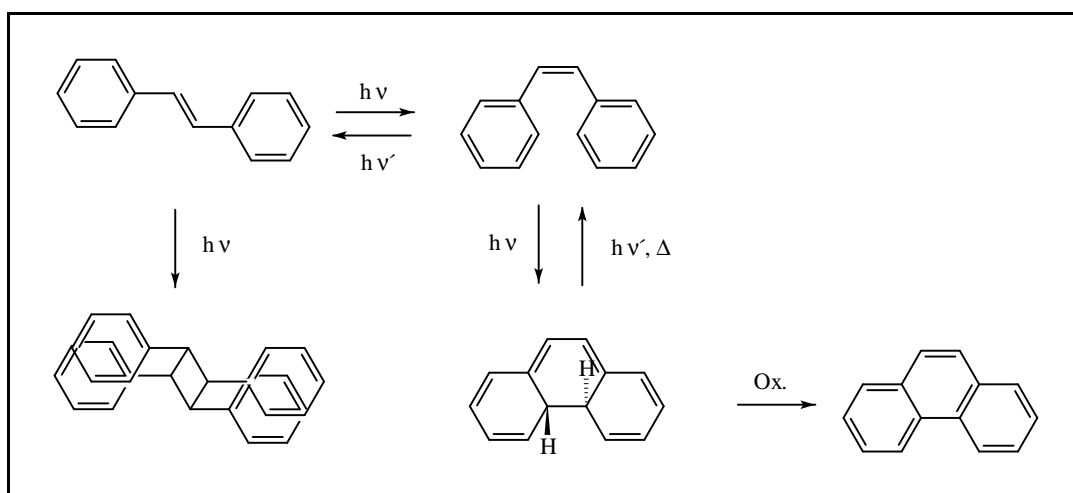


Abbildung 4.4: Photochemie des Stilben

abhängt. Das Verhältnis wird bestimmt durch den Quotient der Extinktionskoeffizienten beider Spezies und den Quotient der Quantenausbeuten für Hin- und Rückreaktion bei der gegebenen Wellenlänge.

Aus dem (*Z*)-Stilben kann es durch Anregung zum photochemisch erlaubten Ringschluß und der Bildung eines Dihydrophenanthrensystems^[69] kommen, wobei die Rückreaktion schnell auf photochemischem oder thermischem Weg stattfindet. Der geringe Anteil von vorliegendem Dihydrophenanthren läßt sich bei Anwesenheit von Oxidationsmitteln aus dem Reaktionsgleichgewicht als Phenanthren entfernen. Diese Reaktion wird häufig zum Zugang unterschiedlich substituierter Phenanthrene^{[8][9]} und zur Synthese von Helicenen^[30] genutzt. Bei der Photocyclisierung unsymmetrischer stilbenoider Verbindungen, die im Prinzip zu der Bildung von vier verschiedenen Isomeren führen kann, entstehen in der Regel nur ein oder zwei der möglichen Produkte. Die Regioselektivität wird neben sterischen Faktoren durch die freien Valenzen im S_1 -Zustand bestimmt^[31]. Hierbei muß die Summe der freien Valenzen der reagierenden Zentren möglichst größer als eins sein, das Produkt mit der größten Summe dominiert in der Regel. Aus diesem Grund werden in der Hauptsache angulare Produkte gebildet, was bei der Synthese von Helicenen von Vorteil ist.

Neben intramolekularen photochemischen Reaktionen kommen beim Stilben auch intermolekulare Reaktionen^[32] vor. Da die Lebensdauer des (*E*)-Stilben im angeregten S_1 -Zustand nur etwa 80–140 ps beträgt, muß die Belichtung bei hoher Konzentration ($c \geq 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) durchgeführt werden, um zu einer stereospezifischen $[\pi^2s + \pi^2s]$ -Cycloaddition zu kommen. Die S_1 -Lebensdauer im (*Z*)-Stilben sind noch kürzer, so daß dieser Reaktionstyp nur beim (*E*)-Stilben vorkommt. Die diffusionskontrollierte Bildung von Singulettexcimeren aus einem S_1 -Zustand führt zu einem pericyclischen Minimum zur schnellen Desaktivierung zu Cyclobutanen. Eine Rückreaktion^[33] findet erst bei kurzen Wellenlängen ($\lambda = 254\text{nm}$) statt.

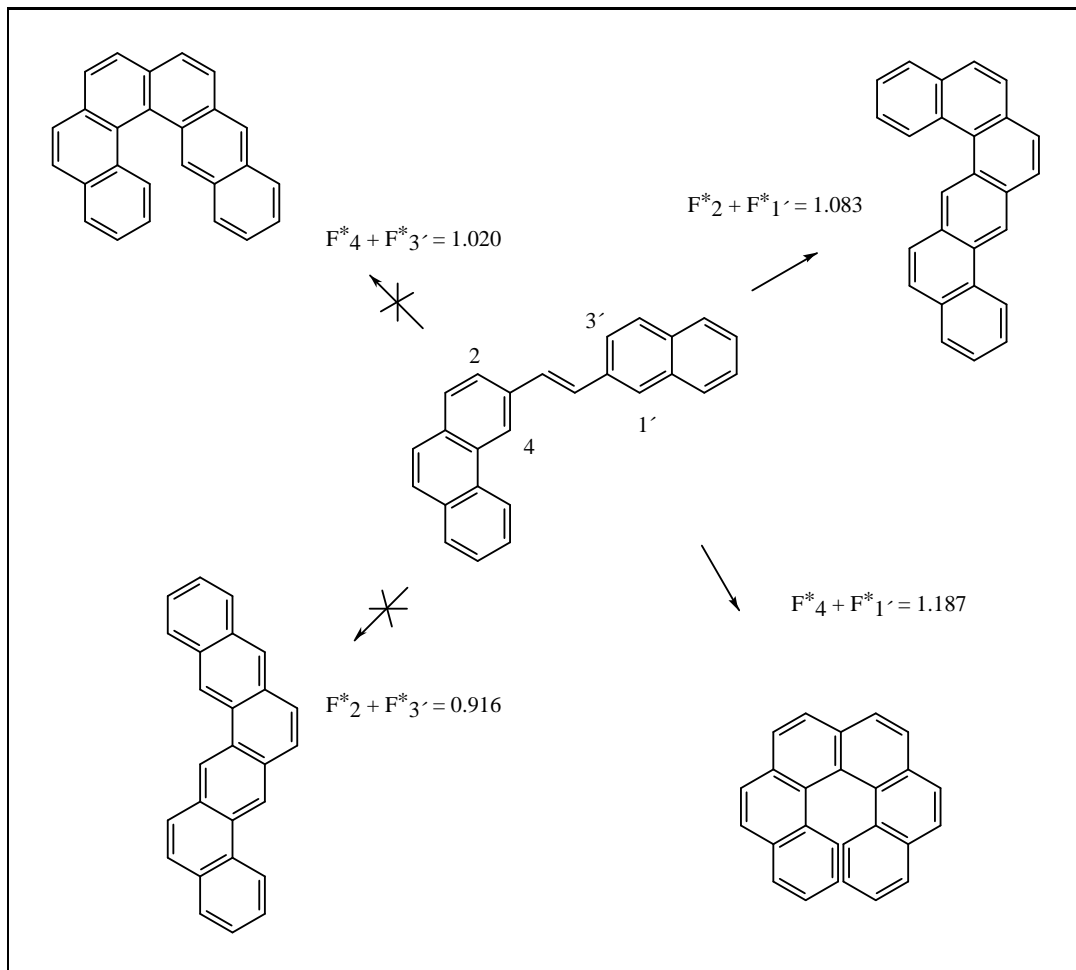


Abbildung 4.5: Einfluß der freien Valenzen auf die Produktverteilung

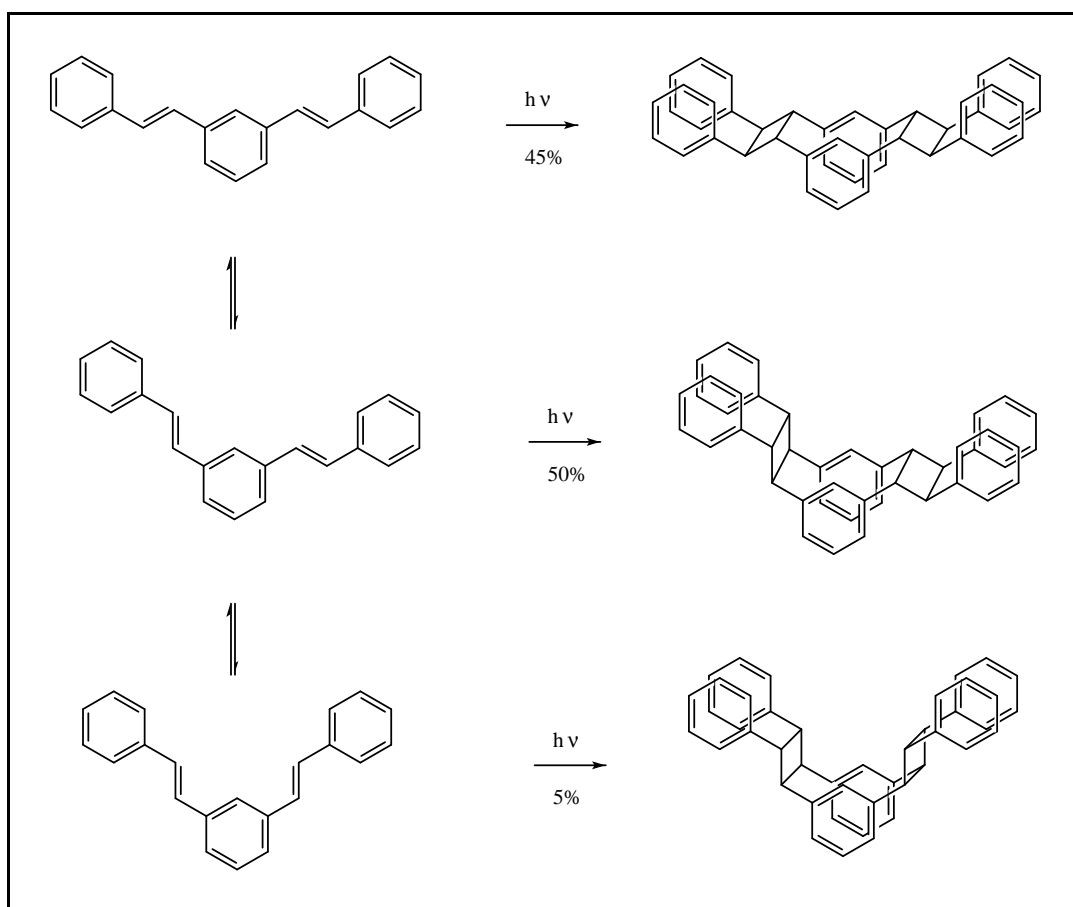


Abbildung 4.6: Photodimerisierung von 1,3-Distyrylbenzol

Bei der Belichtung von 1,3-Distyrylbenzolen gelingt die Synthese von Cyclophanen bereits bei niedrigeren Konzentrationen ($c \approx 10^{-4} \text{ mol/l}$). Der Grund hierfür ist das Auftauchen eines neuen S_1 Zustand, der einem verbotenen Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ auf der langwelligen Seite des Absorptionsmaximums entspricht^[34]. Dieser S_1 -Zustand besitzt eine höhere Lebensdauer (5–28 ns) und ermöglicht so eine diffusionskontrollierte Excimerenbildung auch bei niedriger Konzentration. Die vorliegende Rotamerenverteilung der angeregten Moleküle wird durch eine nicht monoexponentielle Fluoreszenzabklingkurve deutlich. Daher führt die Photodimerisierung zu der Bildung von drei unterschiedlichen *syn*-[2.2](1,3)Cyclophanen^[35]. Es gilt das NEER-Prinzip (nonequilibrium of excited rotamers).

Wie in früheren Arbeiten gezeigt^{[8][9]}, reagieren auch phenanthroanellierte Annulene in der gleichen Weise regio- und stereospezifisch zu sogenannten Gürtelcyclophanen^[36]. Diese Reaktion findet sogar in der LC-Phase und in extrem verdünnten Lösungen ($c \approx 10^{-6} \text{ mol/l}$) statt, was auf eine Vororientierung der Moleküle durch Aggregation hindeutet.

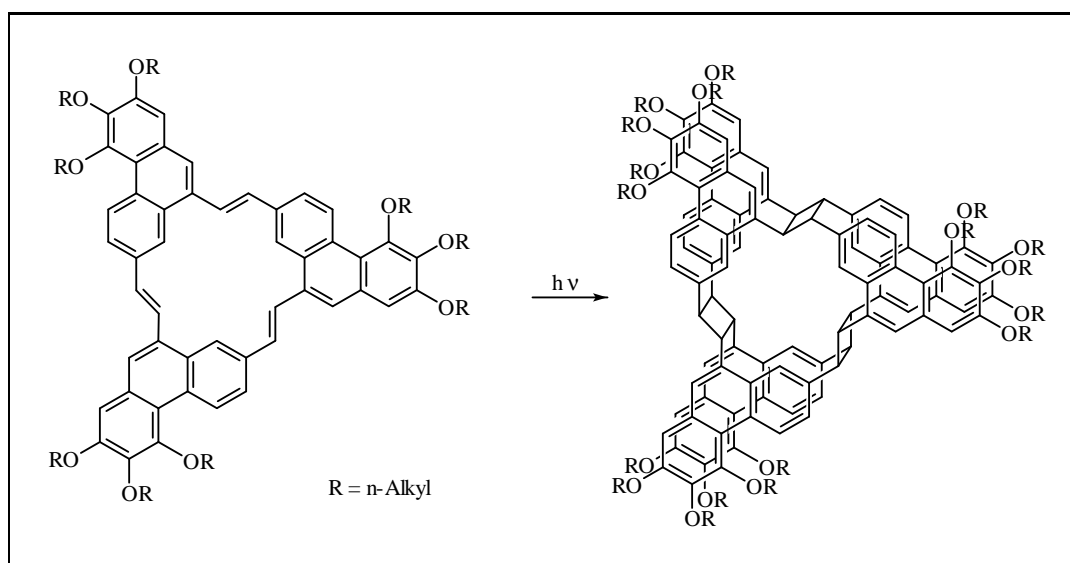


Abbildung 4.7: Bildung von Gürtelcyclophanen

4.2.2 Absorption in unpolaren Lösungsmitteln

Wie zu erwarten, besitzen die hier gezeigten Annulene eine charakteristische UV/VIS Absorption. Gegenüber Stilben selbst ist die Absorption aufgrund der möglichen Konjugation um etwa 50–100nm zu längeren Wellen verschoben. Diese bathochrome Verschiebung ist stark von elektronischen Gegebenheiten und der Planarisierung des aromatischen Zentrums abhängig. Eine gute Planarisierung führt zu verstärkter Konjugation und zu längerwelliger Absorptionen; der Planarisierung wirken sterische Effekte entgegen.

[18]Annulene

Die Absorption des tert-butylsubstituierten Tetrabenzo[18]annulen **44** entspricht im wesentlichen der des unsubstituierten Systems^[9] **43**. Da aufgrund der Meta-substitution in zwei Benzolringen die Konjugation im Makrocyclus unterbrochen ist, findet man ein UV/VIS Spektrum das im wesentlichen dem Stilben ähnelt. Es gibt oberhalb von 250 nm nur ein Maximum, dieses liegt etwa bei 296 nm ($\epsilon \approx 60000$).

Die UV/VIS Absorptionsspektren des hexyloxysubstituierten Triphenanthro[18]annulen **26** sind bereits in einer früheren Arbeit untersucht worden^[8]. Die Spektren des dodecyloxysubstituierten Triphenanthro[18]annulen **27** unterscheiden sich wenig vom Hexyloxysystem. Beide Substanzen haben in Cyclohexan ein lokales Maximum bei 362 nm, der Extinktionskoeffizient beträgt etwa $\epsilon \approx 120000$. Das kurzwellige Maximum liegt bei 311 nm ($\epsilon \approx 100000$) Die langwellige Absorptionskante liegt etwa bei 450 nm. Beim methoxysubstituierten System **25** ist eine Messung der UV/VIS Spektren aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit in

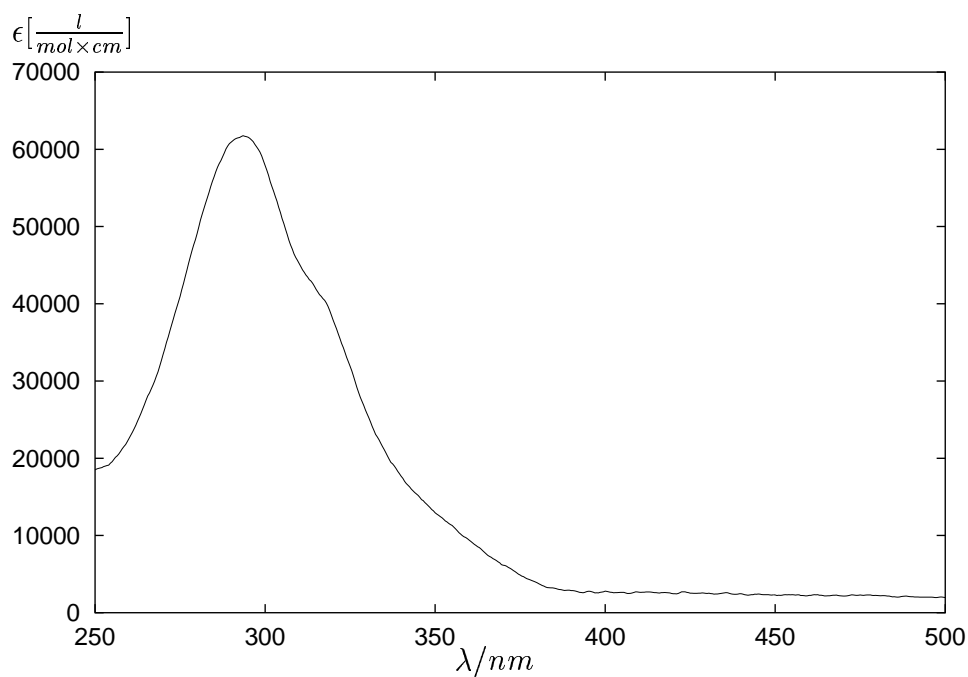


Abbildung 4.8: Absorptionsspektrum des tertbutylsubstituierten Tetrabenz[18]-annulen **44** in Cyclohexan ($c = 10^{-6} \frac{mol}{l}$)

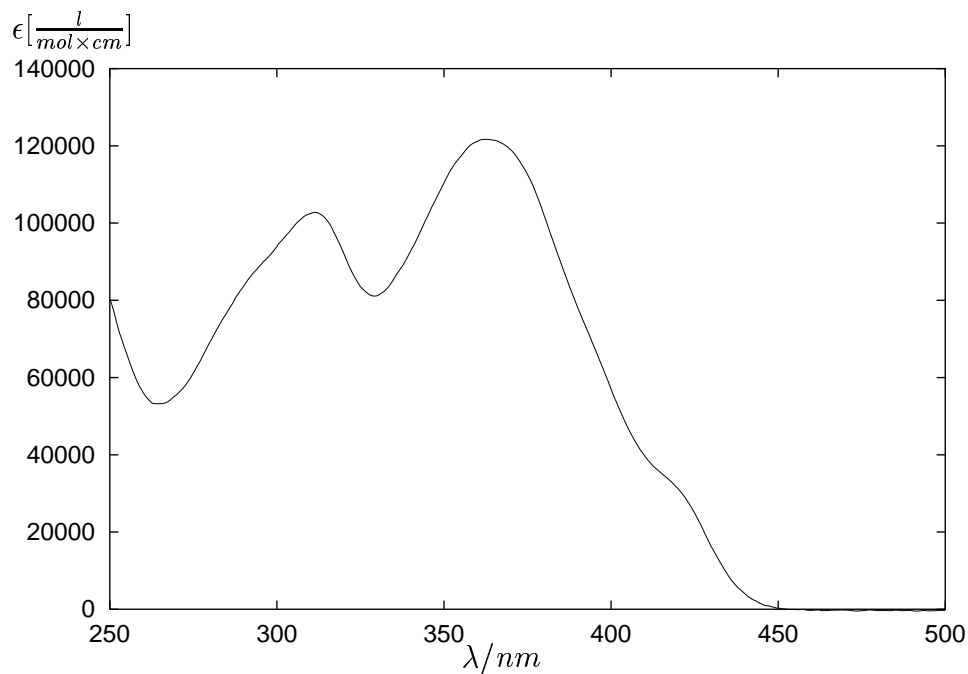


Abbildung 4.9: Absorptionsspektrum von **26** in Cyclohexan ($c = 10^{-6} \frac{mol}{l}$)

unpolaren Medien nicht möglich. In polaren Lösungsmitteln ähneln die UV-VIS Spektren denen der längerkettig substituierten Verbindungen.

Die Tripyreno[18]annulene **41**, **42** haben im Vergleich zu den Phenanthrossystemen **26**, **27** breitere und stärker strukturierte Banden. Die langwellige Absorptionskante liegt mit 470 nm etwa 20 nm höher als bei den entsprechenden Phenanthrossystemen. Es gibt vier lokale Maxima (262 nm, 281 nm, 320 nm, 379 nm) die Extinktionskoeffizienten liegen zwischen 160000–180000.

[24]Annulene

Wie bei den hexyloxysubstituierten und dodecyloxysubstituierten Triphenanthro[18]annulen unterscheiden sich die Triphenanthro[24]annulene **14**, **15**, bei verschieden langen Ketten, in ihrem UV/VIS-Absorptionsverhalten nicht. Sowohl die Wellenlänge der lokalen Maxima als auch deren Intensität ist im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Es gibt drei lokale Maxima (302 nm, 321 nm, 365 nm), wobei die langwellige Bande am intensivsten ist, ($\epsilon \approx 200000$) eine Schulter bei 352nm und noch mehrerer schwächere Schultern auf der langwelligen Seite. Die Absorptionskante liegt bei ca. 460 nm.

4.2.3 Fluoreszenz in unpolaren Lösungsmitteln

Wie in früheren Arbeiten gezeigt^{[8][6]}, bilden viele anellierte Annulene Gürtelcyclophane durch mehrfache hochstereoselektive $[\pi^2s+\pi^2s]$ -Cycloaddition. Da diese Reaktion sowohl in Flüssigkristallphasen als auch in hochverdünnter Lösung auftritt, liegt die Vermutung einer starken Aggregation durch π -Stacking nahe.

Um das Aggregationsverhalten der Annulene näher zu studieren, wurde eine Reihe von Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Konzentrationen in Cyclohexan aufgenommen. Daneben wurden die Fluoreszenzlebensdauern mittels einer Single-Photon-Counting-Anlage (Hamamatsu) ebenfalls bei unterschiedlichen Konzentrationen in Cyclohexan gemessen. Hierbei wurden zusätzlich Fluoreszenzspektren erhalten, die das Emissionsverhalten kurz nach der Laseranregung wiedergeben ($\approx 10ns$).

Die Fluoreszenzspektren wurden mittels eines Spektrometers mit Xenon-Lampe und Gittermonochromator als Lichtquelle gemessen. Die Spektren geben also einen Zustand wieder, in dem sich elektronisch angeregte Moleküle neben nicht angeregten Molekülen in einem quasistationären Verhältnis miteinander befinden. Somit können prinzipiell auch Effekte durch Energieübertragung oder Reabsorption von emittierter Strahlung eine Rolle spielen. Die Emissionsspektren sind in der Regel nicht auf Eigenabsorption korrigiert.

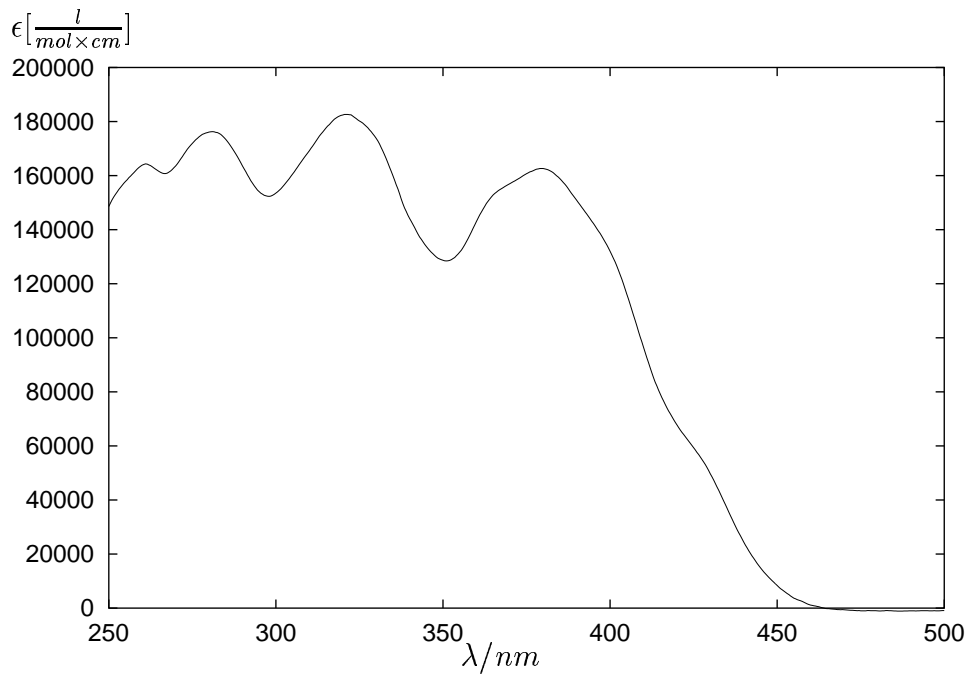


Abbildung 4.10: Absorptionsspektrum des hexyloxysubstituierten Tripyreno[18]-annulen **41** in Cyclohexan ($c = 10^{-6} \frac{mol}{l}$)

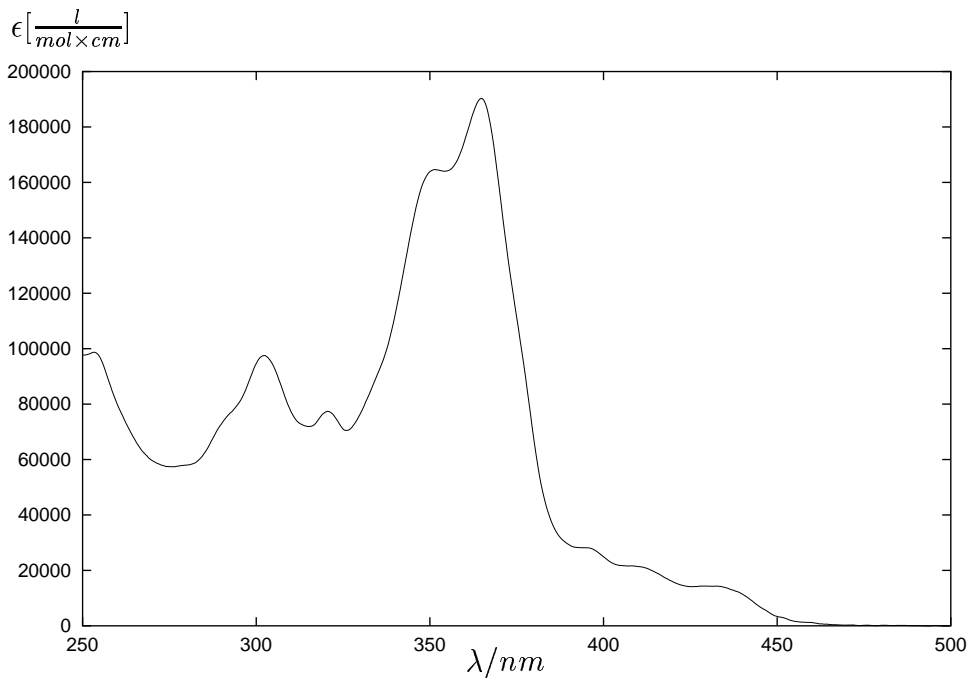


Abbildung 4.11: Absorptionsspektrum des hexyloxysubstituierten Triphenanthro[24]annulen **14** in Cyclohexan ($c = 10^{-6} \frac{mol}{l}$)

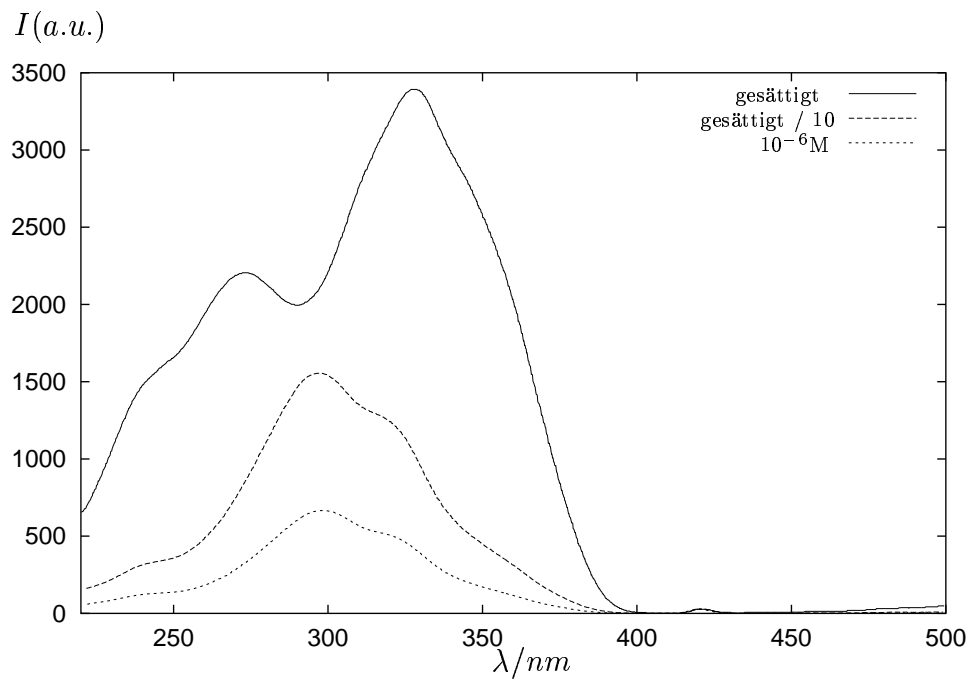


Abbildung 4.12: Fluoreszenzanregungsspektren des bis(tertbutyl)substituierten Tetrabenzo[18]annulen **44** in Cyclohexan; Beobachtet: 418 nm

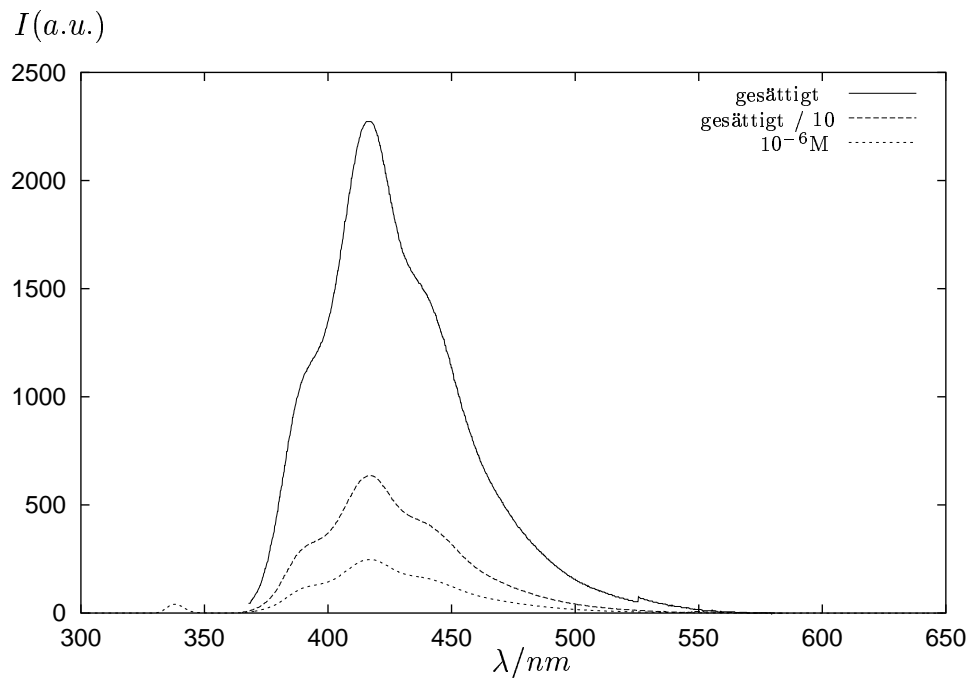


Abbildung 4.13: Fluoreszenzspektren des bis(tertbutyl)substituierten Tetrabenzo[18]annulen **44** in Cyclohexan; Angeregt: 337 nm

[18]Annulene

Beim bis(tert-butyl)substituierten Tetrabenzo[18]annulen **44** zeigt sich bereits eine sehr starke Konzentrationsabhängigkeit in den Fluoreszenzanregungsspektren. In sehr niedriger Konzentration ($10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) unterscheidet sich das Anregungsspektrum in Cyclohexan nicht wesentlich vom Absorptionsspektrum. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch noch bei einer, auf das 10fache Volumen verdünnten, gesättigten Lösung. Eine gesättigte Lösung zeigt jedoch ein stark bathochrom verschobenes Maximum bei etwa 335 nm und ein lokales Maximum bei etwa 275 nm. Insgesamt ist die Bande im Anregungsspektrum stark verbreitert. Die Emissionsspektren unterscheiden sich dagegen außer in der absoluten Intensität nicht. Ein relativ großer Stokes-Shift läßt bereits auf eine hohe Lebensdauer des angeregten Zustands schließen.

Bei den Triphenanthro[18]annulenen zeigt sich ein ähnliches Bild. Während das Anregungsspektrum der hexyloxysubstituierten Verbindung **26** bei $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ und auch noch bei $10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ im wesentlichen dem Absorptionsspektrum gleicht, ändert es sich bei einer höheren Konzentration von $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ dramatisch. Es findet bei kürzeren Wellenlängen kaum noch Fluoreszenz statt. Das Maximum verschiebt sich stark bathochrom um etwa 80 nm. Der bei niedriger Konzentration große Stokes-Shift wird bei hoher Konzentration sehr klein. Die Emissionsspektren unterscheiden sich dagegen nur in ihrer Intensität. Die Fluoreszenzspektren des dodecyloxysubstituierten Systems **27** sind im wesentlichen mit dem Hexyloxysystem identisch.

Bei den weitgehend strukturanalogen Tripyreno[18]annulenen **41**, **42** erwartet man ein ähnliches Verhalten, wie bei den zuvor genannten Triphenanthro[18]annulenen. Dies ist auch der Fall. Auch hier sind die Fluoreszenzanregungsspektren extrem konzentrationsabhängig. Bei $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ und auch noch bei $10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ gibt es eine starke Ähnlichkeit mit dem Absorptionsspektrum; bei $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ändert sich auch hier das Fluoreszenzverhalten dramatisch. Das Anregungsspektrum zeigt, wie auch beim Phenanthrossystem, die Hauptbande bei etwa 440 nm. Es bildet sich jedoch in diesem Fall ein lokales Maximum bei kurzer Wellenlänge (230 nm) aus. Im Fall des Phenanthrosystems findet man an dieser Stelle kein Maximum. Auch hier verringert sich die Breite der Anregungsbanden und der Schwerpunkt wird zu längeren Wellenlängen verschoben, wenn auch nicht so extrem wie beim analogen Phenanthrossystem.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Verbindungen zeigen die Tripyreno[18]annulene eine gewisse Konzentrationsabhängigkeit auch in den Emissionsspektren. Das Maximum liegt bei verdünnten Lösungen ($10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) bei 465 nm; auf langwelliger Seite existiert ein lokales Maximum bei etwa 505 nm, eine weitere Schulter ist bei etwa 540 nm erkennen. Bei zunehmender Konzentration wandert die Bande bei 505 nm zu kürzeren Wellenlängen und die Schulter bei 540 nm verschwindet, bei hoher Konzentration ($10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) entsteht so aus der Summe zweier Banden ein neues Maximum bei etwa 490 nm. Dieses Konzentrationsverhalten

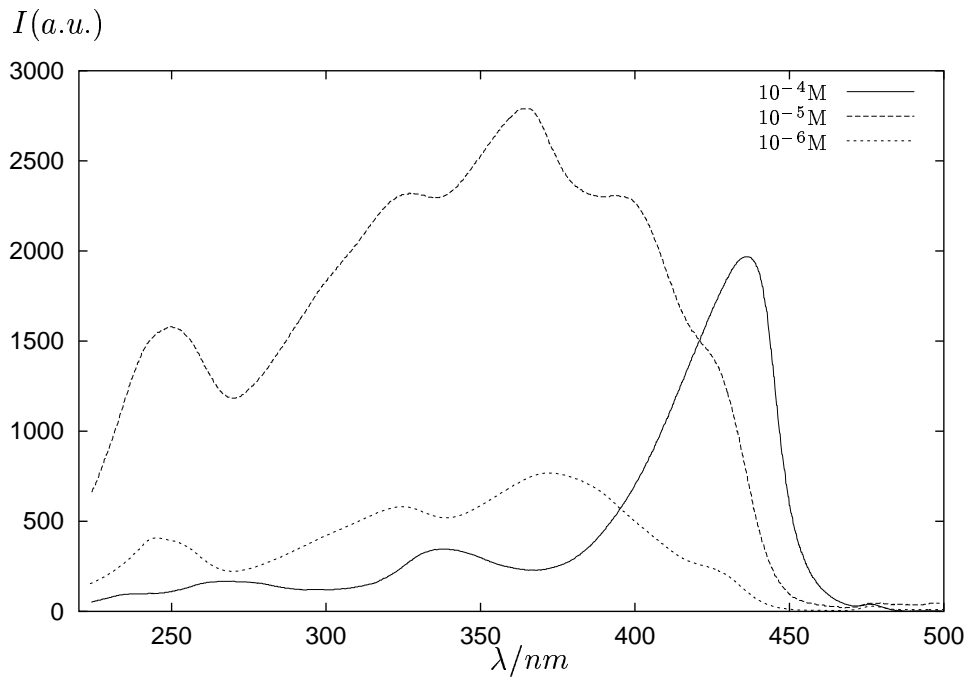


Abbildung 4.14: Fluoreszenzanregungsspektren des hexyloxysubstituierten Triphenanthro[18]annulen **26** in Cyclohexan; Beobachtet: 474 nm

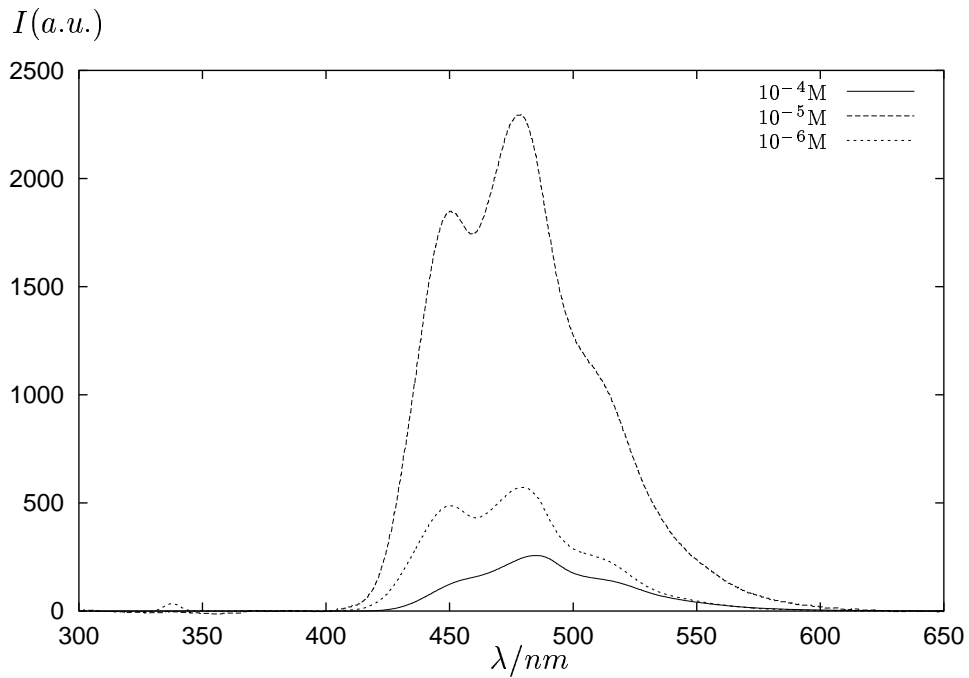


Abbildung 4.15: Fluoreszenzspektren des hexyloxysubstituierten Triphenanthro[18]annulen **26** in Cyclohexan; Angeregt: 337 nm

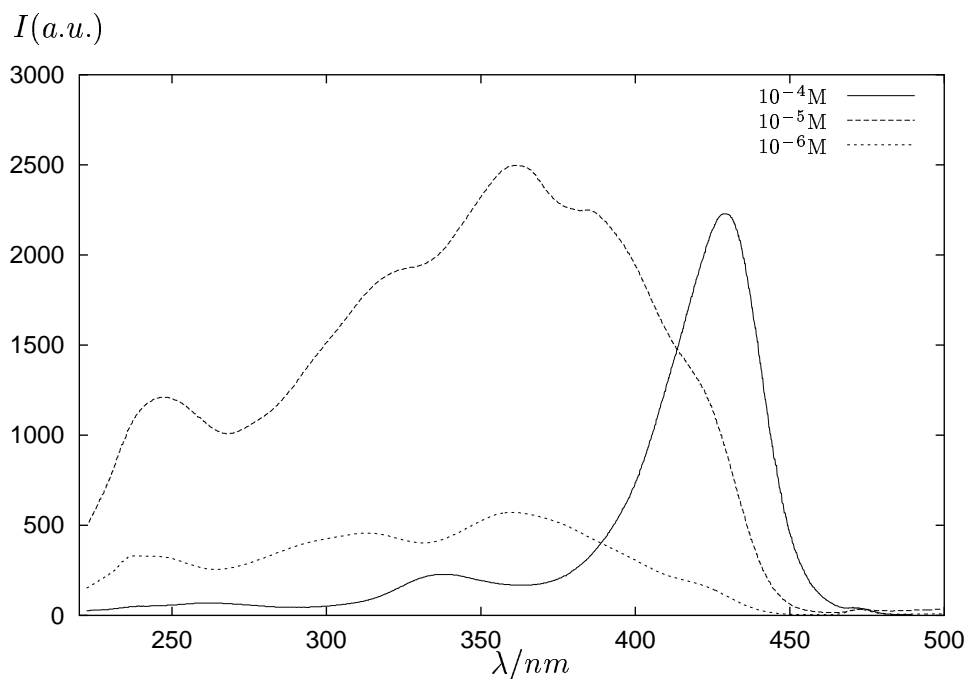


Abbildung 4.16: Fluoreszenzanregungsspektren des dodecyloxy-substituierten Triphenanthro[18]annulens **27** in Cyclohexan; Beobachtet: 474 nm

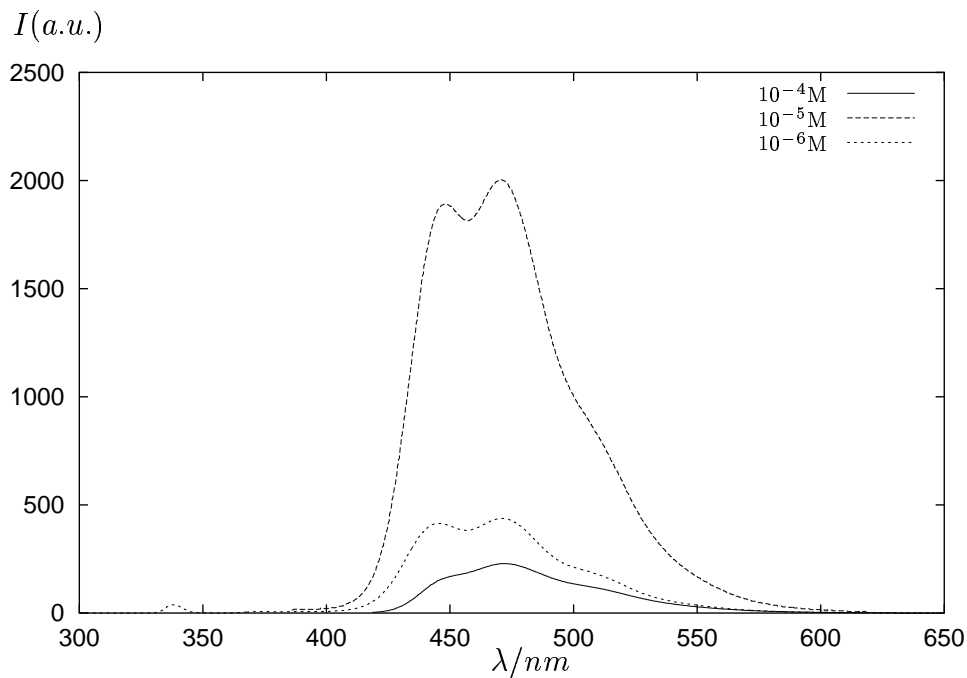


Abbildung 4.17: Fluoreszenzspektren des dodecyloxy-substituierten Triphenanthro[18]annulens **27** in Cyclohexan; Angeregt: 337 nm

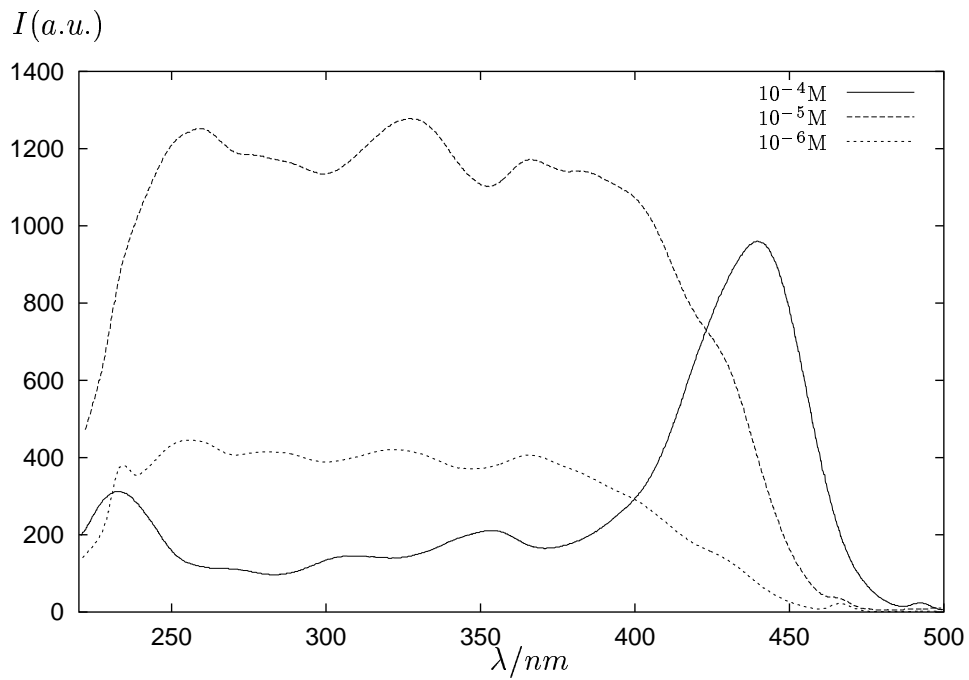


Abbildung 4.18: Fluoreszenzanregungsspektren des hexyloxy-substituierten Tripyreno[18]annulens **41** in Cyclohexan; Beobachtet: 490 nm

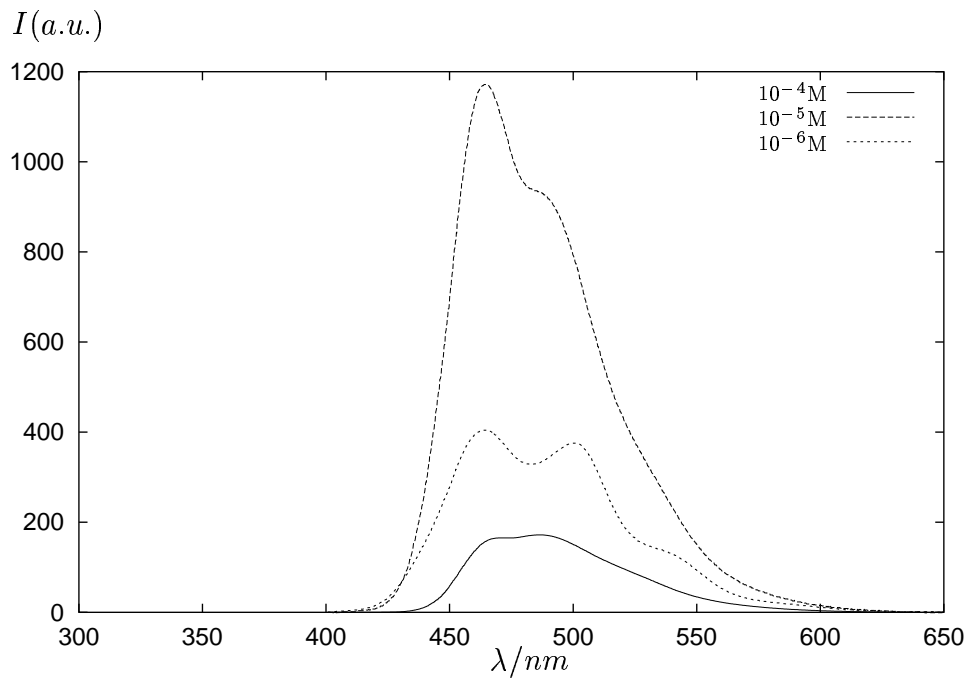


Abbildung 4.19: Fluoreszenzspektren des hexyloxy-substituierten Tripyreno[18]annulens **41** in Cyclohexan; Angeregt: 337 nm

steht im Einklang mit dem klassischen Fall des Pyren. Auch hier liegt eine starke Konzentrationsabhängigkeit vor, Emission aus den stabilen Excimeren konkurriert mit der Emission aus monomerem Pyren. Es scheint also klar zu sein, daß auch die Tripyreno[18]annulene zumindest teilweise dieselbe Excimerenbildung wie beim Pyren aufweisen.

