

# **Synthese und Eigenschaften Silizium-verknüpfter Oligo(phenylenvinylene)**

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

vorgelegt von  
Erli Sugiono  
geb. in Medan - Indonesien  
Mainz 2001

Tag der mündlichen Prüfung: 2002

Dekan:

1. Berichtstatter

2. Berichtstatter

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1998 bis Februar 2001 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Anleitung von Herrn Dr. Heiner Detert angefertigt.

Herrn Dr. H. Detert danke ich herzlich für die Themenstellung, Herrn Prof. Dr. H. Meier und der Deutsche Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

## Publikationen

Auszüge aus dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht unter:

Heiner Detert, Erli Sugiono; „Synthese substituierter 1,4-Divinylbenzole durch doppelte Heck-Reaktion mit Ethen unter Druck“, *J. Prakt. Chem.* **341** 1999 358

Heiner Detert, Erli Sugiono; „Soluble Oligo(phenylenevinylene)s with Electron-Withdrawing Substituents for Use in Light-Emitting Diodes“, *Synth. Met.* **115** 2000 89

Heiner Detert, Erli Sugiono; „Synthesis, Electronic Spectra and Photochemical Behaviour of Oligo(phenylenevinylene)s with Electron-Withdrawing Substituents“, *J. Phys. Org. Chem.*, **13** 2000 587

Heiner Detert, Erli Sugiono; „Stilbenoid phosphors for LEDs with increased electron affinity: Sulfones as electron accepting groups“, *Synth. Met.* **122** 2001 15

Heiner Detert, Erli Sugiono; “Oligo(phenylenevinylene)s with increased electron affinity: 1,3,4-oxadiazoles in the main chain”, *Synth. Met.* **122** 2001 19

Erli Sugiono, Heiner Detert; “Functionalisation of 2-(1-Naphthyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole with Alkoxysilanes”, *Synthesis*, 2001 893.

Erli Sugiono, Thorsten Metzroth, Heiner Detert; „The Vinylation of Stilbenoid Oligomers and Triethoxysilyl Derivatives Thereof“, *Adv. Synth. Catal.*, **343** 2001 351

Heiner Detert, Dieter Schollmeyer, Erli Sugiono; „Synthesis, Structure and Solvatochromism of the Emission of Cyano-Substituted Oligo(phenylenevinylene)s“, *Eur. J. Org. Chem.*, 2001 2927

Heiner Detert, Erli Sugiono; „Tris- and Tetrakis-[Oligo(phenylenevinylene)]silanes: Synthesis and Luminescence Behaviour“, *Synth. Met.*, eingereicht.

Heiner Detert, Erli Sugiono; „Oligo(phenylenevinylene)s with Reactive Side Chains: Amine- und Amide Bound Alkoxysilanes“, *Synth. Met.*, eingereicht.

Heiner Detert, Erli Sugiono; „The Synthesis of Stilbenoid Oligomers with Alkoxysilane End groups“, *Mater. Res. Soc. Proc.*, eingereicht.

## **Posterbeiträge**

### **Oligophenylenevinylene: Tuning der Elektronenaffinität und der Filmbildung**

Heiner Detert, Erli Sugiono, Ulf Stalmach, Posterbeitrag zur 11. Orchem, Bad Nauheim, 10. - 12. 9. 1998

### **Soluble Oligo(phenylenevinylene)s with Electron-Withdrawing Substituents for Use in Light-Emitting Diodes**

Heiner Detert, Erli Sugiono, Posterbeitrag zum Spring Meeting der European Materials Research Society, Straßburg, 1. - 4. 6. 1999

### **Synthesis and Electronic Spectra of (*E*)-1,2-Bis(1,3,4-oxadiazolyl)ethenes with extended Conjugation**

Heiner Detert, Erli Sugiono, Gabriele Kruse, Posterbeitrag zum 37. IUPAC Congress/27. GDCh-Hauptversammlung, Berlin 14. - 19. 8 1999

**Synthesis, Electronic Spectra and Photochemical Behaviour of Oligo(phenylenevinylene)s with Electron-Withdrawing Substituents**

Heiner Detert and Erli Sugiono, Posterbeitrag zum 7. European Symposium on Organic Reactivity, Ulm 22. - 27. 8. 1999

**Oligo- und Poly(phenylenvinylene) mit 1,3,4-Oxadiazolen – Von Materialien für die Elektrolumineszenz zu dualer Fluoreszenz**

H. Detert, G. Kruse, E. Sugiono, Vortrag auf der Chemiedozententagung 2000, Regensburg 19. – 22. 3. 2000

**Stilbenoid Phosphors for LEDs with Increased Electron Affinity**

Heiner Detert, Erli Sugiono, Posterbeitrag zum Spring Meeting der Materials Research Society, San Francisco 24. – 28. 4. 2000

**Oligo(phenylenevinylene)s with 1,3,4-Oxadiazoles in the Main Chain: Good soluble Phosphors with Increased Electron Affinity**

Heiner Detert, Erli Sugiono, Gabriele Kruse, Posterbeitrag zum Spring Meeting der Materials Research Society, San Francisco 24. – 28. 4. 2000

**Oligo(phenylenevinylene)s with increased electron affinity: 1,3,4-oxadiazoles in the main chain**

Heiner Detert, Erli Sugiono, Posterbeitrag zum Spring Meeting der European Materials Research Society, Straßburg, 1. - 4. 6. 2000

**Stilbenoid phosphors for LEDs with increased electron affinity: Sulfones as electron accepting groups**

Heiner Detert, Erli Sugiono, Posterbeitrag zum Spring Meeting der European Materials Research Society, Straßburg, 1. - 4. 6. 2000

**Solvatochromism of the Fluorescence of Stilbenes Connected via 1,2-Bis(1,3,4-oxadiazolylolethene)s**

Heiner Detert, Erli Sugiono and Gabriele Kruse, Posterbeitrag zur 15<sup>th</sup> IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Göteborg 8. – 13- 7 2000

**Soluble Acceptor-Substituted Oligo(phenylenevinylene)s - Synthesis and Solvatochromism of the Fluorescence**

Erli Sugiono and Heiner Detert, Posterbeitrag zur 15<sup>th</sup> IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Göteborg 8. – 13- 7 2000

**Synthese substituierter Divinyl-Aromaten durch doppelte Heck-Reaktion mit komprimiertem Ethen**

Heiner Detert, Erli Sugiono, Posterbeitrag zur 12. Orchem, Bad Nauheim, 14. - 16. 9. 2000

**The Synthesis of Stilbenoid Oligomers with Alkoxysilan End Groups**

Heiner Detert, Erli Sugiono, Posterbeitrag zum Spring Meeting der Materials Research Society, San Francisco 15. - 20. 4. 2001

Heiner Detert, Erli Sugiono, Posterbeitrag zum International Workshop on Silicium containing Polymers, Canterbury 19. - 22. 6. 2001

Erli Sugiono, Heiner Detert, Posterbeitrag zum 12<sup>th</sup> European Symposium on Organic Chemistry, Groningen, 13. - 18.7. 2001

**Oligo(phenylenevinylene)s with Reactive Side Chains: Amine- und Amide Bound Alkoxysilanes**

Erli Sugiono, Heiner Detert, Posterbeitrag zum Spring Meeting der European Materials Research Society, Straßburg, 5. - 8. 6. 2001

**Tris- and Tetrakis-[Oligo(phenylenvinylene)]silanes: Synthesis and Luminescence Behaviour**

Heiner Detert, Erli Sugiono, Posterbeitrag zum Spring Meeting der European Materials Research Society, Straßburg, 5. - 8. 6. 2001

**Für Familie Popp**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Synthese von Divinylbenzolen</b> .....	<b>5</b>
2.1	Heck - Reaktion .....	6
2.2	Synthese substituierter 1,4-Divinylbenzole .....	7
<b>3</b>	<b>Silizium- und Siloxan- verknüpfte OPVs</b> .....	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>Tetraedrische Strukturen</b> .....	<b>27</b>
3.1.1	Synthese des tetraedrischen Phosphonesters <u>52</u> .....	28
3.1.2	Synthese der Aldehyde .....	30
3.1.3	Synthese der Tetrakis(oligophenylvinyl)en)silane .....	31
<b>3.2</b>	<b>Siloxan-verknüpfte Oligophenylvinylene</b> .....	<b>39</b>
<b>3.3</b>	<b>Polysiloxane mit über Spacer angeknüpften Oligo(phenylvinyl)en</b> .....	<b>58</b>
<b>4</b>	<b>Hydrolyse der alkoxy-silyl-substituierten OPVs</b> .....	<b>63</b>
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>75</b>
6.1	Allgemeinen Arbeitsvorschriften .....	76
6.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 .....	76
6.1.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 .....	76
6.1.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 .....	77
6.1.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 .....	77
6.1.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 .....	77
6.1.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift 6 .....	78
6.2	Synthese der 1,4-Divinylbenzole .....	78
6.2.1	1,4-Divinylbenzol <u>1</u> .....	78
6.2.2	1,4-Divinyl-2-cyanobenzol <u>2</u> .....	79
6.2.3	1,4-Divinyl-2-nitrobenzol <u>3</u> .....	79
6.2.4	2-[(4- <i>tert</i> -Butyl)phenyl]-5-(2,5-divinylphenyl)-1,3,4-oxadiazol <u>5</u> .....	80
6.2.5	2,5-Divinylpyridin <u>6</u> .....	81
6.2.6	1-Brom-4-vinyl-2,5-dihexyloxybenzol <u>7a</u> .....	81
6.2.7	4-Acetoxy-2,5-divinylphenylacetat <u>8</u> .....	82
6.2.8	1,4-Dipropoxy-2,5-divinylbenzol <u>10</u> .....	83
6.3	2,5-Bis-(2-ethylhexyloxy)-4-( <i>E</i> )-2-phenylethenyl-1-brombenzol <u>12</u> .....	83
6.4	1-[( <i>E</i> )-2-(4-Bromphenyl)ethenyl]-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-[( <i>E</i> )-2-phenylethenyl] benzol <u>14</u> .....	84

6.5	2,5-Bis(2,5-dipropoxyphenylethenyl)-1-(3,7-dimethyloctyl-sulfonyl)benzol <u>16</u> .....	85
6.6	1-(( <i>E</i> )-2-{4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-[( <i>E</i> )-2-phenyl-ethenyl]phenyl}ethenyl)-3-[(3,7-dimethyloctyl)sulfonyl]phenyl}-ethenyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-[( <i>E</i> )-2-phenyl-ethenyl]benzol <u>17</u> .....	86
6.7	2,5-Bis{(E)-2-[4-((E)-2-{2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-[(E)-2-phenyl-ethenyl]phenyl}-ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl 3,7-dimethyloctyl-sulfon <u>18</u> .....	87
6.8	Poly(2,5-dipropoxyphenylenvinyl-3,7-dimethyloctylsulfonyl-phenylenvinyl) <u>19</u> .....	88
6.9	Poly(2,5-dipropoxyphenylenvinyl- <i>alt</i> -cyano-phenylenvinyl) <u>20</u> .....	89
6.10	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-1-[(2-ethylhexyl)oxy]benzol <u>21</u> .....	90
6.11	1-(Brommethyl)-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-2-[(2-ethylhexyl)oxy]benzol <u>22</u> .....	91
6.12	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-[[2,5-dibromphenyl)sulfanyl]methyl}phenyl-2-ethylhexylether <u>23</u> ....	91
6.13	2,5-Dibromphenyl 3,5-di- <i>tert</i> -butyl-2-[(2-ethylhexyl)oxy]benzyl-sulfon <u>24</u> .....	92
6.14	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-[(2-ethylhexyl)oxy]benzyl 2,5-divinylphenyl-sulfon <u>25</u> .....	93
6.15	Polykondensation von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-[(2-ethylhexyl)oxy]-benzyl 2,5-divinylphenyl-sulfon mit 1,4-Diiodbenzol <u>26</u> .....	94
6.16	4-(1-Bromethyl)-3-hexyloxy-brombenzol <u>27</u> .....	95
6.17	4-Brom-2-hexyloxystyrol <u>28</u> .....	96
6.18	Poly-(2-hexyloxyphenylenvinyl) <u>29</u> .....	97
6.19	E, E-1,4-Bis-[2-(4-carbonylphenyl)ethenyl]-2,5-dioctyloxybenzol <u>30</u> .....	98
6.20	4-(Diethoxyphosphorylmethyl)-2,5-dioctyloxy-benzylphosphon-säurediethylether <u>30a</u> ....	99
6.21	4-Iodbenzylphosphonsäurediethylester <sup>116</sup> <u>32</u> .....	100
6.22	1,4-Bis(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-bromphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-2,5-bis(octyloxy)benzol <u>33</u> .....	100
6.23	1,4-Bis(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-iodphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-2,5-bis(octyloxy)-benzol <u>34</u> .....	101
6.24	1,4-Bis-[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{phenyl}ethenyl)phenyl]-ethenyl}-phenyl)ethenyl]-2,5-bis(2-ethylhexyloxy)benzol <u>35</u> .....	102
6.25	1,4-Bis(octyloxy)-2,5-bis(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-vinylphenyl)-ethenyl]phenyl}ethenyl)benzol <u>36</u> .....	103
6.26	1-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-4-[( <i>E</i> )-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methyl-phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl]phenyl}ethenyl)-phenyl]ethenyl}-2,5-bis(octyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl]phenyl}ethenyl)-phenylethenyl}phenyl]ethenyl}-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylbenzol <u>37</u> .....	104
6.27	1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol <u>38</u> .....	106

6.28	1,4 -Bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol <sup>128</sup> <u>38a</u> .....	107
6.29	4-(Diethoxyphosphorylmethyl)-2,5-bis-(2-ethylhexyloxy)-benzylphosphonsäurediethylester <u>39</u> .....	108
6.30	4-[(2-Ethylhexyl)oxy]-3-iodbenzaldehyd <u>40</u> .....	109
6.31	3-Iod-4-hydroxybenzaldehyd <sup>118</sup> <u>40a</u> .....	110
6.32	1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-bis((E)-2-{4-[(2-ethylhexyl)oxy]-3-iodphenyl}ethenyl)-benzol <u>41</u> .....	110
6.33	1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-bis((E)-2-{4-[(2-ethylhexyl)oxy]-3-vinylphenyl}ethenyl)-benzol <u>42</u> .....	111
6.34	2-(4-Bromphenyl)-5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol <u>43</u> .....	112
6.35	2-(1-Naphthyl)-5-(4-vinylphenyl)-1,3,4-oxadiazol <u>44</u> .....	113
6.36	2-[4-((E)-2-{5-[(E)-2-(2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-{(E)-2-[4-[(2-ethylhexyl)-oxy]-3-((E)-2-{4-[5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]-2-[(2-ethylhexyl)-oxy]phenyl}ethenyl)phenyl]-5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol <u>45</u> .....	114
6.37	2-[4-((E)-2-{5-{(E)-2-[2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-((E)-2-{4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}-ethenyl)phenyl]ethenyl}-2-[(2-ethylhexyl)-oxy]-phenyl}ethenyl)phenyl]-5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol <u>46</u> .....	116
6.38	Tetra-p-brommethylphenylsilan <u>49</u> .....	116
6.39	Tris[4-(brommethyl)phenyl](4-methylphenyl)silan <u>50</u> .....	117
6.40	Diethyl-4-[bis{4-[(diethoxyphosphoryl)methyl]phenyl}(4-methylphenyl)silyl]benzylphosphonat <u>51</u> .....	118
6.41	Diethyl 4-(tris{4-[(diethoxyphosphoryl) methyl]phenyl} silyl)-benzylphosphonat <u>52</u> .....	119
6.42	2- <i>tert</i> -Butyl-1,4-dipropoxybenzol <u>53</u> .....	120
6.43	1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-methylbenzol <u>54</u> .....	121
6.44	1-Brommethyl-4- <i>tert</i> .-butyl-2,5-dipropoxybenzol <u>55</u> .....	122
6.45	1-(Chlormethyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylbenzol <u>56</u> .....	123
6.46	2- <i>tert</i> -Butyl-1,4-dipropyloxybenzylphosphonsäurediethylester <u>57</u> .....	124
6.47	2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylbenzylphosphonsäure-diethylester <u>58</u> .....	125
6.48	4-[(E)-2-(4- <i>tert</i> -Butyl-2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]benzaldehyd <u>59</u> .....	126
6.49	4-((E)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}ethenyl)-benzaldehyd <u>60</u> .....	127
6.50	4-[(Diethoxyphosphoryl)methyl]benzoesäuremethylester <sup>115</sup> <u>61</u> .....	128
6.51	(4-{(E)-2-[4-((E)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-phenyl)methanol <u>62</u> .....	128
6.52	4-{(E)-2-[4-((E)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-benzaldehyd <u>63</u> .....	129

6.53	2,5-Bis-(2-ethylhexyloxy)-4-methylphenylethenylphenylethenyl-benzylchlorid <u>64</u> .....	130
6.54	2,5-Bis-(2-ethylhexyloxy)-4-methylphenylethenylphenylethenylbenzylphosphonsäure- diethylester <u>65</u> .....	131
6.55	4-[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methyl-phenyl} ethenyl)- phenyl]ethenyl} phenyl)ethenyl]benzaldehyd <u>66</u> .....	132
6.56	1,2-Bis(hexyloxy)-4-[( <i>E</i> )-2-phenylethenyl]benzol <u>68</u> .....	133
6.57	1,1,1,3,3,3-Hexakis(4-{( <i>E</i> )-2-[3,4-bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}-phenyl)disiloxan <u>70</u> ...	134
6.58	4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(2,5-Dipropoxyphenyl)ethenyl]phenyl}-ethenyl)benzaldehyd <u>71</u> .....	135
6.59	[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]phenyl}-ethenyl)phenyl] methanol <u>71a</u> .....	136
6.60	Tetrakis(4-{( <i>E</i> )-2-[3,4-bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)silan <u>72</u> .....	137
6.61	Tetrakis[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4- <i>tert</i> -butyl-2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]phenyl} ethenyl)- phenyl]silan <u>73</u> .....	138
6.62	1- <i>tert</i> -Butyl-4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-phenylethenyl]phenyl} ethenyl)-2,5-dipropoxybenzol <u>73a</u>	139
6.63	Tetrakis(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]phenyl} ethenyl)- phenyl]ethenyl} phenyl)silan <u>74</u> .....	140
6.64	Tetrakis{4-[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}- ethenyl)phenyl]ethenyl} phenyl)ethenyl]phenyl} silan <u>75</u> .....	141
6.65	Tetrakis[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methyl- phenyl} ethenyl)phenyl]ethenyl} phenyl)ethenyl]-phenyl} ethenyl)phenyl]silan <u>76</u> .....	142
6.66	Tris[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4- <i>tert</i> -butyl-2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]phenyl} ethenyl)- phenyl](4-methylphenyl)silan <u>77</u> .....	143
6.67	(Tris{4-[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-bispropoxy-phenyl} ethenyl)phenyl]ethenyl}- phenyl)ethenyl]phenyl}(4-methylphenyl)-silan <u>78</u> .....	144
6.68	2-Brom-1-methoxy-4-methylbenzol <sup>129</sup> <u>79</u> .....	144
6.69	Diethyl- 3-brom-4-methoxybenzylphosphonat <u>80</u> .....	145
6.70	2-Brom-1-methoxy-4-[( <i>E</i> )-2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]benzol <u>81</u> .....	146
6.71	4-Iod-4'-methoxystilben <u>82</u> .....	147
6.72	Triethoxy(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]phenyl}-ethenyl)silan <u>83</u> .....	148
6.73	Diethyl-3-brom-benzylphosphonsäure diethylester <sup>127</sup> <u>84</u> .....	149
6.74	1-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(3-bromophenyl)ethenyl]phenyl} ethenyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4- methylbenzol <u>85</u> .....	149
6.75	1,4-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-methyl-5-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(3-vinylphenyl)ethenyl]phenyl}- ethenyl)benzol <u>86</u> .....	150
6.76	[( <i>E</i> )-2-(3-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl} ethenyl)phenyl]-	

	ethenyl}phenyl)ethenyl](diethoxy)methylsilan <u>87</u> .....	151
6.77	[( <i>E</i> )-2-(3-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methyl-phenyl}ethenyl)phenyl]-ethenyl}phenyl)ethenyl](triethoxy)silan <u>88</u> .....	152
6.78	[(2 <i>E</i> )-3-(3-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methyl-phenyl}ethenyl)phenyl]-ethenyl}phenyl)-2-propenyl]-(triethoxy)silan <u>89</u> .....	153
6.79	1-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-Bromphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-2,5-bis-(2-ethylhexyl)oxy-4-methylbenzol <u>90</u> .....	154
6.80	4-[( <i>E</i> )-2-(4-Bromphenyl)ethenyl]benzaldehyd <u>90a</u> .....	155
6.81	[(2 <i>E</i> )-3-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methyl-phenyl}ethenyl)phenyl]-ethenyl}phenyl)-2-propenyl](triethoxy)silan <u>91</u> .....	156
6.82	1-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-Bromphenyl)ethenyl]phenyl}-ethenyl)phenyl]ethenyl}-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylbenzol <u>92</u> .....	157
6.83	1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-iod-phenyl)ethenyl]phenyl}-ethenyl)phenyl]ethenyl}-5-methylbenzol <u>93</u> .....	158
6.84	1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-iodphenyl)ethenyl]-phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]-5-methylbenzol <u>94</u> .....	159
6.85	1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-methyl-5-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-vinylphenyl)ethenyl]phenyl}-ethenyl)benzol <u>95</u> .....	160
6.86	1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-methyl-5-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-vinylphenyl)ethenyl]-phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}benzol <u>96</u> .....	161
6.87	1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-methyl-5-[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-vinyl-phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-phenyl)ethenyl]benzol <u>97</u> .....	162
6.88	4-Vinylbenzylphosphonsäurediethylester <u>98</u> .....	163
6.89	[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methyl-phenyl}ethenyl)phenyl]-ethenyl}phenyl)ethenyl](triethoxy)silan <u>99</u> .....	164
6.90	(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}ethenyl)-phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)(triethoxy)silan <u>100</u> .....	165
6.91	{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-Bis[(2-ethyl-hexyl)oxy]-4-methyl-phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}- (triethoxy)silan <u>101</u> .....	166
6.92	[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[3,4-Bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl](triethoxy)- silan <u>102</u> .....	167
6.93	1,2-Bis(hexyloxy)-4-[( <i>E</i> )-2-(4-vinylphenyl)ethenyl]benzol <u>102a</u> .....	168
6.94	1,2-Bis(hexyloxy)-4-[( <i>E</i> )-2-(4-iodphenyl)ethenyl]benzol <u>102b</u> .....	169
6.95	4-Bromstyrol <u>103</u> .....	170

6.96	1-(2-Brom)ethan-4-brombenzol <u>103a</u> .....	170
6.97	1-(2-Hydroxy)ethan-4-brombenzol <u>103b</u> .....	171
6.98	Diethoxy(methyl)(4-vinylphenyl)silan <sup>114</sup> <u>104</u> .....	171
6.99	1- <i>tert</i> -Butyl-4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-iodphenyl)ethenyl]phenyl}-ethenyl)-2,5-dipropoxybenzol <u>105</u> .....	172
6.100	4,4'-Bis(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4- <i>tert</i> -butyl-2,5-dipropoxyphenyl)-ethenyl]phenyl}ethenyl)-1,1'-biphenyl <u>106</u> .....	173
6.101	1-[( <i>E</i> )-2-(4-Bromphenyl)ethenyl]-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylbenzol <u>107</u> .....	174
6.102	(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-phenyl)(diethoxy)methylsilan <u>108</u> .....	175
6.103	Diethoxy {4-[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-bis-(2-ethylhexyl)oxy-4-methylphenyl}-ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}-methylsilan <u>109</u> .....	176
6.104	[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}-ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl]phenyl)-ethenyl]phenyl)(diethoxy)methylsilan <u>110</u> .....	178
6.105	1,4-Dibrom-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol <sup>59</sup> <u>111</u> .....	179
6.106	1,4-Bis[( <i>E</i> )-2-(4-bromphenyl)ethenyl]-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol <u>112</u> .....	180
6.107	[4-(( <i>E</i> )-2-{4-(( <i>E</i> )-2-{4-[Diethoxy(methyl)silyl]phenyl}ethenyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-phenyl}ethenyl)phenyl](diethoxy)-methylsilan <u>113</u> .....	181
6.108	(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[Diethoxy(methyl)silyl]phenyl}ethenyl)phenyl]-ethenyl}-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)(diethoxy)-methylsilan <u>114</u> .....	182
6.109	(4-{( <i>E</i> )-2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[( <i>E</i> )-2-(4-Bromphenyl)ethenyl]-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)(diethoxy)-methylsilan <u>114a</u> .....	183
6.110	2-(4-{( <i>E</i> )-2-[diethoxy(methyl)silyl]ethenyl}phenyl)-5-(1-Naphthyl)-1,3,4-oxadiazol <u>115</u>	184
6.111	2-(1-Naphthyl)-5-{4-[( <i>E</i> )-2-(triethoxysilyl)ethenyl]phenyl}-1,3,4-oxadiazol <u>116</u> .....	185
6.112	2-(1-Naphthyl)-5-{4-[(1 <i>E</i> )-3-(triethoxysilyl)-1-propenyl]phenyl}-1,3,4-oxadiazol <u>117</u> ..	186
6.113	2-[4-(( <i>E</i> )-2-{4-[Diethoxy(methyl)silyl]phenyl}ethenyl)-phenyl]-5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol <u>118</u> .....	187
6.114	Oligo[ $\alpha$ -naphthyl-1,3,4-oxadiazolylstilbenyl]-methylsiloxane <u>118a</u> .....	188
6.115	Radikalische Copolymerisation des 4-( $\alpha$ -Naphthyl-1,3,4-oxadiazolyl)styrols mit Methacrylsäureethylester <u>120</u> .....	188
6.116	Radikalische Polymerisation des 4-( $\alpha$ -Naphthyl-1,3,4-oxadiazolyl)styrols <u>121</u> .....	189
6.117	1-[( <i>E</i> )-2-(4-bromphenyl)ethenyl]-4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]-benzol <u>124</u> .....	189
6.118	1-{( <i>E</i> )-2-[4-(3-butenyl)phenyl]ethenyl}-4-[(3,7-dimethyloctyl)-oxy]benzol <sup>130</sup> <u>125</u> .....	190

6.119	4-{(E)-2-[3,4-Bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzoesäure-methylester <u>126</u> .....	191
6.120	4-{(E)-2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzoesäure-methylester <u>127</u> .....	192
6.121	4-{(E)-2-[3,4-Bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzylalkohol <u>128</u> .....	193
	4-{(E)-2-[3,4-Bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzylbromid <u>128a</u> .....	194
6.123	4-{(E)-2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzylalkohol <u>129</u> .....	194
6.124	4-{(E)-2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzylbromid <u>129a</u> .....	195
6.125	4-{(E)-2-[3,4-Bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzylphosphon-säurediethylester <u>130</u> .....	196
6.126	4-{(E)-2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzylphosphon-säurediethylester <u>131</u> ...	197
6.127	4-[(E, E)-2-(4-{2-[3,4-Bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl]benzaldehyd <u>132</u> .	198
6.128	4-[(E,E)-2-(4-{2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl]- benzaldehyd <sup>86</sup> <u>133</u> .....	198
6.129	N-((E)-{4-[(E)-2-(4- <i>tert</i> -Butyl-2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]-phenyl}methylidene)-3- [diethoxy(methyl)silyl]-1-propanamin <u>134</u> .....	199
6.130	N-{4-[(E)-2-(3,4,5-Tris-hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}-methylidene)-3-[diethoxy- (methyl)silyl]-1-propanamin <u>135</u> .....	200
6.131	N-{4-[(E)-2-(4-[(E)-2-(3,4,5-Tris-hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl)ethenyl]phenyl}- methylidene}-3-[diethoxy(methyl)silyl]-1-propanamin <u>136</u> .....	201
6.132	N-{4-[(E)-2-(4-[(E)-2-(3,4,-Bis(hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl)ethenyl]phenyl}- methylidene}-3-[diethoxy(methyl)silyl]-1-propanamin <u>137</u> .....	202
6.133	N-{4-[(E)-2-(4- <i>tert</i> -Butyl-2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]benzyl}-3-[diethoxy(methyl)- silyl]-1-propanamin <u>138</u> .....	203
6.134	N-{4-[(E)-2-(3,4,5-Tris-hexyloxyphenyl)ethenyl]benzyl}-3-[diethoxy(methyl)silyl]-1- propanamin <u>139</u> .....	204
6.135	N-{4-[(E)-2-(4-{(E)-2-[3,4,5-Tris-hexyloxyphenyl]ethenyl}-phenyl)ethenyl]benzyl}-3- [diethoxy(methyl)silyl]-1-propanamin <u>140</u> .....	205
6.136	N-{4-[(E)-2-(4-{(E)-2-[3,4,5-Tris-hexyloxyphenyl]ethenyl}-phenyl)ethenyl]benzyl}-3- [diethoxy(methyl)silyl]-1-propanamin <u>141</u> .....	206
6.137	Synthese des 4-{(E)-2-[4-((E)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}ethenyl) phenyl]ethenyl}-N-{3-[diethoxy(methyl)-silyl]propyl}benzamid <u>142</u> und dessen Hydrolyse und Polykondensation zu <u>143</u> .....	207
6.138	2,5-Bis-(2-ethylhexyloxy)-4-methylphenylethenylphenyl-ethenylbenzoesäure <u>142a</u> .....	208
<b>7</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>210</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>218</b>
8.1	Verwendete Abkürzungen .....	218
8.2	Legende .....	219

# 1 Einleitung

Konjugierte Polymere und Oligomere besitzen aufgrund ihres ausgedehnten delokalisierten Elektronensystems Halbleitereigenschaften. Sie sind eine vielversprechende Materialklasse für Anwendungen in Elektronik, Optik und Elektrooptik, z.B. für Licht-emittierende Dioden<sup>1-5</sup>, Photodioden<sup>6-8</sup> und Photovoltaikzellen<sup>9,10</sup>. Vertreter dieser Verbindungsklasse sind Polyacetylen, Poly(*p*-phenylen), Poly(*p*-phenylenvinylen), Polypyrrol, Polythiophen, und Poly(phenylenethinylen). Günstig für den Einsatz dieser Verbindungsklassen sind die typischen Polymereigenschaften wie geringe Dichte, gute Formgebung und gute Verarbeitbarkeit. Poly(*p*-phenylenvinylen)e gehören zu den am intensivsten untersuchten Verbindungen dieser Gruppe.

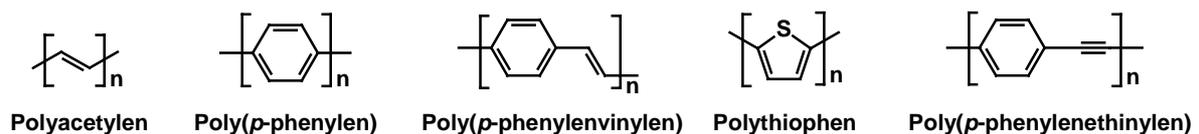


Abb.1.1 Strukturen verschiedener konjugierter Polymere

Der erste Bericht über Elektrolumineszenz (EL: die Emission von Licht unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes) organischer Materialien stammt aus dem Jahr 1963. Pope et al.<sup>11</sup> beobachteten Lichtemission an 10 µm dicken Anthracen-Einkristallen. Aufgrund der aufwendigen Herstellung der Kristalle und der hohen angelegten Spannung, die für die Lichtemission notwendig ist, ist der Einsatz dieses Materials in lichtemittierenden Dioden nur begrenzt möglich. 1983 berichtete Partridge<sup>12</sup> über die Elektrolumineszenz an einem dünnen Film aus Polyvinylcarbazol, jedoch blieb dies weitgehend unbeachtet. Erst in den späten 80er Jahren zeigte sich, durch die Arbeiten von Tang und Van Slyke<sup>13,14</sup>, das große Potential organischer Materialien. Die vorgestellten LEDs zeigten maximale Leuchtdichten von über 1000 cd/m<sup>2</sup> bei Betriebsspannungen unterhalb von 10 V. Eine rasante Entwicklung auf diesem Gebiet setzte 1990 ein, als Friend und Mitarbeiter die Elektrolumineszenz an dem konjugierten Polymer Polyphenylenvinylen (PPV) zeigen konnten.<sup>1</sup>

Der typische Aufbau eines organischen LED ist in Abb. 1.2 dargestellt. Das emittierende organische Material befindet sich zwischen zwei Elektroden, deren eine semitransparent ist.

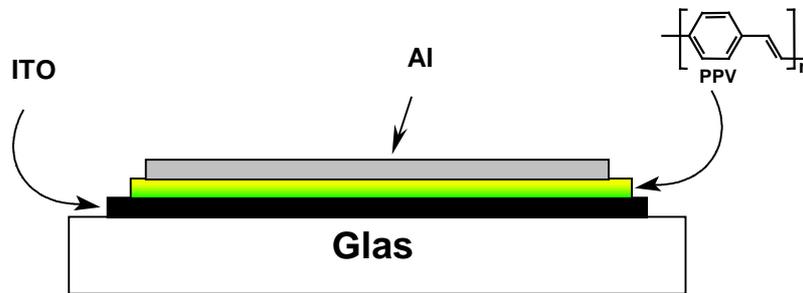


Abb. 1.2 Schematischer Aufbau eines LED

Die physikalischen Prozesse, die in einem LED ablaufen, lassen sich generell in drei Gruppen einordnen: Ladungsinjektion, Ladungstransport und Rekombination.

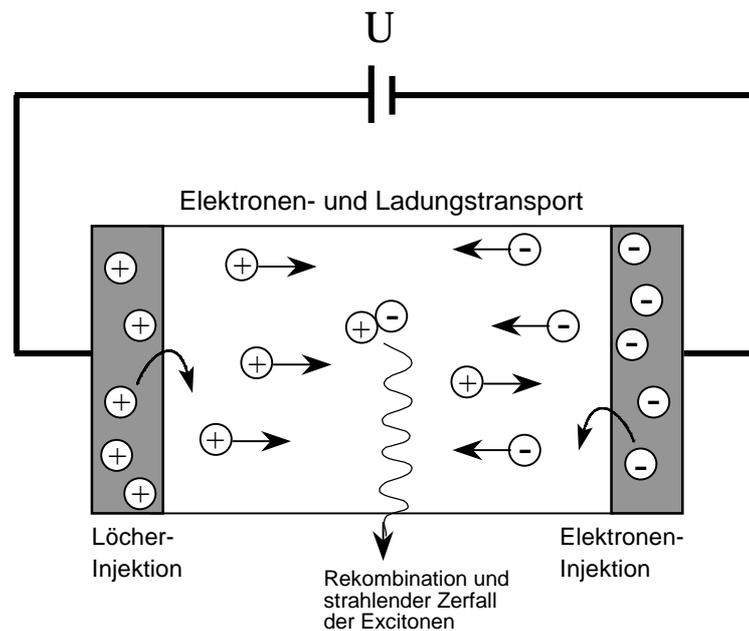


Abb. 1.3 Elementare physikalische Prozesse in Leuchtdioden

Bei Anlegen einer Spannung  $U$  werden positive Ladungsträger aus der Anode (ITO: Indium Zinn Oxid) und Elektronen aus der Kathode (z.B.: Ca, Al) in das halbleitende Material injiziert. Aufgrund des angelegten elektrischen Feldes wandern die injizierten Ladungsträger

zur jeweiligen Gegenelektrode. Hierbei kann es zur Rekombination der Ladungen unter Bildung angeregter Zustände, Excitonen (gebundener Elektron-Loch Paare), kommen, die unter Lichtemission oder strahlungslos durch Schwingungsrelaxation in den Grundzustand übergehen können.

Bei den meisten untersuchten konjugierten Polymeren herrscht die Löcherinjektion aus den Anodenmaterialien wie ITO oder PANI (Polyanilin) vor. Die relativ geringe Elektronenaffinität des PPVs bedingt hohe Barrieren beim Elektronenübertritt aus Aluminiumkathoden. Durch Verwendung von Metallen mit niedriger Austrittsarbeit (z.B. Ca) kann das Problem der Elektroneninjektion zwar behoben werden, doch Calcium ist hochgradig korrosionsanfällig.

Ein weiteres Problem stellt der Transport der Ladungsträger dar. Typische Emittermaterialien, wie auch PPV, sind gute Lochleiter. Dies hat zur Folge, daß in der Nähe der Grenzschicht zur Kathode eine hohe positive Ladungsdichte aufgebaut wird. Neben der Bildung einer Sperrschicht bewirken diese Ladungen ein Quenchen bereits gebildeter Excitonen und senken so auch die Quantenausbeute der Diode. Eine zusätzliche ladungstransportierende Schicht zwischen PPV und Kathode trägt zwar zur Verbesserung der Leistungsausbeute und der Stabilität des LED's bei, benötigt aber höhere Spannungen zum Betrieb des LEDs. Eine attraktive Lösung dieses Problem ist die Erhöhung der Elektronenaffinität des organischen Halbleiters.

PPV ist ein leuchtend gelbes, stark fluoreszierendes Material, das jedoch wegen seiner Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit weder verarbeitet noch in Lösung untersucht werden kann. Die Herstellung von PPV-Filmen erfolgt durch Spincoaten oder Rakeln von Präpolymer-Lösungen und anschließender thermischer Umwandlung. Einige hochsubstituierte Derivate des PPVs können auch aus Lösungen verarbeitet werden.

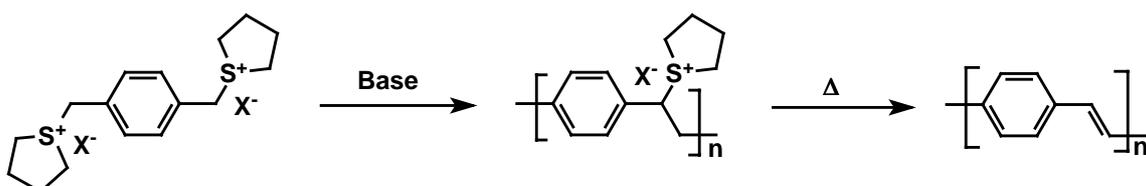


Abb. 1.4. Precursorroute zur Darstellung von PPV nach Wessling - Zimmermann<sup>15, 16</sup>

---

Oligo(phenylenvinyl)en sind als Modellverbindungen für das Polymer von besonderem Interesse. Durch gezielte Synthese können strukturell einheitliche und monodisperse Oligomere in hoher Reinheit erzeugt werden. Neben der Verwendung als Modellverbindungen für elektrische, optische, mechanische und Strukturuntersuchungen<sup>17-19</sup>, zur Bestimmung der Abhängigkeit der Eigenschaften der Materialien von der Länge des konjugierten Systems und den Einflüssen von Substituenten sind diese meist sehr effizient fluoreszierenden Chromophore auch selbst als aktive Materialien für elektrooptische Anwendungen einsetzbar<sup>20</sup>. Nachteilig ist bei wohl definierten Oligomeren häufig die hohe Kristallisationstendenz, so daß amorphe, dünne Schichten oft nur schwer erhalten werden können und nur geringe Stabilität aufweisen. Die Anbindung der Chromophore an eine Polymerkette - sei es als Seitengruppen in Kammpolymeren<sup>21-27</sup> oder als konjugiertes Segment in der Hauptkette<sup>28-35</sup> - ermöglicht häufig die Herstellung amorpher Filme bildender Materialien.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Oligomeren und Polymeren vom PPV-Typ, die Elektronenakzeptorsubstituenten tragen, und die Darstellung von Oligo(phenylenvinyl)en mit reaktiven Silylgruppen, die durch Hydrolyse und Polykondensation zu amorphen und filmbildenden Materialien mit definierten Chromophoren umgewandelt werden können.

## 2 Synthese von Divinylbenzolen

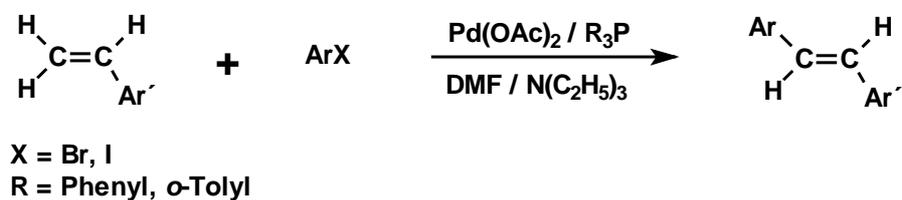
Divinylbenzole sind als bifunktionelle Moleküle für die Synthese stilbenoider Oligomere und PPVs durch Heck-Reaktionen oder acyclische Dien-Metathese (ADMET)<sup>36</sup> sehr interessante Bausteine. Ihre Synthese erfolgt meist durch Eliminierungen,<sup>37-39</sup> doppelte Wittig Olefinierungen<sup>40-42</sup> oder Palladium-katalysierte Kupplungen von Dibrom- oder Diiodbenzolen mit Vinylstannanen nach Stille.<sup>43</sup> Divinylbenzol wird als Vernetzer für Styrol-Polymere in großen Umfang hergestellt. Das kommerziell erhältliche Produkt ist ein Gemisch der Isomere zusammen mit Ethylvinylbenzolen. Die Isolierung des *p*-Isomeren gelingt durch Bromierung, Kristallisation und Debromierung, effizienter ist die Synthese durch zweifache Wittig-Olefinierung von Terephthaldialdehyd.<sup>44</sup> Die Synthese von substituierten Divinylbenzolen ist im allgemein relativ aufwendig, typischerweise werden die ebenfalls nicht im Handel erhältlichen, substituierten Terephthaldialdehyde nach Wittig in mäßigen Ausbeute zum Divinylbenzol olefiniert.

Die Palladium-katalysierte Heck-Reaktion von Bromaromaten mit Ethen zur Synthese von Styrolen wurde in der Literatur ausführlich beschrieben<sup>46, 134</sup>; Heitz und Greiner nutzten die Heck-Reaktion auch zum Aufbau löslicher Polymere vom Poly(phenylenvinyl)-typ.<sup>45</sup>

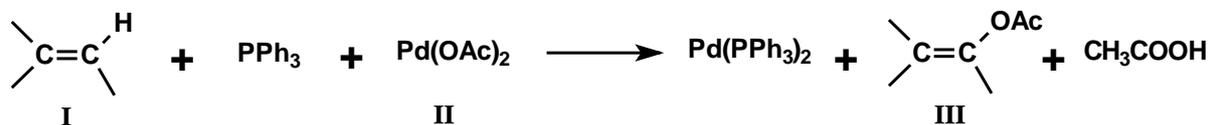
Ziel dieses Kapitel ist, die Heck-Reaktion substituierter 1,4-Dibromaromaten mit Ethen zur Synthese von 1,4-Divinylbenzolen zu untersuchen. Anschließend sollen diese mit Bromaromaten bzw. Dibrombenzolen zum Aufbau von Oligo(phenylenvinyl)en und Copolymeren vom Poly(phenylenvinyl)-typ eingesetzt werden. Desweiteren soll ausgelotet werden, ob auch höher konjugierte stilbenoide Systeme zu vinyl- oder sogar divinyl-substituierten Chromophoren umgesetzt werden können.

## 2.1 Heck - Reaktion

Die Arylolefinierung nach Heck<sup>46-48</sup> ist eine Palladium-katalysierte C-C Verknüpfung eines Halogenaromaten mit einem Olefin. In der Koordinationssphäre des Palladiums wird das Halogen durch die Vinylgruppe substituiert und der entstehende Halogenwasserstoff durch zugesetzte Base abgefangen. Aus Halogenaromaten und Styrolen entstehen so in hoher Ausbeute trans-Stilbene. Elektronenarme Arylhalogenide reagieren besonders schnell. Die Umsetzung von dibromierten Aromaten mit Divinylverbindungen führt zu Poly(phenylen-vinyl)en.



Die für den Start erforderliche katalytische Menge Palladiumkomplex III entsteht vermutlich aus dem Pd(OAc)<sub>2</sub> unter Oxidation eines kleinen Teils des Olefins.



Mechanismus der Heck-Reaktion:

Der katalytische Zyklus der Heck-Reaktion läßt sich in vier Abschnitte einteilen

- Oxidative Addition: Bildung eines Arylpalladiumkomplexes IV aus dem Palladium(0)komplex III mit dem Aromaten V
- Olefininsertion: Addition des Olefins I an den Palladium(0)komplex IV
- $\beta$ -Eliminierung am Palladiumkomplex VI unter Freisetzung des substituierten Olefins VII
- Regenerierung des Palladiumkomplexes III durch Umsetzung mit einer Base

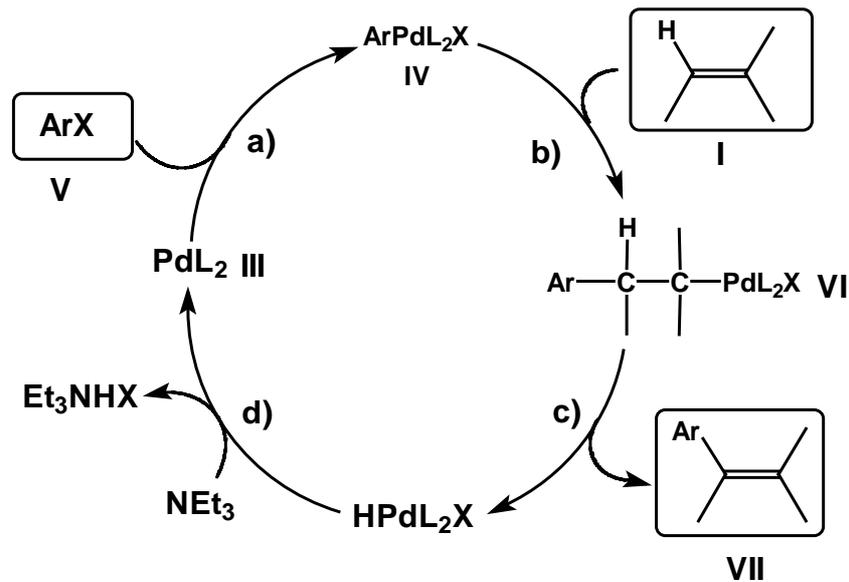


Abb. 2.1 Reaktionsmechanismus der Heck-Reaktion

## 2.2 Synthese substituierter 1,4-Divinylbenzole

Die Umsetzung von 1,4-Dibrombenzol mit Ethen bei Normaldruck führt rasch zur Bildung fluoreszierender, aber unlöslicher Oligomere **1d**. Die Erhöhung des Ethendruckes (5 bar) drängt die Bildung der Oligomeren zurück. Laut GC-MS-Analyse werden 1,4-Divinylbenzol **1** (50%), 4-Bromstyrol **1a** (30%), 4-Brom-4'-vinylstilben **1b** und 4,4'-Divinylstilben **1c** detektiert. Längere Reaktionszeiten begünstigen der Aufbau der Oligomeren.

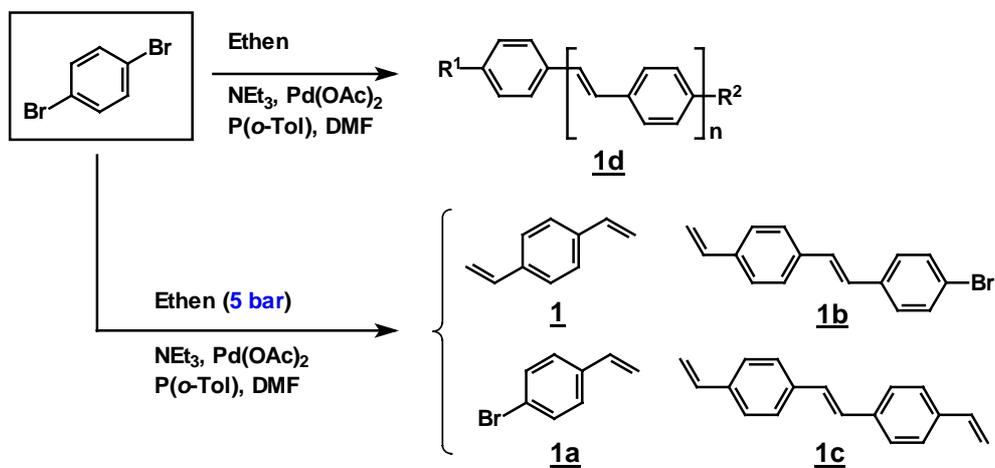


Abb. 2.2 Vinylierung von Dibrombenzol

Der Einfluß des Ethendruckes auf die Bildung der Divinylbenzole wurde am Beispiel der Vinylierung des 2,5-Dibrombenzonnitrils untersucht. (Abb. 2.3)

Bei Normaldruck werden aus Dibrombenzonnitril und Ethen bevorzugt unlösliche Oligomere (ca 60%) und Polymere gebildet. Nach GC-MS Analyse sind die flüchtigen Anteile Divinylbenzonnitril **2** (29%), die isomeren Bromvinylbenzonnitrile **2b** (25%/ 2%), Brombenzonnitrile **2c** (25%/ 3%), und Vinylbenzonnitrile **2d** (4%/ 14%).

Aus dem Rückstand wurden mit siedendem 1,2-Dichlorbenzol Oligomere **2a** extrahiert, die laut FD-massenspektroskopischer Untersuchung Tetramere mit Brom- oder Vinyl-Endgruppen darstellen. Die Erhöhung des Ethendruckes auf 5 bar drängt die Bildung der Oligomeren zurück und das 2,5-Dibrombenzonnitril kann in 24 Stunden in sehr guter Ausbeute (97%) zu 2,5-Divinylbenzonnitril umgewandelt werden. Die Umsetzung gelingt schon in 6 Stunden bei weiterer Erhöhung des Ethendruckes auf 30 bar, außerdem können hier höhere Konzentrationen an Dibromverbindung eingesetzt werden, ohne daß Oligomerenbildung eintritt. Bei längeren Reaktionszeiten werden in einer Folgereaktion zu etwa gleichen Anteilen die isomeren Ethylvinylbenzonnitrile **2e** gebildet.

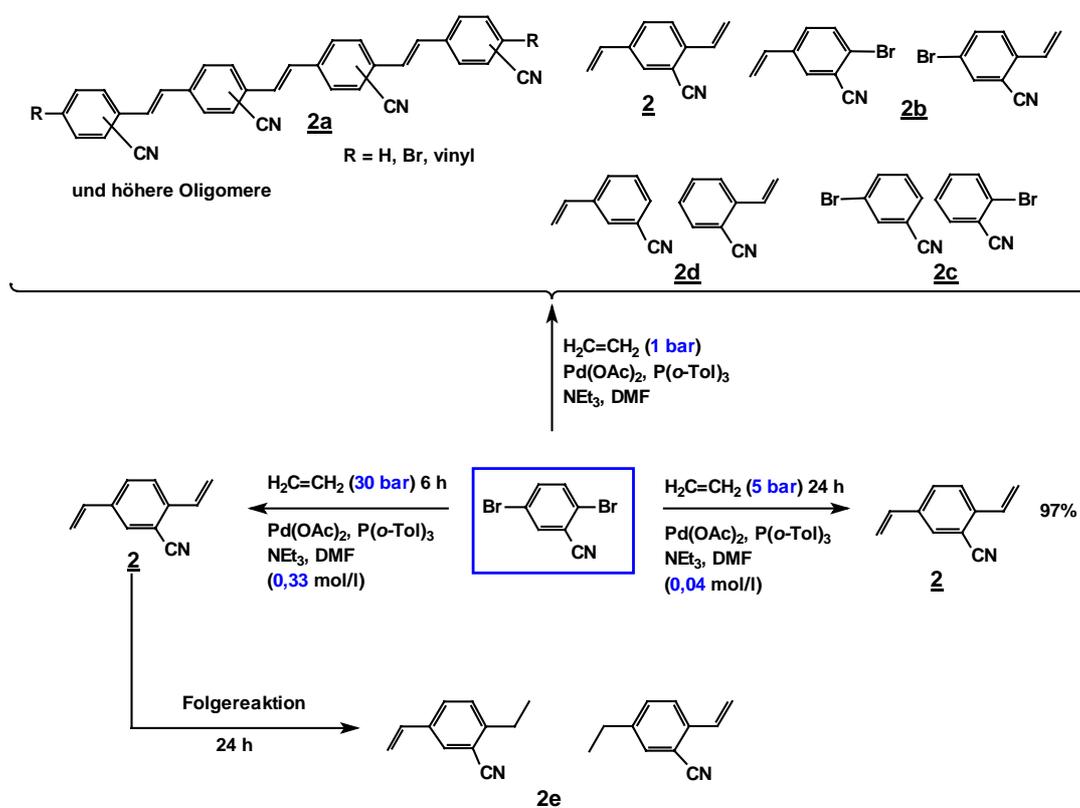


Abb. 2.3 Vinylierung von 2,5-Dibrombenzonnitril

Auf diese Weise wurden eine Reihe von Dibrombenzolen mit Elektronenakzeptor-substituenten in die entsprechenden Divinylbenzole umgewandelt.

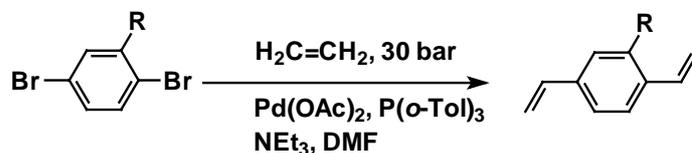


Abb. 2.4 Synthese von Divinylbenzolen

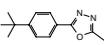
	<b>R</b>	<b>Ausbeute</b>
<b><u>1</u></b>	H	74%
<b><u>2</u></b>	CN	97%
<b><u>3</u></b>	NO <sub>2</sub>	93%
<b><u>4</u></b>	SO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	78%
<b><u>5</u></b>		45%

Tabelle 2.1 Divinylbenzole **1** - **5**

Die Synthese von 2,5-Divinylpyridin durch Dehydrierung von Diethylpyridin oder Hydroxymethylierung und Dehydratisierung von 2-Methyl-5-vinylpyridin wird in der Literatur mit nur mäßigen Ausbeuten beschrieben<sup>49</sup>. Ausgehend von 2,5-Dibrompyridin kann analog obigen Schemas das 2,5-Divinylpyridin in sehr guter Ausbeute (90%) synthetisiert werden. Der Einsatz von Acetonitril statt DMF ermöglicht die destillative Aufarbeitung des Gemisches, außerdem kann durch den Zusatz quartärer Ammoniumsalze<sup>50</sup> auf das Triarylphosphin verzichtet werden.

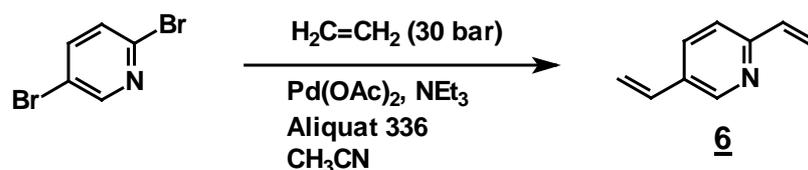


Abb. 2.5 Synthese von 2,5-Divinylpyridin

Analog obigen Schemas wurde am Beispiel von 1,4-Dibrom-2,5-dihexyloxybenzol die Umsetzung von 1,4-Dibrombenzolen mit Substituenten „erster Ordnung“ durchgeführt. Die Reaktivität des Halogens ist hier deutlich herabgesetzt, so daß nach 24 h Reaktionszeit die flüchtigen Anteile laut GC-MS Untersuchung zu 33% aus unverändertem Edukt, 60% 4-Brom-2,5-dihexyloxystryrol **7a** und nur 7% der Divinylverbindung **7** bestehen. Mit steigender Reaktionszeit wurden vermehrt Oligomere gebildet.

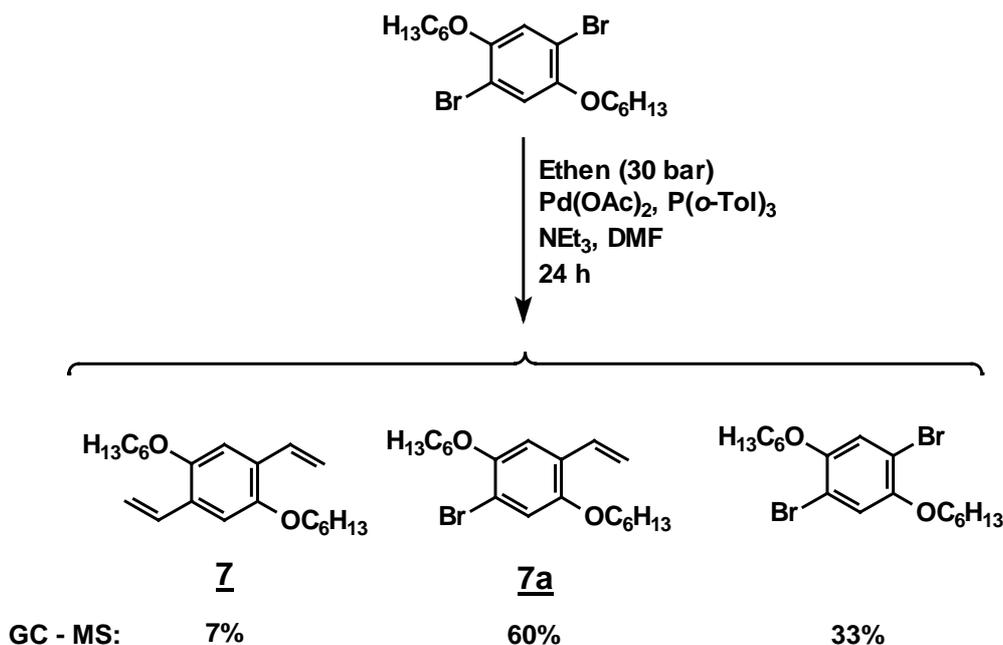


Abb. 2.6 Vinylierung von 1,4-Dibrom-2,5-dihexyloxybenzol

1,4-Dibrom-2,5-diacetoxybenzol ist deutlich reaktiver. Nach 24 Stunden ist die Dibromverbindung zu 35% (GC) in Diacetoxydivinylbenzol **8** umgewandelt worden, laut GC-MS tritt kein Zwischenprodukt (Bromacetoxyvinylbenzol) auf, jedoch werden Bromvinylhydrochinon **8a** (45%) und Acetoxybromvinylphenol **8b** (10%) gebildet. Eine Zugabe von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unterdrückt die Bildung der freien phenolische OH-Gruppen, so daß das Diacetoxydivinylbenzol dann neben geringen Mengen Bromdiacetoxybenzol mit 42% Ausbeute isoliert werden kann.

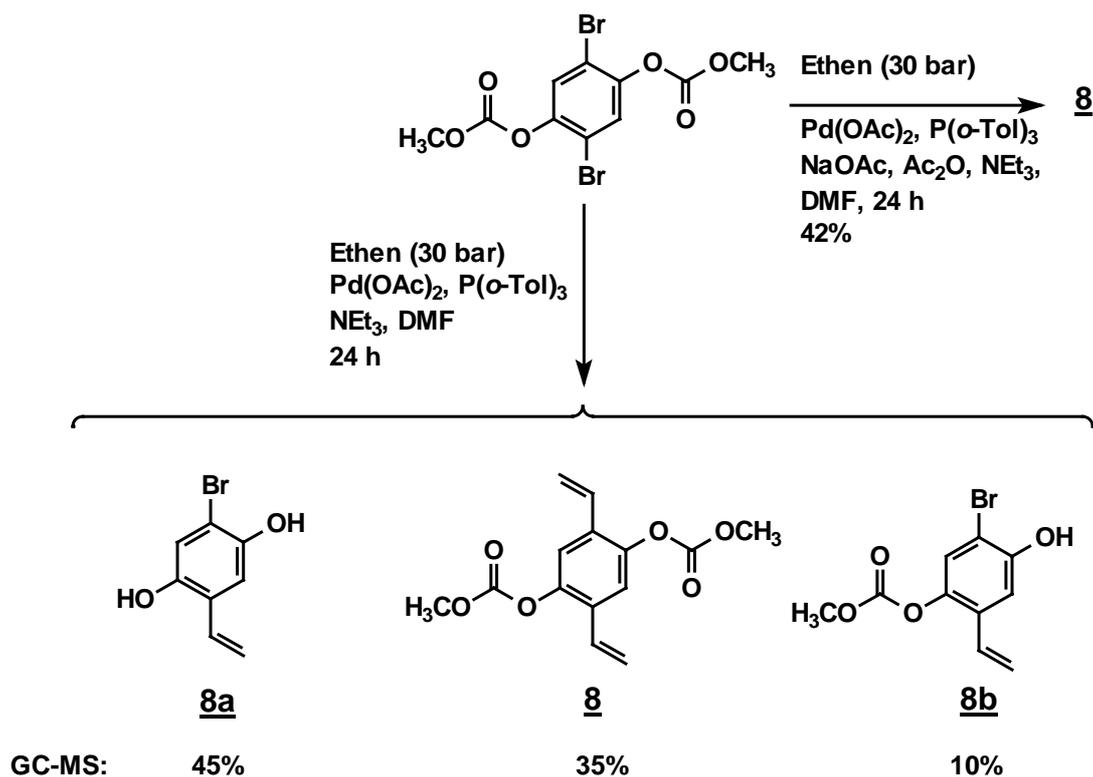


Abb. 2.7 Vinylierung von 1,4-Dibrom-2,5-diacetoxybenzol

Zur Synthese von dialkoxysubstituierter Divinylbenzole über die Heck-Reaktion müssen, wie bei der Stille-Reaktion, die reaktiveren Diiodderivate eingesetzt werden. Auf die Verwendung toxischer und schwer abtrennbarer Organozinnverbindungen kann hierbei verzichtet werden. So wird 1,4-Diod-2,5-dipropoxybenzol 9 in sehr guter Ausbeute zum 1,4-Divinyl-2,5-dipropoxybenzol 10 umgesetzt. Zwischen- oder Folgeprodukte treten nicht auf.

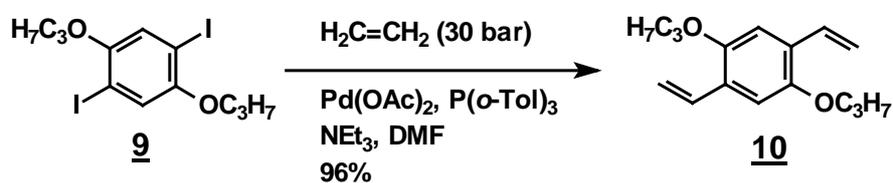


Abb. 2.8 Synthese von 1,4-Divinyl-2,5-dipropoxybenzol

Mit Hilfe dieser zweifachen Vinylierung von *p*-Dibrom- oder Diiodaromaten mit Ethen lassen sich substituierte 1,4-Divinylbenzole synthetisieren. Diese Bausteine sind wertvolle Zwischenprodukte für den Aufbau alternierender Copolymere vom Poly(phenylvinyl)-typ<sup>43c, 51-53</sup>, für Cyclophane<sup>43b</sup> oder auch substituierter Terephthaldialdehyde durch Ozonolyse.

Um die Anwendbarkeit der Divinylbenzole zum Aufbau von Verbindungen mit ausgedehnter Konjugation zu testen, wurden die Synthesen von der OPVs **16**, **17**, **18** durch Heck-Reaktion von 1,4-Divinyl-2-(3,7-dimethyloctylsulfonyl)benzol<sup>54</sup> **4** mit alkoxy-substituiertem Bromstilben **12** und Bromdistyrylbenzol **14** durchgeführt.

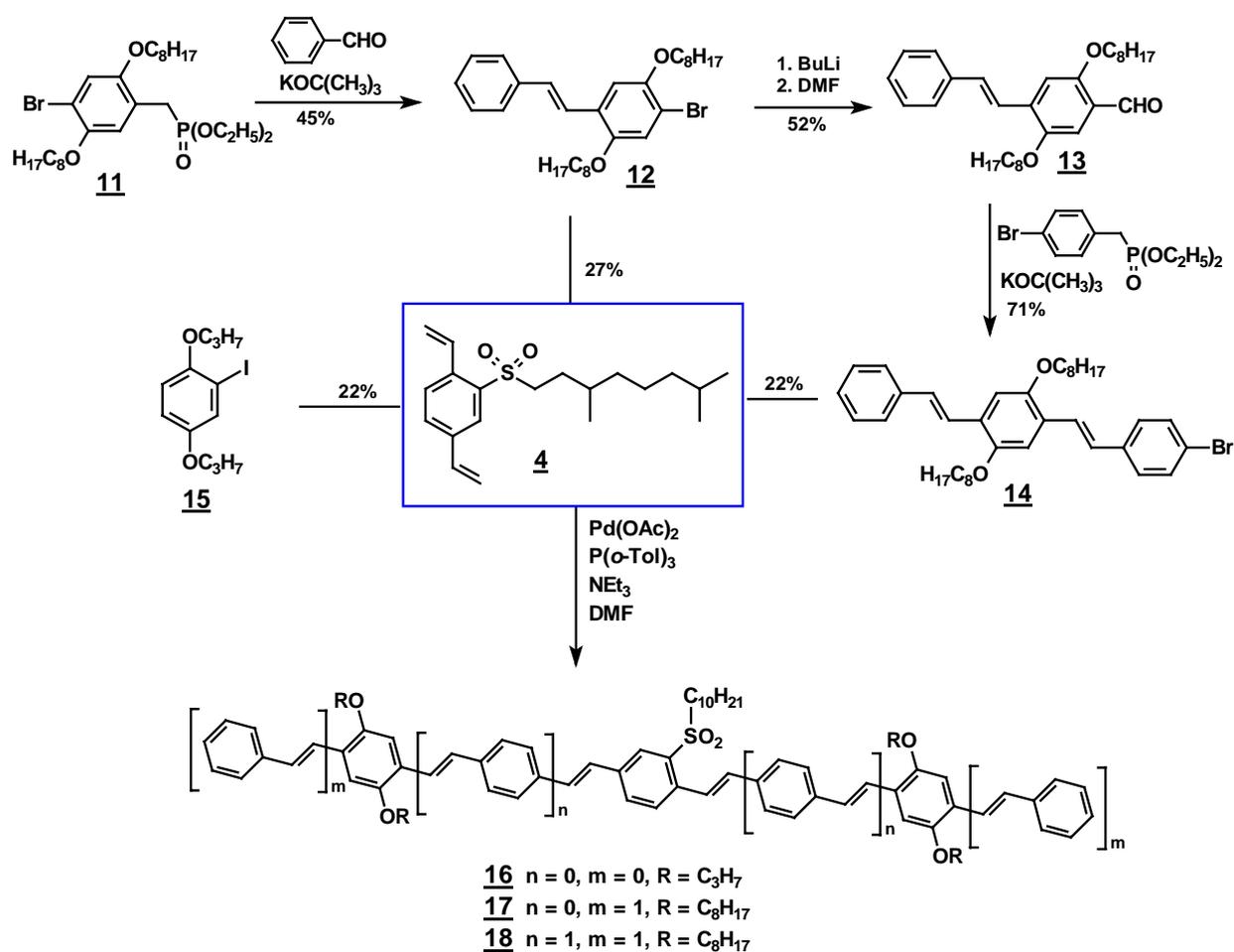


Abb. 2.9 Sulfonyl-substituierte OPVs durch Heck-Reaktion mit Divinylsulfonylbenzol **4**

Die Ausbeuten sind jedoch gering und die Nebenprodukten bedingen, daß die Zielverbindungen durch HPLC gereinigt werden müssen. Der Wechsel des Halogens zum Iod führt, wie in der Umsetzung von Dipropoxyiodbenzol<sup>55</sup> **15** mit dem Divinylsulfonylbenzol **4** untersucht, nicht zu einer Verbesserung der Ausbeuten.

Das Bromstilben **12** wird durch die Umsetzung von Phosphonester **11**<sup>56</sup> mit Benzaldehyd erhalten, eine Bouveault-Reaktion wandelt das Bromstilben **12** in den Stilbenaldehyd **13**<sup>56</sup> um, der anschließend mit Brombenzylphosphonester zum Bromdistyrylbenzol **14** umgesetzt wird.

In Abbildung 2.10 sind die Absorptions- und Emissionsspektren der OPV **16**, **17**, und **18** zusammengefaßt. Während die Verlängerung des Chromophors von 3 auf 5 Aromaten bei gleicher Anzahl auxochromer Gruppen ausgeprägte Rotshifts der Absorption und der Emission bedingt, führt eine weitere Verlängerung zum 7 kernigen System nur noch eine geringfügige Rotverschiebung.

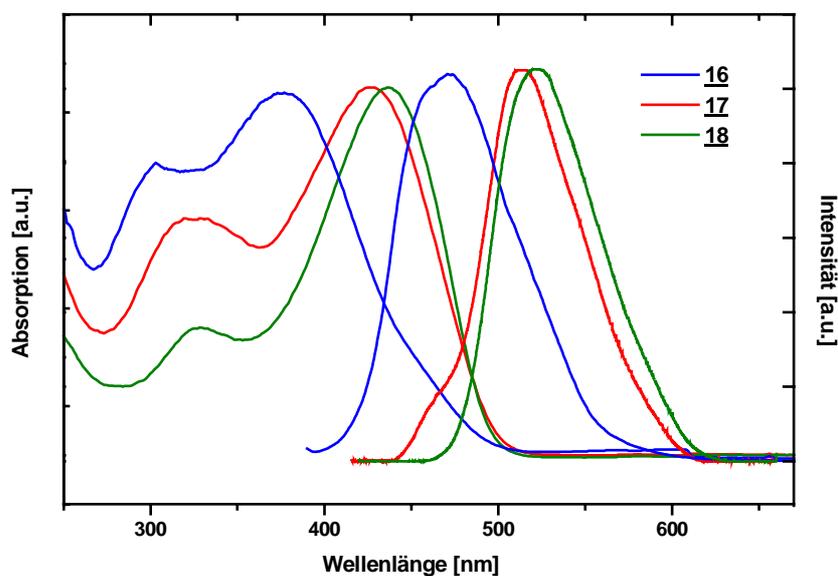


Abb. 2.10 Absorptions- und Emissionsspektren der Sulfonyl-substituierten OPVs **16**, **17** und **18** (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Abs}}$ [nm] (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}$ [nm] (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
<b><u>16</u></b>	376	471
<b><u>17</u></b>	427	514
<b><u>18</u></b>	436	522

Tabelle 2.2 Absorptions- und Fluoreszenzdaten von **16**, **17** und **18**

Um die Divinylbenzole zum Aufbau konjugierter Polymere zu nutzen, wurde analog obiger Synthese 1,4-Dipropoxy-2,5-divinylbenzol **10** mit 1,4-Dibrom-2-(3,7-dimethyloctylsulfonyl)benzol<sup>54</sup> und mit 1,4-Dibrombenzonitril<sup>54</sup> umgesetzt. Die resultierenden Materialien **19** und **20** sind sehr gut löslich und wurden durch dreimaliges Umfällen in Methanol gereinigt. Nach GPC-Analyse (Eichung mit Polystyrol) konnte bei Polymer **19** ein Gewichtsmittel  $M_w = 3 \times 10^4$  g/mol und bei **20**  $M_w = 1,8 \times 10^3$  g/mol gefunden werden.

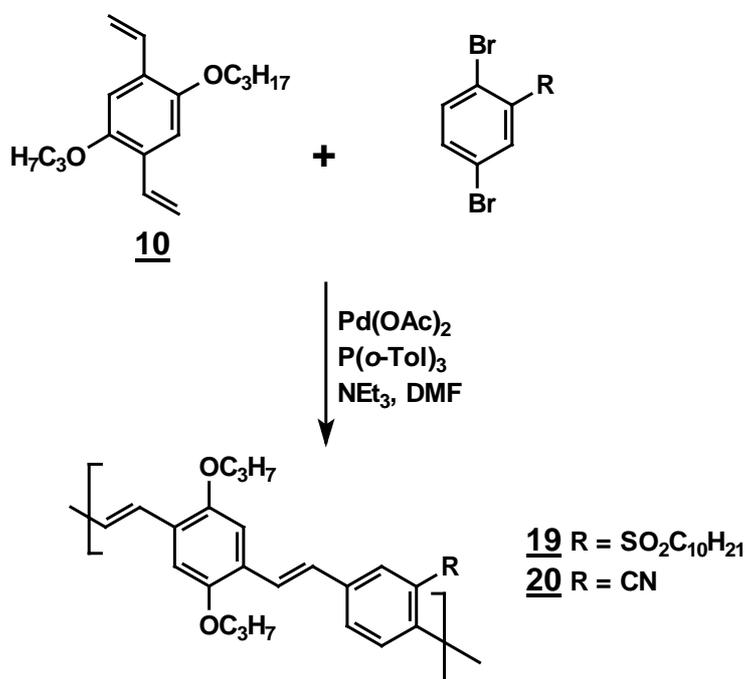
Abb. 2.11 Synthese von Polymer **19** und **20**

Abbildung 2.12 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **17** und **19**. Die Absorptions- und Emissionsmaxima des Polymers **19** liegen bei  $\lambda_{\max, \text{Abs}} = 443 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\max, \text{Em}} = 527 \text{ nm}$  und sind damit gegenüber den Banden des Oligomeren **17** ( $\lambda_{\max, \text{Abs}} = 427 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\max, \text{Em}} = 514 \text{ nm}$ ) um 16 bzw. 13 nm bathochrom verschoben. Das langwellige Maximum des Fluoreszenz von **19** zeigt beim Übergang von der verdünnten Lösung zum festen Film eine deutliche Rotverschiebung um 50 nm.

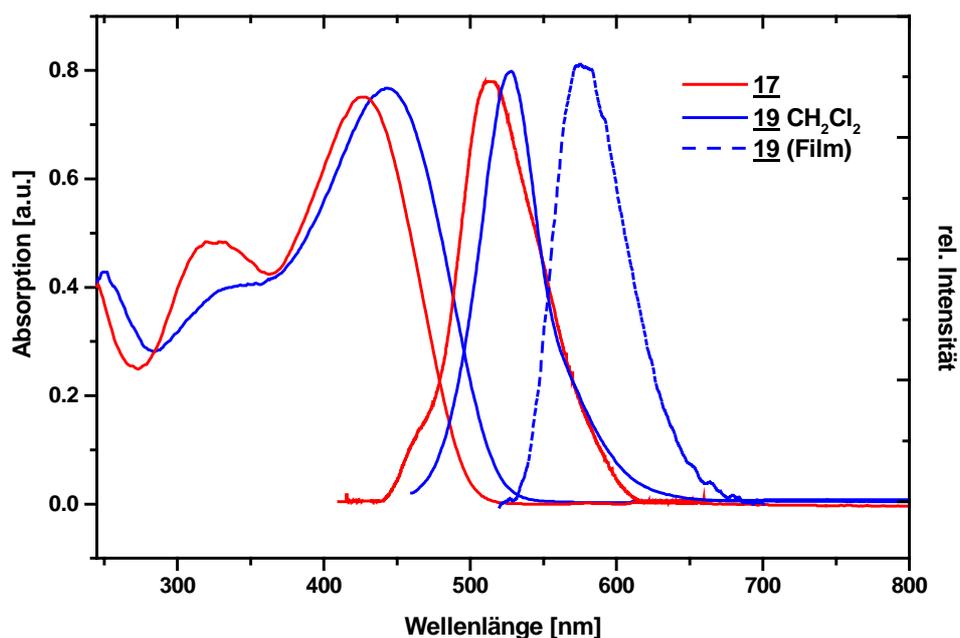


Abb. 2.12 Absorptions- und Emissionsspektren von **17** und **19**

	$\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$ [nm] ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ [nm] ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ [nm] (Film)
<b>17</b>	427	514	
<b>19</b>	443	527	575

Tabelle 2.3 Absorptions- und Emissionsmaxima von **17** und **19**

Unsubstituiertes PPV stellt ein vollkommen unlösliches und unschmelzbares Material dar, das als Precursor verarbeitet und dann thermisch zum konjugierten Polymer umgewandelt wird. Die löslichen Derivate sind mit flexiblen, verzweigten oder voluminösen Seitengruppen substituiert. Als Löslichkeitsvermittelnde Gruppen werden z.B. Phenylreste<sup>57,58</sup>, Trialkylsilyl-<sup>60,61</sup>, Alkyl-<sup>62</sup> oder Alkoxygruppen eingesetzt. Insbesondere die letzteren bewirken eine Bathochromie der Absorption und Emission und Abnahme der Bandgap.<sup>63</sup>

Um lösliche PPVs mit ausschließlich Elektronenakzeptor-Substituenten zu synthetisieren, wurde das sulfonylsubstituierte Divinylbenzol **25** mit Dibrom- und Diiodbenzol unter Palladiumkatalyse umgesetzt. Zur Anknüpfung der voluminösen Seitengruppe, die die Löslichkeit des Material garantieren soll, ist die Sulfonylgruppe besonders geeignet. (Abb. 2.12)

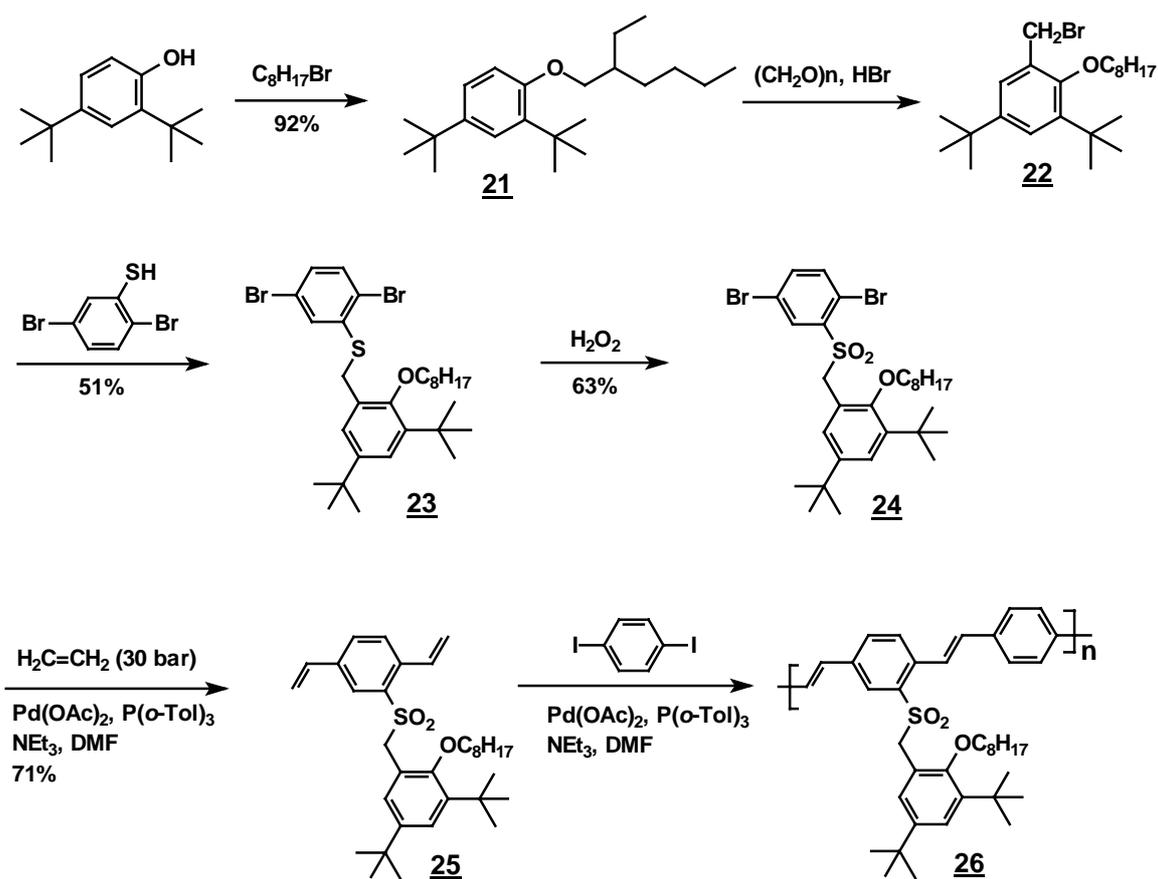


Abb. 2.13 Darstellung von Divinylsulfonylbenzol **25** und nachfolgende Heck-Reaktion mit Diiodbenzol

Die Kupplung des sulfonylsubstituierten Divinylbenzols **25** mit unsubstituiertem Dibrombenzol führte nicht zu höhermolekularen Produkten. Dagegen wurde durch Umsetzung mit Diiodbenzol ein gelbes, fluoreszierendes Material erhalten, das nach GPC-Analyse (THF, Polystyrol-Standard) eine Oligomerenserie darstellt, deren Zahlenmittel  $M_n = 5,4 \times 10^3$  g/mol und Gewichtsmittel  $M_w = 7 \times 10^3$  g/mol etwa 15-20-Styryleinheiten entspricht.

Als Alternative zur Poly-Heck Reaktion mit AA und BB Bausteinen (1,4-Dihalogen/ 1,4-Divinylverbindungen) wurde die Möglichkeit zur Synthese eines PPVs durch Palladium katalysierte Polyreaktion mit einem substituierten *p*-Bromstyrol als AB-Monomer untersucht. (Abb. 2.14). Neben den allgemeinen Vorteilen der Verwendung AB-Monomeren ist hier besonders die Einflußnahme auf die Regioregularität der Substitution von Interesse.

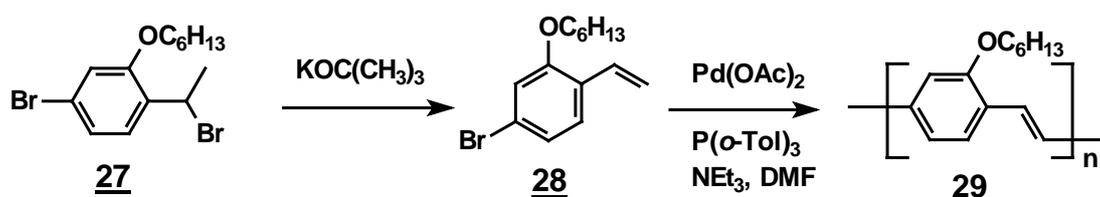


Abb. 2.14 Polyheck Reaktion mit *p*-Bromstyrol **28**

Das rote Polymer **29** ist sehr gut löslich in Chloroform und wurde durch dreimaliges Umfällen in Methanol gereinigt. Durch GPC-Analyse (THF, Polystyrol-Standard) konnte ein Gewichtsmittel  $M_w = 10^4$  g/mol gefunden werden.

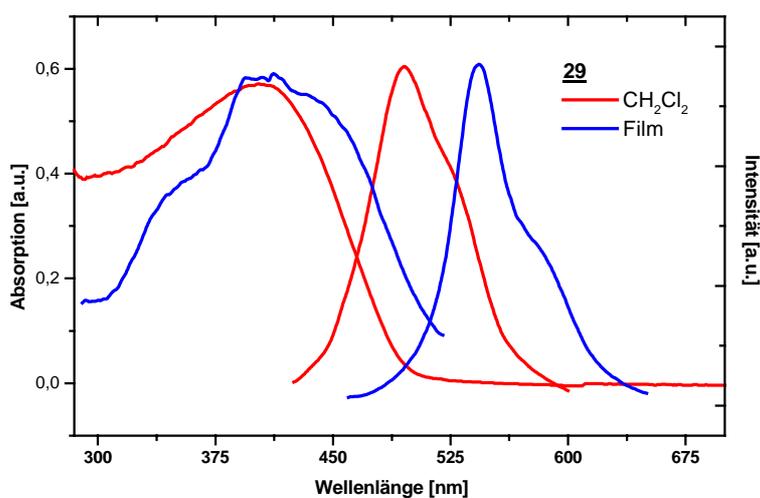


Abb. 2.15 Die Absorptions- und Emissionspektren des Polymers **29**

	$\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ [nm]
<b>29</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	405	495
<b>29</b> (Film)	405	542

Tabelle 2.4 Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindungen von **29**

In Abbildung 2.15 sind die Absorptions- und Emissionsspektren des Polymers **29** in verdünnter Lösung bzw. als Film abgebildet. Das Emissionsmaximum des Films ist gegenüber dem der Lösung um fast 45 nm in den gelben Bereich des sichtbaren Lichtes verschoben. Während das Absorptionsmaximum beim Übergang von der verdünnten Lösung zum festen Film kaum beeinflusst wird, tritt aber eine auffällige Verbreiterung der Absorptionsbande auf der niedrig-energetischen Seite ein.

Ein Vergleich dieses PPV mit einer Alkoxygruppe pro Styryleinheit mit einem von Hörhold<sup>135</sup> über Horner-Reaktionen hergestellten Polymeren vergleichbaren Molekulargewichts aber mit Alkoxygruppen in den 2,5-Positionen der aromatischen Ringe zeigt deutliche Unterschiede in den optischen Spektren. Das Absorptionsmaximum der Polymeren in Lösung wird durch die Dialkoxysubstitution um fast 100 nm (von 405 auf 498 nm) ins Rote verschoben. Auch die Fluoreszenz des Polymeren in Lösung ist mit etwa 47 nm beim MEH-PPV gegenüber dem monoalkoxysubstituierten PPV **29** zu längeren Wellen verschoben. Im festen Film treten diese Verschiebung in nur leicht reduziertem Ausmaße auf.

Die beschriebene Poly-Heck-Reaktion führt zu einem löslichen PPV dessen Emissionen gegenüber den 2,5-dialkoxysubstituierten analoge bei deutlich höheren Energien auftritt. In späteren Experimenten soll geklärt werden, ob auch Akzeptor-substituierte *p*-Bromstyrole, z.B. mit Alkylsulfonyl-Substituenten, in dieser Reaktion einsetzbar sind und welche Substitutionsposition (ortho oder meta zur Vinylgruppe) für den Ablauf der Reaktion besonders günstig ist.

Um größere Synthesebausteine mit Vinylgruppen zugänglich zu machen, wurde versucht, die Heck-Reaktion mit Ethen auch auf halogensubstituierte OPVs auszudehnen. Die Vinylierung wurde beispielhaft am 5-kernigen OPV mit je einem endständige Halogen ( Br: **33**, I: **34**) durchgeführt. Während bei der Umsetzung der Iodverbindung **34** 88% Divinyl-OPV **35** erzielt werden konnte, gelang es nicht, die Ausbeute an DivinylOPV **35** bei Einsatz der Bromverbindung **33** -wie schon bei der Dialkoxydihalogenbenzole- über 5% zu bringen. (Abb. 2.16)

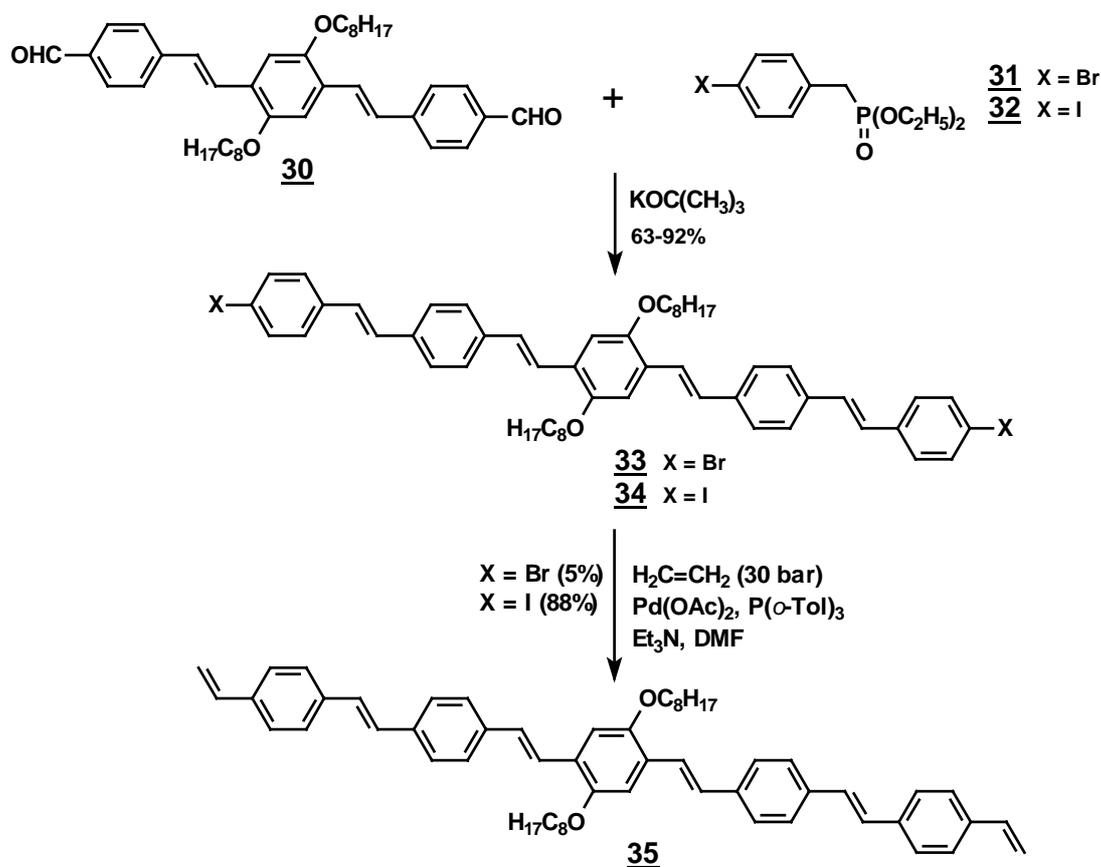


Abb. 2.16 Vinylierung von Alkoxy-OPVs

Entsprechende Ergebnisse erhält man bei der Umsetzung von 4,4'-Dibrom- und 4,4'-Diiodsubstituierten OPVs (**33**, **34**) mit Styrol. Das OPV **36** wurde in 41% Ausbeute aus der Iodverbindung **34**, jedoch nur in 12% Ausbeute aus der Bromverbindung **33** gewonnen werden. (Abb. 2.17)

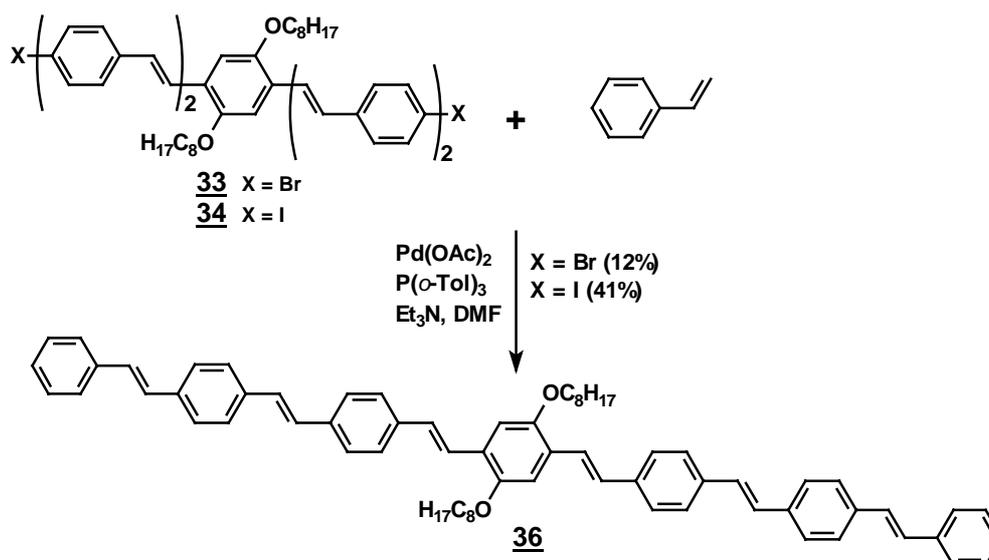


Abb. 2.17 Heck Reaktion von 4,4'-Dibrom- und 4,4'-Diiodsubstituierten OPVs (**33**, **34**) mit Styrol

Die Anwendbarkeit vinylsubstituierter OPVs als Bausteine für Verbindungen mit ausgedehnten konjugierten Systemen wurde anhand der Reaktion von DivinylOPV **35** mit Bromdistyrylbenzol **90** zum 11 kernigen OPV **37** demonstriert. (Abb. 2.18)

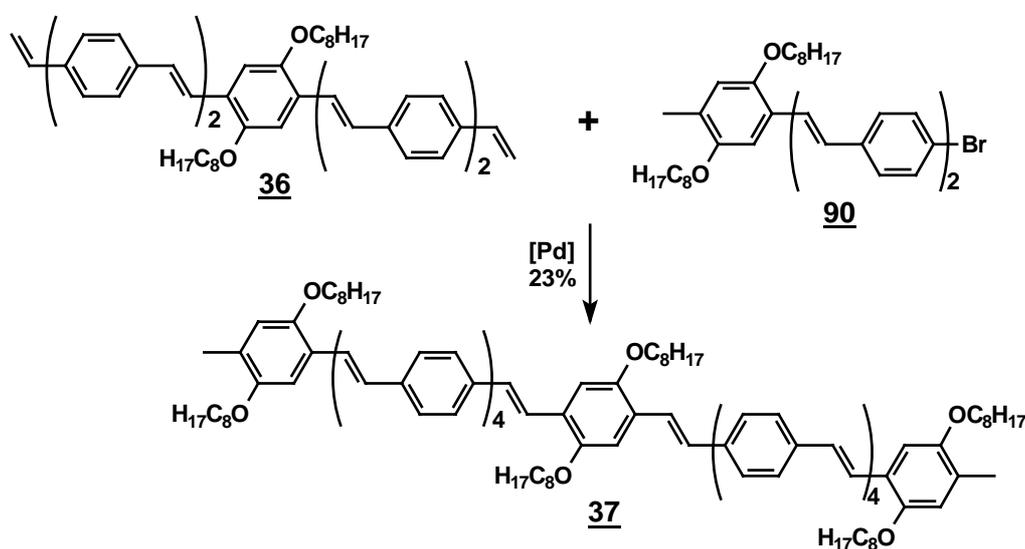


Abb. 2.18 Heck Reaktion von 4,4'-Divinyl-OPV **35** mit Bromdistyrylbenzol **90**

Für den Aufbau lichtemittierender Dioden wird eine dünne Schicht eines Emittermaterials auf eine (semi)-transparente Elektrode (i.a. ITO: Indium Zinnoxid) aufgebracht und anschließend mit einem Metall (Ca, Al, Au) als Gegenelektrode bedampft. Typisch Emittermaterialien, wie

Oligo- und Poly(phenylvinylene) oder Polythiophene, sind gute Lochleiter, die Fähigkeit zur Elektronenleitung ist nur schwach ausgeprägt. Um die Effizienz der Leuchtdioden zu verbessern, muß die Injektion der Elektronen gesteigert werden. Dies kann durch den Einbau zusätzlicher Elektronenleiter-Schichten in LEDs erzielt werden<sup>64-68, 73-75</sup>; *tert*-Butylphenyl-biphenyl-1,3,4-oxadiazol ist eine der am besten untersuchten Substanzen, die als Elektronenleitermaterial eingesetzt werden.

Oxadiazole sind hoch elektronenaffine Heterocyklen, ihre 2,5-Diaryl-derivate können in hoher Reinheit erhalten werden, sind oft sublimierbar oder können als Dispersion in zahlreichen Polymeren (z.B. PMMA) durch Spin-coating verarbeitet werden<sup>69</sup>, sie sind sogar mit einigen elektrolumineszierenden Polymeren mischbar<sup>70-72</sup>. Bei hohen Temperaturen oder längeren Betrieb einer Diode mit solchen Schichten kann es jedoch zu Phasentrennung oder Kristallisation kommen. Um für Elektronentransport, Lochtransport und Emission geeignete Segmente in einem Molekül zu vereinigen, wurden zuerst Diaryloxadiazolyl-Gruppen als Bereiche hoher Elektronenaffinität und stark lumineszierende OPVs als Lochleiter getrennt aufgebaut. (Abb. 2.19)

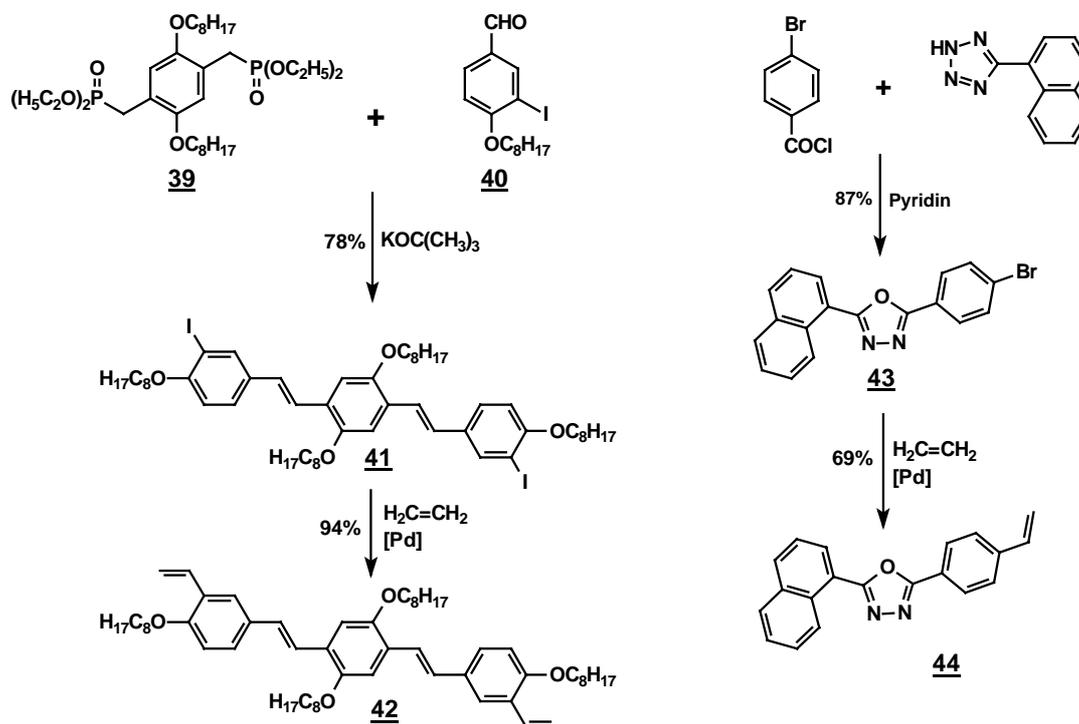


Abb. 2.19 Synthese von Vinylstyrylbenzol **42** und Vinylphenylnaphthylloxadiazol **44**

Für die abschließende Kupplung der einzelnen Segemente durch die Heck-Reaktion kann sowohl die Diiodverbindung **41** mit dem Vinylphenyl-naphthyl-oxadiazol **44** als auch das Divinyldistyrylbenzol **42** mit dem Bromphenyl-naphthyl-oxadiazol **43** umgesetzt werden. Bei der ersten Kombination der Reaktanden ist die Ausbeute jedoch beträchtlich höher. Als Nebenprodukt wurde die Verbindung **46**, die nur eine Naphthyloxadiazolylgruppe trägt, isoliert. Die Zielverbindung **45** ist in Chloroform sehr gut löslich und kann zu Filmen gegossen werden.

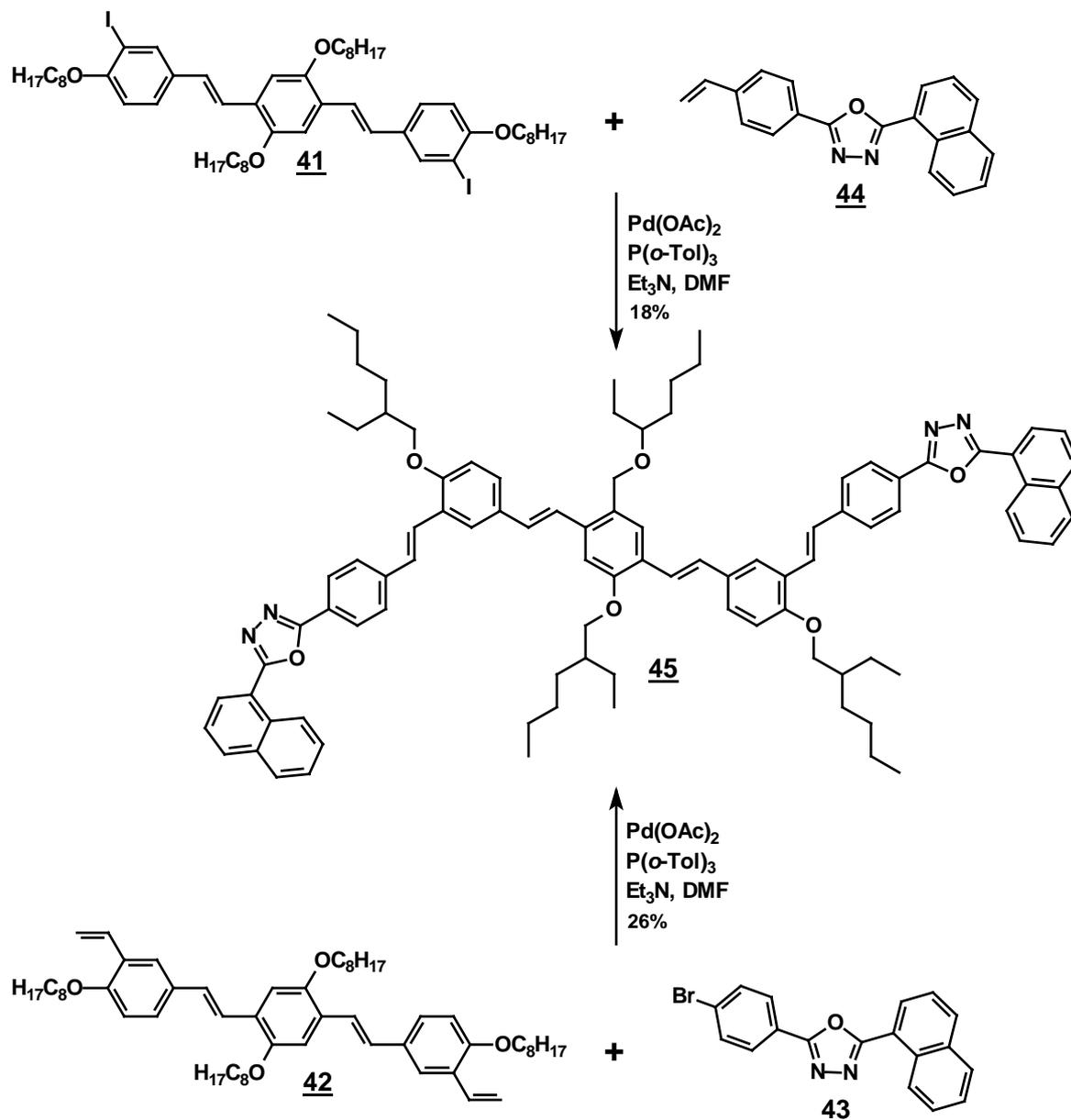


Abb. 2.20 Heck-Reaktion von Diioddistyrylbenzol **41** mit Vinylphenyl-naphthyl-oxadiazol **44** und Divinyldistyrylbenzol **42** mit Bromphenyl-naphthyl-oxadiazol **43**

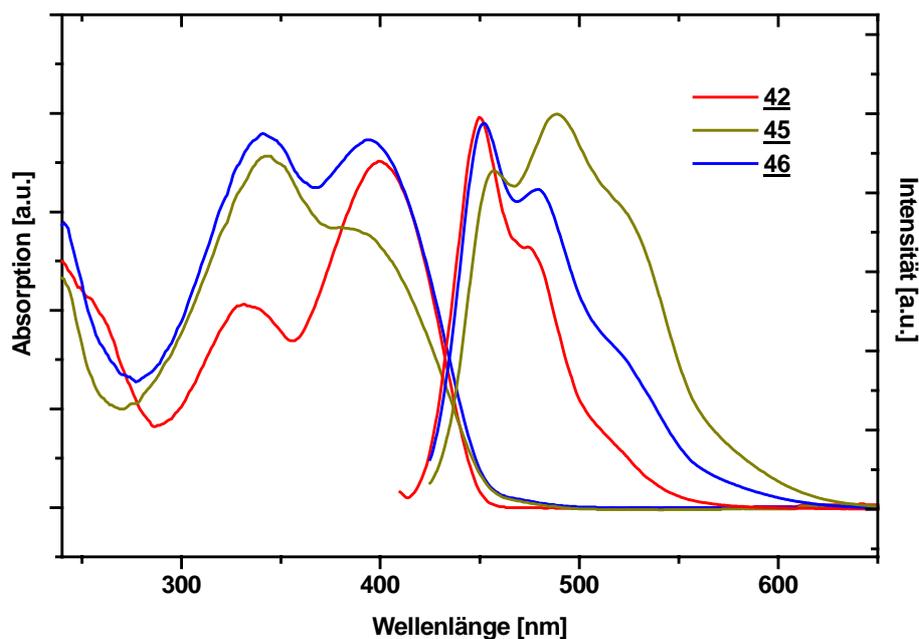


Abb. 2.21 Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **42**, **45**, und **46**

Abbildung 2.21 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **42**, **45** und **46** in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Im Vergleich der Absorptionsspektren des Distyrylbenzol-Chromophors **42** mit den Verbindungen **45** und **46** zeigt sich eine deutliche Zunahme der Intensität der Bande im Bereich 345 nm (in diesem Bereich liegt die Hauptabsorption des Vinylphenyl-naphthyl-oxadiazols). Das Maximum der Fluoreszenz des Distyrylbenzol-Chromophors **42** liegt bei 449 nm und zeigt eine Schulter bei 474 nm. Während die Maxima im Bereich 449 nm in der Reihe **42**, **45**, **46** nur geringfügig (3 bzw. 5 nm) ins Rote verschoben sind, zeigt sich bei den langwelligen Maxima eine deutliche bathochrome Verschiebung (5 bzw. 14 nm) und eine Zunahme der Bandenintensität.

Um die Auswertung der Kernresonanzspektren der Verbindungen mit Naphthylphenyl-1,3,4-Oxadiazol-Segmente zu erleichtern, wurde die Verbindung **43** exemplarisch untersucht.

Abbildung 2.22 zeigt H,H-COSY-Spektren von Bromphenyl-naphthyl-oxadiazol **43**, mit dessen Hilfe eine genaue Zuordnung der einzelnen Signale möglich ist.

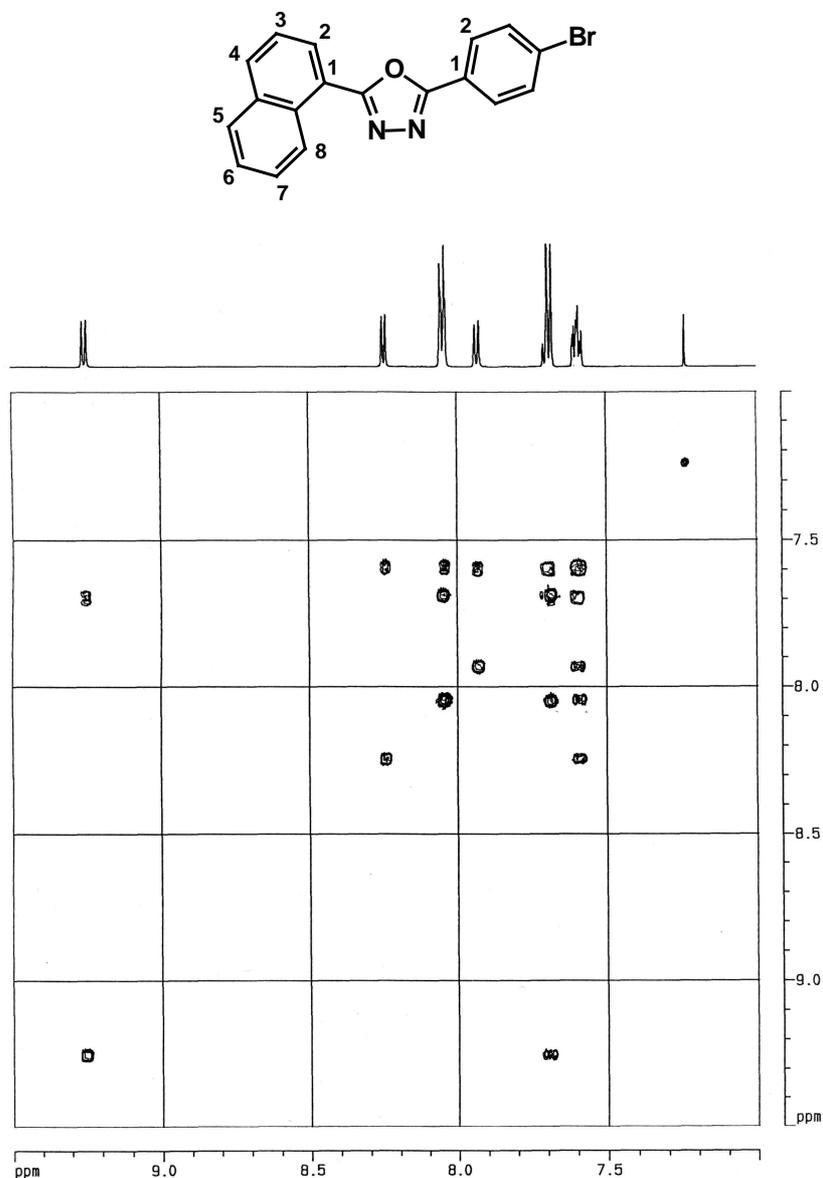


Abb. 2.22 H,H-COSY Spektrum von Bromphenyl-naphthyl-oxadiazol **43**

Der elektronenziehende Effekt des Oxadiazols macht sich am stärksten bei dem Wasserstoff 8-H bemerkbar, dessen Resonanz bei tiefstem Feld ( $\delta = 9.25$  ppm) erfolgt. Der zugehörige Kopplungspartner (H-7) liegt bei  $\delta = 7.70$  ppm. Der Crosspeak von 7-H zu dem Multipllett bei  $\delta = 7.55$  ppm identifiziert dieses als Signal von 6-H. Aufgrund des Kopplungsmusters lassen

sich den Signalen bei 7.92 ppm, 8.04 ppm, 8.24 ppm die Protonen 4-H, 5-H bzw. 2-H zuordnen. Die Signale der Phenylprotonen erscheinen als Dubletts bei 7.68 bzw. 8.04 mit einer Kopplungskonstante von 8.5 Hz.

$\delta$	Zuordnung	$\delta$	Zuordnung
7.55	3-H / 6-H	8.04	2-H / 6-H (ph), 4-H
7.68	3-H / 5-H (ph)	8.24	2-H
7.70	7-H	9.25	8-H
7.92	5-H		

Tabelle 2.5 Zuordnung der  $^1\text{H}$ -Verschiebungen von **43**

Mit Hilfe dieser Zuordnung der  $^1\text{H}$ -Signale lassen sich durch ein  $\text{H}_2\text{C-COSY}$ -Experiment auch die Kohlenstoffsignale identifizieren. (Abb. 2.23 )

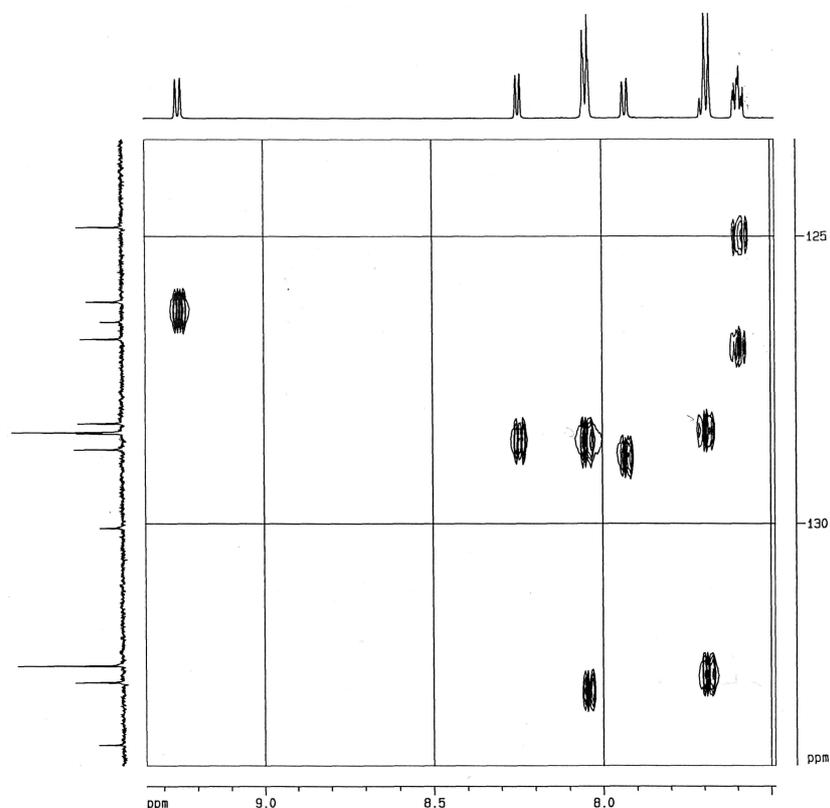


Abb. 2.23  $\text{H}_2\text{C-COSY}$  Spektrum von Bromphenyl-naphthyl-oxadiazol **43**

$\delta$	Zuordnung	$\delta$	Zuordnung
124.6	C-3	128.1	C-2, C-6, ph
126.0	C-8	128.5	C-5
126.6	C-6	132.2	C-3, C-5, ph
128.0	C-7	132.5	132.5

Tabelle 2.6 Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von **43**

Zwischen diesen Signalen sind noch drei Peaks, die keine Korrelation zu Protonen im  $^1\text{H}$ -Spektrum zeigen und daher als quartäre Kohlenstoff identifiziert werden können.

## 3 Silizium- und Siloxan- verknüpfte OPVs

### 3.1 Tetraedrische Strukturen

Konjugierte Oligomere mit genau definierten Strukturen und Konjugationslängen, können einerseits als Modellverbindungen für Polymere in elektrischen, optischen und Strukturuntersuchungen dienen, darüber hinaus werden sie auch in ihrer niedermolekularen Form als aktive Materialien eingesetzt<sup>17-20</sup>. Die Verwendung solcher niedermolekularer Verbindungen wird jedoch oft durch die hohe Kristallisationstendenz eingeschränkt. Die Unterdrückung der Rekristallisation kann z.B. durch Anbindung an Polymere erreicht werden<sup>77-82</sup>. Die Verknüpfung einzelner Chromophore zu dreidimensionalen Anordnungen, begünstigt die Filmbildung außerordentlich, wie Salbeck<sup>83-84</sup> mit Spiro-verknüpften Polyphenylen demonstrierte.

Die tetraedrische Verknüpfung einzelner Chromophore oder Elektrophore wird derzeit von mehreren Arbeitsgruppen untersucht. Tetrakis(oligostyrylphenyl)methane wurden von Hellwinkel und Frisch,<sup>85</sup> von Kim und Meier<sup>86</sup> und kurzlich auch von Bazan<sup>87</sup> aufgebaut. Die trigonal-pyramidale oder tetraedrische Verknüpfung der Chromophore an Kohlenstoff führt bei geeigneter Länge und Substitution zur Filmbildung. Für die Anwendung in LEDs erwies sich die tetraedrische Anordnung zusammen mit Flügelgruppen an den äußeren Enden der Chromophore als besonders vorteilhaft.

Die gekreuzte Wurtz-Kupplung ist ein kurzer und effizienter Weg zu tetraedrische Strukturen mit Silizium als Zentralatom.<sup>88,89</sup> Tetraryl-silane, auch mit größeren aromatischen Systemen wie Biphenyl oder Naphtalin, lassen sich so aus Tetrachlorsilan mit Bromaromaten in sehr guten Ausbeuten synthetisieren. Der Zugang zu Tetrakis(oligophenylenvinyl)silanen auf diesem Weg erwies sich jedoch als undurchführbar: weder durch Variieren des Lösungsmittels (Ether, THF oder Diglyme) noch des Metalls ( Natrium oder Lithium) oder durch Anwendung von Ultraschall. Auch die zweistufige Reaktion über die Erzeugung eines Distyryl-Lithiumreagenses und anschließende Umsetzung mit Siliziumtetrachlorid führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Im Massenspektrometer können zwar die Produkte zwei-, drei- und vierfacher Arylierung des Siliziums detektiert werden, doch der Hauptanteil besteht aus unumgesetztem Bromaromaten und debromierter Verbindung.

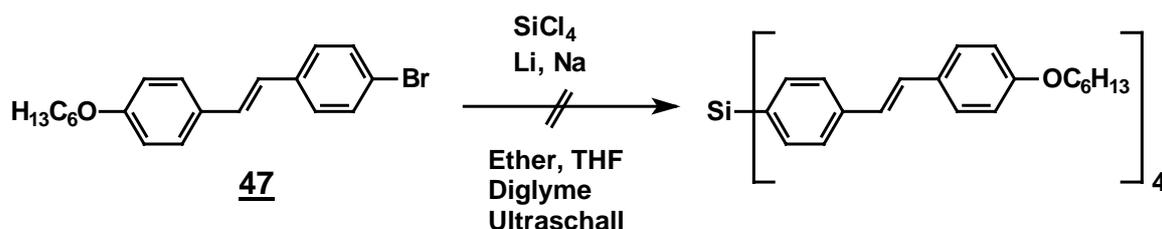


Abb. 3.1 Versuchte gekreuzte Wurtz-Kupplung

Diese Ergebnisse zwangen zur Änderung der Strategie, der konvergente Schritt der Synthese wird um eine Phenyleinheit nach außen verlegt. Zunächst wird die mit vier Phosphonester funktionalisierte Kernverbindung präpariert, anschließend werden über Horner-Reaktionen stilbenoide Aldehyde an den zentralen Baustein geknüpft.

### 3.1.1 Synthese des tetraedrischen Phosphonesters 52

Um den zentralen tetrakis-Phosphonester zu synthetisieren, wurde zunächst Tetratolylsilan, ausgehend von p-Bromtoluol in einer Eintopf-Reaktion in einer gekreuzten Wurtz-Kupplung mit Tetrachlorsilan und Natrium in sehr guten Ausbeuten aufgebaut.<sup>90</sup>

Die nachfolgende vierfache NBS-Bromierung nach Drehfahl<sup>91</sup> verlief dagegen wenig zufriedenstellend. Wie bei der Bromierung des Tetra-p-tolylmethans<sup>86</sup>, treten im Laufe der Reaktion neben dem gewünschten Tetrakis-(4-brommethylphenyl)silan auch die nur einfach bis dreifach bromierten Benzylbromide auf. Bei fortschreitender Reaktion wurden aber vermehrt Benzaldehyde gebildet. Die Isolierung des reinen Tetrakis-(4-brommethylphenyl)silan konnte, entgegen den Literaturangaben, weder durch Umkristallisation noch säulenchromatographisch erzielt werden.

Bei der Durchführung in sehr verdünnter Lösung (0,5%) konnten zwar bessere Ausbeuten an Tetrakis-(4-brommethylphenyl)silan erzielt werden, doch die Isolierung des Produktes erwies sich als sehr aufwendig und verlustreich. In weiteren Experimenten wurde die Bromierung vor der Bildung der Benzaldehyde abgebrochen. Das Rohgemisch wurde dann über eine Michaelis-Arbusov-Reaktion in das Gemisch der Phosphonester überführt und die restlichen

Methylgruppen mit NBS bromiert. Anschließend wird wiederum eine Michaelis-Arbusov-Reaktion zum vierfachen Phosphonester durchgeführt, der als zentraler Baustein der Tetrakis-OPV-silane eingesetzt wird.

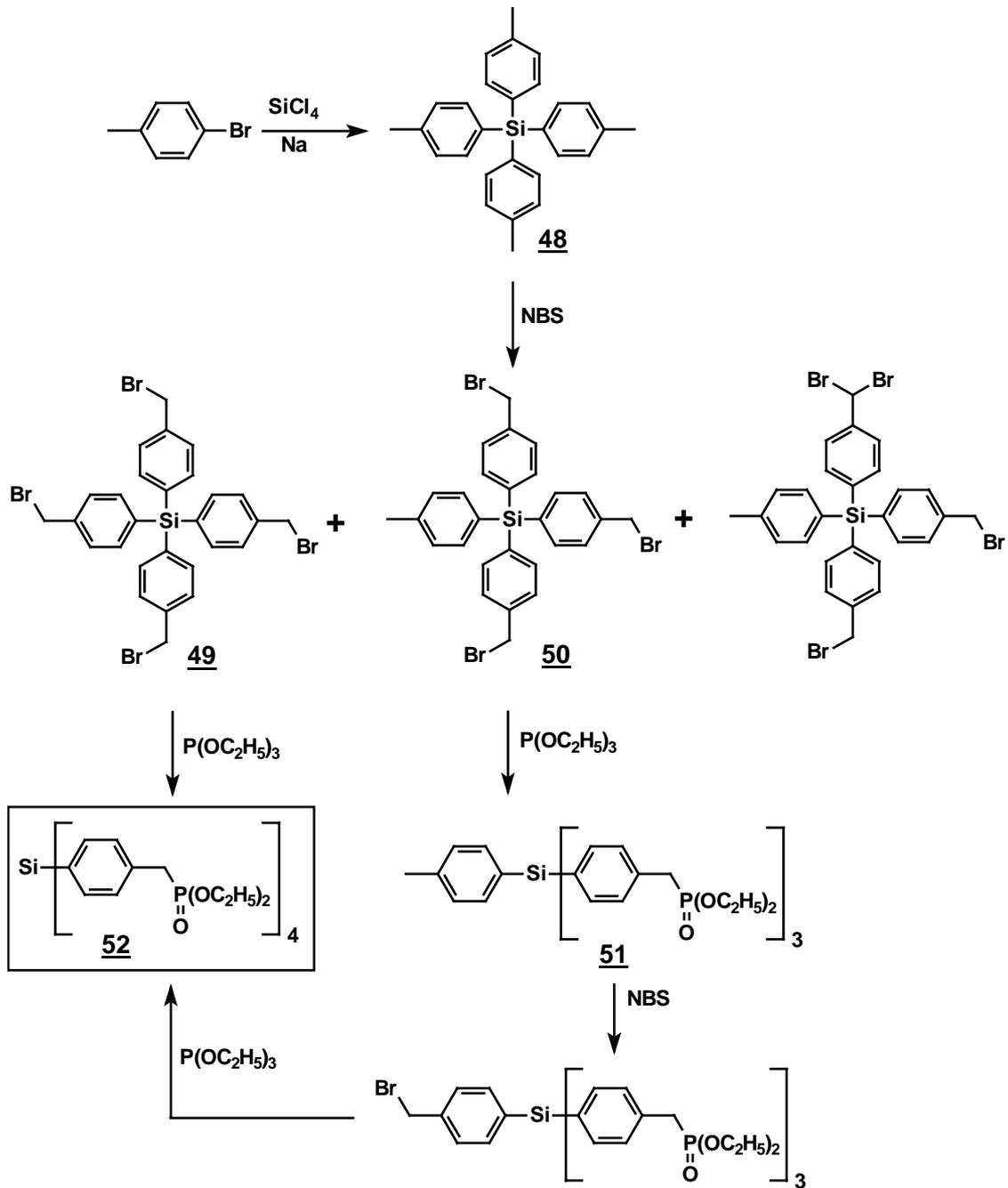


Abb. 3.2 Synthese des Tetra-p-tolylsilans und anschließende Umwandlung zum vierfachen Phosphonester 52

### 3.1.2 Synthese der Aldehyde

Als Kupplungspartner für den Tetrakis-Phosphonester **52** wurden die zum Aufbau der OPV-Arme benötigten stilbenoiden Aldehyde nach folgenden Schema synthetisiert.

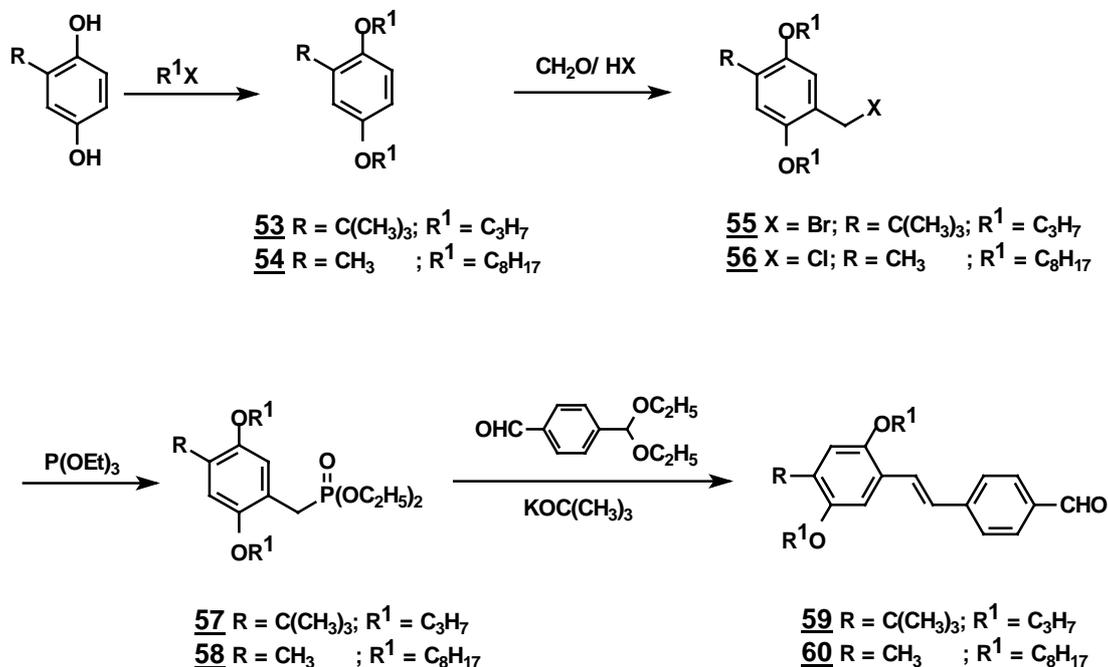


Abb. 3.3 Synthese der Stilbenaldehyde **59** und **60**

Hydrochinone werden durch Alkylierung mit den entsprechenden Alkylhalogeniden zu den jeweiligen Diethern **53**, **54** umgesetzt. Diese werden anschließend chlor- bzw. brommethyliert und dann mit Triethylphosphit durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion in die Phosphonester **57**, **58** überführt. Durch Horner-Reaktion der Phosphonester **57** und **58** mit Terephthalaldehydmonodiethylacetal werden die Stilbenaldehyde **59** und **60** aufgebaut.

Die höher konjugierten Aldehyde lassen sich, wie in Abb. 3.4 dargestellt, synthetisieren. Ausgehend vom Phosphonester **61** wird in einer Horner-Reaktion mit Stilbenaldehyd **60** der Methylester **60a** erhalten, der mit LiAlH<sub>4</sub> zum Benzylalkohol **62** reduziert wird. Die Umsetzung des Benzylalkohols **62** mit SOCl<sub>2</sub> und anschließende Michaelis-Arbuzov-Reaktion führt zum Phosphonester **65**. Bei der Verknüpfung dieser Phosphonester **65** mit Terephthalaldehydmonodiethylacetal und anschließender Hydrolyse des gebildeten Acetals erhält man den Aldehyd **66**. Der Aldehyd **63** ist durch die Oxidation des Benzylalkohols **62** mit DDQ gut zugänglich.

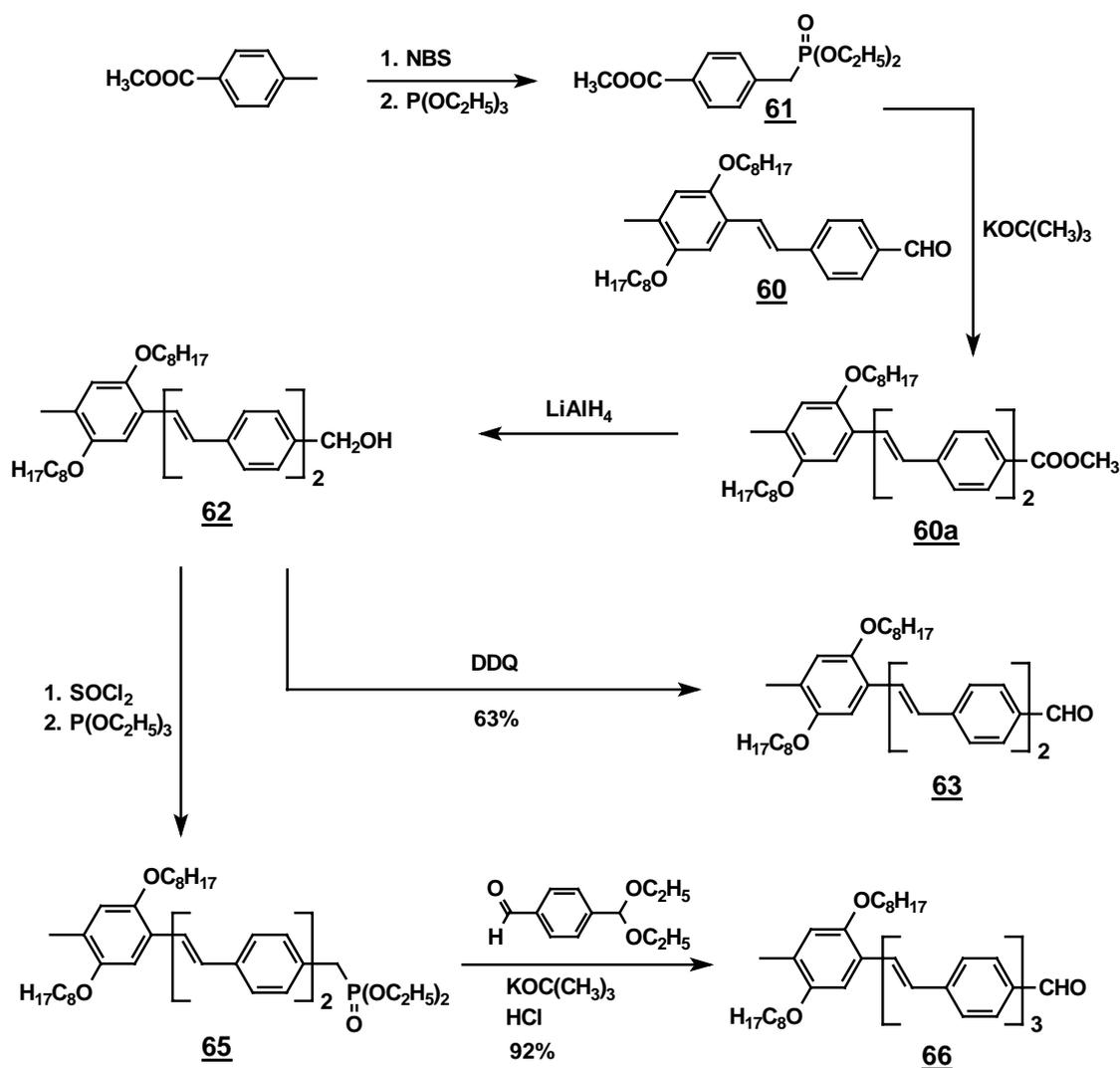


Abb. 3.4 Synthese der höher konjugierten Aldehyde

### 3.1.3 Synthese der Tetrakis(oligophenylenvinyl)silane

Mit Hilfe der im vorigen Abschnitt vorgestellten Aldehyde sollten die tetraedrischen Verbindungen durch PO-aktivierte Olefinierung aufgebaut werden. Bei der Umsetzung des tetraedrischen Phosphonesters **52** mit den Aldehyden wurden jedoch anfangs nur die Spaltprodukte Stilben wie **68** und Trisstilbenyl-silanol wie **69** isoliert. Das Silanol **69** konnte weiter zum glasig erstarrenden Hexakis-OPV-disiloxan umgesetzt werden. (Abb. 3.5) Es könnte auch als Baustein für die Darstellung von hantelförmigen Molekülen durch Kupplung mit  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen oder -siloxanen verwendet werden.