Ein in einer früheren Arbeit synthetisiertes heteroanaloges System^[9] wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit zu vergleichenden Untersuchungen herangezogen. Hierbei handelt es sich um ein Nonakis(dodecyloxy)azaphenanthro[18]-annulen **45**; die Strukturformel ist dem Anhang zu entnehmen. Die Substanz ist weitgehend strukturanalog zu den in dieser Arbeit synthetisierten Triphenanthro[18]annulenen, wobei sich die Systeme in der Position der Alkoxygruppen und in dem Austausch von drei Kohlenstoffatomen im zentralen Ring durch Stickstoff unterscheiden. Es läßt sich also in erster Näherung untersuchen, ob der Einbau von Heteroatomen einen starken Einfluß auf das Aggregationsverhalten der hier vorgestellten Annulene hat. Es zeigt sich, daß auch dieses System wie die zuvor vorgestellten Triphenanthro[18]annulene das gleiche Konzentrationsverhalten aufweist. Die Substanz besitzt eine starke Konzentrationsabhängigkeit im Fluoreszenzanregungsspektrum, bei niedrigen Konzentrationen ähnelt es stark dem Absorptionsspektrum, bei hoher Konzentration verlagert sich der Schwerpunkt zu langen Wellenlängen wobei wieder eine starke Bande bei etwa 450 nm entsteht. Weitere lokale Maxima bilden sich bei 265 nm und bei 330 nm heraus. Das Emissionsspektrum ist konzentrationsunabhängig, es gibt ein lokales Maximum bei 450 nm, das Maximum liegt bei 478 nm, mit einer Schulter bei 511 nm. Das System besitzt, wie alle gezeigten Annulene, einen sehr großen Stokes-Shift. Es scheint also so zu sein, daß die unterschiedliche Anordnung der Alkoxysubstituenten und das Vorhandensein von Heteroatomen im zentralen Ring keinen direkten Einfluß auf das Aggregationsverhalten der Annulene hat.

[24] Annulene

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Triphenanthro[18]annulenen sind die Triphenanthro[24]annulene aus sterischen Gründen wesentlich weniger planar^[8]. Es läßt sich also eine geringere Aggregationstendenz erwarten, da die Moleküle stärker vom Idealbild einer scheibenförmigen Verbindung abweichen. Diese Voraussage bestätigt sich im Experiment jedoch nicht. Interessanterweise zeigen die Triphenanthro[24]annulene **14**, **15** sogar noch eine extremere Aggregation wie die Triphenanthro[18]annulene, was sich schon im Abschnitt "NMR–Untersuchungen" (4.1) gezeigt hat. Die Fluoreszenzanregungsspektren sind, genau wie bei den anderen Substanzen, extrem konzentrationsabhängig. Hierbei zeigt sich bereits bei $10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ein starkes Abweichen vom Absorptionsspektrum, eine Konzentration bei der in den anderen Verbindungen, die Form des Absorptionsspektrums noch im wesentlichen erhalten war. Bei $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ liegt auch bei den Triphenanthro[24]annulenen im wesentlichen ein Maximum bei 450 nm vor; das Anregungspek-

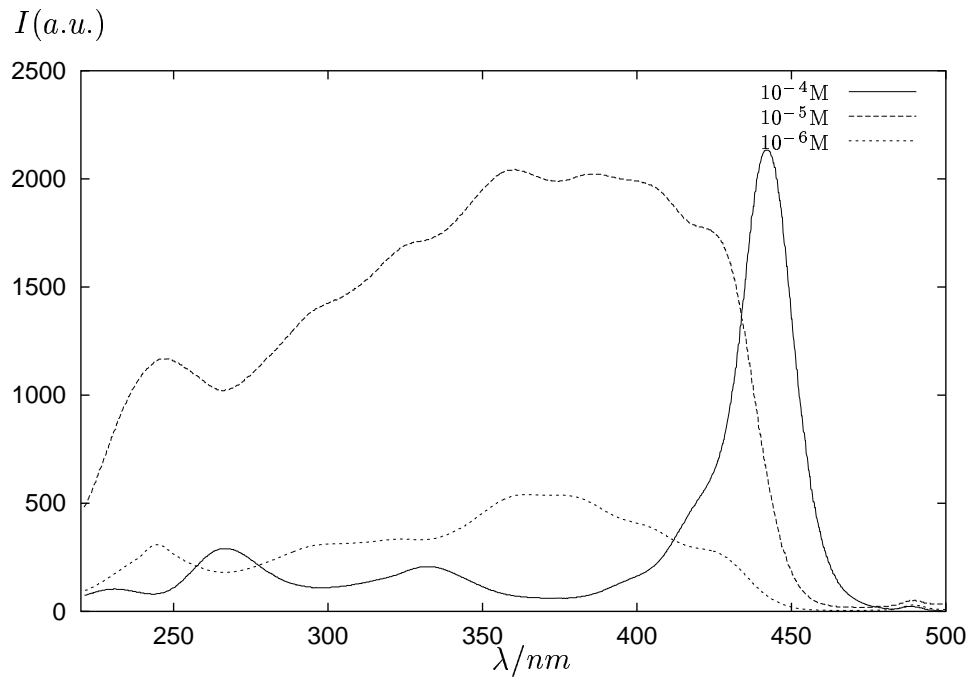


Abbildung 4.20: Fluoreszenzanregungsspektren des dodecyloxysubstituierten Tris(azaphenanthro)[18]annulen **45** in Cyclohexan; Beobachtet: 487 nm

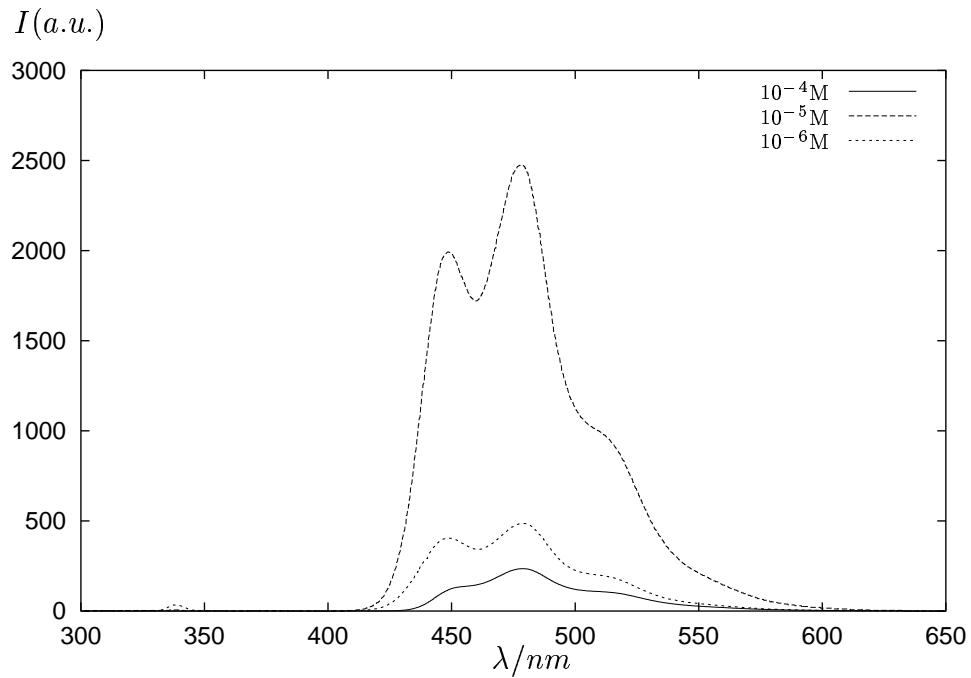


Abbildung 4.21: Fluoreszenzspektren des hexyloxysubstituierten Tris(azaphenanthro)[18]annulen **45** in Cyclohexan; Angeregt: 337 nm

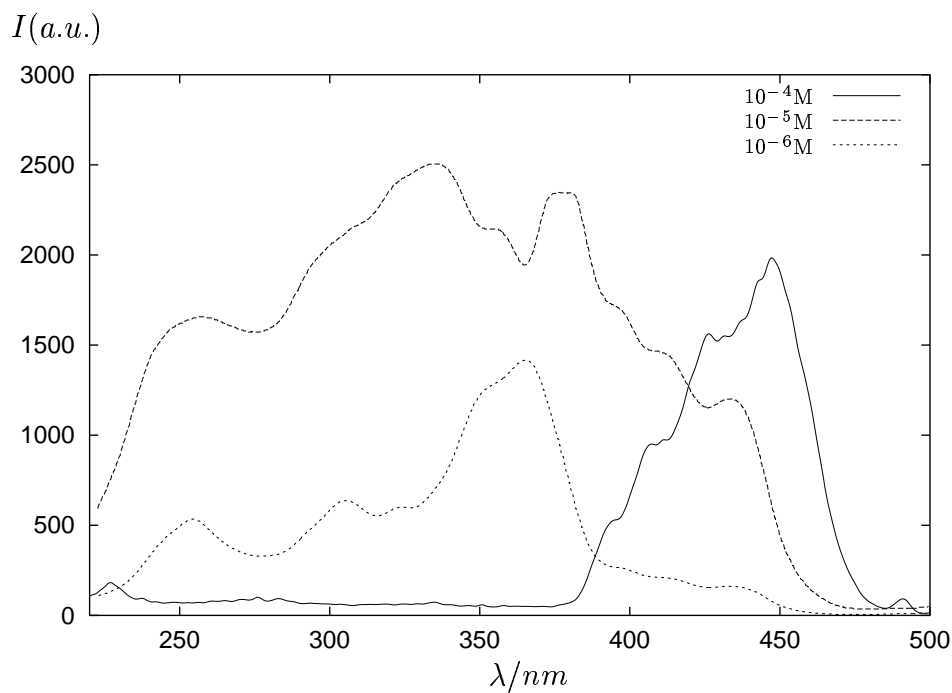


Abbildung 4.22: Fluoreszenzanregungsspektren des hexyloxy-substituierten Triphenanthro[24]annulens **14** in Cyclohexan; Beobachtet: 505 nm

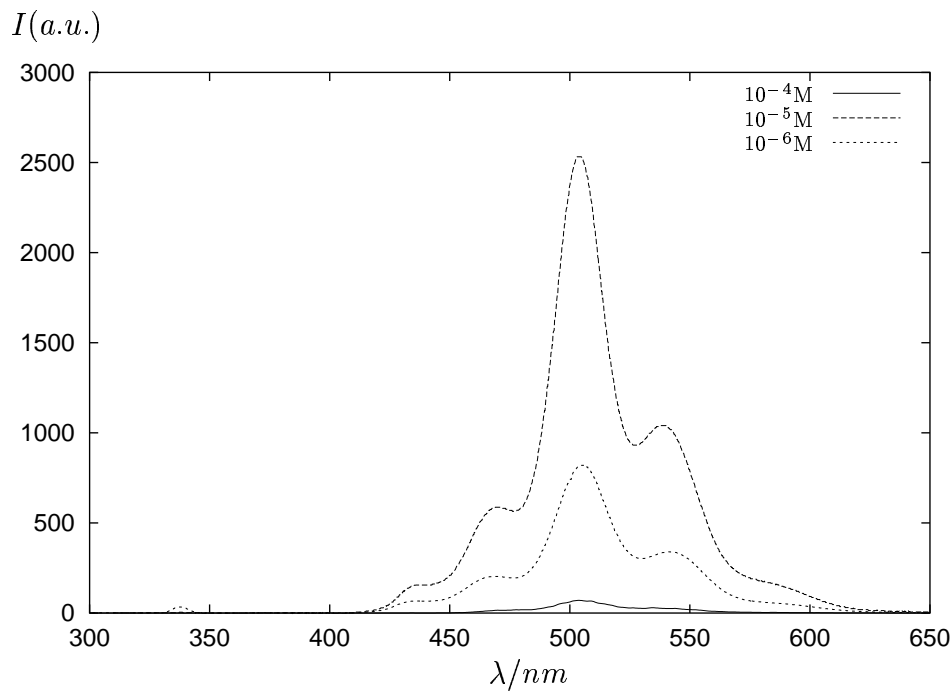


Abbildung 4.23: Fluoreszenzspektren des hexyloxy-substituierten Triphenanthro[24]annulens **14** in Cyclohexan; Angeregt: 337 nm

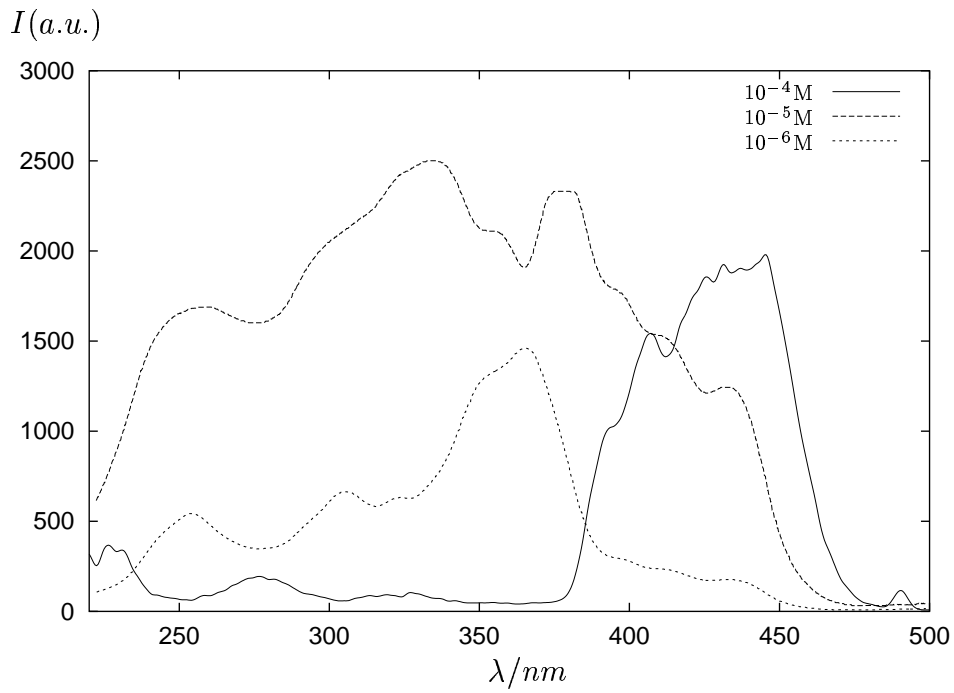


Abbildung 4.24: Fluoreszenzanregungsspektren des dodecyloxysubstituierten Triphenanthro[24]annulen **15** in Cyclohexan; Beobachtet: 505 nm

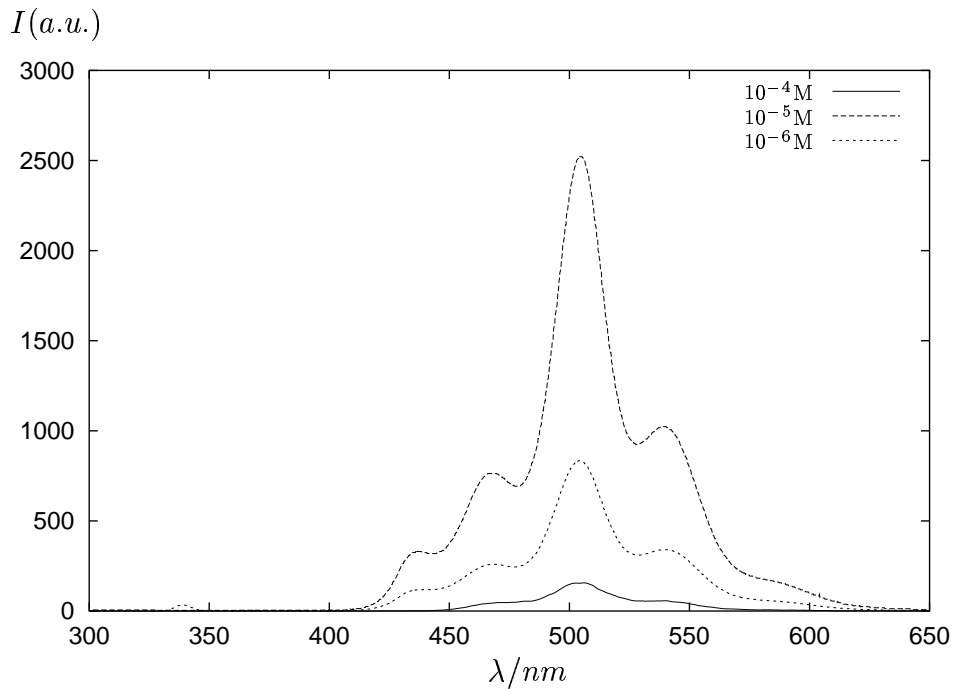


Abbildung 4.25: Fluoreszenzspektren des dodecyloxysubstituierten Triphenanthro[24]annulen **15** in Cyclohexan; Angeregt: 337 nm

trum ist also stark zu längeren Wellenlängen hin verschoben. Die Emissionsspektren sind, wie bei der Mehrzahl der Annulene, konzentrationsunabhängig. Das Fluoreszenzmaximum von 14,15 liegt bei 504 nm, lokale Maxima liegen bei 468 nm und 538 nm. Zu kürzerer und größerer Wellenlänge schließt sich noch jeweils ein schulterförmiger Ausläufer an.

4.2.4 Fluoreszenzlebensdauern

Bei der Messung der Fluoreszenzlebensdauern befinden sich zu Beginn alle Moleküle im elektronischen Grundzustand (S_1). Durch einen gepulsten He-Ne-Laser erfolgt die Anregung einiger Moleküle innerhalb einer kurzen definierten Zeitspanne ($\approx 1ns$). Eine CCD-Kamera detektiert zeitaufgelöst die durch Fluoreszenz emittierten einzelnen Photonen und deren Wellenlänge. Durch Akkumulation von etwa 1000 Laserpulsen erhält man so eine Fluoreszenzabklingkurve, die sich, je nach Anzahl der emittierenden Spezies, mit einer mono-, bi- oder höherexponentiellen Funktion beschreiben läßt. Eine Addition der zeitaufgelösten Spektren ergibt ein Fluoreszenzspektrum, das die Emission innerhalb des verwendeten Zeitfensters zeigt (hier 10 ns). Da man Excimerenbildung durch Diffusion innerhalb des hier gemessenen Zeitfensters ausschließen muß, kann die Fluoreszenz nur dann aus Excimeren erfolgen, wenn bereits ein Aggregat vor der Anregung vorgelegen hat. Weiterhin ist das Verschwinden von Excimeren durch Molekülbewegung innerhalb des Zeitfensters unwahrscheinlich. Das Auftreten von biexponentiellen Abklingkurven ist also ein sicheres Zeichen für das Vorliegen von Aggregation in Lösung. Der umgekehrte Schluß ist nicht möglich. Wenn eine Abklingkurve monoexponentiell ist, können in Lösung dennoch Aggregate und einzelne Moleküle nebeneinander vorliegen, wenn deren angeregte Zustände in etwa die gleiche Lebensdauer besitzen. Die Möglichkeit, daß neben Dimeren auch höher aggregierte Spezies vorliegen können, komplizieren die Interpretation der Fluoreszenzlebensdauern noch zusätzlich.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden mindestens 15 min mittels Durchleiten von Argon in der Fluoreszenzküvette entgast. Der Argonstrom wurde vorher mit dem Lösungsmittel (Cyclohexan) gesättigt, um eine Änderung der Konzentration zu verhindern. Danach wurde die Fluoreszenzlebensdauer mittels einer Hamamatsu-Single-Photon-Counting-Anlage gemessen. Die Meßanlage hatte folgenden Aufbau:

- Streak Scope C 4334 mit CO₂ Laser (337nm)
- Picosecond Lifetime Measurement System C 4780
- Macintosh PC mit Capture Card U 4790 und Fluoreszenz-Lifetime-Software V 2.43

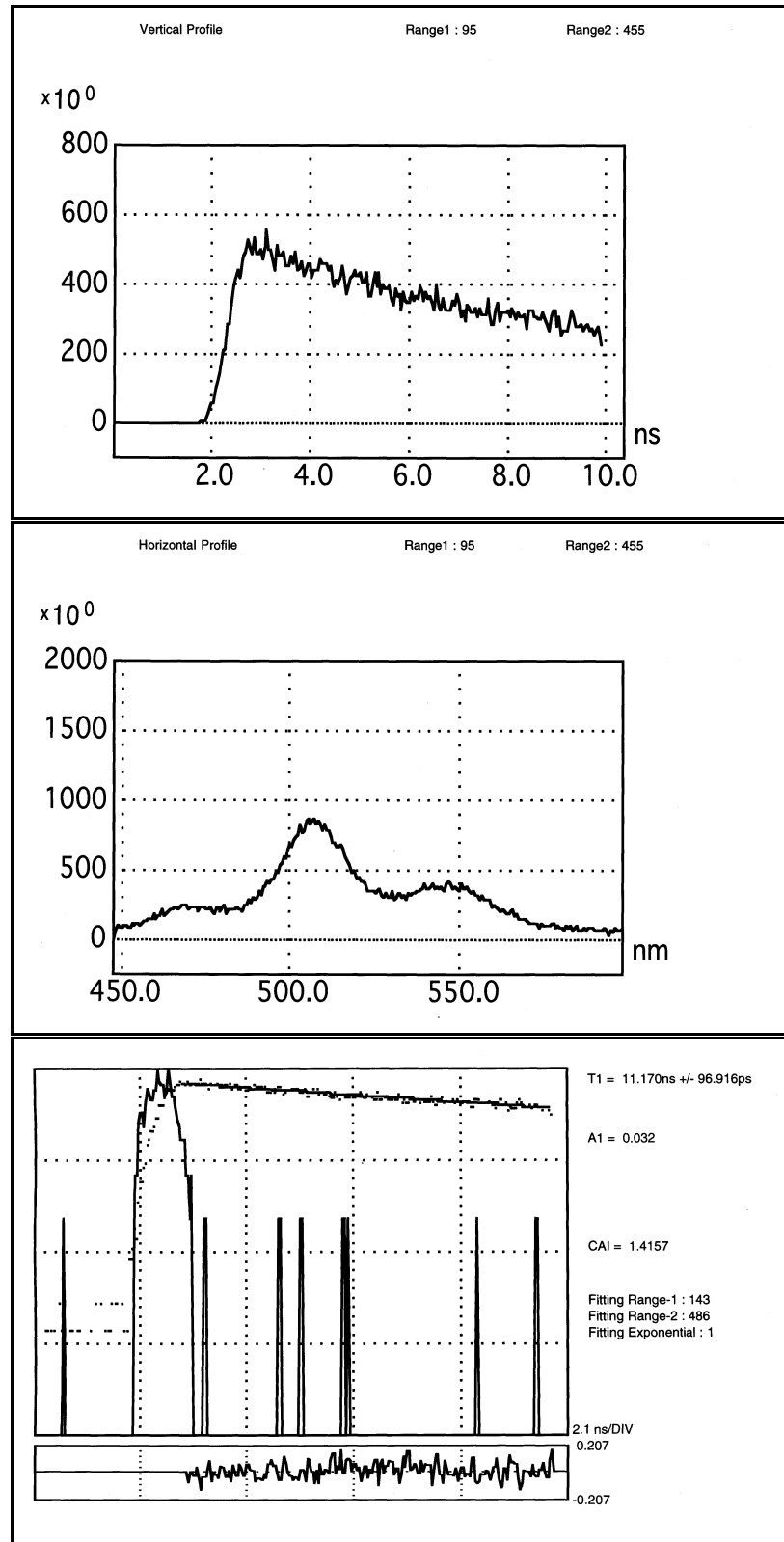


Abbildung 4.26: Fluoreszenzlebensdauer von **14** in Cyclohexan ($10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$): Abklingkurve, Fluoreszenzspektrum, monoexponentieller Fit nach 337 nm Laserpuls

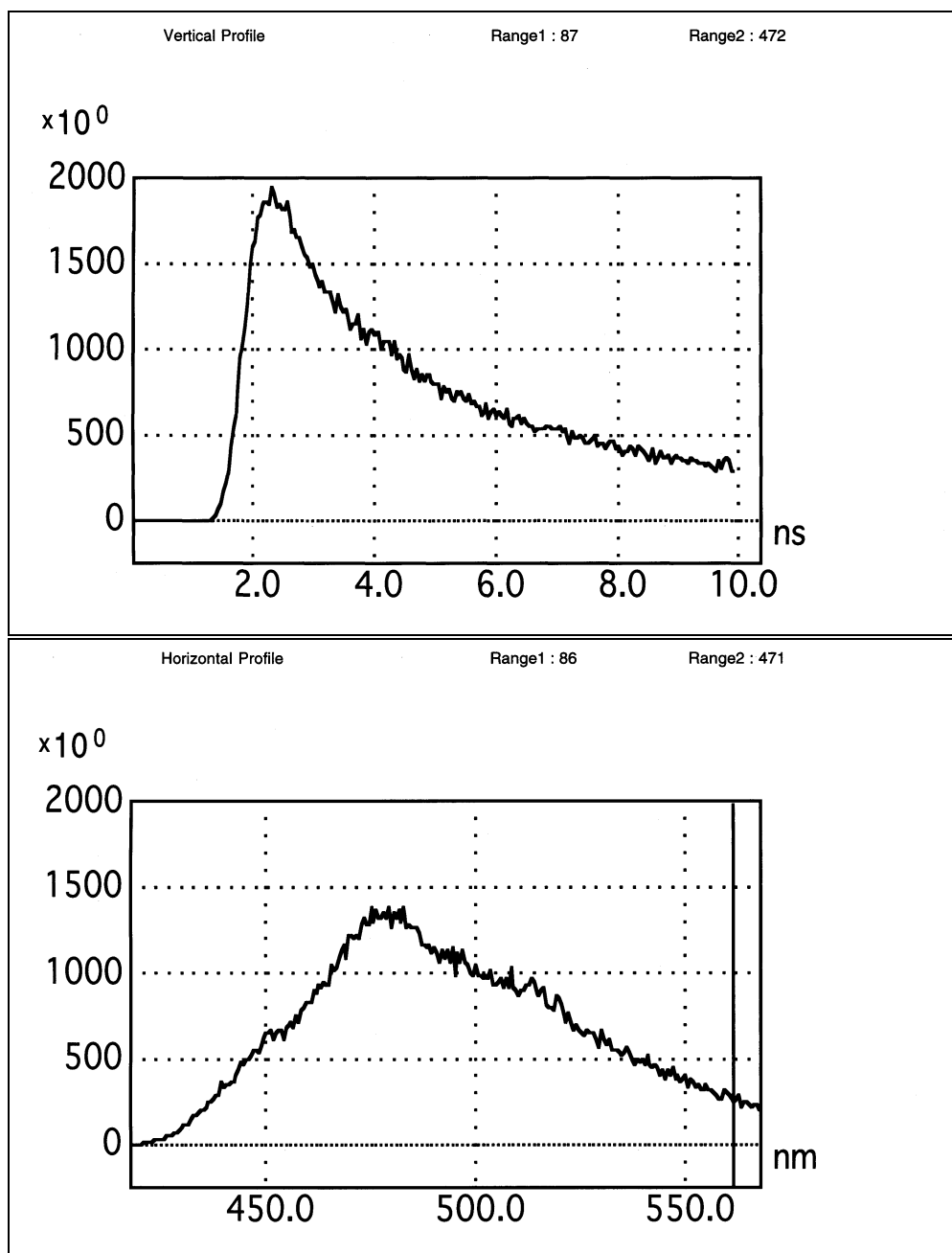


Abbildung 4.27: Fluoreszenzlebensdauer von **26** in Cyclohexan ($10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$): Abklingkurve, Fluoreszenzspektrum nach 337 nm Laserpuls

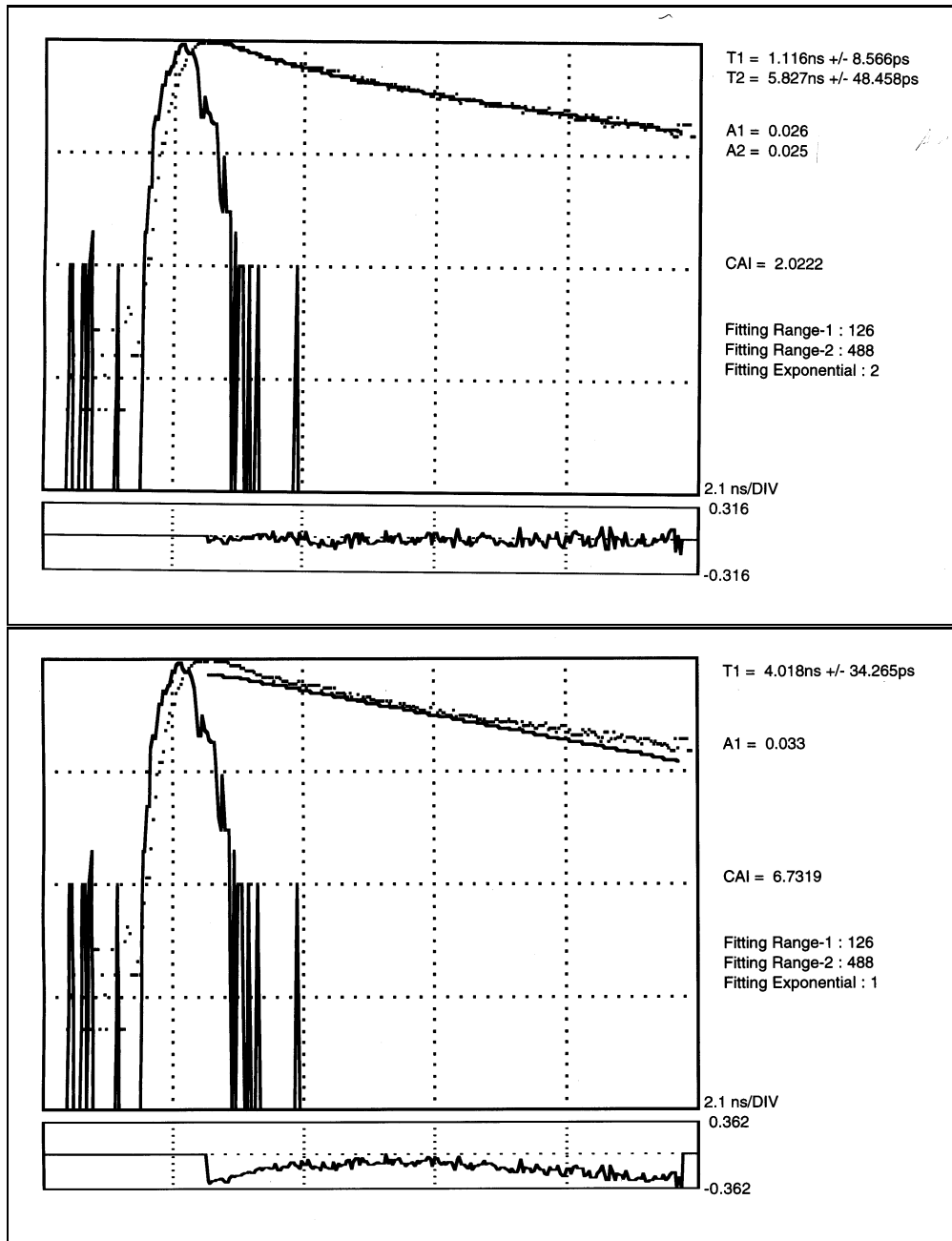


Abbildung 4.28: Fluoreszenzlebensdauer von **26** in Cyclohexan ($10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$): Auswertung mit biexp. und monoexp. Fitfunktion

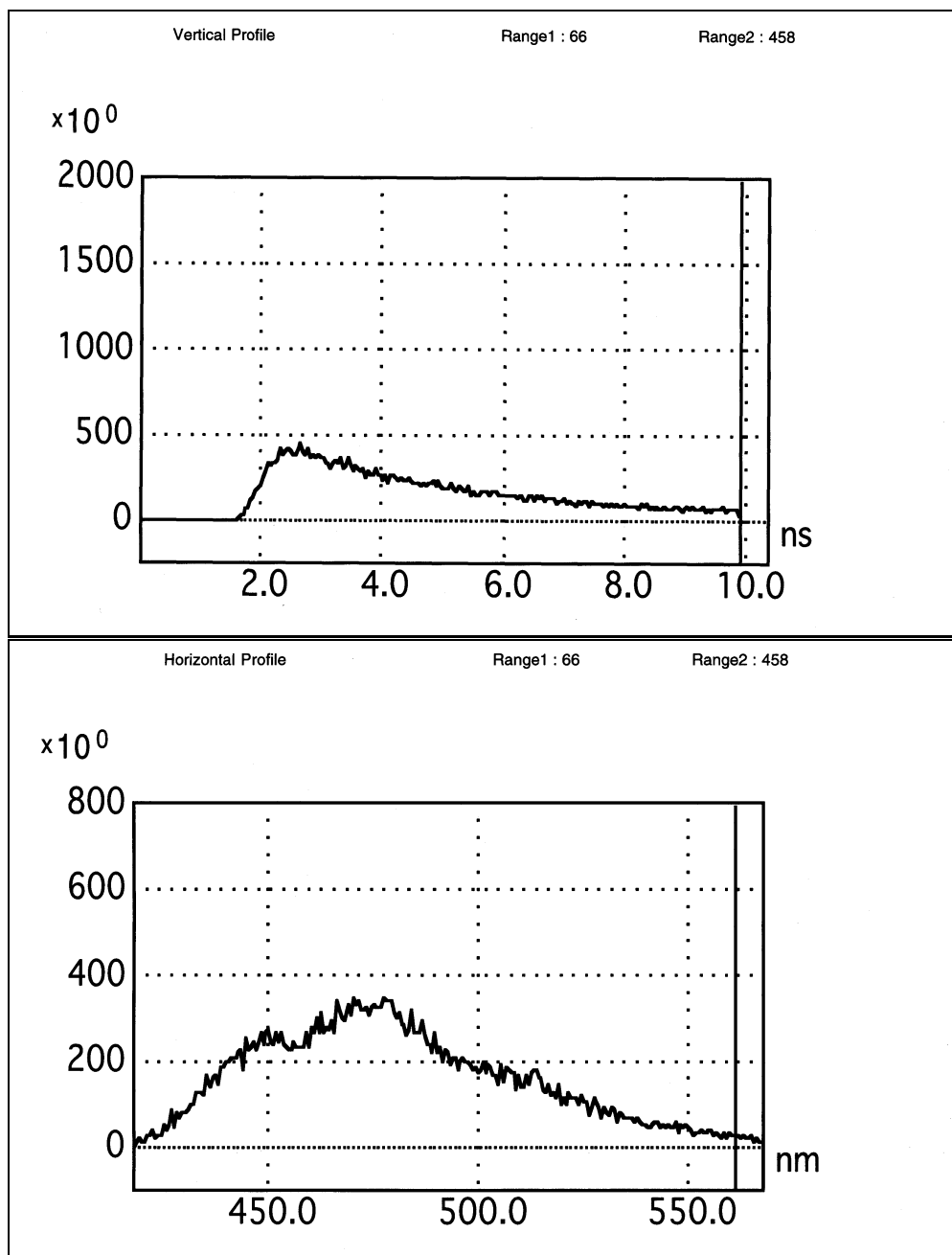


Abbildung 4.29: Fluoreszenzlebensdauer von **26** in Cyclohexan ($10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$): Abklingkurve, Fluoreszenzspektrum nach 337 nm Laserpuls

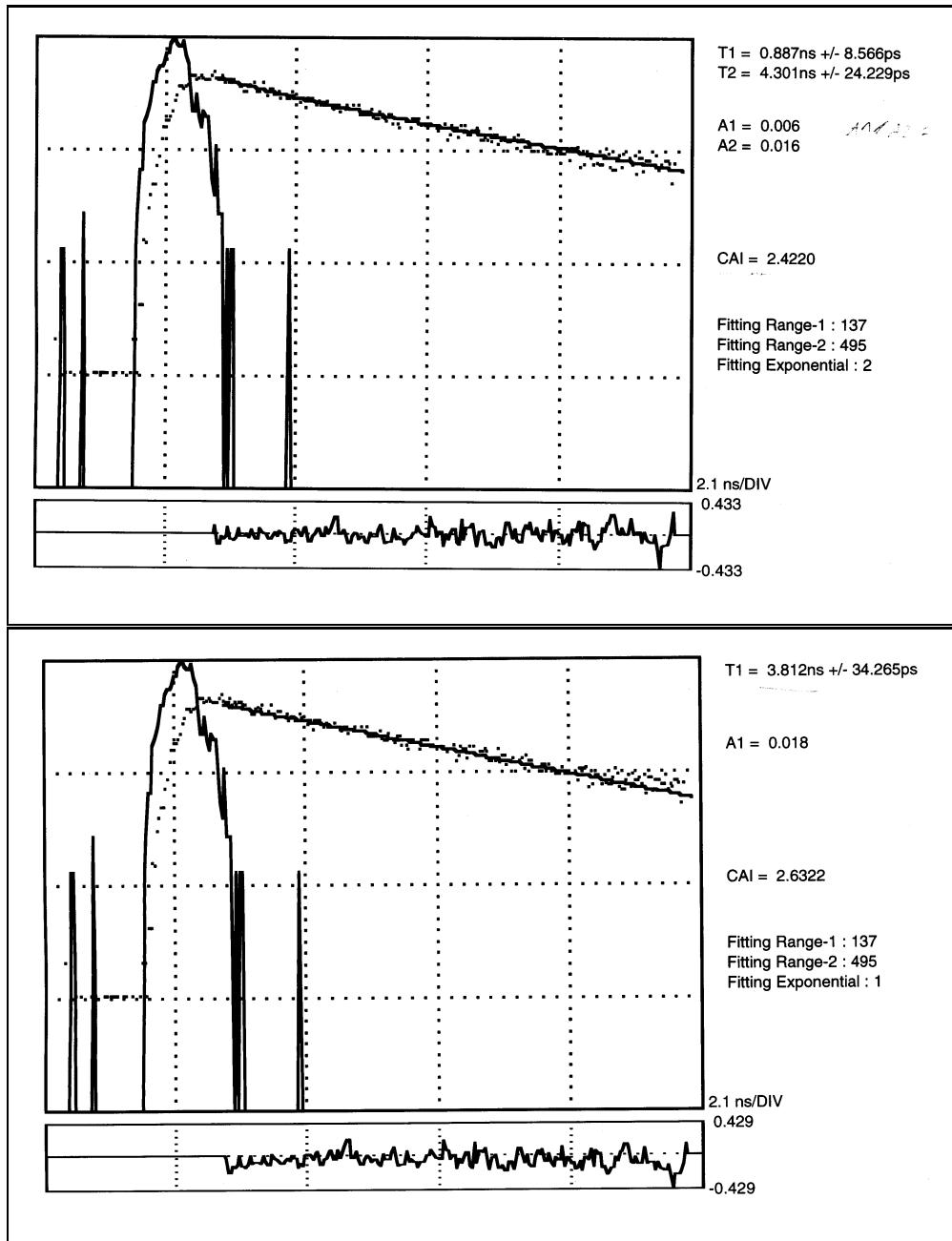


Abbildung 4.30: Fluoreszenzlebensdauer von **26** in Cyclohexan ($10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$): Auswertung mit biexp. und monoexp. Fitfunktion