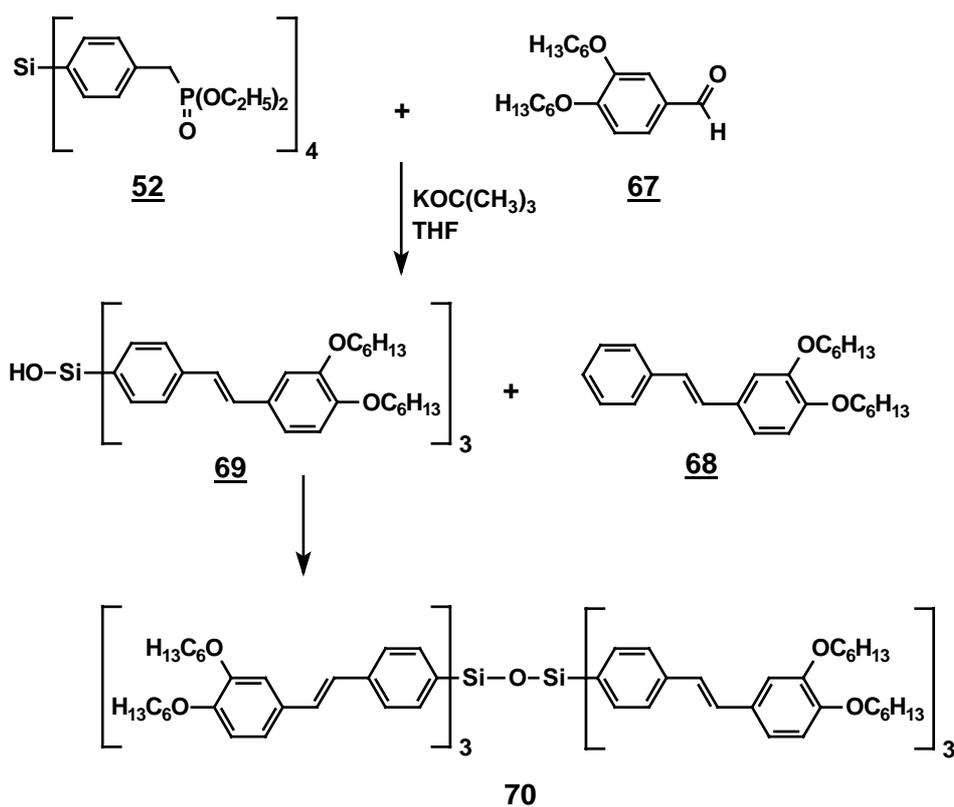


Abb. 3.5 Vierfache Horner Olefinierung, Fragmentierung des Produktes zum Silanol und Kondensation des Silanols zu Hexakis-OPV-disiloxan

Nach weiterer Untersuchung dieser Reaktion wurde festgestellt, daß die Umsetzung der Phosponester mit Aldehyden und äquivalenten Mengen Kalium-*tert*-butylat in wenigen Minuten vollständig ist. Längere Reaktionszeiten und Überschuß an Base führt zur Abspaltung der einzelner OPV-„Arme“ durch den nukleophilen Angriff der Base am zentralen Si-Atom unter Bildung von Silanolen. Unter diesen Bedingungen konnten die tetraedrischen Verbindungen **72** - **76** mit jeweils zwei bis fünf Benzolringen in den Chromophoren in bis zu 88% Ausbeute synthetisiert werden. In Tabelle 3.1 sind die einzelnen erreichten Ausbeuten gezeigt. Die Umsetzung Kohlenstoff-analoger Phosponester benötigte dagegen, um annähernd vollständigen Umsatz zu erzielen, unter vergleichbaren Bedingungen 12 bis 48 Stunden<sup>86</sup>.

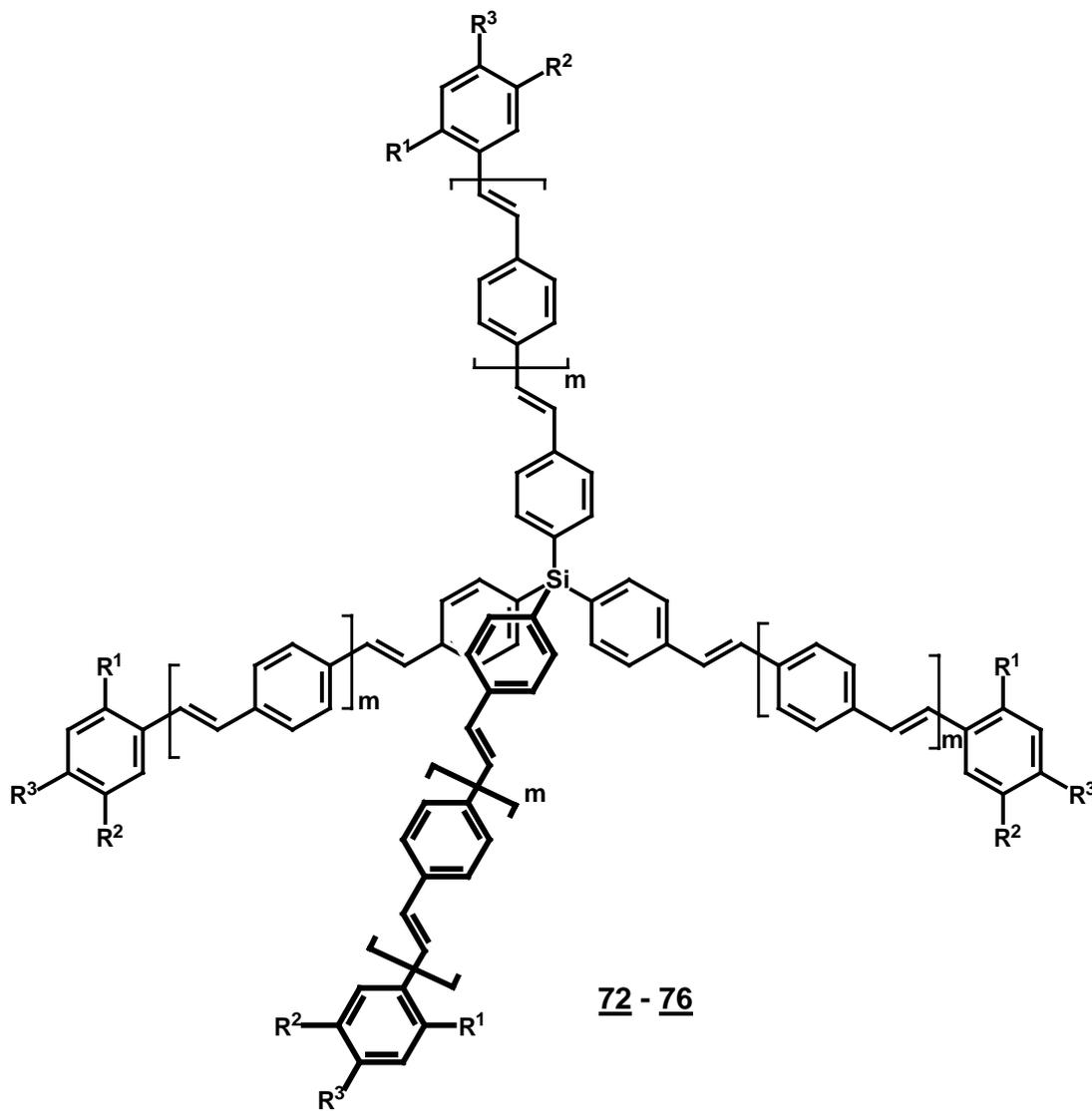
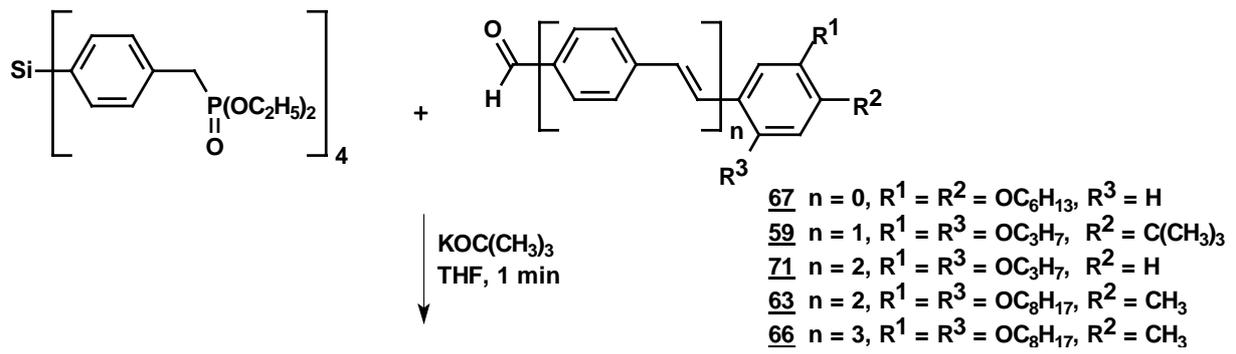
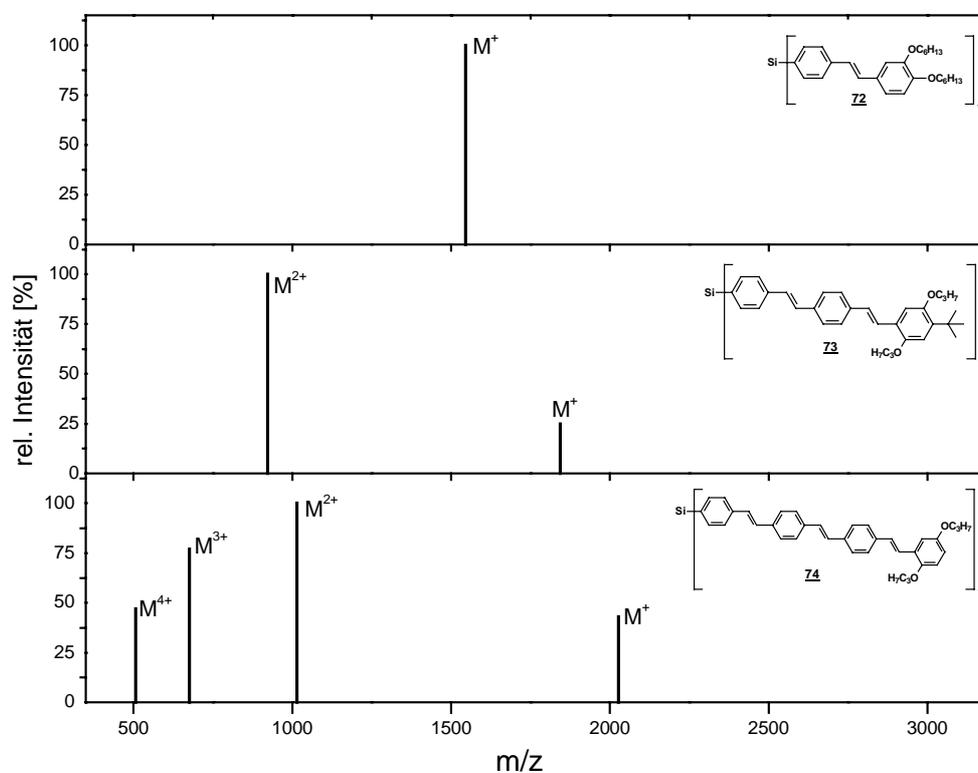


Abb. 3.6. Aufbau der Tetrakis[oligo(phenylvinylene)]silane

	<b>m</b>	<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>3</sup></b>	<b>Ausbeute</b>
<b><u>72</u></b>	0	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	88%
<b><u>73</u></b>	1	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	81%
<b><u>74</u></b>	2	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	82%
<b><u>75</u></b>	2	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	70%
<b><u>76</u></b>	3	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	67%

Tabelle 3.1 Tetrakis[oligo(phenylenvinyl)]silane **72** - **76**

FD-Massenspektroskopische Untersuchungen dieser Verbindungen haben gezeigt, daß mit zunehmender Länge des konjugierten Systems am Zentralatom der Basispeak zu höher geladenen Ionen verschoben wird. Während bei Chromophoren mit zwei Benzolringen der Molekülpeak der Basispeak ist, bildet die zweifach geladenen Ionen bei den Dreiring- und Vierring-Homologen den Basispeak. (Abb. 3.7)

Abb. 3.7 FD-Massenspektren der Tetrakis(OPV)silane **72**, **73** und **74**

Bei dem Chromophor mit fünf Benzolringen (**76**) ist der Basispeak das vierfach geladenen Ion zuzuordnen, und es ist sogar ein fünffach geladenes Ion detektierbar. Der Molekülpeak dieser Verbindung kann in der FD-Massenspektroskopie nicht entdeckt werden, wurde dagegen mittels Maldi-TOF Spektroskopie gefunden.

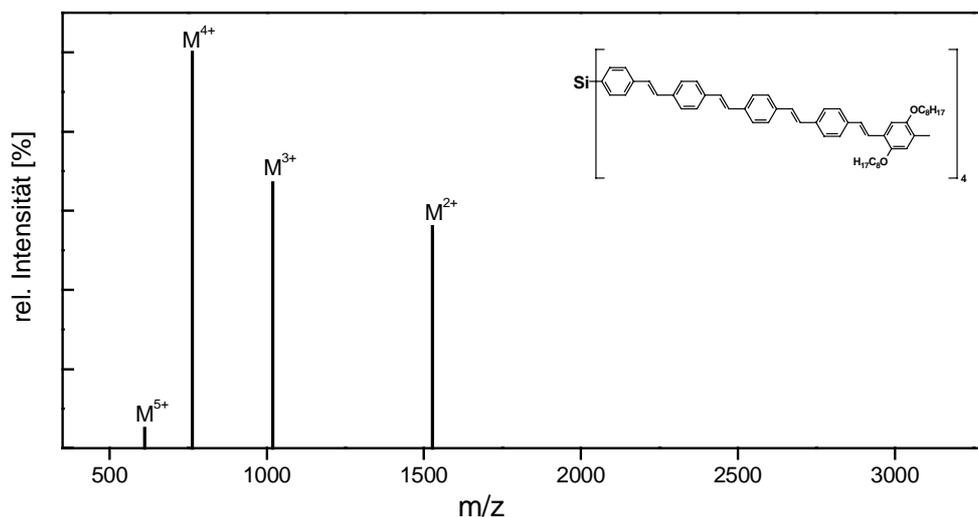


Abb. 3.8 FD-Massenspektrum von Tetrakis(OPV)silan **76**

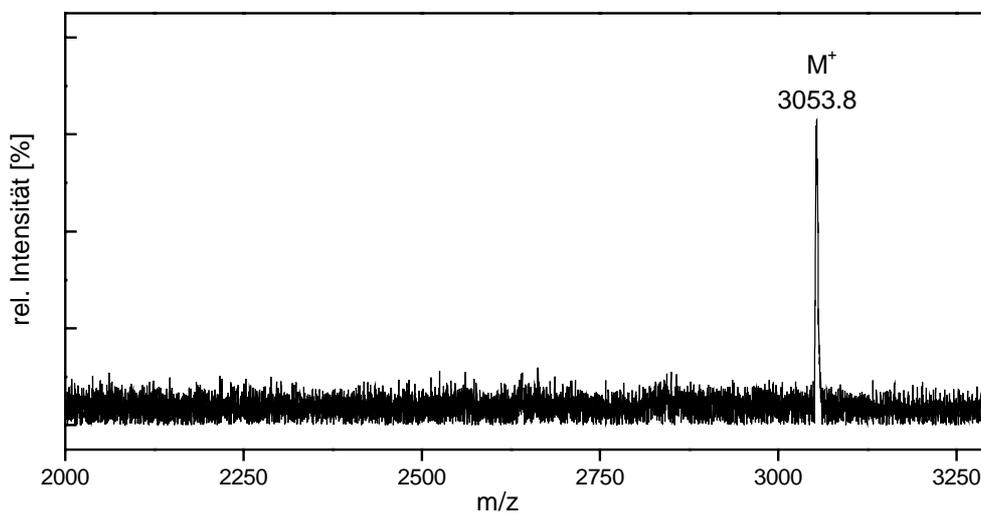


Abb. 3.9 Maldi-TOF-Spektrum von Tetrakis(OPV)silan **76**

Ganz analog obigen Schemas können durch Horner-Reaktionen des dreifachen Phosphonester **51** mit den Aldehyden **59** und **71** die pyramidalen Toly-tris-OPV-Silane **77** und **78** aufgebaut werden.

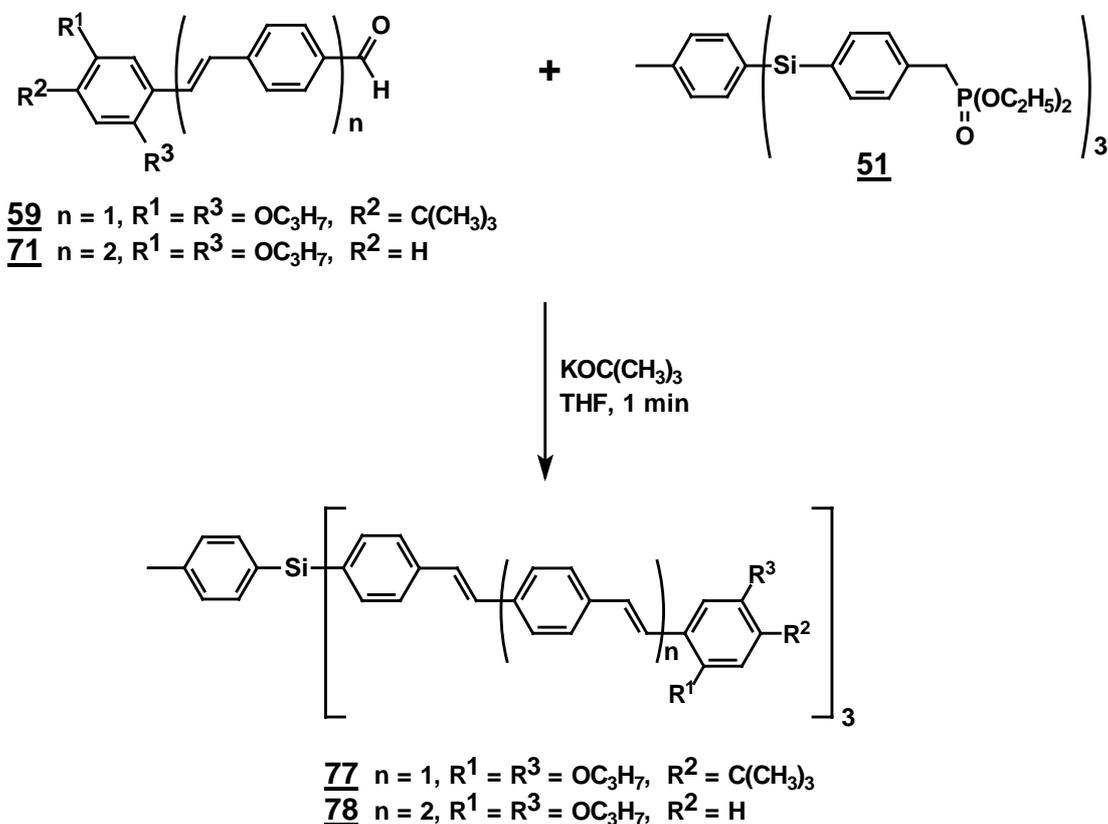


Abb. 3.10 Aufbau der Toly-tris-OPV-Silane **77**, **78**

Die Kristallisationstendenz dieser Verbindungen wird durch die räumliche Anordnung (trigonal-pyramidal oder tetraedrisch), die Länge der konjugierten Segmente (2 – 5 vinylen-verknüpfte Aromaten) und die löslichkeitsvermittelnden Gruppen am endständigen Aromaten bestimmt.

Die tetraedrischen Verbindungen **72** - **76** mit zwei, drei, vier und fünf Benzolringen je OPV-Arm sind sehr gut löslich und können zum Film gegossen werden. Die Bildung amorpher Festkörper (Film oder Glas) wird durch das Verhältnis der Länge des konjugierten Segmentes zu den Seitengruppen an den äußeren Benzolringen, sowie die räumliche Struktur (trigonal oder tetraedrisch) bestimmt. So ist z. B. bei 2,5-Dipropoxyl-Substitution des tetraedrische

Molekül **74** besser löslich als die trigonal-pyramidale Verbindung **78** bei gleicher Länge der Chromophore. Alle Verbindungen sind in Lösung wie im Festkörper stark fluoreszierend.

Abbildung 3.11 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der einzelnen Verbindungen. Die Absorptions- und Emissionsspektren der Toly-tris-OPV-Silane und der Tetrakis-OPV-silane sind bei gleichen Konjugationslängen und Substitutionen identisch. Dagegen bewirkt die Verlängerung des konjugierten Systems eine deutliche Rotverschiebung in der Absorption. In der Emission tritt beim Übergang vom Tetrakis-dipropoxydistyrylphenyl-silan **73** zum 4-kernigen OPV **75** noch eine deutliche bathochrome Verschiebung auf, bei Verlängerung zum 5-kernigen OPV **76** ist die Fluoreszenz dagegen quasi identisch.

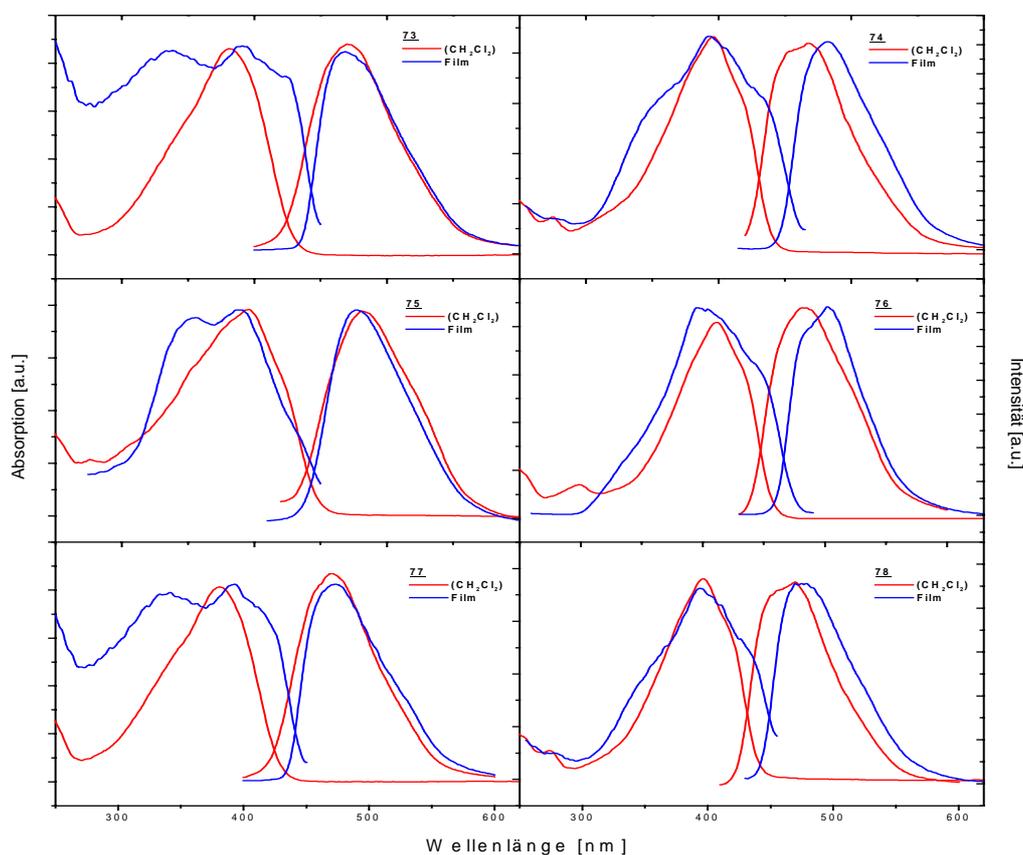


Abb. 3.11 Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **73** – **78**

	$\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$ [nm] (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ [nm] (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}}$ [nm] (Film)	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ [nm] (Film)
<b><u>73</u></b>	381	470	391	465
<b><u>74</u></b>	396	470	393	483
<b><u>75</u></b>	396	481	353/ 390	477
<b><u>76</u></b>	412	486	396	502
<b><u>77</u></b>	382	470	391	473
<b><u>78</u></b>	396	469	393	473

Tabelle 3.2 Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindungen **73** – **78**

Das Absorptions- und Emissionsmaximum des Films von Tetrakis-dipropoxydistyrylphenylsilan **73** ist gegenüber dem der Lösung hypsochrom verschoben ( 10 bzw. 5 nm). Bei dem vierkernigen OPV-Silan **74** ist das Absorptionsmaximum dagegen beim Übergang von der verdünnten Lösung in den amorphen Film identisch, die Fluoreszenz ist um 13 nm rot verschoben. Bei dem funfkernigen OPV-Silan **76** ist das Absorptionmaximum des Films gegenüber dem der Lösung leicht hypsochrom versetzt, das Emissionsmaximum dagegen ist bathochrom verschoben.

### 3.2 Siloxan-verknüpfte Oligophenylenvinylene

Ein zentrales Problem bei der Verwendung niedermolekularer Verbindungen ist, wie eingangs ausgeführt, deren häufig ausgeprägte Kristallisationstendenz. Die Anknüpfung definierter Chromophore an flexible Polymere ist ein Weg die Rekristallisation zu behindern. Außerdem lassen sich andere funktionale Gruppen wie ladungstransportierende Materialien als Seitenketten zusätzlich einbauen.

Als Polymerhauptkette können diverse flexible Polymere wie z.B. Polymethylmethacrylat,<sup>66, 92, 94</sup> Polystyrol<sup>65, 95-98</sup>, oder Polysiloxan<sup>99</sup> eingesetzt werden, an die die elektrooptisch aktiven Gruppen über Spacer geknüpft sind.

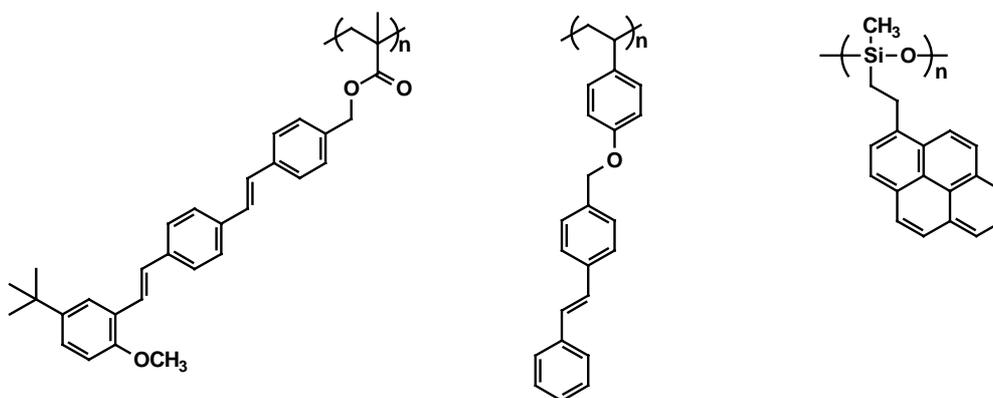


Abb. 3.12 Elektrolumineszierende Polymere mit elektrooptisch aktiven Seitenketten

Ziel dieses Kapitel ist die Anknüpfung von Oligo(phenylenvinyl)-Chromophoren an Alkoxysilane zu Monomeren für die Synthese von Polysiloxanen oder Siloxan-Netzwerken. Dazu wird die Bindung des konjugierten Systems direkt an das Siliziumatom oder über flexible Spacer genutzt.

Die Synthese von Alkoxysilyl-oligo(phenylenvinyl)en sollte, wie im vorigen Kapitel durch die Reaktion halogener Oligo(phenylenvinyl)en mit Metallen (Na, Li, Mg) und gekreuzte Wurtz-Kupplung mit Chlortriethoxysilan oder Triethoxymethylsilan erfolgen. Diese Methode für die Bildung von Si-C Bindungen hat sich für die Darstellung von Alkoxysilyl-substituierter starrer Verbindung bewährt<sup>100, 101</sup>. Bei einer Nacharbeitung dieser Experimente

konnten weder durch die Kreuzkupplung mit Natrium noch die zweistufige Reaktionsführung mit Butyllithium oder Magnesium nennenswerte Erfolge erzielt werden. Neben geringen Mengen der Zielverbindung wurde ausschließlich die Hydro-dehalogenierten Chromophore erhalten.

Methoxygruppen in ortho-Position zum metallierten Kohlenstoffatom bewirken im allgemeinen eine Erhöhung der Stabilität der metallorganischen Verbindung<sup>102</sup>. Um dieses Prinzip auf die Metallierung von stilbenoiden Verbindungen zu übertragen, wurde ein Bromstilben mit benachbarter Methoxygruppe erzeugt. Jedoch konnte auf diesem Weg auch nur die debromierte Verbindung erhalten.

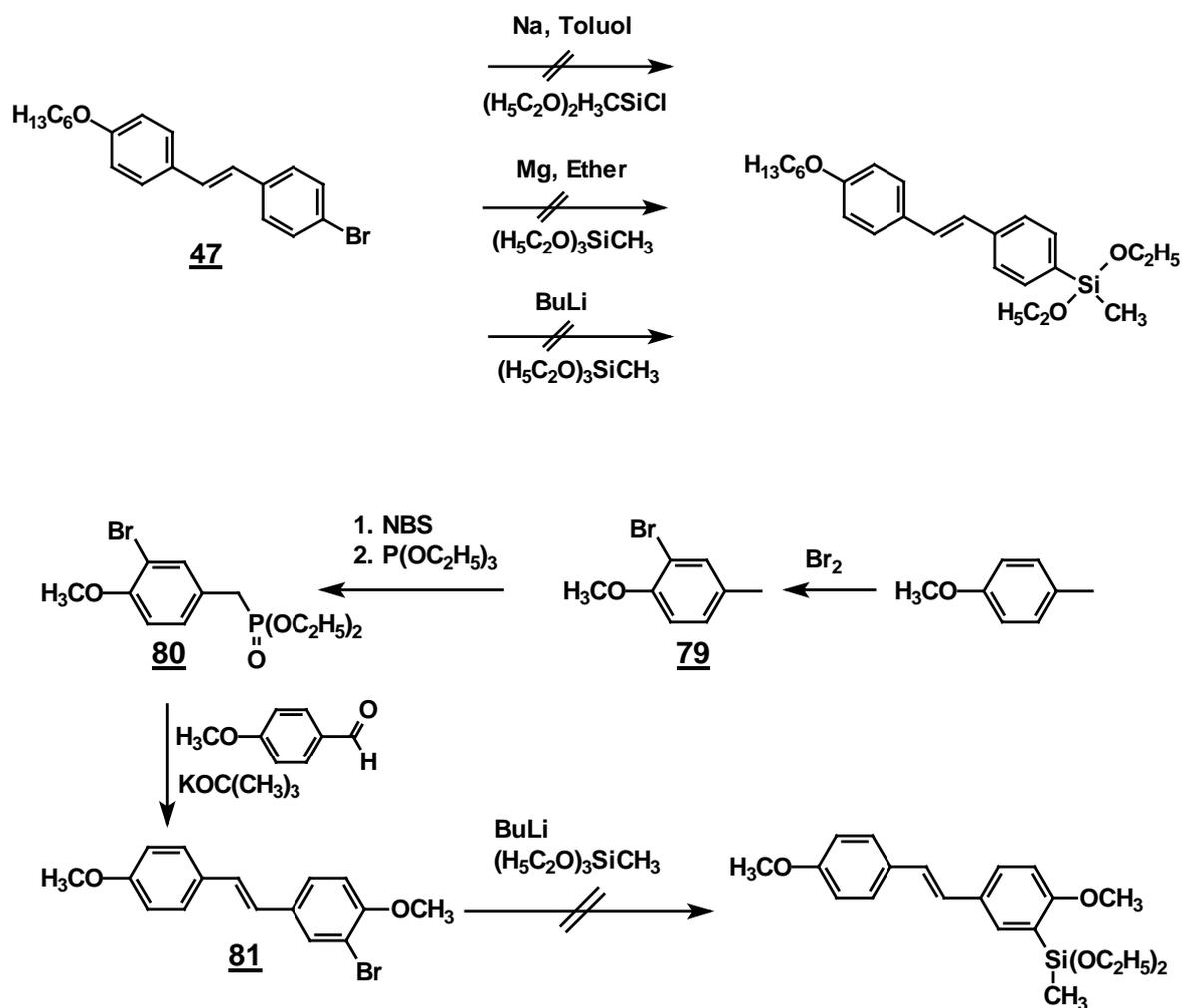


Abb. 3.13 Versuchte gekreuzte Wurtz-Kupplungen und Grignard-Reaktionen

Wie im vorigen Kapitel wurde versucht, den letzten Verknüpfungsschritt (C-Si-Bindung) auf die Bildung von C-C-Bindung zwischen einem Alkoxysilyl-synthon und dem konjugierten System zu verlagern. Wie im Kapitel 2 geschildert, hatte sich die Heck-Reaktion zum Aufbau von Divinylbenzolen und OPVs mit ausgedehnten  $\pi$ -Systemen bis hin zum konjugierten Polymeren bewährt. Die Übertragung dieser Reaktion auf die Kupplung Alkoxysilyl-substituierter Alkene mit Halogen-substituierten OPVs hatte gezeigt, daß die Umsetzung Brom-substituierter OPVs mit Triethoxyvinylsilan nicht zu brauchbaren Ergebnissen führte. Weder durch die Variation des Lösungsmittels, Basen, Reaktionstemperatur noch über die Erhöhung der Reaktionszeit konnten die Zielprodukte erhalten werden.

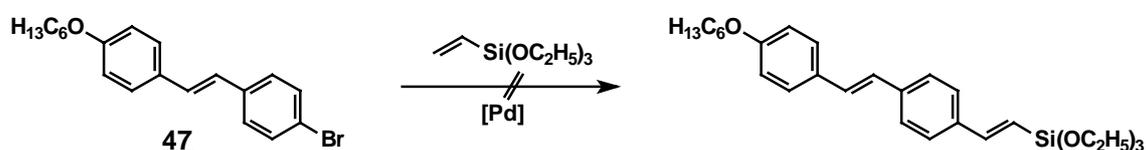


Abb. 3.14 Versuchte Heck-Reaktion von Bromstilben mit Vinyltriethoxysilan

Hallberg<sup>103</sup> hatte Iodarene mit Trimethylvinylsilan und äquimolaren Mengen an Silbernitrat, um die Desilylierung des Produktes zu unterdrücken, umgesetzt. Nach Tanaka<sup>104</sup> ist dieser Zusatz für die Reaktion von Vinylsilanen, die elektronegative Substituenten am Silizium tragen, nicht nötig. Auf diese Weise konnte Iodstilben mit Trithoxyvinylsilan mit Erfolg umgesetzt werden.

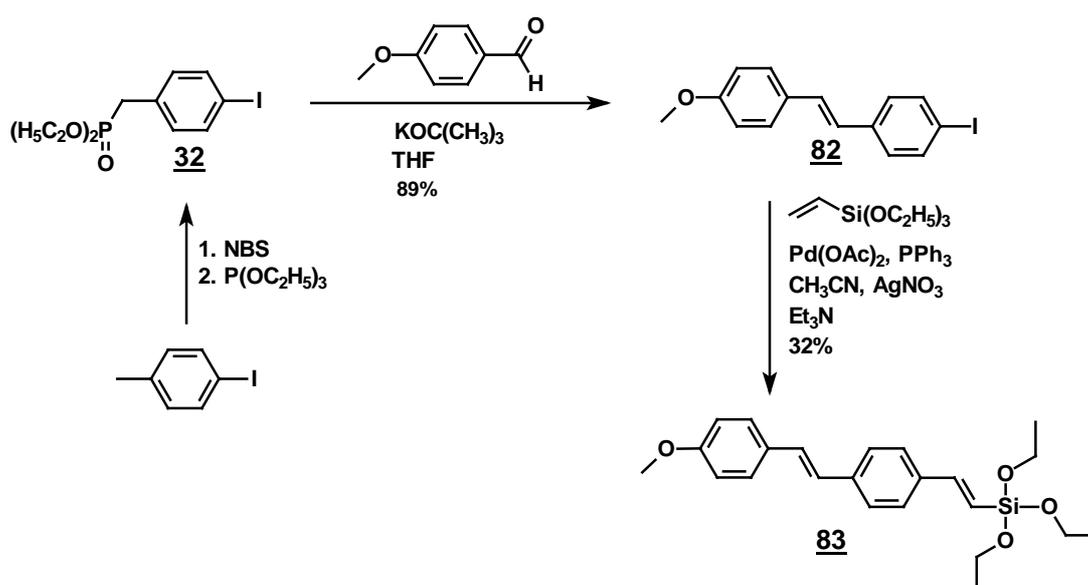


Abb. 3.15 Synthese von Stilbenylvinyltriethoxysilan **83**

Die Nachteile dieser Reaktionsführung sind die mäßige Ausbeute, der Einsatz der Iodverbindungen und die Verwendung aquimolarer Mengen an Silbersalzen, die sich für die Stabilität des Produktes im Reaktionsgemisch als notwendig erwiesen.

Wie im Kapitel 2 geschildert, wird die Reaktivität des Halogens durch die Dialkoxy-substitution stark herabgesetzt, die Darstellung dialkoxy-substituierter Divinylbenzole erforderte die reaktiveren Diiodderivate. Selbst wenn das Halogen über zwei Styrylgruppen vom 2,5-dialkoxy-substituierten Aromaten getrennt war (z.B. bei der Darstellung des höher konjugierten DivinylOPV **36**), konnten beim Einsatz von Bromverbindungen nur geringe Mengen an Produkt erhalten werden, während mit der Iod-Verbindung exzellente Ausbeute (88%) erhalten werden.

Mit der Verknüpfung des Halogens (Br, I) an die *m*-Positionen der terminalen Aromaten sollte der elektronische Einfluß der zwei Alkoxy-Gruppen auf das Halogen und damit dessen Reaktivität entkoppelt werden.

Zum Aufbau eines *m*-bromsubstituierten OPVs wird *m*-Brombenzaldehyd mit Natriumborhydrid zum *m*-Brombenzylalkohol reduziert. Dieser wird mit Phosphortribromid in das Bromid umgewandelt und anschließend mit Triethylphosphit in einer Michaelis-Arbusov-Reaktion zum Phosponester **84** umgewandelt. Bei der Reaktion dieses Phosponesters mit dem Stilbenaldehyd **60** erhält man das *m*-bromsubstituierte Dialkoxydistyrylbenzol **85** in guter Ausbeute.

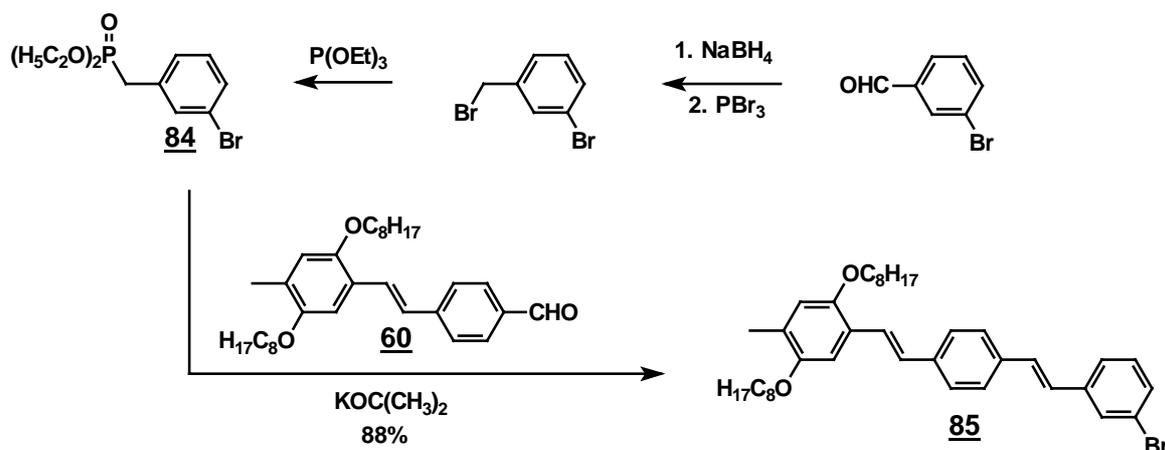


Abb. 3.16 Synthese von *m*-bromsubstituierte Dialkoxydistyrylbenzol **85**

Während die Umsetzung des *p*-bromsubstituierte Distyrylbenzols **90** erst bei höheren Temperaturen ( $T = 130\text{ °C}$ , 5 d) erfolgt und man als Hauptprodukt die debromierte Verbindung isoliert, verläuft die Vinylierung des *m*-bromsubstituierte Distyrylbenzol **87** mit Ethen glatt ( $T = 110\text{ °C}$ , 16 h) und das Vinyldistyrylbenzol **86** kann in guter Ausbeute (86%) isoliert werden. (Abb. 3.17)

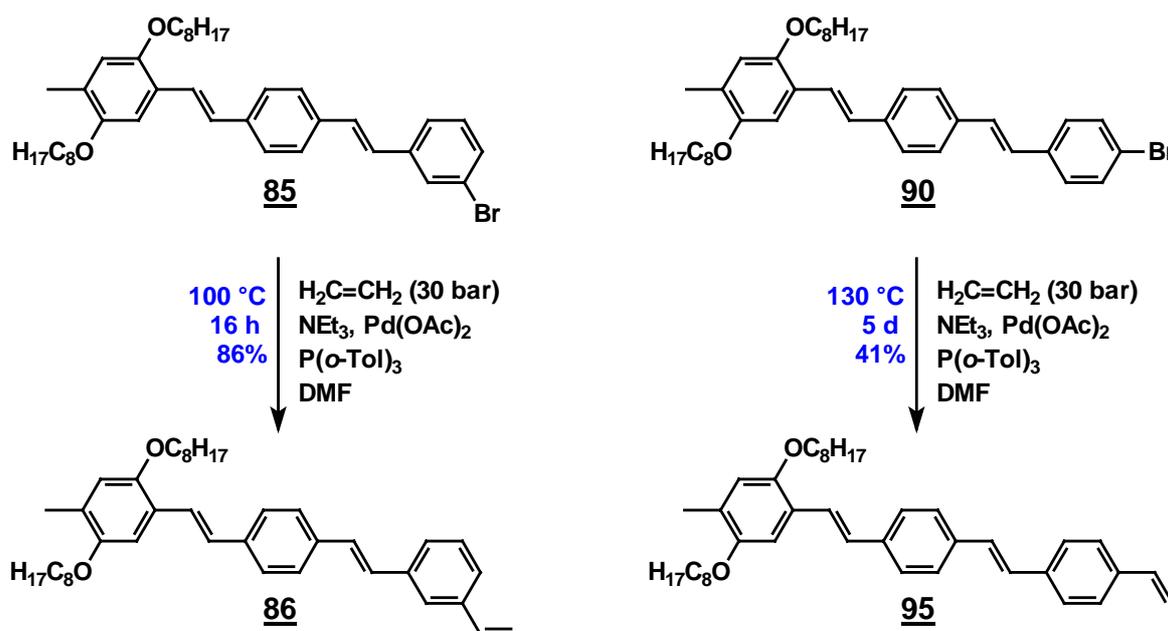
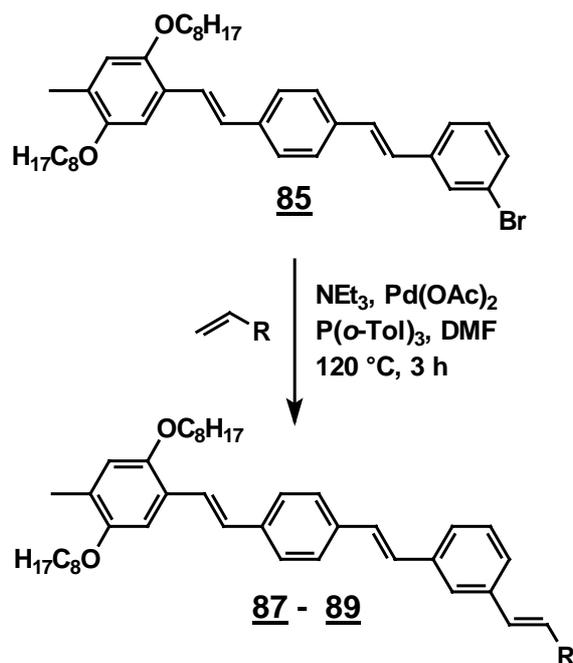


Abb. 3.17 Vinylierung von *m*- und *p*-bromsubstituierte Dialkoxydistyrylbenzol **85** und **90**

Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung des *p*-substituierten Verbindung **47** wird auch die Kupplung des *m*-bromsubstituierte Distyrylbenzols **85** mit verschiedenen Alkoxysilanen ( $T = 110\text{ °C}$ , 3 h) durchgeführt. Laut FD-Massenspektroskopie, neben dem Produkt werden unumgesetztes Edukt und debromierte Verbindung detektiert. Längere Reaktionszeiten begünstigen die Abspaltung der Kieselsäureestergruppen unter Bildung des vinyl- bzw. propenylsubstituierten Distyrylbenzols. Diese Fragmentierung begrenzt die - im Vergleich zu den *p*-Brom- oder *p*-Iodverbindungen deutlich erhöhte - Ausbeute, aber hier ist durch weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen (Katalysator, Temperatur) noch ein weitere Steigerung der Ausbeute zu erwarten. (Abb. 3.18)

Abb. 3.18 Synthese Alkoxysilyl-substituierter Distyrylbenzol **87** - **89**

	R	Ausbeute (%)
<b>87</b>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	31
<b>88</b>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	51
<b>89</b>	CH <sub>2</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	47

Tabelle 3.2 Alkoxysilyl-substituierter Distyrylbenzol **87** - **89**

Auch die elektronische Entkopplung von Silan- und Olefinteil, wie in der Umsetzung des Allyltriethoxysilans mit **90**, ermöglicht die Verknüpfung eines *p*-bromierten Dialkoxydistyrylbenzols. Die Ausbeute an Silyl-substituiertem OPV **91** beträgt hier 51%. Durch längere Reaktionszeit oder Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte jedoch bisher keine weitere Erhöhung der Ausbeute erzielt werden, da hier auch die Abspaltung der Kieselsäureestergruppe, unter Bildung des Propenyl-substituierten Distyrylbenzols, die begrenzende Folgereaktion darstellt. (Abb. 3.19)

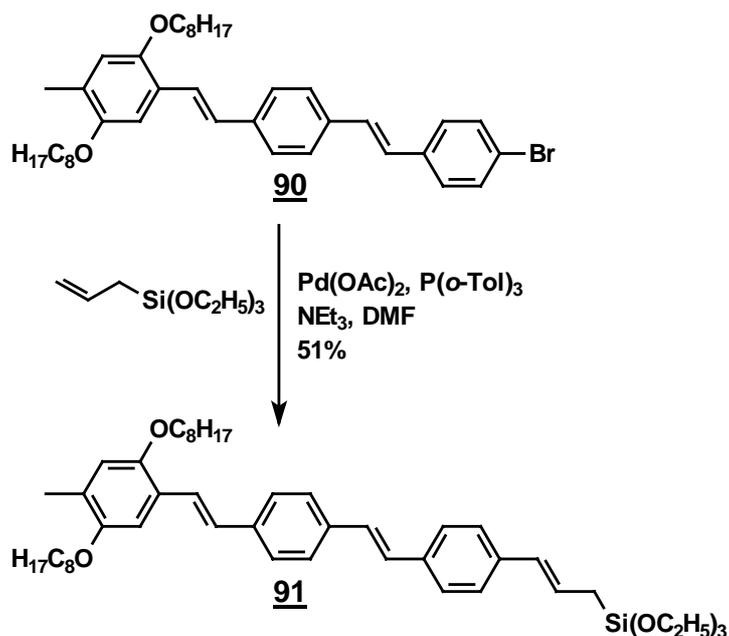


Abb. 3.19 Heck- Reaktion mit Allyltriethoxysilan

Als alternativer Zugang zu Alkoxysilylvinyl-OPVs wurde die gekreuzte Metathesereaktion<sup>108</sup> von Vinylsilanen mit VinylOPVs, mit Grubbs Rutheniumkatalysator,<sup>106, 107</sup> untersucht. Als „gekreuzt“ werden Metathesereaktionen zweier acyclischer Olefine bezeichnet. Da alle Schritte des katalytischen Cyclus reversibel sind, wird die erreichbare Ausbeute durch die Lage des chemischen Gleichgewichts vorgegeben. Das Gleichgewicht kann aber durch Entfernen eines der Produkt Komponenten aus den Reaktionsgemisch in die gewünschte Richtung verschoben werden.

Fischer<sup>105</sup> berichtete kürzlich über die gekreuzte Metathesereaktion von Vinylsilanen mit Styrol unter Verwendung von Grubbs Rutheniumkatalysator. Durch Entfernen des gebildeten Ethens aus dem Reaktionsgemisch konnten an der Vinylgruppe alkoxylierte Styrole in zum Teil quantitativen Umsätzen erzeugt werden.

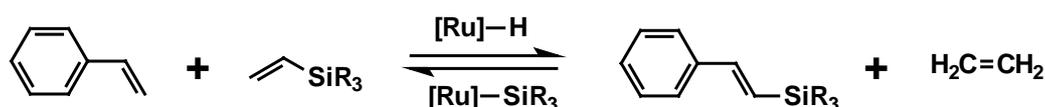


Abb. 3.20 Gekreuzte Metathese von Styrol mit Alkoxysilane

Die Umalkyldierung verläuft über einen Metallacyclobutankomplex. Zunächst wird aus dem Olefin **1** mit dem Katalysator der Metall-Carben-Komplex **2** gebildet. Dieser Komplex addiert sich an das Olefin **3**, wobei ein intermediärer Metallacyclobutankomplex gebildet wird, dessen nachfolgende [2+2]-Cycloreversion zu Produkten mit neu angeordneten Doppelbindungen führt.

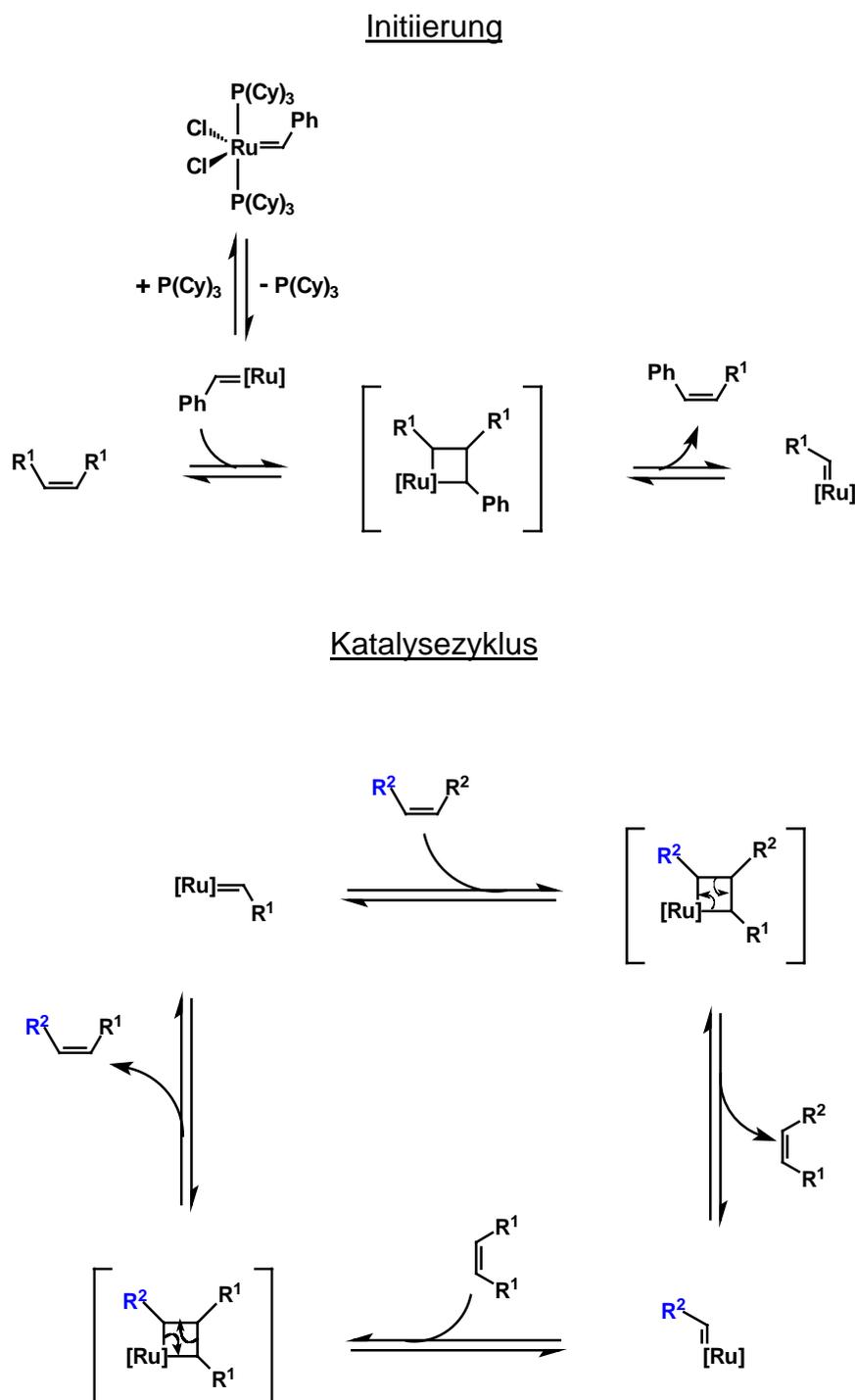


Abb. 3. 21 Ablauf der gekreuzten Metathese

Die für die Metathese notwendigen Ausgangsmaterialien, vinylsubstituierte Oligo(phenylen-vinyl)en **95** – **97**, wurden analog zu dem im Kapitel 2 beschriebenen Weg zur Vinylierung von Dihalogen-Aromaten mit Ethen durchgeführt. Auch hier erzwingt die Alkoxy substitution am Chromophor den Einsatz der Iodverbindungen. Im Gegensatz zu der Reaktion mit dem bromierten Alkoxy-OPV **90**, verläuft die Vinylierung der Iodverbindungen schon bei niedrigeren Temperaturen ( $T = 100-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 18 h).

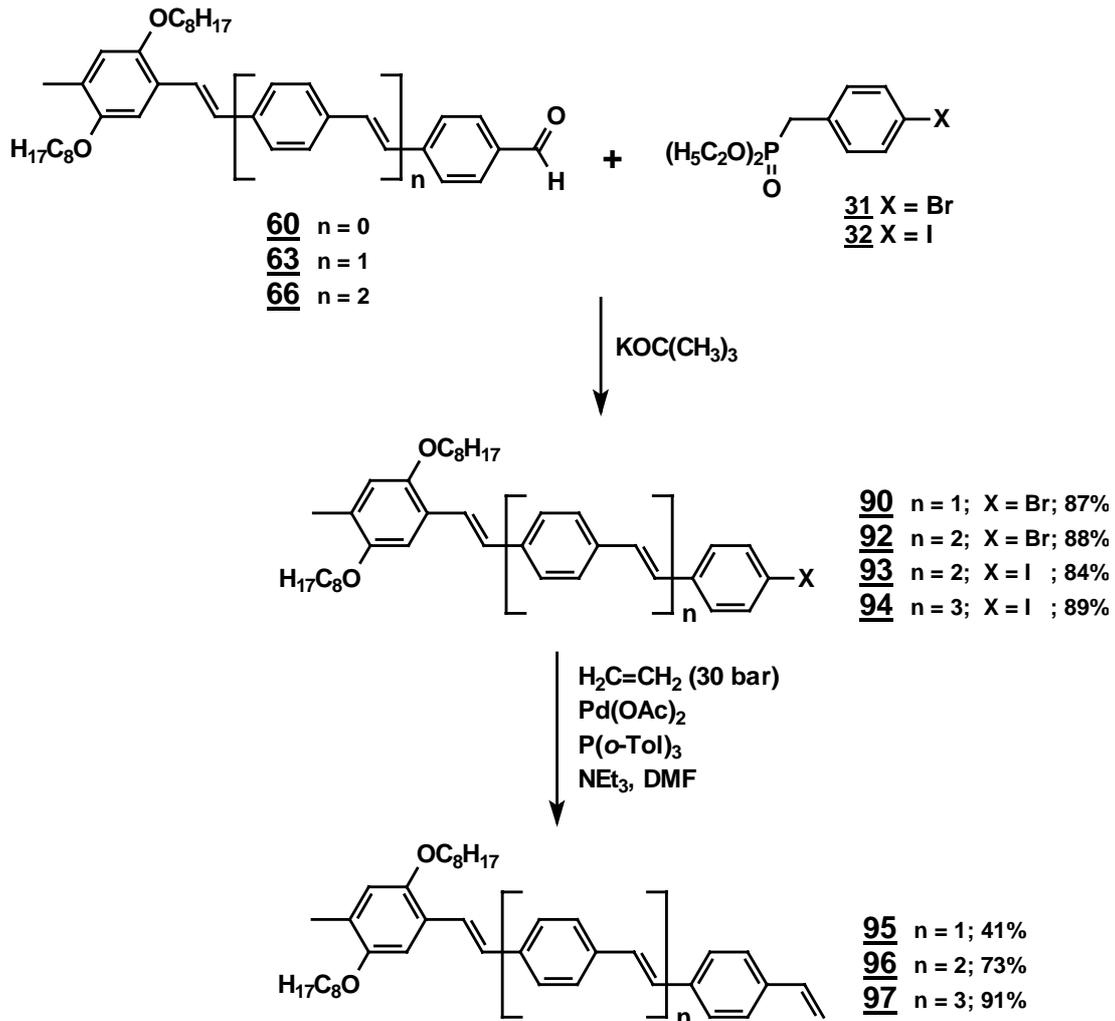


Abb. 3.22 Synthese von Halogen-substituierten OPVs und deren Vinylierung

Alternativ zu der Vinylierung der Iod-OPVs können diese Vinylverbindungen auch durch Horner-Olefinierung entsprechender stilbenoide Aldehyde mit Vinylbenzylphosphonat **98** in zum Teil sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Das Vinylbenzylphosphonat ist durch eine Heck-Reaktion von Ethen (70 bar,  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mit *p*-Brombenzylphosphonat oder durch die Michaelis-Becker-Umlagerung von *p*-Chlormethylstyrol zugänglich.<sup>109-111</sup> (Abb. 3.23)

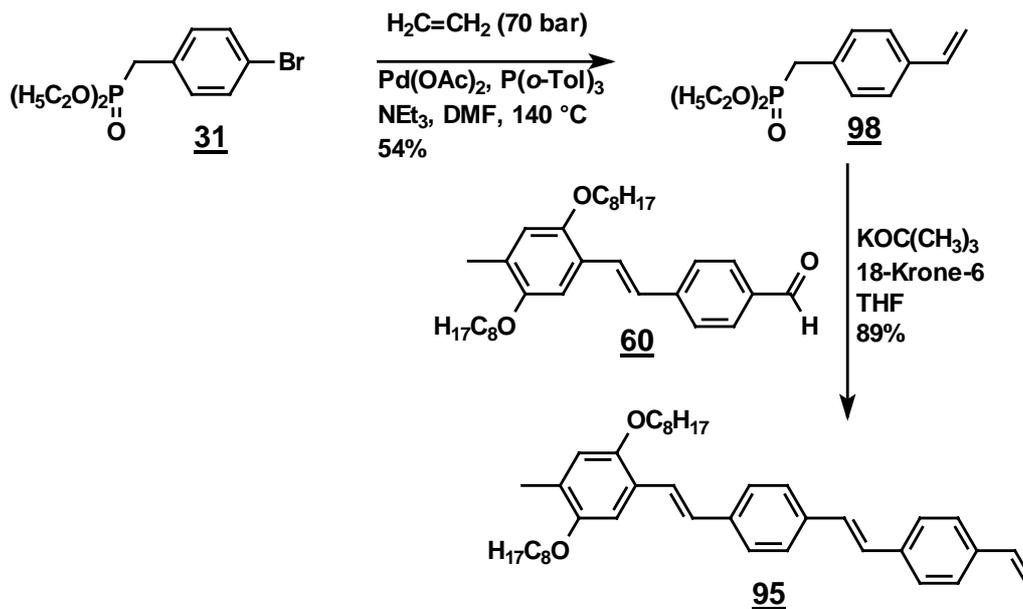


Abb. 3.23 Synthese von Diethoxyphosphorylmethylstyrol und Umsetzung zum Vinyl-distyrylbenzol **95**

Die gekreuzte Metathesereaktion der Vinyl-OPVs mit alkoxy-silyl-substituierten Alkenen und Grubbs Katalysator in Benzol wurde bei Raumtemperatur unter Entfernung des gebildeten Ethens durchgeführt.

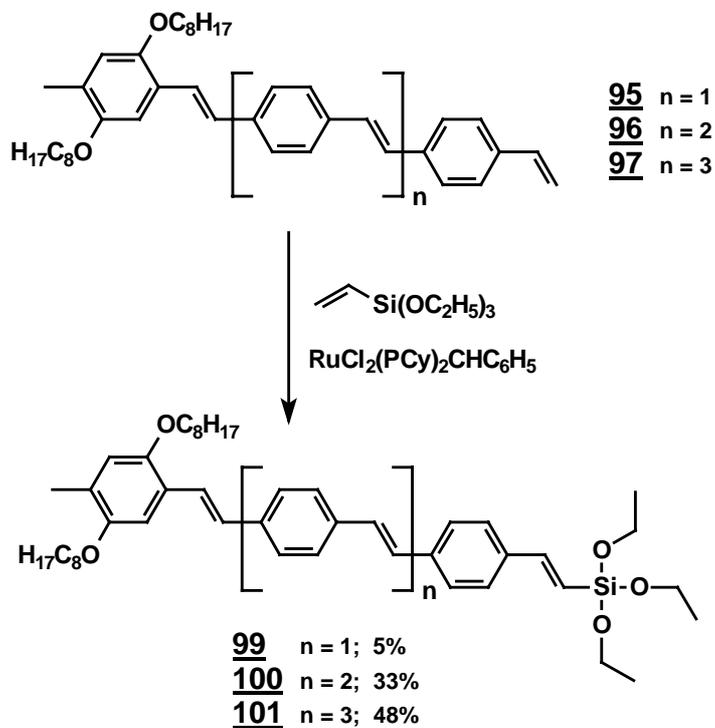


Abb. 3.24 Gekreuzte Metathese zu OPVs mit terminalen Alkoxy-silylvinyl Gruppen

Die Reaktionen kommen jedoch schon nach geringem Umsatz zum Erliegen; so ist die Umsetzung von Vinylstyrylbenzol **95** mit Triethoxyvinylsilan bereits nach 5% beendet. Weder durch längere Reaktionszeit, Zugabe von Katalysator, Erhöhung der Temperatur noch durch Ultraschall kann die Reaktion vervollständig werden. Das unumgesetzte Edukt kann jedoch säulenchromatographisch sauber zurückgewonnen werden und wieder zur Metathese verwendet werden. Bei weiterer Verlängerung des konjugierten Systems (**96**, **97**) kommt es zu einer erheblichen Verbesserung des Umsatzes und die Zielverbindungen **100**, **101** werden mit 33% bzw. 48% Ausbeute isoliert.

Durch diese Reaktionen lassen sich die alkoxyisilylsubstituierten OPVs **99** - **101** aufbauen. Die analogen Umsetzungen zu Diethoxymethylvinylsilyl-substituierten OPVs, die später zu linearen Polysiloxanen umgewandelt werden sollen, konnten weder auf der Heck- noch auf der Metatheseroute beobachtet werden. Auch die Versuche zur Umwandlung der Triethoxysilylverbindungen durch Umsetzung mit Methyllithium oder Methylmagnesiumbromid verliefen sehr uneinheitlich, so daß eine Isolierung des Diethoxymethylsilyl-OPVs nicht möglich ist.

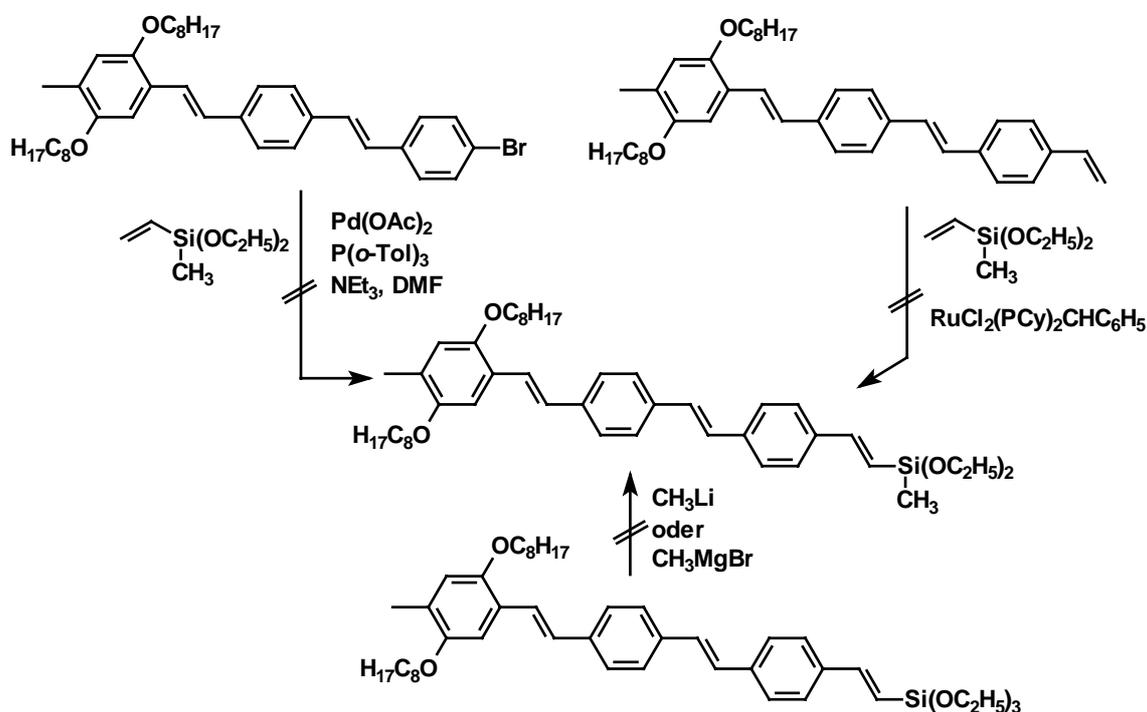


Abb. 3.25 Versuchte Synthese von DiethoxymethylvinylOPV

In Abbildung 3.26 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der OPVs **99**, **100** und **101** zusammengefasst. Die Absorptionsmaxima liegen bei 386, 401, und 410 nm. Während die Verlängerung des konjugierten Systems eine deutliche Rotverschiebung der Absorption zeigt, tritt in der Emission beim Übergang von der Distyryl- **99** (479 nm) zur Tristyrylverbindung **100** (482 nm) nur noch ein kleiner Shift von 3 nm auf. Bei einer Verlängerung des Chromophors der vierkernigen Verbindung **100** zum fünfkernigen OPV **101** sind die Fluoreszenzspektren dagegen quasi identisch.