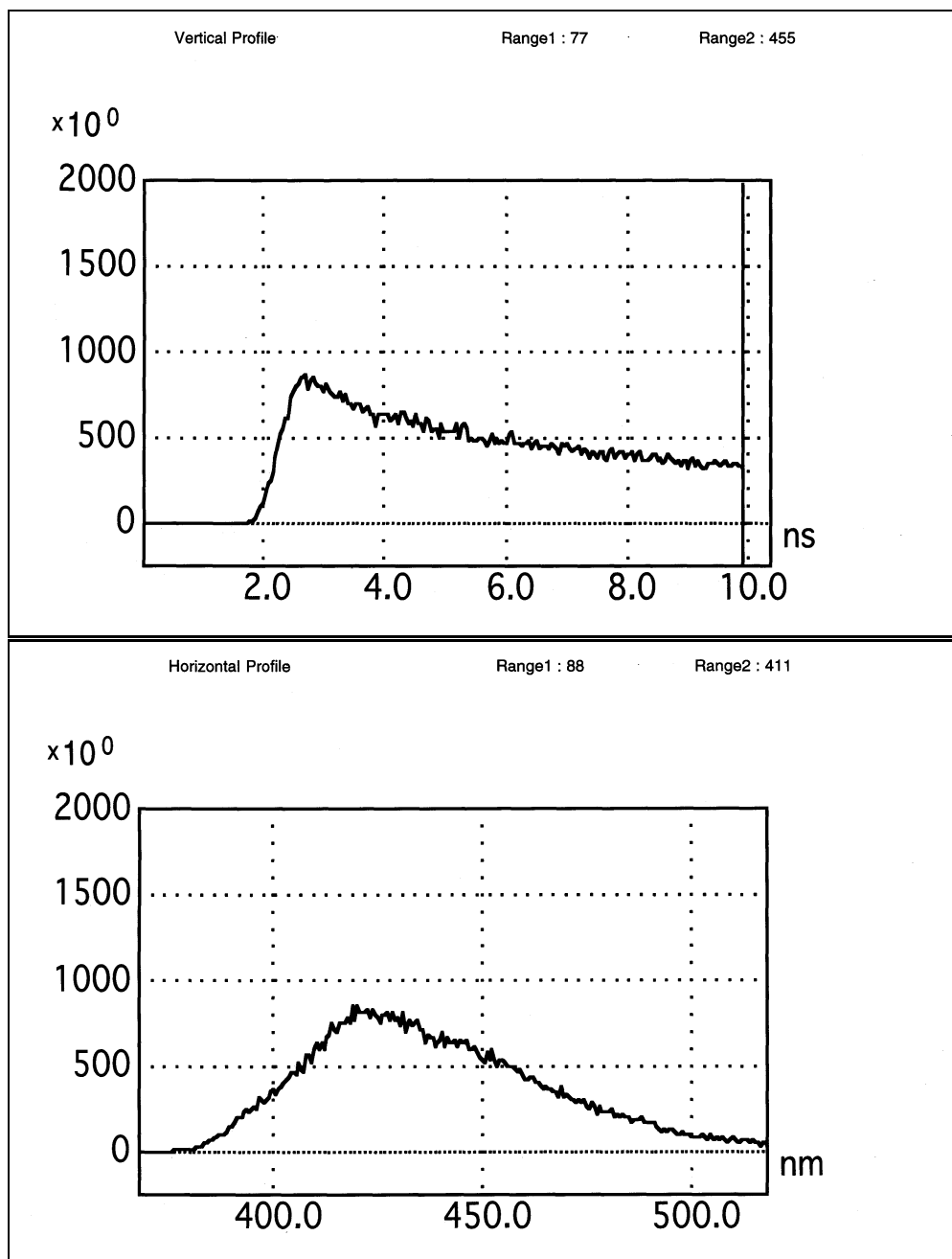


Abbildung 4.31: Fluoreszenzlebensdauer von **44** in Cyclohexan ($10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$): Abklingkurve, Fluoreszenzspektrum nach 337 nm Laserpuls

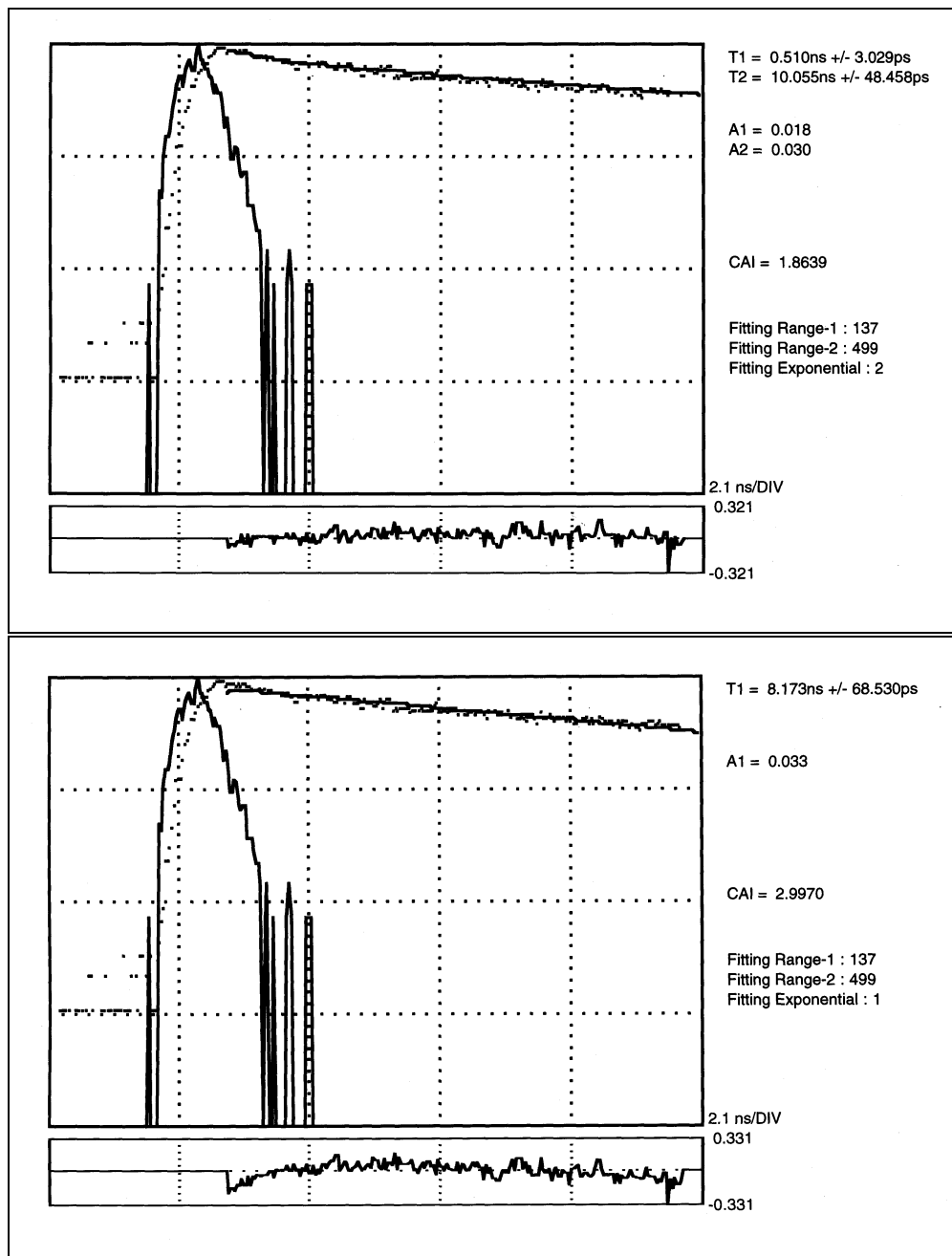


Abbildung 4.32: Fluoreszenzlebensdauer von **44** in Cyclohexan ($10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$): Auswertung mit biexp. und monoexp. Fitfunktion

Fluoreszenzlebensdauern mit monoexponentiellem Abklingverhalten in Cyclohexan (25 °C)					
Substanz		$10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
14	τ [ns]	13,3	13,3	16,0	11,2
	A	0,026	0,024	0,044	0,032
15	τ [ns]	12,8	9,1	8,0	7,5
	A	0,043	0,042	0,043	0,026
26	τ [ns]	(4,0)	(4,5)	4,5	3,8
	A	(0,033)	(0,041)	0,024	0,018
27	τ [ns]	(3,5)	(3,7)	3,9	3,7
	A	(0,031)	(0,035)	0,031	0,018
41	τ [ns]	8,0	8,2	8,2	7,3
	A	0,036	0,036	0,032	0,024
44	τ [ns]	unlöslich	8,2	7,6	6,3
	A		0,033	0,039	0,012
45	τ [ns]	3,6	4,0	3,8	3,5
	A	0,041	0,040	0,039	0,040

Fluoreszenzlebensdauern mit biexponentiellem Abklingverhalten in Cyclohexan (25 °C)					
Substanz		$10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
26	T ₁	1,1	1,4	–	–
	T ₂	5,8	5,6	–	–
	A ₁	0,026	0,017	–	–
	A ₂	0,025	0,031	–	–
27	T ₁	1,1	1,1	–	–
	T ₂	4,3	4,4	–	–
	A ₁	0,015	0,011	–	–
	A ₂	0,023	0,025	–	–
44	T ₁	unlöslich	0,5	–	–
	T ₂		10,1	–	–
	A ₁		0,018	–	–
	A ₂		0,030	–	–

Die Meßergebnisse ließen sich in der Regel gut durch monoexponentielle Funktionen beschreiben, nur im Fall der Triphenanthro[18]annule **26**, **27**, des Bis-(tert-butyl)tetrabenz[18]annulen **44** ist bei konzentrierten Lösungen eine biexponentielle Fitfunktion nötig. Die Interpretation der gemessenen Lebensdauer gestaltet sich als schwierig. Offensichtlich liegen neben Monomeren und Dimeren auch höher aggregierte Komplexe vor, die sich nicht unbedingt stark in ihren Fluoreszenzlebensdauern unterscheiden. Es fällt jedoch auf, daß bei der niedrigsten Konzentration normalerweise die kürzeste Lebensdauer gefunden wird. Oft durchläuft die mittlere Lebensdauer ein Maximum im mittleren Konzentrationsbereich. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß bei mittleren Konzentrationen vorwiegend Dimere oder Trimere im dynamischen Gleichgewicht vorliegen, während bei sehr niedriger Konzentration Monomere dominieren und bei hoher Konzentration größere Oligomere. Das Auftauchen eines biexponentiellen Abklingverhaltens bei großen Konzentrationen deutet auf eine neue aktivierte Spezies hin, die eine sehr kurze Lebensdauer von etwa 1 ns besitzt. Die Fluoreszenzspektren in den ersten 10 ns unterscheiden sich in keinem Fall von denen die man bei konstanter Anregung erhält. Es finden also aus dem angeregten Zustand keine Molekülbewegungen statt, die zur Bildung oder Vernichtung von Excimeren führen, wie man dies zum Beispiel beim Pyren selbst findet. Das Tripyreno[18]annulen **41** liefert einen deutlichen Hinweis für die Charakteristik der vorliegenden Aggregate. Es ist schon lange bekannt, daß Pyren nach Anregung stabile Excimere ausbildet und es zu einer Veränderung in den Emissionsspektren innerhalb von etwa 30 ns nach der Anregung durch einen Laserpuls kommt. Dieser Prozeß ist stark konzentrationsabhängig. Im Fall von **41** findet man jedoch einen, über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich, konstanten Wert für die Fluoreszenzlebensdauer von etwa 8 ns. Dies läßt den Schluß zu, daß bereits vor der Anregung durch das Laserlicht im wesentlichen Aggregate vorgelegen haben, die nach Anregung als Excimere vorliegen. Diese Argumentation wird gestützt durch die Tatsache, daß die Emissionsspektren, die über die ersten 10 ns akkumuliert werden, sich nicht unterscheiden von denen, die aus konventionellen UV-VIS Spektrometern mit konstanter Anregung gewonnen werden. Man kann also davon ausgehen, daß die Excimere (S_1) aus Aggregaten gebildet werden und auch wieder zu Aggregaten im Grundzustand (S_0) zerfallen und dies selbst bei extrem niedrigen Konzentrationen von $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Da die Triphenanthro[18]annulene im wesentlichen die gleiche Molekülstruktur haben, kann man auch hier von Dimeren bis zu $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ausgehen. Dafür spricht auch die Bildung von Gürtelcyclophanen, die selbst bei diesen hohen Verdünnungen beobachtet wird^{[8][36]}. Das Auftreten von biexponentiellem Abklingverhalten bei höherer Konzentration ist also höchstwahrscheinlich auf höhere Aggregate zurückzuführen. Ähnliche Überlegungen lassen sich auch für die Triphenanthro[24]annulene **14**, **15** anstellen, auch hier liegen vermutlich Dimere auch bei hoher Verdünnung vor, bei höheren Konzentrationen (10^{-3} – $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) gewinnen höhere Aggregate an Bedeutung. Für

die übrigen hier gezeigten Annulene scheint das gleiche zu gelten.

4.3 Phasenverhalten

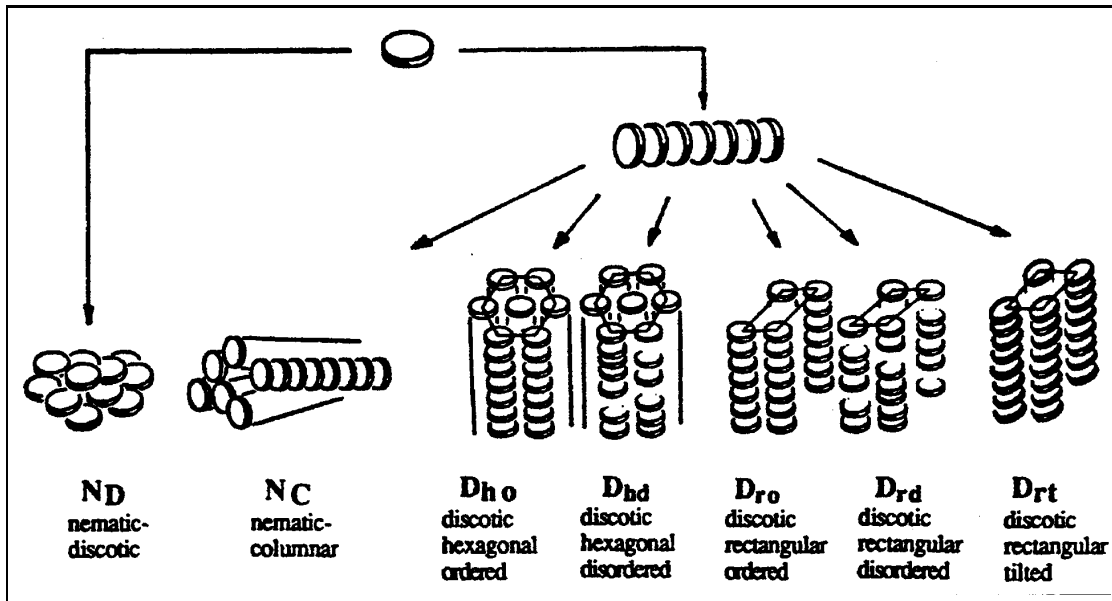
4.3.1 Allgemeines über diskotische Flüssigkristalle

Seit mehr als 100 Jahren sind Verbindungen bekannt^[50] die nicht, wie normalerweise üblich, vom kristallinen Zustand direkt in den flüssigen Zustand übergehen, sondern ab einer bestimmten Temperatur eine oder mehrere unterschiedlich geordnete Mesophasen durchlaufen. Innerhalb dieser Mesophasen liegen immer noch richtungsabhängige physikalische Eigenschaften wie im Kristall vor (Anisotropie), gleichzeitig kommt es aber zu einer starken Herabsetzung der Viskosität, wodurch die Verbindung eher einer Flüssigkeit ähnelt. Aus diesem Grunde nennt man diese Phasen auch Flüssigkristallphasen oder englisch LC-Phasen (liquid crystal). Die Charakterisierung von Mesophasen erfolgt in der Regel durch Polarisationsmikroskopie, Differentialkalorimetrie und Röntgenkleinwinkelstreuung. In schwierigen Fällen sind aufwendigere Methoden, wie zum Beispiel Elektronenmikroskopie notwendig.

Flüssigkristalline Verbindungen können in zwei Hauptklassen eingeteilt werden, in diskotische (scheibenförmige) und in calamitische (stäbchenförmige) Systeme.^{[51][52]} Als Übergangsfälle zwischen diesen beiden Klassen können phasmidische Systeme genannt werden.^[53] Allen Systemen ist gemein, daß sie zur Ausbildung von Mesophasen eine starre Einheit im Kern besitzen, an die flexible Flügelketten angefügt sind. Dies scheint eine notwendige Bedingung für die Ausbildung von Mesophasen zu sein. Als Grund für die Ausbildung solcher Phasen wird die starken Wechselwirkungen zwischen den starren Molekulkernen und die gleichzeitige Abstoßung durch flexible Seitenketten diskutiert.^[52] Eine andere Theorie führt die Bildung von Mesophasen auf eine Mikrophasenseparation zurück, bei der die Grenzfläche zwischen den chemisch unterschiedlichen Molekülsegmenten minimiert wird^[68].

Bisher finden nur calamitische Flüssigkristalle in der Technik Anwendung.^{[54][55]} Diskotische Systeme werden aufgrund von ihrer interessanten Eigenschaften und potentiellen Anwendungen z.B. als Photoleiter jedoch weiterhin untersucht^{[56][57]}. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Systemen handelt es sich um diskotische Moleküle, deshalb wird im weiteren nur auf die Eigenschaften diskotischer Flüssigkristalle eingegangen.

In den 20er Jahren erkannte Vorländer^[58], daß neben stäbchenförmigen auch flache, sternförmige oder gekreuzte Moleküle als mögliche Flüssigkristalle in Frage kommen. Die erste Mesophase auf Basis von Diskoten wurde 1961 bei der Pyrolyse von Steinkohleteer als "carbonaceous" Mesophase entdeckt^[59]. Hierbei handelte es sich um ein uneinheitliches Gemisch großer scheibenförmiger polykondensierter Aromaten. Erst 1977 gelang Chandrasekhar^[60] die Synthese definierter Diskoten

Abbildung 4.33: Klassifizierung diskotischer LC-Phasen^[61]

auf Basis von Hexakis(n-alkanoyloxy)benzolen.

Die Klassifizierung der diskotischen Mesophasen erfolgt, ähnlich wie bei den calamitischen Mesophasen, anhand ihres Ordnungsgrades^[61]. Im Gegensatz zu den calamitischen Phasen bilden sich häufig kolumnare Phasen aus. Es handelt sich hierbei um Molekülstapel in denen die Moleküle versetzt oder nichtversetzt mit gleichem Abstand oder unterschiedlichen Abständen angeordnet sein können. Die Kolumnen selbst können eine hexagonale oder kubische Anordnung einnehmen (Abb. 4.33).

Wie schon erwähnt wurde, sind zum auftreten von LC-Phasen attraktive intermolekulare Kräfte notwendig die in der der Regel aus Kern-Kern-Dispersionswechselwirkungen (z.B. π -Stacking^[62] bestehen. Daneben müssen Wechselwirkungen der aliphatischen Seitenketten zwischen den Molekülen auftreten, die im Richtigen Verhältnis zu den Kernwechselwirkungen stehen müssen. Dieses Verhältnis kann zum Beispiel mit der Zahl und der Kettenlänge der Seitenkette abgestimmt werden. Das Verhältnis aus Kerngröße und Größe der Seitenkette das nötig ist um Mesophasen auszubilden, konnte bisher nur als empirische Größe ermittelt werden und ist noch weitgehend unverstanden.^{[3][63][64][66][67]}

Die hier gezeigten alkoxy-substituierten Annulene mit Hexyloxy- und Dodecyloxyseitenketten bilden, wie ähnliche Systeme^{[8][9]} auch, kolumnare Flüssigkristallphasen über einen großen Temperaturbereich aus. Die Übergangstemperaturen sind dabei von der Kettenlänge der Alkoxy-substituenten und der Größe des aromatischen Kerns abhängig.

4.3.2 [18]Annulene

Das nonakis(hexyloxy)substituierte Triphenanthro[18]annulen **26** ist bereits in einer früheren Arbeit^[8] untersucht worden. Die Verbindung bildet Flüssigkristallphasen aus, die bis 355 °C beständig sind. Danach zerfällt die Phase aufgrund von Zersetzung. Ein ähnliches System^[8] das sich nur durch die Position der Substituenten unterscheidet, aber die gleiche Substituentenzahl und Kettenlänge besitzt, zeigt ein nahezu identisches Verhalten. Röntgenkleinwinkelstreuung an diesem Analogsystem hat Hinweise auf hexagonal-kolumnare Phasen ergeben.

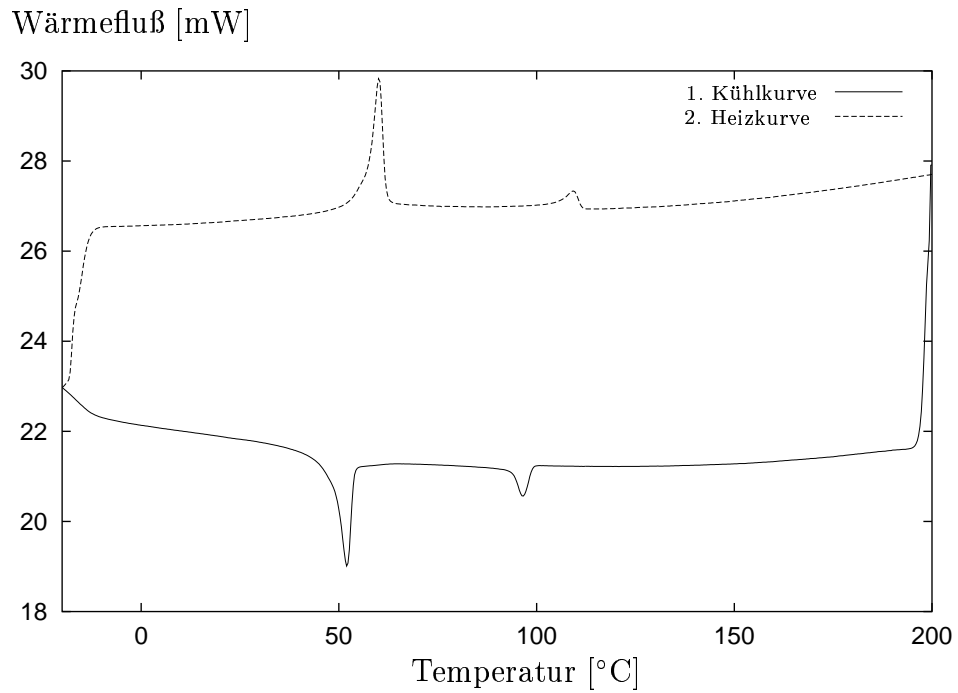
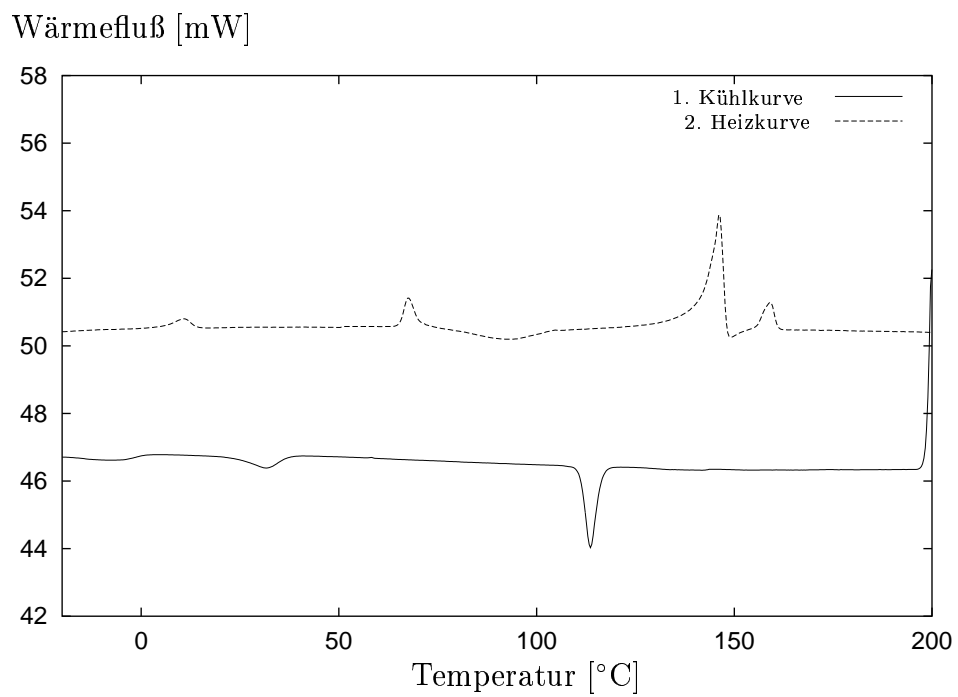
Beim nonakis(dodecyloxy)substituierten Triphenanthro[18]annulen **27** beobachtet man im DSC einen Übergang bei etwa 170 °C, der dem Übergang in die Isotrope Phase entspricht. Dieser Übergang kann nur in der Abkühlkurve beobachtet werden, was auf einen kinetischen Effekt schließen läßt. Langsames Abkühlen aus der isotropen Schmelze führt zum wachen einer mosaikartigen Textur (Abb. 4.43), die auch schon bei einem analogen System beobachtet^[8] und einer D_h -Phase zugeordnet wurde.

Die nonakisalkoxysubstituierten Tripyreno[18]annulene **41**, **42** unterscheiden sich in ihrer Molekülstruktur von den oben beschriebenen Triphenanthro[18]annulenen **26**, **27** nur durch drei zusätzlich ankondensierte Benzoleinheit. Daher läßt sich in erster Näherung ein ähnliches Phasenverhalten erwarten. Es zeigt sich jedoch, daß ein ähnliches Verhalten nur bei den Hexyloxysystemen **26**, **41** zu finden ist. Verbindung **41** bildet ebenfalls Flüssigkristallphasen aus, die bis über 300 °C stabil sind. Die DSC Messung von **41** (Abb. 4.34) zeigt neben dem Aufschmelzen der Hexyloxyketten und dem daraus resultierenden Übergang in die Mesophase bei 60 °C, noch einen weiteren Phasenübergang bei 111,4 °C. Im Polarisationsmikroskop kann dieser Übergang nicht beobachtet werden. Man findet eine unspezifische Phase die bei Temperaturen über 150 °C leicht scherbar ist, aber keine merkliche Veränderung beim Aufheizen zeigt. Die dodecyloxysubstituierten Systeme **27** und **42** unterscheiden sich deutlich voneinander. Während die Phenanthroverbindung bei etwa 170 °C isotrop aufschmilzt, bleibt beim Pyrenosystem die beobachtete Mesophase bis 300 °C stabil, dann setzt ein Abbau, der bei dieser Temperatur, schlierenartigen Textur ein. Auch hier ist die Substanz bei Temperaturen über 150 °C leicht scherbar. Im DSC findet man, neben dem Übergang in die LC-Phase bei -4 °C durch Aufschmelzen der Dodecyloxygruppen, einen weiteren sehr schwachen Übergang bei 123,4 °C. Dieser Übergang ist auf eine Änderung im Ordnungsgrad der LC-Phase zurückzuführen, ist aber im Polarisationsmikroskop nicht beobachtbar. In der Röntgenkleinwinkelstreuung an **42** beobachtet man bei Raumtemperatur drei Reflexe die Abständen von 29,4 Å, 27,5 Å, und 24,3 Å entsprechen. Nach Aufheizen der Probe auf 120 °C und langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur zeigt eine erneute Messung höhere Intensitäten der Reflexe bei unveränderter Lage. Der Ordnungsgrad der Probe ist also angestiegen. Die beobachteten Reflexe stehen in keiner Beziehung zueinander, die eine weitere Zuordnung der Phase erlaubt, man kann jedoch aufgrund

der wenigen beobachteten Reflexe mit Sicherheit sagen, daß eine LC-Phase vorliegen muß. Um eine genauere Aussage über die LC-Phasen zu bekommen sind elektronenmikroskopische Untersuchungen geplant.

4.3.3 [24]Annulene

Die hexyloxy- und dodecyloxysubstituierten [24]Annulene **14**, **15** sind ebenfalls über große Temperaturbereiche flüssigkristallin. Für das Hexyloxysystem, das wie in Kapitel 4.1 gezeigt, eine extrem starke Aggregationstendenz besitzt, findet man im Polarisationsmikroskop ebenfalls Mesophasen bis über 300 °C. Beim Aufheizen ändert sich die Gestalt der gefundenen Texturen, wie man in den Abbildungen 4.36–4.39 gut erkennt. Auch hier sind die Texturen bei höheren Temperaturen sehr gut scherbar. In den DSC Aufnahmen von (Abb. 4.35) erkennt man mehrere Übergänge, die auf mehrere Phasen hindeuten die sich ineinander umwandeln. Beim Dodecyloxysystem **15** ist das Verhalten weniger komplex. Im DSC findet man in der Heizkurve nur zwei Phasenübergänge, einen endothermen Übergang in die Mesophase bei 26 °C und einen exothermen Übergang in die isotrope Phase bei 70 °C. Langsames Abkühlen aus der isotropen Phase führt nach mehreren Stunden zu einem Wachsen von ausgeprägten Texturen die man für Sphäroliten findet (Abb. 4.40–4.42). Auch bei diesen Verbindungen sind zur genauen Bestimmung der Phasen elektronenmikroskopische Untersuchungen geplant.

Abbildung 4.34: DSC von 41Abbildung 4.35: DSC von 14

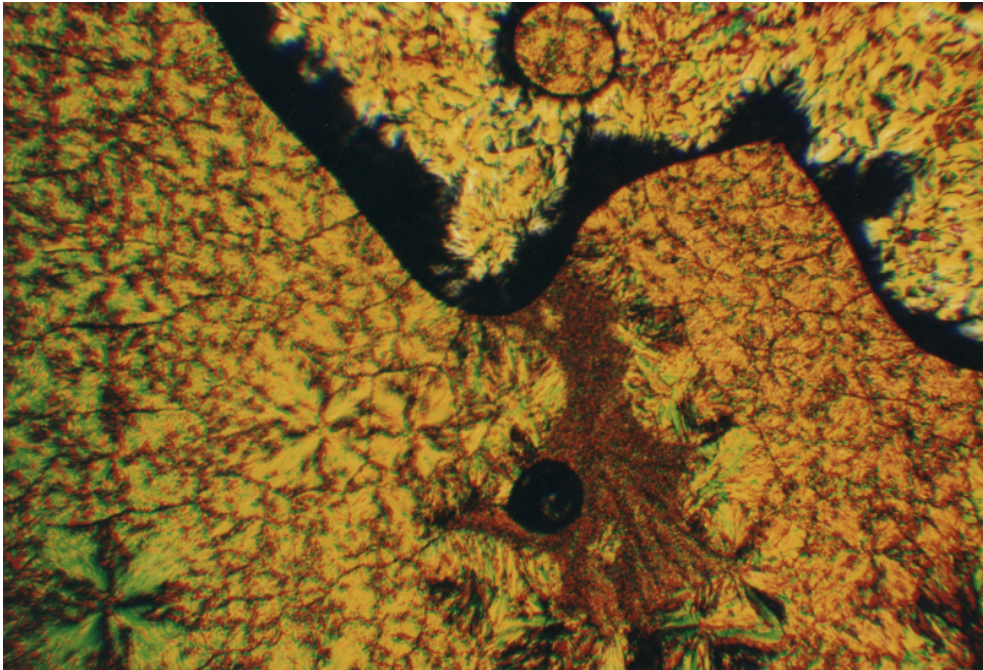


Abbildung 4.36: 14 bei 21 °C

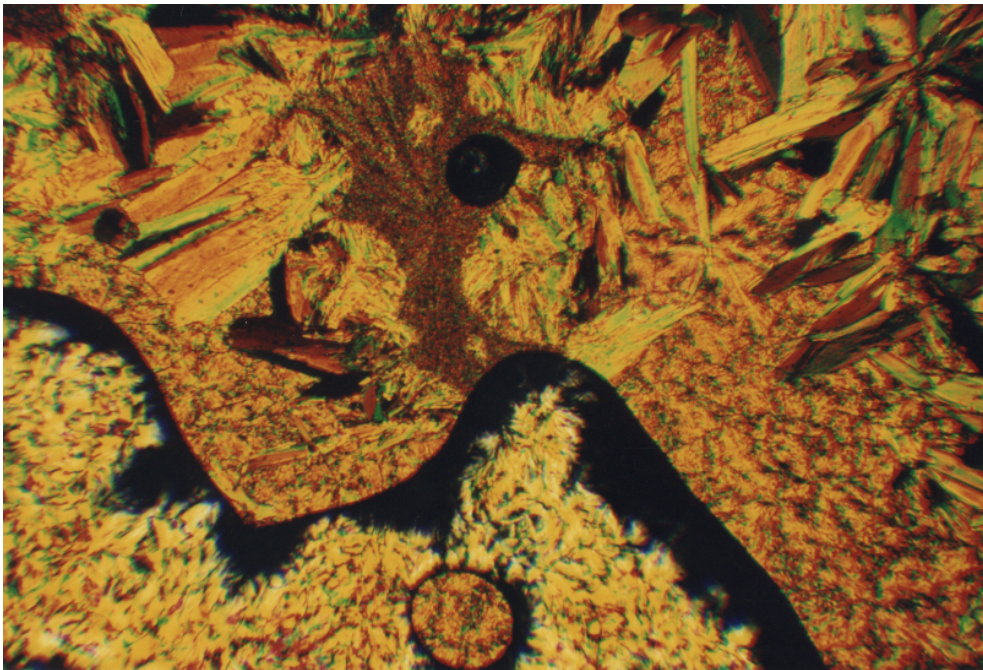
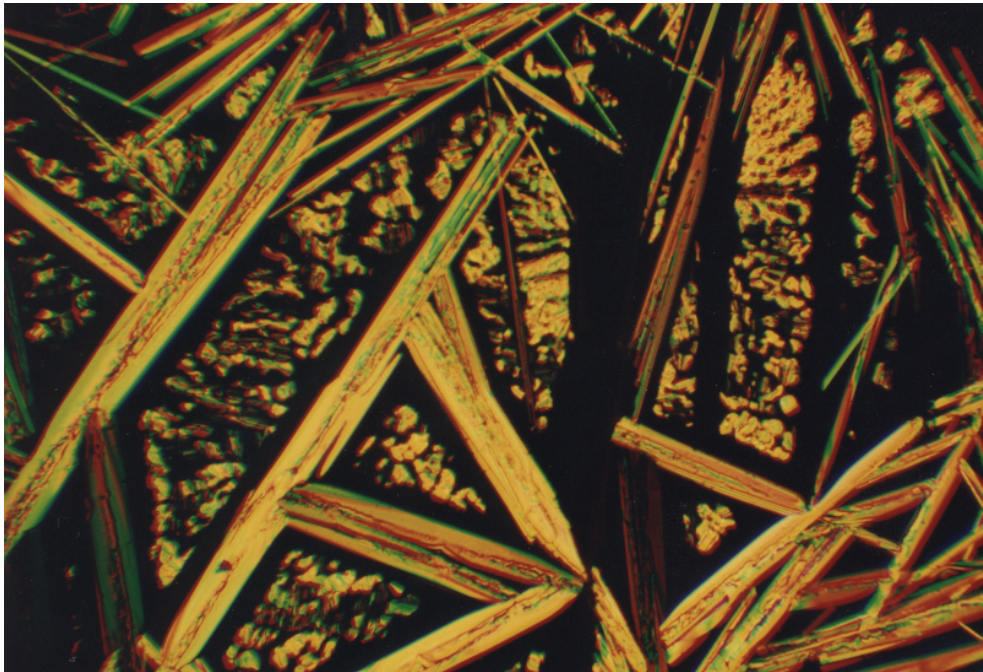
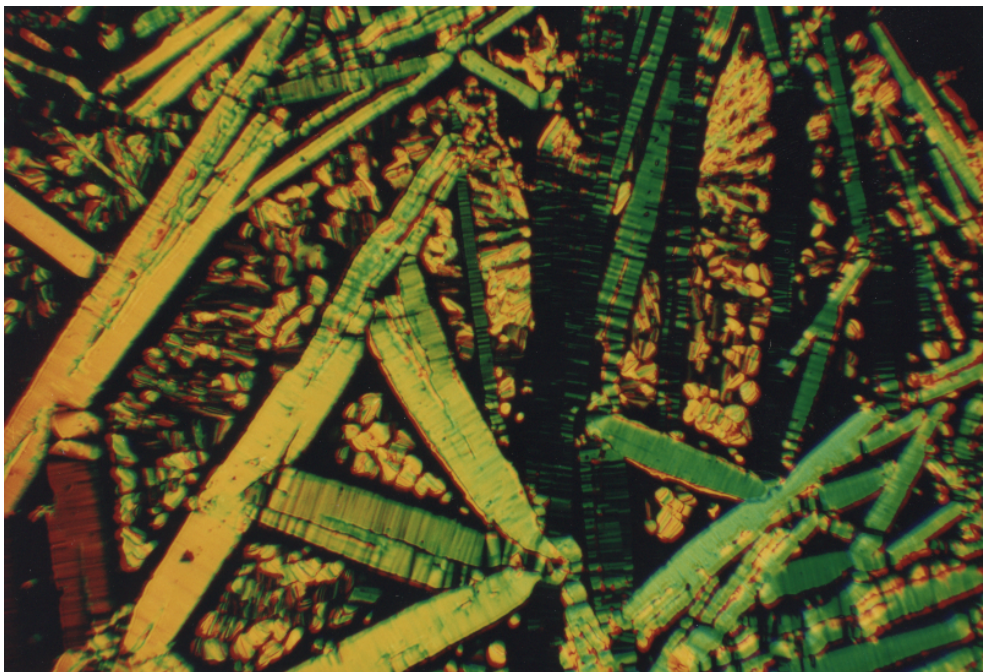


Abbildung 4.37: 14 bei 88 °C

Abbildung 4.38: 14 bei 162 °CAbbildung 4.39: 14 bei 260 °C

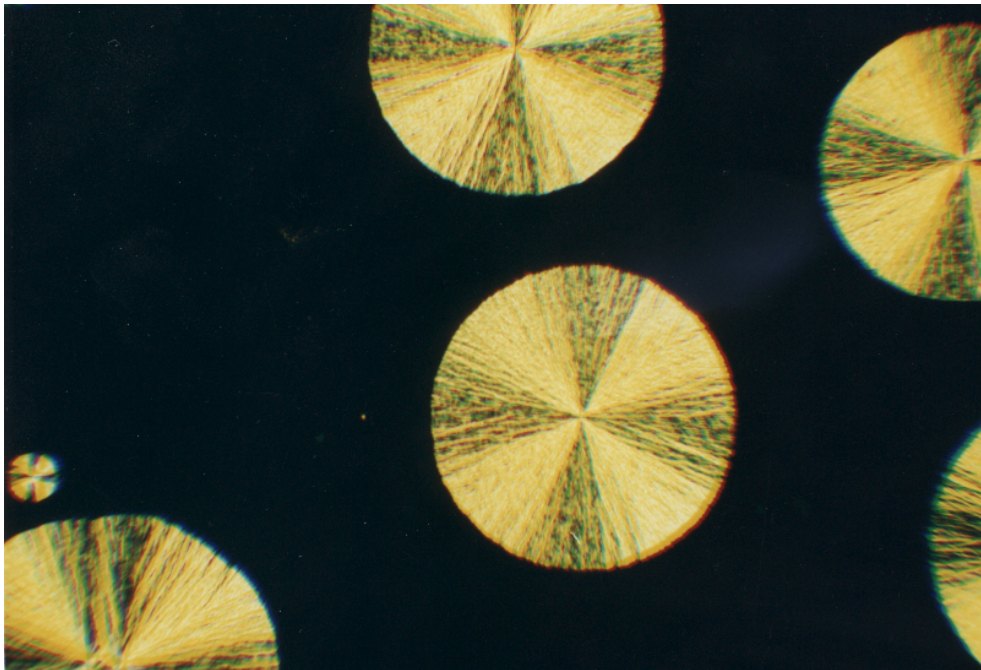


Abbildung 4.40: Wachsen der Mesophase von 15 bei 54 °C nach 30 min

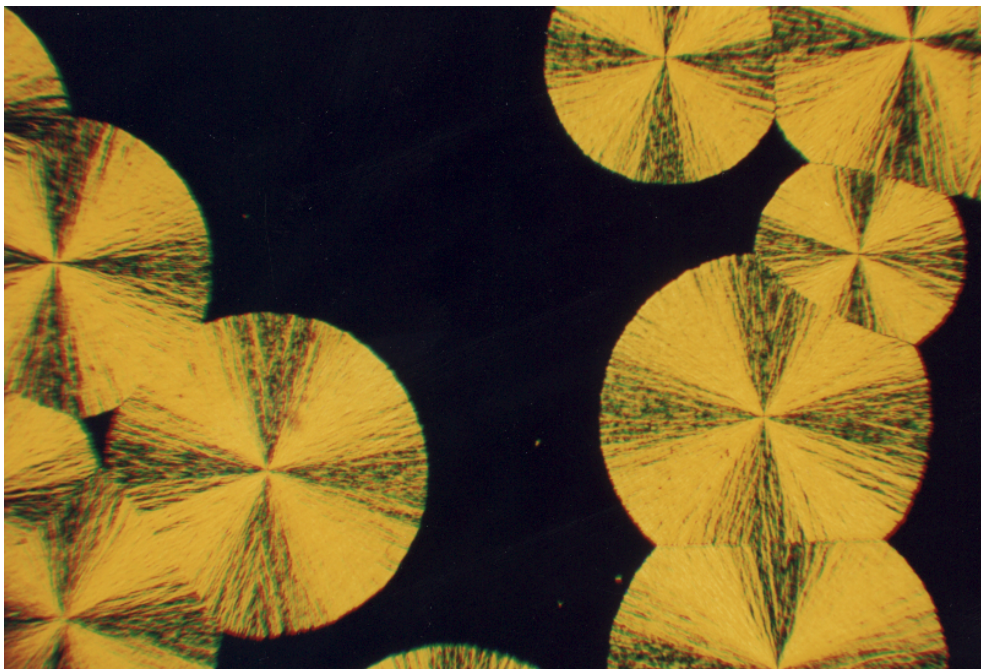


Abbildung 4.41: Wachsen der Mesophase von 15 bei 54 °C nach 1 h

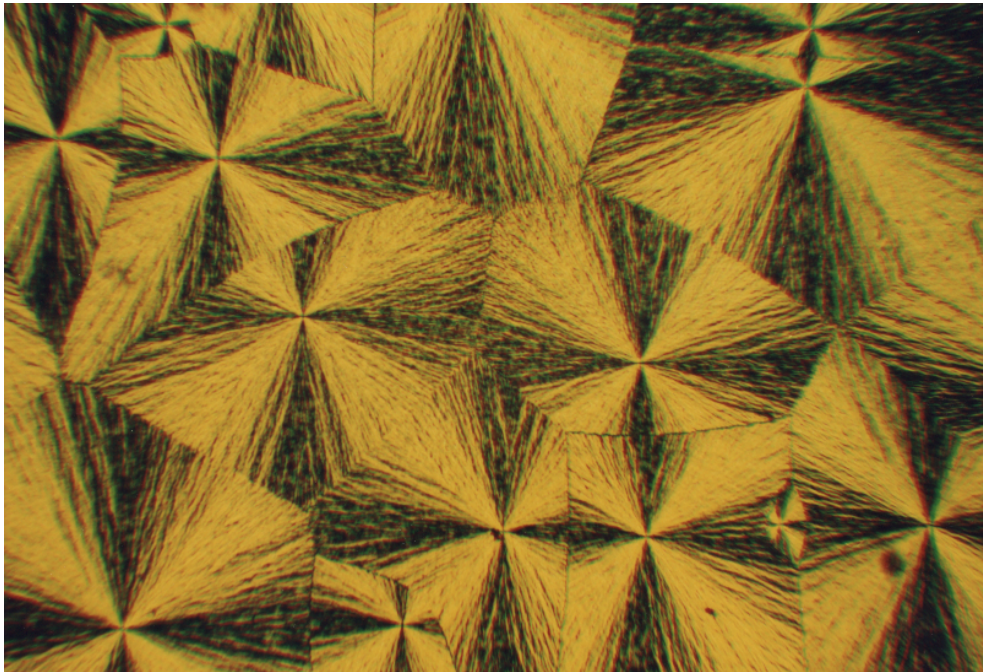


Abbildung 4.42: Wachsen der Mesophase von 15 bei 54 °C nach 1,5 h

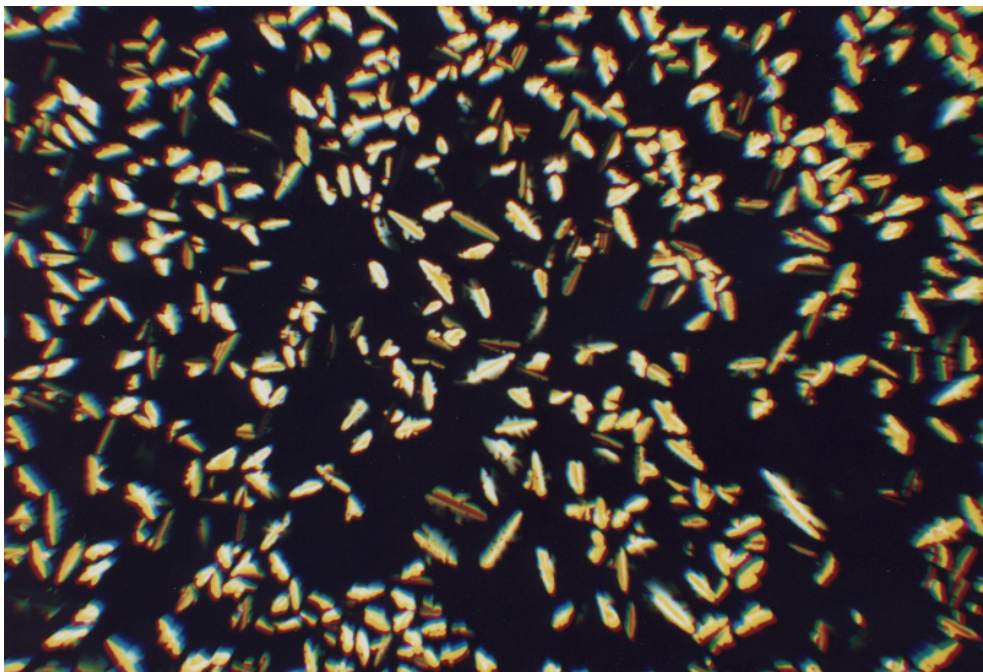


Abbildung 4.43: 27 bei 98 °C

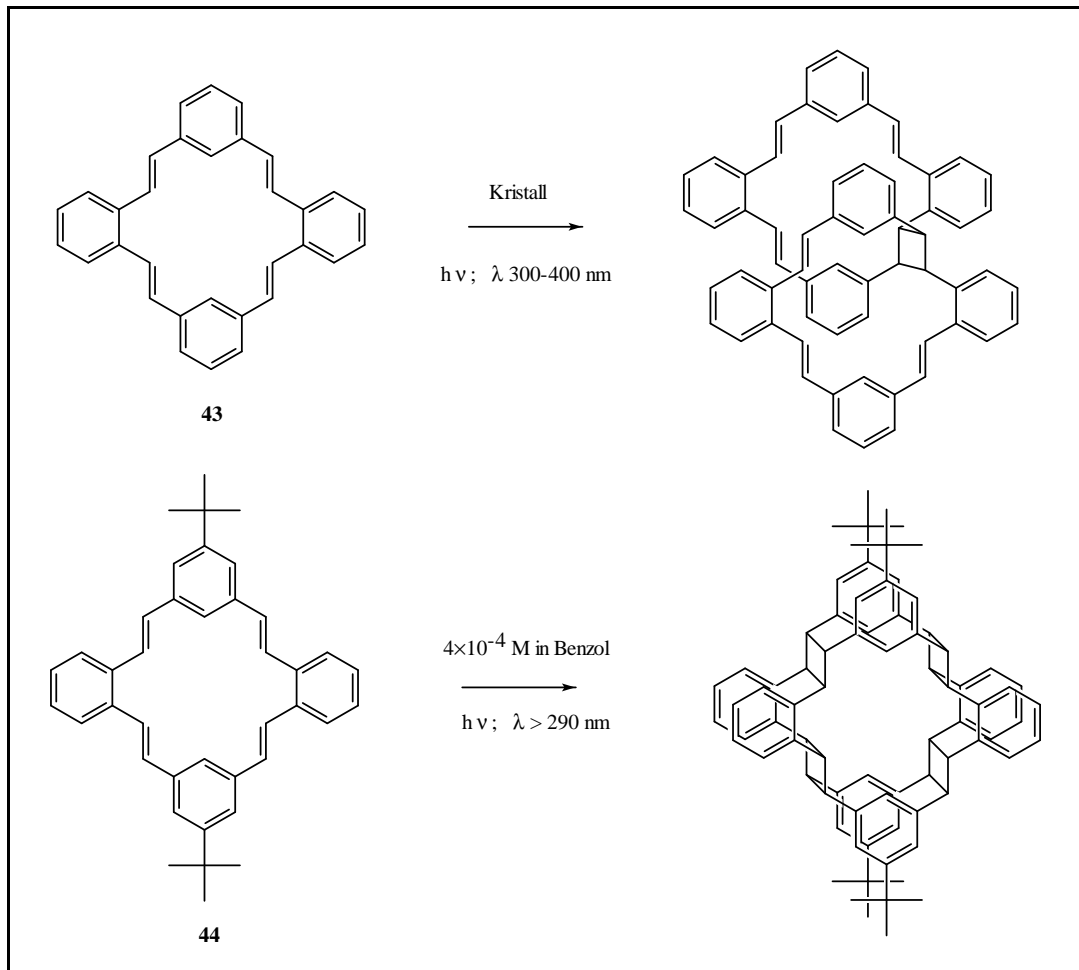
4.3.4 Photochemie

Tetrabenzo[18]annulene

Das bereits in einer früheren Arbeit vorgestellte unsubstituierte Tetrabenzo[18]-annulen **43**^[9] und ein neues, zweifach tert-butylsubstituiertes Derivat **44**^[37] wurden im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht. Dabei wurde das unsubstituierte System unter Verwendung einer Umwälzbelichtungsapparatur in einer Suspension in Wasser mit einer 150 W Quecksilbermitteldrucklampe (Typ Z3) der Firma Hanau belichtet. Die Füllung der Lampe ist dotiert und besitzt eine breite spektrale Energieverteilung von 300–600 nm mit einem Intensitätsmaximum bei 300–350 nm. Es konnte gezeigt werden, daß eine solche Belichtung im Festkörper zu einem Produktgemisch führt, das einen erheblichen Anteil von Molekülen mit Cyclobutanstruktur enthält. Offensichtlich liegt im Kristallverband eine topochemische Orientierung der olefinischen Gruppen vor, die zu einer Photocyclisierung [$\pi^2s + \pi^2s$] unter Bildung von Cyclobutanringen führt. Bei einer Belichtungsdauer von einer Stunde und anschließender NMR-Untersuchung findet man strukturierte Signale bei 3,51 ppm und bei 4,42 ppm die Cyclobutan-Protonen zugeordnet werden können^[38]. Im FD-Massenspektrum findet man die entsprechenden Signale für die Dimeren. Bei längerer Belichtung der Kristalle erhält man Spektren, die undefinierte breite Signale enthalten. Dies ist durch ein Aufbrechen des Kristallverbands und darauf folgende unspezifische photochemische Vernetzung zu erklären. Die Struktur der Kristalle wurde daraufhin weiter untersucht.^[37] Es zeigt sich, daß das Molekül eine Reihe von verschiedenen Modifikationen besitzt. Einkristalle, die durch langsames Auskristallisieren aus Toluol gewonnen werden konnten, besitzen laut Röntgenstrukturanalyse genau den passenden Abstand zwischen den olefinischen Zentren von etwa 4 Å. Im Fall der übrigen Modifikationen scheint eine ähnliche Situation vorzuliegen.

Ein ähnliches Molekül **44**, das an den metaverknüpften Benzolringen jeweils eine löslichkeitsvermittelnde tert-Butylgruppe trägt, zeigt diese Photochemie im Kristallverband nicht. Offensichtlich ist hier der Abstand der olefinischen Zentren im Kristall zu groß. Dies ist auch zu erwarten, da die tert-Butylgruppen eine große Raumerfüllung haben. Dennoch findet man bei Belichtung eines Spincoatfilms, der aus einer 10^{-4} M Lösung in Benzol und 24 h Tempern bei 60 °C hergestellt wurde, einen schnellen Abbau (Abbildung: 4.45). Die Photoreaktion zeigt keinen isosbestischen Punkt; es kommt zu einer Vernetzung in der wenig geordneten Phase.

Im Gegensatz zum unsubstituierten System, welches eine zu geringe Löslichkeit besitzt, zeigt sich beim tert-Butylsystem eine interessante Photochemie auch in Lösung^[38]. Wie auch bei einigen Triphenanthro[18]annulenen^[8] kommt es bei Belichtung einer $4 \cdot 10^{-4}$ M Lösung selektiv zu der Bildung eines hochsymmetrischen Gürtelcyclophans. Dabei macht sich die Aggregation bemerkbar, die die Moleküle in Lösung in geeigneter Weise vororientiert.

Abbildung 4.44: Belichtung der Tetrabenzo[18]annulene **43**, **44**

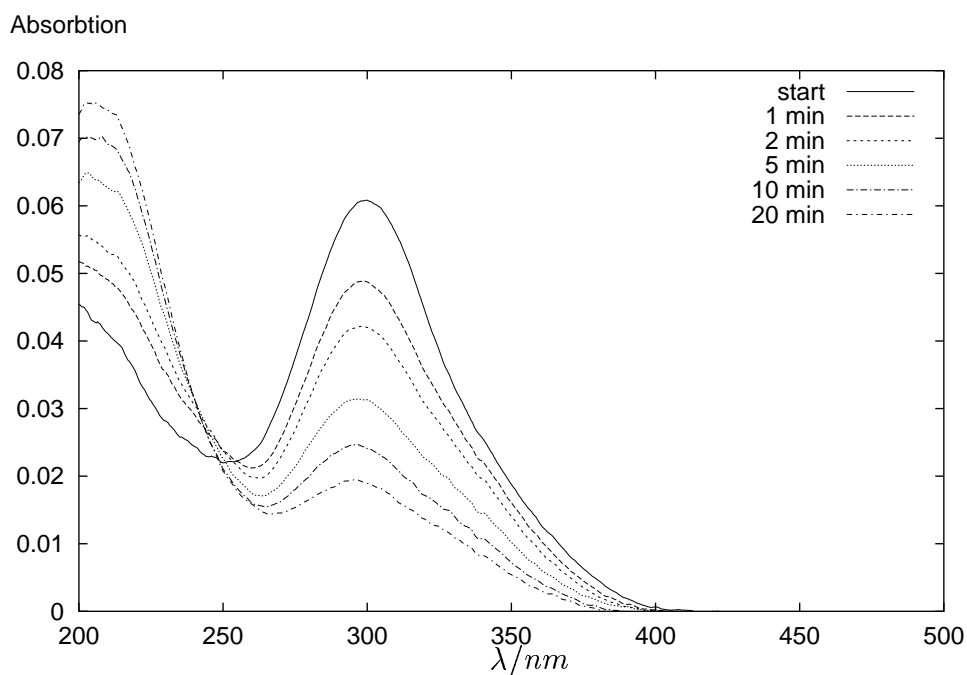


Abbildung 4.45: Schneller Abbau eines Spincoatfilms von **44** bei 300 nm

Triphenanthro[18]annulene

Die Photochemie der Triphenanthro[18]annulene wurde in einer früheren Arbeit^[8] bereits ausführlich untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, daß es bei der Belichtung der 2,10-phenanthroanellierten [18]Annulenen zu der Bildung von Gürtelcyclophanen durch $[\pi^2s + \pi^2s]$ Cycloaddition der olefinischen Doppelbindungen kommt (Abbildung 4.2.1). Die Photoreaktion findet in unpolaren Lösungsmitteln, selbst bei einem Verdünnungsbereich statt ($10^{-6} \frac{mol}{l}$), bei dem eine diffusionskontrollierte bimolekulare Reaktion auszuschließen ist. Die Photoreaktion erfolgt aus einem Aggregat heraus, in dem die olefinischen Reaktionszentren bereits in einer geeigneten Anordnung vorliegen. Die gleiche Photoreaktion tritt dabei auch in der LC-Phase ab einer Temperatur von etwa 150 °C auf. Hierbei liegen die Moleküle in Kolonnen vor, wobei die olefinischen Zentren bei Raumtemperatur im Mittel einen zu großen Abstand zueinander haben. Bei höherer Temperatur kommen die olefinischen Gruppen durch uniaxiale Rotation innerhalb der Singulett-Lebensdauer in einen günstigen Abstand, der die Photoreaktion ermöglicht. Diese bereits bekannten Ergebnisse, können auch für die in dieser Arbeit gezeigten Triphenanthro[18]annulene **26** und **27**, die sich nur in der Anordnung der Substituenten unterscheiden, bestätigt werden. Bei Belichtung einer $10^{-5} \frac{mol}{l}$ Lösung von **26** und **27** mit monochromatischem Licht (366 nm) in Cyclohexan erkennt man im UV/VIS-Spektrum eine Photoreaktion mit einem isosbestischen Punkt bei 293 nm der für eine einheitliche Photoreaktion spricht. Es muß davon ausge-

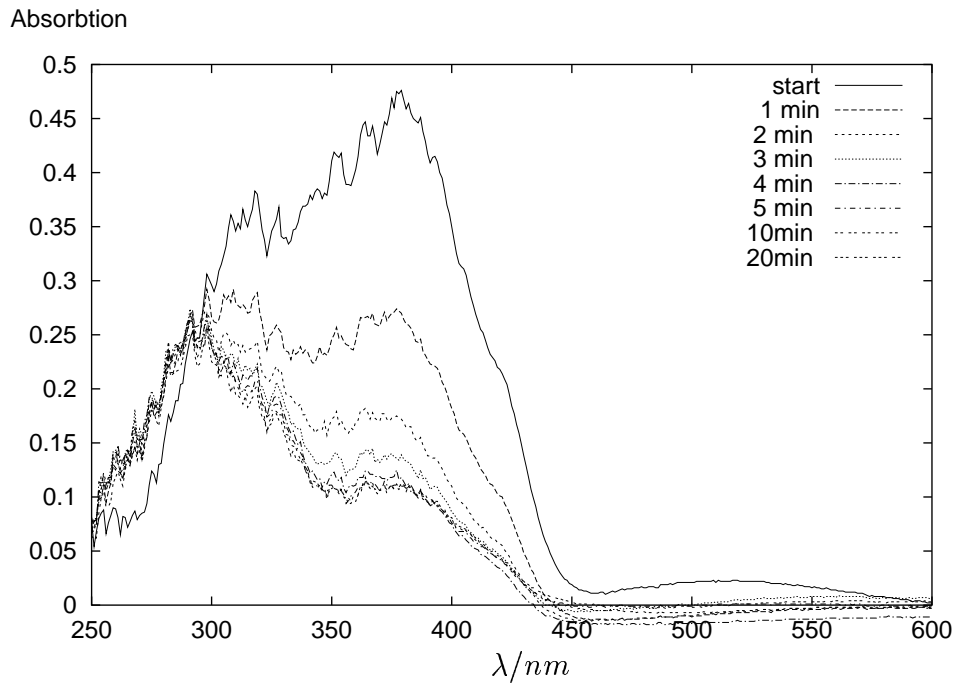


Abbildung 4.46: Schneller Abbau von von **26** bei 366 nm in Cyclohexan ($c \approx 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

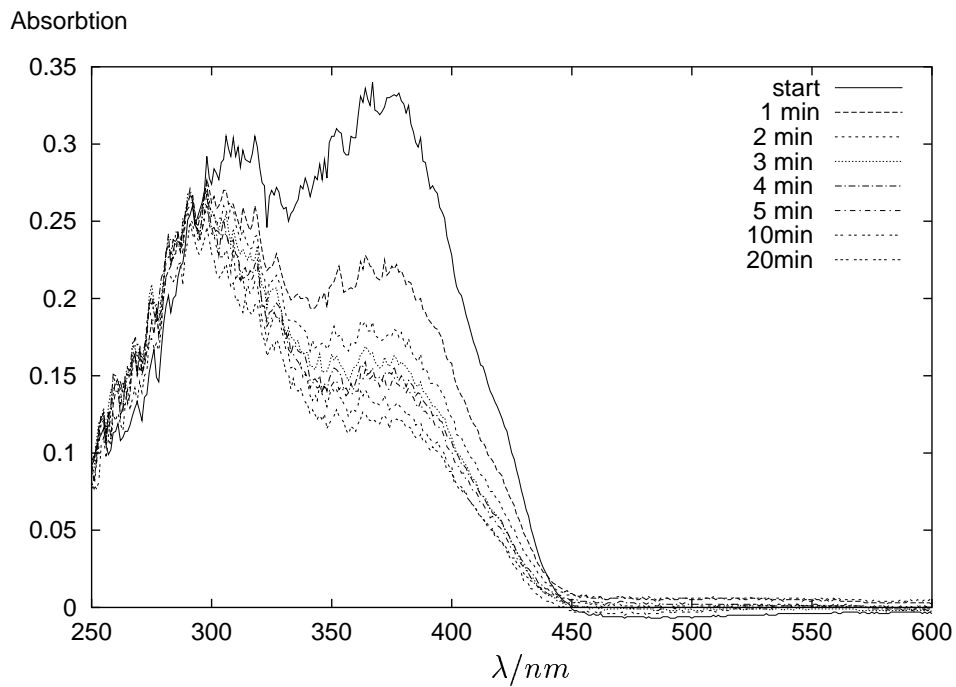


Abbildung 4.47: Schneller Abbau von von **27** bei 366 nm in Cyclohexan ($c \approx 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

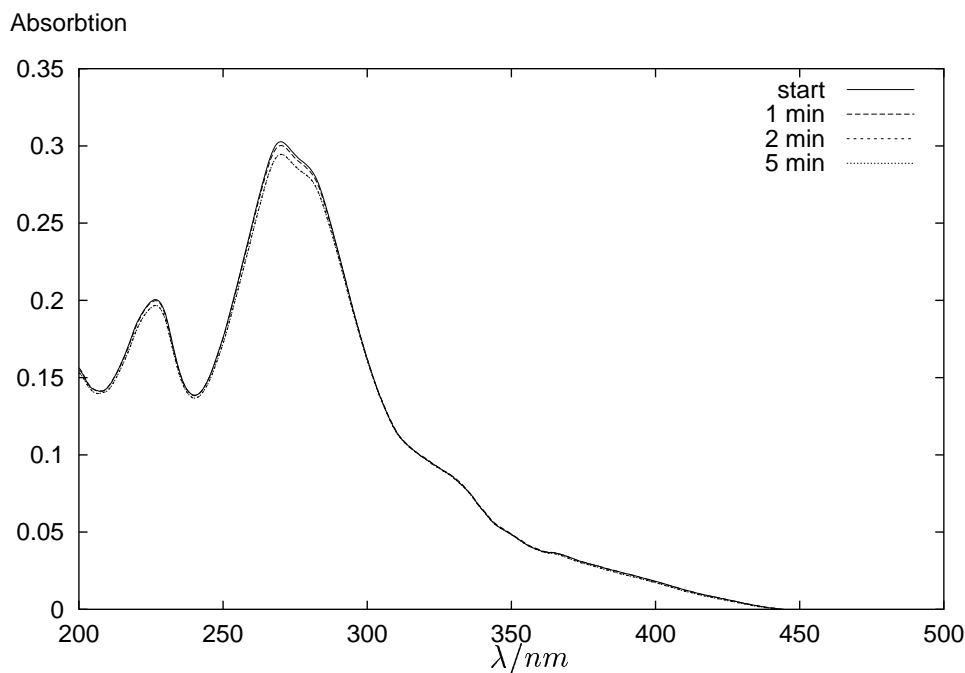


Abbildung 4.48: Stabilität eines Spincoatfilms von **26** bei 300 nm

gangen werden, daß auch hier das entsprechende Gürtelcyclophan gebildet wird. Bei der Belichtung eines Spincoatfilms, der aus einer 10^{-4} M Lösung in Benzol und 24 h Tempern bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt wurde, mit monochromatischem Licht (300 nm) findet man dagegen keinerlei Abbau. Die olefinischen Zentren sind in der Mesophase nicht in genügender Nähe zueinander, wie es für andere Triphenanthro[18]annulene schon bekannt ist.

Triphenanthro[24]annulene

Die hier gezeigten Triphenanthro[24]annulene **14,15** zeigen weder in Mesophase noch in Lösung eine selektive Photoreaktion unter Bildung von Gürtelcyclophanen. Bei der Belichtung in Lösung mit monochromatisches Licht (366 nm) wird nur ein sehr langsamer unspezifischer Abbau festgestellt. Da eine fehlende Aggregation nicht der Grund für ein solches Verhalten sein kann (vgl. vorherige Unterkapitel), kommen zwei mögliche Ursachen in betracht. Möglicherweise sind in den vorliegenden Aggregaten die olefinischen Zentren zu weit voneinander entfernt. Eine andere Ursache könnte in der geringeren Planarität der Triphenanthro[24]annulene liegen (Kapitel 4.1), die eine ausreichende Annäherung der olefinischen Zentren unmöglich macht. Ein Spincoatfilm, der aus einer 10^{-4} M Lösung in Benzol und 24 h Tempern bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt wurde, zeigt bei Belichtung (350 nm) zunächst ebenfalls nur einen langsamen Abbau, der sich aber später beschleunigt. Vermutlich sind auch hier in der Mesophase die olefinischen Zentren

weit voneinander entfernt; mit zunehmender Zerstörung der Mesophase kommt es zu einer Senkung des Ordnungsgrads und die Photovernetzung des Materials beschleunigt sich.

Tripyreno[18]annulene

Die Tripyreno[18]annulene **41**, **42** ähneln in ihrer Molekülstruktur sehr stark den Triphenanthro[18]annulenen. Es liegt also die Vermutung nahe, daß hier eine ähnliche Photochemie vorliegt. Zunächst stellt man jedoch fest, daß die Pyrenosysteme in Lösung sehr instabil sind. Der Grund ist, daß das ausgedehnte aromatische System als Singulett-Sauerstoff-Sensibilisator wirkt. Bei Anregung durch Licht kommt es zu einem Energieübergang, der in der Größenordnung des Singulettübergangs beim Sauerstoff liegt. Es findet Energieübertragung statt, und der so gebildete Singulett-Sauerstoff reagiert mit dem Annulen. Dies konnte im FD-Massenspektrum durch einen um 32 Masseneinheiten höheren Peak belegt werden. In Lösung muß man also den Kontakt mit Licht und Luft nach Möglichkeit ausschließen. Im Feststoff (LC-Phase) sind die Pyrenoannulene jedoch relativ unempfindlich gegen Photooxidation. Allerdings stellt man in einem Spincoatfilm, der aus einer 10^{-4} M Lösung in Cyclohexan und 24 h Tempern bei 60 °C hergestellt wurde, ebenfalls einen Abbau fest (Abbildung 4.52). Es muß also davon ausgegangen werden, daß das Material zumindest an der Oberfläche mit Licht reagiert. Dabei ist jedoch noch nicht klar, ob es sich bei der Photoreaktion in der Mesophase um Photooxidation oder um Photocyclisierung oder beides handelt. Bei Abwesenheit von Sauerstoff zeigen die Pyrenoannulene die gleiche Photochemie wie die strukturanalogen Phenanthroannulene. Um dies zu zeigen, wurde eine $2 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von **41** in Benzol durch einen Duranfilter mit einer Quecksilbermitteldrucklampe belichtet und die Photoprodukte chromatographisch getrennt. Dabei konnte das entsprechende Gürtelcyclophan **41b** isoliert werden (Abbildung 4.54). Der Strukturbeweis gelang über ein H,H-COSY-NMR-Spektrum (Abbildung 4.53). Aufgrund der hohen Symmetrie kommt es auch hier zu einer geringen Zahl von Signalen, die im Aromatenbereich gegenüber der Ausgangsverbindung zu tiefem Feld verschoben sind. Anstelle der olefinischen Signale in der Ausgangsverbindung treten nun breite Signale bei 5,88 ppm und bei 7,55 ppm auf die von den Protonen aus den Cyclobutanringen stammen.

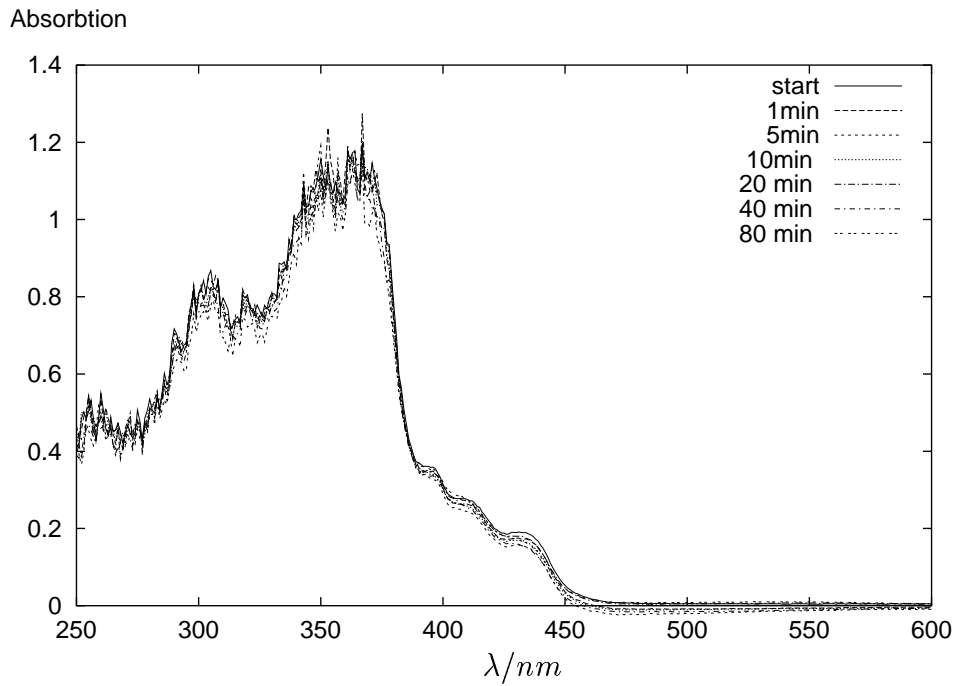


Abbildung 4.49: Kein Abbau von von **14** bei 366 nm in Cyclohexan ($c \approx 10^{-5} \frac{mol}{l}$)

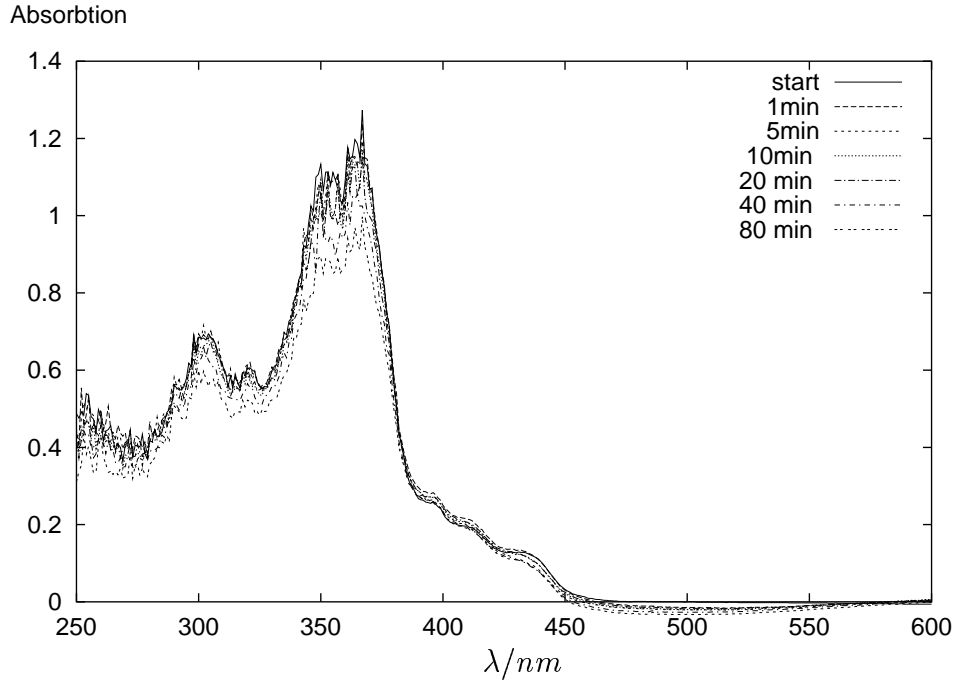
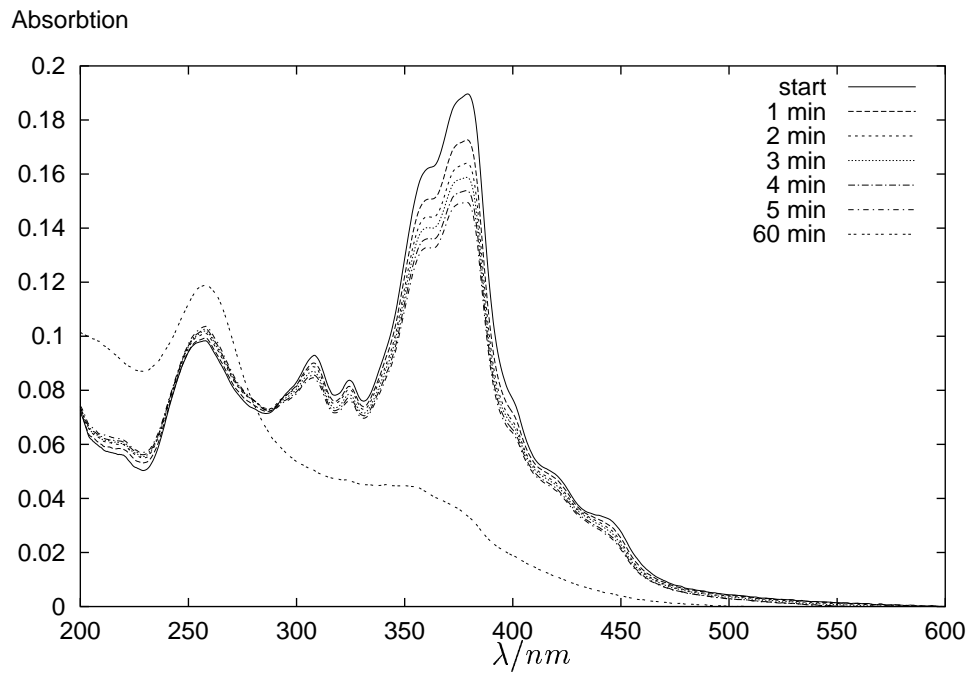
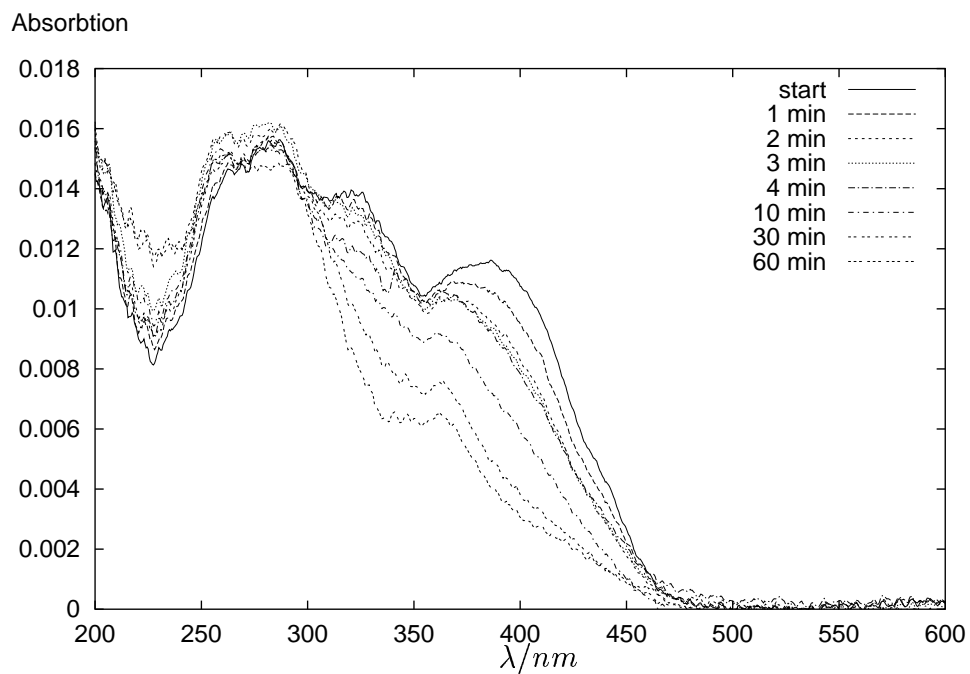
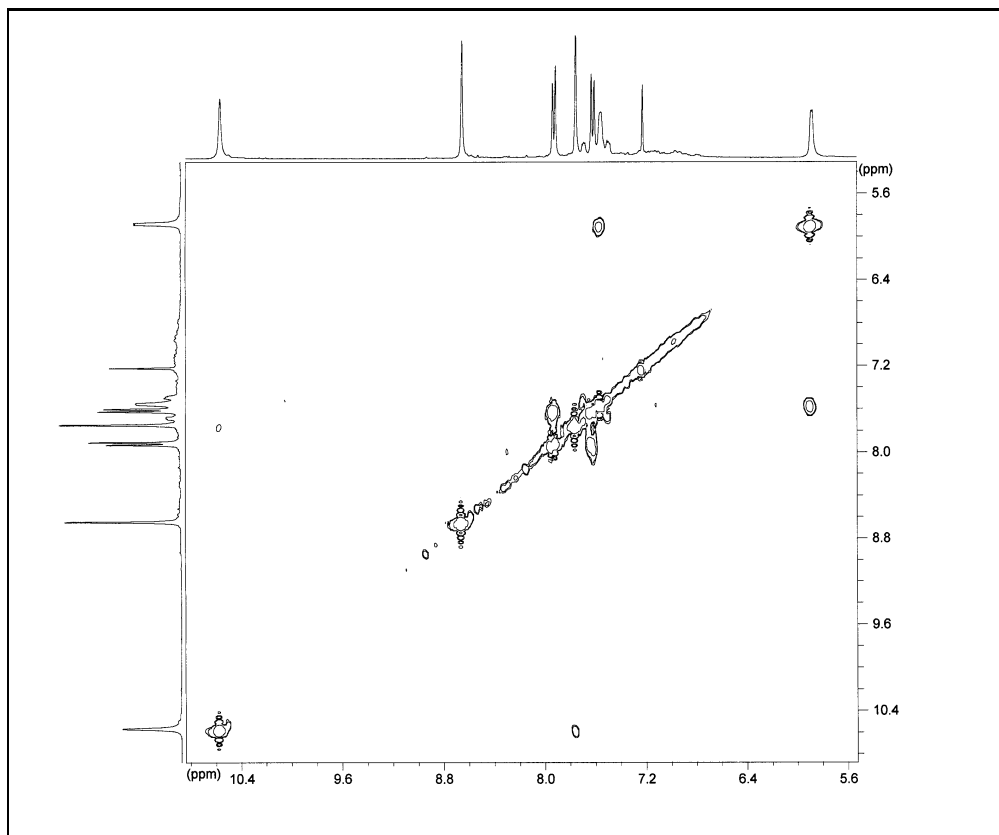
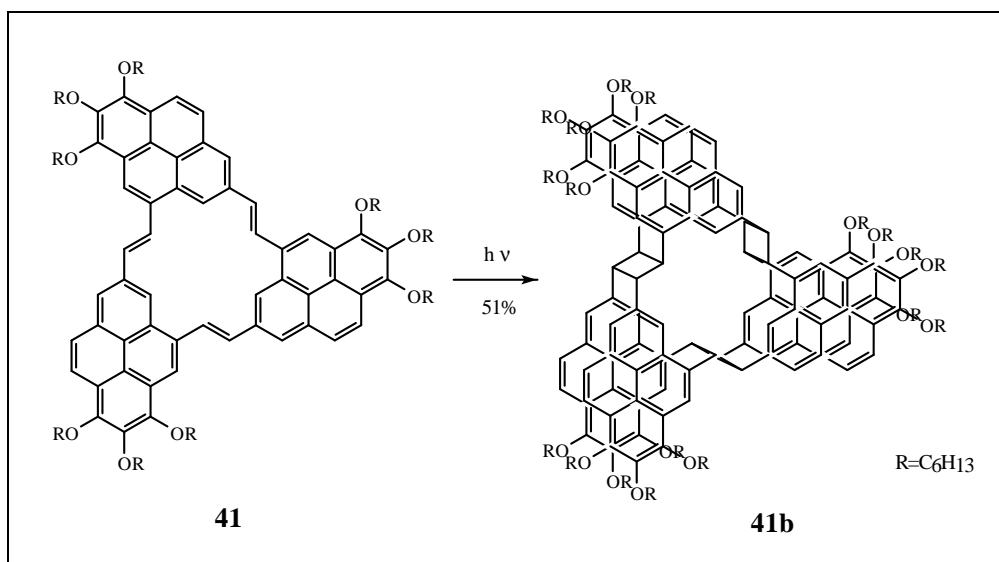


Abbildung 4.50: Kaum Abbau von von **15** bei 366 nm in Cyclohexan ($c \approx 10^{-5} \frac{mol}{l}$)

Abbildung 4.51: Abbau eines Spincoatfilms von 15 bei 350 nmAbbildung 4.52: Abbau eines Spincoatfilms von 41 bei 380 nm

Abbildung 4.53: H,H-COSY-NMR-Spektrum des Guertelcyclophan **41b**Abbildung 4.54: Bildung des pyrenokondensierten Guertelcyclophan **41b**

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Untersuchung neuartiger arenokondensierter [18]- und [24]Annulene. Besonders die Tripyreno[18]annulene **41**, **42** (Abbildung 5.1) waren dabei von Interesse, da der Vergleich mit der gut bekannten Excimerenbildung des Pyren wertvolle Hinweise auf das Aggregationsverhalten der anellierten Annulene lieferte. Zunächst mußte ein brauchbares Synthesekonzept gefunden werden, um den Pyrengrundkörper aufzubauen, der schließlich mittels Siegrist-Reaktion zum Annulensystem cyclotrimerisiert werden konnte. Hierzu wurde zunächst versucht, über ein Biphenylsystem oder über entsprechend substituierte Vinylstilbene zum Erfolg zu kommen. Dabei konnte lediglich ein Pyrenderivat **66** synthetisiert werden, bei dem die notwendig Bromfunktion reaktiv eliminiert wurde. Weiterhin wurde ein Fluorenderivat **52** erhalten.

Schließlich gelang die gewünschte Synthese durch ein schrittweises Vorgehen, bei dem erst entsprechende Phenanthrengrundkörper durch oxidative Photocyclisierung aus Stilbenderivaten dargestellt wurden. Diese eignen sich unmittelbar zur Synthese von Triphenanthro[18]annulenen, außerdem ließen sie sich durch eine Rieche-Gross-Formylierung in der Bayregion funktionalisieren und stellen somit gut geeignete Ausgangsverbindungen für die Pyrengrundkörper und die Tripyreno[18]annulene dar.

Bei der Synthese der Triphenanthro[18]annulene durch Siegrist-Cyclokondensation wurde zusätzlich ein tetrameres Produkt isoliert. Dieses Tetraphenanthro[24]annulen besitzt allerdings nicht die typischen Eigenschaften von diskotischen Flüssigkristallen daher wurden gezielt Triphenanthro[24]annulene hergestellt. Deren Synthese gelang ebenfalls durch oxidative Photocyclisierung eines geeigneten Stilbenderivates. Das so erhaltene 3-Brom-6-methylphenanthren **3** wurde zunächst für die Herstellung des unsubstituierten Triphenanthro[24]annulens **13** verwendet. Daneben diente es aber nach Funktionalisierung durch Alkoxygruppen in 9,10-Position zu der Synthese der alkoxy-substituierten Annulene **14**, **15**. Die Einführung der Alkoxygruppen in die 9,10-Position des Phenanthrens **3** wurde durch Oxidation zum Phenanthrenchinon und anschließende Alkylierung unter

reduktiven Bedingungen erreicht.

Die so dargestellten [18]- und [24]Annulene wurden auf ihre Eigenschaften in der Flüssigkristallphase, auf ihr Aggregationsverhalten in Lösung und die daraus resultierende Photochemie hin untersucht. Alle Annulensysteme zeigten dabei eine starke Tendenz Aggregate zu bilden, die auf unterschiedliche Weise nachgewiesen wurden. Ein erster Hinweis auf die Aggregation wurde bei den NMR-Spektren der Triphenanthro[24]annulene gefunden. Hierbei zeigte das hexyloxy-substituierte System **14** eine starke Signalverbreiterung bei höheren Konzentrationen ($\approx 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) in Deuteriochloroform. Eine verdünnte Lösung zeigte scharfe Signale. Die Dodecyloxyverbindung **15** ergab scharfe Signale über den gesamten Konzentrationsbereich. Hierdurch wird der Einfluß der Länge und Raumerfüllung der Substituenten auf die Aggregation deutlich. Die übrigen Verbindungen zeigen ebenfalls in Chloroform scharfe Signalsätze, die sich allerdings verbreitern, wenn man zu unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan übergeht. Die Aggregation ist in unpolaren Lösungsmitteln wesentlich stärker als in polaren. Um dieses Verhalten im niedrigen Konzentrationsbereich verfolgen zu können, wurden Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren im Bereich von $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bis $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ in Cyclohexan aufgenommen. Vor allem in den Anregungsspektren wurde ein großer Konzentrationseffekt für alle untersuchten Annulene gefunden. Um diesen Effekt weiter zu untersuchen, wurden zusätzlich die Fluoreszenzlebensdauern ebenfalls in dem Konzentrationsbereich $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bis $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ in Cyclohexan gemessen. Für diese Messungen war vor allem das Tripyreno[18]-annulen von Interesse, da die vom Pyren bekannte Excimerenbildung Aufschlüsse auf das Aggregationsverhalten zuläßt. Es wurde nachgewiesen, daß selbst in hoher Verdünnung Fluoreszenzanregung in Aggregaten stattfindet und auch aus diesen Aggregate Emission erfolgt. Vermutlich liegen dabei in den verdünnten Lösungen ($10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bis $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) Monomer-Dimer-Gleichgewichte vor, bei höherer Konzentration ($10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) kommt es wahrscheinlich zu höheren Aggregaten.