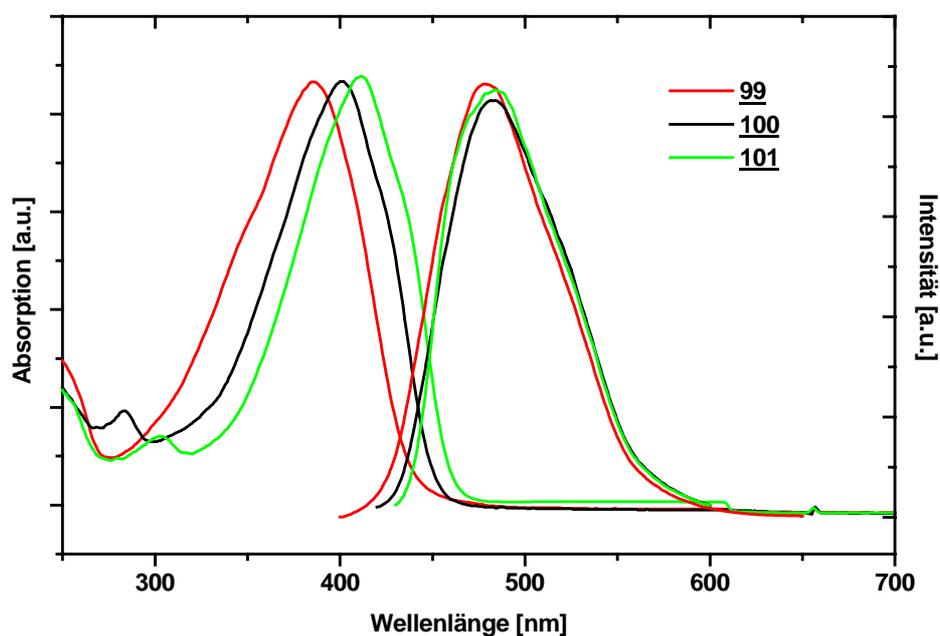


Abb. 3.26 Absorptions- und Emissionsspektren von **99**, **100** und **101** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Abs}}$ [nm] ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}$ [nm] ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
<b>99</b>	386	479
<b>100</b>	401	482
<b>101</b>	410	482

Tabelle 3.3 Messdaten zu den Spektren in Abbildung 3.26

Die Kupplung von Brom- und Iod-oligo(phenylenvinyl)en mit Ethen oder Styrolen über die Heck-Reaktion wurde mehrfach im vorigen Kapitel mit Erfolg eingesetzt. Diese Reaktion zur Verlängerung des konjugierten System sollte auf die Synthese von OPVs mit Dialkoxysilylgruppen angewendet werden. Dazu wird anstelle des Vinylsilans ein Styrol mit Alkoxysilylgruppen eingesetzt, so daß es möglich ist, Oligo(phenylenvinyl)en, die eine terminale Dialkoxysilylgruppe direkt am Aromaten tragen, zu erhalten. Diese Verbindungen waren, wie zu Beginn dieses Kapitels geschildert, durch Metallierung und Wurtz-Kupplung nicht zugänglich.

Zur Synthese des *p*-Bromstyrols wird *p*-Bromacetophenon mit Natriumborhydrid zum *p*-Brombenzylalkohol reduziert. Dieser wird mit Phosphortribromid in das Bromid umgewandelt und anschließend mit Kalium-*tert*-butylat dehydrobromiert. Das Diethoxymethylsilylstyrol konnte in einer Eintopfreaktion aus Bromstyrol und Überschuß an Triethoxymethylsilan in 41% Ausbeute erhalten werden,<sup>114</sup> wobei ein großer Anteil des Produktes während der Destillation durch Polymerisation verloren ging.

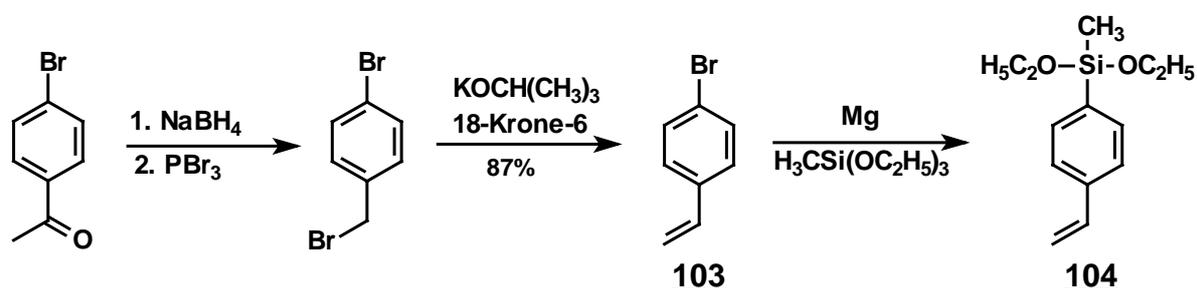


Abb. 3.27 Synthese von Diethoxymethylsilylstyrol **104**

Zur Verknüpfung des Silylstyrols mit OPVs wurden, wie bei den Umsetzungen mit Triethoxyvinylsilan, die Iod-substituierten Oligo(phenylenvinyl)en eingesetzt. Bei diesen Umsetzungen wurde jedoch statt der Zielverbindung, neben etwas deiodierter Ausgangsverbindung, hauptsächlich das laut FD-Massenspektroskopie und NMR-Untersuchung symmetrische Biphenyl (**106**) gebildet. Anstelle einer Heck-Reaktion wurde hier eine Palladium-katalysierte Ullmann-Kupplung<sup>112, 113</sup> beobachtet. Unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne den Zusatz der Silylstyrols, wurde das Biphenyl in 37% Ausbeute isoliert.

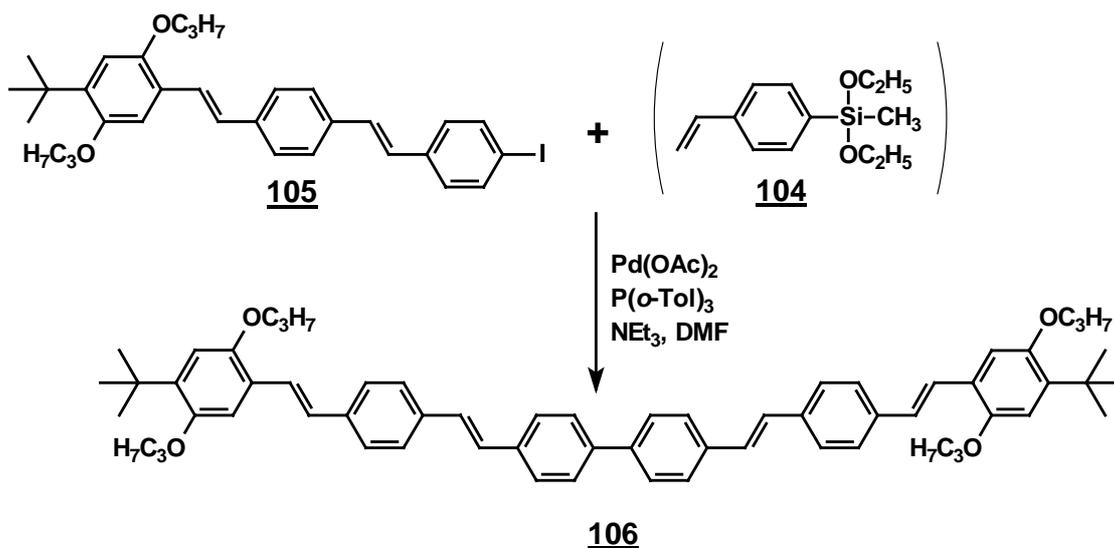


Abb. 3.28 Bildung substituierter Biphenylene aus IodOPVs

Die Iod-substituierten OPVs, die für die Umsetzungen mit Ethen, Styrol und Triethoxyvinylsilan erfolgreich eingesetzt wurden, scheinen hier zu reaktiv zu sein. Um das Produkt erhalten zu können, wurden die bromierten Analoga verwendet.

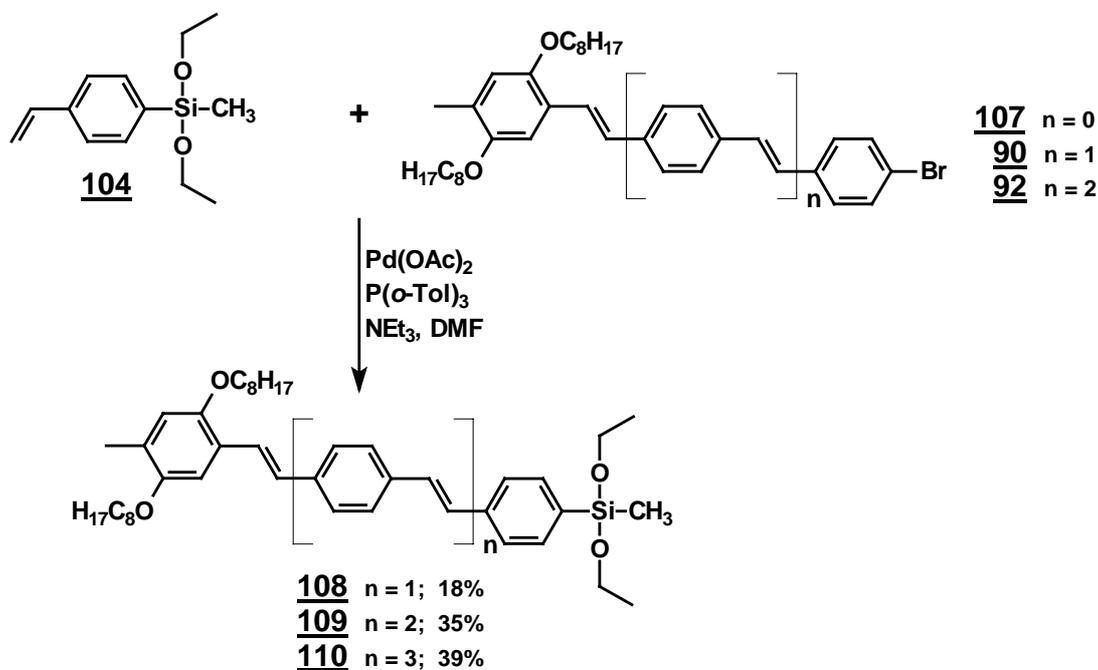


Abb. 3.29 Synthese von Diethoxymethylsilyl-substituierter OPVs

Unter den gleichen Bedingungen wie bei den Iod-OPVs können diese bromierten Verbindungen mit Diethoxymethylsilylstyrol zu den Diethoxysilylsubstituierten OPVs **108** - **110** verlängert werden. Biphenyle wie **106** als Nebenprodukte konnten FD-massenspektroskopisch nicht detektiert werden.

Wie bei der Metathesereaktion, steigt auch hier die Ausbeute bei der Verlängerung des konjugierten Systems deutlich an. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Kieselsäureester ist bei diesen Diethoxysilanen (**108** - **110**) deutlich höher als bei den oben beschriebenen Triethoxysilanen. Bei der wässrigen Aufarbeitung sind unbedingt Ammoniumsalze und DMF sehr sorgfältig zu entfernen, da anderenfalls die Alkoxysilylgruppen partiell hydrolysiert werden und unter Bildung von Silandiolen und deren Kondensationsprodukte weiterreagieren.

Mit Dibrombenzolen **111** oder -distyrylbenzolen **112** können durch die Umsetzung mit dem Silylstyrol **104** stäbchenförmige Chromophore mit zwei terminalen Kieselsäureesterfunktionen direkt am Aromaten synthetisiert werden. Bei der Umsetzung von Dibromdistyrylbenzol mit Silylstyrol konnte auch das Zwischenprodukt **114a** isoliert werden.

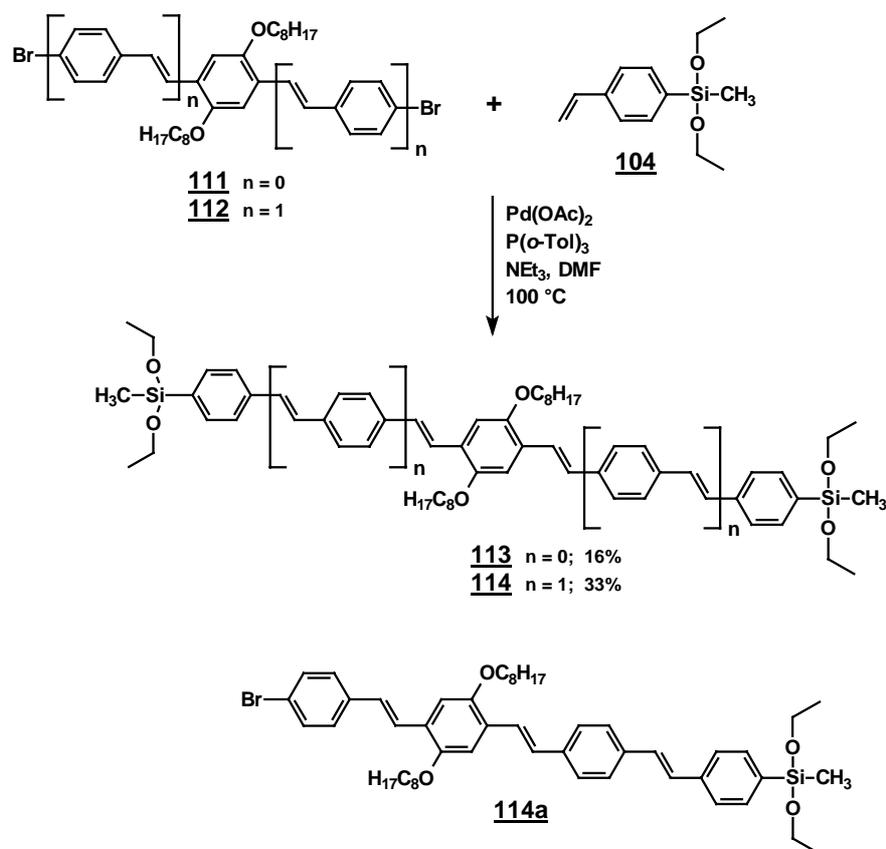


Abb. 3.30 Synthese von Oligo(phenylvinylene)n mit zwei Kieselsäureestergruppen

Abbildung 3.31 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Alkoxysilyl-substituierten OPVs **108**, **109** und **110**. Die Absorptionsspektren der Verbindungen **108**, **109** und **110** zeigen mit zunehmender Länge des konjugierten Systems eine ausgeprägte Rotverschiebung der Maxima. Für die Emission wird beim Übergang vom 3-kernigen (**108**) zum 4-kernigen OPV (**109**) eine Rotverschiebung von 20 nm beobachtet. Bei einer weiteren Verlängerung zum fünfkernigen (**110**) jedoch nur eine geringfügige Bathochromie (2 nm). Hier scheint der Grenzwert für die Verschiebung der Emissionsmaximums erreicht zu sein. Wie bei den analogen Verbindungen **99** – **101** bewirkt die terminale Alkoxy substitution eine Konvergenz der Fluoreszenz für Chromophore ab ca. 4 Aromaten.

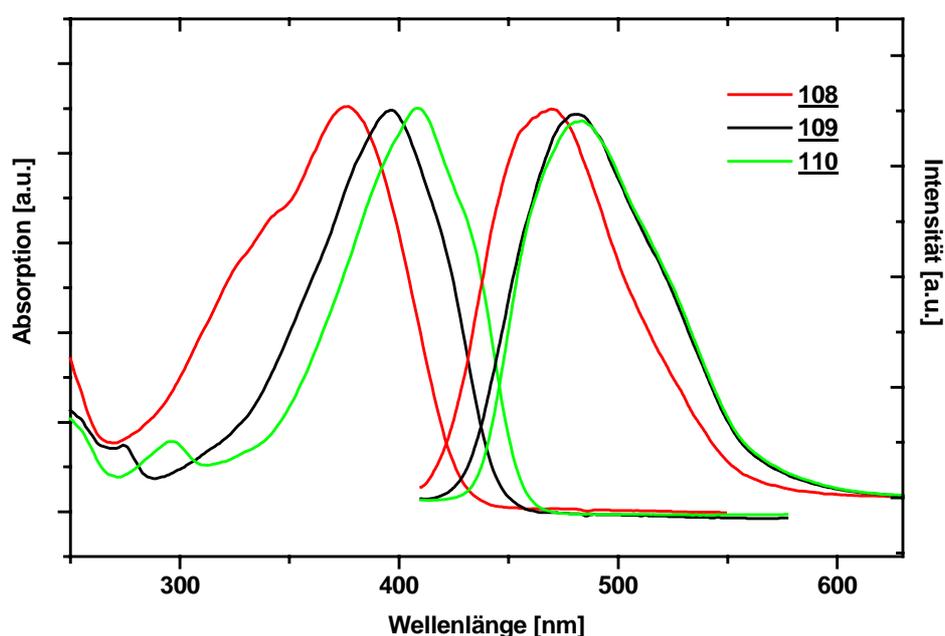


Abb. 3.31 Absorptions- und Emissionsspektren Alkoxysilyl-substituierter OPVs **108**, **109** und **110**

	$\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$ [nm] (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ [nm] (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
<b>108</b>	376	470
<b>109</b>	396	480
<b>110</b>	409	481

Tabelle 3.4 Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindungen **108**, **109** und **110**

Die im Vorangegangenen synthetisierten alkoxy-substituierten OPVs sind stark fluoreszierende Chromophore mit relativ geringer Elektronenaffinität. Für den Aufbau von LED's werden auch konjugierte Materialien hoher Elektronenaffinität benötigt. Dazu werden besonders häufig 2,5-Diaryl-1,3,4-oxadiazole eingesetzt, die als Elektronenleiter Anwendung finden.

Zur Verknüpfung konjugierter Verbindungen hoher Elektronenaffinität mit Kieselsäureestergruppen wurden die im vorigen erfolgreich genutzten Reaktionswege untersucht. Die Heck-Reaktion des *p*-Bromphenyl- $\alpha$ -naphthyl-1,3,4-oxadiazol **43** mit Allyltriethoxysilan zu **117** gelingt in fast 70% Ausbeute, die Umsetzungen mit Vinyltriethoxysilan (zu **116**) und dem Vinylphenylkieselsäureester (zu **118**) noch in 31 - 54% Ausbeute. Bei den Umsetzungen mit Triethoxyvinylsilan und Diethoxysilylstyrol **104**, nicht jedoch bei der Reaktion mit Diethoxymethylvinylsilan, wurde auch hier als Nebenreaktion die Palladium-katalysierte Ullmann-Kupplung beobachtet. Die Produkte (**116**, **118**) werden von dem symmetrischen Biphenyl **119** als Nebenprodukt begleitet, wobei Biphenyl **119** auch in Abwesenheit der Vinylkomponente entsteht. Bei der Kupplung mit Diethoxymethylvinylsilan tritt dagegen die Abspaltung der Kieselsäureestergruppe unter der Bildung der Vinylverbindung **44** als die die Reaktionszeit und -temperatur limitierende Folgereaktion ein.

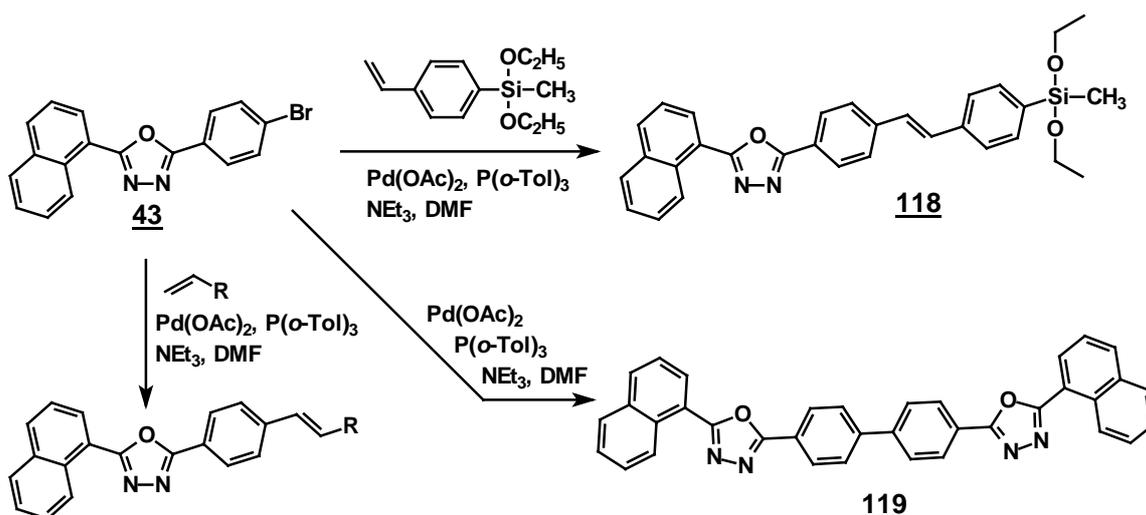


Abb. 3.32 Synthese Alkoxy-silyl-substituierter-2,5-diaryl-1,3,4-Oxadiazole

	R	Ausbeute (%)
<b>115</b>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	42
<b>116</b>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	54 + ( <b>119</b> )
<b>117</b>	CH <sub>2</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	68

Tabelle 3.5 Alkoxysilyl-substituierter-2,5-diaryl-1,3,4-Oxadiazole **115** - **117**

Auf dem Wege der gekreuzten Metathesereaktionen von Styrol **44** mit Vinyltriethoxysilan wurden ähnliche Ergebnisse wie bei den Alkoxy-OPVs erzielt. So wird das Produkt **115** durch die Umsetzung des Styrols **44** mit Diethoxymethylvinylsilan nur in Spuren gebildet und auch mit Triethoxyvinylsilan ist der Umsatz nicht über 12% zu bringen.

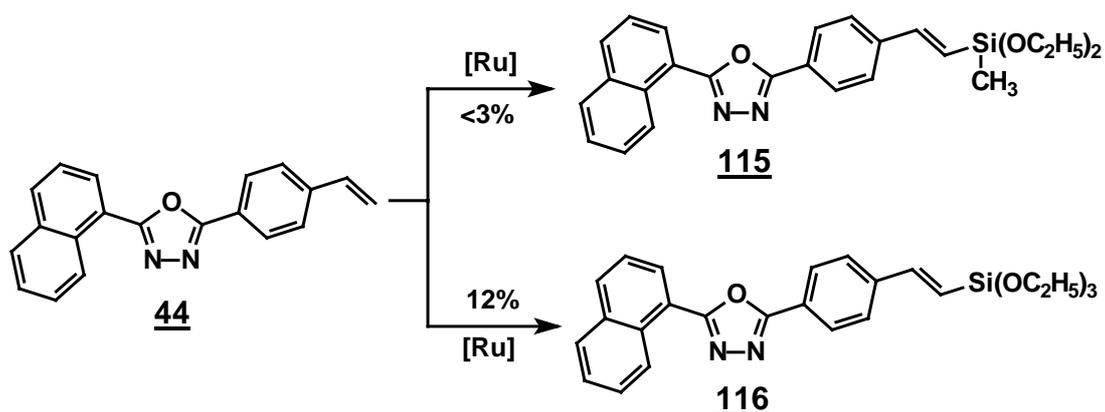


Abb. 3.33 Gekreuzte Metathese zu Alkoxysilyl-substituierten-2,5-diaryl-1,3,4-Oxadiazolen

Das Diethoxymethylsilylstilbenyl-naphthyl-oxadiazol **118** erweist sich wie die anderen Diethoxysilylverbindungen als deutlich empfindlicher gegenüber hydrolytischen Bedingungen. Die Kondensation der Silandiole führt zu Cyclosiloxanen, die amorphe Film bilden (**118a**).

Alternativ zur Verknüpfung über Siloxan-gruppen kann Naphthyloxadiazolylstyrol **44** radikalisch zum Homopolymer **121** oder mit Methacrylsäure-ethylester copolymerisiert (zu **120**, die Monomere sind im Verhältnis 1:1 in das Polymer eingebaut) werden. Während **121** eine hohe Kristallisationstendenz aufweist, bildet das Copolymer **120** transparente Filme auf Glas, durch GPC-Analyse (THF, Polystyrol-Standard) konnte beim Copolymer **120** ein Gewichtsmittel von  $M_w = 2.8 \times 10^3$  g/mol gefunden werden.

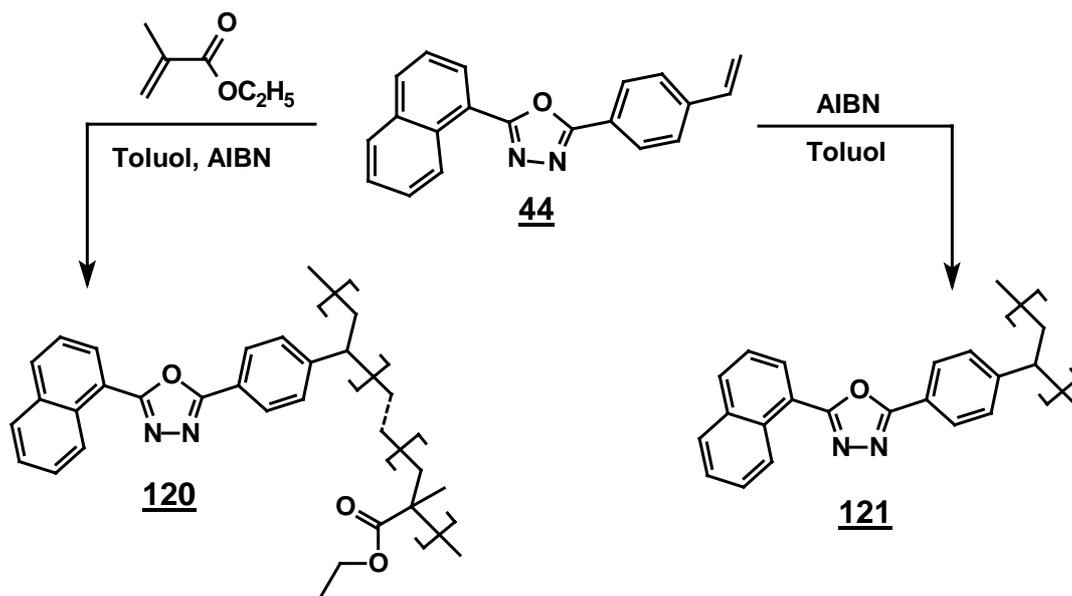


Abb. 3.34 Radikalische Polymerisation von Vinylphenylnaphthyloxadiazol

### 3.3 Polysiloxane mit über Spacer angeknüpften Oligo-(phenylenvinyl)en

Die Hydrosilylierung, Addition von H-Si-Bindungen an olefinische Doppelbindungen unter Katalyse, besonders von Pt-Verbindungen, ist eine der wichtigsten Reaktionen zur Synthese organischer Silizium Verbindungen.

Die Herstellung von 4-(2-Trichlorsilylethyl)pyridin durch Addition von Silicochloroform an die Doppelbindung von 4-Vinylpyridin wurde in der Literatur<sup>122</sup> beschrieben. Die Reaktion wurde in einem Druckgefäß durchgeführt und führte in guter Ausbeute zum Rohprodukt **122**, das dann direkt mit Orthoameisensäuretriethylester und katalytischen Mengen Aluminiumchlorid versetzt wurde um die Chlor-Atome gegen Ethoxy-gruppen auszutauschen.

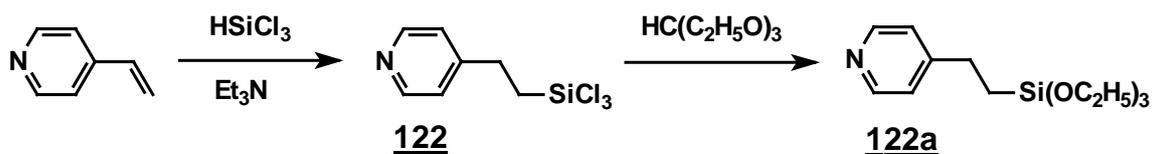


Abb. 3.35 Synthese von 4-(2-Trichlorsilylethyl)pyridin

In einem Versuch zur Übertragung dieses Reaktionsprinzips, Addition von  $\text{HSiCl}_3$  an polarisierte Doppelbindung, auf höher konjugierte Verbindung wurde 4'-Cyanovinylstilben (**123**) mit Silicochloroform umgesetzt, um Silizium über eine Ethylengruppe mit dem Chromophor zu verknüpfen.

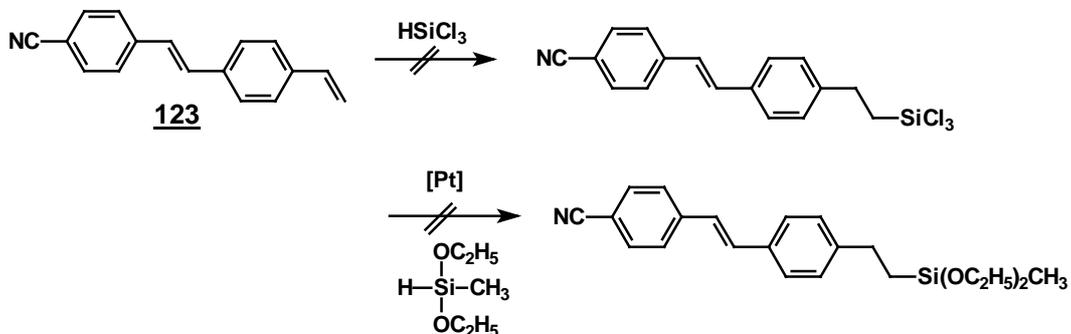


Abb. 3.36 Versuchte Hydrosilylierung von 4'-Cyanovinylstilben

Diese Experimente führten leider nicht zu dem gewünschten Ergebnis, auch bei Katalyse durch Platin ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) konnte an diesem Stilben mit Diethoxymethylsilan keine Bildung der C-Si-Bindung beobachtet werden.

Selbst bei einem 1-Alkenylverknüpfte Stilben (**125**) konnte keinerlei Hydrosilylierung erreicht werden, obwohl solche Reaktionen in der Literatur<sup>131-133</sup> für die Bildung zahlreicher Organo-Si-Verbindungen beschrieben sind.

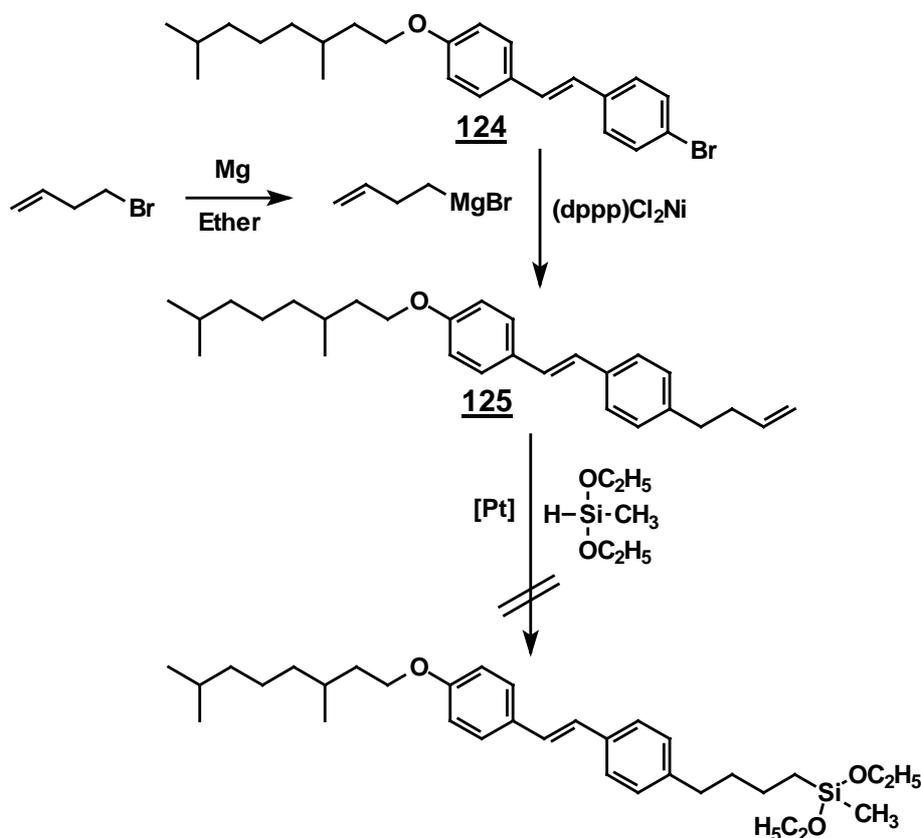


Abb. 3.37 Versuchte Hydrosilylierung eines 1-Alkenylverknüpften Stilbens **125**

Aminopropyltriethoxysilan wurde mit Erfolg von Müllen<sup>123</sup> für Perylene und von Boliot<sup>124</sup> und Frechet<sup>125</sup> für Coumarin-Farbstoffe eingesetzt, um amidische Verknüpfungen von Kieselsäureestern und funktionalen Einheiten zu erhalten.

Um OPVs über Spacer an Alkoxysilylgruppen zu verknüpfen, lassen sich auf dem Wege der Kondensation der Oligostyrylaldehyde **59**, **135a**<sup>120</sup>, **132** und **133** mit 3-Aminopropyltriethoxysilan oder -diethoxysilan zu den Schiffsbasen **134** - **137** und deren Reduktion mit Cyanborhydrid<sup>126</sup> in Chloroform, besser in Toluol, die sekundären Amine **138** - **141** in exzellenten Ausbeuten erhalten (Abb. 3.38). Die sauer katalysierte Hydrolyse der Dialkoxysilansäureester führt dann zu einem Gemisch cyclischer Tri- und Tetrasiloxane, wobei die vorher öligen Monomere in glasartig erstarrende Festkörper übergehen.

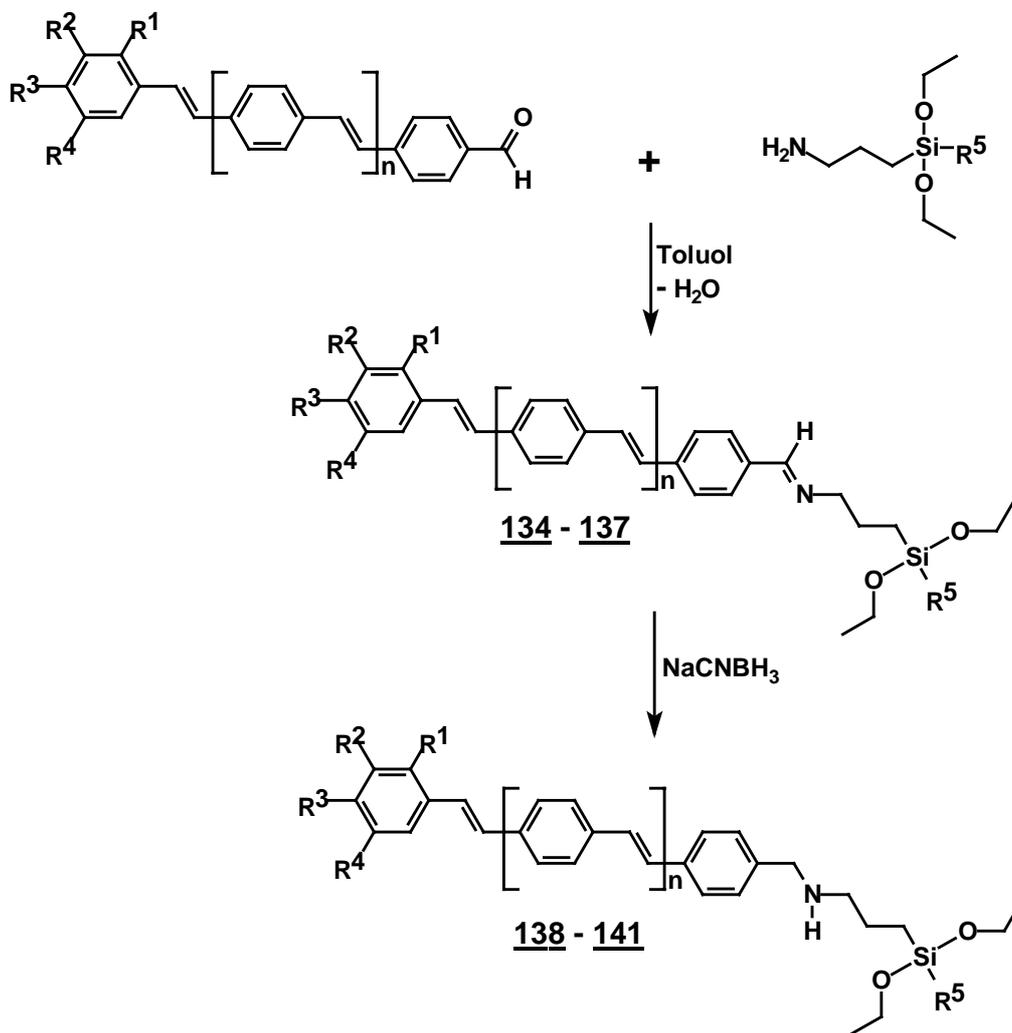


Abb. 3.38 Verknüpfung von OPVs mit Kieselsäureestern über Amin-Spacer

	n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
<b><u>134</u></b>	0	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
<b><u>135</u></b>	0	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>
<b><u>136</u></b>	1	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>
<b><u>137</u></b>	1	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b><u>138</u></b>	0	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
<b><u>139</u></b>	0	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>
<b><u>140</u></b>	1	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>
<b><u>141</u></b>	1	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Tabelle 3.6 Schiffsche Base **134** – **137** und Amine **138** – **141**

Die Synthese der Oligostyrylaldehyde **132** und **133** wurde analog der im Kapitel 3.1.2 (Abb. 3.4) beschriebene Route durchgeführt. In einer Horner-Reaktion werden die Aldehyde **126a** und **127a**<sup>120</sup> mit dem Phosphonester **61** zu den Stilbencarbonsäureestern **126** und **127** umgesetzt. Diese werden mit LiAlH<sub>4</sub> zu den Benzylalkoholen **128** und **129** reduziert und durch Umsetzung mit Phosphortribromid und anschließenden Michaelis-Arbuzov-Reaktionen zu den Phosphonestern **130** und **131** aufgebaut. Durch Verknüpfung dieser Phosphonester mit Terephthalaldehydmonodiethylacetal und anschließender Hydrolyse der gebildeten Acetale erhält man die Aldehyde **132** und **133**.

Werden statt Aldehyden Carbonsäuren mit Aminopropylsilanen kondensiert, gelingt eine Verknüpfung der Chromophore mit Alkoxysilanen über Amide wie bei **142**. Bei der wäßrigen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erwies sich diese Verbindung als ausgesprochen hydrolyseempfindlich und kondensierte schnell zu einem Gemisch linearer und cyclischer Tri- und Tetrasiloxane (**143**).

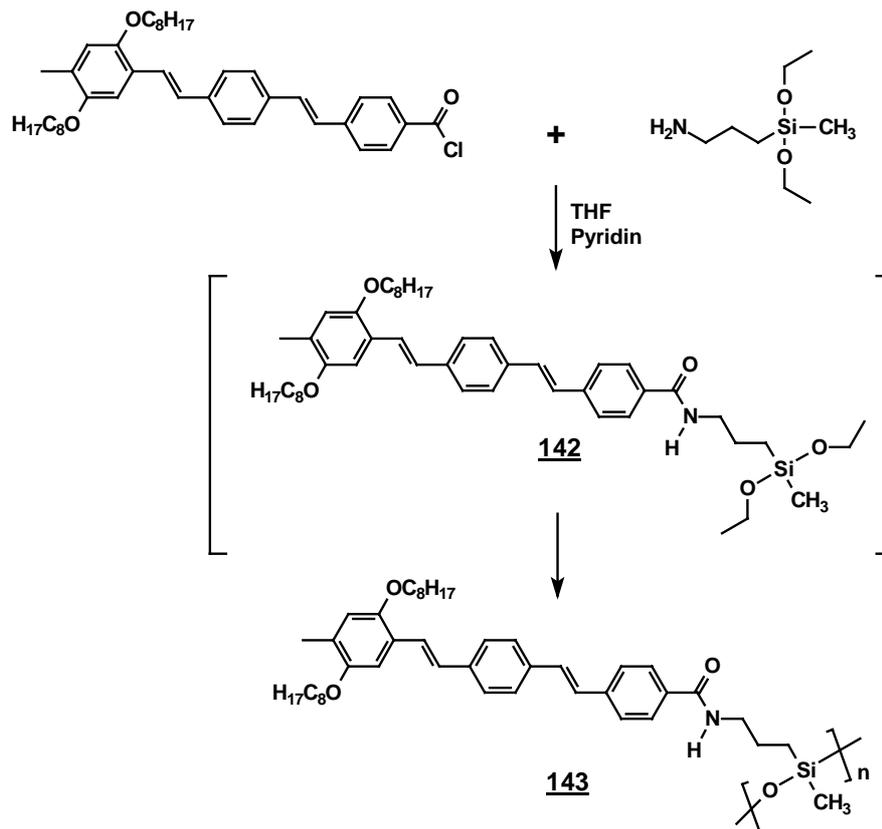


Abb. 3.39 Verknüpfung von OPVs mit Kieselsäureestern über Amid-Gruppen

## 4 Hydrolyse der alkoxy-silyl-substituierten OPVs

Aufbauend auf den bisher gewonnenen Di- und Trialkoxy-silyl-substituierten Chromophoren wurde versucht, durch Hydrolyse und Kondensation Oligo- bzw. Polysiloxane mit fluoreszierenden Seitengruppen zu erzeugen.

Die bi- und trifunktionellen Monomere werden in einem Chloroform/ Ethanol Gemisch (1/1) sauer hydrolysiert

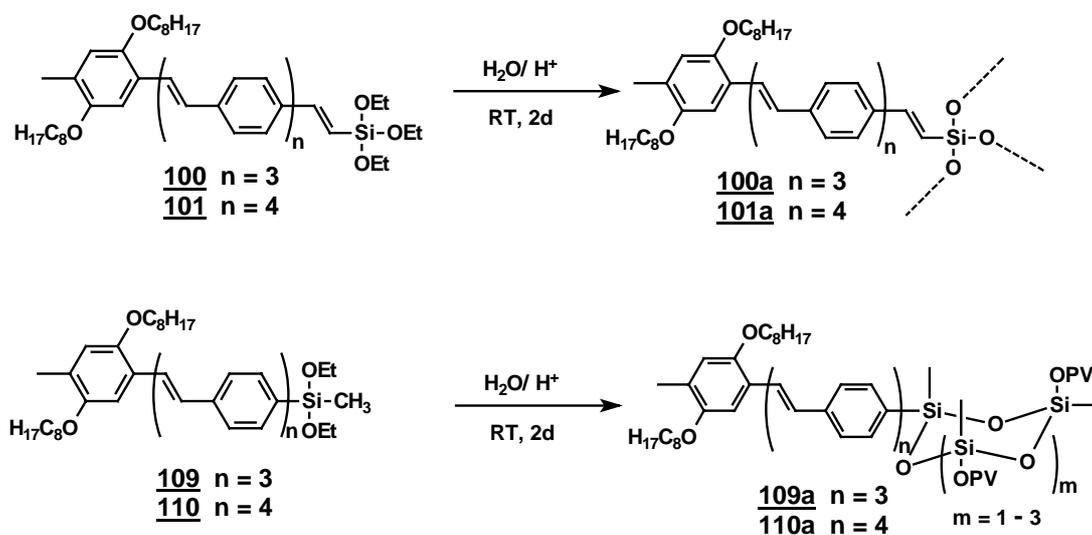


Abb. 4.1 Hydrolyse der Di- und Trialkoxy-silyl-substituierten OPVs

Maldi-TOF-massenspektroskopische Untersuchung der Kondensationsprodukte von Dialkoxy-silyl-OPVs haben gezeigt, daß aus diesen bifunktionellen Monomeren Cyclotri-, tetra- und pentasiloxane gebildet wurden. Die Verbindungen sind in Chloroform sehr gut löslich und können zu Filmen gegossen werden.

Während die Basen katalysierte (Me<sub>4</sub>NOH) Ringöffnung der Oligosiloxane zur Spaltung der Aryl-Si-Bindung führt (vergl. Kapitel 3.1), gelingt durch Anwendung von Zinn(II)-octoat die Ringöffnung zur Polymerisation der Cyclosiloxane **109a**. Nach GPC-Analyse (THF, Polystyrol Standard) konnte bei dem resultierenden Material ein Gewichtsmittel Mw = 2.4 x 10<sup>4</sup> g/mol gefunden werden.

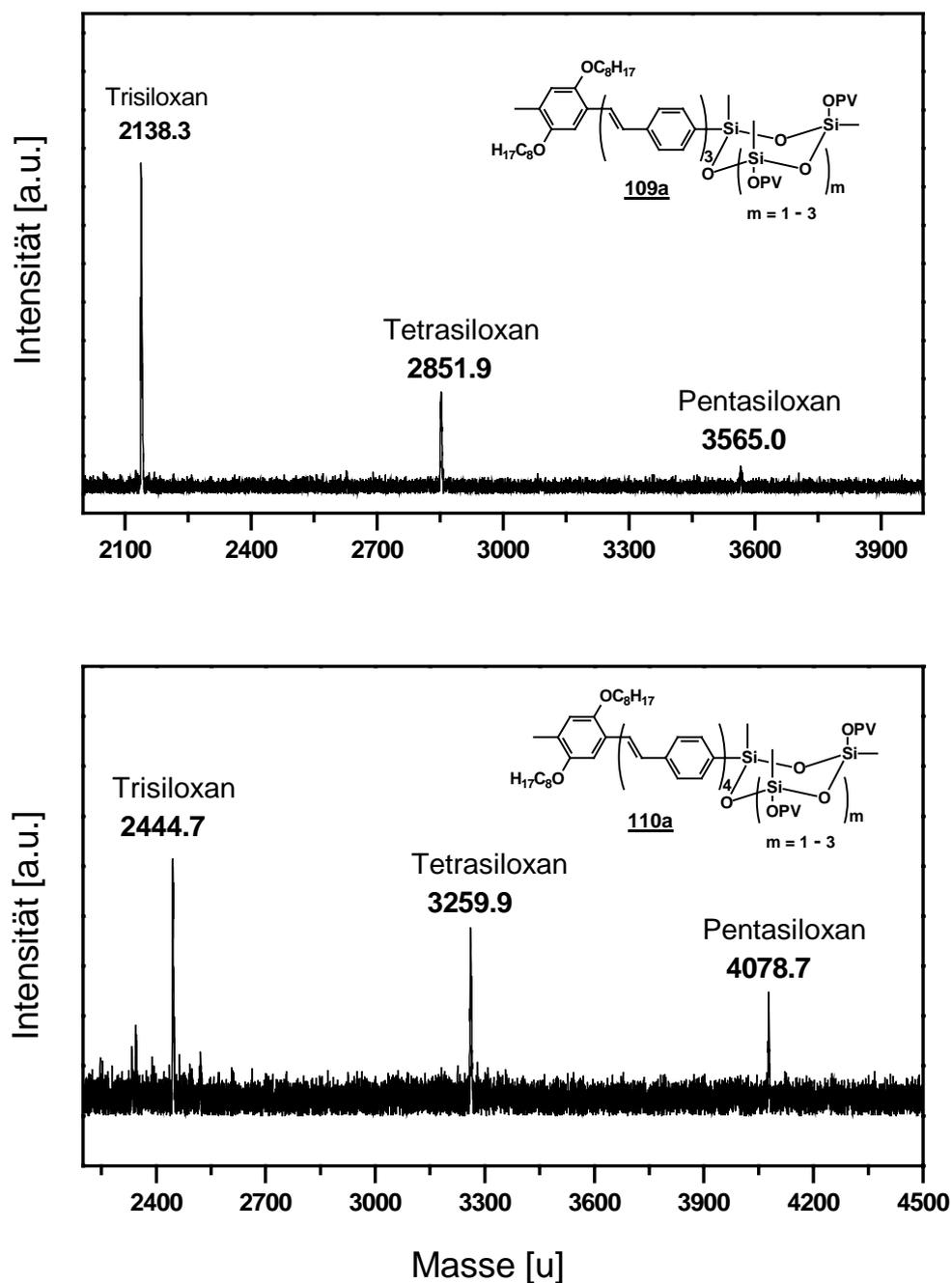


Abb. 4.2 Maldi-TOF-spektren der Cyclosiloxane **109a** und **110a**

Die Kondensationsprodukte der Trialkoxysilyl-OPVs zeigt in den Maldi-TOF-Massenspektren keine Oligomeren unter einem Molekulargewicht von  $10^4$  g/mol.

Die Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC wurde dann exemplarisch an **101a** durchgeführt. Es konnten Oligomere mit dem Zahlenmittel  $M_n = 3.1 \times 10^4$  g/mol und dem

Gewichtsmittel  $M_w = 8.9 \times 10^4$  g/mol, gefunden werden. Das gelbe, fluoreszierende Polymer ist in Chloroform noch sehr gut löslich und filmbildend.

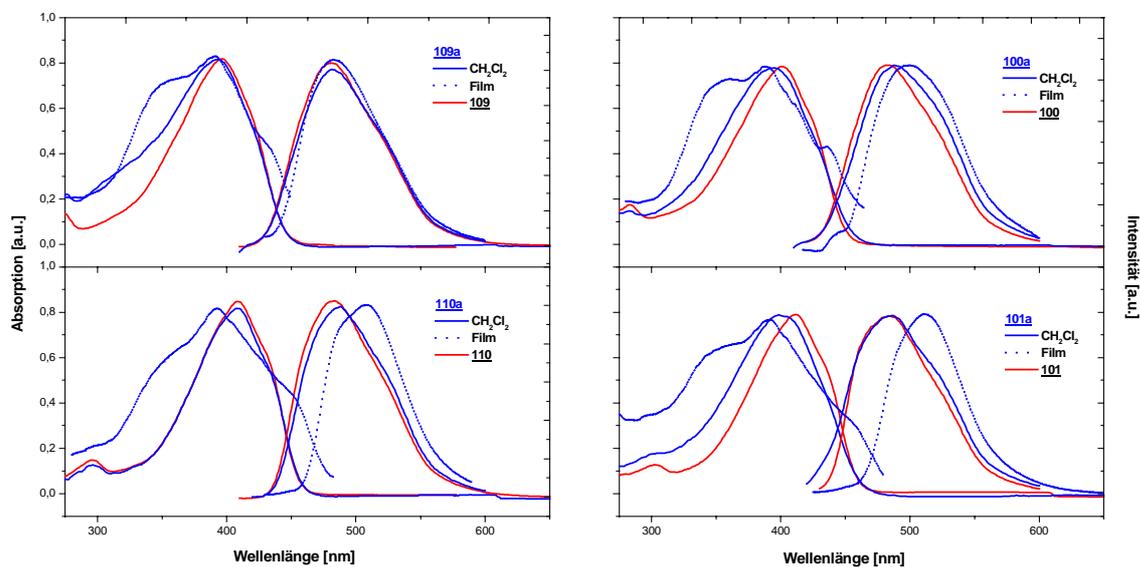


Abb. 4.3 UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der Di- und Trialkoxy-silyl-substituierten OPVs und der daraus gebildeten Oligo-Siloxane

	$\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ [nm]		$\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ [nm]
<b>109</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	397	480	<b>100</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	401	482
<b>109a</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	392	482	<b>100a</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	394	490
<b>109a</b> (Film)	391	482	<b>100a</b> (Film)	388 (360)	501
<b>110</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	409	482	<b>101</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	410	482
<b>110a</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	409	487	<b>101a</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	399	486
<b>110a</b> (Film)	393	507	<b>101a</b> (Film)	391 (355)	511

Tabelle 4.1 Absorptions- und Emissionsmaxima der Di- und Trialkoxy-silyl-substituierten OPVs und der daraus gebildeten Oligo-Siloxane

In der Abbildung 3.42 sind die Absorptions- und Emissionsspektren der Di- und Trialkoxy-silyl-substituierten OPVs und der Oligomere zusammengefaßt. Die Absorptions- und Emissionsspektren der Cyclosiloxane **109a** zeigen fast identische Spektren wie das Monomere **109**. Bei dem fünfkernigen-OPV **110a** ist das Emissionsmaximum gegenüber dem des Monomer **110** leicht bathochrom versetzt, das Absorptionsmaximum dagegen ist identisch. Beim Übergang von der verdünnten Lösung zum festen Film sind bei Verbindung **109a** mit 4 Aromaten im Chromophor die Absorption und die Emission noch unverändert, bei Verbindung **110a** dagegen ist das Absorptionsmaximum hypsochrom und das Emissionsmaximum bathochrom (20 nm) verschoben.

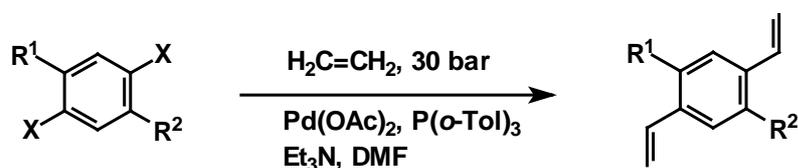
Die Absorptionsmaxima der Netzwerke **100a** und **101a** in Lösung bzw. im Film sind gegenüber denen der Monomere **100** und **101** blauverschoben. Während bei Verbindung **102a** das Emissionsmaximum des Films gegenüber dem der Lösung einen Rotshift von 11 nm zeigt, ist bei Verbindung **101a** das Maximum um 25 nm ins Rote verschoben.

Durch die Verknüpfung Oligophenylvinylene mit reaktiven Alkoxy-silylgruppen, wie an den beiden Oligomer-Serien **99** - **101** und **108** - **110** gezeigt, können Monomere für höher und hochmolekulare Verbindungen gewonnen werden. Durch Hydrolyse der Kieselsäureester entstehen Cyclosiloxane (**108a** - **110a**) die durch ringöffnende Polymerisation zu Polysiloxanen umwandelbar sind, bzw. vernetzbare Materialien. Diese zeichnen sich durch die intensive Fluoreszenz der monodisperse Chromophore aus und sind potentielle Kandidaten für verschiedene elektrooptische Anwendungen.

## 5 Zusammenfassung

Im Vordergrund der vorliegenden Arbeit stand die Synthese konjugierter Oligomere und Polymere vom Phenylvinyl-Typ, die sich entweder durch erhöhte Elektronenaffinität auszeichnen oder durch Verknüpfung stilbenoider Chromophore mit Alkoxysilanen zu Monomeren umgewandelt werden, die anschließend zu Polysiloxanen oder Siloxan-Netzwerken mit kovalent gebundenen monodispersen Chromophoren umgesetzt werden.

Der Aufbau von Oligo(phenylvinyl)en und Poly(phenylvinyl)en mit Elektronenakzeptoren an den aromatischen Kernen wurde bevorzugt über die Heck-Reaktion substituierter Dibromaromaten mit Divinylaromaten durchgeführt. Aber auch die zweifache Vinylierung von 1,4-Dibromaromaten mit Ethen bei erhöhtem Druck ist ein einfacher und effizienter Weg zur Synthese von Divinylbenzolen mit Elektronenakzeptorsubstituenten, die ebenfalls nützliche Bausteine für die Synthese von OPV's und PPV's darstellen. Für die Synthese dialkoxysubstituierter Divinylbenzole ist hingegen der Einsatz von Diiodverbindungen notwendig.



	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b><u>1</u></b>	Br	H	H
<b><u>2</u></b>	Br	CN	H
<b><u>3</u></b>	Br	NO <sub>2</sub>	H
<b><u>4</u></b>	Br	SO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H
<b><u>5</u></b>	Br		H
<b><u>8</u></b>	Br	OCOOCH <sub>3</sub>	OCOOCH <sub>3</sub>
<b><u>10</u></b>	I	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>

Tabelle 5.1 Divinylbenzole **1** - **10**

Ausgehend von diesen bifunktionellen Verbindungen konnten die Oligo(phenylenvinylene) **16**, **17** und **18** synthetisiert werden. (Abb. 5.1)

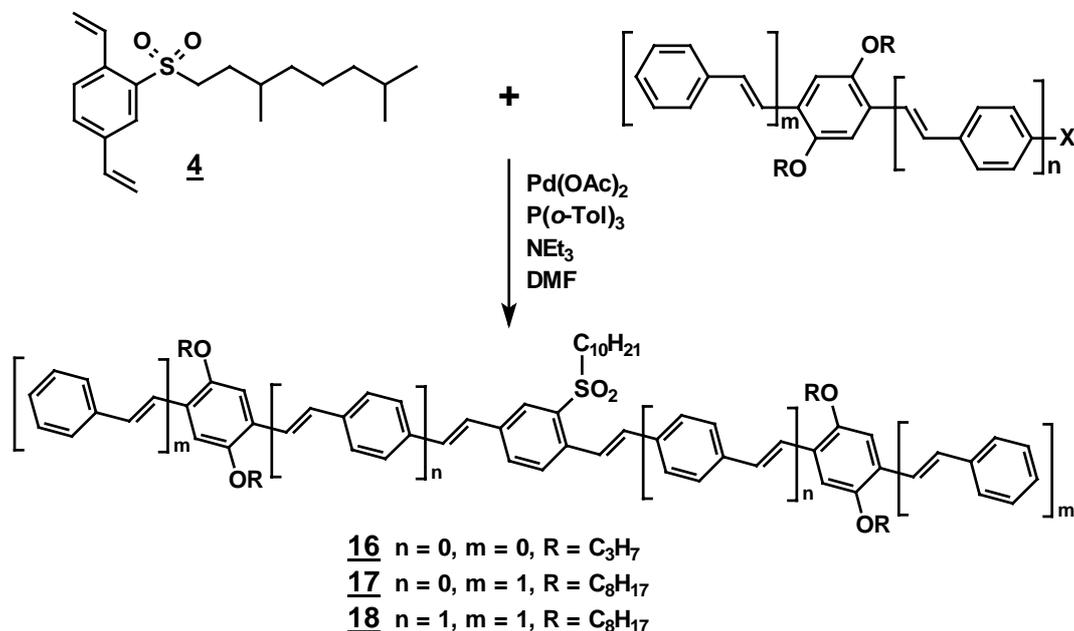


Abb. 5.1 Sulfonyl-substituierte OPVs durch Heck Reaktion mit Divinylsulfonylbenzol **4**

Neben den Oligomeren wurden auch Polymere mit alternierenden alkoxy- und alkylsulfonyl- oder cyano-substituierten Phenyleneinheiten ausgehend von Divinyldipropoxybenzol mit Dibromsulfonylbenzol bzw. Dibrombenzonnitril erzeugt. Alternativ gelingt die Synthese von Polymeren mit ausschließlich Elektronenakzeptor-Substituenten, wenn die substituierte Divinylberbindung mit dem reaktiveren Diiodbenzol zur Reaktion gebracht wird. (Abb. 5.2)

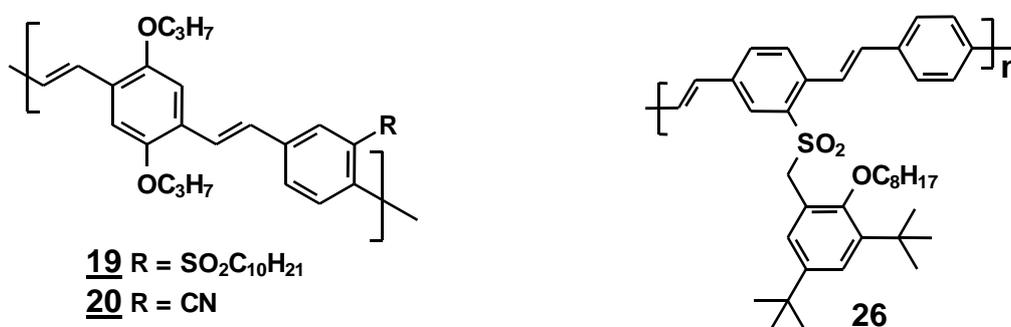


Abb. 5.2 Synthese von Polymer **19**, **20** und **26**

Die mehrfache Vinylierung mit Ethen bei erhöhtem Druck kann auch auf die Synthese von Divinylverbindungen mit ausgedehnten konjugierten Systemen übertragen werden. Die Anknüpfung terminaler Vinylgruppen an DialkoxyOPV - wie auch schon bei der Synthese der Dialkoxydivinylbenzole - gelingt mit dem Einsatz von Diiodverbindungen in sehr guter Ausbeuten. (Abb. 5.3)

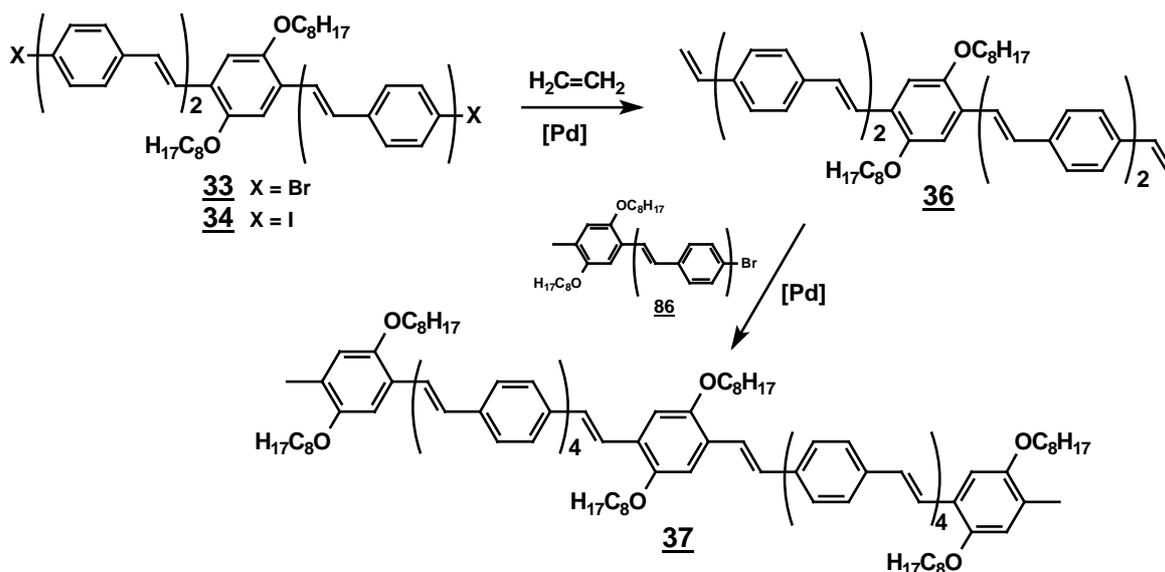


Abb. 5.3 Vinylierung von Alkoxy-OPVs und die Synthese von 11-kernigen OPVs 37

Mit Hilfe dieser Route konnten Divinylbenzol-Bausteine mit verschiedenster Substitution erzeugt werden. Diese können als Bausteine zur Bildung von Oligo(phenylenvinyl)en und Poly(phenylenvinyl)en durch weitere Heck-Reaktionen dienen.

Oligo(phenylenvinyl)en haben sich als Emitter in LED's bewährt, ein zentrales Problem bei der Verwendung niedermolekularer Verbindungen ist jedoch die Tendenz zur Kristallisation. Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch die Verknüpfung stilbenoider Chromophore über Silizium dreidimensionale Verbindungen synthetisiert und durch die Anknüpfung definierter Chromophore mit Alkoxysilanen Monomere erzeugt, die für den Aufbau von Kammpolymeren mit Polysiloxanhauptkette oder Siloxan-Netzwerken benutzt werden können, um amorphe und filmbildende Materialien zu erhalten.

Während die gekreuzte Wurtz-Kupplung zur Synthese von Tetraarylsilanen einen effizienten Weg darstellt, versagt diese Methode jedoch bei der Synthese stilbenyl-substituierter Silane. Die Darstellung von Tetrakis-(oligophenylenvinyl)en)silanen wurde daher über die Horner-Olefinierungen stilbenoider Aldehyde mit einem tetraedrischen Phosphonester mit Si-Zentralatom durchgeführt, so daß der konvergente Schritt der Synthese um eine Phenyleneinheit nach außen verlegt wurde. Die Umsetzung erfolgte mit äquivalenten Menge an Kalium-*tert*-butylat schon in wenigen Minuten, Überschuß an Base und längere Reaktionszeit bewirken die Abspaltung des OPV-Armes.

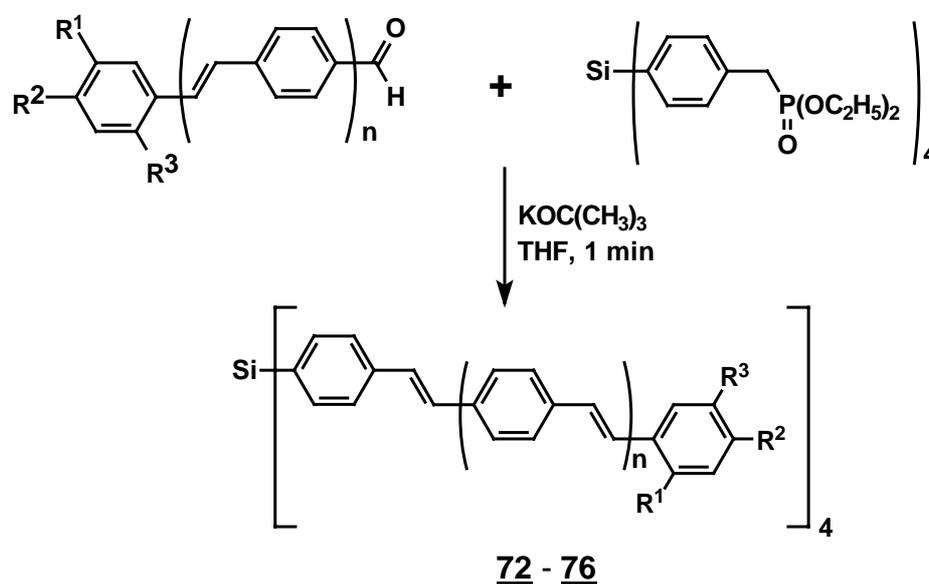


Abb. 5.4 Aufbau der Tetrakis[oligo(phenylenvinyl)]silan

	<b>n</b>	<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>3</sup></b>
<b><u>72</u></b>	0	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
<b><u>73</u></b>	1	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b><u>74</u></b>	2	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
<b><u>75</u></b>	2	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>
<b><u>76</u></b>	3	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>

Tabelle 5.2 Tetrakis[oligo(phenylenvinyl)]silan **72 - 76**

Die tetraedrischen Verbindungen **72** - **76** sind sehr gut löslich und bilden transparente Filme auf Glas. Alle Verbindungen sind in Lösung wie im Festkörper stark fluoreszierend. Die Absorptions- und Emissionsspektren in verdünnter Lösung entsprechen denen nicht Si-gebundenen Chromophoren gleicher Länge und Substitution.

Die Verknüpfung stilbenoider Chromophore über flexible Spacer läßt sich auf einfachem Wege in exzellenten Ausbeuten durch Kondensation der Oligostyrylbenzaldehyde mit Aminopropyltriethoxysilan oder -diethoxysilan zu Schiffsbasen und deren Reduktion mit Cyanborhydrid zu sekundären Aminen erzeugen.

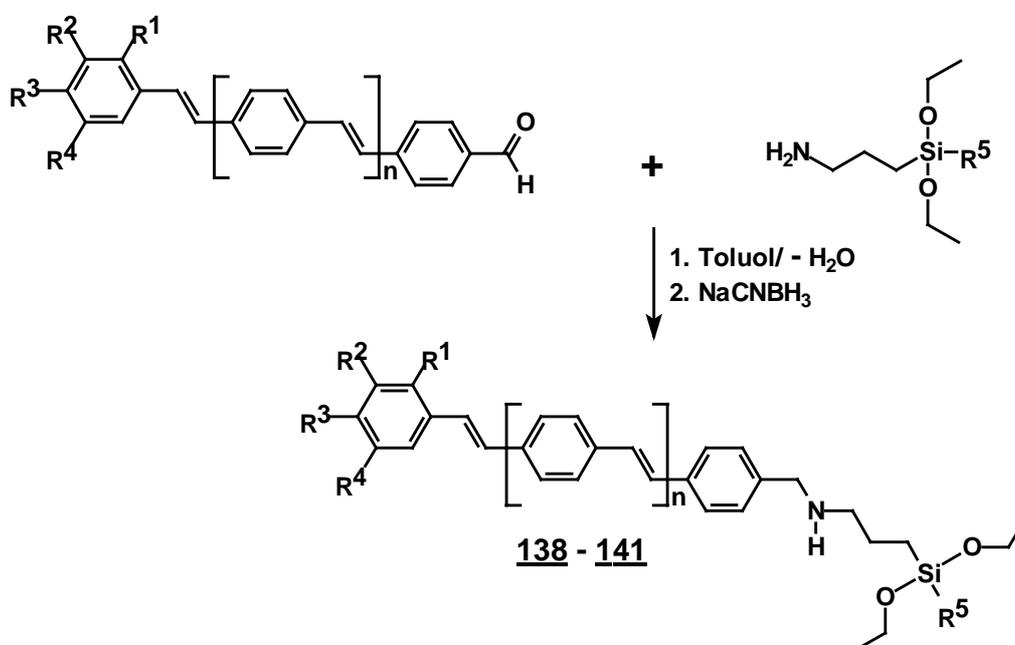


Abb. 5.5 Verknüpfung von OPVs mit Kieselsäureestern über Amin-Spacer

Während der direkte Weg zur Bildung der Si-C Bindung nicht zum Erfolg geführt hatte, konnten dagegen durch die Heck-Reaktion mit Vinylalkoxysilanen die Zielverbindungen synthetisiert werden. Die Reaktivität des Halogens ist durch die Alkoxy substitution stark herabgesetzt, kann jedoch durch die Anknüpfung des Halogens in der *m*-Position aufgehoben werden. Während bei den Heck-Reaktionen von Vinyltriethoxysilan mit *p*-bromsubstituierten Distyrylbenzolen nur die debromierten Verbindungen isoliert wurden, konnte bei der

Umsetzung mit einem *m*-bromsubstituierte Distyrylbenzol die Zielverbindung erhalten werden.

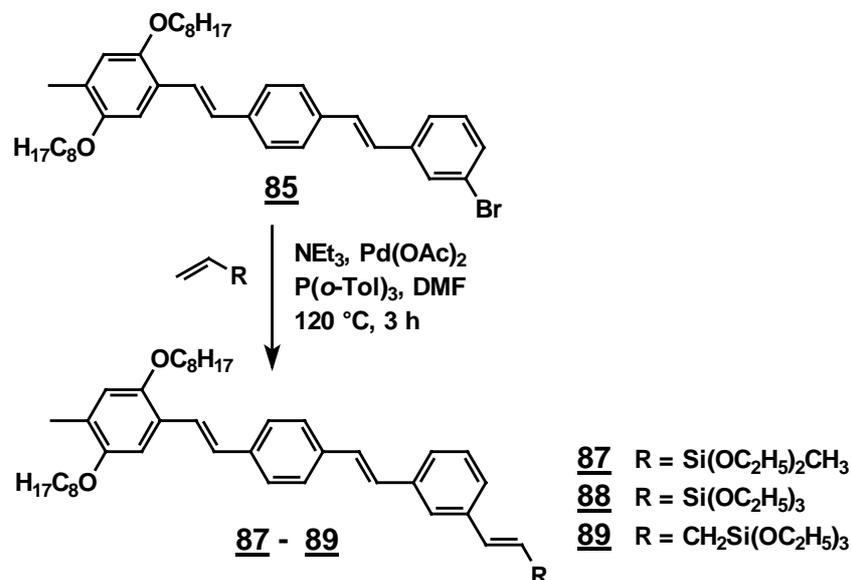


Abb. 5.6 Synthese Alkoxy-silyl-substituierter Distyrylbenzol **87** - **89**

Wird Anstelle des Vinylsilans ein Styrol mit Alkoxy-silylgruppen eingesetzt, erhält man Oligomere, deren Chromophor um eine Styryleinheit vergrößert ist und die die terminale Kieselsäureesterfunktion direkt am Aromaten tragen. (Abb. 5.7)

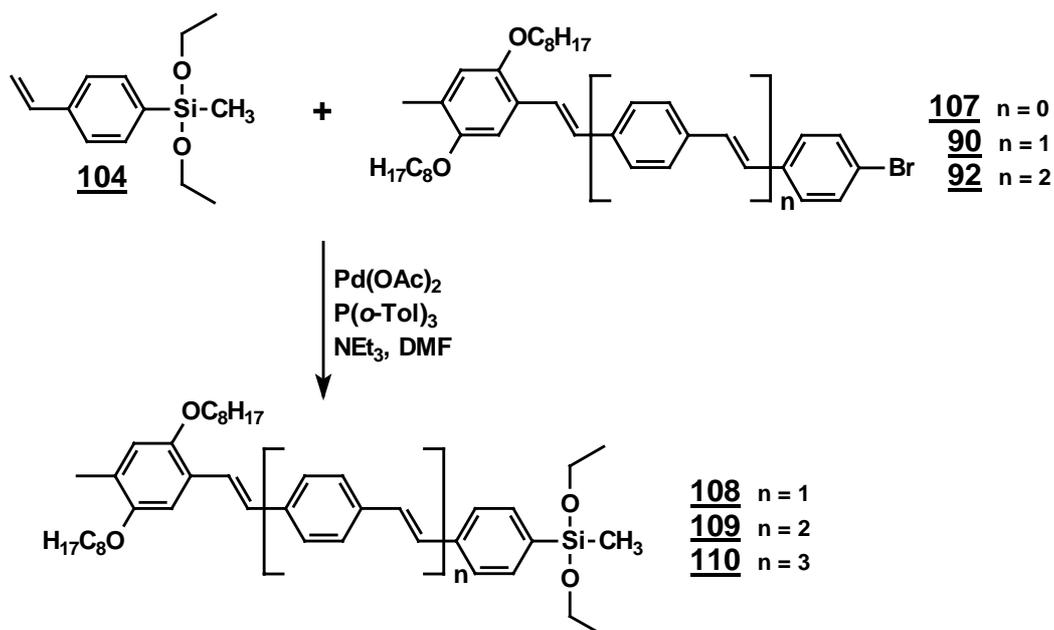


Abb. 5.7 Synthese von Diethoxymethylsilyl-substituierter OPVs

Alternativ zur palladiumkatalysierten Heck-Reaktion wurde auch über die gekreuzte Metathese von Vinylsilanen mit Vinyl-OPVs unter Verwendung von Grubbs Ruthenium-Katalysator alkoxyisilylsubstituierte OPVs synthetisiert.

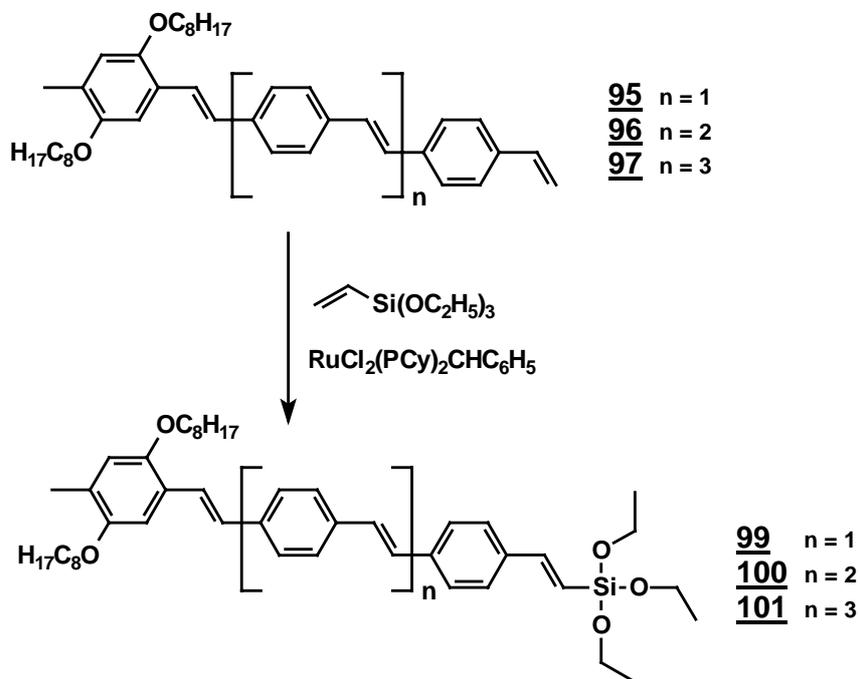


Abb. 5.8 Gekreuzte Metathese zu OPV mit terminalen Alkoxyisilylvinyl Gruppen

Diese Reaktionen zur Übergangsmetall-katalysierten Verknüpfung von Chromophoren mit Kieselsäureester sind auch auf konjugierte Verbindungen hoher Elektronenaffinität wie 2,5-Diaryl-1,3,4-oxadiazol übertragbar. (Abb. 5.9)

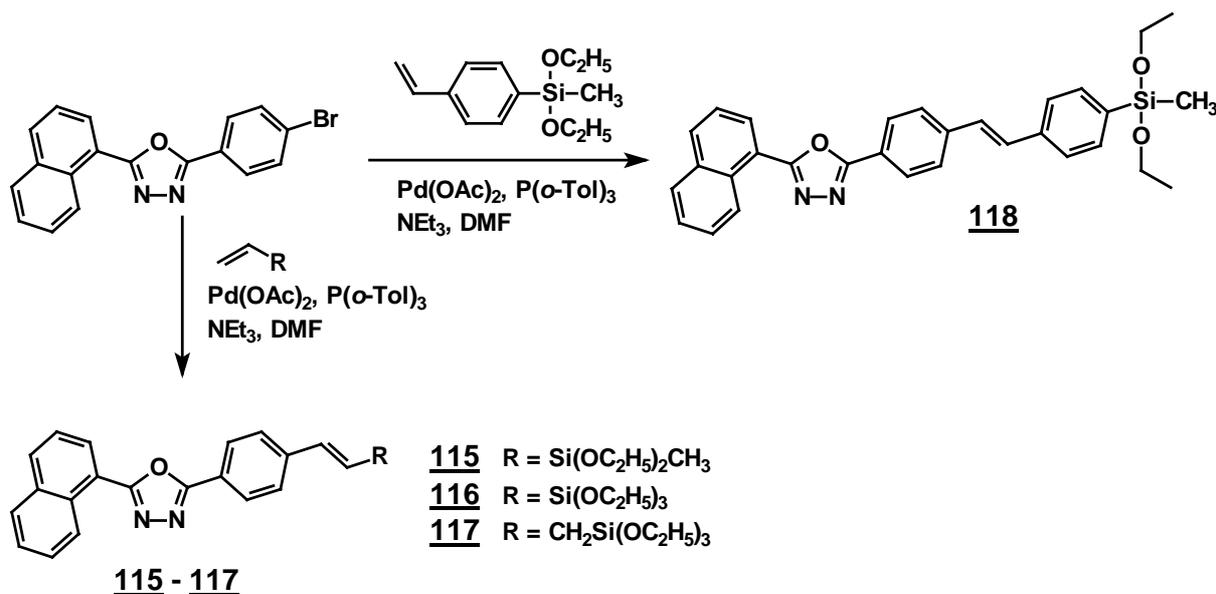


Abb. 5.9 Synthese Alkoxyisilyl-substituierter-2,5-diaryl-1,3,4-Oxadiazole

Die säurekatalysierten Hydrolysen dieser konjugierten Verbindungen mit Alkoxysilylgruppen führt bei Dialkoxysilanen besonders durch Kondensation der Silandiole zu cyclischen Oligomeren, während Trialkoxysilane zu Siloxan-Netzwerken umgewandelt werden. Die unvernetzten Verbindungen sind in Chloroform noch gut löslich. Die dreidimensionalen Cyclosiloxane wurden unter Verwendung von Sn(II)Octoat zu den substituierten Polysiloxanen umgewandelt. Die Hydrolyse der Trialkoxysilane führt zu löslichen Netzwerken, die thermisch zu einem unlöslichen Polymer umgewandelt werden. (Abb. 5.10)

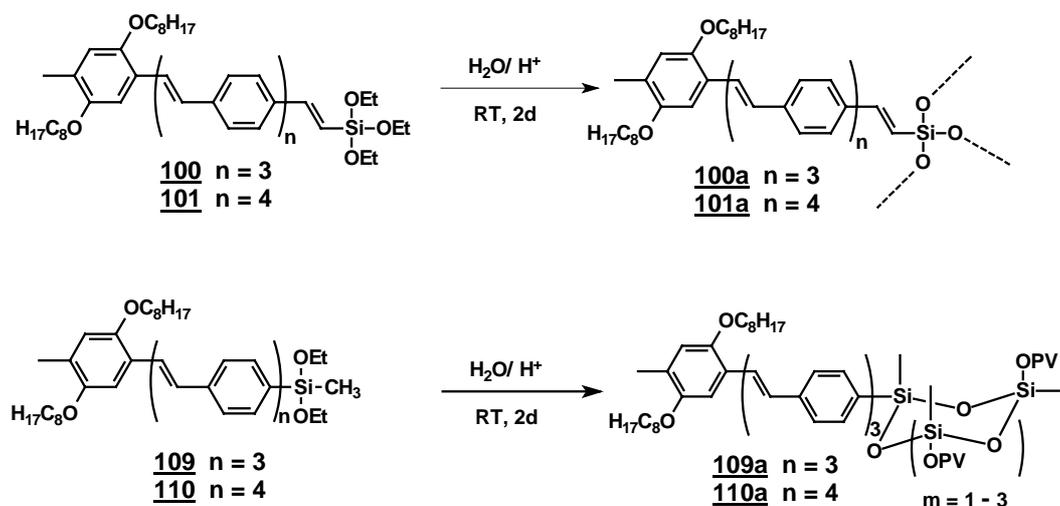


Abb. 5.10 Hydrolyse der Di- und Trialkoxysilyl-substituierten OPVs

Folgende Arbeiten sollten sich auf die Hydrolyse und Kondensation der beschriebenen Monomere zu Oligo- oder Polysiloxanen sowie vernetzte organisch-anorganische Hybridmaterialien konzentrieren. Unter Verwendung dieser bi- und trifunktionellen Monomere können Hybrid-Materialien mit frei einstellbaren Anteilen an lochleitendem/emittierendem OPV-Silan und Diaryloxadiazol-Silan als Elektronentransportmaterial erzeugt werden.

## 6 Experimenteller Teil

Allgemeines

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

<b><math>^1\text{H}</math>- und <math>^{13}\text{C}</math>-NMR-Spektren :</b>	AC-200, AM-400 der Fa. Bruker. Als Lösungsmittel dienten $\text{CDCl}_3$ und $\text{DMSO-d}_6$
<b>IR-Spektren :</b>	Beckman Acculab 4; KBr-Preßling, in $\text{CDCl}_3$ oder in reiner Phase zwischen NaCl-Platten
<b>EI-Massenspektren :</b>	MAT CH7A der Fa. Varian (70eV Ionisierungsenergie, Direkteinlaß)
<b>FD-Massenspektren :</b>	MAT95 der Fa. Finnigan.
<b>Maldi-TOF-Massenspektren :</b>	Bruker Reflex oder Micromass TOF specE.
<b>UV/Vis-Spektren :</b>	MCS 320/340 der Fa. Zeiss
<b>Fluoreszenz- und Anregungsspektren :</b>	Perkin Elmer LS 50B

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit einer elektrisch beheizten Büchi-Schmelzpunktapparat gemessen und sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz durchgeführt.

## 6.1 Allgemeinen Arbeitsvorschriften

### 6.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

#### *Veretherung von Hydrochinonen*

In einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 165 g (1.5 mol) Hydrochinon, 3,3 mol Bromalkan, 6 g Kaliumiodid, 10 ml Aliquat 336 und 1,2 l Ethanol vorgelegt und 132 g (3,3 mol) Natriumhydroxid in 160 ml Wasser gelöst, in den Tropftrichter gegeben. Die Apparatur wird mit Stickstoff gespült und die Mischung unter Rühren und Schutzgas zum Sieden erhitzt. Die Natronlauge wird über 2 Tage zugegeben, dann wird noch 3 Tage weiter erhitzt und schließlich 500 ml Ethanol abdestilliert. Anschließend wird abgekühlt, mit 2 l Eiswasser verdünnt und bei kristallisiertem Produkt abgesaugt, ölige Produkte werden durch dreifache Extraktion mit Petroläther und Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser, ges. Kochsalzlösung, Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  und abdestillieren des Lösungsmittels isoliert. Reinigung durch Destillation oder Umkristallisation.

### 6.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

#### *Vorschrift 2A: Brommethylierung*

Arylether (0.1 mol) wird mit Paraformaldehyd (0.2 mol) in Eisessig (50 ml) bei Raumtemperatur gerührt und Bromwasserstoff in Eisessig (33%) (25 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 50 °C 3 Stunden gerührt und nach dem Abkühlen auf Wasser gegeben. Es wird mit  $\text{CHCl}_3$  (3 x 100 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (3 x 200 ml) gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt chromatographisch gereinigt.

#### *Vorschrift 2B: Chlormethylierung*

Hydrochinondiether (0.1 mol) und Paraformaldehyd (0.2 mol) werden in 500 ml Dioxan suspendiert und HCl (15 ml) zugegeben. Es wird mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt und HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wird 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt, abgekühlt und Paraformaldehyd (0.2 mol) zugegeben. Es wird wieder HCl-Gas eingeleitet und nochmal 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird auf Wasser gegeben und mit Essigester extrahiert, mit Wasser neutral gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt.

### 6.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

#### *Vorschrift 3A: Synthese der Benzylbromide*

Benzylalkohol gelöst in Toluol wird auf 0 °C gekühlt und halbmolare Menge PBr<sub>3</sub> langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird noch 30 Minuten bei 0 °C und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Eiswasser zugegeben und das Produkt mit Toluol extrahiert. Die organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser neutral gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestillieren.

#### *Vorschrift 3A: Synthese der Benzylchloride*

Benzylalkohol wird mit Thionylchlorid das hier als Reagens und Lösungsmittel fungiert, zusammengegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird eine ½ Stunde bei 60 °C und anschließend im Wasserstrahlvakuum das überschüssige SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> abdestilliert.

### 6.1.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

*Darstellung von Phosphonsäurediethylester:* Die Synthese erfolgt über Michaelis Arbusov Reaktionen der Benzylbromide und Benzylchloride.

Benzylhalogenid und Triethylphosphit werden langsam unter Rühren auf 160–180 °C erhitzt. Im Falle der Benzylhalogenid entweicht das dabei entstehende Ethylchlorid gasförmig. Bei der Umsetzung von Benzylbromiden wird der Rückflußkühler auf 60 °C thermostatisiert und das Ethylbromid abdestilliert. Nach dem Nachlassen des Halogenethan-Entwicklung wird noch bei 180 °C 30 min gerührt. Anschließend wird das überschüssige Triethylphosphit im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

### 6.1.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift 5

#### *Wittig-Horner-Reaktion*

Kalium-*tert*-butylat, 18-Krone-6 und THF werden in einem Kolben, in dem Aldehyd und Phosphonat in trockenem THF gelöst sind, vorgelegt. Alle Lösungen werden mit Stickstoff gespült. Bei Raumtemperatur und unter Stickstoffatmosphäre werden die Reaktionskomponenten zur Base getropft. (DC Kontrolle)

## 6.1.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift 6

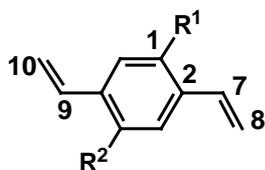
### *Heck Reaktion*

Halogenverbindung (0.01 mol) gelöst in DMF (30 ml) wird mit Vinylverbindung (0.01 mol), Triethylamin (0.09 mol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.1 mmol) und Tris(*o*-tolyl)-phosphin (0.3 mmol) versetzt und mit Stickstoff gespült und unter Rühren auf 100-120 °C erhitzt. Nach der entsprechenden Reaktionszeit wird die Lösung auf Wasser gegeben. Es wird mit Essigester extrahiert, mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel.

## 6.2 Synthese der 1,4-Divinylbenzole

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 1,4-Divinylbenzole : In einem Autoklaven wird 1,4-Dihalogenzol (0.01 mol) in DMF (30 ml) gelöst und Triethylamin (0.09 mol), Palladium(II)-acetat (0.1 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin zugegeben. Die Lösung wird mit Stickstoff gespült und Ethen (30 bar) aufgepreßt und unter Rühren auf 100-120 °C erhitzt. Nach der entsprechenden Reaktionszeit wird abgekühlt, entspannt und die Lösung auf Wasser gegeben. Es wird mit Essigester (3 x 20 ml) extrahiert, mit Wasser (2 x 20 ml) und gesättigter Kochsalzlösung (2 x 20 ml) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel.

Die Zuordnung der NMR-Daten erfolgte teilweise über NOE-, INDOR- und Doppelresonanz-Experimente, die Nummerierung nach folgendem Schema:



### 6.2.1 1,4-Divinylbenzol 1

Ausbeute: 960 mg (74%)

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 5.30 (d, *J* = 11.6 Hz, 2H), 5.81 (d, *J* = 17.5 Hz, 2H), 6.72 (dd, *J*' = 17.5 Hz, 2H), 7.41 (s, 4 H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 113.8 ( $\text{CH}_2$ ), 126.4 ( $\text{CH}$ ), 136.5 ( $\text{CH}$ ), 137.1 ( $\text{Cq}$ )

**GC-MS:**

$m/z$  (%)= 130 (100) [ $\text{M}^+$ ], 115 (45)

### 6.2.2 1,4-Divinyl-2-cyanobenzol 2

Ausbeute: 1.50 g (97%), farbloses Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3070, 3030, 2220, 1616, 1480, 980, 916, 839

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 5.36 (d,  $J = 10.8$  Hz, 1H 10-H), 5.49 (d,  $J = 11.2$  Hz, 1H, 8-H), 5.78 (d,  $J = 17.6$  Hz, 1H), 5.92 (d,  $J = 17.6$  Hz, 1H) (8-H, 10-H), 6.64 (dd,  $J = 17.6$  Hz,  $J' = 11.2$  Hz, 1H, 9-H), 7.03 (dd,  $J = 17.6$  Hz,  $J' = 11.2$  Hz, 1H, 7-H), 7.57 (m, 3H, 3-H, 4-H, 6-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 111.5 (C-1), 117.7 (CN), 116.4, 118.7 (C-8, C-10), 125.6 (C-3), 130.2, 139.6 (C-2)

**MS (EI):**

$m/z$  (%)= 155 (100) [ $\text{M}^+$ ], 127 (46)

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}$  (155.20) ber.: C 85.13 % H 5.85 %

gef.: C 85.02 % H 6.14 %

### 6.2.3 1,4-Divinyl-2-nitrobenzol 3

Ausbeute: 1.62 g (93%), (Kieselgel, Petrolether (40-70) : Essigester 10:1), gelbliches Öl.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3090, 3070, 1622, 1525, 1445, 988, 922, 848, 811

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 5.38 (d, *J* = 11 Hz, 1H, 10-H), 5.43 (d, *J* = 11 Hz, 8-H), 5.73 (d, *J* = 17.2 Hz, 8-H), 5.82 (d, *J* = 17.2 Hz, 1H, 10-H), 6.68 (dd, *J* = 11 Hz, *J'* = 17.2 Hz, 1H, 9-H), 7.10 (dd, *J* = 11 Hz, *J'* = 17.2 Hz, 1H, 7-H), 7.54 (m, 2H, 4-H, 5-H), 7.87 (s, 1H, 2-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 116.7, 118.7 (C-8, C-10), 121.8 (C-6), 128.4 (C-4), 130.2 (C-3), 132.0, 134.4 (C-7, C-9), 132.0 (C-2), 138.2 (C-5), 148.1 (C-1)

**MS (EI):**

m/z (%)= 175 (9) [M<sup>+</sup>], 158 (39), 146 (46), 128 (35), 115 (91), 102 (31), 91 (100)

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> (175.18) ber.: C 68.56 % H 5.18 %

gef.: C 68.19 % H 5.43 %

**6.2.4 2- [(4-*tert*-Butyl)phenyl]-5-(2,5-divinylphenyl)-1,3,4-oxadiazol 5**

Ausbeute: 1.48 g (54%), (Kieselgel, Toluol : Essigester 15:1), hellbrauner Feststoff, Smp.: 118 °C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3040, 2960, 2920, 1605, 1484, 1108, 960, 895, 836

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 1.33 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 5.31 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H, 10-H), 5.46 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H, 8-H), 5.77 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 5.80 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H) (8-H, 10-H), 6.72 (dd, *J* = 17.6 Hz, *J'* = 11.2 Hz, 9-H), 7.21 (m, 1H, 7-H), 7.50 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, 3'-H, 5'-H), 7.62 (m, 2H, 3-H, 4-H), 7.95 (s, 1H, 6-H), 8.04 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, 2'-H, 6'-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 31.2 (3C, CH<sub>3</sub>), 35.1 (Cq), 115.3, 117.2 (C-8, C-10), 121.1, 121.9 (C-1, C-1'), 126.0, 126.8 (C-2', C-3', C-5', C-6'). 128.6, 129.2 (C-3, C-4), 131.3 (C-6), 133.8, 135.4 (C-7, C-9), 137.3, 137.9 (C-2, C-5), 155.3 (C-4'), 164.1, 164.6 (C-2, C-5, Oxadiazol)

**GC-MS:**

m/z (%)= 304 (37) [M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>], 303 (20) [M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>], 289 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (330.42)           ber.: C 79.97 %   H 6.71 %  
  gef.: C 79.68 %   H 6.60 %

**6.2.5 2,5-Divinylpyridin 6**

Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wird Acetonitril als Lösungsmittel verwendet und statt Tris(*o*-tolyl)-phosphin werden 806 mg (2mmol) Aliquat 336 zugesetzt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Toluol/ Essigester 1/1 an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute: 67%, farbloses Öl

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 5.33 (dd, *J* = 11.2 Hz, *J'* = 0.6 Hz, 1H, 10-H), 5.45 (dd, *J* = 10.8 Hz, *J'* = 1.2 Hz, 1H, 8-H), 5.79 (dd, *J* = 17.0 Hz, *J'* = 0.6 Hz, 1H, 10-H), 6.17 (dd, *J* = 17.3 Hz, *J'* = 1.2 Hz, 1H, 8-H), 6.67 (dd, *J* = 17.4 Hz, *J'* = 10.8 Hz, 1H, 9-H), 6.79 (dd, *J* = 17.4 Hz, *J'* = 10.8 Hz, 1H, 7-H), 7.29 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, 3-H), 7.67 (dd, *J* = 8.2 Hz, *J'* = 2.4 Hz, 1H, 4-H), 8.54 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, 6-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 115.8, 118.1 (C-8, C.10), 120.9 (C-3), 131.9 (C-5), 133.1, 133.4 (C-7, C-9), 136.7 (C-4), 148.1 (C-6), 155.1 (C-2)

**MS (EI):**

m/z (%)= 131 (100) [M<sup>+</sup>], 104 (92), 78 (62)

**6.2.6 1-Brom-4-vinyl-2,5-dihexyloxybenzol 7a**

Ausbeute: 1.07 g (28%), gelber weicher Feststoff

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>): 3040, 2955, 2930, 1610, 1490, 1450, 1425, 1210, 1040, 905, 860

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.9 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25-1.60 (m, 12H), 1.80 (m,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 3.94 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.25 (d,  $J = 11.3$  Hz, 1H, 8-H), 3.94 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.25 (d,  $J = 11.3$  Hz, 1H, 8-H), 5.74 (d,  $J = 17.8$  Hz, 1H, 8-H), 7.0 (m, 3H, 3-H, 6-H, 7-H)

**MS (EI):**

m/z (%)= 384/ 382 (49/48) [ $\text{M}^+$ ], 300/ 298 (31/ 31) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 216/ 214 (100/ 99) [ $\text{M}^+ - 2\text{C}_6\text{H}_{12}$ ]

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Br}$  (383.41) ber.: C 62.65% H 8.15%

gef.: C 62.87% H 7.79%

### 6.2.7 4-Acetoxy-2,5-divinylphenylacetat 8

Eine Lösung von 4-Acetoxy-2,5-dibromphenylacetat (1.4 g, 4.0 mmol) in Acetonitril (40 ml) wird mit Tritethylamin (1.01 g, 0.01 mol), Natriumacetat (0.8 g, 10.0 mol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (60 mg, 0.3 mmol), Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (180 mg, 0.6 mmol) und Essigsäureanhydrid (1.02 g, 0.01 mol) versetzt. Anschließend wird der Autoklav mit Argon gespült, 30 bar Ethen aufgepreßt und 23 h bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen und Entspannen wird über Kieselgel filtriert, mit Acetonitril nachgewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Toluol/Essigester (7/3) an Kieselgel chromatographiert und aus Dichlormethan/ Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 42%, farblosen Nadeln, Smp.: 97 °C

**IR** ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3010, 1705, 1600, 1405, 1363, 1212, 1150

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 2.36 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 5.48 (d,  $J = 11$  Hz, 2H, 8-H, 10-H), 5.73 (d,  $J = 18$  Hz, 2H, 8-H', 10-H'), 6.63 (dd,  $J = 18$  Hz,  $J = 11$  Hz, 2H, 7-H, 9-H), 7.25 (s, 2H, 3-H, 6-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 117.1 (C-8, C-10), 120.2 (C-3, C-6), 129.4 (C-7, C-9), 130.7 (C-2, C-5), 145.7 (C-1, C-4), 169.1 (C=O)

**MS (EI):**

m/z (%)= 246 (3) [ $\text{M}^+$ ], 205 (8) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ ], 162 (100) [ $\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ ], 134 (8) [ $\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O} - \text{CO}$ ], 132 (8) [ $\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O} - \text{HCO}$ ], 91 (14) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ]

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (246.27)      ber.: C 58.53 %   H 5.73 %  
    gef.: C 58.56 %   H 5.91 %

### 6.2.8 1,4-Dipropoxy-2,5-divinylbenzol 10

Ausbeute: 2,36 g (96%), (Kieselgel, Petrolether 40-70 : Essigester 10:1), farblose Kristalle, Smp.: 65 °C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:      3040, 2950, 2925, 2865, 1610, 1492, 1460, 1425, 1205, 1040, 1022, 910, 863

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ =              1.06 (t, *J* = 8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.84 (m, *J* = 8Hz, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.94 (t, *J* = 8Hz, OCH<sub>2</sub>), 5.26 (dd, *J* = 11.2Hz, *J'* = 1.5 Hz, 2H, 8-H, 10-H), 5.75 (dd, *J* = 11.2 Hz, *J'* = 1.5 Hz, 2H, 8-H', 10-H'), 7.01 (s, 2H, 3-H, 6-H), 7.07 (dd, *J* = 17.8 Hz, *J'* = 11.2 Hz, 2H, 7-H, 9-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

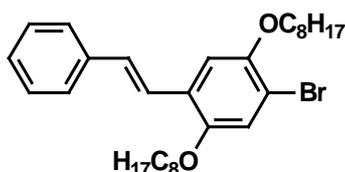
$\delta$ =              10.8 (CH<sub>3</sub>), 22.9 ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 70.9 (OCH<sub>2</sub>), 110.6, 114.0 (C-8, C-10, C-3, C-5), 134.6 (C-2, C-5), 150.7 (C-1, C-4)

**MS (EI):**

*m/z* (%)=      246 (63) [M<sup>+</sup>], 204 (13) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 162 (100) [M<sup>+</sup>-2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 136 (6) [M<sup>+</sup>-2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>], 133 (15) [M<sup>+</sup>-2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CHO]

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (245.35)      ber.: C 78.01 %   H 9.00 %  
    gef.: C 78.35 %   H 8.77 %

### 6.3 2,5-Bis-(2-ethylhexyloxy)-4-(*E*)-2-phenylethenyl-1-brombenzol 12



4-Brom-2,5-bis-(2-ethylhexyloxy)benzyl-phosphonsäurediethylester 11 (11.2 g, 20.0 mmol) mit Benzaldehyd (2.1 g, 20.0 mmol) werden in abs. DMF (30 ml) gelöst und zu Kalium-*tert*-butylat (3.4 g, 30.0 mmol) in abs. DMF (30 ml) zugetropft. Nach 2 Stunden wird mit Wasser verdünnt und mit 2N HCl neutralisiert. Nach Extraktion des Produktes mit Toluol (3 x 50 ml),

Waschen mit Wasser, Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  und Abdestillieren des Lösungsmittels wird über Kieselgel mit Petroläther chromatographiert. Ausbeute: 4.7 g trans-Produkt (45%) neben 3.0 g cis-Produkt (29%), leicht gelbliches, zähes Öl.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3030, 2950, 2920, 2860, 1590, 1490, 1455, 1372, 1200, 1035, 965, 740, 690

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.92 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 - 1.65 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76 (m, 2 H,  $\beta\text{-H}$ ), 3.82 (2 x d,  $J = 6$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.82 (s, 1 H), 7.12 - 7.55 (m, 8 H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  11.2, 11.3, 14.1, 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 23.2 (2 C), 24.0, 24.3, 29.2, 29.3, 30.7, 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.7, 39.8 ( $\text{CH}$ ), 71.2, 71.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 112.4, 113.6, 114.5, 123.7, 126.5 (2 C), 127.4, 127.5, 128.7 (2 C), 129.0, 138.0 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_q$ ), 151.2, 153.6 (C-O)

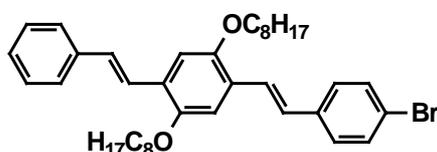
**MS (EI):**

$m/z$  (%)= 516 (1, Br-Muster) [ $\text{M}^+$ ], 436 (35) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 324 (11) [ $\text{M}^+ - \text{Br} - \text{C}_8\text{H}_{16}$ ], 212 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Br} - 2\text{C}_8\text{H}_{16}$ ]

$\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{Br}$  (515.58) ber.: C 69.89 % H 8.41 %

gef.: C 69.60 % H 8.02 %

#### 6.4 1-[(*E*)-2-(4-Bromphenyl)ethenyl]-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-[(*E*)-2-phenylethenyl]benzol 14



Die Synthese erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5. Dazu werden 4-Brombenzylphosphonsäurediethylester **31** (0.75 g, 2.5 mmol), Benzaldehyd **13** (1.16 g, 2.5 mmol) und Kalium-*tert*-butylat (1.12 g, 0.01 mol) in abs. DMF (30 ml) umgesetzt. Nach 3 h gibt man den Ansatz auf Wasser und mit 2N HCl neutralisiert. Das Rohprodukt wird mit Toluol (3 x 100 ml) extrahiert, mit Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird an Kieselgel mit Petroläther chromatographiert. Ausbeute: 1.1 g (71%), zähes, gelbliches, leicht grünstichiges Öl.

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3040, 3010, 1950, 2910, 2845, 1590, 1495, 1455, 1415, 1200, 1070, 1030, 960, 845, 805, 750, 685

 **$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.9 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 - 1.65 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (m, 2 H,  $\beta\text{-H}$ ), 3.97 (2 x d,  $J = 6$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.02 - 7.13 (m, 3 H), 7.19 (s, 1 H), 7.26 - 7.42 (m, 5 H), 7.43 - 7.56 (m, 6 H)

 **$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  11.3, 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 24.3, 29.3, 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.9 ( $\text{CH}$ ), 71.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 110.5, 110.5, 123.5, 126.5, 127.3, 127.4, 127.9, 128.7, 128.9, 131.8 ( $\text{CH}$ , ar, vin), 121.0 ( $\text{C-Br}$ ), 124.4, 137.1, 138.0, 151.3, 151.3 ( $\text{C-O}$ )

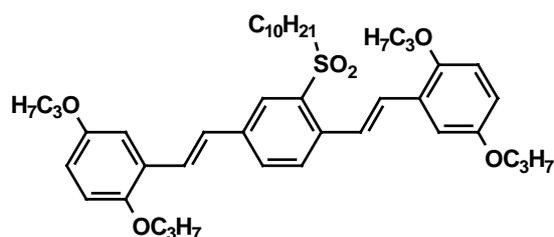
**MS (EI):**

$m/z$  (%)= 618 (73, Br-Muster) [ $\text{M}^+$ ], 505 (7, Br-Muster) [ $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$ ], 393 (56, Muster) [ $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17} - \text{C}_8\text{H}_{16}$ ], 43 (100)

$\text{C}_{38}\text{H}_{49}\text{O}_2\text{Br}$  (617.72) ber.: C 73.89 % H 8.00 %

gef.: C 74.15 % H 8.39 %

## 6.5 2,5-Bis(2,5-dipropoxyphenylethenyl)-1-(3,7-dimethyloctyl-sulfonyl)benzol **16**



Nach allgemeiner Vorschrift für die Heck-Reaktion werden 2,5-Dipropoxyiodbenzol **15** (0.38 g, 1.19 mmol), Sulfonyldivinylbenzol **4** (0.20 g, 0.59 mmol), Triethylamin (0.50 g, 5.30 mmol), Palladiumacetat (1.32 g, 5.6  $\mu\text{mol}$ ), Tris-*o*-(tolyl)phosphin (3.40 mg, 11  $\mu\text{mol}$ ) in abs. DMF (30 ml) umgesetzt. Das Produkt muß durch mehrfache Chromatographie gereinigt werden. Ausbeute: 72 mg (18 %), gelbes, zähes Öl.

**IR** ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2970, 2930, 2880, 1610, 1585, 1455, 1380, 1145, 1000

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.76 (d, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.81 (d, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.95 – 1.72 (m, 22 H, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.75 – 1.95 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.17 (m, 2 H,  $\text{SO}_2\text{CH}_2$ ), 3.92 (m, 6 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.03 (m, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.83 (m, 3 H), 7.17 (m, 4 H), 7.42 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H, 3-H, ph), 7.57 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H, 4-H ph), 7.78 (m, 2 H), 8.08 (m, 1 H), 8.12 (s, 1 H, 6-H ph)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 10.5, 10.7, 19.1, 22.4, 22.6, 22.7, 24.4, 27.8, 29.1, 29.7, 31.7, 36.5, 39.0 (CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 53.3 ( $\text{SO}_2\text{CH}_2$ ), 70.3, 71.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 111.1, 111.2, 113.0, 113.8, 114.0, 115.8 (C-3, C-4, C-6 ph', ph''), 124.5, 126.2, 127.3, 128.2, 128.3, 130.6, 130.7, 135.8, 136.6 (CH,  $\text{C}_q$ ), 151.3, 153.3 (C-2, C-5 ph', ph'') Mehrere Signale überlagert.

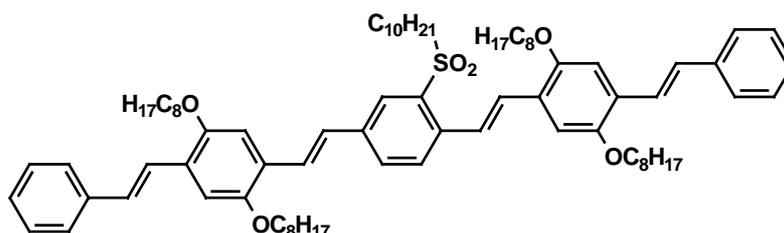
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 719 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{O}_6\text{S}$  (719.03) ber.: C 73.50 % H 8.69 %

gef.: C 73.39 % H 8.59 %

## 6.6 1-((*E*)-2-{4-((*E*)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-[(*E*)-2-phenylethenyl]phenyl}ethenyl)-3-[(3,7-dimethyloctylsulfonyl]phenyl}ethenyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-[(*E*)-2-phenylethenyl]benzol **17**



Eine Lösung von 2-(3,7-Dimethyloctylsulfonyl)-1,4-divinylbenzol **4** (0.3 g, 0.9 mmol), Bromstilben **12** (0.9 g, 1.28 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (2.2 mg, 0.01 mmol), Tris-*o*-(tolyl)phosphin (6 mg, 0.02 mmol) und abs. Triethylamin (0.9 g, 8.1 mmol) in abs. DMF (40 ml) wird mit Stickstoff von Sauerstoff befreit, und unter Stickstoff bei  $120^\circ\text{C}$  3 Tage gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 100 ml Wasser verdünnt und mit Essigester extrahiert (3 x 60 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (2 x 50 ml)

und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch HPLC an Kieselgel mit Hexan/Essigester (95/5). Ausbeute: 293 mg (27%) orange, zähe Masse.

**IR** (CDCl<sub>3</sub>):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3040, 2950, 2910, 2860, 1660, 1590, 1490, 1455, 1412, 1370, 1200, 1128, 1028, 961

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.78 (m, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.88 - 1.05 (m, 24H), 1.10 - 1.68 (m, 41H), 1.85 (m, 4 H), 3.18 (m, 2 H, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.99 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 7.12 - 7.60 (m, 21 H), 7.78 (s, 2 H), 8.06 (d, 1 H), 8.17 (s, 1 H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 14.2 (CH<sub>3</sub>), 19.2 (CH<sub>3</sub>), 22.6, 22.7, 27.9, 31.8, 39.7, 39.8, 39.9 (CH, CH<sub>3</sub>), 23.6, 24.2, 24.3, 24.6, 24.7, 31.1, 31.2, 36.8, 39.1 (CH<sub>2</sub>), 52.8 (SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 71.8, 71.9 (OCH<sub>2</sub>), 110.3, 110.4, 110.5, 110.7, 123.6 (2C), 125.6, 126.6 (4C), 126.8, 127.6, 127.6, 128.3, 128.5, 128.8 (4C), 129.2, 129.4, 130.4 (CH, ar, olef), 126.1, 126.2, 127.5, 127.5, 136.3, 136.7, 137.6, 137.9, 138.0, 151.3, 151.4, 151.5 (2C) (C<sub>q</sub>)

**MS (FD):**

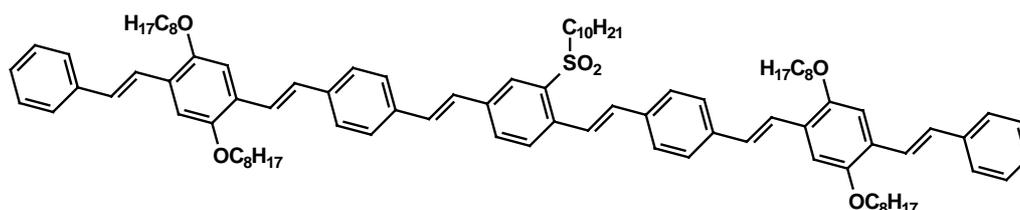
m/z (%)= 1203.8 (100) [M<sup>+</sup>], 601.9 (8) [M<sup>2+</sup>]

UV-Vis, Fluo (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  = 324,  $\lambda_{\text{Abs,max}}$  = 426,  $\lambda_{0.1}$  = 489,  $\lambda_{0-0}$  = 479;  $\lambda_{\text{em,max}}$  = 512

C<sub>80</sub>H<sub>114</sub>O<sub>6</sub>S (1203.82) ber.: C 79.82 % H 9.55 %

gef.: C 79.57 % H 9.32 %

## 6.7 2,5-Bis{(E)-2-[4-((E)-2-{2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-[(E)-2-phenylethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl 3,7-dimethyloctylsulfon 18



Analog zur Darstellung von **17** werden Sulfonyldivinylbenzol **4** (0.2 g, 0.65 mmol) und Bromdistyrylbenzols **14** (0.8 g, 1.3 mmol), Triethylamin (0.6 g, 5.9 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (1.5 mg, 6.5 μmol) und Tris-*o*-tolylphosphin (4 mg, 13 μmol) in abs. DMF (30 ml) und Toluol (10 ml) umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch HPLC an Kieselgel mit Hexan/Essigester (95/5). Ausbeute: 199 mg (22%) orange, zähe Masse.

**IR** (CDCl<sub>3</sub>):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2955, 2920, 2856, 1590, 1500, 1455, 1413, 1195, 1128, 1027, 962

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.79 (m, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.85 - 1.03 (m, 24 H, CH<sub>3</sub>), 1.08 - 1.65 (m, 41 H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 4 H, CH, *i*Oct), 3.17 (m, 2 H, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.96 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 7.08 - 7.28 (m, 15 H), 7.36 (t, 4 H), 7.45 - 7.58 (m, 14 H), 7.75 (m, 2 H), 8.12 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 8.20 (s, 1 H)

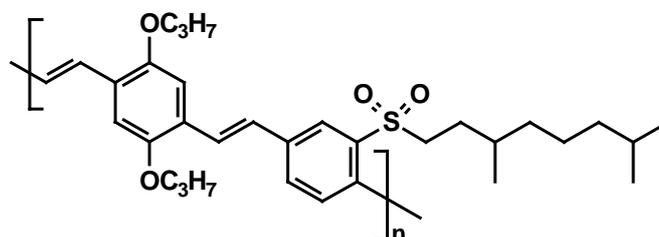
**MS (FD):**

*m/z* (%)= 1408.7 (100) [M<sup>+</sup>], 703.8 (42) [M<sup>2+</sup>]

UV(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$ : 435,  $\lambda_{0.1}$ : 487,  $\lambda_{0.0}$ : 483; Fluo:  $\lambda_{\max}$ : 521,  $\lambda_{0.1}$ : 603

C <sub>96</sub> H <sub>126</sub> O <sub>6</sub> S (1408.09)	ber.: C 81.89 %	H 9.02 %
	gef.: C 81.44 %	H 8.65 %

## 6.8 Poly(2,5-dipropoxyphenylenvinyl-3,7-dimethyloctylsulfonylphenylenvinyl) **19**



Eine Lösung von 2-(3,7-Dimethyloctylsulfonyl)-1,4-dibrombenzols<sup>54</sup> (0.68 g, 1.47 mmol), Dipropoxydivinylbenzol **10** (0.36 g, 1.48 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (2.2 mg, 0.01 mmol), Tris-*o*-tolyl)-phosphin (6 mg, 0.02 mmol) und abs. Triethylamin (0.9 g, 8.1 mmol) in abs. DMF (40 ml) wird mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und bei 120°C in einer Inertgasatmosphäre 3 Tage gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Polymer wird durch dreimaliges Auflösen in

Chloroform und Fällern in Methanol gereinigt. Ausbeute: 74%, rotoranger Feststoff, Smp.: 120°C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3045, 2950, 2910, 2845, 1615, 1580, 1490, 1455, 1415, 1380, 1310, 1200, 1140, 1060, 980

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

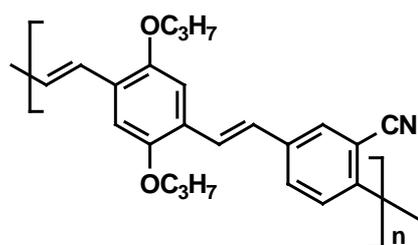
$\delta =$  0.8 (m, 9 H), 0.95 - 1.2 (m, 12 H), 1.2 - 1.8 (m, 6 H), 1.9 (m, 2 H), 3.1 (m, 2 H), 4.05 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.13 (s, 1 H), 7.17 (s, 1 H), 7.25 - 7.63 (m, 3 H), 7.8 (m, 2 H), 8.03 (d,  $J = 15$  Hz, 1 H), 8.06 (m, 1 H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  10.8, 14.1, 19.2, 21.9, 22.0, 22.7, 22.8 ( $\text{CH}_3$ ), 24.9, 25.6, 29.1, 29.7, 31.5, 31.8, 31.9, 36.6, 39.1 ( $\text{CH}_2$ ,  $\beta\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ), 53.7, 54.5 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 70.3, 71.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 111.1, 125.4, 125.6, 128.4, 131.9, 132.1, 132.8, 133.0 ( $\text{CHar}$ ,  $\text{Cq}$ ,  $\text{vin}$ ), 151.5 ( $\text{C-O}$ )

**GPC** (THF, PMMA-Standard)  $M_n = 10^4$ ,  $M_w = 2.92 \times 10^4$

## 6.9 Poly(2,5-dipropoxyphenylenvinyl-*alt*-cyano-phenylenvinyl) 20



Analog zur Darstellung von **19** wird Dipropoxydivinylbenzol **10** (0.4 g, 1.58 mmol) mit 2,5-Dibrombenzonnitril<sup>54</sup> (0.41 g, 1.58 mmol) umgesetzt. Das Polymer wird durch dreimaliges Auflösen in Chloroform und Fällern in Methanol gereinigt. Ausbeute: 69 %, rotoranger Feststoff, Zersetzung bei 170 °C

**IR** (KBr):

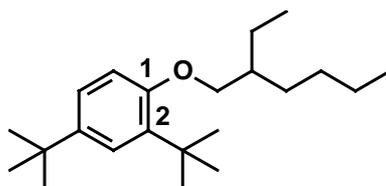
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2980, 2970, 2930, 2220, 1640, 1495, 1480, 1420, 1380, 1200, 1070, 1050, 970

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 1.0 (m, 6 H), 1.7 - 2.0 (m, 4 H), 4.0 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.9 – 7.1 (m, 4 H), 7.3 – 7.8 (m, 7 H)

**GPC** (THF, PS-Standard) M<sub>w</sub> = 1.77 x 10<sup>3</sup>

## 6.10 2,4-Di-*tert*-butyl-1-[(2-ethylhexyl)oxy]benzol 21



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 werden 2,4-Di-*tert*-butylphenol (5 g, 0.24 mol), 2-Ethylhexylbromid (70 g, 0.37 mol), 40%ige Natronlauge (25 ml), 5 ml Aliquat 336 und Dioxan (400 ml) 5 Tage zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung abgekühlt, mit Eiswasser verdünnt. Die wässrige Phase wird mit Essigester (3 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels, wird der Rückstand einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Ausbeute: 70.2 g (92%), hellgelbes Öl, Kp.: 132 °C (0.015 Torr).

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2960, 2920, 2865, 1600, 1495, 1455, 1400, 1360, 1232, 1200, 1092, 1030, 890, 812

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 0.90 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.30, 1.41 (je s, je 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.25 – 1.62 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.74 (qui, *J* = 5.9 Hz, 1 H, β-CH<sub>2</sub>), 3.89 (d, *J* = 5.8 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 6.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H, 6-H), 7.18 (dd, *J* = 2 Hz, *J'* = 8.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.34 (d, *J* = 2 Hz, 3-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

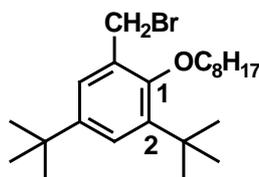
δ= 11.2, 14.1 (CH<sub>3</sub>), 23.0, 24.3, 29.1, 30.9 (CH<sub>2</sub>), 29.9, 31.6 (CH<sub>3</sub>), 34.2, 35.1 (C<sub>q</sub>), 39.9 (CH), 69.5 (OCH<sub>2</sub>), 110.4 (C-6), 123.2, 123.9 (C-3, C-5), 137.1, 142.1 (C-2, C-4), 155.7 (C-O)

**MS (EI):**

m/z (%)= 318 (24) [M<sup>+</sup>], 206 (29) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>], 191 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> - CH<sub>3</sub>]

C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O ( 318.54)    gef.: C 82.95 %    H 12.02 %  
                                  ber.: C 82.90 %    H 11.96 %

### 6.11 1-(Brommethyl)-3,5-di-*tert*-butyl-2-[(2-ethylhexyl)oxy]benzol 22



Die Synthese der Verbindung wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 durchgeführt. Hierzu werden der Ether 22 (20g, 63 mmol), Paraformaldehyd (2.8 g, 90 mmol) und HBr/Essigsäure (30%) (22g, 90 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung erhält man 26.3 g Rohprodukt, das laut <sup>1</sup>H-NMR eine Gehalt von 88% hat, der Rest ist Edukt.

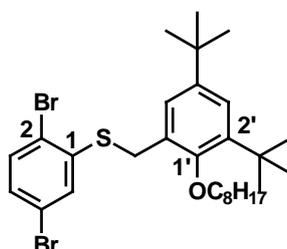
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ=                    0.93 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.30, 1.39 (je s, je 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.25 – 1.50 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>),  
                          1.90 (qui, 1 H, β-CH), 3.87 (d, *J* = 6 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>Br),  
                          7.29 (s, 2 H, 3-H, 5-H)

MS (EI):

m/z (%)=            410 (6) Br-Muster [M<sup>+</sup>] 298 (12) Br-Muster [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>], 219 (100) [M<sup>+</sup> - Br - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>]

### 6.12 2,4-Di-*tert*-butyl-6-[[[(2,5-dibromphenyl)sulfanyl]methyl]phenyl]-2-ethylhexylether 23



Die Synthese erfolgt durch Veretherung des Dibromthiophenols<sup>121</sup> mit Brommethyl-di-*tert*-butyl-*i*-octyloxybenzol 22 nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1. Hierzu werden 10g (37 mmol) Thiophenol, Benzylbromid 22 (14.4 g, 37 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.1 g, 37 mmol), und einer

Spatelspitze KI in DMF (100ml) über Nacht zum Rückfluß erhitzt, Danach wird die Reaktionsmischung filtriert. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel entfernt und das ölige Rohprodukt kann direkt für die Oxidation zum Sulfon genutzt werden.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2960, 2920, 2865, 1558, 1465, 1438, 1360, 1235, 1202, 1105, 1090, 1015, 1006, 885, 850, 802

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.80 – 0.90 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23, 1.39 (je s, je 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.60 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.77 (d,  $J = 6.2$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.12 (s, 2 H, S- $\text{CH}_2$ ), 7.08 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H, 4-H ph), 7.22 (s, 2 H, 3-H, 5-H, ph'), 7.32 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H, 3-H, ph), 7.35 (d, 1 H, 6-H, ph)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 11.1, 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 31.2, 31.4 ( $\text{CH}_3$ ), 34.5, 35.4 ( $\text{C}_q$ ), 23.1, 23.6, 29.9, 30.2 ( $\text{CH}_2$ ), 32.6 ( $\text{CH}$ ), 40.5 (S- $\text{CH}_2$ ), 78.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 121.0, 121.7, 128.1, 141.2, 142.1 ( $\text{C}_q$ ), 124.1, 126.2, 129.2, 130.5, 133.8 ( $\text{CH}$ ), 154.7 (C-O)

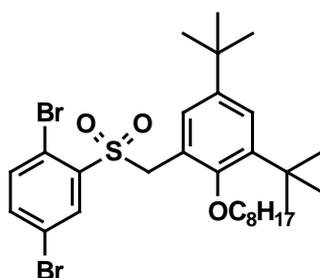
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 598 (100)  $\text{Br}_2$ -Muster [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{O S}$  (598.52) ber.: C 58.20 % H 7.07 %

gef.: C 58.09 % H 7.12 %

### 6.13 2,5-Dibromphenyl 3,5-di-*tert*-butyl-2-[(2-ethylhexyl)oxy]benzylsulfon **24**



Thioether **23** (10.9 g, 20 mmol) werden in der 10-fachen Menge Essigsäure gelöst und zum Rückfluß erhitzt. Unter starkem Rühren wird 10 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%-ige Lösung) langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Anschließend wird auf Wasser gegeben und mit Essigester extrahiert. Die Lösung wird mit  $\text{NaHCO}_3$ - und  $\text{NaCl}$ -Lösung

gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Rohprodukt wird nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Toluol : Essigester 15 : 1). Ausbeute: 7.9 g (63%), hellgelbes Öl.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3080, 2950, 2862, 1595, 1460, 1440, 1360, 1328, 1245, 1155, 1028, 888, 822, 735

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.80 – 0.90 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.60 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.54 (d,  $J = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.64 (s, 2 H,  $\text{SO}_2\text{-CH}_2$ ), 7.23 (s, 2 H, 3-H, 5-H, ph'), 7.40 (dd,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H, 4-H ph), 7.49 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1 H, 3-H, ph), 7.63 (d,  $J = 2$  Hz, 1 H, 6-H, ph)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

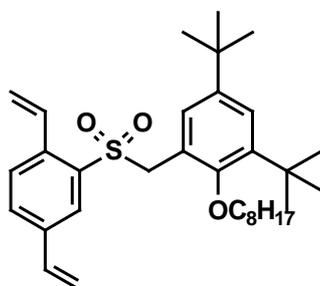
$\delta$ = 11.1, 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 23.5, 29.0, 30.0 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1, 31.4 ( $\text{CH}_3$ ), 34.4, 35.3 ( $\text{C}_q$ ), 40.2 ( $\text{CH}$ ), 55.5 ( $\text{SO}_2\text{-CH}_2$ ), 79.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 119.9, 120.6, 121.4, 139.1, 142.4, 145.9 ( $\text{C}_q$ ), 125.6, 127.1, 135.6, 136.4, 137.2 ( $\text{CH}$ ), 155.7 ( $\text{C-O}$ )

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 630 (100)  $\text{Br}_2$ -Muster [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{O}_3\text{S}$  (630.53) ber.: C 55.24 % H 6.71 %  
gef.: C 55.68 % H 6.71 %

## 6.14 3,5-Di-*tert*-butyl-2-[(2-ethylhexyl)oxy]benzyl 2,5-divinylphenylsulfon 25



Die Synthese erfolgt analog zu den allgemeinen Vorschrift für Divinylbenzole. Dazu werden Dibromsulfonylbenzol 24 (1.0 g, 1.6 mmol), Triethylamin (1.4 g, 14.0 mmol), Palladiumacetat (35.0 mg, 15.0  $\mu\text{mol}$ ) und Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (9.0 mg, 30.0  $\mu\text{mol}$ ) in abs.

DMF (30 ml) angesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Petrolether 40-70 : Essigester 10:1). Ausbeute: 0.65 g (78%), hellgelbes Öl.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3080, 2950, 1595, 1475, 1455, 1322, 1220, 1125, 1000, 913, 888, 760

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.80 – 0.90 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.60 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.49 (d,  $J = 6.2$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.42 (s, 2 H,  $\text{SO}_2\text{-CH}_2$ ), 5.27 (d,  $J = 11.2$  Hz, 2 H, vin, vin'), 5.59 (d,  $J = 16.8$  Hz, 1 H, vin), 5.66 (d,  $J = 16.8$  Hz, 1 H, vin'), 6.64 (dd,  $J = 16.8$  Hz,  $J' = 11$  Hz, 1 H, vin), 7.08 – 7.32 (m, 3 H, vin ph'), 7.50 (s, 2 H, ph), 7.61 (s, 1 H, ph')

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

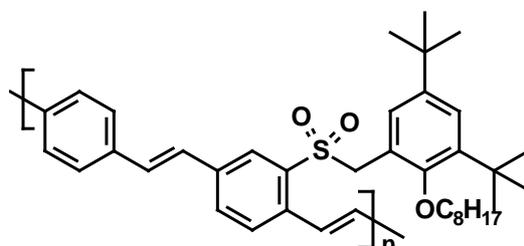
$\delta$ = 11.1, 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 23.3, 28.9, 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1, 31.4 ( $\text{CH}_3$ ), 34.4, 35.3 ( $\text{C}_q$ ), 40.1 ( $\text{CH}$ ), 57.4 ( $\text{SO}_2\text{CH}_2$ ), 78.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 115.9, 118.1, 121.4, 125.5, 127.3, 127.7, 128.7, 130.7, 133.0, 134.9, 137.3, 137.5, 142.3, 145.6 ( $\text{CH ar}$ ,  $\text{C}_q$ ), 155.6 ( $\text{C-O}$ ) (1 Signal von anderen überlagert)

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 525 [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{S}$  (524.80) ber.: C 75.52 % H 9.22 %  
gef.: C 75.43 % H 9.06 %

### 6.15 Polykondensation von 3,5-Di-*tert*-butyl-2-[(2-ethylhexyl)oxy]-benzyl 2,5-divinylphenylsulfon mit 1,4-Diodbenzol 26



Unter den Bedingungen der allgemeinen Vorschrift 6 werden  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (5 mg, 22  $\mu\text{mol}$ ),

Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (13 mg, 44  $\mu$ mol), DMF (30 ml), Triethylamin (0.34 g, 3.4 mmol), Diiodbenzol (0.22 g, 0.68 mmol) und das Divinylsulfonylbenzol **25** (0.43 g, 0.68 mmol) vorgelegt. Die Mischung wird durch einen Stickstoffstrom von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff auf 110°C erhitzt. Nach 24 h wird abgekühlt, auf Wasser gegossen, die wäßrige Phase vom sich absetzenden Öl abdekantiert, dieses in Chloroform gelöst und das Produkt in Methanol ausgefällt. Ausbeute: 56%, gelbe, semikristalline Masse.

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3010, 2950, 2880, 1615, 1503, 1470, 1453, 1320, 1222, 1153, 1125, 960, 835

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.70 – 0.90 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.00 – 1.80 (m, 27 H, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 3.49 (d,  $J$  = 6.2 Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.49 (m, 2 H,  $\text{SO}_2\text{CH}_2$ ), 5.30 (d, 11 Hz, ca. 0,1 H, vin Endgruppe), 5.65 (d,  $J$  = 16.2 Hz, ca. 0,1 H, vin Endgruppe), 6.90 – 7.30 (m, 6 H), 7.40 – 8.1 (m, 7 H)

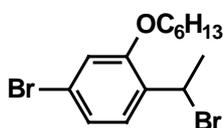
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 10.8, 10.8, 11.0, 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 23.3, 28.7, 28.8, 29.7, 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 40.0 (CH), 31.1, 31.4 ( $\text{CH}_3$ ), 34.4, 35.3 ( $\text{C}_q$ ), 57.6 ( $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 79.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 121.4, 125.5, 126.6, 127.1, 127.7, 130.0, 131.1, 136.7, 142.3, 145.6, 155.6 (CH,  $\text{C}_q$ , z. T. breitere Signalgruppen)

**MS (FD):** neben Spuren von Edukten konnten bis  $m/z$  = 3000 keine Oligomeren gefunden werden

**GPC:** (THF, PS-standard) Oligomerserie,  $M_n$  = 5379,  $M_w$  = 6208

## 6.16 4-(1-Bromethyl)-3-hexyloxy-brombenzol **27**



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3A. Hierzu wird Hexyloxyphenylethanol<sup>56</sup> (2.8 g, 9.3 mmol) in Toluol (20 ml) gelöst und auf 0°C gekühlt. 1,5-facher Überschuß an frisch dest.  $\text{PBr}_3$  wird langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 Stunden gerührt und schließlich auf Eiswasser gegossen, mit Petroläther ausgeschüttelt, mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser neutral gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel im Vakuum wird über Kieselgel mit Petrolether (40-70)/Ether 10/1 chromatographiert. Ausbeute: 1.6 g (67%), fast farbloses Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3050, 2950, 2900, 2845, 1585, 1565, 1485, 1462, 1400, 1245, 1130, 1040, 1020, 875, 805

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.89 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 – 1.56 (m, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (qui,  $J = 7$  Hz, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.98 (d,  $J = 6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.97 (t,  $J = 6$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.59 (qu,  $J = 7$  Hz, 1 H,  $\text{CHBr}$ ), 6.96 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1 H, 2-H), 7.07 (dd,  $J = 8$  Hz,  $J' = 1.6$  Hz, 1 H, 6-H), 7.34 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H, 5-H)

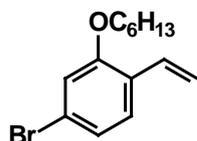
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6, 25.5, 25.7, 29.1, 31.4 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 42.3 ( $\text{CHBr}$ ), 68.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 115.2 (C-2), 123.6, 128.4 (C-5, C-6), 122.8, 130.6 (C-1, C-4), 156.1 (C-3)

**MS** (EI):

$m/z$  (%)= 258 (100, Br-Muster) [ $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{H}_2\text{C}_2$ ], 182 (82, Br-Muster) [ $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ ]

## 6.17 4-Brom-2-hexyloxystyrol **28**



Bromethylhexyloxybrombenzol **27** (3,64 g, 0,01 mol) wird in 50 ml Petroläther mit 50 mg 18-Krone-6 versetzt, unter Stickstoff werden Kalium-*tert*-butylat (2,24 g, 0,02 mol) zugesetzt. Nach 1,5 h Rühren wird mit Wasser ausgeschüttelt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und mit Petroläther über 3 cm Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausbeute: 2.4 g (86%), farbloses, zur Polymerisation neigendes Öl.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3070, 3010, 2920, 2850, 1615, 1580, 1555, 1478, 1457, 1400, 1380, 1235, 1110, 1020, 990, 940, 905, 875, 828, 810

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.91 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 – 1.54 (m, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (qui,  $J = 7$  Hz, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.94 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.27 (dd,  $J = 11.2$  Hz,  $J' = 1.7$  Hz, 1 H, vin),

5.73 (dd,  $J = 18.4$  Hz,  $J' = 1.7$  Hz, 1 H, vin), 6.88 – 7.06 (m, 3 H, vin, ph), 7.31 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6, 25.8, 27.0, 29.1 ( $\text{CH}_2$ ), 68.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 114.7, 115.3 (C-2, vin, C-3), 121.9, 125.8 (C-1, C-4), 123.5, 127.6, 131.0 (C-1 vin, C-5, C-6), 156.8 (C-2)

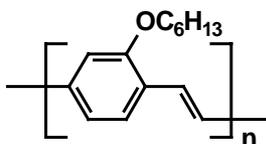
**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 254 (37, Br-Muster) [ $\text{M}^+ - 28$ ], 241 (4, Br-Muster) [ $\text{M}^+ - 41$ ], 180 (100, Br-Muster) [ $\text{M}^+ - 104$ ]

**MS** (FD):

$m/z$  (%) = 284 (100) Br-Muster [ $\text{M}^+$ ]

## 6.18 Poly-(2-hexyloxyphenylenvinyl) 29



Unter den Bedingungen der allgemeinen Vorschrift 6 werden  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (40 mg, 0.2 mmol) Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (0.12 g, 0.6 mmol), DMF (25 ml),  $\text{NEt}_3$  (1.05 g, 10.0 mmol) und 2-Hexyloxy-4-bromstyrol **28** (0.59 g, 2.1 mmol) umgesetzt. Die Mischung wird auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach 24 h wird abgekühlt, auf Wasser gegossen, die wäßrige Phase vom sich absetzenden Öl abdekantiert. Das Öl wird in Chloroform gelöst und das Produkt in Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 59%, rotes, in Chloroform gut lösliches Polymer.