Die Photochemie in Lösung wurde durch Belichtungsexperimente mit monochromatischem Licht und UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Triphenanthro[18]annulene in Lösung eine einheitliche Photochemie zeigen, die auf die Bildung des jeweiligen Gürtelcyclophans zurückzuführen ist. Die Triphenanthro[24]annulene zeigen diese Photochemie in Lösung nicht, was an einer geringeren Planarität im Vergleich zu den Triphenanthro[18]annulenen liegt. Die Photochemie der Tripyreno[18]annulenen ist vor allem durch eine schnelle Photooxidation bestimmt; das ausgedehnte aromatische System wirkt hier als Singulett-sauerstoff-Sensibilisator. Darum wurde die Photochemie im präparativen Maßstab unter Argon als Schutzgas untersucht. Nach Belichtung von **41** in Benzol konnte das entsprechende Gürtelcyclophan chromatographisch isoliert werden. Für einige Systeme wurde zusätzlich die Photochemie in einem Spincoatfilm untersucht. Hier zeigte sich ein fast umgekehrtes Bild. Während die Triphenanthro[24]annulene eine uneinheitliche Photochemie (Vernetzung) zeigen, sind die Spincoatfilme der Triphenanthro[18]annulene photostabil. Hierfür muß

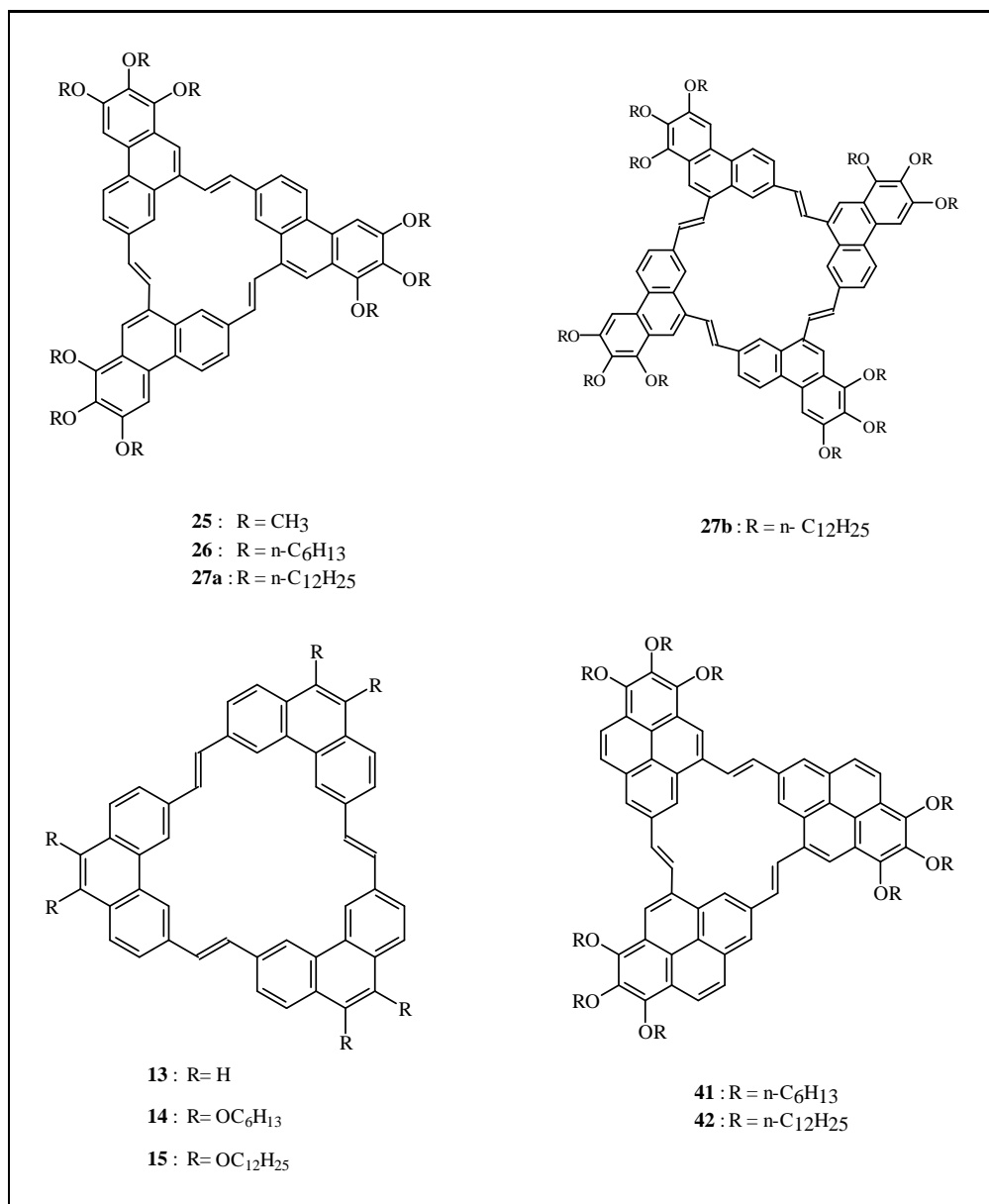


Abbildung 5.1: Synthetisierte [18]- und [24]Annulene

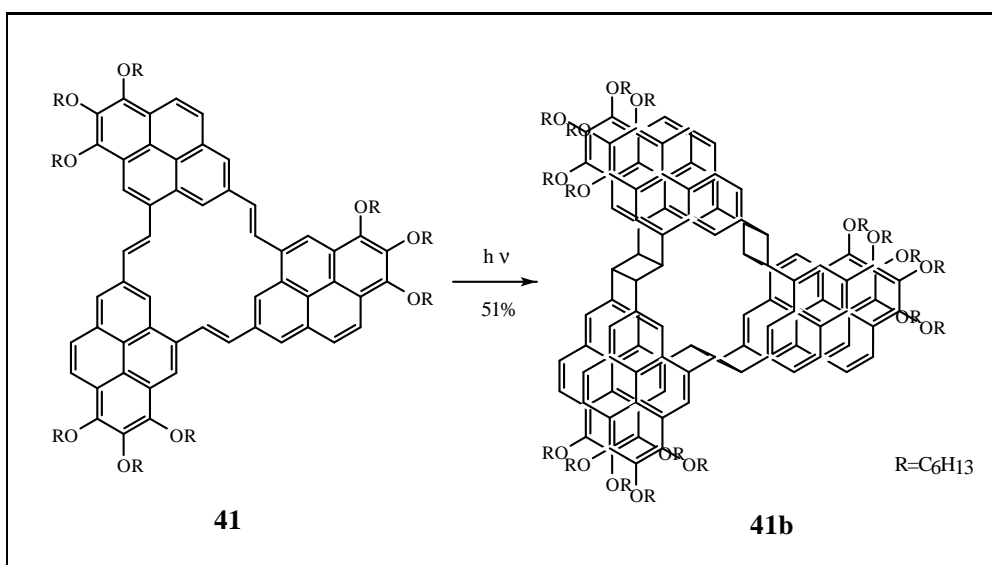


Abbildung 5.2: Bildung des pyrenokondensierten Gürtelcyclophan **41b**

die topochemische Anordnung der olefinischen Zentren in der Mesophase verantwortlich sein. Das Pyrenoannulene **41** ist in der Mesophase ebenfalls bemerkenswert stabil. Dieser Unterschied zwischen der Photochemie in Lösung und der Photochemie in kondensierten Phasen konnte anhand der Tetrabenz[18]annulene **43**, und **44** noch weiter demonstriert werden. Während die unsubstituierte Verbindung **43** im Festkörper Dimere durch Photocyclisierung bildet, ist dies beim zweifach tert-butylsubstituierten System **44** nicht der Fall. Dafür findet man bei diesem System die Bildung von Gürtelcyclophanen bei Belichtung in Lösung.

Das Phasenverhalten der hier aufgeführten alkoxy-substituierten Annulene wurde mittels DSC-Messungen, Polarisationsmikroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Es stellte sich heraus, daß die alkoxy-substituierten Annulene Flüssigkristallphasen über einen großen Temperaturbereich ausbilden. Anhand der geringen Zahl der Bragg-Reflexe fällt es schwer, genaue Aussagen über die Art der gebildeten Phasen zu machen. Zum Teil kommt es zu mehreren Phasenübergängen im untersuchten Temperaturbereich. Bei den Triphenanthro[24]annulenen scheint ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Aggregation und der Stabilität der LC-Phasen zu bestehen. Während das hexyloxysubstituierte System bis zur Zersetzung bei über 300 °C stabile LC-Phasen besitzt, geht das dodecyloxysubstituierte System bei etwa 70 °C in die isotrope Schmelze über. Ein ähnlicher Unterschied aufgrund der Kettenlänge der Alkoxyreste konnte auch bei den Triphenanthro[18]annulenen beobachtet werden, wobei auch hier das Dodecyloxysystem früh in die isotrope Schmelze übergeht, während das Hexyloxysystem erst bei hohen Temperaturen unter Zersetzung isotrop wird.

Kapitel 6

Experimenteller Teil

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

IR-Spektroskopie: Beckman Acculab 4 (KBr-Preßling oder reine Phase)

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie: AC-200 und AM-400 der Fa. Bruker

Die Daten beziehen sich auf die mit den Strukturformeln abgebildete Nummerierungen. Fall keine Nummerierung vorhanden ist, gilt die Nummerierung nach IUPAC-Nomenklatur.

EI-Massenspektroskopie: MAT CH7A der Fa. Varian (70 eV Ionisierungsenergie)

FD-Massenspektroskopie: MAT 95 der Fa. Finnigan

UV/VIS-Spektroskopie: MCS 320/340 der Fa. Zeiss

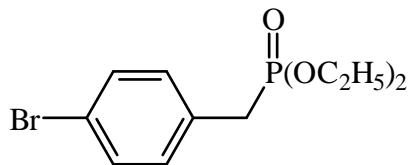
Schmelzpunkte: Die Werte sind unkorrigiert.

Elementaranalysen: Auftragsmessung durch das mikroanalytische Labor des chemischen Instituts der Universität Mainz

Differentialcalometrie: DSC 7 der Fa. Perkin Elmer

Polarisationsmikroskopie: Ortholux II-Mikroskop der Fa. Leitz mit einem FP-52-Heiztisch der Fa. Mettler

6.1 4-Brom-benzylphosphonsäurediethylester 1



36g (144 mmol) 4-Brombenzylbromid werden mit 25g (150 mmol) Triethylphosphit versetzt und auf 160 °C erhitzt. Das entstehende Ethylbromid leitet man durch einen auf 50 °C temperierten Rückflußkühler und kondensiert das Gas in einem Liebigkühler. Nach ungefähr 30 min. läßt die Gasentwicklung nach und man steigert die Temperatur auf 180 °C. Nach weiteren 30 min legt man bei gleicher Temperatur für eine Stunde Ölpumpenvakuum an, um überschüssiges Triethylphosphit zu entfernen.

Ausbeute: 43,5g (98 %)

farbloses Öl

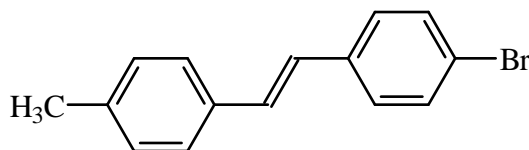
$C_{11}H_{16}O_3BrP$ (307,13 g/mol)

ber. C 43,02 H 5,25

gef. C 43,88 H 5,39

200-MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] 1,22 (t; 6 H; CH_3); 3,06 (d; $J(H,P)=21,5$ Hz; 2 H; CH_2); 3,91–4,06 (m; 4 H; OCH_2); 7,14 (d; $^3J=8,3$ Hz; 2 H; 2-H; 4-H); 7,40 (d; $^3J=8,3$ Hz; 2 H; 3-H; 5-H)

6.2 (E)-4-Brom-4'-methylstilben 2



36,7 g (119 mmol) Phosphonester 1 werden in 300 ml DMF gelöst. Bei 0 °C gibt man 50 ml einer Natriummethanolatlösung, hergestellt aus 3,06 g (133 mmol) Natrium, hinzu und läßt 15 min rühren. Danach tropft man bei 0 °C 14,3 g (119 mmol) p-Methylbenzaldehyd innerhalb von 10 min hinzu. Man läßt für 3 Stunden bei 0 °C rühren, anschließend entfernt man die Kühlung und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 26,3g (81 %)

weiße fluoreszierende Nadeln, Schmelzpunkt 208 °C

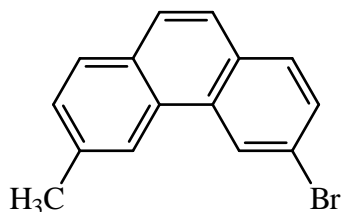
C ₁₅ H ₁₃ Br (273,18 g/mol)	ber.	C 65,95	H 4,80
	gef.	C 65,80	H 4,62

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,34 (s; 3 H; CH₃); 6,95 (d; ³J=16,1 Hz; 1 H); 7,06 (d; ³J=16,1 Hz; 1 H); 7,15 (d; ³J=7,8 Hz; 2 H); 7,34 (d; ³J=8,8 Hz; 2 H); 7,38 (d; ³J=7,8 Hz; 2 H); 7,45 (d; ³J=8,8 Hz; 2 H)

MS (70 eV): m/z (%) = 274 / 272 (100) [M⁺ Br Isotopenmuster]

IR (KBr): ν / cm^{-1} = 1505; 1480; 1070; 970; 825

6.3 3-Brom-6-methylphenanthren 3



3g (11 mmol) (E)-4-Brom-4'-methyl-stilben 2 werden zusammen mit 2,8 g (11 mmol) Iod in 1,9 l wasserfreiem Cyclohexan gelöst. Die Lösung wird, unter kräftigem Rühren, durch 30 min hindurchleiten eines kräftigen Argonstroms entgast. Anschließend gibt man 20 ml Propylenoxid hinzu und belichtet mit einer 450 W-Quecksilbermitteldrucklampe durch einen Corex-Glasfilter bis die Iodfarbe verschwunden ist. Die hellgelbe Reaktionslösung wird auf etwa 300 ml eingengt, mit Natriumthiosulfatlösung und mit Wasser gewaschen. Die Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Nach umkristallisieren aus 150 ml Ethanol erhält man 2,4 g (81 %) beige Platten, Schmelzpunkt 132 °C.

C ₁₅ H ₁₁ Br (271,16 g/mol)	ber.	C 66,44	H 4,09	Br 29,47
	gef.	C 66,89	H 4,06	Br 28,28

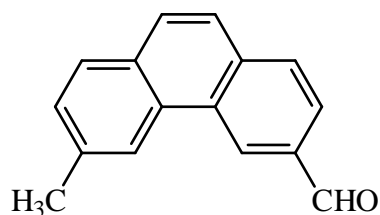
200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,60 (s; 3 H; CH₃); 7,44 (d; ³J=8,3 Hz; 1H; 7-H); 7,55–7,85 (m; 5 H); 8,35 (s; 1 H; 5-H); 8,77 (s; 1 H; 4-H)

50-MHz⁻¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 22,1 (CH₃); 122,4 / 125,3 / 125,5 / 127,2 / 128,5 / 129,0 / 129,6 / 130,0 (aromat. CH); 120,6 / 129,3 / 130,2 / 130,7 / 131,5 / 136,8 (Cq)

MS (70 eV): m/z (%) = 272 / 270 (100) [M⁺ Br Isotopenmuster]; 189 (78) 191 (53) [M⁺ -HBr]

IR (KBr): $\nu/\text{cm}^{-1} = 1580; 1490; 1480; 1060$

6.4 3-Bromphenanthren-6-carbaldehyd 4



17 g (63 mmol) 3-Brom-6-methylphenanthren **3** werden in 250ml trockenem Ether gelöst. Zu der Lösung gibt man 50 ml THF, kühlt auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab und gibt langsam innerhalb von 15 min 80 mmol Butyllithium (30 ml einer 2,7 M Lösung in Hexan) hinzu. Man läßt bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ für eine Stunde rühren und gibt dann schnell 25 ml DMF hinzu. Nach einer weiter Stunde rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktion mit 50 ml Wasser abgebrochen. Die Reaktionslösung wird mehrfach mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Nach Chromatographie an $20\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ Kieselgel mit Toluol erhält man 6,29 g (45 %) weiße Nadeln, Schmelzpunkt $126\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$ (220,27 g/mol)

ber. C 87,25 H 5,49

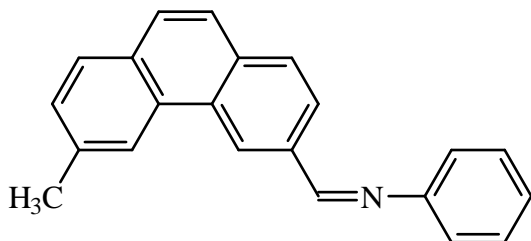
200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,62 (s; 3H; -CH₃); 7,46 (d; ³J=8,3 Hz; 1 H; 7-H); 7,66 (d; ³J=8,8 Hz; 1 H; 1-H); 7,79 (d; ³J=8,3 Hz; 1 H; 8-H); 7,82 (d; ³J=8,8 Hz; 1 H; 2-H); 7,92 (d; ³J=8,3 Hz; 1 H; 9-H); 8,01 (d; ³J=8,3 Hz; 1 H; 10-H); 8,49 (s; 1 H; 5-H); 9,08 (s; 1 H; 4-H); 10,21 (s; 1 H; CHO)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 22,2 (CH₃); 122,5 / 125,0 / 125,4 / 127,2 / 128,7 / 129,2 / 129,4 / 130,2 (aromat. CH); 129,8 / 130,1 / 130,5 / 134,0 / 136,2 / 137,5 (Cq); 192,5 (CHO)

MS (70 eV): m/z (%) = 220 (100) [M⁺]; 189 (45) [M⁺ - CH₃O]

IR (KBr): $\nu/\text{cm}^{-1} = 1570; 1600; 1190; 835$

6.5 3-Methylphenanthren- 6-(N-phenyl)carbaldimin 5



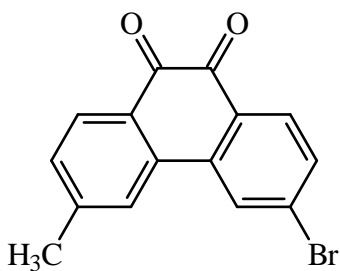
610 mg (2,8 mmol) 4 werden mit 0,35 ml (3,5 mmol) Anilin 6 h bei 75 °C und 100 mbar gerührt. Unter diesen Bedingungen wird das Reaktionswasser wirksam aus dem Reaktionskolben entfernt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur für eine Stunde Ölpumpenvakuum angelegt, um überschüssiges Anilin zu entfernen. Man erhält 803mg (98 %) weißen wachsartigen Feststoff, Schmelzpunkt 97 °C.

C₂₂H₁₇N (295,39 g/mol)

ber. C 89,46 H 5,80
gef. C 89,55 H 5,89

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,64 (s; 3 H; CH₃); 7,20–7,35 (m; 3 H); 7,35–7,50 (m; 3 H); 7,55–7,85 (m; 3 H); 7,93 d; ³J=8,3 Hz; 1 H / 8,17 d; ³J=8,3 Hz; 1 H (9-H; 10-H); 8,56 (s; 1 H; 4-H); 8,70 (s; 1 H; 5-H); 9,10 (s; 1 H; CHN)

6.6 3-Brom-6-methyl-9,10-phenanthrochinon 6



10 g (37 mmol) 3 werden fein gepulvert und in 100 ml Eisessig gelöst. Hierzu gibt man langsam, unter Rühren, eine Lösung von 10 g (66 mmol) Chromtrioxid in 60 ml 60%ige Essigsäure. Nach 15 min erwärmt man das Reaktionsgemisch auf 60 °C und rührt bei dieser Temperatur für 1h. Danach verdünnt man mit 200 ml Wasser, saugt das Produkt ab und wäscht gründlich mit Wasser. Das getrocknete

Rohprodukt wird aus 200 ml Toluol umkristallisiert. Man erhält 7,15 g (65 %) orangefarbene Nadeln, Schmelzpunkt 220 °C (unter Zersetzung).

$C_{15}H_9O_2Br$ (301,14 g/mol)

ber. C 59,83 H 3,01

gef. C 60,11 H 3,51

200-MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] 2,47 (s; 3 H; CH_3); 7,26 (d; 1 H; $^3J=6,4$ Hz; 7-H); 7,54 (d; 1 H; $^3J=8,3$ Hz; 2-H); 7,64 (s; 1 H; 5-H); 7,95–8,05 (m; 3 H)

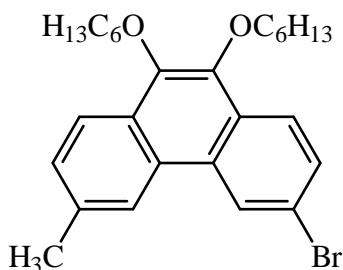
50-MHz- ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] 22,4 (CH_3); 124,6 / 127,1 / 130,9 / 131,2 / 131,7 / 132,6 (aromat. CH); 129,0 / 129,7 / 131,8 / 134,3 / 137,3 / 147,6 (Cq) 179,0 / 179,6 (C=O)

MS (70 eV): m/z (%) = 302 (27) / 300 (26) [M^+ Br Isotopenmuster]; 274 (97) / 273 (21) / 272 (100) [M^+ - CO]

IR (KBr): ν / cm^{-1} = 1670; 1580; 1290

6.7 Reduktive Alkylierung von 3-Brom-6-methylphenanthro-(9,10)-chinon **6**

6.7.1 3-Brom-9,10-dihexyloxy-6-methylphenanthren **7**



4,0 g (13,3 mmol) 3-Brom-6-methylphenanthro-(9,10)-chinon **6**, 4,0 g Natriumdithionit, 4,0 g Kaliumcarbonat, 6,6 g (26 mmol) p-Toluolsulfonsäure-n-hexylester und eine Spatelspitze Kaliumiodid werden für 7 Tage in 80 ml Aceton unter Rückfluß in Argonatmosphäre gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Toluol aufgenommen, filtriert und schließlich über 4 cm Kieselgel abgesaugt. Zur Feinreinigung wird an Kieselgel, Toluol / Petrolether 1/4 chromatographiert. Die erste Fraktion enthält das gewünschte Produkt. Man erhält 1,3g (20,1 %) eines farblosen Feststoff, Schmelzpunkt: 67 °C.

$C_{27}H_{35}O_2Br$ (471,48 g/mol)

ber. C 68,78 H 7,48
gef. C 68,70 H 8,04

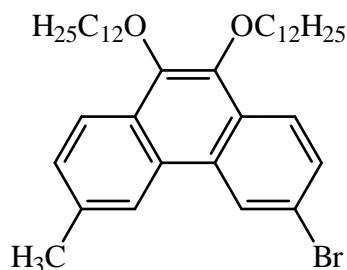
200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,91 (t; 6 H; CH₃); 1,33–1,60 (m; 12 H; CH₂); 1,83–1,90 (m; 4 H; CH₂); 2,60 (s; 3 H; CH₃); 4,10–4,20 (m; 4 H; OCH₂); 7,45 (d; ³J=8,3 Hz; 1 H; 7-H); 7,65 (d; ³J=8,3 Hz; 1 H; 2-H); 8,06 (d; ³J=8,3 Hz; 1 H; 1-H); 8,11 (d; ³J=8,3 Hz; 1 H; 8-H); 8,30 (s; 1 H; 5-H); 8,71 (s; 1 H; 4-H)

50-MHz⁻¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 14,1 (CH₃); 21,9 (CH₃); 22,7 / 26,0 / 30,5 / 31,8 (CH₂); 73,6 / 73,7 (OCH₂); 122,3 / 124,1 / 125,3 / 129,1 / 129,7 / 135,7 (aromat. CH); 119,8 / 122,4 / 127,7 / 127,9 / 128,5 / 129,8 / 142,1 / 143,7 (Cq)

MS (FD): m/z (%) = 470 / 472 (100) [M⁺ Br Isotopenmuster]

IR (KBr): ν / cm⁻¹ = 2920; 1580; 1320; 1050; 815

6.7.2 3-Brom-9,10-didodecyloxy-6-methylphenanthren 8



Die Synthese erfolgt wie für Verbindung 7 beschrieben. Produkt. Ausbeute: (33 %), farbloses Öl.

C₃₉H₅₉O₂Br (639,81 g/mol)

ber. C 73,21 H 9,29

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,85–0,90 (m; 6 H; CH₃); 1,20–1,70 (m; 36 H; CH₂); 1,75–1,95 (m; 4 H; CH₂); 2,59 (s; 3 H; CH₃); 4,10–4,25 (m; 4 H; OCH₂); 7,45 (d; ³J=7,8 Hz; 1 H; 7-H); 7,65 (dd; ⁴J=1,5 Hz, ³J=8,8 Hz; 1 H; 2-H); 8,06 d; ³J=8,8 Hz; 1 H / 8,11 d; ³J=7,8 Hz; 1 H (1-H; 8-H); 8,31 (s; 1 H; 5-H); 8,71 (d; ⁴J=1,5 Hz; 1 H; 4-H)

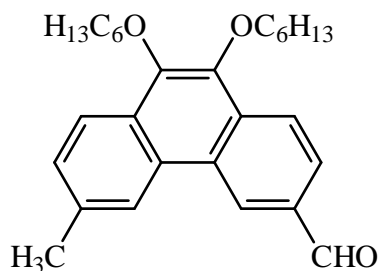
50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 14,1 (CH₃); 21,9 (CH₃); 22,7–32,0 (CH₂); 73,6 / 73,7 (OCH₂); 122,4 / 124,1 / 125,3 / 129,1 / 129,7 / 135,7 (aromat. CH); 119,7 / 122,3 / 127,7 / 127,9 / 128,5 / 129,7 / 142,1 / 143,6 (Cq)

MS (FD): m/z (%) = 638 / 640 (100) [M⁺ Br Isotopenmuster]

IR (KBr): ν / cm⁻¹ = 2920; 1580; 1460; 1310; 1020; 805

6.8 Darstellung der 6-Methylphenanthren-3-carboxaldehyde

6.8.1 9,10-Dihexyloxy-6-methylphenanthren-3-carbaldehyd 9



Zu einer Lösung von 1,2 g (2,55 mmol) 7 in 20 ml trockenem Ether wird bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam 5 mmol n-Butyllithium (2,7 M Lsg. in Hexan) unter Rühren zugetropft. Anschließend läßt man für 30 Minuten bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ rühren und gibt dann schnell 1 ml trockenes DMF hinzu. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur bricht man die Reaktion anschließend mit 30 ml Salzsäure (10 %) ab. Die Reaktionslösung wird mehrfach mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird an $30\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ Kieselgel mit Toluol chromatographiert. Man erhält 705 mg (66 %) weißen wachsartigen Feststoff, Schmelzpunkt: $34\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_3$ (420,60 g/mol)

ber. C 79,96; H 8,63;

gef. C 79,99 H 9,53

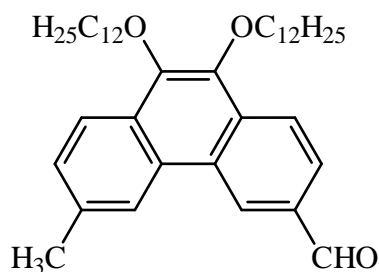
200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl_3): δ [ppm] 0,85–0,90 (m; 6 H; CH_3); 1,20–1,60 (m; 12 H; CH_2); 1,80–2,00 (m; 4 H; CH_2); 2,61 (s; 3 H; CH_3); 4,15 (t; $^3J=6,8$ Hz; 2 H; OCH_2); 4,25 (t; $^3J=6,8$ Hz; 2 H; OCH_2); 7,49 (d; $^3J=8,3$ Hz; 1 H; 7-H); 8,04 (d; $^3J=8,3$ Hz; 1 H; 2-H); 8,16 (d; $^3J=8,3$ Hz; 1 H; 8-H); 8,30 (d; $^3J=8,3$ Hz; 1 H; 1-H); 8,47 (s; 1 H; 5-H); 9,07 (s; 1 H; 4-H); 10,21 (s; 1 H; CHO)

50-MHz⁻¹³C-NMR (CDCl_3): δ [ppm] 14,1 (CH_3); 21,9 (CH_3); 22,7 / 25,9 / 26,9 / 30,4 / 30,5 / 31,7 / 31,8 (CH_2); 73,8 / 73,8 (OCH_2); 122,5 / 122,6 / 123,1 / 125,3 / 126,9 / 129,2 (aromat. CH); 127,7 / 127,8 / 129,0 / 133,2 / 134,1 / 136,5 / 142,0 / 146,5 (C_q); 192,3 (CHO)

MS (FD): m/z (%) = 420 (100) [M^+]

IR (KBr): ν / cm^{-1} = 2920; 1695; 1600; 1305; 1055; 820

6.8.2 9,10-Didodecyloxy-6-methylphenanthren-3-carbaldehyd 10



Die Synthese erfolgt wie für Verbindung 9 beschrieben.

Ausbeute: 48 % , weißer wachsartiger Feststoff, Schmelzpunkt: 65 °C

C₄₀H₆₀O₃ (588,92 g/mol)

ber. C 81,58 H 10,27

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,85–0,90 (m; 6 H; CH₃); 1,20–1,70 (m; 36 H; CH₂); 1,75–1,95 (m; 4 H; CH₂); 2,62 (s; 3 H; CH₂); 4,15 (t; ³J = 6,8 Hz; 2H; OCH₂); 4,25 (t; ³J = 6,8 Hz; 2H; OCH₂); 7,49 (d; ³J = 8,3 Hz; 1H; 7–H); 8,04 (d; ³J = 8,3 Hz; 1H; 2–H); 8,17 (d; ³J = 8,3 Hz; 1H; 8–H); 8,31 (d; ³J = 8,3 Hz; 1H; 1–H); 8,50 (s; 1H; 5–H); 9,09 (s; 1H; 4–H); 10,23 (s; 1H; CHO)

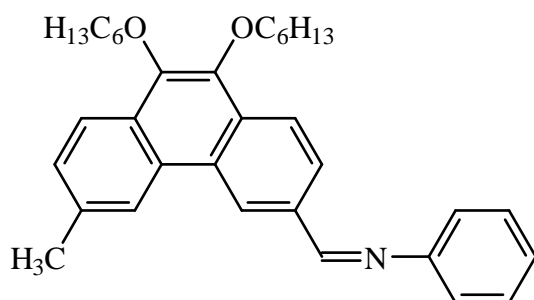
50-MHz⁻¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 14,1 (CH₃); 22,0 (CH₃); 22,7–32,0 (CH₂); 73,8 / 73,8 (OCH₂); 122,5 / 122,6 / 123,1 / 125,4 / 126,8 / 129,2 (aromat. CH); 127,7 / 127,8 / 129,0 / 133,2 / 134,1 / 136,5 / 142,0 / 146,5 (Cq); 192,3 (CHO)

MS (FD): m/z (%) = 588 (100) [M⁺]

IR (KBr): ν / cm⁻¹ = 2920; 1720; 1600; 1470; 810

6.9 Darstellung der 6-Methylphenanthren-3-carbaldimine

6.9.1 9,10-Dihexyloxy-6-methylphenanthren- -3-(N-phenyl)carbaldimin 11



Die Synthese erfolgt wie für Verbindung 5 beschrieben.

Ausbeute: (99 %), rotes Öl

C₃₄H₄₁O₂N (495,71 g/mol)

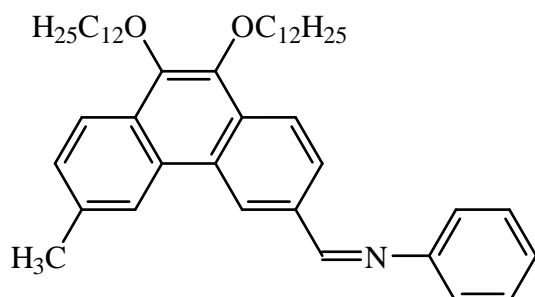
ber. C 82,38 H 8,34
gef. C 82,40 H 8,50

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,92–0,97 (m; 6 H; CH₃); 1,30–1,70 (m; 12 H; CH₂); 1,86–1,99 (m; 4 H; CH₂); 2,63 (s; 3 H; CH₃); 4,15–4,30 (m; 4 H; OCH₂); 7,25–7,52 (m; 6 H); 8,15–8,25 (m; 2 H); 8,31 (d; ³J=8,3 Hz; 1 H; 1-H); 8,54 (s; 1 H; 5-H); 8,70 (s; 1 H; 4-H); 9,08 (s; 1 H; CHN)

MS (FD): m/z (%) = 495 (100) [M⁺]

IR (rein): ν/ cm^{-1} = 2920; 1600; 1320; 1060

6.9.2 9,10-Didodecyloxy-6-methylphenanthren-3-(N-phenyl)carbaldimin 12



Die Synthese erfolgt wie für Verbindung 5 beschrieben.
Ausbeute: (99 %), rotes Öl

C₄₆H₆₅NO₂ (664,03 g/mol)

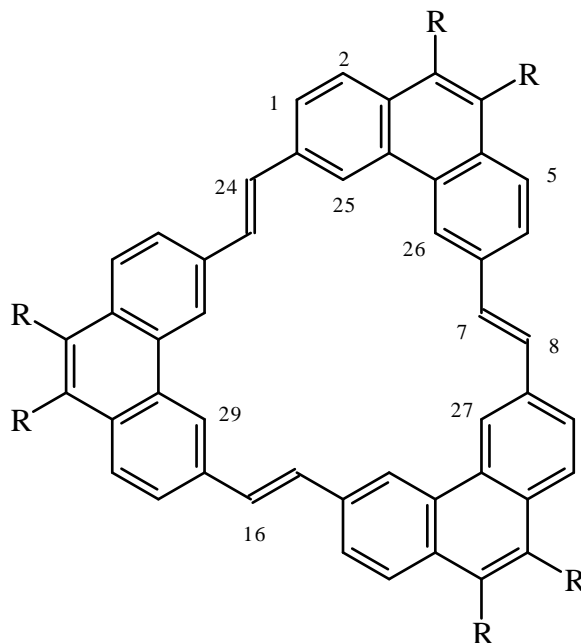
ber. C 83,21 H 9,87
gef. C 83,10 H 9,91

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,85–0,90 (m; 6 H; CH₃); 1,20–1,70 (m; 36 H; CH₂); 1,75–1,95 (m; 4 H; CH₂); 2,62 (s; 3H; CH₃); 4,15–4,30 (m; 4 H; OCH₂); 7,25–7,5 (m; 6 H); 8,15–8,25 (m; 2 H); 8,29 (d; ³J=8,8 Hz; 1 H; 1-H); 8,54 (s; 1 H; 5-H); 8,70 (s; 1 H; 4-H); 9,08 (s; 1 H; CHN)

MS (FD): m/z (%) = 663 (100) [M⁺]

IR (rein): $\nu/$ cm⁻¹ = 2920; 1605; 1305; 1120; 1060

6.10 Synthese der Triphenanthro[24]annulene



R	Substanz
H	<u>13</u>
OC ₆ H ₁₃	<u>14</u>
OC ₁₂ H ₂₅	<u>15</u>

6.10.1 (7E,15E,23E)–Triphenanthro– [3,4,5,6-abcde:3,4,5,6-ijklm:3,4,5,6-qrstu]– cyclotetraeicosen **13**

780 mg (2,64 mmol) **5** werden in 200 ml trockenem DMF gelöst. Die Lösung wird unter Argon auf 85 °C erhitzt, im Argongegenstrom wird, unter Rühren, schnell 3 g Kalium-tert-butylat zugegeben. Man läßt bei dieser Temperatur 2 h reagieren und bricht die Reaktion anschließend mit 200 ml Eiswasser ab. Der braungelbe Feststoff wird abgesaugt und aus Xylol (Isomergemisch) umkristallisiert. Man erhält 162 mg (30 %) eines braungelben Feststoff, Schmelzpunkt > 230 °C

C₄₈H₃₀ (606,77 g/mol)

ber. C 95,02 H 4,98
gef. C 94,85 H 4,72

400-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃: δ [ppm] 7,66 (s; 6 H; 7-H; 8-H); 7,80 (d; ³J=8,3 Hz; 6 H; 1-H, 6-H); 7,82 (s; 6 H; 3-H, 4-H); 7,86 (d; ³J=8,3 Hz; 6 H; 2-H, 5-H); 9,36 (s; 6 H; 25-H, 26-H)

MS (FD): $\underline{m}/\underline{z}$ (%) = 606 (100) [M⁺] 303 (56) [M²⁺]

IR (rein): ν/cm^{-1} = 1585; 950; 940; 830

**6.10.2 (7E,15E,23E)–3,4,11,12,19,20–Hexahexyloxy–
triphenanthro[3,4,4a,4b,5-abcde:3,4,4a,4b,5-ijklm:
3,4,4a,4b,5-qrstu]cyclotetraeicosen 14**

Eine 10 mmolare Lösung des entsprechenden Phenanthrencarbaldimin 11 in DMF wird für 15 min mit Argon entgast. Die Lösung wird unter Argon auf 85 °C hochgeheizt und bei dieser Temperatur unter kräftigem Rühren 10 Äquivalente Kalium-tert-butylat schnell im Argongegenstrom zugegeben. Die Lösung wird bei gleicher Temperatur genau 10 Minuten gerührt und dann schnell im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Die Lösung wird mit dem gleichen Volumen Eiswasser verdünnt, wobei die Temperatur nicht über 5 °C steigen sollte. Nach Aufbewahren der Suspension über Nacht im Kühlschrank wird am nächsten Tag das abgeschiedene Rohprodukt abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der braungelbe Feststoff wird durch Chromatographie an 40cm × 4 cm, Kieselgel mit Petrolether / Toluol (2 / 1) gereinigt. Die Hauptfraktion wird in wenig Petrolether gelöst und mit Aceton ausgefällt. Ausbeute: 32 %, gelber fluoreszierender Feststoff, Schmelzpunkt: 10,7 °C (DSC), Klärpunkt: > 300 °C unter Zersetzung

C₈₄H₁₀₂O₆ (1207,74 g/mol)

ber.	C 83,54	H 8,51
gef.	C 83,61	H 8,72

400-MHz⁻¹H-NMR (0,5 mg in 0,75 ml CDCl₃): δ [ppm] 0,93 (t; 18 H; CH₃); 1,35–1,45 (m; 12 H; CH₂); 1,50–1,65 (m; 24 H; CH₂); 1,85–1,95 (m; 12 H; CH₂); 4,21 (t; ³J=6,8 Hz; 12 H; OCH₂); 7,80 (s; 6 H; 7-H; 8-H); 7,81 (d; ³J=8,2 Hz; 6 H; 1-H; 6-H); 8,19 (d; ³J=8,2 Hz; 6 H; 2-H; 5-H); 9,31 (s; 6 H; 25-H; 26-H)

MS (FD): $\underline{m}/\underline{z}$ (%) = 1207 (84) 1208 (100) 1209 (36) [M⁺]

IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2920; 1600; 1315; 1065

**6.10.3 (7E,15E,23E)–3,4,11,12,19,20–Hexa(dodecyloxy)–
triphenanthro[3,4,4a,4b,5-abcde:3,4,4a,4b,5-ijklm:
3,4,4a,4b,5:qrstu]cyclotetraeicosen 15**

Die Synthese erfolgt wie für Verbindung 14 beschrieben. Ausbeute: 26 % gelber fluoreszierender Feststoff, Schmelzpunkt: 27,2 °C (DSC), Klärpunkt: 70,0 °C

C₁₂₀H₁₇₄O₆ (1712,71 g/mol)

ber. C 84,15 H 10,24

gef. C 84,01 H 9,98

400-MHz⁻¹H-NMR (5 mg in 0,75 ml CDCl₃): δ [ppm] 0,88 (t; 18 H; CH₃); 1,20–1,50 (m; 96 H; CH₂); 1,50–1,65 (m; 24 H; CH₂); 1,85–1,95 (m; 12 H; CH₂); 4,18 (t; ³J=6,8 Hz; 12 H; OCH₂); 7,75 (s; 6 H; 7-H; 8-H); 7,76 (d; ³J=8,2 Hz; 6 H; 1-H; 6-H); 8,13 (d; ³J=8,2 Hz; 6 H; 2-H; 5-H); 9,25 (s; 6 H; 25-H; 26-H)

100-MHz⁻¹³C-NMR (5 mg in 0,75 ml CDCl₃): δ [ppm] 14,0 (CH₃); 22,7–32,0 (CH₂); 73,7 (OCH₂); 120,8 / 122,9 / 125,3 / 128,4 (Cq); 129,0 / 129,6 / 134,5 / 143,7 (aromat. CH, olefinische CH)

MS (FD): m/z (%) = 1713 (3) 1714 (100) 1715 (40) [M⁺]

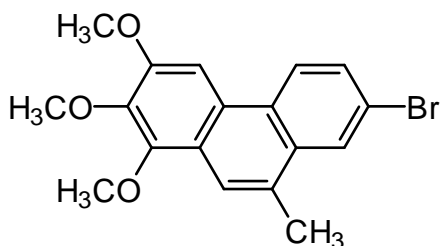
IR (KBr): ν / cm^{-1} = 2920; 1600; 1320; 1070

6.11 Darstellung der 2-Brom-10-methylphenanthrene

Allgemeine Reaktionsvorschrift:

Eine 2,5 mmolare Lösung des entsprechenden Stilbenderivats wird mit der äquivalenten Menge I₂ versetzt und für 30 Minuten durch einen kräftigen Argonstrom entgast. Danach gibt man pro Liter Lösungsmittel etwa 10 ml Propylenoxid hinzu und belichtet unter kräftigem Rühren mit einer Quecksilbermitteldrucklampe durch einen Corex-Glasfilter, bis die Iodfarbe verschwunden ist. Anschließend wird die Lösung auf etwa 1/10 der ursprünglichen Menge eingeeengt, mit Natriumthiosulfatlösung und mit Wasser gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Das so gewonnene Rohprodukt muß, je nach Kettenlänge der Alkoxyreste, unterschiedlich behandelt werden.

6.11.1 2-Brom-6,7,8-trimethoxy-10-methylphenanthren 16



Das Rohprodukt wird in wenig Toluol aufgenommen und über 5 cm Kieselgel abfiltriert. Nach einrotieren wird aus Methanol umkristallisiert. Aus 2,2 g (6 mmol) Stilben erhält man 1,16 g (51 %) voluminösen weißen Feststoff, Schmelzpunkt: 88 °C.

C₁₈H₁₇O₃Br (361,24 g/mol)

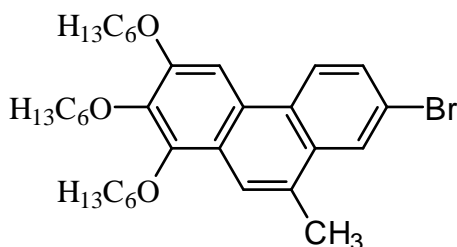
ber. C 59,85 H 4,74

gef. C 59,99 H 4,70

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,66 (s; 3 H; CH₃); 4,00 (s; 3 H; OCH₃); 4,06 (s; 6 H; OCH₃); 7,65 (dd; ⁴J=1,9 Hz, ³J=9,3 Hz; 1 H; 3-H); 7,69 (s; 1 H; 9-H); 7,85 (s; 1 H; 5-H); 8,12 (d; ⁴J=1,9 Hz; 1 H; 1-H); 8,36 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 4-H)

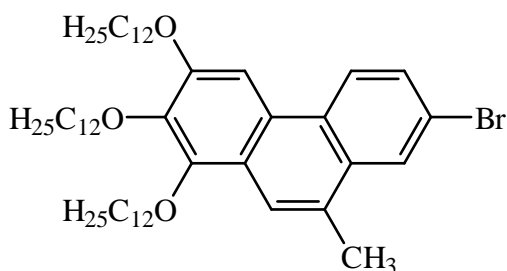
IR (KBr): ν/ cm⁻¹ = 2930; 1590; 1460; 1380; 1120; 1070

6.11.2 2-Brom-6,7,8-trihexyloxy-10-methylphenanthren 17



Die Synthese und Charakterisierung erfolgt nach Literaturvorschrift.^[8]

6.11.3 2-Brom-6,7,8-tri(dodecyloxy)-10-methylphenanthren 18



Das Rohprodukt wird an 40 cm × 5 cm Kieselgel mit Petrolether / Toluol (4 / 1) chromatographiert. Die ersten beiden Fraktionen lassen sich nur schwer trennen und bilden ein Isomerengemisch deren beide Isomere sich nur durch die Position des Bromsubstituenten unterscheidet. Das gewünschte Produkt liegt etwa zu 2/3 vor. Das andere Isomer trägt den Bromsubstituenten in der Bay-Position. Aus 7,6 g Stilben erhält man 6,14 g Isomerengemisch das nach einigen Tagen zu einer weißen wachsartigen Masse erstarrt. Ausbeute: 53 % bezogen auf gewünschtes Isomer, Schmelzpunkt des Isomerengemischs: 36 °C.

C₅₁H₈₃BrO₃ (824,13 g/mol)

ber. C 74,33 H 10,15

gef. C 74,35 H 10,13

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,87 (t; 9 H; CH₃); 1,20–1,60, (m; 54 H; CH₂); 1,70–2,00 (m; 6 H; CH₂); 2,67 (s; 3 H; CH₃); 4,00–4,40 (m; 6 H; OCH₂); 7,65 (dd; ⁴J=1,9 Hz; ³J=8,8 Hz; 1 H; 3-H); 7,69 (s; 1 H; 5-H); 7,87 (s; 1 H; 9-H); 8,13 (d; ⁴J=1,9 Hz; 1 H; 1-H); 8,37 (d; ³J=8,8 Hz; 1 H; 4-H)

MS (FD): m/z (%) = 825 (25) [M^+ ; Br Isotopenmuster]; 745 (100)

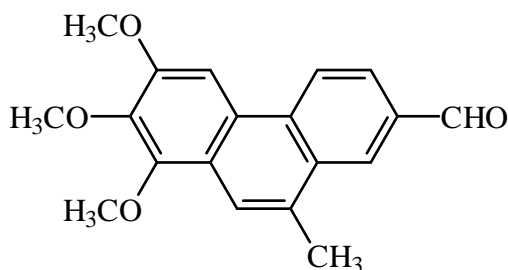
IR (KBr): ν/ cm^{-1} = 2920; 1580; 1460; 1360; 1270; 995; 760

6.12 Darstellung der 10-Methyl-phenanthren-2-carboxaldehyde

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1,2 mmol Bromphenanthren werden in 20 ml trockenem Ether gelöst und die Apparatur mit Argon gespült. Bei 0 °C gibt man langsam unter Rühren 2,7 mmol Butyllithium in 1 ml Hexan zu. Man läßt die Lösung 30 min weiterrühren, wobei man sie sich auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Anschließend gibt man schnell 1 ml trockenes DMF und rührt 2 h weiter wobei die Lösung sich auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wird mit 20 ml Wasser abgebrochen, und die Reaktionslösung mehrfach mit gesättigter NaCl(aq) neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so gewonnene Rohprodukt wird, je nach Kettenlänge der Alkoxygruppen, unterschiedlich aufgearbeitet.