**IR** (KBr):

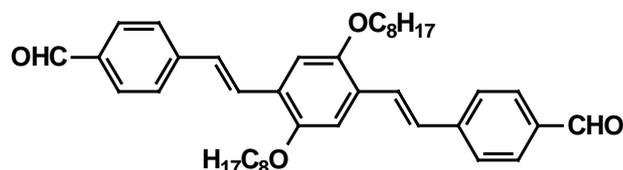
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3030, 2960, 2910, 2845, 1635, 1585, 1495, 1455, 1417, 1380, 1233, 1155, 1105, 1026, 661, 815, 758

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  0.9 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.0 – 1.7 (m, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 8 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.75 – 4.15 (m, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.8 – 7.3 (m, 3 H), 7.3 – 7.62 (m, 2 H), bei  $\delta = 5.35 + 5.65$  sind schwache Signale von Vinyl-Endgruppen, (Intensität je ca. 0,1 H) sichtbar.

GPC (THF, PS-Standard):  $M_n = 4,3 \times 10^3$ ,  $M_w = 10^4$

### 6.19 E, E-1,4-Bis-[2-(4-carbonylphenyl)ethenyl]-2,5-dioctyloxybenzol 30



Bisphosphonester **30a** (10 g, 16 mmol) und Terephthalaldehydmonodiethylacetal (6.5 g, 33 mmol) werden in THF (200 ml) gelöst und zu Kalium-*tert*-butylat (5.4 g, 48 mmol) in THF (50 ml) getropft. Die Mischung wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegeben und mit 2 N HCl auf pH=1 versetzt und weitere 2 Stunden gerührt. Das Produkt wird mit  $\text{CHCl}_3$  ( $3 \times 70$  ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, Kochsalzlösung gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Ethanol und Chromatographie der Restsubstanz in den Mutterlaugen an Kieselgel mit Toluol/Essigester 10/1. Ausbeute: 5.5 g (57%), gelboranges Pulver, Smp: 138°C.

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3035, 2920, 2848, 1685, 1588, 1557, 1487, 1461, 1416, 1301, 1205, 1163, 963, 812

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.83 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.63 - 1.20 (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 (qui,  $J = 6.4$  Hz, 4 H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 4.07 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.11 (s, 2 H, 3-H, 6-H), 7.19 (d,  $J = 17.6$  Hz, 2 H, 1-H, vin), 7.58 (d,  $J = 17.6$  Hz, 2 H, 2-H, vin), 7.66 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4 H, 2'-H, 6'-H, ar), 7.86 66 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4 H, 3'-H, 5'-H, ar), 9.97 (2 H, CHO)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

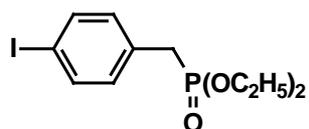
$\delta$ = 14.0 (2 C,  $\text{CH}_3$ ), 22.6, 26.3, 29.3, 29.4, 29.4, 31.7 (12 C,  $\text{CH}_2$ ), 69.6 (2 C,  $\text{OCH}_2$ ), 111.0 (2 C, C-3,6), 126.9 (6 C), 127.0 (2 C), 128.0 (2 C), 130.2 (4 C, CH), 135.3 (2 C), 144.3 (2 C), 151.5 (2 C, C-2, C-5), 191.5 (2 C, CHO)

**MS (EI):**

$m/z$  (%)= 594 (17) [ $\text{M}^+$ ], 566 (15) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 538 (5) [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ ], 43 (100)



## 6.21 4-Iodbenzylphosphonsäurediethylester<sup>116</sup> 32



Ausgehend von Iodtoluol wird die Bromierung analog der Literaturvorschrift<sup>116</sup> durchgeführt. Aus 79,2 g Iodtoluol erhält man 42,0 g bromiertes Rohprodukt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit Triethylphosphit nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4 umgesetzt. Ausbeute: 49 g (98%), hellgelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2970, 2890, 1578, 1390, 1240, 1050, 1025, 960

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 1.25 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.05 (d,  $J = 21.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 4.00 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.05 (dd,  $J = 8.2$  Hz,  $J' = 2.4$  Hz, 2 H, 2-H, 6-H), 7.60 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H, 3-H, 5-H)

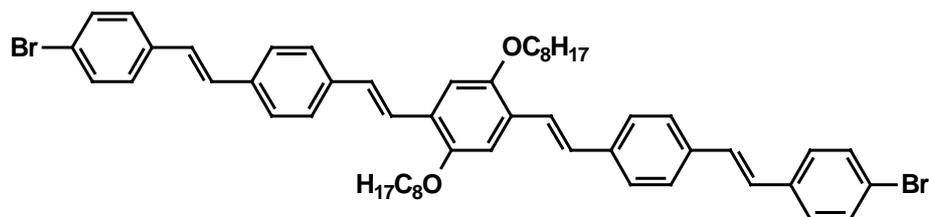
**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 16.4 (d,  $J = 5.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 33.5 (d,  $J = 138$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 62.2 (d,  $J = 6$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 92.3 (C-4), 131.3 (d,  $J = 8.5$  Hz, C-1), 131.8, 137.5 (C-2, C-3, C-5, C-6)

**MS (EI):**

$m/z$  (%)= 354 (54) [ $\text{M}^+$ ], 326 (18) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ], 227 (29) [ $\text{M}^+ - \text{I}$ ]

## 6.22 1,4-Bis((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-bromphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-2,5-bis(octyloxy)benzol 33



Gemäß der allgemeinen Vorschrift 5 werden Brombenzylphosphonat 31 (0.85 g, 3.5 mmol), Dioctyloxydistyrylbenzoldialdehyd 30 (1.04 g, 1.75 mmol) und Kalium-*tert*-butylat (0.98 g,

8.8 mmol) in THF (100 ml) umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus Toluol/Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 2.9 g (91%), orange Nadeln, Smp: 187 °C

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3005, 2910, 2840, 1610, 1500, 1480, 1417, 1318, 1197, 1069, 1003, 963, 845, 820

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = 0.88 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.88 - 1.45 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.88 (qui,  $J$  = 7 Hz, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 4.06 (t,  $J$  = 6 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.03 (d,  $J$  = 16 Hz, 2 H, vin), 7.11 (s, 2 H, 2-H), 7.13 (d,  $J$  = 16 Hz, 2 H, vin), 7.37 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4 H, ar), 7.44 - 7.52 (m, 16 H, vin, ar)

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

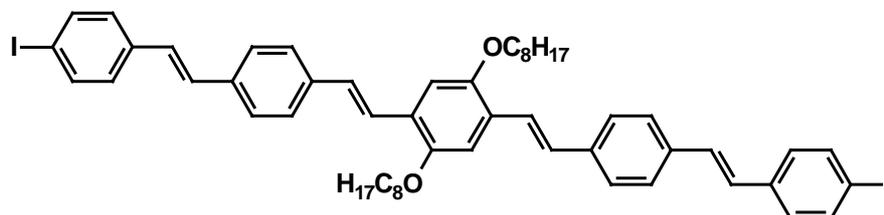
$\delta$ = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.6, 26.2, 29.2, 29.3, 29.5, 31.7 (CH<sub>2</sub>), 69.6 (OCH<sub>2</sub>), 110.8 (C-2), 121.2, 123.7, 126.8 (2 x 2C), 127.0, 127.1, 127.8 (2C), 128.3, 129.1, 131.7 (2C), 136.3, 137.7, 151.2 (C-O) 1 Signal verdeckt

**MS (FD):**

m/z (%)= 900.8 (100, Br<sub>2</sub>-Muster) [M<sup>+</sup>], 450.4 (18) [M<sup>2+</sup>]

C<sub>54</sub>H<sub>60</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (900.86) ber.: C 72.00 % H 6.71 %  
gef.: C 72.02 % H 6.69 %

### 6.23 1,4-Bis((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-iodphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-2,5-bis(octyloxy)benzol **34**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 werden 4-Iodbenzylphosphonat **32** (1.24 g, 3.50 mmol) und des Dioctyloxydistyrylbenzoldialdehyds **30** (1.04 g, 1.75 mmol) in THF (50 ml) gelöst und zu Kalium-*tert*-butylat in THF (20 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wird nach 4 Stunden auf Wasser gegeben, und der ausgefallene Feststoff abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 92%, gelbe Kristalle, Smp.: 189°C

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>): 3000, 2905, 2838, 1583, 1497, 1468, 1411, 1332, 1195, 1051, 997, 958, 842, 813

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = 0.85 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.20 – 1.60 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>), 1.85 (qui,  $J = 7.4$  Hz, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 4.03 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.04 (d,  $J = 6$  Hz, 4 H, C-13, C-17), 7.17 (d,  $J = 16.5$  Hz, 2 H, vin), 7.25 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4 H, ar), 7.47 (m, 10 H), 7.64 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4 H, C-14, C-16)

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.6, 26.3, 29.3, 29.4, 29.5, 31.8 (CH<sub>2</sub>), 69.8 (OCH<sub>2</sub>), 92.6 (C-I), 111.0 (C-2), 126.9, 128.1 (CH vin), 123.8, 127.3, 128.4, 129.3, 137.8 (CH, C<sub>q</sub>), 151.3 (C-O)

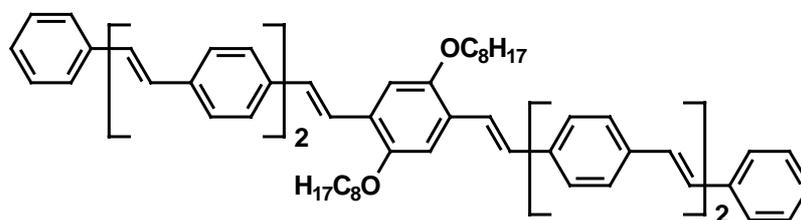
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 995.1 (100) [M<sup>+</sup>], 497.7 (2) [M<sup>2+</sup>]

C<sub>54</sub>H<sub>60</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (994.87) ber.: C 65.19 % H 6.08 %

gef.: C 65.14 % H 6.16 %

### **6.24 1,4-Bis-[(*E*)-2-(4-[(*E*)-2-[4-[(*E*)-2-{phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl]-phenyl)ethenyl]-2,5-bis(2-ethylhexyloxy)benzol 35**



Die Synthese erfolgt analog allgemeiner Vorschrift 6. Hierzu werden BromOPV **33** (0.23 g, 0.25 mmol) oder IodOPV **34** (0.25 g, 0.25 mmol) mit Styrol (50 mg, 0.5 mmol), Triethylamin (0.1 g, 1 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (10 mg, 44  $\mu$ mol), und Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (27 mg, 90  $\mu$ mol) in abs. DMF (30 ml) umgesetzt.

Ausbeute bei Einsatz der Bromverbindung: ca 12% im Gemisch mit dem Oligomer mit 6 Benzolringen, das durch einfache Heck-Reaktion und reduktive Debromierung entstanden ist.

Ausbeute bei Einsatz der Iodverbindung: 74 mg (41%). Verlustreiche Reinigung durch Umkristallisation aus 1,2-Dichlorbenzol, ockerfarbenes, sehr wenig lösliches Pulver Smp.: >280°C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2920, 2840, 1575, 1505, 1485, 1418, 1335, 1197, 962, 820, 750, 690

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

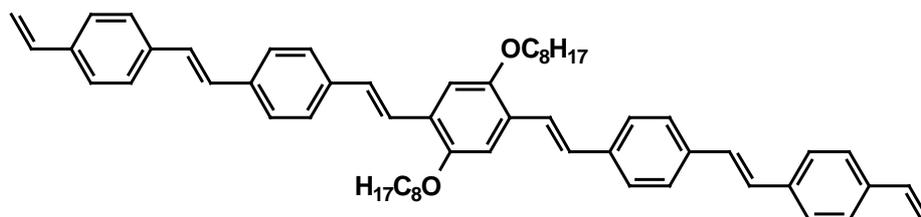
$\delta$ = 0.88 (t,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 – 1.85 ( $\text{CH}_2$ ), 4.06 (t,  $J = 6$  Hz), 7.12 (d), 7.33 – 7.38 (m), 7.45 – 7.52 (m)

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 947.5 (100) [ $\text{M}^+$ ], 474 (5) [ $\text{M}^{2+}$ ]

$\text{C}_{70}\text{H}_{74}\text{O}_2$  (947.34) ber.: C 88.75 % H 7.87 %  
gef.: C 88.38 % H 7.69 %

## 6.25 1,4-Bis(octyloxy)-2,5-bis((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-vinylphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)benzol 36



Die Ethenylierung erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift für Divinylbenzole. In einem Autoklaven wird DiiodOPV 34 (0.5 g, 0.5 mmol) in DMF (30 ml) gelöst und  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (10 mg, 44  $\mu\text{mol}$ ), Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (27 mg, 90  $\mu\text{mol}$ ), Triethylamin (0.25 g, 2.5 mmol) zugegeben. Die Mischung wird durch einen Stickstoffstrom von Sauerstoff befreit, in einem Autoklaven Ethen (30 bar) aufgepreßt und die Mischung unter Rühren auf 110 °C erhitzt. Nach 24 h wird abgekühlt, entspannt und die Lösung auf Wasser (100ml) gegeben. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt. Ausbeute: 88%, goldgelbe Kristalle, Smp.: 175°C

Bei Verwendung des DibromOPVs 33 (0.45 g, 0.5 mmol) (130°C, 20h) wird das Produkt nur in sehr geringer Ausbeute (ca 5%) neben partiell debromierten Produkten gebildet.



tolyl)-phosphin (60 mg, 0.2 mmol) in 30 ml abs. DMF wird unter Stickstoff 22 h bei 120°C gerührt. Ein Massenspektrum der Reaktionsmischung zeigt die Bildung des Produktes, des Zwischenproduktes und des debromierten Distyrylbenzols an, Bromdistyrylbenzol ist nicht mehr vorhanden. Dann werden der Reaktionsmischung weitere 10 mg Pd(OAc)<sub>2</sub>, 30 mg P(*o*-Tol)<sub>3</sub> und 100 mg Bromdistyrylbenzol zugesetzt und nochmals 16 h bei 120°C gerührt. Die Mischung wird auf Wasser gegossen, das Produkt durch sechsfache Extraktion mit je 60 ml Chloroform abgetrennt, die vereinigten Chloroformphasen mit Wasser (2×100 ml) gewaschen und nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> eingeeengt. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an kurzer Kieselsäule; zunächst werden mit Chloroform/Petroläther unumgesetzte Edukte und Nebenprodukte eluiert, dann mit Chloroform das Produkt. Ausbeute: 23%, gelbes, mäßig lösliches Pulver, Smp.: 230°C

**IR** (CDCl<sub>3</sub>):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2950, 2900, 2840, 1620, 1590, 1390, 1210, 1190

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.80 – 0.98 (m, 30 H, CH<sub>3</sub>), 1.20 – 1.60 (m, 52 H, CH<sub>2</sub>), 1.70 – 1.95 (m, 8 H,  $\beta$ -CH,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.88 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (t, *J* = 6.2 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.72 (s, 2 H, 3-H, ph'''''), 7.03 (s, 2 H, 6-H, ph'''''), 7.05 – 7.16 (m, 20 H), 7.43 – 7.52 (m, 36 H)

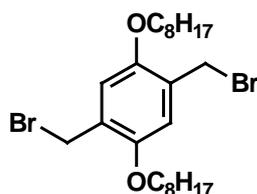
**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 11.2, 14.1 (CH<sub>3</sub>), 16.4 (CH<sub>3</sub>), 22.7, 23.1, 24.1, 24.2, 26.3, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.7, 30.7, 30.9, 31.8 (CH<sub>2</sub>), 39.7, 39.8 (CH), 69.6, 70.9, 71.9 (OCH<sub>2</sub>), 108.7, 110.6, 115.8, 123.4, 123.9, 126.6, 128.8 (mehrere Signale überlagert), 127.8, 128.4 (CH), (wegen geringer Löslichkeit konnten die Signale quartären C-Atome nicht beobachtet werden, 1× CH<sub>2</sub>, 1× CH<sub>3</sub> von anderen Signalen überlagert)

**MS (FD):**

*m/z* (%)= 1898 (92) [M<sup>+</sup>], 949 (100) [M<sup>2+</sup>], 633 (45) [M<sup>3+</sup>]

C<sub>136</sub>H<sub>166</sub>O<sub>6</sub> (1896.81) ber.: C 86.12 % H 8.82 %  
gef.: C 85.99 % H 8.67 %

**6.27 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol 38**

Nach Vorschrift 2A werden Diether **38a** (72,2 g, 0,19 mol) mit Paraformaldehyd (12 g, 0,4 mol) umgesetzt. Ausbeute: 77,1 g (78%), farblose Kristalle, Smp.: 72 °C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3010, 2935, 2890, 2850, 1601, 1580, 1500, 1470, 1448, 1300, 1262, 1203, 1178, 1011, 960, 830, 740

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.95 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.25 – 1.55 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.69 (qui, *J* = 6 Hz, 2 H,  $\beta$ -CH), 3.85 (d, *J* = 6 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>Br), 3.83 (s, 2 H, 3-H, 6-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

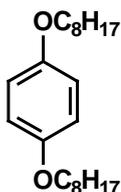
$\delta$ = 11.2, 14.1 (CH<sub>3</sub>), 23.1, 24.1, 28.8, 29.1, 30.7 (CH, CH<sub>2</sub>), 39.6 (CH<sub>2</sub>Br), 71.0 (OCH<sub>2</sub>), 114.3 (C-3, C-6), 127.4 (C-1, C-4), 150.7 (C-2, C-5)

**MS (EI):**

*m/z* (%)= 520 (33) [M<sup>+</sup>], 441 (46 (Br-Muster) [M<sup>+</sup> - Br], 408 (40) Br<sub>2</sub>-Muster) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>], 327 (100) [M<sup>+</sup> - Br - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>]

C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (520.38) ber.: C 55.39 % H 7.75 %

gef.: C 55.51 % H 7.97 %

**6.28 1,4 -Bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol<sup>128</sup> 38a**

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 werden Hydrochinon (111 g, 1 mol), i-Octylbromid (480 g, 2,4 mol), Kaliumcarbonat (360 g, 2.6 mol), KOH (30 g), KI (6 g) und Aliquat 336 (10 ml) in 1 l Dioxan unter N<sub>2</sub> 14 Tage zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt. Ausbeute: 254 g (76%), hellgelbes Öl, Kp: 144 - 148 °C (0.02 Torr)

**IR (rein)**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>): 3020, 2955, 2900, 2840, 1595, 1455, 1215, 1030, 814

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = 0.88 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.20 – 1.52 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (m, 2 H, CH), 3.78 (d, J= 5.6 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.82 (s, 4 H, ar)

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = 11.1, 14.1 (CH<sub>3</sub>), 23.1, 23.9, 29.1, 30.6, 39.5 (CH, CH<sub>2</sub>), 71.3 (OCH<sub>2</sub>), 115.4 (CH), 153.5 (C-O)

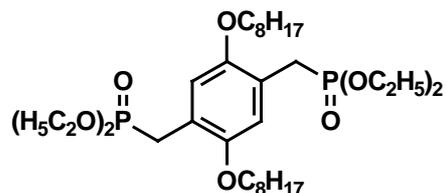
**MS (EI):**

m/z (%)= 334 (32) [M<sup>+</sup>], 222 (12) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>], 110 (100) [M<sup>+</sup> - 2 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>]

C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> (334.54) ber.: C 78.99 % H 11.45 %

gef.: C 78.68 % H 11.19 %

### 6.29 4-(Diethoxyphosphorylmethyl)-2,5-bis-(2-ethylhexyloxy)-benzylphosphonsäurediethylester 39



Benzylbromid 38 (52.0 g, 0,1 mol) und Triethylphosphit (100 ml) werden nach der allgemeinen Vorschrift 4 umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt. Erst wird mit Toluol : Essigester 1:1 die Verunreinigung eluiert, dann mit Ethanol:Methanol 4:1 das Produkt eluiert. Ausbeute: 41,2 g (90%), farbloses Öl.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2980, 2900, 2840, 1500, 1460, 1410, 1385, 1265, 1205, 1030, 955, 638

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.88 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 – 1.55 (m, 28 H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.69 (qui, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 3.20 (d,  $J = 21.6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 3.79 (d,  $J = 5.8$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.98 (qui,  $J = 7$  Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.91 (s, 2 H, 3-H, 6-H)

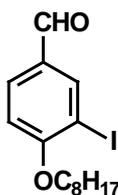
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  11.1, 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 16.3 (d,  $J = 2.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 23.0, 24.0, 29.1, 30.6, 39.7 ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 26.1, (d,  $J = 134$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 61.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 114.7 (C-3, C-6), 119.6 (C-1, C-4), 150.4 (C-2, C-5)

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 1269.9 (22) [ $\text{M}_2^+$ ], 635 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{O}_8\text{P}_2$  (634.77) ber.: C 60.55 % H 9.53%  
gef.: C 70.49 % H 9.55 %

**6.30 4-[(2-Ethylhexyl)oxy]-3-iodbenzaldehyd 40**

Das Hydroxybenzaldehyd **40a** (15 g, 0.06 mol) wird mit Isooctylbromid (11.6 g, 0.06 mol),  $K_2CO_3$  (8 g, 0.06 mol), Aliquat 336 (5 ml) und einer Spatelspitze KI in Dioxan (300 ml) über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Danach wird die Reaktionsmischung filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Kieselgel,  $CH_2Cl_2$ ). Ausbeute: 21.2 g (98%), hellbraunes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]: 2950, 2910, 2850, 1680, 1585, 1555, 1480, 1455, 1405, 1370, 1300, 1260, 1190, 1140, 1035, 1010, 890, 810

**$^1H$ -NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta$ = 0.90 (m, 6 H,  $CH_3$ ), 1.22 – 1.60 (m, 8 H,  $CH_2$ ), 1.79 (m, 1 H,  $\beta$ -CH), 3.97 (d,  $J$  = 5.4 Hz, 2 H,  $OCH_2$ ), 6.86 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1 H, 5-H), 7.81 (dd,  $J$  = 2 Hz,  $J'$  = 8.3 Hz, 1 H, 6-H), 8.28 (d,  $J$  = 2 Hz, 1 H, 2-H), 9.79 (s, 1 H, CHO)

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

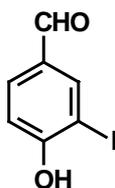
$\delta$ = 11.2, 14.1 ( $CH_3$ ), 23.0, 23.9, 29.0, 30.5 ( $CH_2$ ), 39.3 (CH), 71.8 ( $OCH_2$ ), 87.0 (C-I), 111.2 (C-5), 131.1 (C-1), 132.0, 141.1 (C-2, C-6), 162.5 (C-O), 189.4 (CHO)

**MS (EI):**

$m/z$  (%)= 360 (91) [ $M^+$ ], 249 (100) [ $M^+ - C_8H_{17}$ ]

$C_{15}H_{21}IO_2$  (360.23) ber.: C 50.01 % H 5.88 %  
gef.: C 49.62 % H 5.81 %

### 6.31 3-Iod-4-hydroxybenzaldehyd <sup>118</sup> 40a

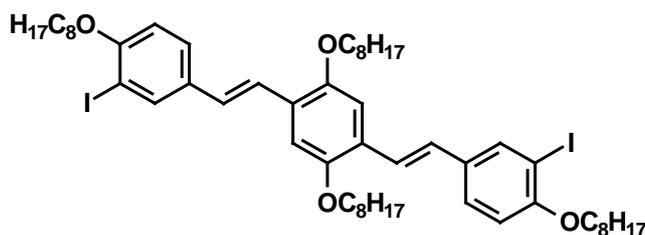


Eine Lösung von I<sub>2</sub> (14.2 g, 56 mmol) und KI (16.6 g, 0.1 mol) wird zu einer Lösung von 4-Hydroxybenzaldehyd (8 g, 70 mmol) in 40%-ige Me<sub>2</sub>NH bei Raumtemperatur zugetropft und 3 Stunden gerührt. Dann wird auf 0 °C gekühlt und mit 10%-iger HCl (120 ml) angesäuert und mit Diethylether extrahiert (3 x 100 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1%-iger NaHSO<sub>3</sub>- und anschließend mit 5%-iger NaHCO<sub>3</sub>- Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt. (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Ausbeute: 9.5 g (55%), farblose Kristalle, Smp.: 115 °C

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 6.40 (s, 1H, OH), 7.10 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, 5-H), 7.80 (dd, *J* = 1.46 Hz, *J* = 8.3 Hz, 1H, 6-H), 8.20 (s, 1H, 2-H), 9.90 (s, 1H, CHO)

### 6.32 1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-bis((*E*)-2-{4-[(2-ethylhexyl)oxy]-3-iodophenyl}ethenyl)benzol 41



Die Synthese erfolgt gemäß allgemeiner Vorschrift 5 aus Aldehyd 40 (20.6 g, 57 mmol) und Bisphosphonat 39 (17.0 g, 27 mmol) in THF (350 ml). Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Petroläther (40-70) : Toluol 1:1). Ausbeute: 46 g (78%), oranger Feststoff, Smp.: 56°C.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2950, 2900, 2840, 1580, 1480, 1450, 1410, 1245, 1195, 1035, 955, 800

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.89 – 1.01 (m, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 – 1.62 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (m, 4 H,  $\beta$ -CH), 3.91 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.76 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H, 5-H ph'), 6.98 (d,  $J = 16$  Hz, 2 H, vin), 7.05 (s, 2 H, 3-H, 6-H, ph), 7.30 (d,  $J = 16$  Hz, 2 H, vin), 7.41 (dd,  $J = 8.3$  Hz,  $J' = 2$  Hz, 2 H, 6-H, ph'), 7.94 (d,  $J = 2$  Hz, 2 H, 2-H, ph')

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 11.3, 11.4, 14.1, 14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 23.9, 24.2, 26.9, 29.1, 29.3, 30.6, 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.4, 39.8 (CH), 71.5, 71.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 87.1 (C-I), 126.6, 132.6 ( $\text{C}_q$ ), 110.3, 111.7 (C-3, C-6 ph, C-5 ph'), 126.8, 127.4, 137.3 (CH, ar, vin), 151.1, 157.2 (C-O)

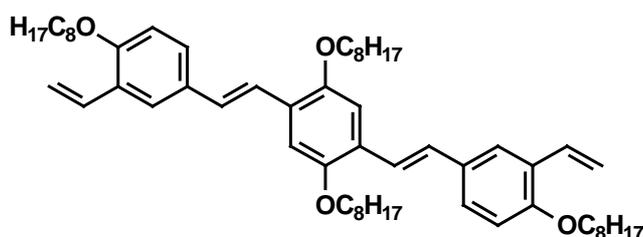
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 1048 (199) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{54}\text{H}_{80}\text{I}_2\text{O}_4$  (1047.02) ber.: C 61.95 % H 7.70 %

gef.: C 62.04 % H 8.05 %

### 6.33 1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-bis((*E*)-2-{4-[(2-ethylhexyl)oxy]-3-vinylphenyl}ethenyl)benzol 42



Eine Lösung des Diioddistyrylbenzols 41 (1 g, 0.95 mmol) in DMF (30 ml) wird mit Triethylamin (0.5 g, 3 mmol), Palladium-(II)-acetat (30 mg, 0.13 mmol) und Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (80 mg, 0.26 mmol) versetzt und im Autoklaven 30 bar Ethen aufgepreßt. Es wird über Nacht bei 100°C gerührt, abgekühlt und entspannt. Nach Verdünnen mit Wasser wird mit Chloroform ausgeschüttelt (3 x 50 ml) und die organischen Phasen mit Wasser (3 x 100 ml) gewaschen, anschließend wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels mit Petroläther/Essigester an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute: 0.76 g (94%) hellgelber Feststoff, Smp.: 54°C.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2975, 2920, 2850, 1618, 1592, 1490, 1455, 1414, 1252, 1200, 1110, 1038, 965, 905, 808

 **$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$ = 0.80 – 1.00 (m, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 – 1.70 (m, 28 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (m, 4 H,  $\beta$ -CH), 3.88 (d,  $J = 6.2$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.94 (d,  $J = 6.2$  Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.26 (d,  $J = 11$  Hz, 2 H, vin), 5.78 (d,  $J = 17.5$  Hz, 2 H, vin), 6.85 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2 H, 5-H, ph'), 6.99 – 7.12 (m, 6 H), 7.38 (d,  $J = 16.6$  Hz, 2 H), 7.38 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J' 2$  Hz, 2 H, 6-H, ph'), 7.64 (d,  $J = 2$  Hz, 2-H, ph')

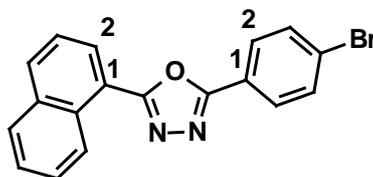
 **$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$ = 11.2, 11.4, 14.1, 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 23.1, 24.1, 24.3, 26.9, 29.1, 29.3, 30.7, 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.5, 39.9 (CH), 70.8, 71.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 110.1, 112.0 (C-5, ph', C-3, C-6, ph), 114.3 ( $\text{CH}_2$ , vin), 121.5, 124.5, 126.9, 128.1, 131.7 (CH), 126.7, 126.9, 130.4 ( $\text{C}_q$ ), 151.0, 156.1 (C-O)

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 847 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{O}_4$  (847.32) ber.: C 82.22 % H 10.23 %  
gef.: C 81.90 % H 10.24 %

**6.34 2-(4-Bromphenyl)-5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol 43**

4-Brombenzoylchlorid (7.0 g, 30 mmol) und  $\alpha$ -Naphthyltetrazol<sup>56</sup> (6.3 g, 30 mmol) in Pyridin (25 ml) werden zusammengegeben und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Nach Abklingen der Stickstoffentwicklung wird abgekühlt und das Produkt durch Zugabe vom Wasser ausgefällt. Das Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 8.84 g (87%), leicht bräunliche Kristalle, Smp.: 140°C.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3025, 1590, 1520, 1470, 1397, 1240, 1087, 1070, 1002, 830, 800, 765

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 7.55 (m, 2 H, 3-H, 6-H, naph), 7.68 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.70 (m, 1 H, 7-H, naph), 7.92 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1 H, 5-H, naph), 8.04 (d,  $J = 8.5$  Hz, 3 H, 2-H, 6-H, ph, 4-H, naph), 8.24 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1 H, 2-H, naph), 9.25 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1 H, 8-H, naph)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

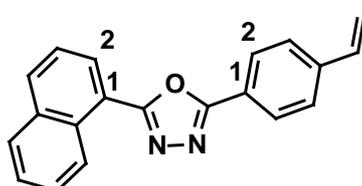
$\delta$ = 120.0, 122.6, 126.3, 129.8, 133.6 ( $\text{C}_q$ ), 124.6 (C-3, naph), 126.0 (C-8, naph), 126.6 (C-6, naph), 128.0 (C-7, naph), 128.1 (C-2, C-6 ph), 128.5 (C-5, naph), 132.2 (C-3, C-5, ph), 132.5 (C-4, naph), 163.1, 164.5 (C-2, C-5, oxd)

**MS** (EI):

$m/z$  (%)= 350.4 (51) Br-Muster [ $\text{M}^+$ ], 183 (22) Br-Muster [ $\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-CO}^+$ ], 155 (100) [ $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO}^+$ ], 127 (69) [ $\text{C}_{10}\text{H}_7^+$ ]

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}$  (351.20) ber.: C 61.56 % H 3.16 %  
gef. : C 61.44 % H 3.06 %

### 6.35 2-(1-Naphthyl)-5-(4-vinylphenyl)-1,3,4-oxadiazol **44**



Eine Lösung von 2-(4-Bromphenyl)-5-naphthyl-1,3,4-oxadiazol **43** (1 g, 2.8 mmol) in abs. DMF (30 ml) wird mit Triethylamin (0.6 g, 5.9 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (40 mg, 0.18 mmol) und Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (160 mg, 0.52 mmol) versetzt und 30 bar Ethen aufgepreßt. Nach 40 h Rühren bei  $100^\circ\text{C}$  wird abgekühlt, entspannt und das Gemisch in Wasser gegeben. Es wird mit Chloroform (2 x 100 ml) ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser (3 x 100 ml) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird an Kieselgel mit Petrolether (40-70)/ Essigester (5/1) chromatographiert. Ausbeute: 0.6 g (69%), hellgelbe Kristalle, Smp.:  $134^\circ\text{C}$

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3070, 3040, 2990, 2910, 1615, 1600, 1565, 1520, 1485, 1400, 1242, 1090, 1070, 1008, 980, 925, 900, 842, 820, 770, 715, 696, 655

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 5.39 (d,  $J = 10.7$  Hz, 1 H, vin), 5.87 (d,  $J = 17.5$  Hz, 1 H, vin), 6.77 (dd,  $J = 17.5$  Hz,  $J' = 10.7$  Hz, 1 H, vin), 7.59 (m, 3 H, ph, naph), 7.71 (2 x t,  $J = 8.5$  Hz, 2 x 1 H, naph), 8.15 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H, ph), 7.93, 8.05, 8.26, 9.28 (je d, je  $J = 8.4$  Hz, je 1 H, 2-H, 4-H, 5-H, 8-H, naph)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

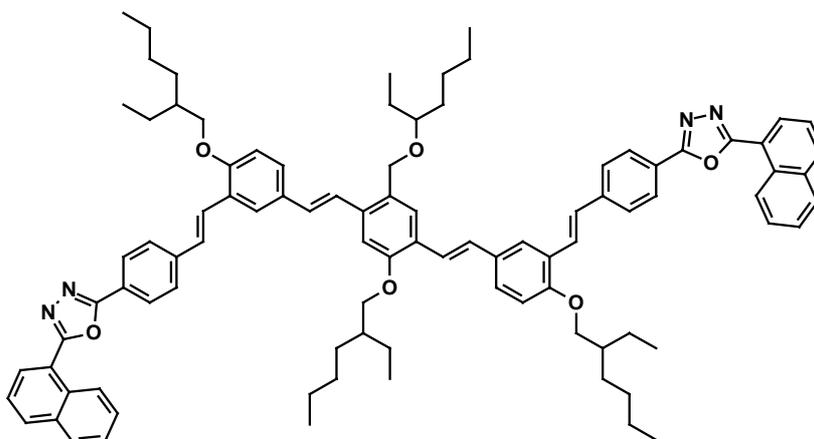
$\delta$ = 116.4, 124.9, 126.3, 126.8, 126.9 (2C), 127.9 (2C), 128.2, 128.4, 128.7, 132.6, 135.9 (CH), 120.5, 123.0, 130.1, 133.9, 140.9 ( $\text{C}_q$ ), 167.5, (oxd) (1 Signal des Oxadiazol konnte nicht beobachtet werden.)

**MS** (EI):

$m/z$  (%)= 298 (46) [ $\text{M}^+$ ], 241 (77), 215 (100)

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  (298.34) ber.: C 80.52 % H 4.73 %  
gef.: C 79.07 % H 4.69 %

**6.36 2-[4-((*E*)-2-{5-[(*E*)-2-(2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-((*E*)-2-[4-[(2-ethylhexyl)-oxy]-3-((*E*)-2-{4-[5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]-phenyl)ethenyl]phenyl)ethenyl]phenyl)ethenyl]-2-[(2-ethylhexyl)-oxy]phenyl)ethenyl]phenyl]-5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol 45**



Eine Lösung aus Divinyldistyrylbenzol **42** (1,79 g, 2.1 mmol) und Bromphenylnaphthyl-oxadiazol **43** (1.9 g, 5.3 mmol) in abs. DMF (30 ml) wird mit Triethylamin (1.1 g, 0.01 mol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (50 mg, 0.2 mmol) und Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (0.13 g, 0.4 mmol) versetzt, mit

Stickstoff gespült und unter Schutzgas 23 Stunden bei 120 °C gerührt. Anschließend wird abgekühlt, mit 100 ml Wasser verdünnt und mit Chloroform (3 x 50 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der rote, ölige Rückstand an Kieselgel mehrfach chromatographiert. Ausbeute: 26%, oranges Glas.

**IR** (CDCl<sub>3</sub>):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2950, 2915, 2855, 1596, 1490, 1455, 1410, 1245, 1135, 1030, 965

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.78 – 1.05 (m, 24 H, CH<sub>3</sub>), 1.20 – 1.70 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 4 H,  $\beta$ -CH), 3.99 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 6.94 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H, 5-H, ph'), 7.02 – 7.24 (m, 6 H), 7.30 – 7.80 (m, 18 H), 7.94 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2 H, naph), 8.05 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H, naph), 8.20 (d,  $J$  = 8 Hz, 4 H, 3-H, 5-H, ph''), 8.30 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H, naph), 9.30 (d,  $J$  = 8 Hz, 8-H, naph)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 11.3, 11.5, 14.1 (CH<sub>3</sub>), 23.1, 24.3, 29.3, 31.0 (CH<sub>2</sub>), 39.6, 39.9 (CH), 71.2, 71.9 (OCH<sub>2</sub>), 110.2 (C<sub>q</sub>), 112.3 (CH), 120.7, 121.9, 122.4 (C<sub>q</sub>), 124.9, 126.0, 126.2, 126.3, 126.8, 127.0, 127.4, 127.8, 128.0, 128.2, 128.4, 128.7, 132.6 (CH), 130.2, 130.7, 133.9, 141.7 (C<sub>q</sub>), 151.1, 156.6 (C-O), 164.2, 164.5 (C-2, C-5 oxadiazol) (Die Signale von 3 CH werden von anderen Signalen überlagert)

**MS (FD):**

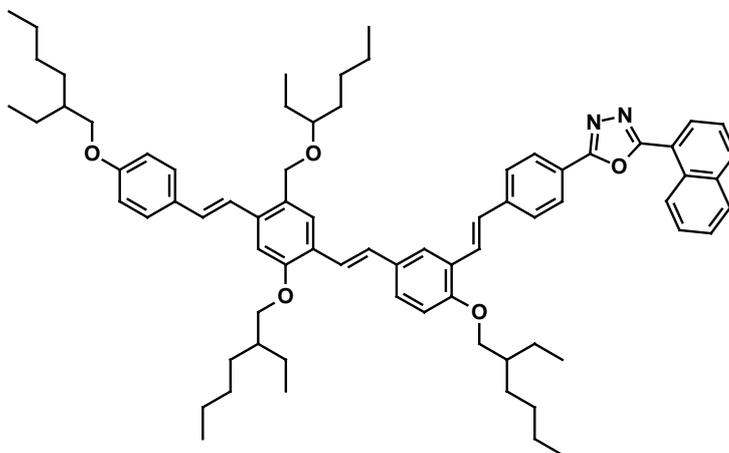
m/z (%)= 1388.8 (100) [M<sup>+</sup>], 694 (12) [M<sup>2+</sup>]

C<sub>94</sub>H<sub>106</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (1387.87) ber.: C 81.35 % H 7.70 %

gef.: C 80.99 % H 7.65 %

Das gleiche Produkt, jedoch in nur 18% Ausbeute, wird erhalten, wenn die Funktionalitäten umgekehrt werden, Vinylphenylnaphtyloxadiazol **44** und Diiod-tetra-*i*-octyloxydistyrylbenzol **41** unter diesen Bedingungen umgesetzt werden.

**6.37 2-[4-((*E*)-2-{5-((*E*)-2-[2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-((*E*)-2-{4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl)-2-[(2-ethylhexyl)oxy]-phenyl}ethenyl)phenyl]-5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol 46**



Diese Verbindung entsteht als Nebenprodukt in der Heck-Reaktion zum obigen Produkt durch reduktive Deiodierung in 39 % Ausbeute. Oranges, sehr zähes Öl.

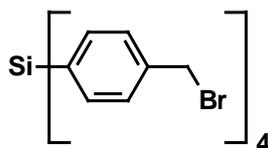
**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 0.75 – 1.05 (m, 24 H, CH<sub>3</sub>), 1.20 – 1.70 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 4 H, β-CH), 3.88 (d, *J* = 7 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 (m, 6 H, OCH<sub>2</sub>), 6.94 (m, 2 H, ), 7.02 – 7.24 (m, 6 H), 7.30 – 7.80 (m, 12 H), 7.94 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H, naph), 8.05 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, naph), 8.20 (d, *J* = 8 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph'), 8.30 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H, naph), 9.31 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, 8-H, naph)

**MS (FD):**

m/z (%)= 1091.8 (100) [M<sup>+</sup>], 546 (23) [M<sup>2+</sup>]

**6.38 Tetra-*p*-bromomethylphenylsilan 49**



Ausgehend von Tetratolylsilan wird nach Drefahl<sup>91</sup> die Bromierung durchgeführt. Ausbeute: 14% (Lit.Ausbeute: 47%). Als Hauptprodukt wird das dreifach bromierte Produkt erhalten. Wird die Reaktion bei einer Verdünnung von 0.5 g Tetratolylsilan in 200 ml CCl<sub>4</sub> durchgeführt, können 50% Ausbeute erreicht werden.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3000, 2960, 1590, 1480, 1390, 1220, 1200, 1105, 1020, 830

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 4.49 (s, 8 H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 7.40 (d,  $J = 8$  Hz, 8 H), 7.50 (d,  $J = 8$  Hz, 8 H)

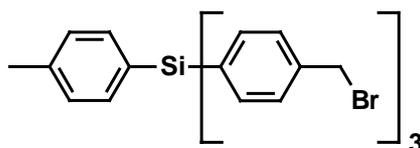
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 33.1 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 128.6, 136.7 (CH), 133.8, 139.4 ( $\text{C}_q$ )

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 708.4 (100)  $\text{Br}_4$ -Muster [ $\text{M}^+$ ]

### 6.39 Tris[4-(bromomethyl)phenyl](4-methylphenyl)silan 50



Nebenprodukt obiger Synthese von **49**, 30% Ausbeute, Chromatographie mit PE/EE 10/1, farblose Kristalle, Smp.: 180°C

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3000, 2950, 2900, 1590, 1491, 1389, 1290, 1224, 1195, 1102, 1020, 832

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

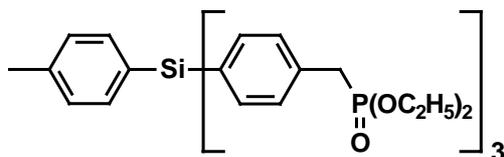
$\delta$ = 2.37 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.49 (s, 6 H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 7.20 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H, tol), 7.40 (m, 6 H), 7.52 (m, 8 H, ph, tol)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 33.1 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 125.9, 128.5, 128.6, 136.3, 136.7 (CH,  $\text{C}_q$ )

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 630 (100) [ $\text{M}^+$ ]

**6.40 Diethyl-4-[bis{4-[(diethoxyphosphoryl)methyl]phenyl}(4-methylphenyl)silyl]benzylphosphonat 51**

Synthese durch Michaelis-Arbusov-Reaktion nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4. Hierzu werden Benzylbromid **50** (2.3 g, 3.7 mmol) mit Triethylphosphit (5 ml) umgesetzt. Ausbeute: 1.9 g (84%), fast farbloses, zähes Öl.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2970, 2910, 1590, 1492, 1440, 1390, 1250, 1200, 1030, 960, 830

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 1.22 (t,  $J = 7$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.13 (d,  $J = 22.5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 3.99 (qui,  $J = 7.1$  Hz, 12 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.15 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H, tol), 7.25 (m, 6 H, ph), 7.47 (m, 8 H, ph, tol)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 16.4 (d,  $J = 5.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 34.0 (d,  $J = 144$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 62.2 (d,  $J = 6.4$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 125.8, 128.8, 129.3, 136.3, 136.5 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_q$ , )

**MS (FD):**

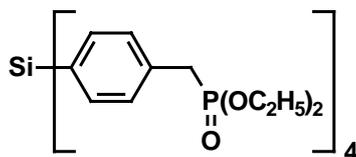
$m/z$  (%)= 802 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{O}_9\text{P}_3\text{Si}$  (800.87)

ber.: C 59.99 % H 6.92 %

gef.: C 60.35 % H 7.16 %

### 6.41 Diethyl 4-(tris{4-[(diethoxyphosphoryl) methyl]phenyl}silyl)-benzylphosphonat 52



Benzylbromid **49** (2.,5 g, 6.4 mmol) und Triethylphosphit (11.6 g, 7.0 mmol) werden nach allgemeinen Vorschrift 4 umgesetzt. Das so erhaltene Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt. Erst wird mit Toluol/ Essigester 1/1 die Verunreinigung eluiert, dann mit Ethanol das Produkt isoliert. Ausbeute: 5.8 g (97%), farbloses zähes Öl.

#### IR (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3050, 2960, 2890, 1592, 1391, 1248, 1105, 1025, 965, 835, 664

#### $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  1.25 (t,  $J = 7.2$  Hz, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.16 (d,  $J = 22$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 4.01 (qui,  $J = 7.4$  Hz, 16 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.27 (dd,  $J = 8$  Hz,  $J' = 2.4$  Hz, 8 H, ph), 7.43 (d,  $J = 7.4$  Hz, 8 H, ph)

#### $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):

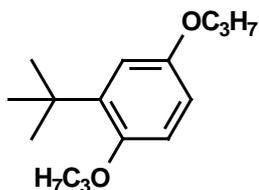
$\delta=$  16.4 (d,  $J = 5.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 33.9 (d,  $J = 137$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 62.1 (d,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 129.4 (d,  $J = 5.8$  Hz, CH), 132.4 (C-Si), 133.3 (d,  $J = 8.7$  Hz,  $\text{C}_q$ ), 136.5 (CH)

#### MS (FD):

$m/z$  (%)= 938 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Si}$  (936.52) ber.: C 56.40 % H 6.88 %

gef.: C 56.77 % H 6.52 %

**6.42 2-*tert*-Butyl-1,4-dipropoxybenzol 53**

Der Ether wird analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 1 dargestellt. Hierzu werden *tert*-Butylhydrochinon (166 g, 1 mol),  $K_2CO_3$  (346 g, 2.5 mol), KI (5 g, 0.03 mol), Aliquat 336 (5 g), Brompropan (307.5 g, 2.5 mol) in Dioxan (800 ml) umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird mit Stickstoff gespült und 8 Tage zum Rückfluß erhitzt. Danach wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegeben und mit Petrolether (3 x 200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (3 x 250 ml) gewaschen und mit  $CaCl_2$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. (Kieselgel, Petrolether (40-70) : Ether 10 : 1). Ausbeute: 59%, fast farbloses Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]: 2960, 2865, 1600, 1576, 1492, 1462, 1385, 1283, 1208, 1068, 996, 980, 875, 795

**$^1H$ -NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta$ = 1.13 (m, 6 H,  $CH_3$ ), 1.47 (s, 9 H, *tert*-butyl), 1.88 (m, 4 H,  $\beta$ - $CH_2$ ), 3.97 (m, 4 H,  $OCH_2$ ), 6.74 (dd,  $J = 3$  Hz,  $J = 8$  Hz, 1 H, 5-H), 6.83 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H, 6-H), 6.98 (d,  $J = 3$  Hz, 3-H)

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

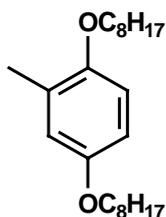
$\delta$ = 11.1, 11.6 ( $CH_3$ ), 22.8, 23.0 ( $\beta$ - $CH_2$ ), 29.8 ( $CH_3$ ), 34.9 ( $C_q$ ), 69.9, 70.0 ( $OCH_2$ ), 110.6, 112.3, 115.0 (CH), 139.5 ( $C_q$ ), 152.1, 152.6 (C-O)

**MS** (EI):

$m/z$  (%)= 250.4 (100) [ $M^+$ ], 208 (26) [ $M^+ - C_3H_6$ ], 193 (21) [ $M^+ - C_4H_9$ ], 166 (28) [ $M^+ - 2 C_3H_9$ ], 151 (52) [ $M^+ - C_3H_6 - C_4H_9$ ]

$C_{16}H_{26}O_2$  (250.38) ber.: C 76.75 % H 10.47 %

gef.: C 76.48 % H 10.44 %

**6.43 1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-methylbenzol 54**

Die Darstellung erfolgt analog zu 53 unter Verwendung von Methylhydrochinon (124 g, 1 mol),  $K_2CO_3$  (346 g, 2.5 mol), KI (5 g, 0.03 mol), Aliquat 336 (5 g), 2-Ethyl-bromhexan (482 g, 2.5 mol) in Dioxan (800 ml). Ausbeute: 254 g (73%), hellgelbes Öl, Kp.: 156-158 °C (0.04 mbar).

**IR (rein):**

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]: 3010, 2950, 2920, 2840, 1580, 1485, 1455, 1370, 1270, 1210, 1160, 1120, 1045, 860, 785

**$^1H$ -NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta =$  0.87 (m, 12 H,  $CH_3$ ), 1.20 – 1.55 (m, 16 H,  $CH_2$ ), 1.70 (m, 2 H,  $\beta$ -CH), 2.18 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 3.77 (m, 4 H,  $OCH_2$ ), 7.70 (m, 3 H, 3-H, 5-H, 6-H)

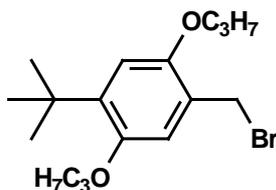
**$^{13}C$ -NMR** (50 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta =$  11.1, 11.3, 14.1 (2 C), 16.4 ( $CH_3$ ), 23.1 (2C), 23.9, 24.1, 29.1, 29.2, 30.6, 30.8 ( $CH_2$ ), 39.5, 39.7 ( $CH$ ), 71.0, 71.1 ( $OCH_2$ ), 111.5, 111.8 (C-5, C-6), 117.7 (C-3), 128.0 (C-2), 151.6, 153.1 (C-O)

**MS (EI):**

$m/z$  (%)= 348 (79) [ $M^+$ ], 236 (46) [ $M^+ - C_8H_{16}$ ], 124 (100) [ $M^+ - 2 C_8H_{16}$ ]

$C_{23}H_{40}O_2$  (348.56) ber.: C 79.25 % H 11.57 %  
gef.: C 79.01 % H 11.23 %

**6.44 1-Brommethyl-4-*tert.*-butyl-2,5-dipropoxybenzol 55**

Die Synthese erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2A. Dazu werden Paraformaldehyd (7.5 g, 0.25 mol), Diether **53** (50 g, 0.2 mol) und Bromwasserstoff in Eisessig (45 ml) angesetzt. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Petrolether (40-70)). Ausbeute: 71 g (83%), hellgelber Feststoff

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2950, 2848, 1598, 1488, 1375, 1205, 1195, 1080, 854

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 1.08 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (s, 9 H, *tert*-butyl), 1.85 (m, 4 H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 3.92 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.54 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 6.79 (s, 1 H), 6.82 (s, 1 H) (3-H, 6-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

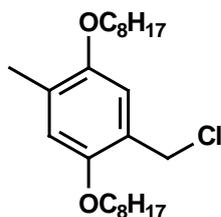
$\delta$ = 10.8, 11.1 ( $\text{CH}_3$ ), 23.0, 23.1 ( $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ -Br) 29.9 (3 C,  $\text{CH}_3$ , *tert*-butyl), 35.2 ( $\text{C}_q$  *tert*-butyl), 70.0, 70.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 112.3, 114.1 (C-3, C-6), 123.9 (C-1), 139.5 (C-4), 152.1, 152.5 (C-2, C-5)

**MS** (FD):

$m/z$  (%)= 342.2 (100) (Br-Muster) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Br}$  (343.30) ber: C 59.48 % H 7.93 %

gef: C 59.29 % H 7.61 %

**6.45 1-(Chlormethyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylbenzol 56**

Die Synthese erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2B. Dazu werden Paraformaldehyd (7.5 g, 0.25 mol), Diether 54 (70 g, 0.2 mol) and konz. HCl (50 ml) in Dioxane (300 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Petrolether (40-70)). Ausbeute: 56 g (71%), farbloses Öl.

**IR (rein)**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3030, 2960, 2920, 2870, 1508, 1460, 1408, 1370, 1210, 1040, 860

 **$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta =$  0.93 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 – 1.60 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 2.26 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.82 (2 x d, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.62 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 6.70, 6.81 (je s, je 1 H, 3-H, 6-H)

 **$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta =$  11.2, 14.1, 16.3 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 24.0, 24.1, 29.1, 30.6, 30.7, 39.1, ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 41.9 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 71.0, 71.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 113.4, 115.9 (C-3, C-6), 123.5, 128.7 (C-1, C-4), 150.6, 151.1 (C-2, C-5)

**MS (EI):**

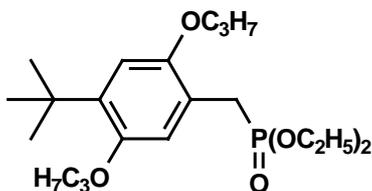
$m/z$  (%) = 396 (61) Cl-Muster [ $\text{M}^+$ ], 284 (28) Cl-Muster [ $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{16}$ ], 172 (100) Cl-Muster [ $\text{M}^+ - 2 \text{C}_8\text{H}_{16}$ ]

$\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{ClO}_2$  (397.34)

ber.: C 72.60 % H 10.41 %

gef.: C 72.94 % H 10.68 %

## 6.46 2-*tert*-Butyl-1,4-dipropoxybenzylphosphonsäurediethylester 57



Benzylbromid **55** (25 g, 70 mmol) und Triethylphosphit (13,5 g, 78 mmol) werden nach allgemeiner Vorschrift 4 umgesetzt. Das so erhaltene Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt. Erst werden mit Petrolether/ Essigester 1/1 die Verunreinigung eluiert, dann mit Essigester das Produkt isoliert. Ausbeute: 26 g (91%), fast farbloses Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2955, 2850, 1495, 1375, 1230, 1195, 1045, 1015, 955

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.95 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$  ethyl), 1.35 (s, 9 H, *t*-butyl), 1.78 (m, 4 H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 3.20 (d,  $J = 21.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 3.86 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$  propyl), 4.03 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$  ethyl), 6.79 (s, 1 H, 3-H), 6.85 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1 H, 6-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 10.7, 11.1 ( $\text{CH}_3$  propyl), 16.4 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2 C,  $\text{CH}_3$  ethyl), 27.4 (d,  $J = 135$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 29.8 (3 C,  $\text{CH}_3$ , *tert*-butyl), 34.9 ( $\text{C}_q$ , *tert*-butyl), 61.8 (d,  $J = 7.8$  Hz,  $\text{OCH}_2$ , ethyl), 69.9, 70.9 ( $\text{OCH}_2$ , propyl), 111.8, 111.9 (C-3, C-6), 117.9, 137.6 (C-1, C-4), 150.1, 151.7 (C-2, C-5)

**MS** (FD):

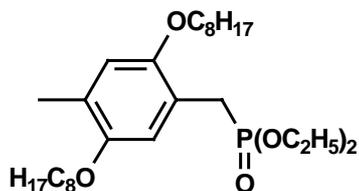
$m/z$  (%)= 400.3 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{PO}_5$  (400.49)

ber.: C 63.00 % H 9.30 %

gef.: C 63.19 % H 8.77 %

### 6.47 2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylbenzylphosphonsäure-diethylester 58



Triethylphosphit (33 g, 0.2 mol) und Benzylchlorid 56 (40 g, 0.1 mol) werden nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, zuerst mit Petroether (40-70): Essigester 10:1, und anschließend mit Essigester das Produkt eluiert). Ausbeute: 47 g (94%), farbloses Öl.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2960, 2820, 2860, 1504, 1455, 1405, 1245, 1210, 1030, 960, 880

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  0.79 – 0.99 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 – 1.63 (m, 22 H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.68 (m, 2 H,  $\beta$ -CH), 2.16 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.20 (d,  $J = 22.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 3.75 (d,  $J = 6$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.00 (qui,  $J = 7.5$  Hz, 4 H,  $\text{POCH}_2$ ), 6.66 (s, 1 H), 6.85 (s, 1 H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  11.2, 11.2, 14.0, 16.3 ( $\text{CH}_3$ ), 16.4 (d,  $J = 6.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 23.1, 24.0, 24.1, 29.1, 30.6, 30.7 ( $\text{CH}_2$ ), 25.0 (d,  $J = 139$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 39.7, 39.7 ( $\beta$ -CH), 61.8 (d,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 71.0, 71.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 114.3 (d,  $J = 4.8$  Hz), 114.7 (d,  $J = 3.2$  Hz) (C-3, C-6), 117.5 (d,  $J = 9.6$  Hz), 126.2 (d,  $J = 4$  Hz) (C-1, C-4), 150.4, 151.2 (C-O)

**MS (FD):**

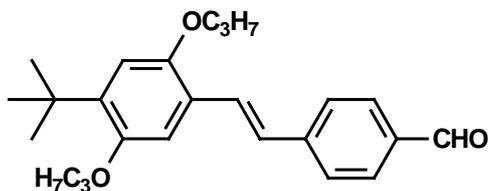
$m/z$  (%) = 997.8 (7) [ $\text{M}_2^+$ ], 499.1 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{O}_5\text{P}$  (498.67)

ber.: C 67.44 % H 10.31 %

gef.: C 67.62 % H 10.20 %

### 6.48 4-[(*E*)-2-(4-*tert*-Butyl-2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]benzaldehyd 59



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 werden Phosphonester **57** (14.8 g, 38 mmol) und Terephthaldehydmonodiethylacetal (8.0 g, 38 mmol) in THF (100 ml) gelöst und zu Kalium-*tert*-butylat (6.2 g, 55 mmol), Spatelspitze 18-Kronen-6 in THF (100 ml) getropft. Nach 3 Stunden gibt man den Ansatz auf Wasser, versetzt mit 2N HCl auf pH= 1 und rührt für weitere 2 Stunden. Das Rohprodukt wird mit Essigester (2 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen und anschließend über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel im Vakuum wird an Kieselgel chromatographiert. (Kieselgel, Toluol) Ausbeute: 12.7 g (88%), hellgelber Feststoff, Smp: 69 – 71 °C.

#### IR (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>): 2956, 2862, 1688, 1590, 1492, 1405, 1383, 1210, 962

#### <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 1.08 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 9 H, *tert*-butyl), 1.87 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.96 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.88, 7.04 (2 x s, 2 x 1 H, 3-H, 6-H, ph'), 7.10 (d, *J* = 16.6 Hz, 1 H), 7.60 (d, *J* = 16.6 Hz, 1 H) (CH vin), 7.63 (d, *J* = 8 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.84 (d, *J* = 8 Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph), 9.97 (s, 1 H, CHO)

#### <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 10.8, 11.1 (CH<sub>3</sub>), 23.0 (2 C,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 30.0 (CH<sub>3</sub>, *t*-butyl), 35.3 (C<sub>q</sub>, *tert*-butyl), 70.0, 71.4 (OCH<sub>2</sub>), 109.7, 113.0 (C-3, C-6, ph'), 126.6, 130.2 (C-2, C-3, C-5, C-6 ph), 123.7, 126.6, 129.5, 135.0, 140.3, 144.4 (CH, C<sub>q</sub>, ph, ph'. vin), 150.7, 151.6 (C-O), 191.6 (CHO)

#### MS (EI):

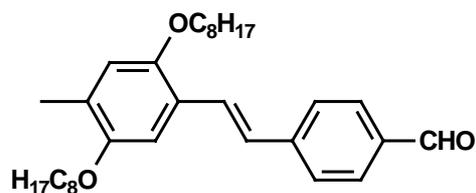
*m/z* (%)= 380 (100) [M<sup>+</sup>], 365 (13) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 323 (8)

C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> (380.53)

ber: C 78.91 % H 8.48 %

gef: C 78.93 % H 8.51 %

### 6.49 4-((*E*)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}ethenyl)-benzaldehyd 60



Kalium-*tert*-butylat (11 g, 0.1 mol), Phosphonat 58 (25 g, 0.05 mol), Terephthalaldehydmono-diethylacetal (10.5 g, 0.05 mol) and 18-Krone-6 (250 mg) in trockenem THF (150 ml) werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf Wasser gegeben, versetzt mit 2 N HCl auf pH=1 und weitere 2 Stunden gerührt. Das Produkt wird mit CHCl<sub>3</sub> (3 × 70 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, Kochsalzlösung gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel. (Petrolether (40-70) : Essigester 10 : 1). Ausbeute: 19.5 g (82%), gelboranges Öl.

#### IR (rein)

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3030, 2950, 2910, 2860, 2725, 1690, 1590, 1501, 1458, 1405, 1375, 1301, 1202, 1162, 1035, 968, 856, 815

#### <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.9 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.2 - 1.6 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (m, 2 H,  $\beta$ -CH), 2.23 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.88 (d, *J* = 6 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.72 (s, 1 H), 7.01 (s, 1 H), 7.11 (d, *J* = 16 Hz, 1 H), 7.62 (d, *J* = 16 Hz, 1 H), 7.62 (d, *J* = 8 Hz, 2 H), 7.84 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 9.97 (s, 1 H, CHO)

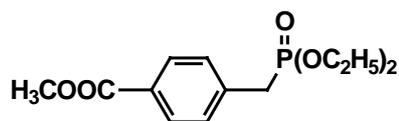
#### <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 11.3, 14.1, 16.6 (CH<sub>3</sub>), 23.1, 24.1, 24.2, 29.2, 29.2, 30.8, 30.9 (CH<sub>2</sub>), 39.7 ( $\beta$ -CH), 71.0, 71.9 (OCH<sub>2</sub>), 109.0, 115.8 (C-3, C-6, ph'), 126.2, 127.6 (CH, vin), 126.6, 130.2 (C-2, C-3, C-5, C-6, ph), 123.4, 129.1, 134.9, 144.5 (C<sub>q</sub>), 151.1, 151.6 (C-O), 191.6 (CHO)

#### MS (FD):

*m/z* (%)= 958 (49) [M<sub>2</sub><sup>+</sup>], 479 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub> (478.71) ber.: C 80.29 % H 9.69 %  
gef.: C 79.92 % H 9.88 %

**6.50 4-[(Diethoxyphosphoryl)methyl]benzoesäuremethylester<sup>115</sup> 61**

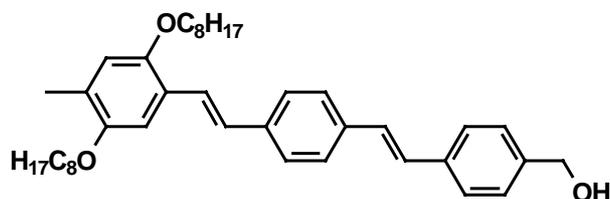
Die Verbindung wird analog der Literaturvorschrift<sup>115</sup> hergestellt. Hierzu werden p-Toluylsäuremethylester (50g, 0,33 mol) mit NBS (58,7 g, 0,33 mol) in CCl<sub>4</sub> (250 ml) über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mit Triethylphosphit (66,4 g, 0,4 mol) versetzt und 4 Stunden auf 180 °C erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Triethylphosphit im Vakuum wird das Rohprodukt durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt. Kp<sub>0,1</sub> = 140 °C, hellgelbes Öl

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 1.20 (t, *J* = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.19 (d, *J* = 22 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>-P), 3.88 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.99 (qui, *J* = 7.8 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.34 (dd, *J* = 2.4 Hz, *J* = 8.8 Hz, 2 H, 3-H, 5-H), 7.95 (d, *J* = 7.8 Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 16.3 (d, *J* = 5.5 Hz, CH<sub>3</sub>), 34.0 (d, *J* = 137 Hz, CH<sub>2</sub>-P), 52.1 (OCH<sub>3</sub>), 62.3 (d, *J* = 6.4 Hz, OCH<sub>2</sub>), 128.8 (d, *J* = 4 Hz, C-1), 129.8 (2 x d, CH), 137.2 (d, *J* = 9.6 Hz, C-4), 166.9 (C=O)

**6.51 (4-{{(E)-2-[4-((E)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}-ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)methanol 62**

Di-*i*-octoxystilbenaldehydes **60** (15 g, 30 mmol) und Methoxycarbonylbenzylphosphonat **61** (8,6 g, 30 mmol) in THF (300 ml) mit Kalium-*tert*-Butylat (5,1 g, 45 mmol) werden gemäß der allgemeinen Vorschrift 5 umgesetzt. Das so erhaltene Rohprodukt wird weiter mit LiAlH<sub>4</sub> analog der Literaturvorschrift<sup>119</sup> reduziert. Die chromatographische Reinigung auf Kieselgel mit Petrolether (40-70) : Ether 6 : 1 liefert 13 g (74%), gelbe, weiche Masse.

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3490, 3020, 2960, 2920, 2860, 1510, 1492, 1460, 1408, 1380, 1200, 1040, 1012, 972, 840

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = 0.93 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.20 – 1.65 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (s, 1 H, OH), 1.77 (m, 2 H,  $\beta$ -CH), 2.24 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.88 (2 x d, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.69 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>Cl), 6.73 (s, 1 H, 3-H ph''), 7.08 (m, 4 H), 7.34 (d, 2 H), 7.49 (m, 8 H)

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = 11.3, 14.1 (CH<sub>3</sub>), 16.5, 23.1, 24.2, 24.2, 29.3, 30.8, 30.9, 39.8 (CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 65.2 (CH<sub>2</sub>OH), 71.0, 72.0 (OCH<sub>2</sub>), 108.8, 115.9 (C-3, C-6 ph''), 123.9, 124.4, 126.7 (4 C), 126.8 (2 C), 127.2, 127.4 (2 C), 127.8, 127.9, 128.5, 136.1, 137.0, 140.2 (CH, C<sub>q</sub>), 150.7, 151.6 (C-2, C-5 ph'')

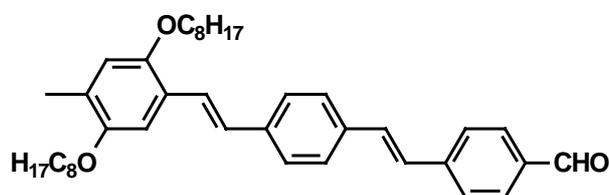
**MS (FD):**

m/z (%)= 582.5 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub> (582.85) ber.: C 82.43 % H 9.34 %

gef.: C 82.35 % H 9.29 %

### 6.52 4-*{(E)-2-[4-*{(E)-2-[2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}-ethenyl]phenyl}ethenyl}benzaldehyd* **63***

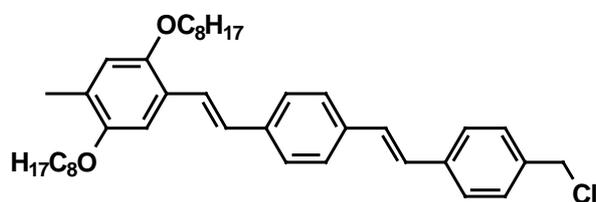


Benzylalkohol **62** (5.8 g, 0.01 mol) in Dioxan (30 ml) wird mit DDQ (2.2 g, 0.01 mol) versetzt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt. (Kieselgel, Petrolether (40-70) : Essigester 10 : 1). Ausbeute: 3,6 g (63%), grünstichig-gelbes Öl.

**IR** (KBr):
 $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>): 2950, 2905, 2850, 1688, 1590, 1505, 1455, 1408, 1204, 1165, 1038, 968, 852, 822
**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):
 $\delta$ = 0.90 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.20 – 1.60 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.73 (qui, 2 H,  $\beta$ -CH), 2.23 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.87 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.73 (s, 1 H, 3-H, ph''), 7.03 (s, 1 H, 6-H, ph''), 7.06 (d,  $J$  = 16.6 Hz, 1 H, vin), 7.12 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1 H, vin'), 7.26 (d,  $J$  = 16.3 Hz, 1 H, vin'), 7.51 (d,  $J$  = 16.6 Hz, 1 H, vin), 7.51 (s, 4 H, ph'), 7.64 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.86 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph), 9.98 (s, 1 H, CHO)
**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):
 $\delta$ = 11.3, 14.1, 16.5 (CH<sub>3</sub>, überlagert), 23.1 (2C), 24.1, 24.2, 29.2, 29.2, 30.8, 30.9, 39.8, 39.8 (CH, CH<sub>2</sub>), 71.0, 72.0 (OCH<sub>2</sub>), 108.8, 115.8 (C-3, C-6, ph), 126.7, 126.8, 127.3, 130.3 (CH, ph, ph'), 124.2, 124.5, 126.9, 128.2, 132.0, 135.2, 135.3, 138.7, 143.6 (CH vin, C<sub>q</sub>ar, ein Signal von anderen überlagert), 150.8, 151.6 (C-O), 191.6 (C-O)
**MS** (FD):
 $m/z$  (%)= 580.9 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>40</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub> (580.84)      ber.: C 82.71 %   H 9.02 %  
    gef.: C 82.46 %   H 8.83 %

### 6.53 2,5-Bis-(2-ethylhexyloxy)-4-methylphenylethenylphenylethenylbenzylchlorid 64



Die Synthese wird mit Hilfe der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3B durchgeführt. Hierzu wird Benzylalkohol 62 (4.5 g, 7.72 mmol) mit Thionylchlorid (20 ml) umgesetzt. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorid erhält man 4.5 g gelbe Masse, die direkt zur Synthese des Phosponats verwendet wird.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3020, 2960, 2920, 2865, 1580, 1505, 1460, 1205, 1035, 963

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.88 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.65 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 2.23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.84 (2 x d, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.58 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 6.72 (s, 1 H, 3-H  $\text{ph}''$ ), 7.08 (m, 4 H), 7.37 (d, 2 H), 7.49 (m, 8 H)

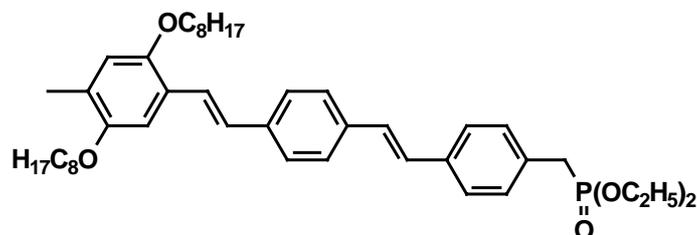
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  11.2 (2C), 14.0 (2C), 16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 (2C), 24.2, 24.2, 29.2, 29.2, 30.8, 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 39.8, 39.8 (CH), 46.1 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 71.1, 72.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 109.0 (C-3,  $\text{ph}'$ ), 115.9 (C-6,  $\text{ph}''$ ), 124.1, 124.4, 127.2, 127.5, 128.0, 129.2, 135.9, 136.6, 137.7, 138.0 (CH, vin,  $\text{C}_q$  ar), 126.6, 126.7, 126.8, 129.0 (CH, ph,  $\text{ph}'$ ), 150.8, 151.7 (C-O)

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 1202 (2)  $\text{Cl}_2$ -Muster,  $[\text{M}_2^+]$ , 601 (100) Cl-Muster  $[\text{M}^+]$

### 6.54 2,5-Bis-(2-ethylhexyloxy)-4-methylphenylethenylphenylethenylbenzylphosphonsäurediethylester 65



Benzylchlorid 64 (4.5 g, 7.5 mmol) und Triethylphosphit (10 ml) werden nach der allgemeinen Vorschrift 4 umgesetzt. Das so erhaltene Rohprodukt wird über Kieselgel gereinigt. (zuerst mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und anschließend mit Essigester das Produkt eluiert). Ausbeute: 5.1 g (96%), grünlich-gelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3005, 2950, 29190, 2855, 1508, 1455, 1250, 1205, 1030, 960, 851

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.91 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 – 1.60 (m, 22 H), 1.71 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 2.22 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.16 (d,  $J = 21$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 3.85 (2 x d, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.02 (m, 4 H,

POCH<sub>2</sub>), 6.72 (s, 1 H, 3-H ph'), 7.03 (m, 4 H), 7.27 (m, 3 H, vin, ph), 7.47 (m, 6 H, ph)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 11.3, 14.1 (CH<sub>3</sub>), 16.5, 23.1, 24.2, 29.2, 30.8, 30.9, 32.3, 39.7, 39.8 (CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 35.0 (CH<sub>2</sub>-P), 62.2, 70.9, 72.0 (OCH<sub>2</sub>), 108.8, 115.8 (C-3, C-6 ph'''), 123.9, 124.3, 126.7 (4 C), 126.8 (2 C), 127.2, 127.9 (2C), 127.8 (2C), 127.9, 128.3, 130.1, 130.2, 130.8, 131.0, 136.1, 137.7 (CH, C<sub>q</sub>), 150.7, 151.6 (C-2, C-5 ph''')

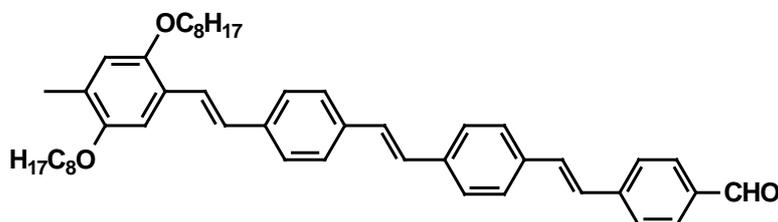
MS (FD):

m/z (%)= 702.7 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>44</sub>H<sub>63</sub>PO<sub>5</sub> (702.94) ber.: C 75.18 % H 9.03 %

gef.: C 75.29 % H 9.35 %

### 6.55 4-[(E)-2-(4-[(E)-2-[4-((E)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl)ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl)ethenyl]benzaldehyd 66



KOtBu (1.5 g, 13 mmol), Phosphonester 65 (2.2 g, 6.5 mmol), Terephthalaldehydmono-diethylacetal (3.8 g, 6.5 mmol) und 18-Krone-6 (50 mg) in abs. THF (30 ml) werden nach allgemeinen Vorschrift 5 umgesetzt. Nach 3 Stunden gibt man den Ansatz auf Wasser, versetzt mit 2N HCl auf pH= 1 und rührt für weitere 2 Stunden. Das Rohprodukt wird mit Essigester (2 x 100 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel im Vakuum wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und mit Ethanol ausgefällt. Ausbeute: 3.9 g (92%), gelber Feststoff, Smp.= 97°C.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>): 3012, 2950, 2910, 2850, 1689, 1580, 1503, 1457, 1405, 1204, 1164, 1037, 965, 852, 830, 788

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.85 – 1.00 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.17 – 1.64 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (m, 2 H,  $\beta$ -CH), 2.23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.87 (2  $\times$  d, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.71 (s, 1 H), 7.02 (s, 1 H), 7.06 – 7.22 (m, 4 H), 7.42 – 7.58 (m, 10 H), 7.64 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H), 7.88 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H), 9.98 (s, 1 H, CHO)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 11.3, 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 24.1, 29.2, 30.8, 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 39.8 (CH), 71.0, 72.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.8, 115.8 (CH), 124.0, 124.3, 126.7, 126.9, 127.1, 127.3, 127.6, 128.0, 128.9, 130.3, 131.8, 135.3, 135.8, 136.0, 137.8, 137.9, 143.5 (CH,  $\text{C}_q$ , z.T. stark überlagert) 150.7, 151.6 (C-O), 191.6 (CHO)

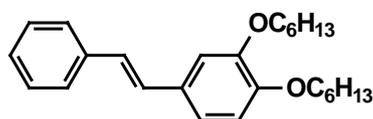
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 683 (100) [ $\text{M}^+$ ], 342 (2) [ $\text{M}^{2+}$ ]

$\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{O}_3$  (682.97) ber.: C 84.41 % H 8.56 %

gef.: C 84.22 % H 8.52 %

## 6.56 1,2-Bis(hexyloxy)-4-[(*E*)-2-phenylethenyl]benzol **68**



Synthese durch Horner-Olefinierung des Dihexyloxybenzaldehydes<sup>120</sup> **67** (1.30 g, 4.4 mmol) mit Benzylphosphonsäurediethylester (1.0 g, 4.4 mmol) nach allgemeinen Vorschrift 5. Ausbeute: 1.3 g (79%), Smp.: 63°C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3012, 2950, 2910, 2844, 1585, 1502, 1458, 1422, 1380, 1310, 1260, 1220, 1062, 1922, 1040, 954, 800, 745, 688

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.85 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.55 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 – 1.92 (m, 4 H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 4.00 (q, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.84 (d, 1 H, 5-H, ph), 6.95 – 7.06 (m, 4 H), 7.21 (m, 1 H), 7.38 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph'), 7.47 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph')

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  14.0 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 22.6 (2C), 25.7, 29.7 (2C), 29.3, 29.3, 31.6 (2C) ( $\text{CH}_2$ ), 69.3, 69.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 117.6, 113.8 (C-2, C-5, ph), 120.0, 126.3 (2C), 126.7, 127.2, 128.6 (3C), 130.5, 137.6 (CH,  $\text{C}_q$ ), 149.2, 149.3 (C-O)

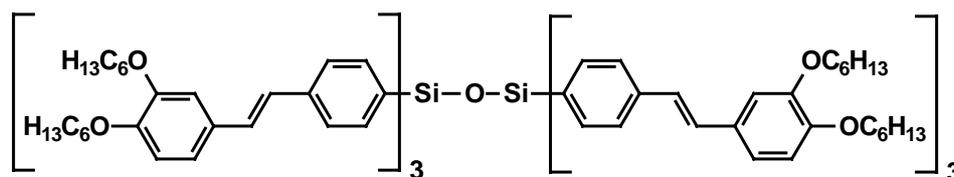
**MS** (FD):

m/z (%)= 380 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_2$  (380.56) ber.: C 82.06 % H 9.53 %

gef.: C 82.15 % H 9.45 %

### 6.57 1,1,1,3,3,3-Hexakis(4- $\{(E)\text{-}2\text{-}[3,4\text{-bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}\}$ -phenyl)disiloxan **70**



tris-Stilbenyl-Silanol **69**: Folgeprodukt aus Tetrakis-Silansynthese, Spektrum H-NMR wie Disiloxan, zusätzlich bs 4.77, MS (FD): 1183; reagiert in saurem Methanol zu Methoxysilan: MS(FD): 1197, oder sauer katalysiert in Chloroform zu glasig erstarrendem Disiloxan: 1,1,1,3,3,3-Hexakis(4- $\{(E)\text{-}2\text{-}[3,4\text{-bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}\}$ -phenyl)disiloxan **70**

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3005, 2950, 2900, 2842, 1588, 1502, 1460, 1422, 1390, 1260, 1245, 1135, 1112, 1070, 1011, 961, 815, 790

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.89 (m, 36 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 – 1.55 (m, 72 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (m, 24 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 4.01 (m, 24 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.86 (m, 12 H), 6.93 – 7.13 (m, 18 H), 7.30 – 7.65 (m, 24 H)

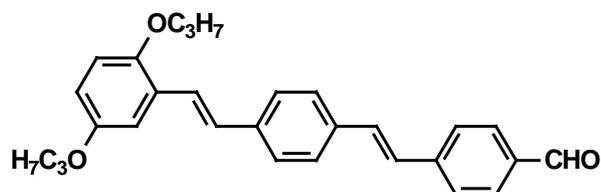
$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6, 25.7, 29.3, 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 69.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 111.7, 113.8 (C-2, C-5, ph'), 120.3, 126.4, 129.6, 130.4, 134.2, 139.2 (CH vin, ph',  $\text{C}_q$  ph, ph') 125.7, 135.5 (C-2, C-3, C-5, C-6, ph), 149.3 (2 x C, C-O)

**MS (FD):**m/z (%)= 2349 (100)[M<sup>+</sup>], 1175 (52) [M<sup>2+</sup>]C<sub>156</sub>H<sub>210</sub>O<sub>13</sub>Si<sub>2</sub> (2349.50)

ber.: C 79.75 % H 9.01 %

gef.: C 79.09 % H 8.98%

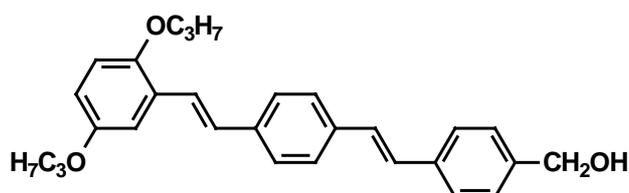
**6.58 4-((E)-2-{4-[(E)-2-(2,5-Dipropoxyphenyl)ethenyl]phenyl}-ethenyl)benzaldehyd 71**

Benzylalkohol **71a** (3.4 g, 7.8 mmol) und DDQ (1.8 g, 7.8 mmol) werden in trockenem Dioxan über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 2.8 g (83%), gelber Feststoff, Smp.: 88°C

**IR (KBr):** $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3005, 2950, 2910, 2850, 1680, 1585, 1482, 1455, 1412, 1380, 1205, 1160, 1060, 960, 850, 8208, 790**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta$ = 1.09, 1.11 (je t, je 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.80 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.93 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.80 (m, 2 H, 3-H, 4-H, ph'), 7.01 – 7.31 (m, 5 H), 7.50 (d, *J* = 16.6 Hz, 1 H, vin), 7.53 s, 4 H, ph'), 7.65 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph), 9.98 (s, 1 H, CHO)**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta$ = 10.6, 10.8 (CH<sub>3</sub>), 22.8, 22.8 (CH<sub>2</sub>), 70.2, 71.0 (OCH<sub>2</sub>), 112.3, 113.9, 114.8 (C-3, C-4, C-6), 126.9, 127.0, 127.3, 130.3 (CH, ph, ph'), 124.1, 126.1, 127.4, 128.4, 131.9, 135.3, 135.6, 138.3, 143.5 (CH, C<sub>q</sub>), 151.1, 153.2 (C-O), 191.6**MS (FD):**m/z (%)= 427 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>29</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub> (427.63) ber.: C 81.47 % H 7.09 %  
 gef.: C 81.55 % H 7.27 %

### 6.59 [4-((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]phenyl}-ethenyl)phenyl]methanol 71a



Dipropoxybenzylphosphonat<sup>56</sup> (10.3 g, 30 mmol) und Methoxycarbonylstilbenaldehyd<sup>56</sup> (7.9 g, 30 mmol) in THF (300 ml) werden mit Kalium-*tert.*-Butylat (5,1 g, 45 mmol) gemäß allgemeiner Vorschrift 5 umgesetzt. Das so erhaltene Rohprodukt wird weiter mit LiAlH<sub>4</sub> analog der Literaturvorschrift<sup>119</sup> reduziert. Die chromatographische Reinigung erfolgt auf Kieselgel mit Petrolether (40-70)/ Ether 6/1. Ausbeute: 11.2 g (87%), gelber Feststoff, Smp.: 121°C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3400, 3000, 2945, 2920, 2855, 1590, 1485, 1458, 1412, 1380, 1205, 1040, 1022, 958, 840, 818, 796

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 1.04, 1.08 (je t, je 3 H, CH<sub>3</sub>), 1,65 (bs, 1 H, OH), 1,85 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.94 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 4.69 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 6.80 (m, 2 H, 3-H, 4-H, ph''), 7.01 – 7.16 (m, 5 H), 7.36 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.46 – 7.54 (m, 6 H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 10.5, 10.3 (CH<sub>3</sub>), 22.7, 22.8 (CH<sub>2</sub>), 65.0 (CH<sub>2</sub>OH), 70.2, 71.0 (OCH<sub>2</sub>), 112.3, 113.9, 114.6 (C-3, C-4, C-6), 123.4, 127.3, 127.9, 128.3, 128.6 (CH, ph'', vin), 126.6, 126.8, 126.8, 127.3 (CH, ph, ph'), 127.5, 136.3, 136.7, 137.3, 140.2 (C<sub>q</sub>), 150.9, 153.2 (C-O)

**MS** (FD):

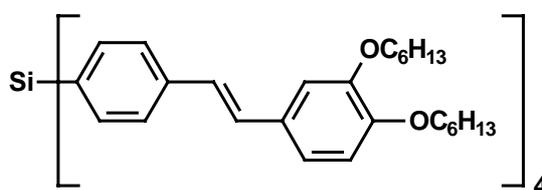
*m/z* (%)= 428 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> (428.56) ber.: C 81.27 % H 7.53 %  
 gef.: C 81.24 % H 7.62 %

## Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Tris- und Tetrakis-OPV-Silane:

Zu einer Lösung des Phosphonesters (0,5 mmol in 10 ml THF) wird das entsprechende Aldehyd (2,2 mmol bei 52, 1.65 mmol bei 51) gegeben und mit 2 mmol KOtBu versetzt. Es wird 20 sec. gerührt, eine Probe gezogen und durch FD-MS auf Bildung des Produktes kontrolliert. Aufarbeitung durch Verdünnen mit Wasser, Extraktion des Produktes mit Chloroform, Waschen mit NaCl-Lösung (halbges.), Trocknen über MgSO<sub>4</sub>, Einengen und Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Essigester (10/1).

### 6.60 Tetrakis(4-((E)-2-[3,4-bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl)phenyl)silan 72



aus 42 und 67, Ausbeute: 0.67g (88%), hellgelbes Öl.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3000, 2940, 2905, 2844, 1585, 1502, 1460, 1421, 1385, 1255, 1135, 1103, 1015, 960, 908, 812, 735, 683

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.92 (m, 24 H, CH<sub>3</sub>), 1.25 – 1.58 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 4.04 (m, 16 H, OCH<sub>2</sub>), 6.85 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 4 H, 5-H, ph'), 7.08 (d,  $J$  = 16.6 Hz, 4 H, vin), 7.11 – 7.16 (m, 12 H), 7.55 (AA'MM'-System, 16 H, ph)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

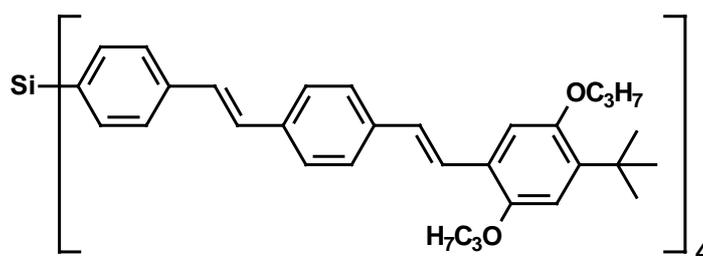
$\delta$ = 14-1 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.6 (2C), 25.7, 25.8, 29.3, 29.4, 31.7 (2C) (CH<sub>2</sub>), 69.3, 69.4 (OCH<sub>2</sub>), 111.8, 113.8 (C-2, C-5 ph'), 120.3, 126.5, 129.5, 130.4, 133.2, 138.9 (CH, C<sub>q</sub>, ph, ph', vin), 125.8, 136.7 (C-2, C-3, C-5, C-6, ph), 149.4, 149.4 (C-O)

**MS (FD):**

m/z (%)= 1546 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>104</sub>H<sub>140</sub>O<sub>8</sub>Si (1546.30) ber.: C 80.78 % H 9.13 %  
gef.: C 80.38 % H 9.01 %

### 6.61 Tetrakis[4-((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-*tert*-butyl-2,5-dipropoxyphenyl)-ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]silan 73



Synthese aus 52 und 59, Ausbeute: 0.80g (81%), hellgelber Feststoff, Smp.: 125°C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3000, 2950, 2860, 1583, 1500, 1485, 1455, 1400, 1377, 1228, 1192, 1100, 1055, 1018, 958, 852, 813, 680

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 1.08 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.83 (qui,  $J$  = 6.8 Hz, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.95 (qui, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.88 (s, 1 H, 3-H, ph'), 7.05 (s, 1 H, 6-H, ph'), 7.06 (d,  $J$  = 16.5 Hz, 1 H, vin), 7.15 (s, 2 H, vin), 7.42 – 7.60 (m, 9 H, ph, ph', vin)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

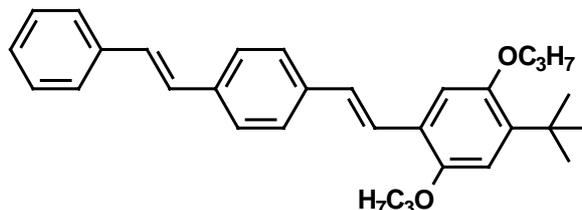
$\delta$ = 10.8, 11.2 (CH<sub>3</sub>), 23.0 (2 x C,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>3</sub>), 35.2 (C<sub>q</sub>), 70.0, 71.6 (OCH<sub>2</sub>), 109.4, 113.4 (C-3, C-6, ph'), 123.7, 126.6, 127.6, 128.1, 129.3, 133.8, 136.2, 137.8, 138.7, 139.2 (CH vin, C<sub>q</sub> ph, ph', ph'), 126.0, 126.7, 126.9, 136.8 (C-2, C-3, C-5, C-6, ph, ph'), 150.3, 152.4 (C-O)

**MS** (FD):

$m/z$  (%)= 1843(25) [M<sup>+</sup>], 922 (100) [M<sup>2+</sup>]

C<sub>128</sub>H<sub>148</sub>O<sub>8</sub>Si (1714.68) ber.: C 83.43 % H 8.10 %  
gef.: C 83.71 % H 8.05 %

### 6.62 1-*tert*-Butyl-4-((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-phenylethenyl]phenyl}ethenyl)-2,5-dipropoxybenzol **73a**



Entsteht als gut lösliches Folgeprodukt der Synthese des Tetra-DSB-Silans bei Basenüberschuß und längeren Reaktionszeiten (ab 5 min nachweisbar).

Ausbeute: bei steigender Reaktionszeit bis quantitativ, hellgelber Feststoff, Smp.: 139°C.

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3010, 2960, 2870, 1590, 1495, 1408, 1385, 1200, 1030, 955, 865, 818, 760, 695

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 1.09 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.12 1.09 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1-39 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.85 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.96 (qui, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.87 (s, 1 H, ph), 7.01 – 7.10 (m, 4 H), 7.27 – 7.42 (m, 3 H, 3-H, 4-H, 5-H, ph'), 7.49 – 7.53 (m, 7 H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 10.8, 11.2 (CH<sub>3</sub>), , 23.0 (2C, CH<sub>2</sub>), 29.8 (3C, CH<sub>3</sub>), 35.2 (C<sub>q</sub>), 70.0, 71.6 (OCH<sub>2</sub>), 109.4, 113.4 (C-3, C-6, ph), 123.7, 124.7, 127.6, 127.6, 128.3, 128.5, 136.3, 137.5, 137.7, 139.2, (C<sub>q</sub>, CH vin, ph'), 126.5, 126.7, 126.8, 128.7 (C-2, C-3, C-5, C-6, ph', ph'), 150.3, 152.4 (C-O)

**MS** (FD):

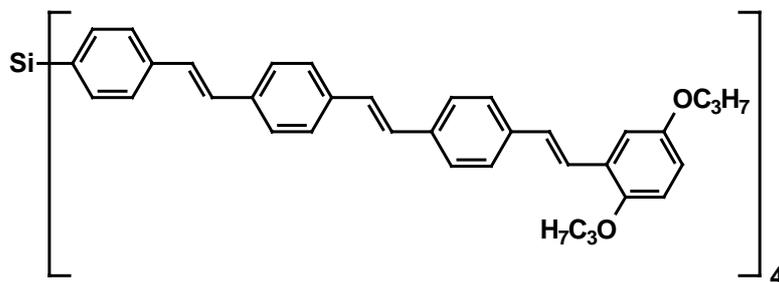
$m/z$  (%)= 455 (100) [M<sup>+</sup>], 227.7 (4) [M<sup>2+</sup>]

C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> (454.64)

ber.: C 84.54 % H 8.42 %

gef.: C 84.63 % H 8.78 %

### 6.63 Tetrakis(4-*(E)*-2-[4-*(E)*-2-[4-*(E)*-2-(2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl)silan 74



Synthese aus 52 und 71, Ausbeute: 0.54 g (82%), gelber Feststoff, Smp.: 257°C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3010, 2955, 2920, 2860, 1587, 1503, 1488, 1457, 1383, 1278, 1200, 1100, 1061, 1046, 958, 822, 689

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  1.02 (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.08 (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.80 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.92 (m, 16 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.78 (m, 8 H), 7.05 – 7.22 (m, 24 H), 7.30 – 7.62 (m, 52 H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  10.6, 10.8 ( $\text{CH}_3$ ), 22.8, 22.8 ( $\text{CH}_2$ ), 70.2, 71.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 112.3, 113.9 (C-3, C-4 ph''), 126.0, 126.8, 127.0, 128.0, 128.4, 128.7, 136.5, 136.8, 137.0, 137.5 (CH,  $\text{C}_q$ , z. T. mehrere Signale überlagert), 151.0, 153.3 (C-O)

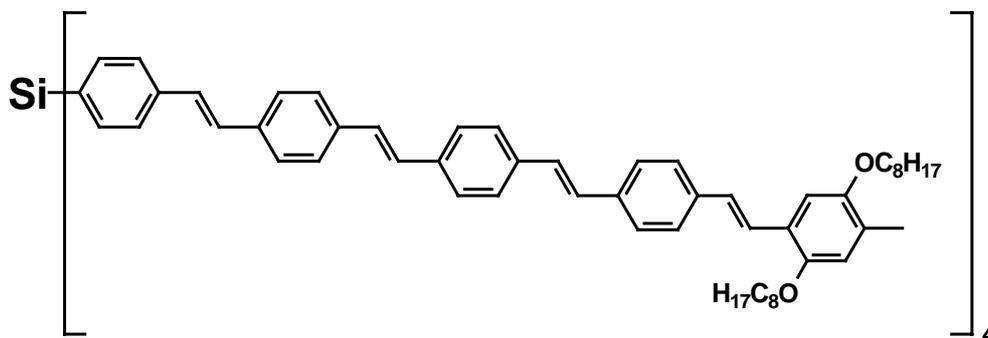
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 2027.6 (67) [ $\text{M}^+$ ], 1014 (100) [ $\text{M}^{2+}$ ], 676 (16) [ $\text{M}^{3+}$ ]

$\text{C}_{144}\text{H}_{140}\text{O}_8\text{Si}$  (2026.64) ber.: C 85.34 % H 6.96 %  
gef.: C 84.81 % H 7.22 %



**6.65 Tetrakis[4-((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-{(*E*)-2-[4-((*E*)-2-{2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl)phenyl)-ethenyl]-phenyl]ethenyl)phenyl]silan 76**



Synthese aus 52 und 66, es wird mit 10% Überschuß an Aldehyd gearbeitet und durch Chromatographie (Kieselgel, Petroläther (40-70) : Chloroform 1 : 3) gereinigt, gelbes Glas, Smp.: 192°C.

**IR** (CDCl<sub>3</sub>):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3012, 2950, 2915, 2855, 1585, 1508, 1452, 1403, 1200, 1102, 1030, 959

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.86 – 1.00 (m, 48H, CH<sub>3</sub>), 1.25 – 1.63 (m, 64H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 8 H,  $\beta$ -CH), 2.24 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 3.86 (m, 16 H, OCH<sub>2</sub>), 6.75 (s, 4 H), 7.00 – 7.13 (m, 32 H), 7.37 – 7.60 (m, 68 H)

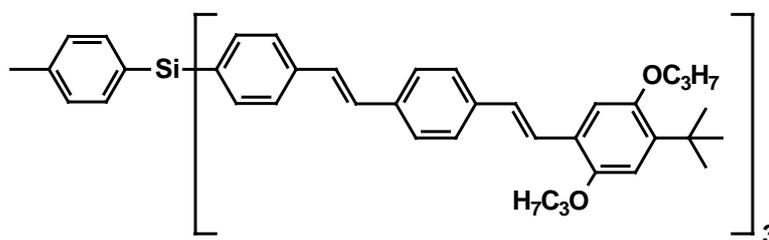
**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 11.3, 14.1 (CH<sub>3</sub>), 16.4 (CH<sub>3</sub>), 23.1, 24.2, 24.2, 29.2, 29.3, 30.8, 30.9 (CH<sub>2</sub>), 39.8, 39.9 ( $\beta$ -CH), 71.2, 72.1 (OCH<sub>2</sub>), 109.0, 116.0, 124.0, 124.5, 126.0, 126.7, 126.9, 127.0, 127.3, 127.8, 127.9, 128.1, 128.4, 128.4, 129.2 (CH, C<sub>q</sub>), 133.7, 136.2, 136.6, 126.6, 136.7, 136.9, 136.9, 137.8, 138.6, 150.8, 151.7 (C<sub>q</sub>) (sehr starke Überlagerungen im Bereich 126 – 127 ppm)

**MS (FD):**

m/z (%)= 3027 (3) [M<sup>+</sup>], 1528 (58) [M<sup>2+</sup>], 1019 (66) [M<sup>3+</sup>], 764 (100) [M<sup>4+</sup>]

### 6.66 Tris[4-((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-*tert*-butyl-2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl](4-methylphenyl)silan 77



Synthese aus 51 (0.22 g, 0.27 mmol) und 59 (0.42 g, 1.0 mmol) Ausbeute: 0.32 g, (84%), gelber Feststoff, Smp.: 145°C.

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3005, 2950, 2860, 1585, 1504, 1485, 1455, 1380, 1280, 1201, 11.02, 1060, 1045, 958, 825, 795, 689

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 1.08 (2 x t,  $J$  = 7 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 27 H, CH<sub>3</sub>), 1.86 (qui,  $J$  = 6.9 Hz, 12 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.39 (s, CH<sub>3</sub>) 3.96 (qui, 12 H, OCH<sub>2</sub>), 6.87 (s, 3 H, 3-H, ph'), 7.06 (s, 3 H, 6-H, ph'), 7.08 (d,  $J$  = 16.2 Hz, 3 H, vin), 7.17 (AB-system, 6 H, vin), 7.40 – 7.63 (m, 30 H, ph, ph', tol, vin)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 10.8, 11.2 (CH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 23.0 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>3</sub>), 35.2 (C<sub>q</sub>), 70.0, 71.6 (OCH<sub>2</sub>), 109.4, 113.4 (C-3, C-6 ph'), 123.8, 124.7, 125.9, 126.0, 126.8, 127.0, 127.6, 128.1, 128.9, 129.3, 129.3, 133.8, 136.2, 136.4, 136.8, 137.8, 138.7, 139.2 (CH, C<sub>q</sub>), 150.3, 152.4 (C-O)

**MS (FD):**

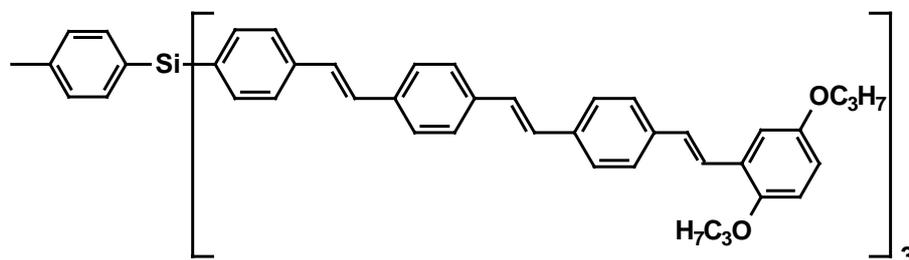
$m/z$  (%)= 1482.3 (100) [M<sup>+</sup>], 740.6 (75) [M<sup>2+</sup>], 494 (4) [M<sup>3+</sup>]

C<sub>103</sub>H<sub>118</sub>O<sub>6</sub>Si (1480.12)

ber.: C 83.58 % H 8.04 %

gef.: C 83.71 % H 8.05 %

### 6.67 (Tris{4-[(*E*)-2-(4-{(*E*)-2-[4-((*E*)-2-{2,5-bispropoxy-phenyl}-ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}(4-methylphenyl)-silan 78



Synthese aus 51 und 71, Ausbeute: 0.66 g (65%), gelber Feststoff, Umkristallisation aus Dichlorbenzol, Smp.: 145 °C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3000, 2955, 2860, 1587, 1502, 1490, 1460, 1401, 1380, 1230, 1200, 1102, 1060, 960, 818, 682

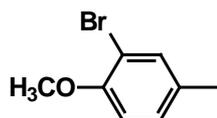
**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.94 – 1.14 (m, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.70 – 1.93 (m, 12 H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 2.39 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.94 (m, 12 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.80 (m, 6 H, 3-H, 4-H, ph''), 7.00 – 7.30 (15 H), 7.33 – 7.70 (m, 39 H)

**MS** (FD):

$m/z$  (%)= 1618 (100) [ $\text{M}^+$ ], 809.9 (89) [ $\text{M}^{2+}$ ], 539.7 (25) [ $\text{M}^{3+}$ ]

### 6.68 2-Brom-1-methoxy-4-methylbenzol<sup>129</sup> 79



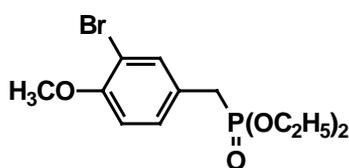
Eine Lösung des Ethers (61 g, 0.5 mol) in Eisessig (100 ml) wird mit Natriumacetat (41 g, 0.5 mol) versetzt und unter Rühren wird Brom (40 g, 0.5 mol) in Eisessig (30 ml) zugetropft. Nach 3 h wird die Mischung auf Wasser (600 ml) gegeben und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 x 150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und

über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt. Ausbeute: 39 g (39%),  $K_{p15} = 109\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  2.26 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.84 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.77 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 6-H), 7.05 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 1H, 5-H), 7.34 (s, 1 H, 2-H)

## 6.69 Diethyl- 3-brom-4-methoxybenzylphosphonat 80



(24 g, 0.12 mol) des Toluol-Derivats 79 werden mit NBS (21 g, 0.12 mol) und 50 mg AIBN in  $\text{CCl}_4$  3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels wird das so erhaltene Rohprodukt mit Triethylphosphit (13 g, 7.8 mmol) nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4 umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, zuerst mit  $\text{CHCl}_3$ , und anschließend mit Essigester das Produkt eluiert). Ausbeute: 21 g (77%), gelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2980, 2950, 1600, 1490, 1450, 1430, 1380, 1350, 1280, 1250, 1180, 1150, 1090, 1080, 950, 880, 840, 780, 750, 660

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  1.20 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.0 (d,  $J = 21.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 3.83 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.04 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$  ethyl), 6.79 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, 5-H), 7.16 (2 x t, 1 H, 6-H), 7.42 (t, 1 H, 2-H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

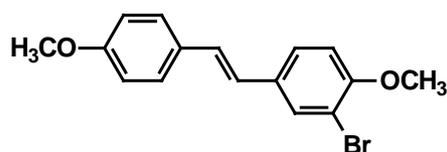
$\delta =$  16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 31.9 (d,  $J = 138$  Hz), 56.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 62.2, 62.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 125.0, 125.2, 155.0 (Cq), 111.9, 129.7, 134.5 (CH)

**MS** (EI):

$m/z$  (%)= 338.3 (41)  $\text{Br}_2$ -Muster [ $\text{M}^+$ ], 199.0 (100), 155 (8), 111.1 (20)

$C_{12}H_{18}O_4BrP$  (337.14) ber.: C 42.75 % H 5.38 %  
gef.: C 41.13 % H 5.48 %

### 6.70 2-Brom-1-methoxy-4-[(*E*)-2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]benzol 81



Analog der allgemeinen Vorschrift 5 werden Anisaldehyd (32.1 g, 2.4 mmol) mit Phosphonester **80** (8.3 g, 2.4 mmol) und Kalium-*tert*-butylat (5 g, 40 mmol) in THF (200 ml) umgesetzt. Ausbeute: 6.2 g (81%), gelber Feststoff, Smp.: 148 °C

#### IR (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]: 3000, 2980, 2920, 1600, 1560, 1500, 1480, 1450, 1430, 1300, 1280, 1240, 1180, 1150, 1100, 1050, 1020, 1010, 950, 850, 830

#### $^1H$ -NMR (400 MHz, $CDCl_3$ ):

$\delta$  = 3.81, 3.89 (2 x s, 6 H,  $CH_3$ ), 6.82, 6.92 (2 x d,  $J = 16$  Hz), 6.86 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1 H, 6-H), 6.87 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.34 (dd,  $J = 2.1$  Hz,  $J = 8.5$  Hz, 1 H, 5-H) 7.41 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.68 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1 H, 3-H)

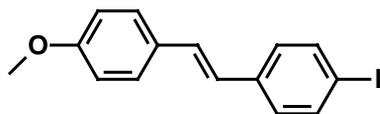
#### $^{13}C$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$ ):

$\delta$  = 55.3, 56.3 ( $OCH_3$ ), 112.1, 130.1, 132.1, 155.1, 159.4 (Cq), 114.2, 124.7, 126.5, 127.6, 130.8 (CH, ph, vin)

#### MS (EI):

$m/z$  (%) = 318.3 (100) Br-Muster [ $M^+$ ], 165.3 (32), 153.2 (21)

$C_{16}H_{15}O_2Br$  (319.20) ber.: C 60.21 % H 4.74 %  
gef.: C 60.13 % H 4.80 %

**6.71 4-Iod-4'-methoxystilben 82**

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 werden Anisaldehyd (3.0 g, 23 mmol) und 4-Iodbenzylphosphonat **32** (8.0 g, 23 mmol) in THF (150 ml) gelöst und zu Kalium-*tert*-butylat (5.1 g, 46 mmol) getropft. Nach 24 Stunden wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegossen und der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Toluol/Methanol. Ausbeute: 6.7 g (89%), hellgelber Feststoff, Smp: 219 °C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2995, 2950, 2920, 2820, 1595, 1505, 1245, 1175, 1030, 1000, 968, 835

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 3.81 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.85 (d, *J* = 16.6 Hz, 1 H, ethen), 7.05 (d, *J* = 16.6 Hz, 1 H, ethen), 6.85 (d, 2 H, 3-H, 5-H ph'), 7.20 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.45 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph'), 7.65 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 55.3 (OCH<sub>3</sub>), 92.1 (C-I), 114.2 (C-3, C-5 ph'), 125.4, 127.8, 128.0, 129.1, 129.7, 137.2, 137.7 (aromat, olefin CH, C<sub>q</sub>), 159.6 (C-O)

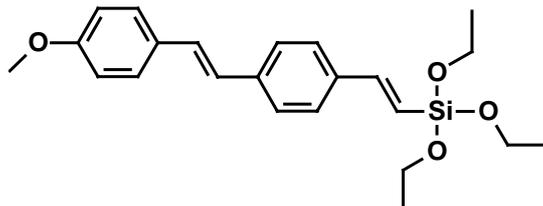
**MS (EI):**

*m/z* (%)= 336 (100) [M<sup>+</sup>], 209 (6) [M<sup>+</sup> - I], 179 (10)

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>OI (336.17) ber: C 53.59 % H 3.89 %

gef: C 53.69 % H 3.89 %

### 6.72 Triethoxy((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]phenyl}-ethenyl)silan **83**



In einem Autoklaven (100 ml) werden Iod-methoxystilben **82** (1 g, 3 mmol), Triethoxyvinylsilan (0.68 g, 3.6 mmol), Triphenylphosphin (47.0 mg, 0.18 mmol), Palladiumacetat (20 mg, 0.09 mmol), Triethylamin (0.36 g, 3.6 mmol) und Silbernitrat (0.5 g, 3 mmol) in 30 ml abs. Acetonitril vorgelegt. Die Mischung wird durch Spülen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und für 19 h bei 120° gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat mit 50 ml Wasser verdünnt und das Produkt mit Essigester extrahiert. Es wird mit Eiswasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Petroläther/Essigester 10/1 chromatographiert.

Ausbeute: 32%. hellgelber Feststoff, Smp: 152°C

#### IR (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2970, 2890, 1600, 1510, 1388, 1260, 1180, 1100, 970, 830

#### <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 1.26 (t, *J* = 7 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.87 (q, *J* = 7 Hz, 6 H, OCH<sub>2</sub>), 6.15 (d, 1 H, *J* = 21 Hz, 1 H, vin-Si), 6.85 (d, *J* = 8 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph'), 9.92 (d, *J* = 16 Hz, 1 H, CH vin), 7.10 (d, *J* = 21 Hz, 1 H vin), 7.20 (d, 1 H vin), 7.44 (m, 6 H)

#### <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

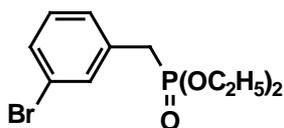
$\delta$ = 18.3 (CH<sub>3</sub>), 55.3 (OCH<sub>3</sub>), 58.6 (OCH<sub>2</sub>), 114.2 (C-3, C-5 ph'), 126.4, 127.2, 127.8 (je 2 C, CH, ph, ph'), 117.2, 126.0, 128.7 (CH), 130.1, 136.6, 138.2 (Cq), 148.7 (CH-CHSi), 159.5 (C-O)

#### MS (FD):

*m/z* (%)= 398.6 (100) [M<sup>+</sup>]; daneben Spur Deiodierungsprodukt 210, (ca 2%), kein Biphenyl-Kupplungsprodukt

C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>Si (398.54) ber.: C 69.31 % H 7.59 %  
gef.: C 69.27 % H 7.55 %

### 6.73 Diethyl-3-brom-benzylphosphonsäure diethylester<sup>127</sup> **84**

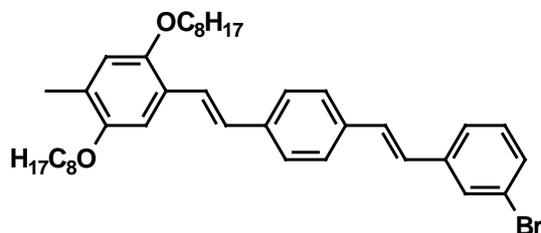


Brombenzaldehyd (14.9 g, 81 mmol) wird in Ethanol/ Wasser (4/ 1) gelöst und unter Rühren Natriumborhydrid (4 g) spatelweise zugegeben. Nach 30 Min wird die Mischung auf Wasser (300 ml) gegeben, mit Essigester (2 x 200 ml) ausgeschüttelt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Phosphorbromid analog allgemeiner Vorschrift 3A in das Bromid umgesetzt und anschließend mit Triethylphosphit nach der allgemeinen Vorschrift 4 zum Phosphonester umgewandelt. Das Rohprodukt wird säulen-chromatographisch gereinigt. (Erst werden mit Toluol die Verunreinigung eluiert, dann mit Essigester das Produkt). Ausbeute: 13.4 g (97%), hellgelbes Öl

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 1.20 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.05 (d, *J* = 21 Hz, CH<sub>2</sub>P), 4.05 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.10 – 7.23 (m, 2 H), 7.32 – 7.45 (m, 2H)

### 6.74 1-((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(3-bromophenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylbenzol **85**



Stilbenaldehyd **60** ( 2.0 g, 6.7 mmol), Phosphonester **84** (3.2 g, 6.7 mmol) und Kalium-*tert*-butylat (1.1 g, 10.0 mmol) in THF (200 ml) werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol : Petrolether (40-70) 10 : 1). Ausbeute: 3.7 g (88%), oranges Öl

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2970, 2950, 2920, 1580, 1500, 1450, 1400, 1370, 1200, 1030, 950, 850

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 0.75 – 1.00 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.20 – 1.60 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 2 H, β-CH), 2.23 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.85 (2 x d, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.71 (s, 1 H, 5-H, ph''), 7.00 – 7.12 (m, 5 H), 7.30 – 7.55 (m, 7 H), 7.65 (s, 1H)

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

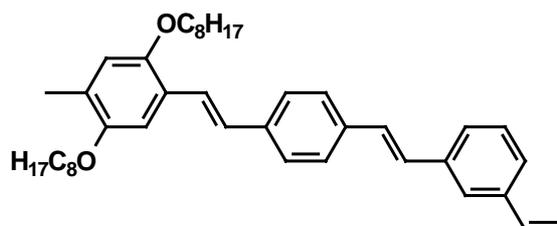
$\delta=$  11.3, 14.1, 16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 24.1, 29.2, 30.8, 39.7 ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 70.9, 71.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.8, 115.9, 122.9, 124.2, 125.2, 125.9, 126.1, 126.6, 126.7, 127.0, 128.0, 130.0, 130.2, 130.3 ( $\text{CH}$ , ph,  $\text{pH}'$ , vin), 124.3, 128.0, 129.2, 135.6, 138.2, 139.7 ( $\text{Cq}$ ), 150.8, 151.6 ( $\text{C-O}$ )

**MS (FD):**

$m/z$  (%) = 633.2 (100) Br-Muster [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{BrO}_2$  (631.73) ber.: C 74.15 % H 8.14%  
gef.: C 74.13 % H 8.09%

### 6.75 1,4-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-methyl-5-((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(3-vinylphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)benzol 86



Eine Lösung des Bromdistyrylbenzol 85 (3 g, 4.8 mmol) in DMF (30 ml), Palladiumacetat (60 mg, 0.26 mmol) und Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (120 mg, 0.5 mmol) versetzt und mit Ethen (30 bar) aufgepreßt. Es wird 16 Stunden bei 100 °C gerührt und anschließend abgekühlt und entspannt. Dann wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegeben und mit Essigester (3 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. (Kieselgel, Petrolether (40-70) : Essigester 10 : 1). Ausbeute: 2.4 g (88%), gelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2980, 2965, 2930, 1590, 1570, 1500, 1490, 1460, 1400, 1380, 1200, 1030, 990, 960, 900, 850, 810, 760

 **$^1\text{H}$ -NMR** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.70 – 0.98 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 – 1.60 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75(qui, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 2.24 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.85 (2 x d, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.25 (d,  $J = 11$  Hz, 1 H, vin), 5.75 (d,  $J = 16.8$  Hz, 1 H, vin), 6.7m (m, 3H), 6.72 (s, 1 H, 3-H,  $\text{ph}'$ ), 7.03 (s, 1 H, 6-H,  $\text{ph}'$ ), 7.06 (d,  $J = 16$  Hz, 1 H, vin), 7.10 (s, 2 H, vin), 7.36 – 7.53 (m, 9 H, ph,  $\text{ph}'$ , vin)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

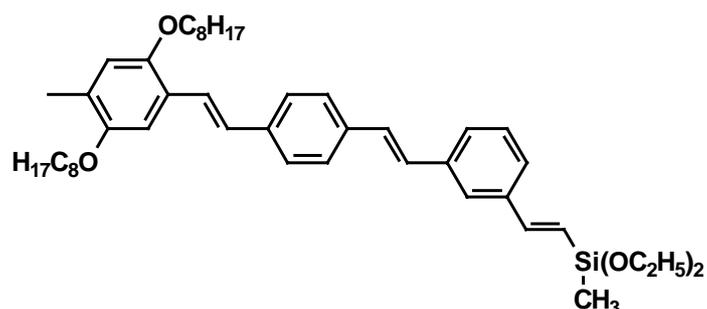
$\delta=$  11.3, 14.1, 16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 24.1, 29.2, 30.8, 39.7 ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 70.9, 71.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.8, 115.8, 123.8, 124.5, 125.4, 125.9, 126.7, 126.8, 127.2, 128.0, 128.7, 128.9, 136.8 ( $\text{CH}$ , ph,  $\text{pH}'$ , vin), 124.3, 127.9, 136.1, 137.7, 137.8, 138.0 (Cq), 150.8, 151.6 (C-O)

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 579 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{41}\text{H}_{54}\text{O}_2$  (578.87) ber.: C 85.07 % H 9.40 %  
gef.: C 85.09 % H 9.53 %

### 6.76 [(*E*)-2-(3-[(*E*)-2-[4-[(*E*)-2-{2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl)ethenyl](diethoxy)methylsilan 87



Eine Lösung von Bromdistyrylbenzol 85 (0.2 g, 0.3 mmol), Diethoxymethylvinylsilan (0.2 g, 1.2 mmol), abs. Triethylamin (0.2 g, 1.9 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (10 mg, 45  $\mu\text{mol}$ ) und Tris(*o*-tolyl)-phosphin (30 mg, 98  $\mu\text{mol}$ ) in abs. DMF (50 ml) wird durch 5 minütiges Durchleiten von Stickstoff weitgehend von Sauerstoff befreit und 2 h bei 120 °C Badtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung abgekühlt, mit 100 ml abs. Cyclohexan versetzt und das zweiphasige Gemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Cyclohexanphase wird abgetrennt, mit Eiswasser (3 x 100 ml) gewaschen und anschließend über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan 10/1 chromatographiert. Ausbeute: 71 mg (31%), gelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2980, 2960, 1600, 1580, 1510, 1460, 1400, 1380, 1250, 1200, 1100, 1070, 1030, 960, 880

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  0.31 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.72 – 1.05 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 – 1.60 (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 2.24 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.75 – 3.95 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.35 (d,  $J = 19$  Hz, 1 H, Si-vin), 6.74 (s, 1 H, 3-H,  $\text{ph}''$ ), 6.95 – 7.21 (m, 5 H,  $\text{ph}''$ , vin), 7.25 – 7.65 (m, 9 H, ph,  $\text{ph}'$ , vin)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  -4.1 ( $\text{SiCH}_3$ ), 11.3, 14.1, 16.5, 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 24.2 (2C), 29.2 (2C), 29.7, 30.8, 30.9, 39.8 (2C) ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 58.4 ( $\text{SiOCH}_2$ ) 70.9, 71.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.8, 115.8, 123.9, 124.4, 125.8, 126.7, 126.9, 127.2, 127.9, 128.8, 128.9 ( $\text{CH}$ , ph,  $\text{ph}'$ , vin), 122.9, 125.9, 136.1, 137.7, 137.8, 138.2 (Cq), 150.8, 151.6 (C-O)

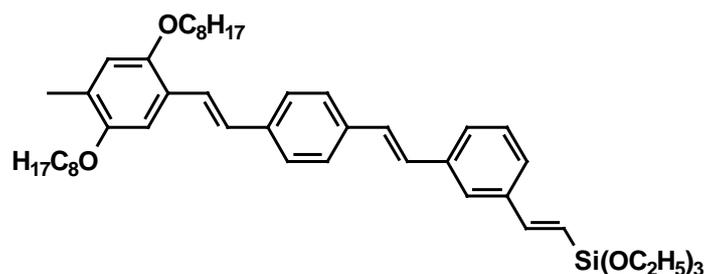
**MS** (FD):

$m/z$  (%) = 711.3 (100) [ $\text{M}^+$ ], 355.8 (5) [ $\text{M}^{2+}$ ]

$\text{C}_{46}\text{H}_{67}\text{O}_4\text{Si}$  (712.06): ber.: C 77.59 % H 9.48 %

gef.: C 77.09 % H 9.37 %

### 6.77 [(*E*)-2-(3-((*E*)-2-[4-((*E*)-2-{2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl)ethenyl]phenyl)ethenyl)phenyl)ethenyl](triethoxy)silan **88**



Analog der Darstellung von **87** werden Bromdistyrylbenzol **85** (0.50 g, 0.8 mmol), Triethoxyvinylsilan (0.15 g, 0.82 mmol), abs. Triethylamin (0.42 g, 4.1 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (20 mg, 89  $\mu\text{mol}$ ) und Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (60 mg, 0.2 mmol) in abs. DMF (50 ml) umgesetzt. Ausbeute: 0.3 g (51%), gelbes Öl

**IR** ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2980, 2960, 1500, 1450, 1400, 1380, 1200, 1180, 1100, 760, 830, 810, 780

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 0.70 – 1.05 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (t, *J* = 6.8 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>) 1.28 – 1.60 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (qui, 2 H, β-CH), 2.22 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.78 – 3.95 (m, 10 H, OCH<sub>2</sub>), 6.22 (d, *J* = 19 Hz, 1 H, Si-vin), 6.72 (s, 1 H, 3-H, ph'), 6.95 – 7.21 (m, 5 H, ph'', vin), 7.27 – 7.67 (m, 9 H, ph, ph', vin)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 11.3, 14.1, 16.5, 18.4 (CH<sub>3</sub>), 23.1, 24.2 (2C), 29.2, 29.7, 30.8, 30.9, 39.8 (2C) (CH, CH<sub>2</sub>), 58.7 (SiOCH<sub>2</sub>) 71.0, 72.0 (OCH<sub>2</sub>), 108.8, 115.8, 123.9, 124.3, 124.9, 125.9, 126.7, 126.8, 127.1, 127.9, 128.9 (CH, ph, ph', vin), 123.9, 136.0, 137.7 (2C), 138.0, 149.0 (Cq), 150.7, 151.6 (C-O)

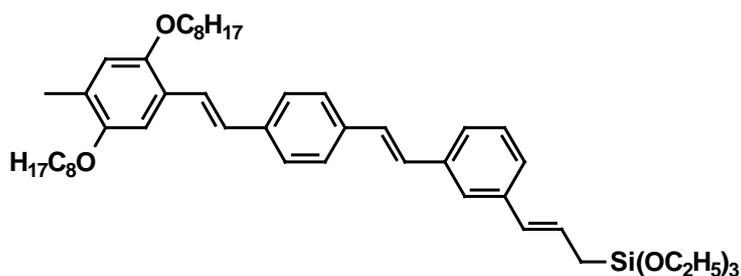
**MS** (FD):

m/z (%) = 741.3 (100) [M<sup>+</sup>], 370.8 (5) [M<sup>2+</sup>]

C<sub>47</sub>H<sub>69</sub>O<sub>5</sub>Si (742.06): ber.: C 76.07 % H 9.37 %

gef.: C 76.15 % H 9.57 %

**6.78 [(2*E*)-3-(3-((*E*)-2-[4-((*E*)-2-{2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl)ethenyl]phenyl)ethenyl]phenyl)-2-propenyl]-(triethoxy)silan 89**



Analog der Darstellung von **87** werden Bromdistyrylbenzol **85** (0.60 g, 0.92 mmol), Triethoxyvinylsilan (0.19 g, 0.92 mmol), abs. Triethylamin (0.46 g, 4.6 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (20 mg, 89 μmol) und Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (60 mg, 0.2 mmol) in abs. DMF (50 ml) umgesetzt. Ausbeute: 0.12 g (47%), gelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2980, 2960, 1530, 1600, 1460, 1405, 1380, 1200, 1160, 1100, 1080, 1030, 960, 860, 810, 780

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  0.80 – 1.05 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (t,  $J = 6.8$  Hz, 9 H,  $\text{CH}_3$ ) 1.28 – 1.61 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 (qui, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 1.85 (d,  $J = 8$  Hz, 2H,  $\text{SiCH}_2$ ) 2.25 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.80 – 3.95 (m, 10 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.37 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H, vin), 6.75 (s, 1 H, 3-H,  $\text{ph}'$ ), 7.01 – 7.19 (m, 5 H,  $\text{ph}'$ , vin), 7.23 – 7.39 (m, 4 H), 7.44 – 7.60 (m, 7 H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  11.3, 14.2, 16.5, 18.3 ( $\text{CH}_3$ ), 17.7 ( $\text{Si-CH}_2$ ), 23.1, 24.2 (2C), 29.2 (2C), 30.8, 31.0, 39.8 (2C) ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 58.7 ( $\text{SiOCH}_2$ ) 71.0, 72.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.8, 115.9 (C-3, C-6,  $\text{ph}'$ ), 123.9, 124.0, 124.4, 124.7, 125.5, 126.7, 126.8, 127.2, 127.9, 128.3, 128.5, 128.8, 129.9 ( $\text{CH}$ ,  $\text{ph}$ ,  $\text{ph}'$ , vin), 124.9, 136.3, 137.6 137.7, 138.6 (Cq), 150.7, 151.6 (C-O)

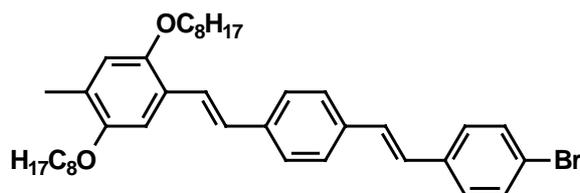
**MS** (FD):

$m/z$  (%) = 755.4 (100) [ $\text{M}^+$ ], 377.9 (2) [ $\text{M}^{2+}$ ]

$\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{O}_5\text{Si}$  (755.17) ber.: C 76.34 % H 9.34 %

gef.: C 76.18 % H 9.57 %

### 6.79 1-((*E*)-2-(4-[(*E*)-2-(4-Bromphenyl)ethenyl]phenyl)ethenyl)-2,5-bis-(2-ethylhexyl)oxy-4-methylbenzol 90



Bromstilbenaldehyd **90a** (4 g, 14 mmol), Di-iso-octyloxybenzylphosphonester **57** (6.9 g, 14 mmol, und Kalium-*tert*-butylat (3.1 g, 28 mmol) in THF (200 ml) werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol). Ausbeute: 7.6 g (87%), gelber Feststoff, Smp.: 65 – 67°C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2950, 2910, 2850, 1508, 1458, 1410, 1375, 1205, 1073, 1040, 1008, 958, 854, 822

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.83 – 1.00 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 – 1.67 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 2.23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.88 (2 x d, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.73 (s, 1 H, 5-H,  $\text{ph}'$ ), 7.01 – 7.12 (m, 4 H), 7.30 – 7.52 (m, 9 H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  11.3, 14.1, 16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 (2C), 24.1, 24.2, 29.2 (2C), 30.7, 30.9, 39.7, 39.8 ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 70.9, 71.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.7, 115.8, 121.2, 124.0, 124.2, 127.9, 135.7, 136.4, 138.0 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_q$ ), 126.7, 126.9, 129.1, 131.8 ( $\text{CH}$ ,  $\text{ph}$ ,  $\text{ph}'$ ), 150.7, 151.6 (C-O)

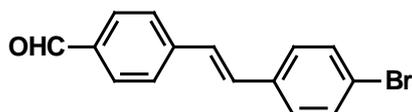
**MS (FD):**

$m/z$  (%) = 630.8 (100) Br-Muster [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{BrO}_2$  (631.73) ber.: C 74.15 % H 8.14%

gef.: C 74.17 % H 8.01%

## 6.80 4-[(*E*)-2-(4-Bromphenyl)ethenyl]benzaldehyd 90a



Synthese aus Brombenzylphosphonat **31** und Terephthalaldehydmonodiethylacetal nach allgemeinen Vorschrift 5. Ausbeute: 86%, gelbe, schuppige Kristalle.

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1690, 1590, 1570, 1550, 1480, 1490, 1390, 1330, 1300, 1200, 1160, 1070, 1000, 970, 940, 830, 800

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  7.09 (d,  $J = 16$  Hz, 1 H, vin), 7.16 (d,  $J = 16$  Hz, 1 H, vin), 7.39 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H), 7.44 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H); 7.63 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.85 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H), 10.00 (s, 1 H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

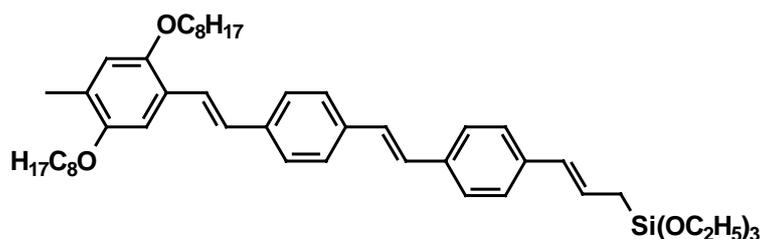
$\delta=$  122.4, 128.0, 128.3, 132.0, 135.5, 143.0 (CH, vin,  $\text{C}_q$ ), 127.0, 130.3, 135.5 (CH, ein Signal überlagert), 191.6 (CHO)

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 286.5 (100) Br-Muster [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrO}$  (287.15) ber.: C 62.74 % H 3.86 %  
gef.: C 62.79 % H 3.66%

### 6.81 [(2*E*)-3-(4-((*E*)-2-[4-((*E*)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl)ethenyl]phenyl)ethenyl)phenyl)-2-propenyl](triethoxy)silan 91



In 30 ml abs. DMF werden Bromdistyrylbenzol **86** (0.3 g, 0.47 mmol), Allyltriethoxysilan (0.1 g, 0.47 mmol), Triethylamin (0.24 g, 2.35 mmol), Palladiumacetat (20 mg, 0.09 mmol) und Tris-*o*-tolylphosphin (54 mg, 0.8 mmol) gelöst, die Mischung mit Stickstoff gespült und unter Schutzgas für 3 h auf 120°C erhitzt. Anschließend wird mit 100 ml Toluol verdünnt, 3 × mit je 70 ml Eiswasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan 10/1 chromatographiert. Ausbeute: 0.18 g (51%), gelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3015, 2960, 2910, 2850, 1631, 1590, 1505, 1455, 1405, 1385, 1200, 1163, 1100, 1075, 1035, 960, 852, 785, 755, 730

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.88 – 0.94 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (t,  $J = 7$  Hz, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 – 1.58 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 1.81 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H, Si- $\text{CH}_2$ ), 3.22 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.85 (m, 10 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.26 (dt,  $J = 16$  Hz,  $J = 8$  Hz, 1 H, vinyl), 6.34 (d,  $J = 16$  Hz, 1 H, vin), 6.71 (s, 1 H, 3-H,  $\text{ph}'$ ), 7.00 – 7.09 (m, 4 H), 7.29 (m, 2 H,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.42 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.45 – 7.50 (m, 7 H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

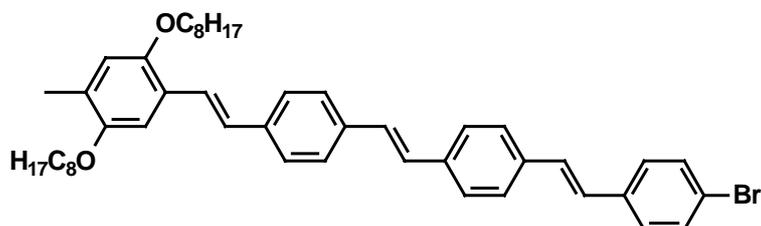
$\delta=$  11.3, 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 17.8 ( $\text{Si-CH}_2$ ), 18.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 24.1, 24.2, 29.2, 29.2, 30.8, 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 58.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.0, 72.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.8, 115.9 (C-3, C-6, ph''), 123.8, 124.3, 125.2, 126.0 (2C), 126.6 ( $2 \times 2\text{C}$ ), 126.7 (2C), 127.2, 127.8, 128.0, 129.7, 135.7, 136.3, 137.6 (CH,  $\text{C}_q$ , 2 Signale überlagert), 150.7, 151.6 (C-O)

**MS** (FD):

$m/z$  (%)= 755 (100) [ $\text{M}^+$ ], 378 (4) [ $\text{M}^{2+}$ ]

$\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{O}_5\text{Si}$  (755.17) ber.: C 76.34 % H 9.34 %  
gef.: C 76.28 % H 9.46 %

### 6.82 1- $\{(E)\text{-}2\text{-}[4\text{-}\{(E)\text{-}2\text{-}[4\text{-}\{(E)\text{-}2\text{-}(4\text{-Bromphenyl)ethenyl]phenyl}\text{-ethenyl}]\text{henyl}\text{-ethenyl}\}$ -2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylbenzol 92



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 werden Di-*i*-octyloxystyrylstyrylbenzaldehydes **63** (1.78 g, 3.06 mmol) mit *p*-Brombenzylphosphonat **31** (0.94 g, 3.06 mmol) und Kalium-*tert*-butylat in THF (100 ml) umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Chloroform/Methanol. Ausbeute: 1.96 g (88%), hellgelber Feststoff, Smp.: 142°C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3000, 2960, 2910, 2840, 1500, 1450, 1400, 1200, 1032, 1003, 962, 850, 830

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.86 – 1.02 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23 – 1.63 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 (sept,  $J = 5.8$  Hz, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 2.22 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.86 ( $2 \times$  d,  $J = 5.8$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.72 (s, 1 H, 3-H, ph''), 7.02 – 7.10 (m, 6 H), 7.34 – 7.53 (m, 14 H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

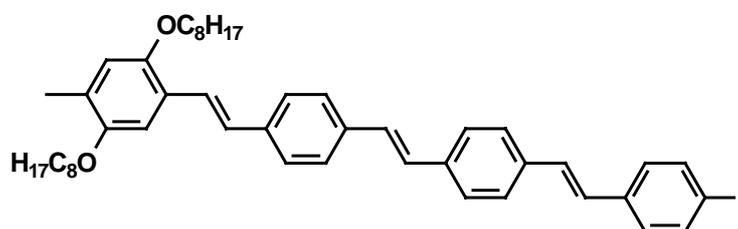
$\delta =$  11.3, 14.1 (je 2  $\text{CH}_3$ ), 16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 (2C), 24.1, 24.2, 29.2 (2C), 30.8, 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 39.8 (2 CH), 71.0, 72.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.7, 115.8, 123.9, 126.7 (2C), 126.9 (mehrere C, überlagert), 126.9, 127.2, 127.7, 128.0 (2C), 128.5, 129.0, 131.8 (2C) (CH), 121.3 (C-Br), 124.3, 136.1, 136.2, 136.3, 137.1, 137.8, 150.7, 151.6 (C-O)

**MS (FD):**

$m/z$  (%) = 735 (100) Br-Muster  $[\text{M}^+]$ , 368 (2)  $[\text{M}^{2+}]$

$\text{C}_{47}\text{H}_{57}\text{BrO}_2$  (733.86) ber.: C 76.92 % H 7.83 %  
gef.: C 76.61 % H 8.00 %

### 6.83 1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-[(E)-2-[4-[(E)-2-{4-[(E)-2-(4-iodophenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl]ethenyl]-5-methylbenzol 93



Nach allgemeiner Vorschrift 5 für die Horner-Olefinierung werden *p*-Iodbenzylphosphonat 32 (0.45 g, 1.3 mmol), Di-*i*-octyloxystyrylstyrylbenzaldehyd 63 (0.73 g, 1.3 mmol), Kalium-*tert*-butylat (0.21 g, 1.9 mmol) und 18-Krone-6 (10 mg) in THF (100 ml) umgesetzt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Chloroform/Ethanol gereinigt. Ausbeute: 0.54 g (54%), gelber Feststoff, Smp.: 145°C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2990, 2950, 2890, 1640, 1500, 1475, 1435, 1350, 1228, 1090, 1065, 1036, 990, 960, 875, 829

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  0.80 – 1.00 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.60 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 6.71 (s, 1 H,  $\text{ph}''$ ), 2.23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.88 (2 x d, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.95 – 7.15 (m, 6 H), 7.20 – 7.26 (m, 2 H), 7.42 – 7.53 (m, 9 H), 7.68 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  11.3, 14.1, 16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 (2C), 24.1, 24.2, 29.2, 29.2, 30.8, 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 39.7, 39.8 ( $\beta\text{-CH}$ ), 71.0, 72.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 92.7 (C-I), 108.8, 115.9 (CH), 126.7 (2C), 126.9 (2 x 2C), 127.0 (2C), 128.2 (2C), 137.8 (2C) (CH), 123.9, 124.3, 127.1, 127.3, 127.7, 127.9, 128.6, 129.1, 136.1, 136.2, 136.9, 137.2, 137.8 (CH vin,  $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 151.0, 152.9 (C-O)

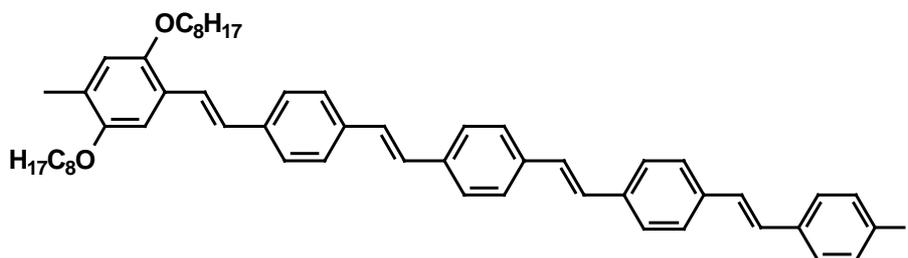
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 781 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{47}\text{H}_{57}\text{I O}_2$  (780.86) ber.: C 72.29 % H 7.36 %

gef.: C 72.25 % H 7.51 %

### 6.84 1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-[(E)-2-(4-[(E)-2-[4-[(E)-2-{4-[(E)-2-(4-iodophenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl]phenyl)ethenyl]-5-methylbenzol 94



Die Synthese erfolgt durch Horner-Olefinierung des 4-kernigen Aldehydes **66** (0.60 g, 0.88 mmol) mit 4-Iodbenzylphosphonester **32** (0.30 g, 0.88 mmol) nach allgemeiner Vorschrift 5. Ausbeute: 0.70 g (89%), gelbes, wenig lösliches Kristallpulver, Smp.: 270°C.