6.12.1 6,7,8-Trimethoxy-10-methylphenanthren-2-carbaldehyd 19



Das Rohprodukt wird an 30 cm × 4 cm Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Man erhält in der Hauptfraktion den gewünschten Phenanthrocarbaldehyd. Aus 500mg (1,39 mmol) Brom-Phenanthren erhält man 353 mg (82 %) gelbe fluoreszierende Nadeln, die sich aus Cyclohexan umkristallisieren lassen, Schmelzpunkt: 138 °C.

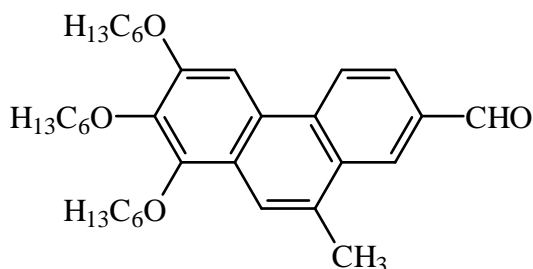
C₁₉H₁₈O₄ (310,33 g/mol)

ber.	C 73,53	H 5,85
gef.	C 74,08	H 5,88

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,74 (s; 3H; CH₃); 4,01 (s; 3 H; OCH₃); 4,05 (s; 6 H; OCH₃); 7,73 (s; 1 H; 9-H); 7,89 (s; 1 H; 5-H); 8,01 (d; ³J=8,8 Hz; 1 H; 3-H); 8,41 (s; 1 H; 1-H); 8,55 (d; ³J=8,8 Hz; 1 H; 4-H); 10,15 (s; 1 H; CHO)

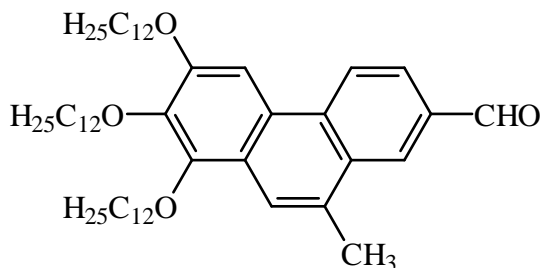
50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 20,0 (CH₃); 56,1 / 61,2 / 61,6 (OCH₃); 100,0 / 121,2 / 123,8 / 123,9 / 129,5 (aromat. CH); 123,3 / 125,8 / 130,8 / 131,6 / 133,7 / 133,8 / 142,6 / 148,4 / 152,9 (Cq); 192,4 (CHO)

6.12.2 6,7,8-Trihexyloxy-10-methylphenanthren-2-carbaldehyd 20



Die Synthese und Charakterisierung erfolgt nach Literaturvorschrift.^[8]

6.12.3 6,7,8-Tridodecyloxy-10-methylphenanthren-2-carbaldehyd 21



Es wurden 0,96g (0,77mmol) des Isomerengemischs eingesetzt, das etwa 2/3 des geeigneten Bromphenanthren enthält. Das baybromierte Phenanthren reagiert hierbei nicht, und man kann es somit einfacher abtrennen als in der vorherigen Stufe. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Toluol chromatographiert. Die Hauptfraktion liefert 420 mg einer gelbfluoreszierenden wachsartigen Substanz. Ausbeute: etwa 70 % bezogen auf geeignetes Isomer, Schmelzpunkt: 49 °C.

C₅₂H₈₄O₄ (773,23 g/mol)

ber. C 80,77 H 10,95

gef. C 80,65 H 10,98

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,86 (t; 9 H; CH₃); 1,20–1,70 (m; 54 H; CH₂); 1,70–2,00 (m; 6 H; CH₂); 2,79 (s; 3 H; CH₃); 4,00–4,30 (m; 6 H;

OCH₂); 7,79 (s; 1 H; 9-H); 7,95 (s; 1 H; 5-H); 8,07 (d; ³J=8,8 Hz; 1 H; 3-H); 8,50 (s; 1 H; 1-H); 8,63 (d; ³J=8,3 Hz; 1 H; 4-H); 10,21 (s; 1 H; CHO)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 14,1 (CH₃); 20,1 (CH₃); 22,7–32,0 (CH₂); 68,9 73,9 74,4 (OCH₂); 100,8 / 121,7 / 123,7 / 123,8 / 129,6 (aromat. CH); 124,0 / 125,8 / 130,3 / 131,7 / 133,7 / 134,1 / 142,2 / 148,1 / 152,8 (Cq); 192,4 (CHO)

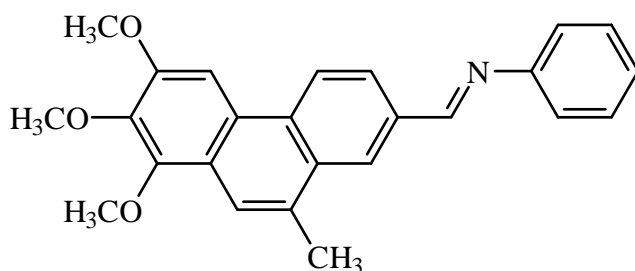
MS (FD): $\underline{m/z}$ (%) = 773 (100) [M⁺]

6.13 Darstellung der 10-Methyl-phenanthren-2-carboxaldimine

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1 mmol Phenanthrenaldehyd werden mit 2 Äquivalenten frisch destilliertem Anilin versetzt und für 6 h bei 75 °C und 100 mbar gerührt. Unter diesen Bedingungen wird das gebildete Wasser wirksam aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur für eine Stunde Ölpumpenvakuum angelegt, um überschüssiges Anilin zu entfernen.

6.13.1 6,7,8-Trimethoxy-4-methylphenanthren-2-(N-phenyl)carbaldimin **22**



Aus 250 mg Phenanthrenaldehyd **19** erhält man 310 mg (99 %) gelb fluoreszierende Kristalle, Schmelzpunkt: 112 °C.

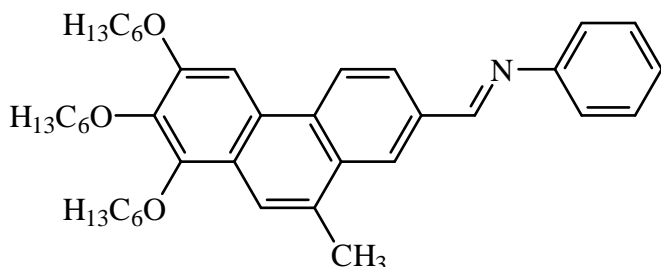
C₂₅H₂₃O₃N (385,47 g/mol)

ber.	C 77,90	H 6,01
gef.	C 78,10	H 6,52

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,80 (s; 3 H; CH₃); 4,02 (s; 3 H; OCH₃); 4,07 (s; 3 H; OCH₃); 4,09 (s; 3 H; OCH₃); 7,25–7,5 (m; 5 H); 7,81 (s; 1 H; 9-H); 7,90 (s; 1 H; 5-H); 8,25 (d; ³J=8,8 Hz; 1 H; 3-H); 8,40 (s; 1 H; 1-H); 8,62 (d; ³J=8,8 Hz; 1 H; 4-H); 8,67 (s; 1H; CHN)

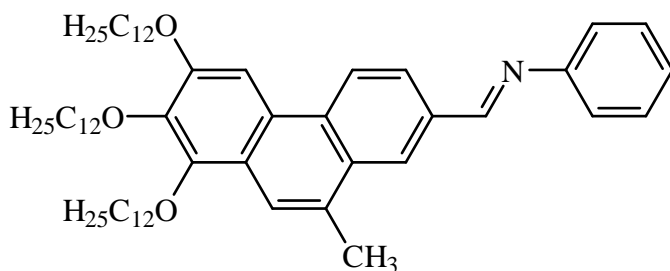
50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 20,2 (CH₃); 56,1 (OCH₂); 61,2 (OCH₂); 61,4 (OCH₂); 99,8 / 120,8 / 121,0 / 123,7 / 124,5 / 126,0 / 127,5 / 129,2 (aromat. CH); 122,7 / 124,0 / 126,2 / 130,7 / 131,9 / 133,8 / 142,1 / 148,5 / 152,7 (C_q); 160,6 (CHN)

6.13.2 6,7,8-Trihexyloxy-4-methylphenanthren-2-(N-phenyl)carbaldimin 23



Die Synthese und Charakterisierung erfolgt nach Literaturvorschrift^[8]

6.13.3 6,7,8-Tridodecyloxy-4-methylphenanthren-2-(N-phenyl)carbaldimin 24



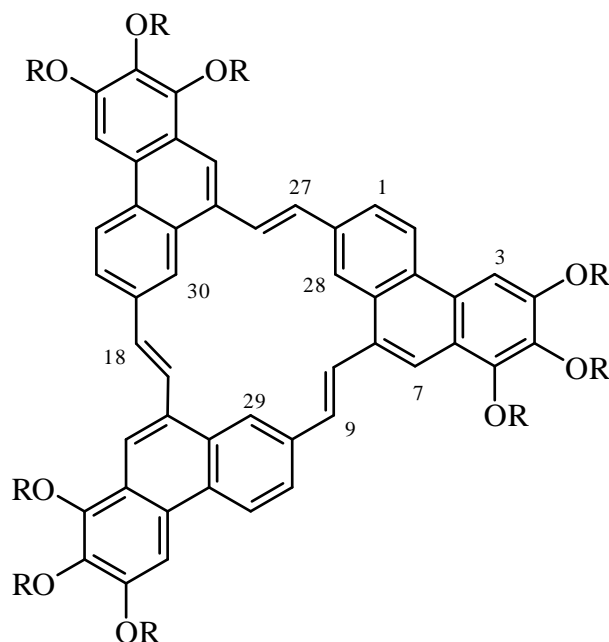
Aus 281 mg Phenanthrencarbaldehyd 21 erhält man 308 mg (99 %) hellbraunen wachsartigen Feststoff, Schmelzpunkt: 115 °C.

C₅₈H₈₉O₃N (848,36 g/mol)

ber.	C 82,12	H 10,57
gef.	C 82,19	H 10,67

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,87 (t; 9 H; CH₃); 1,20–1,70 (m; 54 H; CH₂); 1,70–2,00 (m; 6 H; CH₂); 2,78 (s; 3 H; CH₃); 4,00–4,30 (m; 6 H; OCH₂); 7,25–7,5 (m; 5 H); 7,80 (s; 1 H; 9-H); 7,91 (s; 1 H; 5-H); 8,23 (d; ³J=9,2 Hz; 1 H; 3-H); 8,40 (s; 1 H; 1-H); 8,61 (d; ³J=9,2 Hz; 1 H; 4-H); 8,67 (s; 1 H; CHN)

6.14 Darstellung der Triphenanthro[18]annulene



R	Substanz
CH ₃	<u>25</u>
C ₆ H ₁₃	<u>26</u>
C ₁₂ H ₂₅	<u>27</u>

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine 10 mmolare Lösung des entsprechenden Phenanthrencarbaldimin in DMF wird für 15 min mit Argon entgast. Die Lösung wird unter Argon auf 85 °C hochgeheizt und bei dieser Temperatur unter kräftigem Rühren 10 Äquivalente Kalium-tert-butylat schnell im Argongegenstrom zugegeben. Die Lösung wird bei gleicher Temperatur genau 10 Minuten gerührt und dann schnell im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Die Lösung wird mit dem gleichen Volumen Eiswasser verdünnt, wobei die Temperatur nicht über 5 °C steigen sollte. Die Suspension wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und am nächsten Tag das abgeschiedene Rohprodukt abgesaugt mit Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird, je nach Kettenlänge der Alkoxy substituenten, unterschiedlich aufgearbeitet.

**6.14.1 (8E,17E,26E)-2,3,4,11,12,13,20,21,22-Nona-
methoxytriphenanthro[7,8,9-abc:7,8,9-ghi:
7,8,9-mno]cyclooctadecen 25**

Das Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert. Aus 150 mg Phenanthren-carbaldimin **22** erhält man 60 mg (52 %) gelbbraunes feines Pulver, Schmelzpunkt: > 250 °C.

C ₅₇ H ₄₈ O ₉ (877,01 g/mol)	ber.	C 78,06	H 5,52
	gef.	C 78,13	H 5,69

400-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 4,05 (s; 9 H; OCH₃); 4,10 (s; 9 H; OCH₃); 4,17 (s; 9 H; OCH₃); 7,58 (d; ³J=15,8 Hz; 3 H; 9-H); 7,68 (d; ³J=7,9 Hz; 3 H; 1-H); 7,75 (s; 3 H; 3-H); 8,32 (d; ³J=15,8 Hz; 3 H; 8-H); 8,46 (s; 3 H; 7-H); 8,52 (d; ³J=7,9 Hz; 3 H; 2-H); 8,93 (s; 3 H; 28-H)

**6.14.2 (8E,17E,26E)-2,3,4,11,12,13,20,21,22-Nona-
hexyloxytriphenanthro[7,8,9-abc:7,8,9-ghi:
7,8,9-mno]cyclooctadecen 26**

Synthese und Charakterisierung erfolgt entsprechend der Literatur.^{[8][36]}

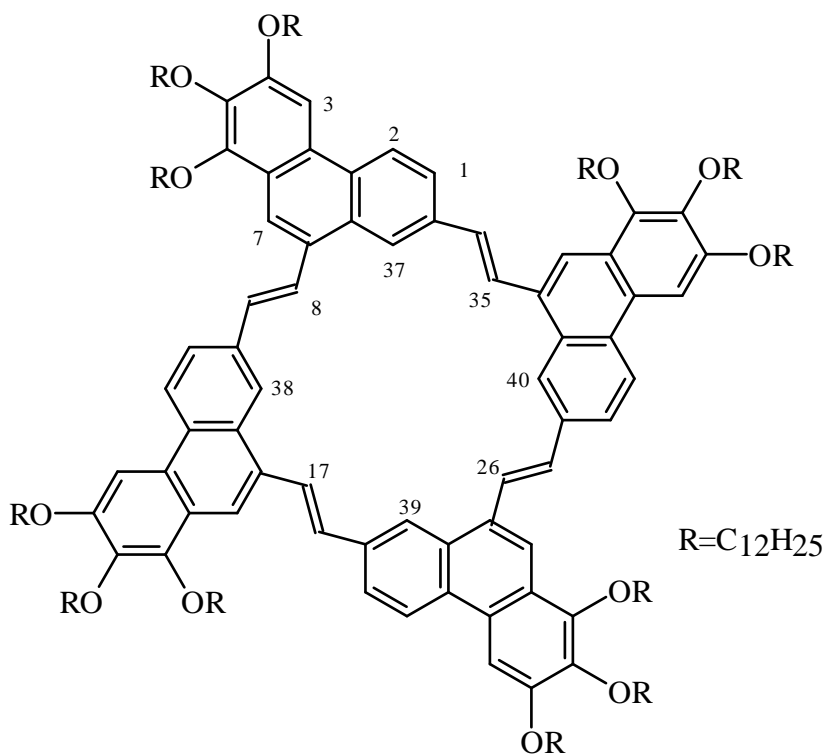
**6.14.3 (8E,17E,26E)-2,3,4,11,12,13,20,21,22-Nona-
dodecyloxytriphenanthro[7,8,9-abc:7,8,9-ghi:
7,8,9-mno]cyclooctadecen 27**

Das Rohprodukt wird an 50 cm × 4 cm Kieselgel mit Petrolether / Toluol (2 / 1) chromatographiert. Die blaufluoreszierende Fraktion enthält das durch Tetramerisierung gebildete Produkt. Die zweite gelbgrün fluoreszierende Fraktion ist die Hauptfraktion und enthält das gewünschte Trimer. Nach abziehen des Lösungsmittels nimmt man die Substanz in wenig Petrolether auf und fällt durch Zugabe von Aceton. Nach einigen Stunden bei 5 °C wird das [18]Annulen abgesaugt. Aus 270 mg Phenanthren-carbaldimin **24** erhält man 36 mg (14 %) leuchtend gelbe wachsartige Substanz, Schmelzpunkt: 45,3 °C (DSC).

C ₁₅₆ H ₂₄₆ O ₉ (2265,7 g/mol)	ber.	C 82,70	H 10,94
	gef.	C 82,80	H 10,67

400-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,86 (t; 27 H; CH₃); 1,20–1,70 (m; 162 H; CH₂); 1,70–2,00 (m; 18 H; CH₂); 4,13 (t; 6 H; OCH₂); 4,22 (t; 6 H; OCH₂); 4,30 (t; 6 H; OCH₂); 7,59 (d; ³J=15,7 Hz; 3 H; 9-H); 7,67 (d; ³J=7,9 Hz; 3 H; 1-H); 7,78 (s; 3 H; 3-H); 8,42 (d; ³J=15,7 Hz; 3 H; 8-H); 8,56 (s; 3 H; 7-H); 8,55 (d; ³J=7,9 Hz; 3 H; 2-H); 9,03 (s; 3 H; 28-H)

6.14.4 (8E,17E,26E,35E)-2,3,4,11,12,13,20,21,22,38,39,40
 –dodecadodecyloxytetraphenanthro[7,8,9-abc:
 7,8,9-ghi:7,8,9-mno:2,8,9-s,t,u]cyclotetraicosan 27b



Die Substanz läßt sich bei der Synthese von 27 als Nebenprodukt während der Chromatographie abtrennen. Ein Umfällen ist nicht möglich, die Substanz ist aber bereits relativ rein. Aus 270 mg Phenanthrencarbaldimin 24 erhält man 4 mg (2 %) gelbes, im UV-Licht blau fluoreszierendes Öl.

C₂₀₈H₃₂₈O₁₂ (3020,9 g/mol)

ber.	C 82,70	H 10,94
gef.	C 82,80	H 10,99

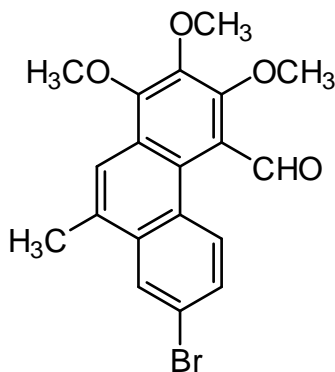
400-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,86 (m; 36 H; CH₃); 1,20–1,70 (m; 216 H; CH₂); 1,70–2,00 (m; 24 H; CH₂); 4,0–4,3 (m; 24 H; OCH₂); 7,34 (d; ³J=15,8 Hz; 4 H; 9-H); 7,62 (d; ³J=8,8 Hz; 4 H; 1-H); 7,76 (s; 4 H; 3-H); 8,12 (d; ³J=15,8 Hz; 4 H; 8-H); 8,20 (s; 4 H; 7-H); 8,52 (d; ³J=8,8 Hz; 4 H; 2-H); 9,59 (s; 4 H; 37-H)

6.15 Bayformylierung der Phenanthrene

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 1 mmol des entsprechenden Phenanthrens oder des entsprechenden Isomerenmischs aus der oxidativen Belichtung der Stilbene wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Man tropft langsam und unter Rühren 0,5 ml Zinn(IV)chlorid hinzu wobei die Lösung sich nicht über 5 °C erwärmen sollte. Man rührt noch 30 min und tropft langsam bei 10 °C 0,5 ml (α,α')-Dichlormethyl-methylether hinzu. Nach 1 h bei 0 °C entfernt man die Kühlung und rührt noch eine weitere Stunde wobei sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Man bricht die Reaktion mit 20 ml Eiswasser ab und läßt die Mischung über Nacht weiter rühren. Danach wäscht man mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und erneut mit Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt, je nach Kettenlänge der Alkoxygruppen, unterschiedlich aufgearbeitet.

6.15.1 7-Brom-1,2,3-trimethoxy- -9-methylphenanthren-4-carbaldehyd 28



Bei Zugabe des Zinn(IV)chlorids fällt ein gelber flockiger Niederschlag aus, der weiteres Rühren verhindert. Deshalb erwärmt man die Lösung nach Zugabe von etwa der Hälfte des Zinn(IV)chlorids auf Raumtemperatur wobei der Niederschlag sich wieder auflöst. Dann gibt man das restlich Zinn(IV)chlorid hinzu. Man tropft den Dichlormethyl-methylether bei einer möglichst niedrigen Temperatur ein, so daß die Lösung sich gerade noch rühren läßt. Danach kann wie in der allgemeinen Vorschrift verfahren werden. Das Rohprodukt wird aus Methanol / Aceton (20 / 1) umkristallisiert. Aus 1,13 g Phenanthren (3,1 mmol) 16 erhält man 1,2 g (99 %) weiße Kristalle, Schmelzpunkt: 85 °C.

$C_{19}H_{17}BrO_4$ (389,25 g/mol)

ber.	C 58,63	H 4,40
gef.	C 58,59	H 4,45

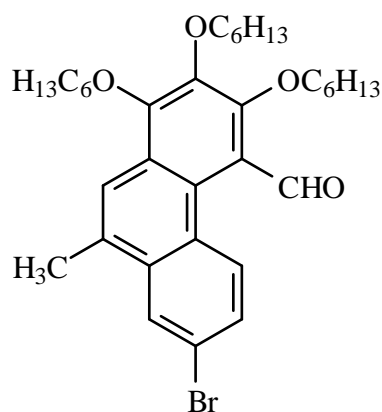
200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,69 (s; 3 H; CH₃); 4,01 (s; 2 H; OCH₂); 4,07 (s; 2 H; OCH₂); 4,16 (s; 2 H; OCH₂); 7,63 (dd; ⁴J=2,0 Hz ³J=8,8 Hz; 1 H; 6-H); 7,88 (d; ³J=8,8 Hz; 1 H; 5-H); 7,94 (s; 1 H; 10-H); 8,17 (d; ⁴J=2,0 Hz; 1 H; 8-H); 10,40 (s; 1 H; CHO)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 19,9 (CH₃); 61,3 (OCH₂); 61,7 (OCH₂); 63,3 (OCH₂); 121,0 / 127,1 / 128,7 / 130,5 (aromat. CH); 121,7 / 124,0 / 124,7 / 126,1 / 127,1 / 131,8 / 134,8 / 143,9 / 152,0 / 154,5 (Cq); 191,0 (CHO)

MS (FD): m/z (%) = 390 / 388 (100) [M⁺; Br Isoptenmuster]

IR (KBr): ν / cm⁻¹ = 2930; 1685; 1455; 1380; 1115; 1070

6.15.2 7-Brom-1,2,3-trihexyloxy- -9-methylphenanthren-4-carbaldehyd 29



Das Rohprodukt wird aus Methanol / Aceton (1 / 1) umkristallisiert. Aus 6 g Phenanthren (3,1 mmol) 17 erhält man 5,8 g (92 %) weiße Kristalle, Schmelzpunkt: 41 °C.

C₃₄H₄₇BrO₄ (599,66 g/mol)

ber.	C 68,10	H 7,90
gef.	C 73,41	H 9,73

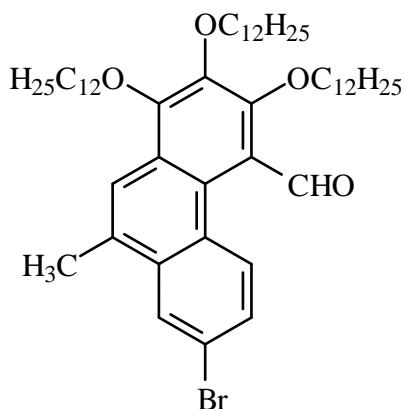
200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,93 (t; 9 H; CH₃); 1,20–1,60 (m; 18 H; CH₂); 1,70–2,00 (m; 6 H; CH₂); 2,70 (s; 3 H; CH₃); 4,00–4,40 (m; 6 H; OCH₂); 7,61 (dd; ⁴J=2,0 Hz; ³J=8,8 Hz; 1 H; 6-H); 7,91 (d; ³J=8,8 Hz; 1 H; 5-H); 7,95 (s; 1 H; 10-H); 8,17 (d; ⁴J=2,0 Hz; 1 H; 8-H); 10,43 (s; 1 H; CHO)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 14,0 (CH₃); 20,0 (CH₃); 22,6 / 25,8 / 30,3 / 31,7 (CH₂); 74,3 / 74,5 / 74,5 (OCH₂); 121,3 / 127,0 / 128,5 / 130,7 (aromat. CH); 121,6 / 124,1 / 125,1 / 126,1 / 127,3 / 131,5 / 134,8 / 143,5 / 151,8 / 154,5 (Cq); 191,3 (CHO)

MS (FD): m/z (%) = 600 / 598 (100) [M⁺; Br Isotopenmuster]

IR (rein): ν / cm⁻¹ = 2920; 1670; 1420; 1330; 1220; 1100; 1050; 980; 810

6.15.3 7-Brom-1,2,3-tridodecyloxy- -9-methylphenanthren-4-carbaldehyd 30



Das Rohprodukt wird an Kieselgel / Toluol chromatographiert. Die erste Hauptfraktion die auf Dinitrophenylhydrazinlösung reagiert enthält das gewünschte Produkt. Aus 1 g Phenanthren 18 erhält man 470 mg (46 %) weiße wachsartige Substanz, Schmelzpunkt 58 °C.

C₅₂H₈₃BrO₄ (852,13 g/mol)

ber.	C 73,30	H 9,82
gef.	C 73,41	H 9,73

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,87 (t; 9 H; CH₃); 1,20–1,60 (m; 54 H; CH₂); 1,70–2,00 (m; 6 H; CH₂); 2,70 (s; 3 H; CH₃); 4,00–4,40 (m; 6 H; OCH₂); 7,61 (dd; ⁴J=2,0 Hz; ³J=8,8 Hz; 1 H; 6-H); 7,91 (d; ³J=8,8 Hz; 1 H; 5-H); 7,95 (s; 1 H; 10-H); 8,17 (d; ⁴J=2,0 Hz; 1 H; 8-H); 10,43 (s; 1 H; CHO)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 14,1 (CH₃); 20,0 (CH₃); 22,7–32,0 (CH₂); 74,3 / 74,6 / 74,6 (OCH₂); 121,3 / 127,0 / 128,5 / 130,7 (aromat. CH); 121,6 / 124,1 / 125,1 / 126,1 / 127,3 / 131,5 / 134,8 / 143,5 / 151,8 / 154,5 (Cq); 191,3 (CHO)

MS (FD): m/z (%) = 851 / 853 (100) [M⁺; Br Isotopenmuster]

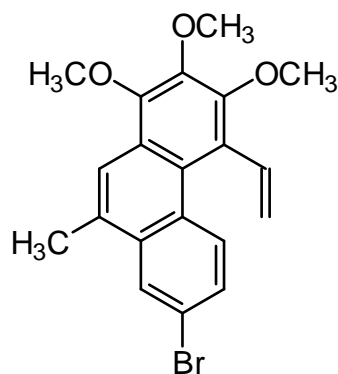
IR (rein): ν / cm^{-1} = 2920; 1670; 1460; 1440; 1360; 1120; 1070; 820

6.16 Darstellung der Bayvinylierten Phenanthrene

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 4 g (15 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 30 ml Tetrahydrofuran werden bei 0 °C langsam unter Rühren 1,35 g (12 mmol) Kalium-tert-butylat zugegeben. Dabei sollte sich die Lösung nicht über 10 °C erwärmen. Danach gibt man bei 0 °C innerhalb weniger Minuten eine Lösung von 4 mmol des entsprechenden 5-Phenanthren-carboxaldehyd in 20 ml Tetrahydrofuran hinzu. Nach 30 min Rühren, wobei sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wird die Reaktion mit einer Lösung von 5 g Ammoniumchlorid in 50 ml Wasser abgebrochen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit konz. NaCl(aq) gewaschen. Nach Trocknen des Lösungsmittels über Magnesiumsulfat und dem Entfernen im Vakuum wird mit Toluol über 5 cm Kieselgel filtriert. Man erhält ein Rohprodukt das ausreichend rein ist für die weitere Synthese.

6.16.1 2-Brom-6,7,8-trimethoxy-10-methyl- -5-vinylphenanthren 31



Aus 1,2 g 5-Phenanthren-carboxaldehyd 28 erhält man 1,18 g (99 %) weiße Kristalle. Schmelzpunkt: 67 °C

C₂₀H₁₉O₃Br (387,28 g/mol)

ber.	C 62,03	H 4,95
gef.	C 61,89	H 5,06

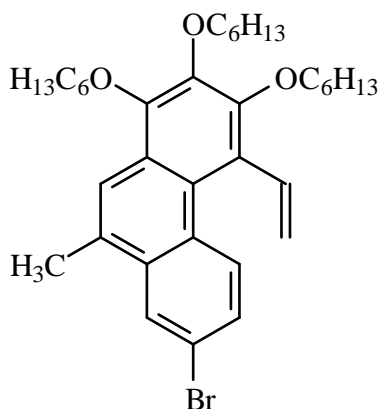
200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,72 (s; 3 H; CH₃); 3,84 (s; 3 H; CH₃); 4,05 (s; 3 H; CH₃); 4,07 (s; 3 H; CH₃); 5,60–5,80 (m; 2 H; olefin. H); 7,03 (dd; ³J=18,0 Hz; ³J=11,2 Hz; 1 H; olefin. H); 7,56 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 3-H); 7,92 (s; 1 H; 9-H); 8,12 (s; 1 H; 1-H); 8,92 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 4-H)

50-MHz⁻¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 20,1 (CH₃); 60,6 / 61,1 / 61,7 (CH₃); 119,2 (CH₂, Vinyl); 121,3 / 126,7 / 127,4 / 130,8 / 134,3 (aromat. und olef. CH); 120,3 / 124,6 / 125,3 / 125,7 / 129,6 / 134,8 / 144,7 / 147,6 / 151,2 (Cq)

MS (FD): m/z (%) = 386 / 388 (100) [M⁺; Br Isotopenmuster]

IR (rein): ν / cm⁻¹ = 2920; 1450; 1380; 1000;

6.16.2 2-Brom-6,7,8-trihexyloxy-10-methyl-5-vinylphenanthren **32**



Aus 800 mg 5-Phenanthren-carboxaldehyd **29** erhält man 780 mg (99 %) farbloses Öl.

C₃₅H₄₉O₃Br (597,68 g/mol)

ber. C 70,34 H 8,26

gef. C 70,43 H 8,13

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,87 (t; 9 H; CH₃); 1,20–1,60 (m; 18 H; CH₂); 1,70–2,00 (m; 6 H; CH₂); 2,67 (s; 3 H; CH₃); 3,93 (t; 2 H; OCH₂); 4,10–4,25 (m; 4 H; OCH₂); 5,60–5,80 (m; 2 H; olefin. H); 7,03 (dd; ³J=18,0 Hz; ³J=11,2 Hz; 1 H; olefin. H); 7,54 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 3-H); 7,92 (s; 1 H; 9-H); 8,10 (s; 1 H; 1-H); 8,92 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 4-H)

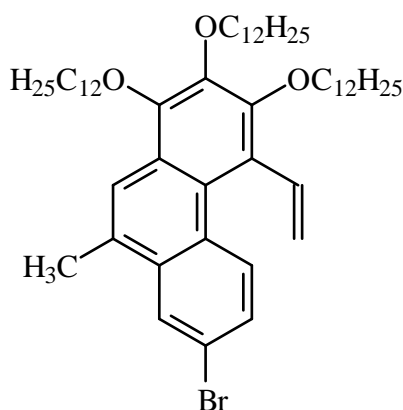
50-MHz⁻¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 14,1 (CH₃); 20,1 (CH₃); 22,7 / 25,9 / 30,5 / 31,7 (CH₂); 73,5 / 74,0 / 74,4 (OCH₂); 119,1 (CH₂, Vinyl); 121,6 /

126,6 / 127,3 / 130,9 / 134,6 (aromat. und olef. CH); 120,1 / 124,8 / 125,2 / 125,6 / 129,7 / 130,3 / 134,8 / 144,3 / 147,2 / 150,9 (Cq)

MS (FD): m/z (%) = 596 / 598 (100) [M^+ ; Br Isoptenmuster]

IR (rein): ν / cm^{-1} = 2920; 1610; 1580; 1430; 1370; 1340; 1120; 1080; 980; 910; 860; 820

6.16.3 2-Brom-6,7,8-tridodecyloxy-10-methyl-5-vinylphenanthren **33**



Aus 9,3 g 5-Phenanthren-carboxaldehyd **30** erhält man 8,4 g (91 %) farbloses Öl.

C₅₃H₈₅BrO₃ (850,17 g/mol)

ber. C 74,88 H 10,08

gef. C 74,85 H 10,00

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,87 (t; 9 H; CH₃); 1,20–1,60 (m; 54 H; CH₂); 1,70–2,00 (m; 6 H; CH₂); 2,67 (s; 3 H; CH₃); 3,92 (t; 2 H; OCH₂); 4,05–4,20 (m; 4 H; OCH₂); 5,60–5,80 (m; 2 H; olefin. H); 7,03 (dd; ³J=17,6 Hz; ³J=11,3 Hz; 1 H; olefin. H); 7,54 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 3-H); 7,92 (s; 1 H; 9-H); 8,10 (s; 1 H; 1-H); 8,92 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 4-H)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 14,1 (CH₃); 20,1 (CH₃); 22,7–32,0 (CH₂); 73,4 / 74,0 / 74,4 (OCH₂); 119,1 (CH₂, Vinyl); 121,6 / 126,6 / 127,3 / 130,9 / 134,5 (aromat. und olef. CH); 120,1 / 124,8 / 125,2 / 125,6 / 129,7 / 130,3 / 134,8 / 144,3 / 147,2 / 150,9 (Cq)

MS (FD): m/z (%) = 849 / 851 (100) [M^+ ; Br Isoptenmuster]

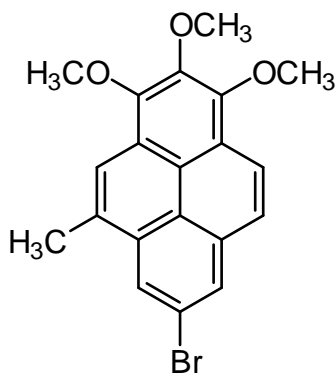
IR (rein): ν / cm^{-1} = 2920; 1590; 1430; 1380; 1340; 1120; 1080; 990; 820

6.17 Darstellung der Pyrenbromide

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine $4 \times 10^{-3} M$ Lösung des entsprechenden 5-Vinylphenanthren in Benzol wird durch einen Duranfilter etwa eine Stunde mittels 450 W-Quecksilbermittel-drucklampe belichtet. Während der Belichtung wird ein schwacher Strom trockene Luft hindurchgeleitet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird, je nach Kettenlänge der Alkoxygruppen, unterschiedlich aufgearbeitet.

6.17.1 2-Brom-4-methyl-6,7,8-trimethoxyphen 34



Das Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und über 5 cm Kieselgel filtriert. Aus 390 mg 5-Vinylphenanthren **31** erhält man 290 mg braunes Öl, das laut NMR schon zu ca. 95 % rein ist. Dieses Öl läßt sich in einer Mischung aus Methanol / Pentan lösen. Langsames Verflüchtigen des Pentan über mehrere Tage führt zu der Bildung von 190 mg leicht braun gefärbter, langer Nadeln, die laut NMR vollkommen rein sind. Aus der Mutterlauge läßt sich auf diese Weise noch weitere Substanz auskristallisieren.

Ausbeute: 74 % braunes Öl, 48 % hochreine Nadeln Schmelzpunkt: 89 °C

$C_{20}H_{17}O_3Br$ (385,26 g/mol)

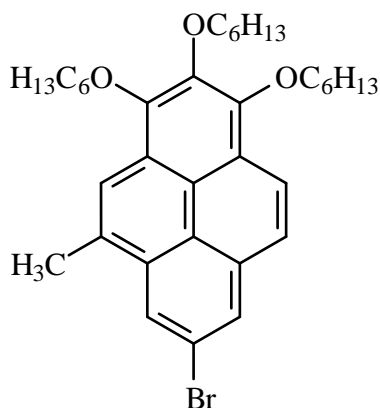
ber.	C 62,35	H 4,45
gef.	C 62,30	H 4,38

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,78 (s; 3 H; CH₃); 4,15 (s; 3 H; CH₃); 4,17 (s; 6 H; CH₃); 7,81 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 10-H); 8,11 (s; 1 H; 5-H); 8,14; d; ⁴J=1,5 Hz; 1 H / 8,21; d; ⁴J=1,5 Hz; 1 H (1-H; 3-H); 8,26 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 9-H)

MS (FD): m/z (%) = 384 / 386 (100) [M⁺; Br Isotopenmuster]

IR (rein): ν / cm^{-1} = 2930; 1570; 1450; 1395; 1300; 1060; 1010; 860

6.17.2 2-Brom-6,7,8-trihexyloxy-4-pyren **35**



Das Rohprodukt wird an 40 cm × 5 cm Kieselgel mit Cyclohexan / Toluol) (5 / 1) chromatographiert. Die erste Hauptfraktion enthält die gewünschte Substanz. Aus 2 g 5-Vinylphenanthren **32** erhält man 1,23 g (61 %) farbloses Öl.

C₃₅H₄₇O₃Br (597,68 g/mol)

ber.	C 70,57	H 7,95
gef.	C 70,51	H 8,01

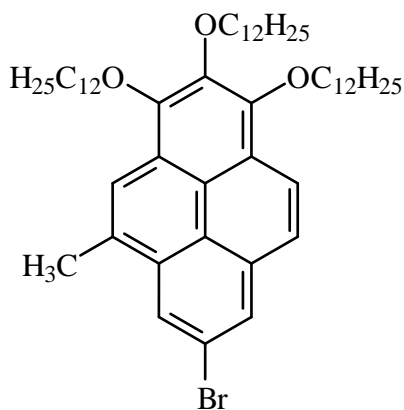
200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,93 (m; 9 H; CH₃); 1,20–1,75 (m; 18 H; CH₂); 1,80–2,20 (m; 6 H; CH₂); 2,80 (s; 3 H; CH₃); 4,10–4,34 (m; 6 H; OCH₂); 7,83 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 10-H); 8,14 (s; 1 H; 5-H); 8,17 d; ⁴J=1,5 Hz; 1 H / 8,23; d; ⁴J=1,5 Hz; 1 H (1-H; 3-H); 8,29 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 9-H)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 14,1 (CH₃); 20,2 (CH₃); 22,7 / 25,9 / 30,5 / 31,8 (CH₂); 74,3 / 75,1 / 75,1 (OCH₂); 121,9 / 122,5 / 123,4 / 124,8 / 126,4 (aromat. CH); 119,9 / 120,9 / 121,4 / 121,5 / 123,6 / 130,9 / 133,1 / 133,2 / 144,2 / 147,8 / 148,0 (Cq)

MS (FD): $\underline{m}/\underline{z}$ (%) = 594 / 596 (100) [M⁺; Br Isotopenmuster]

IR (rein): ν/ cm^{-1} = 2900; 1560; 1390; 1340; 1280; 1040; 845

6.17.3 2-Brom-6,7,8-tridodecyloxy-4-pyren **36**



Das Rohprodukt wird an 40 cm × 5 cm Kieselgel mit Cyclohexan / Toluol) (13 / 1) chromatographiert. Die erste Hauptfraktion enthält die gewünschte Substanz. Aus 2,8 g 5-Vinylphenanthren **33** erhält man 1,76 g (63 %) farbloses Öl.

C₅₃H₈₃BrO₃ (848,15 g/mol)

ber.	C 75,06	H 9,86
gef.	C 74,94	H 9,91

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,87 (t; 9 H; CH₃); 1,20–1,60 (m; 54 H; CH₂); 1,70–2,00 (m; 6 H; CH₂); 2,80 (s; 3 H; CH₃); 4,10–4,30 (m; 6 H; OCH₂); 7,83 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 10-H); 8,14 (s; 1 H; 5-H); 8,17 d; ⁴J=1,5 Hz; 1 H / 8,23 d; ⁴J=1,5 Hz; 1 H (1-H; 3-H); 8,29 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 9-H)

50-MHz⁻¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 14,1 (CH₃); 20,3 (CH₃); 22,1–32,0 (CH₂); 74,3 / 75,1 / 75,1 (OCH₂); 121,9 / 122,5 / 123,4 / 124,8 / 126,4 (aromat. CH); 119,9 / 120,9 / 121,4 / 121,5 / 123,6 / 130,9 / 133,1 / 133,2 / 144,2 / 147,8 / 148,0 (Cq)

MS (FD): $\underline{m}/\underline{z}$ (%) = 847 / 849 (100) [M⁺; Br Isoptenmuster]

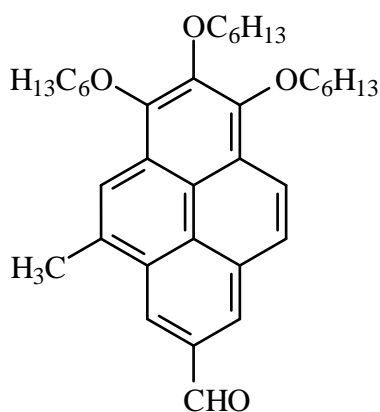
IR (rein): ν / cm⁻¹ = 2920; 1550; 1460; 1420; 1360; 1305; 1130; 1060; 870

6.18 Darstellung der Pyren-carbaldehyde

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1,2 mmol Brompyren werden in 20 ml trockenem Ether gelöst und die Apparatur mit Argon gespült. Bei 0 °C gibt man langsam unter Rühren 2,7 mol Butyllithium in 1 ml Hexan zu. Man läßt die Lösung 30 min weiterrühren, wobei man sie sich auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Anschließend gibt man schnell 1 ml trockenes DMF hinzu und läßt 2 h bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktion wird mit 20 ml Wasser abgebrochen, und die Reaktionslösung mehrfach mit gesättigter NaCl(aq) neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so gewonnene Rohprodukt wird, je nach Kettenlänge der Alkoxygruppen, unterschiedlich aufgearbeitet.

6.18.1 6,7,8-Trihexyloxy-4-methylpyren-2-carbaldehyd **37**



Das Rohprodukt wird an 40 cm × 4 cm Kieselgel mit Toluol chromatographiert. Die Hauptfraktion enthält das gewünschte Produkt. Man erhält aus 600 mg Pyrenbromid **35** 320 mg (58 %) eines gelb fluoreszierenden Öl.

C₃₆H₄₈O₄ (544,78 g/mol)

ber. C 79,37 H 8,88

gef. C 79,84 H 8,83

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,80–1,11 (m; 9 H; CH₃); 1,20–1,75 (m; 54 H; CH₂); 1,80–2,10 (m; 6 H; CH₂); 2,89 (s; 3 H; CH₃); 4,15–4,35 (m; 6 H; OCH₂); 8,01 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 10-H); 8,17 (s; 1 H; 5-H); 8,33 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 9-H); 8,51 s; 1 H / 8,61 s; 1 H (1-H; 3-H); 10,39 (s; 1 H; CHO)

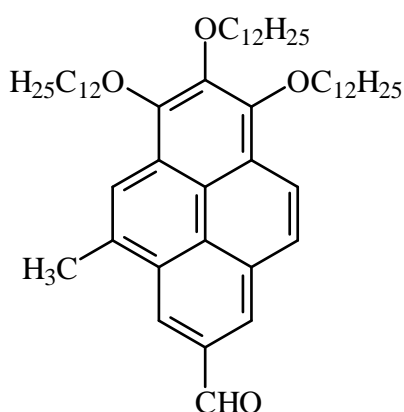
50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 14,1 (CH₃); 20,2 (CH₃); 22,7 / 26,0 / 30,5 / 31,8 (CH₂); 74,4 / 75,1 / 75,2 (OCH₂); 121,3 / 121,8 / 122,4 / 125,5

/ 126,3 (aromat. CH); 120,8 / 122,6 / 122,7 / 128,3 / 131,6 / 131,8 / 132,4 / 132,8 / 145,3 / 147,7 / 147,9 (Cq); 193,2 (CHO)

MS (FD): m/z (%) = 544 (100) [M⁺]

IR (rein): ν / cm⁻¹ = 2920; 1680; 1580; 1440; 1360; 1260; 1090

6.18.2 6,7,8-Tridodecyloxy-4-methylpyren-2-carbaldehyd **38**



Das Rohprodukt wird an 40 cm × 4 cm Kieselgel mit Toluol chromatographiert. Die Hauptfraktion enthält das gewünschte Produkt. Man erhält aus 495 mg Pyrenbromid **36** 150 mg (32 %) eines gelbfluoreszierenden Öl.

C₅₄H₈₄O₄ (797,26 g/mol)

ber. C 81,35 H 10,62

gef. C 81,30 H 10,55

200-MHz⁻¹**H-NMR** (CDCl₃): δ [ppm] 0,88(t; 9 H; CH₃); 1,20–1,75 (m; 54 H; CH₂); 1,80–2,10 (m; 6 H; CH₂); 2,91 (s; 3 H; CH₃); 4,21–4,35 (m; 6 H; OCH₂); 8,02 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 10-H); 8,19 (s; 1 H; 5-H); 8,36 (d; ³J=9,3 Hz; 1 H; 9-H); 8,51 s; 1 H / 8,62 s; 1 H (1-H; 3-H); 10,39 (s; 1 H; CHO)

50-MHz⁻¹³**C-NMR** (CDCl₃): δ [ppm] 14,1 (CH₃); 20,3 (CH₃); 22,7–30,6 (3C); 32,0 (CH₂); 74,3 / 74,3 / 75,1 (OCH₂); 121,4 / 121,8 / 122,4 / 125,5 / 126,3 (aromat. CH); 120,8 / 122,6 / 122,7 / 128,4 / 131,7 / 131,9 / 132,4 / 132,9 / 145,3 / 147,7 / 147,9 (Cq); 193,3 (CHO)

MS (FD): m/z (%) = 797 (100) [M⁺]

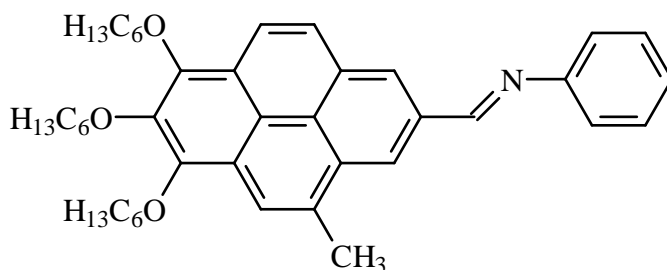
IR (rein): ν / cm⁻¹ = 2920; 1690; 1460; 1310

6.19 Darstellung der Pyrenocarbaldimine

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1 mmol 2-Pyrenocarbaldehyd wird mit 2 Äquivalenten frisch destilliertem Anilin versetzt und für 6 h bei 75 °C und 100 mbar gerührt. Unter diesen Bedingungen wird das gebildete Wasser wirksam aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur für eine Stunde Ölpumpenvakuum angelegt, um überschüssiges Anilin zu entfernen. Die Ausbeute ist bei beiden Verbindungen nahezu quantitativ.

6.19.1 6,7,8-Trihexyloxy-4-methylpyren-2-(N-phenyl)carbaldimin 39



Ausbeute: 99 %, halbfeste Substanz

$C_{42}H_{53}NO_3$ (619,89 g/mol)	ber.	C 81,38	H 8,62	N 2,26
	gef.	C 81,45	H 8,68	N 2,31

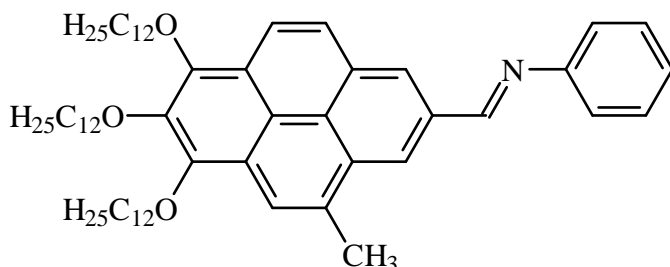
200-MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 0,80–1,10 (m; 9 H; CH_3); 1,30–1,75 (m; 18 H; CH_2); 1,80–2,10 (m; 6 H; CH_2); 2,93 (s; 3 H; CH_3); 4,22–4,40 (m; 6 H; OCH_2); 7,20–7,50 (m; 5 H; Phenyl) 8,01 (d; $^3J=8,8$ Hz; 1 H; 10-H); 8,18 (s; 1 H; 5-H); 8,33 (d; $^3J=8,8$ Hz; 1 H; 9-H); 8,58 s; 1 H / 8,67; s; 1 H; (1-H; 3-H) 8,85 (s; 1 H; CHN)

50MHz- ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 14,1 (CH_3); 20,5 (CH_3); 22,7 / 26,0 / 30,6 / 31,8 (CH_2); 74,3 / 75,0 / 75,1 (OCH_2); 121,0 / 121,1 / 121,2 / 121,4 / 121,9 / 122,2 / 122,3 / 124,6 / 126,0 / 126,3 / 126,8 / 129,3 / 131,8 / 131,8 / 132,3 / 133,0 / 144,7 / 147,5 / 147,7 / 152,4 (aromatische C)

MS (FD): m/z (%) = 620 (100) [M^+]

IR (rein): ν / cm^{-1} = 2940; 1620; 1580; 1460; 1340; 1305; 1060; 760

6.19.2 6,7,8-Tridodecyloxy-4-methylpyren-2-(N-phenyl)carbaldimin 40



Ausbeute: 99 %, halbfeste Substanz

$C_{60}H_{89}NO_3$ (872,38 g/mol)

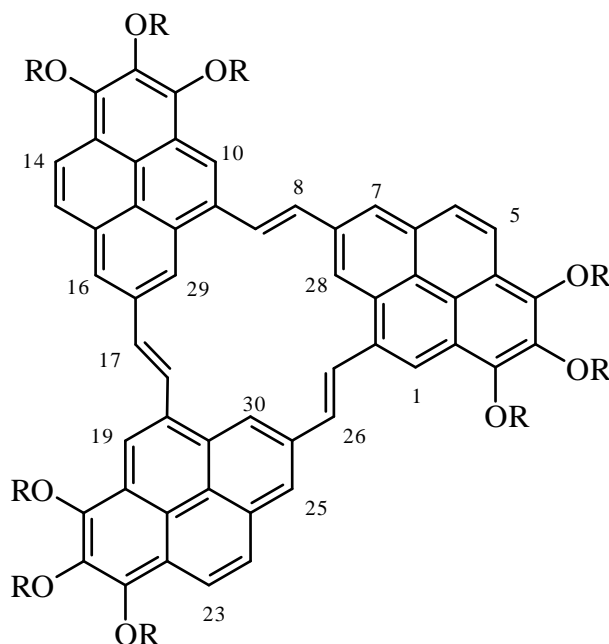
ber.	C 82,61	H 10,28
gef.	C 82,58	H 10,25

200-MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 0,80–1,00 (m; 9 H; CH_3); 1,21–1,75 (m; 54 H; CH_2); 1,80–2,10 (m; 6 H; CH_2); 2,94 (s; 3 H; CH_3); 4,15–4,40 (m; 6 H; OCH_2); 7,20–7,50 (m; 5 H; Phenyl) 8,02 (d; $^3J=8,8$ Hz; 1 H; 10-H); 8,17 (s; 1 H; 5-H); 8,32 (d; $^3J=8,8$ Hz; 1 H; 9-H); 8,60 s; 1 H / 8,69; s; 1 H; (1-H; 3-H) 8,87 (s; 1 H; CHN)

50MHz- ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 14,1 (CH_3); 20,3 (CH_3); 22,7–32,0 (CH_2); 74,3 / 75,1 / 75,1 (OCH_2); 121,0 / 121,1 / 121,2 / 121,4 / 122,0 / 122,2 / 122,3 / 124,6 / 126,0 / 126,3 / 126,9 / 129,3 / 131,8 / 131,8 / 132,3 / 133,0 / 144,7 / 147,5 / 147,6 / 152,3 (aromatische C)

MS (FD): m/z (%) = 872 (100) [M^+]

6.20 Darstellung der Tripyreno[18]annulene



R	Substanz
C ₆ H ₁₃	<u>41</u>
C ₁₂ H ₂₅	<u>42</u>

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine 10 mmolare Lösung des entsprechenden Pyrencarbaldimin in DMF wird für 15 min mit Argon entgast. Die Lösung wird unter Argon auf 85 °C hochgeheizt und bei dieser Temperatur unter kräftigem Rühren 10 Äquivalente Kalium-tert-butylat schnell im Argongegenstrom zugegeben. Es wird bei gleicher Temperatur genau 10 Minuten weiter gerührt und dann schnell im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Der Lösung wird etwa das gleichen Volumen Eiswasser zugesetzt, wobei die Temperatur nicht über 5 °C steigen sollte. Die Suspension wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und am nächsten Tag das abgeschiedene Rohprodukt abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird, je nach Kettenlänge der Alkoxy substituenten, unterschiedlich aufgearbeitet. Die Aufarbeitung sollte aber in jedem Fall unter Ausschluß von Licht und falls möglich unter Schutzgas erfolgen.

6.20.1 (8E,17E,26E)-2,3,4,11,12,13,20,21,22-Nona-hexyloxytripyreno[2,3,4-abc:2,3,4-ghi:2,3,4-mno]cyclooctadecen 41

Das Rohprodukt wird an 40 × 3 cm Kieselgel mit Toluol / Cyclohexan (1 / 1) chromatographiert. Die blaufluoreszierende Fraktion enthält das durch Tetramerisierung gebildete Produkt und läßt sich nur schwer abtrennen. Die zweite gelbgrün fluoreszierende Fraktion ist die Hauptfraktion und enthält das gewünschte Trimer. Nach Entfernen des Lösungsmittels nimmt man die Substanz in wenig Petrolether auf und fällt durch Zugabe von Aceton. Nach einigen Stunden bei 5 °C wird das hochreine [18]Annulen abgesaugt, und vor weiterem Lichteinfall geschützt. Aus 600 mg Pyrencarbaldimin erhält man 171,5 mg (34 %) eines strahlend gelben Feststoff, Schmelzpunkt: 57,0 °C (DSC).

C ₁₀₈ H ₁₃₈ O ₉ (1580,29 g/mol)	ber.	C 82,09	H 8,80
	gef.	C 82,13	H 8,77

400-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0,85–1,05 (m; 27 H; CH₃); 1,25–1,80 (m; 54 H; CH₂); 1,85–2,10 (m; 18 H; CH₂); 4,25–4,35 (m; 18 H; OCH₂); 7,64 (d; ³J=15,8 Hz; 3 H; 8-H); 7,74 (d; ³J=9,2 Hz; 3 H; 6-H); 7,84 (s; 3 H; 7-H); 8,17 (d; ³J=9,2 Hz; 3 H; 5-H); 8,49 (d; ³J=15,8 Hz; 3 H; 9-H) 8,55 (s; 3 H; 1-H); 9,05 (s; 3 H; 28-H)

100MHz⁻¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 14,1 / 14,2 (CH₃); 22,8 / 22,8 / 26,1 / 26,3 / 30,8 / 30,9 / 31,9 / 32,0 (CH₂); 74,3 / 75,0 (OCH₂); 115,5; 117,0; 121,1; 121,4; 121,6; 121,7; 124,7; 125,1; 125,9; 125,9; 129,8; 130,0; 130,7; 131,7; 134,9; 144,0; 147,7; 147,9

MS (FD): m/z (%) = 1581 (100) [M+H⁺]

IR (rein): ν / cm⁻¹ = 2929; 1420; 1350; 1060

6.20.2 (8E,17E,26E)-2,3,4,11,12,13,20,21,22-Nona-dodecyloxytripyreno[2,3,4-abc:2,3,4-ghi:2,3,4-mno]cyclooctadecen 42

Das Rohprodukt wird an 40cm × 3 cm Kieselgel mit Cyclohexan / Toluol (3 / 1) chromatographiert. Die blaufluoreszierende Fraktion enthält das durch Tetramerisierung gebildete Produkt und läßt sich nur schwer abtrennen. Die zweite gelbgrün fluoreszierende Fraktion ist die Hauptfraktion und enthält das gewünschte Trimer. Nach Entfernen des Lösungsmittels nimmt man die Substanz in wenig Petrolether auf und fällt durch Zugabe von Aceton. Nach einigen Stunden bei 5 °C wird das hochreine [18]Annulen abgesaugt, und vor weiterem Lichteinfall geschützt.

Ausbeute: 32 %, strahlend gelber Feststoff, Schmelzpunkt: -11,9 °C (DSC).

C₁₆₂H₂₄₆O₉ (2337,75 g/mol)

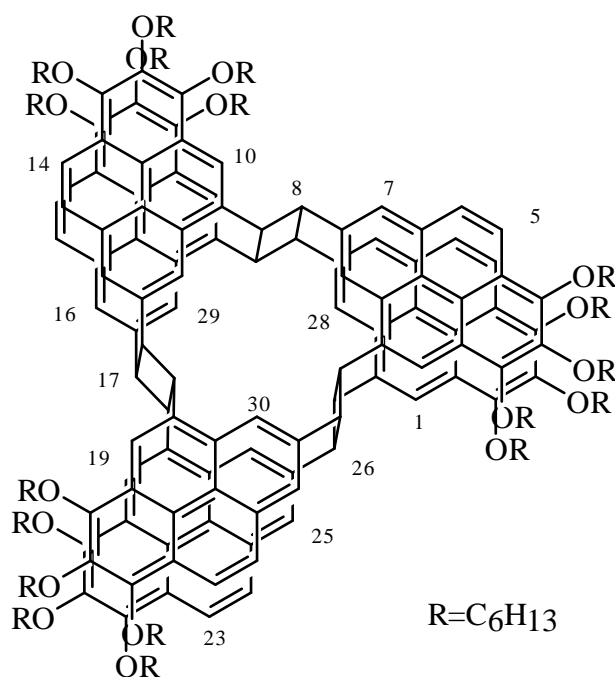
ber.	C 83,23	H 10,61
gef.	C 83,08	H 10,91

400-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,81 (t; 9 H; CH₃); 0,88 (t; 18 H; CH₃); 1,15–1,75 (m; 162 H; CH₂); 1,90–2,05 (m; 18 H; CH₂); 4,30–4,40 (m; 18 H; OCH₂); 7,79 (d; ³J=15,8 Hz; 3 H; 8-H); 7,85 (d; ³J=8,9 Hz; 3 H; 6-H); 7,98 (s; 3 H; 7-H); 8,22 (d; ³J=8,9 Hz; 3 H; 5-H); 8,61 (d; ³J=15,8 Hz; 3 H; 9-H) 8,68 (s; 3 H; 1-H); 9,20 (s; 3 H; 28-H)

MS (FD): m/z (%) = 2338 (100) [M+H⁺]

IR (rein): $\nu/$ cm⁻¹ = 2920; 1460; 1350; 1050

6.21 Gürtelcyclophan 41b



Eine Lösung von 67 mg (0,042 mmol) **41** in 180 ml sauerstofffreiem Benzol wird unter Argonatmosphäre und kräftigem Rühren für 30 min durch einen Duranglase-Kantenfilter mit einer Hanovia 450 W Quecksilbermitteldrucklampe belichtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt an 40 cm × 3 cm Kieselgel, Dichlormethan / Petrolether (1 / 3) chromatographiert. Man erhält 35 mg (52 %) hellbraun gefärbtes Öl das noch zu einem geringen Maß verunreinigt ist.

C₂₁₆H₂₇₆O₁₈ (3160,58 g/mol)

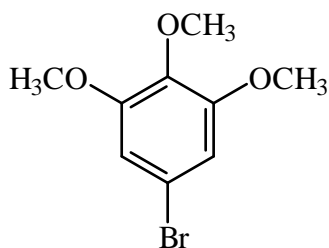
ber. C 82,09 H 8,80

400-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0,86 (t; 36 H; CH₃); 0,94 (t; 18 H; CH₃); 1,25–1,70 (m; 108 H; CH₂); 1,71–1,95 (m; 36 H; CH₂); 4,05–4,15 (m; 24 H; OCH₂); 4,20–4,36 (m; 12 H; OCH₂); 5,88 (bs; 6 H; 8-H); 7,55 (bs; 6 H; 9-H); 7,61 (d; ³J=9,1 Hz; 6 H; 6-H); 7,75 (s; 6 H; 7-H); 7,92 (d; ³J=9,1 Hz; 6 H; 5-H); 8,65 (s; 6 H; 1-H); 10,56 (s; 6 H; 28-H)

50MHz⁻¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 14,0 / 14,1 (CH₃); 22,6 / 22,7 / 25,8 / 26,0 / 26,8 / 39,4 / 30,5 / 31,8 (CH₂); 44,8 (CH); 46,4 (CH); 74,4 / 74,9 / 75,3 (OCH₂); 121,0; 121,1; 121,3; 124,1; 124,3; 125,5; 125,9; 128,8; 128,9; 130,9; 131,0; 132,8; 135,2; 143,7; 147,1; 147,6

MS (FD): m/z (%) = 1581 (100) [M²⁺]; 3123 [M²⁺ -C₃H₃⁺]

6.22 4-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol 46



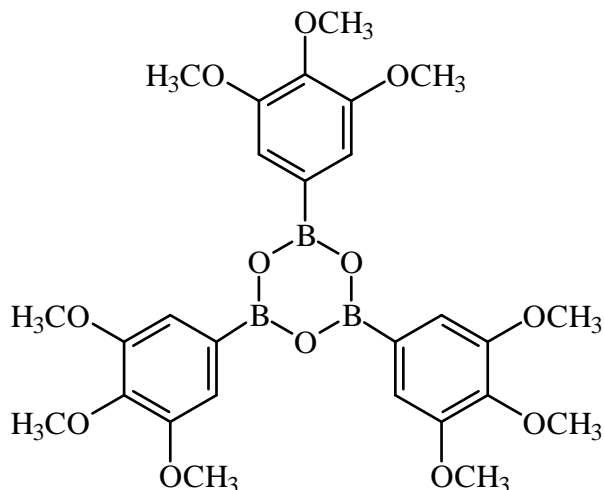
Die Synthese erfolgt durch Sandmeier-Reaktion.^[16] Aus 25 g 3,4,5-Trimethoxyanilin erhält man 24 g (71 %) eines farblosen Öl.

C₉H₁₁O₃Br (247,09)

ber. C 43,75; H 4,49 Br 32,34
gef. C 43,71 H 4,49 Br 30,68

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 3,79 (s; 3 H; CH₃); 3,82 (s; 6 H; CH₃); 6,69 (s; 2 H; aromat. CH)

6.23 3,4,5-Trimethoxyphenylboronsäure 47



Man löst 5 g (20 mmol) Trimethoxybrombenzol 46 in 300 ml THF und kühlt diese Lösung unter Argonatmosphäre auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab. Bei dieser Temperatur wird unter Rühren 10 ml einer 2,7 M Butyllithiumlösung in Hexan über eine Dauer von 5 Minuten zugetropft. Man rührt 20 min weiter und gibt dann innerhalb von 5 Minuten 4 ml Fluorborsäuredimethylester hinzu, dabei sollte die Temperatur nicht über $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigen. Man läßt die Temperatur nach Zugabe auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigen und rührt bei dieser Temperatur 2 h. Nach Entfernen der Kühlung und Erwärmen auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die Reaktion mit 10 ml Wasser abgebrochen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Nach Waschen mit verdünnter HCl, $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ und Wasser gewaschen, wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus 250 ml Toluol umkristallisiert. Das Produkt liegt im wesentlichen als trimeres cyclisches Anhydrid (Boroxim) vor. Man erhält 1280 mg (33 %) weiße Kristalle, Schmelzpunkt $215\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_{12}\text{B}_3$ (582,00)

ber. C 55,72 H 5,72

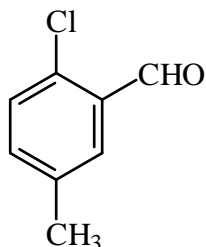
gef. C 55,79 H 3,78

200-MHz- ^1H -NMR (CDCl_3): δ [ppm] 3,88 (s; 9 H; CH_3); 3,97 (s; 18 H; CH_3); 7,41 (s; 6 H; arom. CH)

50-MHz- ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ [ppm] 56,2 / 56,2 (OCH_3); 112,5 (aromat. CH); 110,4; 142,6; 153,1(C_q)

MS (FD): m/z (%) = 582 (100) [M^+]

6.24 2-Chlor-5-methylbenzaldehyd 48



Darstellung erfolgt nach Literatur^[40] Ausbeute: 20 %, farbloses Öl

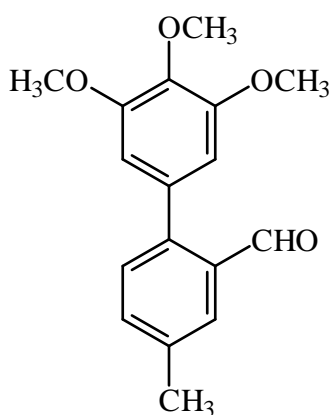
C ₈ H ₇ OCl (154,60)	ber.	C 62,15	H 4,86
	gef.	C 62,28	H 5,01

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,35 (s; 3 H; CH₃); 7,31 (s; 2 H; 3-H; 4-H); 7,70 (s; 1 H; 6-H); 10,43 (s; 1 H; CHO)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 20,7 (CH₃); 129,6 / 130,3 / 136,0 (aromat. CH); 131,1 / 132,1 / 137,4 (C_q); 190,1 (CHO)

IR (rein): ν / cm⁻¹ = 1700; 1480; 1395; 1280

6.25 3,4,5-Trimethoxy-2'-formyl-4'-methylbiphenyl 49



Es wurde nach Literaturvorschrift^[23] gearbeitet. Als Katalysator werden 3,4 mmol NiCl₂(PPh₃)₂ / 6,8 mmol PPh₃ verwendet, der Nickelkomplex wird kurz

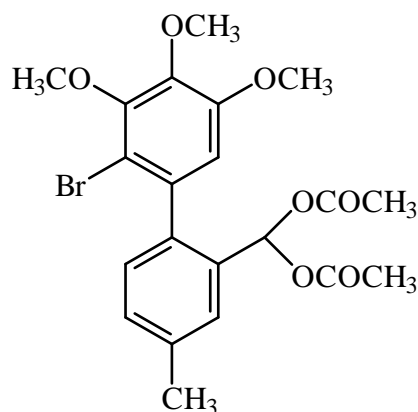
vor der Reaktion mit 5 ml 2,7 M Butyllithium in Hexan zu Ni(0) reduziert. Als Base verwendet man 4,8 g K₃PO₄. Die Reaktion wird in insgesamt 80 ml Dioxan mit einer Reaktionszeit von 10 h und einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Die Reinigung erfolgt mittels Chromatographie an 50 cm × 4 cm Kieselgel mit Petrolether / Essigester (1 / 3). Aus 1,46 g (7,5 mmol) Boronsäure **47** und 1,06 g (5,85 mmol) **48** erhält man 1045 mg (53 %) eines farblosen Öls.

C ₁₇ H ₁₈ O ₄ (286,33)	ber.	C 71,31	H 6,34
	gef.	C 70,98	H 6,21

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,44 (s; 3 H; CH₃); 3,86 (s; 6 H; CH₃); 3,89 (s; 3 H; CH₃); 6,53 (s; 2 H; 2-H; 6-H); 7,33 d; ³J=7,8 Hz; 1 H / 7,44 d; ³J=7,8 Hz; 1 H (4'-H; 5'-H); 7,80 (s; 1 H 2'-H); 9,98 (s; 1 H; CHO)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 21,0 (CH₃); 56,3 / 56,3 (CH₃); 61,0 (CH₃); 107,5 (2-C; 6-C); 127,6 / 130,5 / 134,4 (aromat. CH); 105,3 / 133,4 / 133,7 / 137,8 / 143,4 (Cq) 153,1 (3-C; 5-C); 192,7 (CHO)

6.26 2-Brom-3,4,5-Trimethoxy -2'-formylbisacetat-4'-methylbiphenyl **50**



535 mg (1,87 mmol) Biphenyl **50** werden in einer Mischung aus 10 ml Eisessig und 20 ml Essigsäureanhydrid für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach gibt man 300 mg (1,87 mmol) Br₂ zu und rührt das Reaktionsgemisch über Nacht. Das Reaktionsgemisch wird auf die dreifache Menge Eiswasser gegeben und mit 60 ml Toluol extrahiert. Nach Waschen mit Natriumthiosulfat(aq), Na₂CO₃(aq) und Wasser wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 853 mg (98 %) farbloses Öl.

C₂₁H₂₃O₇Br (467,32)

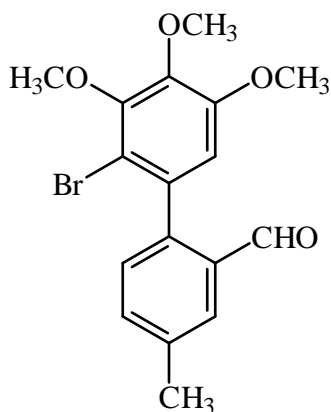
ber. C 53,97 H 4,96
gef. C 54,13 H 5,01

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,00 (s; 3 H; CH₃); 2,01 (s; 3 H; CH₃); 2,43 (s; 3 H; CH₃); 3,82 (s; 2 H; OCH₂); 3,89 (s; 2 H; OCH₂); 3,92 (s; 2 H; OCH₂); 6,70 (s; 1 H; 6-H); 7,86 d; ³J=7,8 Hz; 1 H; / 7,86 d; ³J=7,8 Hz; 1 H; (5'-H, 6'-H) 7,40 (s; 1H; CH); 7,44 (s; 1 H; 3'-H)

MS (FD): m/z (%) = 466 (99); 468 (100) [M⁺; Br Isotopenmuster]

IR (rein): ν / cm⁻¹ = 2820; 1700; 1480; 1380; 1240; 1010

6.27 2-Brom-3,4,5-trimethoxy- -2'-formyl-4'-methylbiphenyl 51



800 mg (1,7 mmol) des Acyclal 50 wird in 50 ml einer Natriummethanolatlösung (1 % Natrium) aufgenommen. Die Lösung wird bei 40 °C für 10 min gerührt und schließlich mit 100 ml Wasser verdünnt. Nach Extrahieren der Suspension mit Ether, wird mit NH₄Cl(aq.) und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittels im Vakuum entfernt. Man erhält 617 mg (99 %) farbloses Öl.

C₁₇H₁₇O₄Br (365,23)

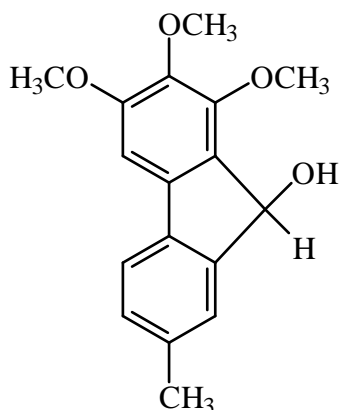
ber. C 55,91 H 4,69
gef. C 56,22 H 5,12

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,45 (s; 3 H; CH₃); 3,81 (s; 3 H; CH₃); 3,92 (s; 3 H; CH₃); 3,93 (s; 3 H; CH₃); 6,62 (s; 1 H; 5-H); 7,18 d; ³J=7,8 Hz; 1H / 7,45 d; ³J=7,8 Hz; 1H (4'-H; 5'-H); 7,82 (s; 1 H; 2'-H); 9,75 (s; 1 H; CHO)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 21,2 (CH₃); 56,2 (CH₃); 61,1 (CH₃); 61,2 (CH₃); 110,5 / 127,4 / 130,7 / 134,5 (aromat. CH); 128,2 / 133,5 / 134,2 / 138,5 / 142,0 / 142,9 / 151,0 / 152,6 (Cq); 191,8 (CHO)

MS (FD): m/z (%) = 366 / 364 (100) [M⁺; Br Isotopenmuster]

6.28 1,2,3-Trimethoxy-7-methyl-fluoren-9-ol 52



77 mg ($2,11 \cdot 10^{-4}$ mol) Brombiphenyl **50**, 14 mg ($2,63 \cdot 10^{-4}$ mol) Acrylnitril, 128 mg ($4,22 \cdot 10^{-4}$ mol) Tri(ortho-tolyl)phosphin und 47 mg ($2,11 \cdot 10^{-4}$ mol) Palladiumacetat werden in einer Mischung aus 4 ml Triethylamin und 1 ml Acetonitril für 48 Stunden unter Argonatmosphäre bei 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf 20 ml Eiswasser gegeben und mit Toluol extrahiert, die organische Phase wäscht man mit verdünnter HCl, NaHCO₃ und Wasser. Nach Abfiltrieren der Lösung über 5 cm Kieselgel wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird an 40cm × 2cm Kieselgel mit Toluol / Essigester (5 / 1) chromatographiert. Die dritte Fraktion ist die Hauptfraktion und enthält das Fluorenolderivat. Die vinylierte Verbindung kann nicht gefunden werden. Ausbeute: 31 mg ($1,08 \cdot 10^{-4}$ mol) (51 %), farbloses Öl

C₁₇H₁₈O₄ (286,33)

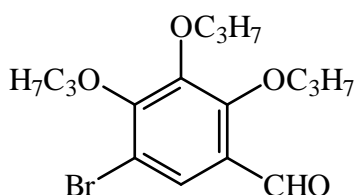
ber.	C 71,31	H 6,34
gef.	C 71,68	H 6,13

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 2,38 (s; 3 H; CH₃); 3,89 (s; 2 H; OCH₂); 3,92 (s; 3 H; OCH₂); 4,08 (s; 3 H; OCH₂); 5,69 (s; 1 H; CH); 6,89 (s; 1 H; 4-H); 7,15 d; ³J=7,3 Hz; 1 H / 7,41 d; ³J=7,3 Hz; 1H (5-H; 6-H) 7,39 (s; 1 H; 8-H);

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 21,5 (CH₃); 56,3 (CH₃); 60,8 (CH₃); 61,1 (CH₃); 73,5 (CHOH); 98,9 / 119,2 / 125,8 / 129,6 (aromat. CH); 128,9 / 136,4 / 137,3 / 137,4 / 140,9 / 145,8 / 151,2 / 155,4 (Cq)

MS (FD): m/z (%) = 286 (100)[M⁺]

6.29 3-Brom-4,5,6-tripropoxybenzaldehyd 53



Zu einer Lösung von 22,5 g (89 mmol) 2,3,4-Tripropoxybenzaldehyd^[65] in 200 ml Eisessig wird unter Rühren langsam 14,5 g (90 mmol) Brom zugetropft. Nach Rühren über Nacht wird das Reaktionsgemisch auf die dreifache Menge Eiswasser gegeben und mit 200 ml Toluol extrahiert. Die Lösung wird mit Natriumthiosulfat(aq), Na₂CO₃(aq) und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt an Kieselgel 25 cm × 8 cm mit Toluol chromatographiert. Man erhält 17,5 g (54 %) eines farblosen Öls.

C₁₆H₂₃O₄Br (359,26 g/mol)

ber.	C 53,49	H 6,45
gef.	C 53,55	H 6,23

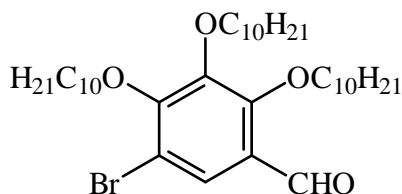
200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,90–1,10 (m; 9 H; CH₃); 1,80–2,00 (m; 6H; CH₂); 3,80–4,20 (m; 6 H; OCH₂); 7,76 (s; 1 H; 2-H); 10,22 (s; 1 H; CHO)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 10,5 (CH₃); 23,3 / 23,3 / 23,5 (CH₃); 126,2 (2-C); 113,0 / 131,3 / 146,6 / 156,4 / 156,6 (Cq); 188,1 (CHO)

MS (FD): m/z (%) = 360 / 358 (100) [M⁺; Br Isotopenmuster]

IR (rein): ν / cm⁻¹ = 2960; 1680; 1440; 1290

6.30 3-Brom-4,5,6-tri(decyloxy)benzaldehyd 54



Die Synthese erfolgt analog der Vorschrift für Verbindung **53**. Aus 20 g (43 mmol) Tri(decyloxy)benzaldehyd^[65] erhält man 21,6 g (76 %) eines farblosen Öl.

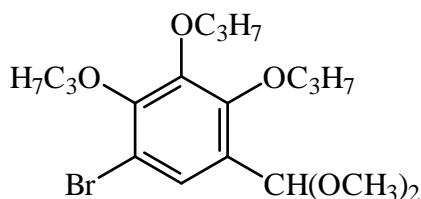
$C_{37}H_{65}O_4Br$ (653,83,78 g/mol)	ber. C 67,97	H 10,02
	gef. C 67,94	H 9,96

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,80–0,90 (m; 9 H; CH₃); 1,20–1,50 (m; 42 H; CH₂); 1,70–1,90 (m; 6 H; CH₂); 3,90–4,20 (m; 6 H; OCH₂); 7,76 (s; 1 H; 2-H); 10,22 (s; 1 H; CHO)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 14,1 (CH₃); 22,7 / 26,0 / 30,5 / 32,0 (CH₂); 74,3 / 74,3 / 75,6 (CH₂); 126,3 (2-C); 113,0 / 131,3 / 146,7 / 156,5 / 156,6 (Cq); 188,2 (CHO)

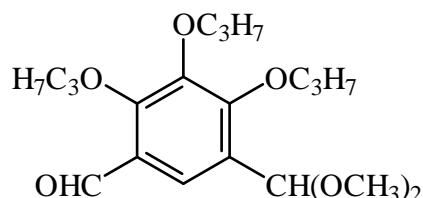
MS (70eV): m/z (%) = 651 (29) 653 (31) [M⁺ Br Isotopenmuster]; 232 (72) 233 (71)

6.31 3-Brom-4,5,6-tri(propyloxy)-benzaldehyddimethylacetal 55



17,5 g (43 mmol) **53** werden in einer Mischung aus 100 ml absolutem Methanol und 20 ml Orthoameisensäuremethylester gelöst. Als Katalysator werden 0,1 ml Ameisensäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluß gekocht, dann abgekühlt. Zum Abbruch der Reaktion wird 2 g Natriumcarbonat zugegeben und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittelgemisch

6.33 4,5,6-Tri(propyloxy)isophthaldialdehyd –Monodimethylacetal 57



Zu einer auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 19,2 g (48 mmol) 55 in 100 ml trockenem Ether tropft man innerhalb von 30 min 86 mmol Butyllithium (2,7 molare Lösung in n-Hexan) zu. Anschließend rührt man 30 min im Eisbad und gibt dann schnell 10 ml trockenes DMF zu. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur bricht man die Reaktion mit 50 ml Wasser ab. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser, $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$, Wasser gewaschen, dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt an 25 cm \times 8 cm Kieselgel mit Toluol chromatographiert. Man erhält 15,0 g (89 %) eines farblosen Öls.

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (354,45 g/mol)

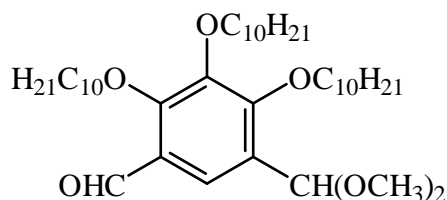
ber. C 64,39 H 8,53
gef. C 64,59 H 8,61

200-MHz- ^1H -NMR (CDCl_3): δ [ppm] 0,90–1,10 (m; 9 H; CH_3); 1,60–1,80 (m; 6H; CH_2); 3,32 (s; 6 H; CH_3); 3,80–4,10 (m; 6 H; OCH_2); 5,54 (s; 1H; CH); 7,76 (s; 1 H; 2-H); 10,23 (s; 1 H; CHO)

50-MHz- ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ [ppm] 10,5 (CH_3); 23,4 / 23,5 / 23,6 (CH_2); 53,5 / 53,6 (CH_3); 75,4 / 75,6 (CH_3); 99,0 (2-C); 121,7 / 125,2 / 127,8 / 145,1 / 157,4 / (Cq); 189,2 (CHO)

MS (70eV): $\underline{m}/\underline{z}$ (%) = 354 (15) [M^+]; 295 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$]

**6.34 4,5,6-Tri(decyloxy)isophthaldialdehyd
–Monodimethylacetal 58**



Die Synthese erfolgt wie für Verbindung 57 beschrieben. Aus 11,6 g (16,6 mmol) 56 erhält man 9,0 g (84 %) eines farblosen Feststoff, Schmelzpunkt: 47 °C.

C₄₀H₇₂O₆ (649,01 g/mol)

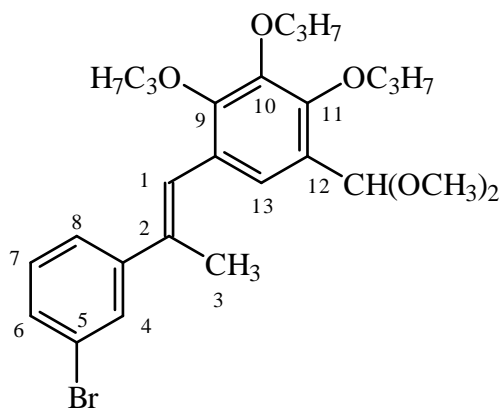
ber. C 74,03 H 11,18

gef. C 73,87 H 11,30

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,80–1,00 (m; 9 H; CH₃); 1,20–1,50 (m; 42 H; CH₂); 1,70–1,90 (m; 6 H; CH₂); 3,32 (s; 6 H; CH₃); 3,90–4,15 (m; 6 H; OCH₂); 5,53 (s; 1H; CH); 7,76 (s; 1 H; 2-H); 10,27 (s; 1 H; CHO)

MS (FD): m/z (%) = 648 (100) [M⁺]

**6.35 2-(3-Bromphenyl)-1-(2,3,4-tripropoxy-5-formyl-phenyl)propen-
–Dimethylacetal 59**

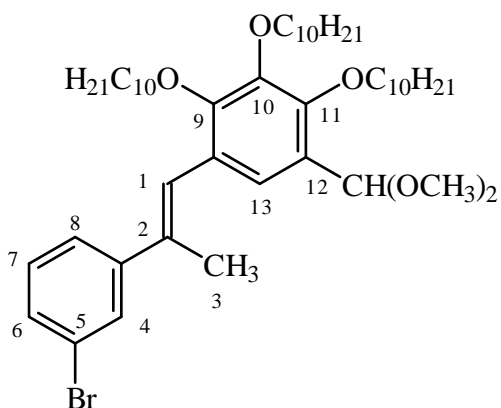


Es wurde wie bei der Synthese von Verbindung **2** beschrieben verfahren. Aus 0,5 g (1,56 mmol) Phosphonester und 0,55g (1,56 mmol) **57** erhält man nach Kieselgelfiltration 403 mg (49 %) eines farblosen Öl.

$C_{27}H_{37}O_5Br$ (521,50 g/mol)	ber.	C 62,19	H 7,15
	gef.	C 63,05	H 6,98

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,90–1,10 (m; 9 H; CH₃); 1,60–1,80 (m; 6H; CH₂); 2,15 (s; 3 H; CH₃) 3,36 (s; 6 H; OCH₃); 3,80–4,10 (m; 6 H; OCH₂); 5,56 (s; 1 H; CH); 6,55 (s; 1 H; 13–H); 6,84 (s; 1 H; 1–H); 7,22 (m; 1 H; 8–H); 7,37–7,43 (m; 2 H; 6–H; 7–H); 7,55 (s; 1 H; 13–H); 7,63 (s; 1 H; 4–H)

6.36 2–(3–Bromphenyl)–1– (2,3,4–tridecyloxy–5–formyl–phenyl)propen– –Dimethylacetal **60**

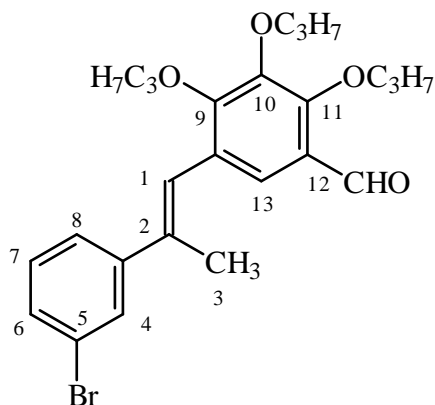


Es wurde wie bei der Synthese von Verbindung **2** beschrieben verfahren. Aus 10 g (15,4 mmol) **58** und 4,7 g (15,4 mmol) Phosphonester erhält man 7,5 g (63 %) eines farblosen Öl.

$C_{48}H_{79}O_5Br$ (816,05 g/mol)	ber.	C 70,65	H 9,76
	gef.	C 70,87	H 9,89

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,80–0,90 (m; 9 H; CH₃); 1,20–1,50 (m; 42 H; CH₂); 1,70–1,90 (m; 6 H; CH₂); 2,15 (s; 3 H; CH₃) 3,36 (s; 6 H; OCH₃); 3,80–4,10 (m; 6 H; OCH₂); 5,56 (s; 1 H; CH); 6,55 (s; 1 H; 13–H); 6,84 (s; 1 H; 1–H); 7,22 (m; 1 H; 8–H); 7,37–7,43 (m; 2 H; 6–H; 7–H); 7,63 (s; 1 H; 4–H)

6.37 2-(3-Bromphenyl)-1-(2,3,4-tripropoxy-5-formylphenyl)propen
61



Eine Lösung von 4 g (7,6 mmol) **59** in 50 ml Toluol wird mit 10 ml 1N HCl unterschichtet und für 2 h intensiv bei 60 °C gerührt. Anschließend wird die organische Phase mit NaHCO₃(aq) und mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 3,6 g (99 %) eines farblosen Öl.

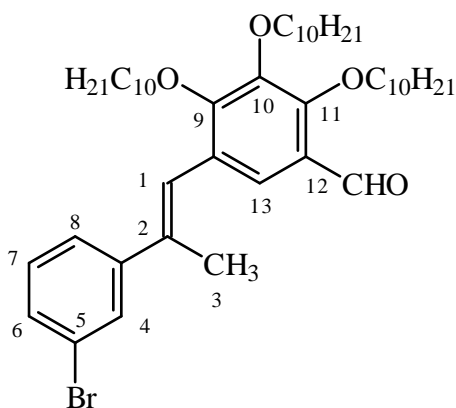
C₂₅H₃₁O₄Br (475,43 g/mol)

ber.	C 63,16	H 6,57
gef.	C 64,10	H 7,11

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,90–1,10 (m; 9 H; CH₃); 1,60–1,80 (m; 6H; CH₂); 2,17 (s; 3 H; CH₃) 3,80–4,20 (m; 6 H; OCH₂); 6,79 (s; 1 H; 1–H); 7,19 (d; ³J = 7,8 Hz; 1 H; 8–H); 7,35–7,43 (m; 2 H; 6–H; 7–H); 7,55 (s; 1 H; 13–H); 7,62 (s; 4–H) 10,33 (s; 1 H; CHO)

50-MHz⁻¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 10,6 (CH₃); 17,5 (CH₃); 23,5 / 23,5 / 23,6 (CH₂); 75,6 / 75,6 (OCH₂); 123,2 / 123,7 / 124,6 / 129,1 / 129,9 / 130,2 (aromat. CH); 125,1 / 128,1 / 131,0 / 137,0 / 145,3 / 145,8 / 156,3 / 157,8 (Cq); 189,4 (CHO)

6.38 2-(3-Bromphenyl)-1-(2,3,4-tridecyloxy-5-formyl-phenyl)propen
62



Die Synthese erfolgt wie für Verbindung **60** beschrieben. Aus 5,0 g (18,8 mmol) **61** erhält man 4,6 g (98 %) farbloses Öl.

$C_{46}H_{73}O_4Br$ (769,99 g/mol)

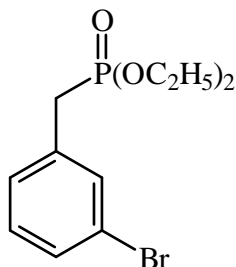
ber. C 71,76 H 9,56
gef. C 72,03 H 9,28

200-MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] 0,80–0,90 (m; 9 H; CH_3); 1,20–1,50 (m; 42 H; CH_2); 1,70–1,90 (m; 6 H; CH_2); 2,16 (s; 3 H; CH_3); 3,90–4,20 (m; 6 H; OCH_2); 6,80 (s; 1 H; 1-H); 7,18 (d; $^3J = 7,8$ Hz; 1 H; 8-H); 7,35–7,43 (m; 2 H; 6-H; 7-H); 7,55 (s; 1 H; 13-H); 7,62 (s; 4-H)

50-MHz- ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] 14,1 (CH_3); 22,7 / 26,1 / 29,4 / 30,2 / 31,9 (CH_2); 73,8 / 74,1 / 74,1 (OCH_2); 123,2 / 123,7 / 124,6 / 129,1 / 129,8 / 130,2 (aromat. CH); 125,1 / 128,1 / 131,0 / 137,0 / 145,3 / 145,8 / 156,3 / 157,8 (C_q); 189,4 (CHO)

MS (FD): m/z (%) = 769(93) 771 (100) [M^+ Br Isotopenmuster]

6.39 3-Brom-benzylphosphonsäurediethylester **63**

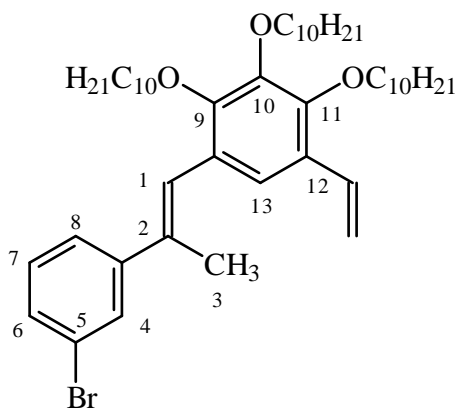


36 g (144 mmol) 3-Brombenzylbromid werden mit 25 g (150 mmol) Triethylphosphit versetzt und auf 160 °C erhitzt. Das entstehende Ethylbromid leitet man durch einen auf 50 °C temperierten Rückflußkühler und kondensiert das Gas in einem Liebigkühler. Nach ungefähr 30 min läßt die Gasentwicklung nach und man steigert die Temperatur auf 180 °C. Nach weiteren 30 min legt man bei gleicher Temperatur für eine Stunde Ölpumpenvakuum an, um überschüssiges Triethylphosphit zu entfernen.

Ausbeute: 43,5g (98 %)
farbloses Öl

200-MHz⁻¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 1,21 (t; 6 H; CH₃); 3,06 (d; J(H,P)=21,5 Hz; 2 H; CH₂;); 3,91–4,06 (m; 4 H; OCH₂); 7,05–7,21 (m; 2 H); 7,33 (d; ³J=7,3 Hz); 7,39 (s; 1 H; 1-H)

6.40 2-(3-Bromphenyl)-1-(2,3,4-tridecyloxy-5-vinyl-phenyl)propen **64**



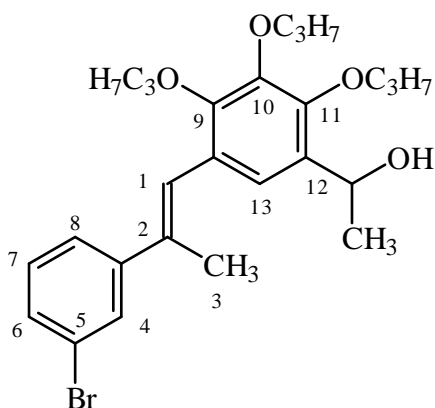
Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift aus Kapitel 6.16. Aus 920 mg (1,2 mmol) **62** erhält man 890 mg (97 %) eines farblosen Öl.

$C_{47}H_{75}O_3Br$ (768,02 g/mol)	ber.	C 73,50	H 9,84
	gef.	C 73,59	H 9,92

200-MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] 0,80–0,90 (m; 9 H; CH_3); 1,20–1,50 (m; 42 H; CH_2); 1,70–1,90 (m; 6 H; CH_2); 2,18 (s; 3 H; CH_3) 3,85–4,05 (m; 6 H; OCH_2); 5,21 (d; $^3J = 11,2$ Hz; 1 H; vinyl-H); 5,65 (d; $^3J = 17,6$ Hz; 1 H; vinyl-H); 6,86 (s; 1 H; 1-H); 6,90–7,11 (m; 1H; vinyl-H); 7,30–7,45 (m; 2 H; 8-H; 13-H); 7,30–7,45 (m; 2 H; 6-H; 7-H); 7,65 (s; 4-H)

MS (FD): m/z (%) = 767 (80) 769 (100)[M^+ Br Isotopenmuster]

6.41 2-(3-Bromphenyl)-1-(2,3,4-tripropoxy-5-(1-ethanol)-phenyl)propen **65**



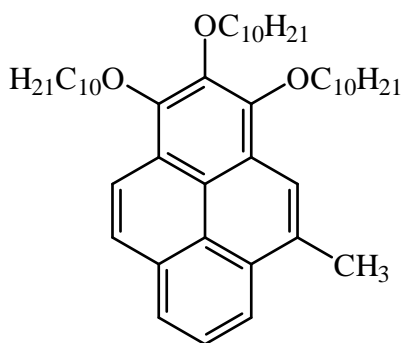
Eine Lösung von 300 mg (0,63 mmol) **61** in 20 ml trockenem Ether wird unter Rühren langsam mit 1,5 mmol Methylmagnesiumchlorid (3 M Lösung in n-Hexan) versetzt. Nach 1h Rühren wird die Reaktion mit Eiswasser abgebrochen, mit Wasser, $NH_4Cl(aq)$ und Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum entfernt. Man erhält 287 mg (93 %) farbloses Öl.

$C_{26}H_{35}O_4Br$ (491,47 g/mol)	ber.	C 63,54	H 7,18
	gef.	C 63,61	H 7,56

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,90–1,10 (m; 9 H; CH₃); 7,49 (d; ³J= 6,3 Hz; 3 H; CH₃); 1,60–1,80 (m; 6H; CH₂); 2,16 (s; 3 H; CH₃) 2,33 (s; 1 H; CH) 3,80–4,10 (m; 6 H; OCH₂); 6,85 (s; 1 H; 1-H); 7,02 (s; 1H; 13-H); 7,10–7,43 (m; 3 H; 6-H; 7-H; 8-H); 7,62 (s; 4-H)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 10,6 (CH₃); 17,5 (CH₃); 23,6 / 23,6 / 23,7 (CH₂); 65,9 (CHOH); 75,3 / 75,4 / 75,4 (CH₃); 121,4 / 124,3 / 124,5 / 129,1 / 129,8 / 129,9 (aromat. CH); 122,5 / 127,4 / 128,2 / 133,4 / 135,7 / 145,2 / 146,0 / 154,9 (Cq)

6.42 1,2,3-Tri(decyloxy)–5-methylpyren **66**



Eine Lösung von 109 mg (0,14 mmol) **64** und 80 mg I₂ (0,31 mmol) in 190 ml Cyclohexan wird für 30 Minuten durch einen kräftigen Argonstrom entgast. Danach gibt man 3 ml Propylenoxid hinzu und belichtet unter kräftigem Rühren mit einer 450 W Quecksilbermitteldrucklampe durch einen Corex-Glasfilter. Nach etwa einer Stunde ist die Iodfarbe verschwunden. Anschließend wird die Lösung auf etwa 1/10 der ursprünglichen Menge eingengt, mit Natriumthiosulfat(aq) und mit Wasser gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel 30 cm × 1 cm mit Xylol (Isomerengemisch) chromatographiert. Die erste Fraktion liefert 50 mg (51 %) Pyrenderivat **66** als farbloses fluoreszierendes Öl.

C₄₇H₇₂O₃ (685,08 g/mol)

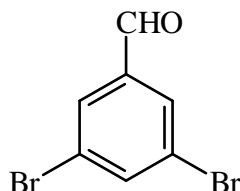
ber. C 82,40 H 10,59

gef. C 82,31 H 10,45

400-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,80–0,90 (m; 9 H; CH₃); 1,25–1,65 (m; 42 H; CH₂); 1,70–1,90 (m; 6 H; CH₂); 2,85 (s; 3 H; CH₃) 4,20–4,35 (m; 6 H; OCH₂); 7,92–7,96 (m; 2 H; 7-H; 9-H); 8,08 (d; ³J= 7,5 Hz; 1 H; 6-H); 8,11 (s; 1 H; 4-H); 8,18 (d; ³J= 7,7 Hz; 1 H; 8-H); 8,26 (d; ³J= 9,1 Hz; 1 H; 10-H)

MS (FD): m/z (%) = 685 (100) 686 (51) $[M^+]$

6.43 3,5-Dibrombenzaldehyd 67

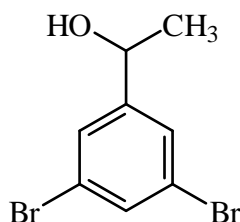


Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 25 g (79,4 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol in 200 ml wasserfreiem Ether werden innerhalb von 30 min 95 mmol *n*-Butyllithium (Lösung in *n*-Hexan) zugetropft. Nach 30 min Rühren wobei sich die Lösung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt gibt man schnell 15 ml DMF hinzu. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur hydrolysiert man vorsichtig mit 20 ml 6N HCl. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird an Kieselgel $15\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ mit Petrolether / Toluol 2 / 1 chromatographiert. Man erhält 18,6 g (89 %) eines farblosen Feststoff, Schmelzpunkt $82\text{ }^\circ\text{C}$.

$\text{C}_7\text{H}_4\text{OBr}_2$ (263,92 g/mol)	ber.	C 31,86	H 1,53
	gef.	C 31,81	H 1,58

200-MHz- ^1H -NMR (CDCl_3): δ [ppm] 7,89–7,92 (m; 3 H; arom. CH annähernd isochron); 9,88 (s; 1 H; CHO)

6.44 1,3-Dibrom-5-(1-ethanol)benzol 68



Die Synthese erfolgt wie für Verbindung 65 beschrieben. Aus 2,5 g (9,5 mmol) 61 erhält man 2,60 g (98 %) farblosen Feststoff, Schmelzpunkt: $63\text{ }^\circ\text{C}$.

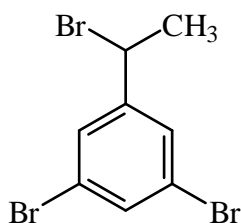
$\text{C}_8\text{H}_8\text{OBr}_2$ (279,96 g/mol)	ber.	C 34,32	H 2,88
	gef.	C 34,39	H 2,71

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 1,44 (d; ³J=6,4 Hz; 3 H; CH₃) 4,80–4,84 (m; 1 H; CH); 7,43 (s; 2 H; 4-H; 5-H); 7,54 (s; 1 H; 2-H)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 25,4 (CH₃); 69,2 (CH); 123,0 (1-C; 3-C); 127,4 (4-C; 6-C); 132,9 (2-C); 149,7 (5-C)

MS (70eV): *m/z* (%) = 280 (17) [M⁺]; 263 (19) [M⁺ -OH]

6.45 1,3-Dibrom-5-(1-(1-bromethan))benzol 69



1,63 g (5,8 mmol) 68 werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und bei 0 °C unter Rühren langsam mit 1 g (3,7 mmol) Phosphortribromid versetzt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, dann wird das Reaktionsgemisch auf 100 ml Eiswasser gegeben. Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser, NaHCO₃(aq.) und Wasser wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 1,87 g (94 %) eines farblosen Öl.

C₈H₇Br₃ (342,86 g/mol)

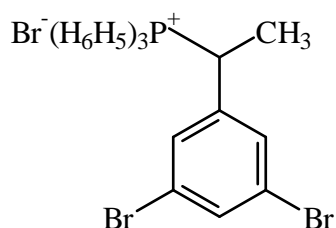
ber.	C 28,03	H 2,06
gef.	C 28,16	H 2,52

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 1,97 (d; ³J=6,8 Hz; 3 H; CH₃) 5,01 (q; ³J=6,8 Hz; 1 H; CH); 7,48 (s; 2 H; 4-H; 5-H); 7,56 (s; 1 H; 2-H)

50-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 26,6 (CH₃); 46,4 (CH); 123,0 (1-C; 3-C); 128,0 (5-C); 128,8 (4-C; 6-C); 133,9 (2-C);

MS (70eV): *m/z* (%) = 342 (7) [M⁺]; 261 (50) 263 (100) 265 (48) [M⁺ -HBr]

6.46 1-(3,5-Bromphenyl)ethyl-triphenyl-phosphoniumbromid 70



1060 mg (3,1 mmol) **69** und 813 mg Triphenylphosphin (3,1 mmol) werden in 40 ml Acetonitril 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in Toluol aufgenommen. Es scheiden sich weiße Kristalle aus, die abfiltriert und mit Toluol gewaschen werden. Man erhält 614 mg (33 %) weiße Kristalle, Schmelzpunkt: 225 °C.

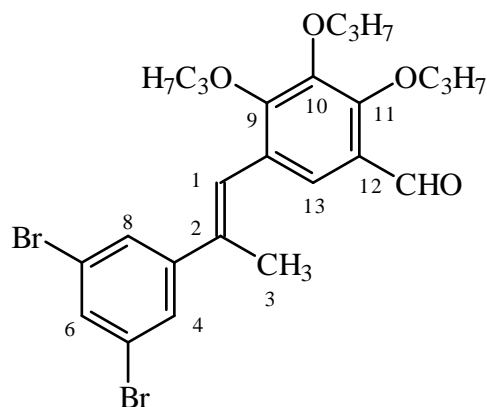
$C_{26}H_{22}Br_3P$ (g/mol)

ber. C 51,60 H 3,66
gef. C 51,82 H 3,71

200-MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] 1,67 (dd; $^3J_H=6,8$ Hz; $^3J_P=19,0$ Hz; 3 H; CH_3); 5,40–5,55 (m; 1 H; CH); 7,45 (s; 2 H); 7,60–8,00 (m; 16 H)

50-MHz- ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] 16,4 (CH_3); 33,3 (d; $^1J(C,P)=32$ Hz; CH); 116,3 / 117,9 / 122,9 / 130,2 / 130,5 / 132,1 / 132,2 / 134,5 / 134,7 / 135,0 / 135,1 / 137,5 / 137,6;

6.47 2-(3,5-Dibromphenyl)-1-(2,3,4-tripropoxy-5-formylphenyl)propen
71



Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift aus Kapitel 6.16, es wird in diesem Fall ein äquimolaren Anteilen des Phosphoniumsalz eingesetzt. Das Rohprodukt wird, wie für **61** beschrieben, behandelt, um die Acetalschutzgruppe zu entfernen. Die Verbindung wird durch Chromatographie an Kieselgel 30 cm × 3 cm mit Toluol gereinigt. Aus 400 mg (1,1 mmol) **57** und 683 mg (1,1 mmol) **70** erhält man 91 mg (15 %) eines farblosen Öl.

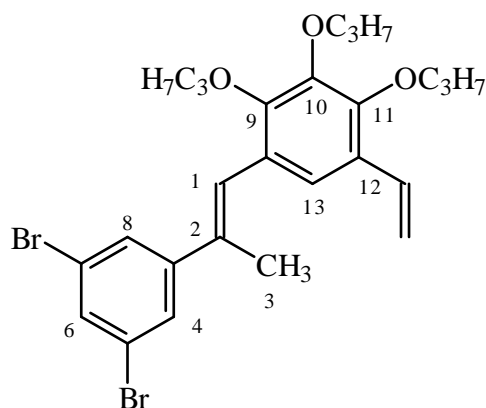
$C_{25}H_{30}OBr_2$ (g/mol)

ber.	C 54,16	H 5,45
gef.	C 54,22	H 5,78

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,90–1,10 (m; 9 H; CH₃); 1,60–1,80 (m; 6H; CH₂); 2,17 (s; 3 H; CH₃) 3,80–4,20 (m; 6 H; OCH₂); 6,83 (s; 1 H; 1-H); 7,50–7,56 (m; 4 H; 4-H; 6-H; 8-H; 13-H); 10,33 (s; 1 H; CHO)

MS (FD): m/z (%) = 552 (38) 554 (100) 556 (41) [M⁺]

6.48 2-(3,5-Dibromphenyl)-1-(2,3,4-tripropoxy-5-vinylphenyl)propen
72



Die Synthese erfolgt wie für Verbindung **64** beschrieben. Aus 85 mg (0,15 mmol) **71** erhält man 82 mg (98 %) farbloses blau fluoreszierendes Öl.

$C_{26}H_{32}O_3Br_2$ (546,31 g/mol)

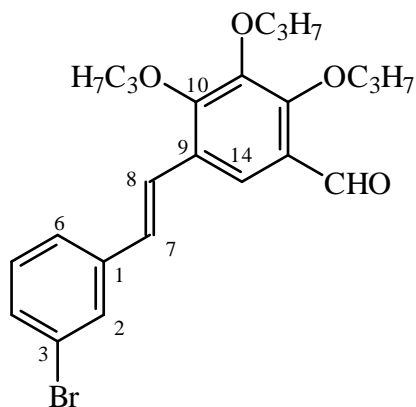
ber. C 57,16 H 4,80

gef. C 57,19 H 4,85

200-MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] 0,90-1,10 (m; 9 H; CH_3); 1,60-1,80 (m; 6H; CH_2); 2,17 (s; 3 H; CH_3) 3,80-4,20 (m; 6 H; OCH_2); 3,85-4,05 (m; 6 H; OCH_2); 5,21 (d; $^3J = 11,2$ Hz; 1 H; vinyl-H); 5,65 (d; $^3J = 17,6$ Hz; 1 H; vinyl-H); 6,86 (s; 1 H; 1-H); 6,90-7,11 (m; 1H; vinyl-H); 6,84 (s; 1 H; 1-H); 7,50-7,56 (m; 4 H; 4-H; 6-H; 8-H; 13-H)

MS (FD): m/z (%) = 550 (30) 552 (100) 554 (43) [M^+]

**6.49 (E)-2-Brom-2',3',4'-tripropoxy-
-5'-formylstilben 73**



Die Synthese erfolgt analog zu der Vorschrift für Verbindung 2. Das Rohprodukt wird, wie für 61 beschrieben, behandelt, um die Acetalschutzgruppe zu entfernen. Die Verbindung wird durch Chromatographie an Kieselgel 30 cm × 3 cm mit Toluol gereinigt. Aus 1 g (2,82 mmol) 57 und 870 mg (2,82 mmol) 63 erhält man 871 mg (67 %) eines farblosen fluoreszierenden Öl.

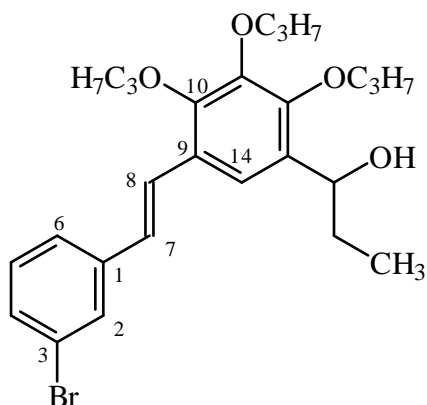
$C_{24}H_{29}BrO_4$ (461,40 g/mol)

ber.	C 62,48	H 6,34
gef.	C 62,55	H 6,33

200-MHz- 1H -NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,90–1,10 (m; 9 H; CH₃); 1,60–1,80 (m; 6H; CH₂); 3,80–4,20 (m; 6 H; OCH₂); 7,04, (d; $^3J=16,6$ Hz; 1 H; olefin. H) 7,10–7,45 (m; 4 H; 4–H; 5–H; 6–H; 7–H); 7,62 (s; 1 H; 2–H); 7,84 (s; 1 H; 14–H); 10,33 (s; 1H; CHO)

50-MHz- ^{13}C -NMR (CDCl₃): δ [ppm] 10,6 (CH₃); 23,5 (CH₂); 75,5 (OCH₂); 75,9 (OCH₂); 119,7 / 123,5 / 125,2 / 128,4 / 129,3 / 130,2 / 130,5 (aromat. CH); 122,9 / 126,4 / 127,3 / 139,7 / 156,7 / 157,1 (Cq)

**6.50 (E)-2-Brom-2',3',4'-tripropoxy-
-5'-(1-propan-1-ol)stilben 74**



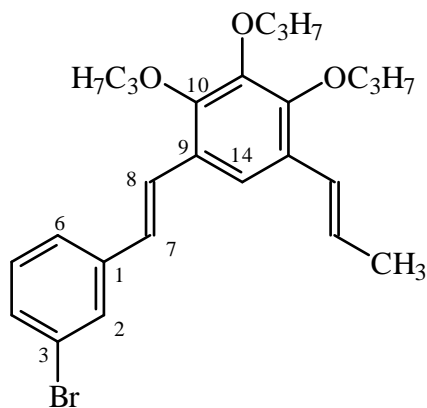
Die Synthese erfolgt wie für Verbindung **65** beschrieben. Anstelle von Methylmagnesiumchlorid wird Ethylmagnesiumchlorid verwendet. Aus 216 mg (0,47 mmol) **73** erhält man 208 mg (91 %) eines farblosen Öl.

$C_{26}H_{35}Br_4$ (491,47 g/mol)

ber.	C 63,54	H 7,18
gef.	C 63,81	H 7,11

200-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,90–1,10 (m; 9 H; CH₃); 1,19 (t; 3 H; CH₃); 1,60–1,80 (m; 6H; CH₂); 3,40–3,50 (m; 2H; CH₂) 3,80-4,20 (m; 6 H; OCH₂); 4,81 (t; ³J=6,3 Hz; 1 H; CH); 6,96, (d; ³J=16,6 Hz; 1 H; olefin. H) 7,10–7,45 (m; 4 H; 4-H; 5-H; 6-H; 7-H; 14-H); 7,62 (s; 1 H; 2-H)

**6.51 (E)-2-Brom-2',3',4'-tripropoxy-
-5'-(1-prop-1-en)stilben 75**



Die Synthese erfolgt wie für Verbindung **65** beschrieben. Anstelle von Methyltriphenylphosphoniumbromid wird Ethyltriphenylphosphoniumbromid verwendet. Aus 216 mg (0,47 mmol) **73** erhält man 212 mg (95 %) eines farblosen Öl.

$C_{26}H_{33}BrO_3$ (473,46 g/mol)

ber.	C 65,96	H 7,03
gef.	C 66,39	H 7,11

200-MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] 0,90–1,10 (m; 9 H; CH_3); 1,60–1,90 (m; 9H; CH_2 ; CH_3); 3,40–3,50 (m; 2H; CH_2) 3,80–4,00 (m; 6 H; OCH_2); 5,70–5,90 (m; 1H; olefin. CH); 6,49 4,81 (d; $^3J=13,7$ Hz; 1 H; olefin. CH); 6,91, (d; $^3J=16,7$ Hz; 1 H; olefin. H) 7,15–7,45 (m; 4 H; 4–H; 5–H; 6–H; 7–H; 14–H); 7,62 (s; 1 H; 2–H)

50-MHz- ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] 10,6 (CH_3); 14,9 (CH_3); 23,6 (CH_2); 75,3 / 75,5 / 75,8 (OCH_2); 121,4 / 122,9 / 124,9 / 124,9 / 125,0 / 125,1 / 129,3 / 130,0 / 130,1 (aromat. CH); 125,8 / 126,7 / 127,0 / 127,5 / 134,1 / 140,1 / 150,4 (Cq)

Kapitel 7

Anhang

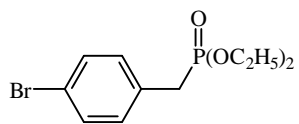
Literaturverzeichnis

- [1] H. Meier; *Angew. Chem.* **104**, 1425 (1992)
H. Meier, U. Stalmach, M. Fetten, P. Seus, M. Lehmann, C. Schnorpfeil; *J. Inf. Recording* **24**, 47 (1998)
- [2] P.G. Schouten, J.M. Warman, M.P. de Haas, C.F. van Nostrum, G.H. Gelinck, R.J.M. Nolte, M.J. Copyn, J.W. Zwikker, M.K. Engel, M. Hanack, Y.H. Chang, W.T. Ford; *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 6880 (1994)
J. Simmerer, G. Glösen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K.-H. Eitzbach, K. Siemensmeyer, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, D. Haarer; *Adv. Mater.* **8**, 815 (1996)
- [3] S. Chandrasekhar; *Liq. Cryst.* **14**, 3 (1993)
- [4] G. Zerban; Dissertation, Universität Mainz (1991)
- [5] J.M. Warman; unveröffentlicht
- [6] H. Kretzschmann; *Dissertation*, Mainz 1992
- [7] H. Kretzschmann, K. Müller, H. Kolshorn, D. Schollmeyer; *Chem. Ber.* **127**, 1735 (1994)
- [8] K. Müller; *Dissertation*, Mainz 1995
- [9] M. Fetten; *Dissertation*, Mainz 1998
- [10] R.F.Heck; "*Organic Reactions*"; J. Wiley Sons Inc., New York 345–388 (1982)
- [11] J.E. McMurry, K.L. Kees; *J. Org. Chem.* **42**, 15 (1977)
- [12] L. Horner, H. Hoffmann, A.G. Wippel, G. Klahre; *Chem. Ber.* **92**, 2499 (1959)
- [13] G. Wittig; *Angew. Chem.* **68**, 505 (1966)

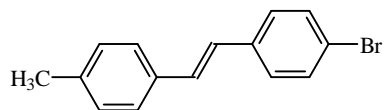
- [14] A.E. Siegrist, H.R. Meyer; *Helv. Chim. Acta* **52**, 1282 (1969)
A.E. Siegrist, P. Liechti, H.R. Meyer, K. Weber; *Helv. Chim. Acta* **52**, 2521 (1969)
A.E. Siegrist, H.R. Meyer, P. Gassmann, S. Moss; *Helv. Chim. Acta* **63**, 1311 (1980)
- [15] C. Schnorpfeil; *Diplomarbeit*, Mainz 1997
- [16] *Organikum*, 16. Aufl.; Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1990
- [17] F. Vögtle; *Angew. Chem.* **81**, 258 (1969)
- [18] A. Padwa, C. Doubleday, A. Mazza *J. Org. Chem.* **42**, 3271 (1977)
- [19] F. Vögtle; *Chem.-Ztg.* **96**, 396 (1972)
F. Vögtle; *Chem. Ind. (London)* **1973**, 1037
- [20] A. Fourneau, J. Matti; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **9**, 633 (1942)
- [21] W.H. Kruizinga, R.M. Kellogg; *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5183 (1981)
F. Vögtle, B. Klieser; *Synthesis*, **1982**, 249
- [22] N.L. Allinger, B.J. Gordon, Shin-En Hu, R.A. Ford; *J. Org. Chem.* **32**, 2272 (1967)
- [23] Saito, S.; Oh-tani S.; Miyaura, N.; *J. Org. Chem.* **62**, 8024–8030 (1997)
- [24] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara; *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467
- [25] A. Rieche, H. Gross, E. Höft; *Chem. Ber.* **93**, 88 (1960)
- [26] H. Meier; *Angew. Chem.* **104**, 1425–1446 (1992)
- [27] R. Störmer; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 4865 (1909)
- [28] D.H. Waldeck; *Chem. Rev.* **91**, 415 (1991)
- [29] A. Tompert; *Diplomarbeit*, Tübingen 1993
- [30] M. Schwertel; *Dissertation*, Mainz 1998
- [31] F. Dietz, M. Scholz; *Tetrahedron* **24**, 6845 (1968)
- [32] G. Ciamician, P. Silber; *Chem. Ber.* **35**, 4128–4131 (1902)
- [33] H. Shizuka, I. Seki, T. Morita, T. Izuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 2074–2078 (1979)

- [34] H. Meier, R. Zertani, K. Noller, D. Oelkrug, G. Krablicher; *Chem. Ber.* **119**, 1716–1724 (1986)
- [35] H. Meier, E. Praß, R. Zertani, H.L. Eckes; *Chem. Ber.* **122**, 2139–2146 (1989)
- [36] K. Müller, H. Meier, H. Bouas-Laurent, J. P. Desvergne; *J. Org. Chem.* **61**, 5474 (1996)
- [37] R. Yu, A.V. Yakimansky, I.G. Voigt-Martin, M. Fetten, C. Schnorpfeil, D. Schollmeyer, H. Meier; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1881
- [38] H. Meier, M. Fetten, C. Schnorpfeil, A.V. Yakimansky, I.G. Voigt-Martin; *Tetrahedron Lett.* **40**, 4791
- [39] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Homes; *Angew. Chem.* **110**, 416–443 (1998)
- [40] W.F. Beech; *J. Chem. Soc.* **1954**, 1297
- [41] F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel; *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 274 (1962)
- [42] P. M. Lahti, ; *J. Org. Chem.* **51**, 4590 (1988)
- [43] M. Zander; *Polycyclische Aromaten*; B.G. Teubner, Stuttgart (1995)
- [44] H. A. Staab; *Chem. Ber.* **116**, 3487–3504 (1983)
- [45] U. E. Meissner, A. Gensler, H.A. Staab; *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3
- [46] H. A. Staab, H. Bräunling; *Tetrahedron Lett.* **1965**, 45
- [47] H. A. Staab, U. E. Meissner, B. Meissner; *Chem. Ber.* **101**, 3875–3885 (1976)
- [48] H. Jiao, P. R. Schleyer; *Angew. Chem.* **108**, 2548 (1996)
- [49] A.S. Kende, D.P. Curran; *J. Am Chem. Soc.* **101**, 1857 (1979)
- [50] O. Lehmann, *Z. phys. Chem.* **4**, 462 (1989)
- [51] F. Vögtle; *Supramolekulare Chemie*, 2.Aufl.; B.G. Teubner, Stuttgart (1992)
- [52] D. Demus, *Liq. Cryst.* **5**, 75 (1989)
- [53] J. Malthête, A. Collet, A.-M. Levelut; *Liq. Cryst.* **5**, 123 (1989)
- [54] R. Eidenschink; *Chemie in unserer Zeit* **18**, 168 (1984)
- [55] E. Eidenschink; *Angew. Chem.* **101**, 1454 (1989)

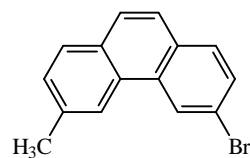
- [56] A. van der Craats, J.M. Warman, M.P. de Haas, D. Adam, J. Simmerer, D. Haarer, P.Schumacher; *Adv. Mater.* **8**, 823 (1996)
- [57] P. Schumacher; Dissertation, Universität Mainz (1995)
- [58] D. Vorländer; *Z. Phys. Chem.* **105**, 211 (1923)
- [59] H. Gasparoux; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **63**, 231 (1981)
- [60] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh; *Pramana* **9**, 471 (1977)
- [61] R. Wüstefeld; Dissertation Universität Mainz (1990)
- [62] C.A. Hunter; J.K.M. Sanders; *J. Am Chem. Soc.* **112**, 5525 (1990)
- [63] C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, Nguyen Huu Tinh, A.-M. Levelut, J. Malthête; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **106**, 121 (1984)
- [64] K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, K. Gutbier M. Langer; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 118 (1994)
- [65] K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **223**, 181 (1992)
- [66] E. Keinan, S. Kumar, R. Moshenberg, R. Ghirlando, E.J. Wachtel; *Adv. Mater.* **3**, 251 (1991)
- [67] S. Kumar, E.J.Wachtel, E. Keinan; *J. Org. Chem.* **58**, 3821 (1993)
- [68] C. Tschierske; *J. Mater. Chem.* **8**, 1485 (1998)
- [69] F.B. Mallory, J. Gordon, C.S. Wood; *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3094 (1964)
 F.B. Mallory, Gordon, C.S. Wood; *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4361 (1962)
 F.B. Mallory, J. Gordon, C.D. Wood; *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 828 (1963)
- [70] B.A. Keay, H.P. Plaumann, D. Rajapaksa, R. Rodrigo; *Can. J. Chem.* **61**, 1987 (1983)
- [71] J.-M. Lehn, P. Vierling; *Tetrahedron Lett.* **1977**, 317
- [72] M. Fette, M. Schwertel; persönliche Mitteilung
- [73] C. Schnorpfeil, M. Fetten, H. Meier; in Vorbereitung
- [74] L.F. Tietze, T. Eicher; *Reaktionen und Synthesen* 2. Aufl. G. Thieme Verlag, Stuttgart (1991)
- [75] B. Zhao, V. Smieckus, . *Tetrahedron Lett.*; **32**, 5277 (1991)



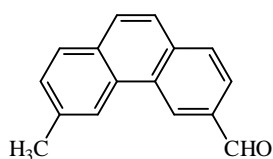
1



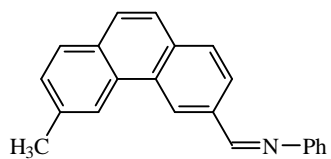
2



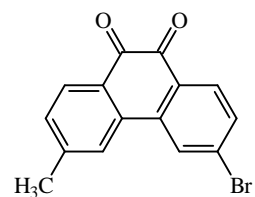
3



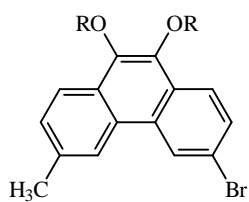
4



5

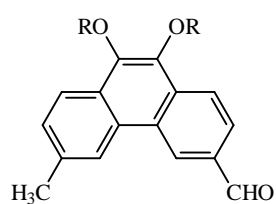


6



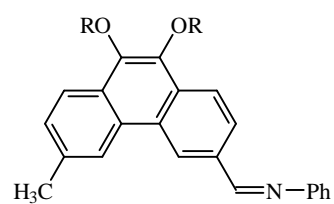
7 : R= n-C₆H₁₃

8 : R= n-C₁₂H₂₅



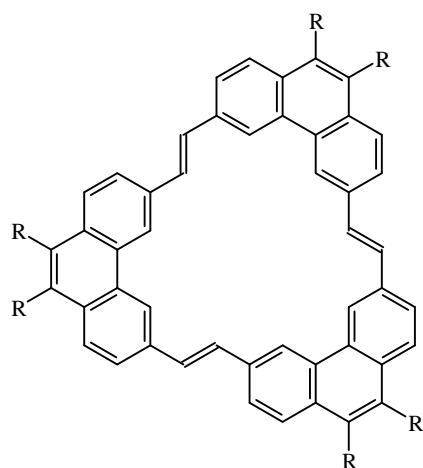
9 : R= n-C₆H₁₃

10 : R= n-C₁₂H₂₅



11 : R= n-C₆H₁₃

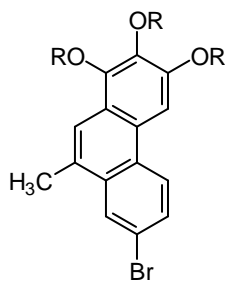
12 : R= n-C₁₂H₂₅



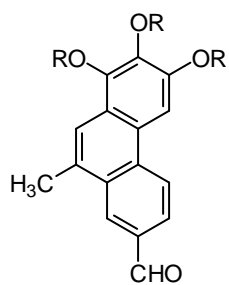
13 : R= H

14 : R= OC₆H₁₃

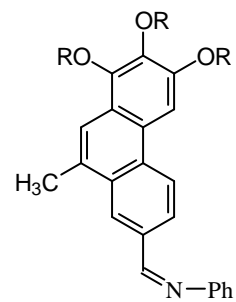
15 : R= OC₁₂H₂₅



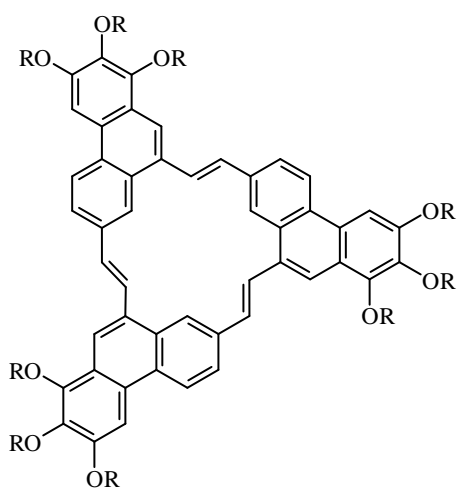
16 : R = CH₃
 17 : R = n-C₆H₁₃
 18 : R = n-C₁₂H₂₅



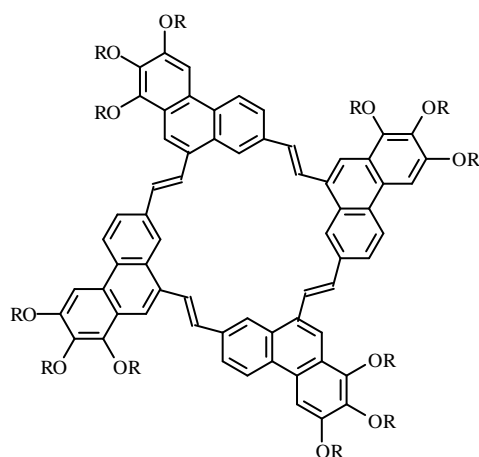
19 : R = CH₃
 20 : R = n-C₆H₁₃
 21 : R = n-C₁₂H₂₅



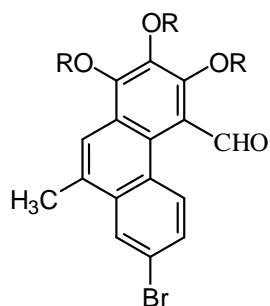
22 : R = CH₃
 23 : R = n-C₆H₁₃
 24 : R = n-C₁₂H₂₅



25 : R = CH₃
 26 : R = n-C₆H₁₃
 27a : R = n-C₁₂H₂₅



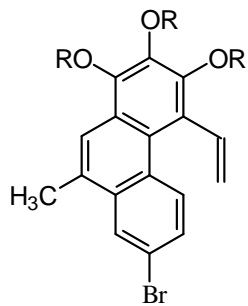
27b : R = n-C₁₂H₂₅



28 : R = CH₃

29 : R = n-C₆H₁₃

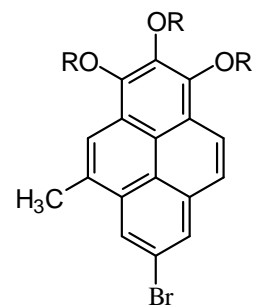
30 : R = n-C₁₂H₂₅



31 : R = CH₃

32 : R = n-C₆H₁₃

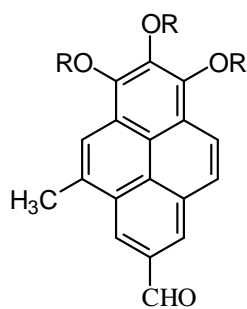
33 : R = n-C₁₂H₂₅



34 : R = CH₃

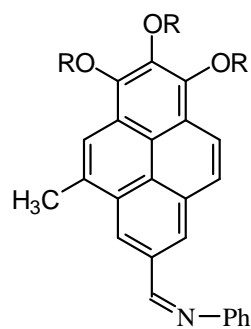
35 : R = n-C₆H₁₃

36 : R = n-C₁₂H₂₅



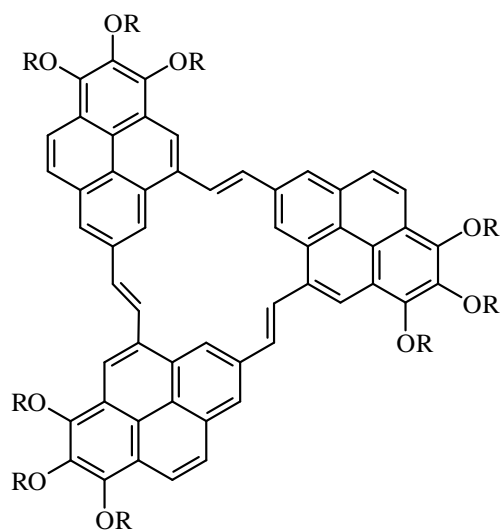
37 : R = n-C₆H₁₃

38 : R = n-C₁₂H₂₅



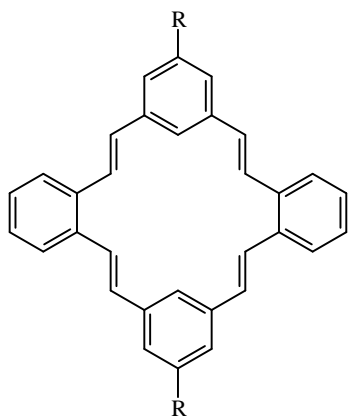
39 : R = n-C₆H₁₃

40 : R = n-C₁₂H₂₅

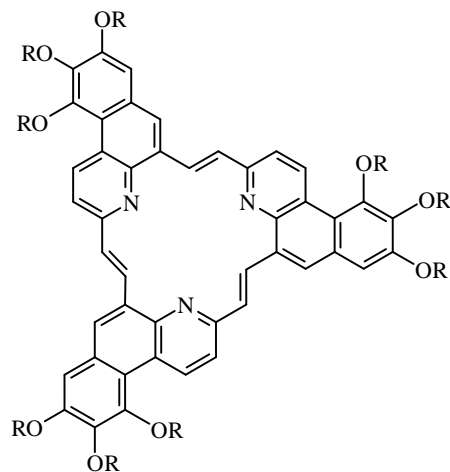


41 : R = n-C₆H₁₃

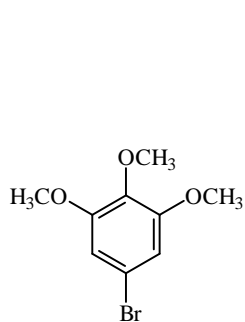
42 : R = n-C₁₂H₂₅



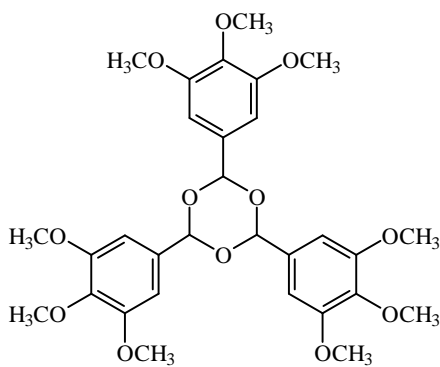
43 : R = H
44 : R = t-Butyl



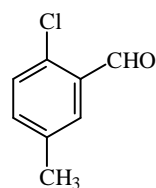
45 : R = n-C₁₂H₂₅



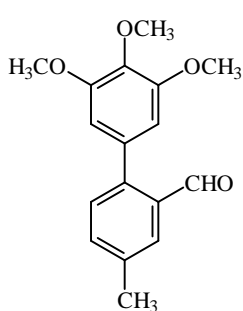
46



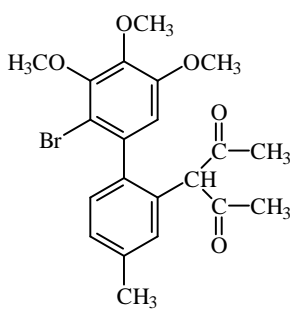
47



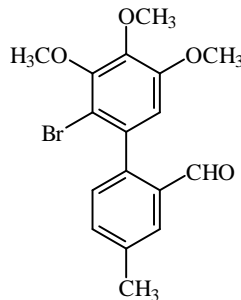
48



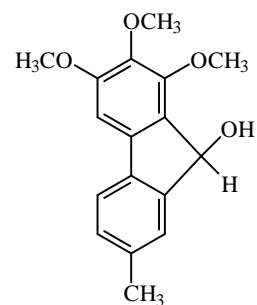
49



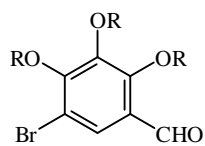
50



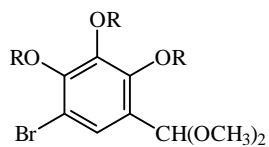
51



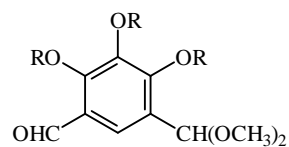
52



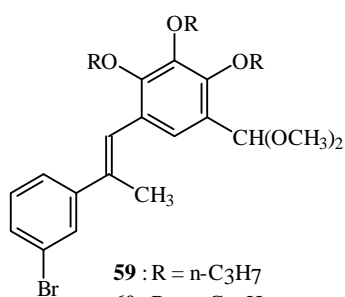
53 : R = n-C₃H₇
54 : R = n-C₁₀H₂₁



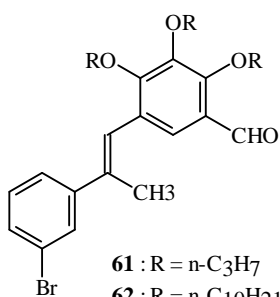
55 : R = n-C₃H₇
56 : R = n-C₁₀H₂₁



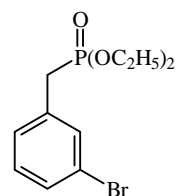
57 : R = n-C₃H₇
58 : R = n-C₁₀H₂₁



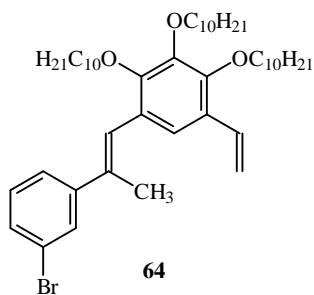
59 : R = n-C₃H₇
60 : R = n-C₁₀H₂₁



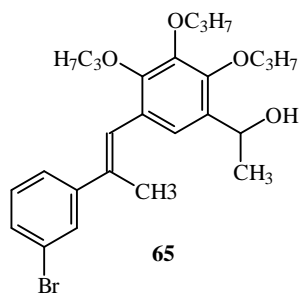
61 : R = n-C₃H₇
62 : R = n-C₁₀H₂₁



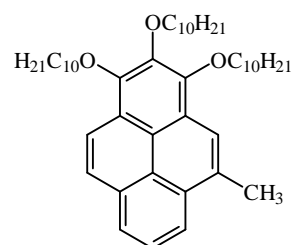
63



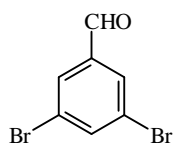
64



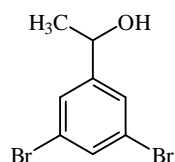
65



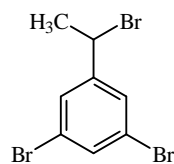
66



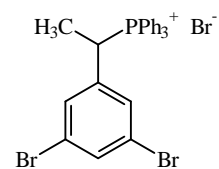
67



68



69



70