**IR** (KBr):

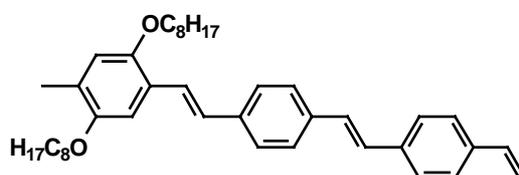
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3000, 2940, 2900, 2840, 1570, 1500, 1445, 1399, 1365, 1190, 1100, 1030, 958, 825

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.82 – 1.00 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.62 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.88 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.73 (s, 1 H), 7.00 – 7.15 (m, 8 H), 7.20 – 7.25 (m, 2 H), 7.42 – 7.58 (m, 13 H), 7.68 (d,  $J = 7$  Hz, 2 H)

**MS (FD):**m/z (%)= 883.4 (100) [M<sup>+</sup>], 442.1 (14) [M<sup>2+</sup>]C<sub>55</sub>H<sub>63</sub>O<sub>2</sub> (882.99) ber.: C 74.81 % H 7.19 %

gef.: C 74.46 % H 7.28 %

**6.85 1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-methyl-5-((E)-2-{4-[(E)-2-(4-vinylphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)benzol 95**

Eine Lösung des Bromdistyrylbenzol **90** (3 g, 4.8 mmol) in DMF (30 ml), Palladiumacetat (60 mg, 0.26 mmol) und Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (120 mg, 0.5 mmol) versetzt und mit Ethen (30 bar) aufgepreßt. Es wird 5 d bei 130 °C gerührt und anschließend abgekühlt und entspannt. Dann wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegeben und mit Essigester (3 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. (Kieselgel, Petrolether (40-70) : Essigester 10 : 1). Ausbeute: 1.1 g (41%)

Synthese durch Horner-Olefinierung des Stilbenaldehydes **59** mit Vinylbenzylphosphonat **98**, Ausbeute: 89%, zähes, gelbes Öl

**IR (rein):** $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2900, 2820, 1485, 1440, 1390, 1185, 1020, 950, 887, 840, 815**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = 0.80 – 0.98 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.23 – 1.64 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.73 (qui, 2 H,  $\beta$ -CH), 2.24 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.84 (2 x d, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 5.23 (d,  $J$  = 11 Hz, 1 H, vin), 5.76 (d,  $J$  = 16.8 Hz, 1 H, vin), 6.70 (dd,  $J$  = 11 Hz,  $J'$  = 17 Hz, 1 H, vin), 6.72 (s, 1 H, 3-H, ph'), 7.03 (s, 1 H, 6-H, ph'), 7.06 (d,  $J$   $\approx$  16 Hz, 1 H, vin), 7.10 (s, 2 H, vin), 7.36 – 7.53 (m, 9 H, ph, ph', vin)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  11.2, 14.0, 16.3 ( $\text{CH}_3$ ), 23.0 (2C), 24.1, 24.2, 29.1, 29.2, 30.7, 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 39-7, 39.8 (CH), 71.0, 72.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.9, 113.5, 115.8 (C-3, C-6, ph'',  $\text{CH}_2$  vin), 126.5 (2 C), 126.5 (2 x 2C), 126.7 (2 C) (CH, ph, ph'), 123.9, 124.4, 127.1, 127.8, 127.8, 128.3, 136.1, 136.4, 137.0, 137.7 (CH,  $\text{C}_q$ ), 150.7, 151.6 (C-O)

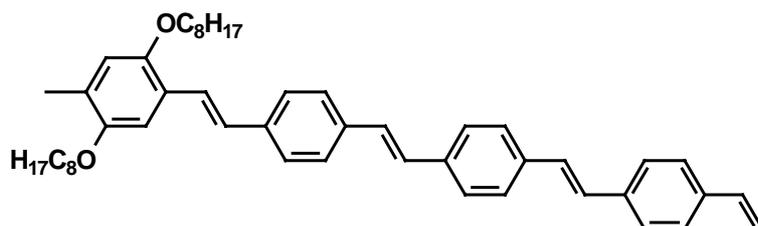
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 579 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{41}\text{H}_{54}\text{O}_2$  (578.87) ber.: C 85.07 % H 9.40 %

gef.: C 85.03 % H 9.37 %

### 6.86 1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-methyl-5-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[(E)-2-(4-vinylphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}benzol 96



Synthese durch Vinylierung von 93 mit Ethen nach der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von Divinylbenzolen. Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Essigester 20/1. Ausbeute: 73%, gelber Feststoff, Smp.: 126 °C

**IR** ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3008, 2960, 2920, 1580, 1505, 1418, 1215

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.85 – 1.03 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 – 1.63 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76 (qui,  $J = 5.5$  Hz, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 2.25 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.88 (2 x d, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.25 (d,  $J = 11.2$  Hz, 1 H, vin), 5.77 (d,  $J = 16.4$  Hz, 1 H, vin), 6.71 (dd,  $J = 16.4$  Hz,  $J' = 11.2$  Hz, 1 H, vin), 6.74 (s, 1 H, ph'''), 7.04 (s, 1 H, ph'''), 7.06 – 7.15 (m, 5 H, vin, ar), 7.32 – 7.55 (m, 13 H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  11.4, 14.2, 16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 21.0, 21.4, 24.2, 24.3, 29.2, 29.3, 30.8, 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.8, 39.8 ( $\beta\text{-CH}$ ), 71.0, 72.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.8, 113.8, 115.9 (C-3, C-6,  $\text{ph}'''$ ,  $\text{CH}_2$  vin), 126.2 (2 C), 126.9 (2C), 128.7 (2 C) 130.6 (2C), 130.2 (2C), 133.1 (2C) ( $\text{CH}$ ,  $\text{ph}$ ,  $\text{ph}'$ ,  $\text{ph}''$ ), 123.9, 124.4, 126.6, 126.7, 127.2, 127.8, 127.9, 128.3, 128.4, 134.4, 134.6, 136.3, 136.5, 137.0, 137.8 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_q$ ), 150.7, 151.6 (C-O)

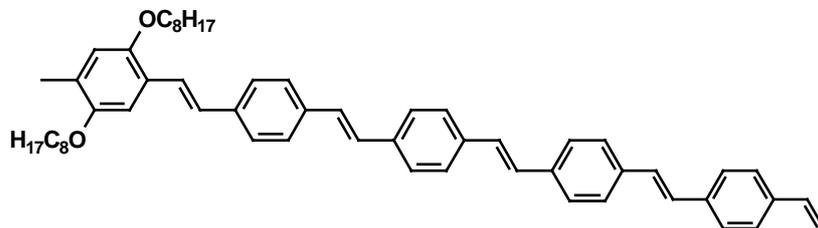
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 681 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{O}_2$  (681.00) ber.: C 86.42 % H 8.88 %

gef.: C 86.78 % H 8.55 %

**6.87 1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2-methyl-5-[(*E*)-2-(4-{(*E*)-2-[4-{(*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-vinylphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-phenyl)ethenyl]benzol 97**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Divinylbenzolen werden IodOPVs 94 (0.40 g, 0.45 mmol) mit Ethen umgesetzt. Ausbeute: 0.30 g (91%).

Durch Horner-Olefinierung von Aldehyd 66 (0.11 g, 0.16 mmol) mit Vinylbenzylphosphonester 98 (40 mg, 0.16 mmol) wird das Produkt in 75% Ausbeute erhalten. Reinigung durch Umkristallisation aus  $\text{CHCl}_3$ / Ethanol. Gelbes, nur mäßig lösliches Pulver. Smp.:  $>190^\circ\text{C}$

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3010, 2950, 2910, 2850, 1505, 1455, 1402, 1370, 1200, 1035, 965, 910, 840

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.85 – 0.99 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.45 – 1.68 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 2.23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.86 (t,  $J = 6$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.24 (d,  $J = 10.8$  Hz, 1 H, vin), 5.76 (d,  $J = 18$  Hz, 1 H, vin), 6.70 (dd,  $J = 10.8$  Hz,  $J' = 18.4$  Hz, 1 H,

vin), 6.72 (s, 1 H, ph), 7.02 (s, 1 H, ph), 7.06 (d,  $J = 16.4$  Hz, 1 H, vin), 7.10 (m, 6 H), 7.39 (m, 2 H), 7.46 – 7.52 (m, 15 H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

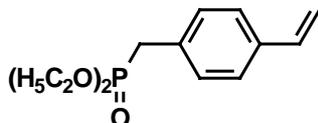
$\delta =$  11.2, 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.0, 24.2, 24.2, 29.2, 29.2, 30.8, 30.9, ( $\text{CH}_2$ ), 39.8 ( $\text{CH}$ ), 71.1, 72.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 124.0, 126.6, 126.7, 126.8, 128.2, 128.4, 136.5, 136.7, 136.8, 151.8 (z. T. sehr stark überlagerte Signale (126 ppm), nur gering lösliche Substanz daher fehlen einige Signale)

**MS (FD):**

$m/z$  (%) = 783 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{O}_2$  (783.13) ber.: 87.42 % H 8.49 %  
gef.: 87.39 % H 8.52 %

## 6.88 4-Vinylbenzylphosphonsäurediethylester 98



Darstellung aus 4-Brombenzylphosphonsäurediethylester 31 und Ethen nach allgemeinen Vorschrift für Divinylbenzole. Die Reaktionsmischung wird mit Stickstoff gespült, Ethen (50 bar) aufgepreßt und auf 140 °C erhitzt (Enddruck 70 bar). Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie (Erst wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  die Verunreinigung eluiert, dann mit Essigester das Produkt isoliert). Ausbeute: 54%, gelbliches Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2960, 2870, 2850, 1611, 1497, 1435, 1395, 1235, 1175, 1045, 1015, 950, 845, 797, 772, 745, 680

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  1.24 (t,  $J = 7.2$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.11 (d,  $J = 22$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 4.01 (qui,  $J = 7.0$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.22 (d,  $J = 10.8$  Hz, 1 H, vin), 5.71 (d,  $J = 17$  Hz, 1 H, vin), 6.68 (d,  $J = 10.8$  Hz,  $J = 17$  Hz, 1 H, vin), 7.23 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, ph), 7.33 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, ph)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  16.4 (d,  $J = 6.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 33.6 (d,  $J = 137$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 62.1 (d,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 113.7 ( $\text{CH}_2$ , vin), 128.5 ( $\text{CH}$ ), 129.9 (d,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}$ ), (132.9 (d,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{C}_q$ ), 136.2 ( $\text{C}_q$ ), 136.4 ( $\text{CH}$ , vin)

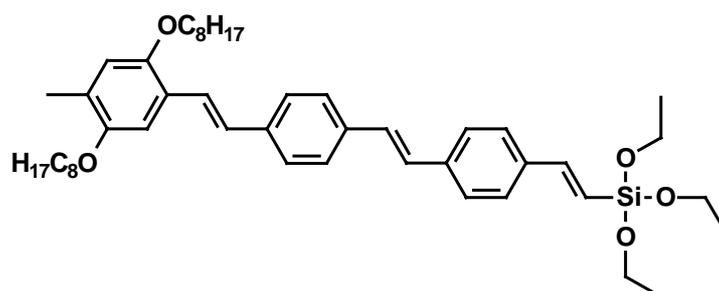
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 254.6 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$  (254.26) ber.: C 61.41 % H 7.53 %

gef.: C 61.52 % H 7.49 %

### 6.89 [(*E*)-2-(4-[(*E*)-2-[4-[(*E*)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl)ethenyl](triethoxy)silan 99



In 100 ml abs. Benzol wird Vinyl-distyrylbenzol 95 (1 g, 1.72 mmol) und Vinyltriethoxysilan (1.6 g, 8.4 mmol) zusammengegeben und mit ca. 3 mg an Grubbs Katalysator versetzt. Anschließend wird ein langsamer Strom getrockneten Stickstoffs durch die Lösung geleitet. Nach 20 h wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand chromatographiert. Ausbeute: 0,82 g unumgesetztes Vinyl-distyrylbenzol, 0,06 g (52% bezogen auf verbrauchtes Edukt) des Produktes werden als gelbgrünes Öl isoliert.

**IR** ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2955, 2918, 2850, 1588, 1500, 1445, 1400, 1195, 1065,

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.80 – 0.95 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (t,  $J = 6.5$  Hz, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.60 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (qui, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 2.22 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.81 – 3.93 (m, 10 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.16 (d,  $J = 19$  Hz, 1 H, Si-vin), 6.73 (s, 1 H, 3-H, ph'), 7.02 (s, 1 H,

6-H, ph''), 7.06 (d,  $J = 16$  Hz, 1 H, vin), 7.11 (s, 2 H, vin), 7.20 (d,  $J = 19$  Hz, 1 H, Si-vin), 7.49 (m, 9 H, ph, ph', vin)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  11.3, 14.0, 16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 18.3 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 24.2, 24.3, 29.2, 29.3, 30.8, 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.8, 39.9 ( $\text{CH}$ ), 58.6 ( $\text{Si-OCH}_2$ ), 71.2, 72.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.8, 115.9, 117.5, 124.0, 126.7 (2C), 126.9 (2C), 127.1 (2C), 127.2 (2C), 127.7, 128.5, 128.9, 148.6 ( $\text{CH}$ ), 124.5, 127.9, 136.1, 137.9, 138.0 ( $\text{C}_q$ ), 150.8, 151.7 ( $\text{C-O}$ )

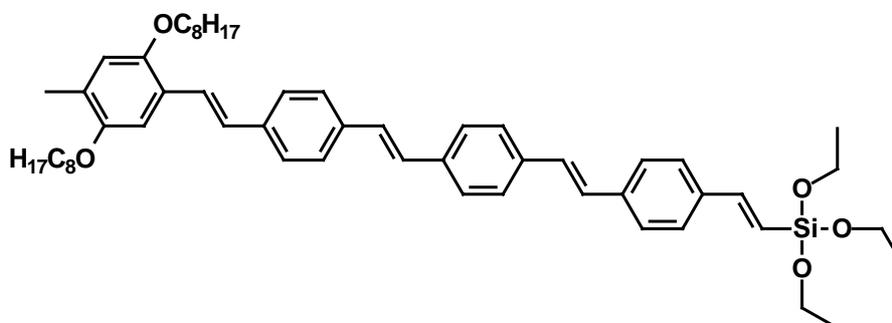
**MS (FD):**

$m/z$  (%) = 741.5 (100) [ $\text{M}^+$ ], 371 (2) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{47}\text{H}_{68}\text{O}_5\text{Si}$  (741.08) ber.: C 76.17 % H 9.25 %

gef.: C 76.07 % H 9.37 %

**6.90 ((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-{(*E*)-2-[4-((*E*)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)(triethoxy)silan 100**



Analog der Darstellung von **99** wird Vinyltristyrylbenzol **96** (80 mg, 0.1 mmol) mit Vinyltriethoxysilan (10 ml) und 3 mg Grubb's Katalysator in abs. Benzol (30 ml) umgesetzt. Ausbeute: 32 mg (33%), gelbgrünes Öl.

**IR** ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2955, 2918, 2850, 1588, 1500, 1445, 1400, 1195, 1065

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  0.80 – 1.00 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (t,  $J = 6.5$  Hz, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.60 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (qui, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 2.22 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.80 – 3.95 (m, 10 H,

OCH<sub>2</sub>), 6.16 (d,  $J = 19$  Hz, 1 H, Si-vin), 6.72 (s, 1 H, 3-H, ph''), 7.02 (s, 1 H, 6-H, ph''), 7.11 (m, 6 H), 7.43 – 7.56 (m, 13 H, ph, ph', vin)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

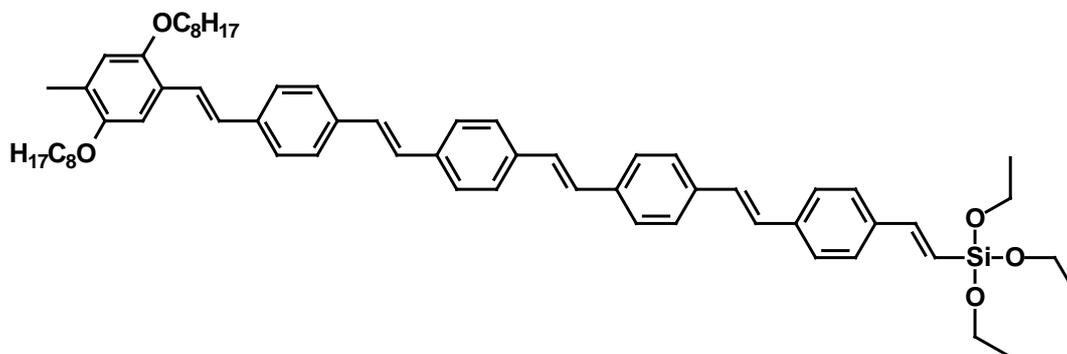
δ= 11.2, 13.9 (CH<sub>3</sub>), 16.3 (CH<sub>3</sub>), 18.2 (CH<sub>3</sub>), 22.9, 23.0, 24.1, 24.2, 29.2, 29.5, 30.8, 30.9 (CH<sub>2</sub>), 39.7, 39.8 (CH), 58.5 (Si-OCH<sub>2</sub>), 71.1, 72.1 (OCH<sub>2</sub>), 109.0, 115.9, 117.7, 123.9, 126.6 (2C), 126.7 (4C), 126.8 (2C), 127.1 (2C), 127.2, 127.7, 127.9, 128.4, 128.6, 148.5 (CH), 124.4, 127.8, 128.8, 136.1, 136.5, 137.0, 137.8, 137.9 (C<sub>q</sub>), 150.8, 151.8 (C-O) (1 × CH überlagert)

MS (FD):

m/z (%)= 843.6 (100) [M<sup>+</sup>], 422 (2) [M<sup>2+</sup>]

C<sub>55</sub>H<sub>74</sub>O<sub>5</sub>Si (843.26) ber.: C 78.34 % H 8.85 %  
gef.: C 78.01 % H 8.64 %

**6.91** **{(E)-2-[4-((E)-2-[4-((E)-2-(4-((E)-2-[4-((E)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl)ethenyl)phenyl]ethenyl)phenyl)-ethenyl]-phenyl]ethenyl)phenyl]ethenyl}(triethoxy)silan 101**



Analog der Darstellung von **99** wird Vinyltetrastärylbenzol **97** (60 mg, 77 μmol) mit Vinyltriethoxysilan (10 ml) und 3 mg Grubb's Katalysator in abs. Benzol (30 ml) umgesetzt. Während der Reaktion wird das Reaktionsgefäß in einem Ultraschallbad beschallt. Ausbeute: 29 mg (41%), gelber, kristalliner Feststoff. Smp.: 126 °C

IR (CDCl<sub>3</sub>):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2910, 2900, 2840, 1580, 1500, 1440, 1400, 1195, 1070

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.80 – 1.00 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (m, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.65 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.22 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.85 – 3.92 (m, 10 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.20 (d,  $J = 19.6$  Hz, 1 H, vin), 6.73 (s, 1 H), 7.0 – 7.24 (m, 9 H), 7.38 – 7.57 (m, 15 H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

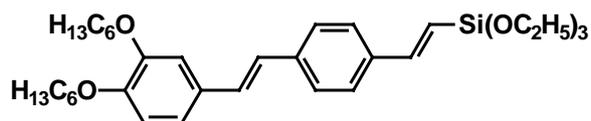
$\delta=$  1.3, 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.3 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 (2C), 24.1, 24.2, 29.7 (2C), 30.8, 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 39.7, 39.8 (CH), 58.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.0, 72.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.8, 115.8, 117.6, 123.9, 126.9 – 127.2 stark überlagerte Signale, 148.6 (CH) 124.3, 136.2, 136.6, 136.9, 137.8, 137.8, ( $\text{C}_q$ ), 127.2, 127.8, 127.9, 128.1, 128.3, 128.4, 128.7, 130.3 (CH,  $\text{C}_q$ ), 150.7, 151.6 (C-O)

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 945.8 (100) [ $\text{M}^+$ ], 473.2 (36) [ $\text{M}^{2+}$ ]

$\text{C}_{63}\text{H}_{80}\text{O}_5\text{Si}$  (945.39) ber.: C 80.04 % H 8.53 %  
gef.: C 80.02 % H 8.50 %

## 6.92 [(*E*)-2-(4-((*E*)-2-[3,4-Bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl)phenyl)-ethenyl](triethoxy)silan 102



Analog der Darstellung von **99** wird Vinylstilben **102a** (0.12 g, 0.29 mmol) mit Triethoxyvinylsilan (2 ml) und Grubbs Katalysator (2 mg) umgesetzt, Ausbeute: 45 mg (58%) bezogen auf Umsatz, hellgelbes Öl

**IR** ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2950, 2920, 2860, 1590, 1503, 1250, 1070

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.89 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (t,  $J = 6.7$  Hz, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.40 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.84 (q,  $J = 7$  Hz, 6 H,  $\text{SiOCH}_2$ ), 4.02 (2 x t,  $J = 6.4$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.15 (d,  $J = 19.5$  Hz, 1 H, vin), 6.84 (d,  $J$

= 8.4 Hz, 1 H, 5-H, ph), 6.91 (d,  $J = 16.1$  Hz, 1 H, vin), 6.97 – 7.10 (m, 3 H, 2-H, 6-H, ph, 1 H vin), 7.19 (d,  $J = 19.4$  Hz, 1 H, vin), 7.44 (s, 4 H, ph')

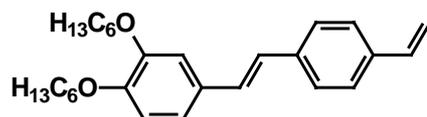
$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  14.0, 18.3 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6, 25.7, 25.7, 29.3, 29.3, 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 58.6 ( $\text{SiOCH}_2$ ), 69.3, 69.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 111.6, 113.7, 117.2, 120.2, 126.1, 129.1, 130.4, 136.5, 138.2 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_q$ ), 126.4, 127.2 (je 2  $\text{CH}$ , ph), 148.7, 149.3 ( $\text{C-O}$ )

**MS (FD):**

$m/z$  (%) = 569 (100) [ $\text{M}^+$ ]

### 6.93 1,2-Bis(hexyloxy)-4-[(*E*)-2-(4-vinylphenyl)ethenyl]benzol 102a



Eine Lösung des Iodstilbens 102b (0.5 g, 1 mmol) in DMF (30 ml) wird mit Triethylamin (0.5 g, 5 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (22 mg, 99  $\mu\text{mol}$ ) und Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (60 mg, 0.2 mmol) versetzt und mit Ethen (30 bar) aufgepreßt. Es wird über Nacht bei 110 °C gerührt und anschließend abgekühlt und entspannt. Dann wird die Reaktionsmischung auf Wasser (100 ml) gegeben und der ausgefallene Feststoff aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 0.35 g (88%), hellgelber Feststoff, Smp.: 82°C

**IR** ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3008, 2950, 2900, 2850, 1620, 1587, 1510, 1480, 1460, 1400, 1325, 1270, 1230, 1135, 1070, 1045, 1030, 999, 962, 912, 858, 808

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

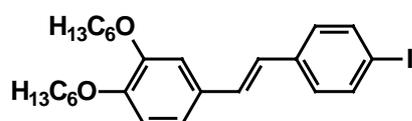
$\delta =$  0.88 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 – 1.65 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 4.00 (2 x t, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.21 (d,  $J = 10.7$  Hz, 1 H, vin), 5.74 (d,  $J = 17.6$  Hz, 1 H, vin), 6.69 (dd,  $J = 11$  Hz,  $J' = 17.6$  Hz, 1 H, vin), 6.83 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1 H, 5-H, ph'), 6.92 – 7.06 (m, 4 H, 2-H, 6-h, ph'), 7.40 (AA'MM'-System, 4 H, ph)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6, 25.7, 28.3, 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 69.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 111.6, 113.5, 113.8 (C-2, C-5, ph',  $\text{CH}_2$  vin), 120.1, 126.2, 126.4, 126.5, 128.5, 130.4, 136.5, 137.0 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_q$ , z. T überlagert)

**MS (FD):**m/z (%)= 406.8 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> (406.61) ber.: C 82.71 % H 9.42 %  
 gef.: C 82.69 % H 9.47 %

**6.94 1,2-Bis(hexyloxy)-4-[(E)-2-(4-iodphenyl)ethenyl]benzol 102b**

Zu einer Lösung von *p*-Iodbenzylphosphonat **32** (2,3 g, 6.5 mmol) und 3,4-Dihexyloxybenzaldehyd<sup>120</sup> (2.0 g, 6.5 mmol) in abs. THF (30 ml) werden 18-Krone-6 (50 mg) gegeben, die Lösung und die Apparatur mit Stickstoff gespült und unter Rühren wird Kalium-*tert*-butylat (1,8 g, 0,016 mol) zugesetzt, wobei sich die Lösung grün verfärbt. Nach 1,5 h bei Raumtemperatur wird die Mischung auf 0,1 N Salzsäure (100 ml) gegossen, mit Essigester gut extrahiert (3 × 50 ml), die organischen Lösungen mit Wasser gewaschen, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand aus Chloroform/*i*-Propanol umkristallisiert. Ausbeute: 61%, farblose Kristalle, Smp.: 68°C

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2940, 2850, 1620, 1590, 1572, 1505, 1478, 1460, 1415, 1390, 1320, 1265, 1245, 1222, 1140, 1025, 1001, 967, 848, 810, 798

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

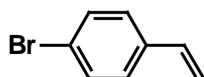
$\delta$ = 0.89 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.22 – 1.60 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 4.00 (2x t, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.81 (d, *J* = 16.1 Hz, 1 H, vin), 6.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 5-H, ph'), 7.00 (m, 3 H, 2-H, 6-H, ph', vin), 7.19 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.62 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph)

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.6, 25.7, 25.7, 29.3, 29.3, 31.6 (CH<sub>2</sub>), 69.3, 69.4 (OCH<sub>2</sub>), 92.1 (C-I), 127.7, 137.7 (C-2, C-3, C-5, C-6 ph), 111.6, 113.7 (C-2, C-5 ph'), 120.2, 125.4, 129.5 (CH, C-6 ph', vin), 130.1, 137.2 (C<sub>q</sub>, C-C-4, ph, C-1, ph'), 149.3, 149.5 (C-O)

**MS (FD):**m/z (%)= 1011 (2) [M<sub>2</sub><sup>+</sup>], 506.9 (100) [M<sup>+</sup>]

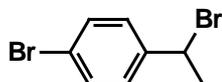
C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>I O<sub>2</sub> (506.46) ber.: C 61.66 % H 6.97 %  
gef.: C 61.64 % H 6.97 %

**6.95 4-Bromstyrol 103**

1-(2-Brom)ethan-4-brombenzol **103a** (47.8 g, 0.18 mol) gelöst in Petrolether (300 ml) wird mit Kalium-*tert*-butylat (30.3 g, 0.27 mol) und einer Spatelspitze 18-Krone-6 versetzt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung in Wasser (500 ml) gegeben, mit Petrolether (3 x 200 ml) extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. (Kieselgel, Petrolether (40-70)). Ausbeute: 21.7 g (66%), farbloses Öl

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 5.30 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H, vin), 5.77 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H, vin), 6.63 (q, 1H, vin),  
7.30 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H)

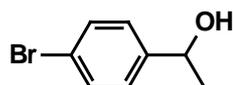
**6.96 1-(2-Brom)ethan-4-brombenzol 103a**

1-(2-Hydroxy)ethan-4-brombenzol **103b** (55.1 g, 0.21 mol) wird in Toluol (200 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Phosphortribromid (42.6 g, 0.45 mol) wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird noch 30 Minuten bei 0 °C und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Wasser (300 ml) zugegeben. Die organische Phase wird mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser neutral gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 62.1 g (86%) gelbliches Öl

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  2.05 (d, 4H,  $\text{CH}_3$ ), 5.15 (q, 1H,  $\text{CHBr}$ ), 7.25 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H, 2-H, 6-H), 7.45 (d, 2H, 3-H, 5-H)

### 6.97 1-(2-Hydroxy)ethan-4-brombenzol 103b

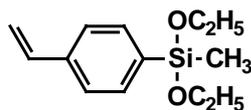


59.8 g (0.3 mol) *p*-Bromacetophenon wird in Dioxan/ Isopropanol/ Wasser (4/ 1/ 2) gelöst und unter Rühren Natriumborhydrid (11 g) spatelweise zugegeben. Schließlich wird mit Toluol ausgeschüttelt und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand weiter umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  1.46 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.90 (q, 1H,  $\text{CHOH}$ ), 7.25 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.44 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H)

### 6.98 Diethoxy(methyl)(4-vinylphenyl)silan<sup>114</sup> 104



Eine Lösung von 4-Bromstyrol 103 (18,3 g, 0.1 mol) und Triethoxymethylsilan (52 g, 0.3 mol) in abs. THF (200 ml) wird mit Grignard-Spänen (2.7 g, 0,11 mol) versetzt und unter Schutz-gas am Rückfluß gekocht bis das Magnesium annähernd vollständig aufgelöst ist. Dann wird THF (180 ml) abdestilliert und der Rückstand mit abs. Petroläther (300 ml) versetzt, 30 min gerührt und nach 2 Stunden die Petrolätherphase abgehoben. Das Lösungsmittel wird bei Normaldruck abdestilliert, überschüssiges Triethoxymethylsilan im schwachen Vakuum (15 Torr) und das Produkt im Hochvakuum über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert. Ein beträchtlicher Teil des Produktes polymerisiert bei der Destillation. Ausbeute: 9,6 g (41%), farbloses Öl,  $K_p$  (0.05 Torr): 70°C

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3050, 2965, 2920, 2870, 1622, 1590, 1538, 1478, 1435, 1378, 1256, 1165, 1100, 1060, 950, 805, 760

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.34 (s, 3 H, Si- $\text{CH}_3$ ), 1.22 (t,  $J = 65$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.80 (q,  $J = 6$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.26 (d,  $J = 11.2$  Hz, 1 H, vin), 5.78 (d,  $J = 17.6$  Hz, 1 H, vin), 6.71 (dd,  $J = 10.8$  Hz,  $J' = 17.6$  Hz, 1 H, vin), 7.40 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H, ph), 7.58 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H, ph)

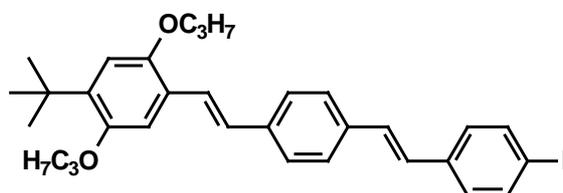
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = -0.2 (Si- $\text{CH}_3$ ), 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 58.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 114.4 ( $\text{CH}_2$  vin), 125.6, 133.5, 136.8 (CH), 134.0 ( $\text{C}_q$ ) (ein  $\text{C}_q$  überlagert)

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 236.6 (100) [ $\text{M}^+$ ]

### 6.99 1-*tert*-Butyl-4-((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-iodphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-2,5-dipropoxybenzol 105



Dipropoxy-*tert*-butyl-stilbenaldehyd 59 (3 g, 7.9 mmol) und p-Iodbenzylphosphonat 32 (2.8 g, 7.9 mmol) in DMF (200 ml) werden nach der allgemeinen Vorschrift 5 umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wird gereinigt, in dem man es in Chloroform löst und durch langsame Zugabe von Ethanol ausfällt. Ausbeute: 4.4 g (99%), gelber Feststoff, Smp: 178°C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2960, 2870, 1590, 1492, 1406, 1385, 1200, 1030, 968, 820

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 1.08 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.86 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.95 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.87 (s, 1 H, ar), 7.04 (m, 4 H), 7.23 (m, 3 H), 7.40 – 7.52 (m, 4 H), 7.65 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H, ar)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  10.8, 11.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.0 (2 C,  $\text{CH}_2$ ), 29.9 (3 c,  $\text{CH}_3$ ), 35.1 ( $\text{C}_q$ ), 70.0, 71.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 92.6 (C-I), 109.4, 113.3, 123.9, 126.8 (2C), 126.9, 127.5 (2C), 128.2, 129.3, 137.8 (2C), (CH), 126.4, 127.0, 135.8, 137.0, 138.0, 139.2 ( $\text{C}_q$ ), 150.3, 152.3 (C-O)

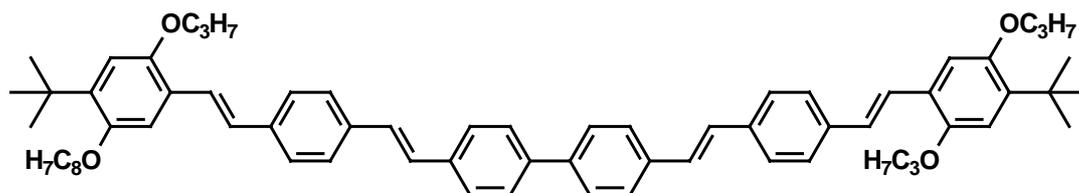
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 580.6 (100) [ $\text{M}^+$ ], 290.5 (10) [ $\text{M}^{2+}$ ]

$\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{IO}_2$  (580.55) ber: C 66.21 % H 6.42 %

gef: C 66.16 % H 6.44 %

### 6.100 4,4'-Bis((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-*tert*-butyl-2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-1,1'-biphenyl **106**



Beim Einsatz von Iod-OPVs zur Heck-Reaktion mit dem Silylstyrol werden bevorzugt symmetrische Biphenyle, Produkte einer reduktiven Homo-Kupplung, gebildet. Diese treten bei Verwendung der Brom-Analoga **nicht** auf.

In einem Blindversuch unter gleichen Bedingungen, aber ohne Zusatz des Silylstyrols wird das identische Produkt gebildet. Hierzu werden Ioddistyrylbenzol **105** (1.2 g, 2.1 mmol), Triethylamin (0.5 g, 20 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (40 mg, 0.2 mmol), Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (0.18 g, 60 mmol) angesetzt. Ausbeute: (0.62 g) 37%, ockerfarbener Feststoff, Smp.: 196°C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3005, 2950, 2920, 2850, 1500, 1485, 1460, 1400, 1478, 1230, 1199, 1068, 957, 850, 812

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  1.05, 1.07 (je t, je  $J = 7$  Hz, je 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.86 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.97 (q, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.88 (s, 2 H, 3-H,  $\text{ph}''$ ), 7.06 (s, 1 H, 6-H,  $\text{ph}''$ ), 7.07 (d,  $J = 16.2$  Hz, 2 H, vin), 7.14 (s, 4 H, vin), 7.48 (d, 2 H, vin), 7.51 (s, 8 H, biph), 7.60 (AA'BB'-system, 8 H,  $\text{ph}'$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  10.7, 11.1 ( $\text{CH}_3$ ), 23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_3$ ), 35.1 ( $\text{C}_q$ ), 70.0, 71.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 109.6, 113.4 (C-3, C-6,  $\text{ph}'$ ), 123.8, 124.7, 127.6, 127.8, 128.5, 136.3, 136.6, 137.7, 139.2, 139.7 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_q$ ), 126.7, 126.8, 126.9, 127.1 ( $\text{CH}$ ,  $\text{ph}$ ,  $\text{ph}'$ ), 150.4, 152.3 (C-O)

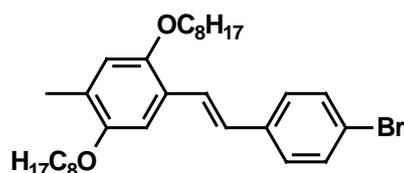
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 907.6 (81) [ $\text{M}^+$ ], 454.2 (100) [ $\text{M}^{2+}$ ]

$\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{O}_4$  (907.27) ber.: C 84.73 % H 8.22 %

gef.: C 84.66 % H 8.17 %

### 6.101 1-[(*E*)-2-(4-Bromphenyl)ethenyl]-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylbenzol 107



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 werden Phosphonester **58** (19.3 g, 40 mmol), Brombenzaldehyd (7.4 g, 40 mmol) und Kalium-*tert*-butylat (11.2 g, 0.1 mol) in DMF (100 ml) umgesetzt. Reinigung durch Chromatographie. (Kieselgel, Petrolether (40-70) : Ether 6 : 1) Ausbeute: 11.3 g (69%), dunkelgelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3050, 2960, 2920, 2865, 1622, 1504, 1480, 1457, 1408, 1379, 1200, 1072, 1048, 1008, 963, 852, 808

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.83 – 1.02 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 – 1.63 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76 (sept,  $J = 5.5$  Hz, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 2.28 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.89 (2xd, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.76 (s, 1 H, 3-H,  $\text{ph}'$ ), 7.03 (d,  $J = 16$  Hz, 1 H, *vin*), 7.03 (s, 1 H, 6-H,  $\text{ph}'$ ), 7.31 – 7.52 (m, 5 H, *vin*,  $\text{ph}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  11.2, 11.3, 14.1, 16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 24.2, 24.2, 29.2, 29.3, 30.8, 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.6, 39.8 ( $\text{CH}$ ), 71.0, 71.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.9, 115.8, 120.7, 123.9, 124.7, 126.4,

128.2, 137.3 (CH vin, C<sub>q</sub>), 127.8, 131.7 (C-2, C-3, C-5, C-6, ph), 150.8, 151.6 (C-O)

**MS (EI):**

m/z (%)= 530 (40) Br-Muster [M<sup>+</sup>], 304 (48) Br-Muster [M<sup>+</sup> - 2 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>], 41 (100)

**MS (FD):**

m/z (%)= 1059 (2) Br<sub>2</sub>-Muster [M<sub>2</sub><sup>+</sup>], 528.6 (100) Br-Muster [M<sup>+</sup>]

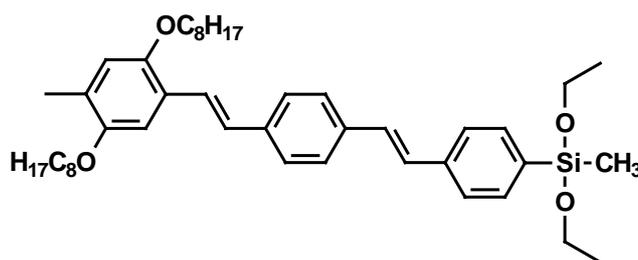
C<sub>31</sub> H<sub>45</sub> Br O<sub>2</sub> (529.59) ber.: C 70.31 % H 8.56 %

gef.: C 70.32 % H 8.64 %

### **Die Heck-Reaktion von 4-(Methyldiethoxysilyl)styrol 104 an Brom- und Iod-OPVs:**

Für die Aufarbeitung der Alkoxysilylverbindungen müssen unbedingt Salze und DMF entfernt werden, Abdestillieren im Vakuum genügt nicht! Durch Extraktion des Produktes in Cyclohexan und Entfernen der restlichen DMFs durch Waschen mit Eiswasser ist das Produkt genügend rein, um unzersetzt chromatographiert zu werden, Spuren des Lösungsmittels und Ammoniumsalze führen auf Kieselgel unter erheblicher Spaltung der Silylether und nachfolgenden Kondensationen zu (cyclischen) Oligosiloxanen großen Verlusten.

#### **6.102 (4-{(E)-2-[4-((E)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-methylphenyl)-ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl)(diethoxy)methylsilan 108**



Eine Lösung von 1,1 g (2.1 mmol) Dioctyloxy-bromstilben **107**, 0,5 g (2.1 mmol) 4-Diethoxymethylsilylstyrol **104**, 1,1 g (0,01 mol) abs. Triethylamin, 40 mg (0,018 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 110 mg (0,36 mmol) Tris-(*o*-tolyl)-phosphin in 50 ml abs. DMF wird durch 5-minütiges Durchleiten von Stickstoff weitgehend von Sauerstoff befreit und 3 h bei 100°C Badtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung abgekühlt, mit 100 ml abs. Cyclohexan versetzt und das zweiphasige Gemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Cyclohexanphase wird abgetrennt, 3 x mit Eiswasser gewaschen und anschließend über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan 4/1 chromatographiert. Ausbeute 0,27g (18%), gelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3015, 2960, 2910, 2855, 1589, 1504, 1455, 1407, 1380, 1252, 1200, 1167, 1110, 1078, 1038, 962, 852, 821, 791, 769

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.34 (s, 3 H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.80 – 1.00 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.60 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (sept,  $J = 6.5$  Hz, 2 H,  $\beta$ -CH), 2.22 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.76 – 3.88 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.72 (s, 1 H, 3-H, ph'), 7.02 (s, 1 H, 6-H, ph''), 7.10 (d, 1 H, vin), 7.12 (AB-System, 2 H, vin), 7.46 (d, 1 H, vin), 7.49 (s, 4 H, ar), 7.52 (d, 2 H, ar), 7.61 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H, ar)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

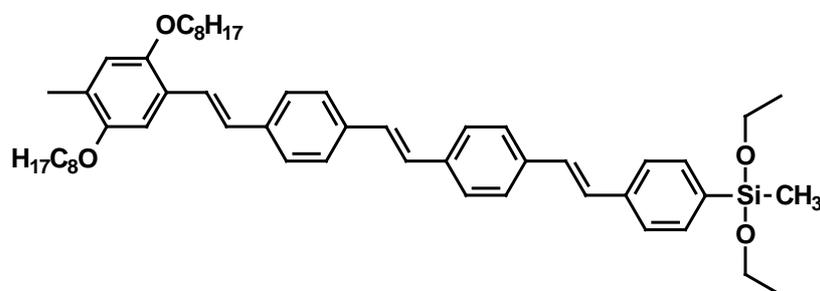
$\delta$ = -4.1 (Si- $\text{CH}_3$ ), 11.3, 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 24.1, 29.2, 30.8, 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 39.7 (CH), 58.6 (Si- $\text{OCH}_2$ ), 71.0, 72.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.8, 115.8 (C-3, C-6, ph'), 124.0, 124.3, 127.1, 127.9, 128.1, 129.1, 134.1, 136.1, 137.9, 139.0 (CH, vin,  $\text{C}_q$  ar), 125.9, 126.7, 126.9, 134.5 (CH, ph, ph'), 150.7, 151.6 (C-O)

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 1370 (2) [ $\text{M}_2^+$ ], 685 (100) [ $\text{M}^+$ ], 342.8 (1) [ $\text{M}^{2+}$ ]

$\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{Si}$  (685.06) ber.: C 77.14 % H 9.42 %  
gef.: C 77.17 % H 9.40 %

### 6.103 Diethoxy{4-[(*E*)-2-(4-[(*E*)-2-[4-[(*E*)-2-{2,5-bis-(2-ethylhexyl)oxy-4-methylphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl}ethenyl]phenyl}-methylsilan 109



Eine Lösung des Bromdistyrylbenzols 90 (1 g, 1.58 mmol), Diethoxymethylsilylstyrol 104 (0.30g, 1.27 mmol), Triethylamin (0.79g, 7.9 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (30 mg, 0.13 mmol) und Tris-

(*o*-tolyl)-phosphin (90 mg, 0.29 mmol) in 30 ml abs. DMF wird mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff auf 100°C für 2 h gerührt. Anschließend wird abgekühlt und 5 x mit je 30 ml Cyclohexan für 3 h gerührt. Die vereinigten Cyclohexanphasen werden 2 x mit je 100 ml Eiswasser schnell gewaschen und sofort über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird mit Toluol/Cyclohexan (4/1) an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute: 0.18 g (35%), zähes, gelbgrünes Öl.

**IR (rein):**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>): 3015, 2960, 2910, 2858, 1588, 1503, 1455, 1404, 1380, 1253, 1198, 1107, 1075, 1035, 960, 823, 788, 765

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = 0.35 (s, 3 H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.85 – 1.0 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (t, *J* = 7.6 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.20 – 1.60 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 2 H,  $\beta$ -CH), 2.24 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.77 – 3.92 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 6.74 (s, 1 H, 3-H, ph''), 7.04 (s, 1 H, 6-H, ph''), 7.13 (m, 5 H), 7.44 – 7.58 (m, 11 H), 7.62 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H)

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = -4.11 (Si-CH<sub>3</sub>), 11.3, 14.1 (CH<sub>3</sub>), 16.5 (CH<sub>3</sub>), 18.4 (CH<sub>3</sub>), 23.1, 24.1, 24.2, 29.2, 29.2, 30.8, 30.9 (CH<sub>2</sub>), 39.7, 39.8 (CH), 58.6 (OCH<sub>2</sub>), 70.9, 72.0 (OCH<sub>2</sub>), 108.8, 115.8 (C-3, C-6, ph''), 123.9, 125.9, 126.7, 126.8, 127.0, 127.1, 127.8, 128.4, 129.0, 134.8 (CH), 124.5, 127.9, 134.3, 136.2, 136.6, 137.0, 137.9, 139.0 (C<sub>q</sub>), 150.9, 151.5 (C-O)

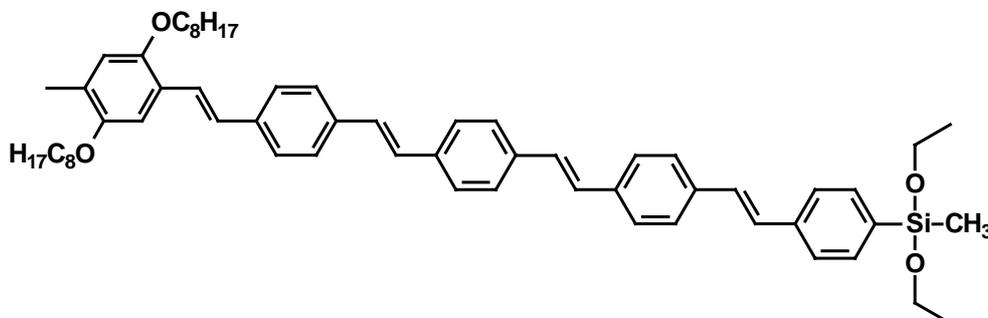
**MS (FD):**

*m/z* (%)= 787 (100) [M<sup>+</sup>], 394 (9) [M<sup>2+</sup>]

C<sub>52</sub>H<sub>70</sub>O<sub>4</sub>Si (787.19) ber.: C 79.34 % H 8.96 %

gef.: C 79.30 % H 8.94 %

**6.104 [4-((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-{(*E*)-2-[4-((*E*)-2-{2,5-Bis[(2-ethylhexyl)-oxy]-4-methylphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl]-phenyl]ethenyl)phenyl](diethoxy)methylsilan 110**



Analog der Darstellung von **108** werden Diethoxymethylsilylstyrol **104** (0.35 g, 1.5 mmol), Bromtristyrylbenzol **92** (0.35 g, 1.47 mmol), Triethylamin (0.83 g, 8.2 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (37 mg, 0.16 mmol), Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (110 mg, 0.36 mmol) in abs. DMF (40 ml) umgesetzt. Nach der Reaktion wird das Gemisch 6 × mit je 50 ml Cyclohexan 30 min gerührt und abdekantiert, die vereinigten Lösungen werden mit Eiswasser gewaschen und getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Reinigung von unumgesetztem Edukt und Debromierungsprodukt durch Chromatographie. (Kieselgel, Toluol : Cyclohexan 4 : 1). Ausbeute: 0.51 g (39%), gelber Feststoff, Smp.: 143 – 145°C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2950, 2900, 2840, 1585, 1500, 1452, 1400, 1375, 1250, 1195, 1100, 1070, 1030, 960, 840, 785, 760

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.36 (s, 3 H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.88 – 0.98 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (t, *J* = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.54 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2 H, β-CH), 2.23 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.79 – 3.88 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 6.73 (s, 1 H, 3-H, ph'''), 7.03 (s, 1 H, 6-H, ph'''), 7.05 – 7.13 (m, 7 H), 7.49 (m, 15 H), 7.63 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H)

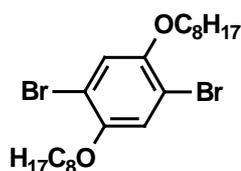
**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = -4.2 (CH<sub>3</sub>), 11.2, 14.0 (CH<sub>3</sub>), 16.3 (CH<sub>3</sub>), 18.3 (CH<sub>3</sub>), 23.0, 24.1, 24.2, 29.1, 29.2, 30.7, 30.9 (CH<sub>2</sub>), 39.7, 39.8 (CH), 58.5 (OCH<sub>2</sub>), 71.0, 72.0 (OCH<sub>2</sub>), 108.9, 115.9 (C-3, C-6, ph'''), 123.8, 125.8, 126.6, 126.8, 126.9, 127.1, 127.7, 128.0, 128.2, 128.3, 128.4, 128.9, 134.4 (CH, überlagert), 124.4, 127.8, 134.3, 136.1, 136.6, 136.9, 137.7, 138.8 (C<sub>q</sub>, 2 Signale überlagert), 150.9, 151.7 (C-O)

**MS (FD):**

m/z (%)= 889.5 (100) [M<sup>+</sup>], 444.9 (10) [M<sup>2+</sup>], 296.8 (1) [M<sup>3+</sup>]

C<sub>60</sub>H<sub>76</sub>O<sub>4</sub>Si (889.33) ber.: C 81.03 % H 8.61 %  
 gef.: C 81.17 % H 8.62 %

**6.105 1,4-Dibrom-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol<sup>59</sup> 111**

Eine Lösung des Ethers **38a** (20g, 60 mmol) in Eisessig (100 ml) wird mit Natriumacetat (wasserfrei, 5 g, 63 mmol) versetzt und unter Rühren (KPG-Rührer) wird Brom (9.6 g, 0.12 mol) in Eisessig (30 ml) zugetropft. Die Bromzugabe ist so zu regulieren, daß keine größeren Konzentrationen Brom im Reaktionsgemisch auftreten und eine Temperatur von 40 °C nicht überschritten wird. Nach einer Reaktionsdauer von 1 Stunde wird die Mischung auf Wasser (700 ml) gegeben und mit Petroläther (4 x 100 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther. Ausbeute: 22 g (77%), hellgelbes Öl

**IR (rein):**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2940, 2905, 2845, 1484, 1450, 1350, 1205, 1058, 1030, 846, 803

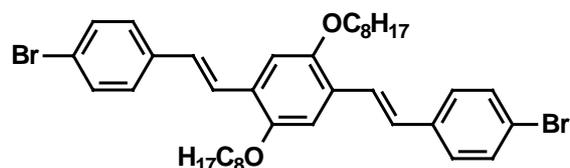
**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = 0.80 – 1.00 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.20 – 1.60 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (sept, *J* = 5.7 Hz, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.82 (d, *J* = 6 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.08 (s, 2 H)

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = 11.2, 14.1 (CH<sub>3</sub>), 23.0, 23.9, 29.0, 30.5 (CH<sub>2</sub>), 39.5 (CH), 72.5 (OCH<sub>2</sub>), 111.1 (C-1, C-4), 118.2 (C-3, C-6), 150.2 (C-O)

### 6.106 1,4-Bis[(*E*)-2-(4-bromphenyl)ethenyl]-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol 112



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 werden 4-Brombenzaldehyd (4.9 g, 26 mmol), Bisphosphonat **39** (8 g, 13 mmol), Kalium-*tert*-butylat (5.3 g, 52 mmol) und 5 mg 18-Krone-6 in THF (80 ml) umgesetzt. Ausbeute: 8.2 g, (92%), orangefelber Feststoff, Smp.: 145 °C

**IR** (CDCl<sub>3</sub>):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2950, 2915, 2855, 1480, 1412, 1330, 1245, 1200, 1068, 1030, 1005, 962, 848, 808

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.86 – 1.02 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.28 – 1.63 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.81 (sept, *J* = 5.8 Hz, 2 H,  $\beta$ -CH), 3.93 (d, *J* = 5.4 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.06 (d, *J* = 16.6 Hz, 2 H, vin), 7.08 (s, 2 H, 3-H, 6-H, ph), 7.34 – 7.48 (m, 10 H, vin, ph')

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

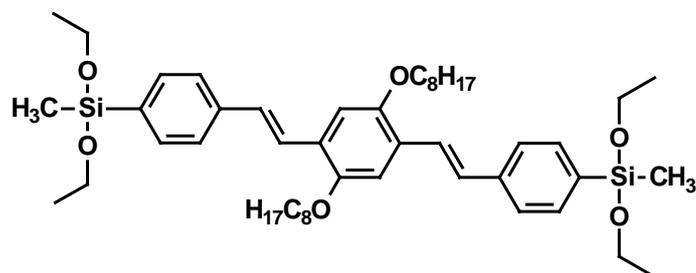
$\delta$ = 11.4, 14.1 (CH<sub>3</sub>), 23.1, 24.3, 29.3, 30.0 (CH<sub>2</sub>), 39.8 ( $\beta$ -CH), 71.8 (OCH<sub>2</sub>), 110.4 (C-3, C-6), 121.1, 124.2, 126.7, 127.6, 137.0 (CH vin, C<sub>q</sub> ar), 127.9, 131.8 (je 2 C, CH), 151.3 (C-O)

**MS (FD):**

*m/z* (%)= 697 (100) [M<sup>+</sup>, Br-Muster]

C <sub>38</sub> H <sub>48</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (696.59)	ber.: C 65.52 %	H 6.95 %
	gef.: C 65.57 %	H 6.83 %

**6.107 [4-((*E*)-2-{4-((*E*)-2-{4-[Diethoxy(methyl)silyl]phenyl}ethenyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}ethenyl)phenyl](diethoxy)methylsilan 113**



Dibromhydrochinondiether **111** (2 g, 4.06 mmol) und Diethoxymethylsilylstyrol **104** (1.92 g, 8.1 mmol) werden in abs. DMF (50 ml) gelöst und mit Triethylamin (2.05 g, 0,02 mol), Palladiumacetat (40 mg, 0,8 mmol) und Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (100 mg, 0,36 mmol) versetzt, die Lösung mit Stickstoff gespült und unter Schutzgas 2 Stunden bei 115 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit Cyclohexan (3 x 100 ml) 30 min gerührt, die vereinigten Cyclohexanphasen dreimal mit je 100 ml Eiswasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels mit Toluol/Petroläther (erst 1/1, nach Elution der Nebenprodukte mit 15/1) an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute: 0,52 g (16%), gelbbraunes Öl.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3050, 2950, 2910, 2860, 1590, 1488, 1455, 1418, 1385, 1255, 1200, 1110, 1075, 955, 825, 790, 762, 690

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.46 (s, 6 H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.8 – 1.0 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.22 (t, *J* = 7 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.22 – 1.50 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 2 H,  $\beta$ -CH), 3.78 (q, *J* = 8 Hz, OCH<sub>2</sub>), 3.94 (d, *J* = 6 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.11 (s, 2 H, 3-H, 6-H, ph), 7.15 (d, *J* = 16.4 Hz, 2 H, vin), 7.49 – 7.63 (m, 10 H, ph', vin)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = -4.2 (Si-CH<sub>3</sub>), 11.2, 13.9 (CH<sub>3</sub>), 18.2 (CH<sub>3</sub>), 22.9, 24.1, 29.0, 29.5 (CH<sub>2</sub>), 39.8 (CH), 58.4 (OCH<sub>2</sub>), 71.9 (OCH<sub>2</sub>), 110.5 (C-3, C-6 ph), 125.8, 134.3 (CH, ph'), 124.2, 126.9, 128,6, 130.7, 139.5, 151.3 (C-O)

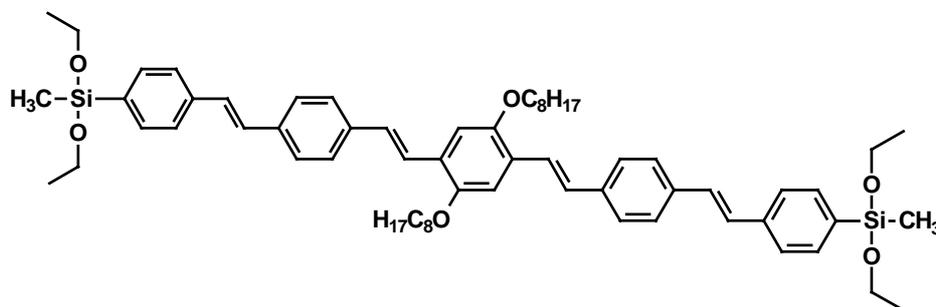
**MS (FD):**

*m/z* (%)= 1607.5 (4) [M<sub>2</sub><sup>+</sup>], 803.7 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>48</sub>H<sub>74</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> (803.27) ber.: C 71.77 % H 9.29 %

gef.: C 71.59 % H 9.02 %

**6.108 (4-{(E)-2-[4-((E)-2-[4-((E)-2-[4-((E)-2-[4-[[Diethoxy(methyl)silyl]phenyl]ethenyl)phenyl]ethenyl}-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl]ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl)(diethoxy)methylsilan 114**



Analog der Darstellung von **113** werden Diethoxymethylsilylstyrols **104** (0.34 g, 1.40 mmol) Bis-bromstyryl-di-*i*-octyloxybenzol **112** (0.50 g, 0.72 mmol), gelöst in abs. DMF (50 ml) mit Triethylamin (0.40 g, 4 mmol), Palladiumacetat (40 mg, 0,8 mmol) und Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (100 mg, 0,36 mmol) umgesetzt. Ausbeute: 0.23 g (33%), gelber, weicher Feststoff.

**IR** (CDCl<sub>3</sub>):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3018, 2960, 2923, 1595, 1508, 1421, 1215, 1115, 1085, 967

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.37 (s, 6 H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.80 – 1.05 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (t, *J* = 7.3 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.30 – 1.65 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (sept, *J* = 5.9 Hz, 2 H,  $\beta$ -CH), 3.82 (q, *J* = 7.2 Hz, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 3.96 (d, *J* = 5.4 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.10 – 7.19 (m, 8 H), 7.47 – 7.58 (m, 14 H), 7.63 (d, *J* = 7.6 Hz, 4 H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

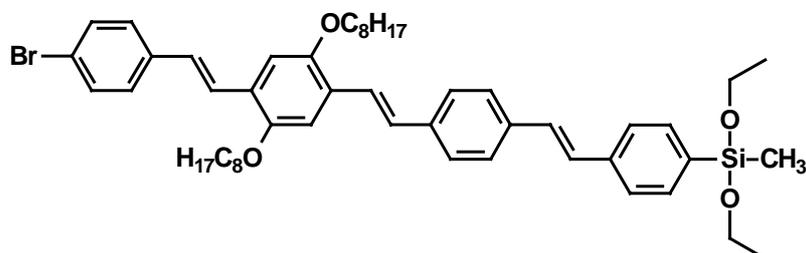
$\delta$ = -4.2 (Si-CH<sub>3</sub>), 11.2, 14.0 (CH<sub>3</sub>), 18.2 (CH<sub>3</sub>), 23.0, 24.2, 29.2, 30.9 (CH<sub>2</sub>), 39.8 ( $\beta$ -CH), 58.5 (OCH<sub>2</sub>), 71.9 (OCH<sub>2</sub>), 110.4 (C-3, C-6, ph), 123.5, 125.8, 126.7, 126.9, 128.2, 128.2, 129.0, 134.4 (CH, ar, vin), 126.9, 134.2, 136.3, 137.6, 138.8 (C<sub>q</sub>, ar), 151.3 (C-O)

**MS (FD):**

*m/z* (%)= 1007.8 (100) [M<sup>+</sup>], 504 (19) [M<sup>2+</sup>]

C <sub>64</sub> H <sub>86</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> (1007.54)	ber.: C 76.29 %	H 8.60 %
	gef.: C 65.94 %	H 8.45 %

**6.109 (4-{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[(E)-2-(4-Bromphenyl)ethenyl]-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl)(diethoxy)methylsilan 114a**



Diese Verbindung entsteht durch unvollständige Umsetzung in obiger Reaktion (**114**) in 14% Ausbeute.

**IR** (CDCl<sub>3</sub>):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3020, 2960, 2920, 2865, 1590, 1506, 1486, 1460, 1420, 1260, 1202, 1116, 1070, 1035, 968

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.37 (s, 3 H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.85 – 1.05 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (t, *J* = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.30 – 1.69 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (sept, *J* = 5.4 Hz, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.80 (q, *J* = 6.8 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 (d, *J* = 4.8 Hz, 4 H, =CH<sub>2</sub>), 7.08 – 7.15 (m, 5 H), 7.37 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.42 – 7.55 (m, 9 H), 7.63 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = -4.1 (CH<sub>3</sub>), 11.4, 14.1 (CH<sub>3</sub>), 18.3 (CH<sub>3</sub>), 23.1, 24.3, 29.3, 31.0 (CH<sub>2</sub>), 39.8 (CH), 58.6 (OCH<sub>2</sub>), 71.8 (OCH<sub>2</sub>), 110.2, 110.4 (C-3, C-6, ph''), 123.4, 124.3, 127.4, 128.3, 128.4, 129.0 (CH, vin), 125.9, 126.8, 127.0, 127.9, 131.7, 134.5 (je 2 C, CH, ar), 121.0 (C-Br), 126.4, 127.1, 134.2, 136.4, 137.0, 137.6, 138.9 (C<sub>q</sub> ar), 151.2, 151.3 (C-O))

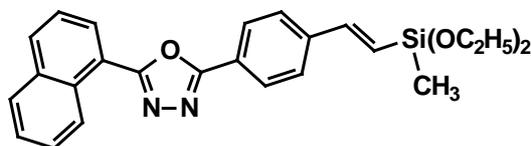
**MS (FD):**

m/z (%)= 853.4 (100) Br-Muster [M<sup>+</sup>]

C<sub>51</sub>H<sub>67</sub>BrO<sub>4</sub>Si (852.07) ber.: C 71.89 % H 7.93 %

gef.: C 71.69 % H 7.97 %

### 6.110 2-(4-{{(E)-2-[diethoxy(methyl)silyl]ethenyl}phenyl)-5-(1-Naphthyl)-1,3,4-oxadiazol 115



Die Darstellung erfolgt analog zu 108 unter Verwendung von Bromphenylnaphthyloxadiazol 43 (0.5 g, 1.42 mmol), Vinyldiethoxymethylsilan (0.23 g, 1.42 mmol), Triethylamin (0.72 g, 7.1 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (20 mg, 0.9 μmol), Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (55 mg, 0.2 mmol) in DMF (30 ml). Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden bei 115 °C gerührt. Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel mit CHCl<sub>3</sub>/ Petrolether (40-70) 3/1. Ausbeute: 0.25 g (42%), gelbliches Öl, langsam erstarrend. Smp.: 98 °C

Die Ausbeute bei der Metathesereaktion von Naphthyloxadiazolylstyrol 44 mit Vinyldiethoxymethylsilan : <3%

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3040 cm<sup>-1</sup>, 2960, 2915, 1600, 1565, 1535, 1520, 1500, 1480, 1430, 1405, 1380, 1320, 1290, 1250, 1210, 1195, 1160, 1097, 1070, 1005, 802, 760, 735

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.30 (s, 3 H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.26 (t, *J* = 7 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 3.85 (q, *J* = 7 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.45 (d, *J* = 19.6 Hz, 1 H, vin), 7.15 (d, *J* = 19.6 Hz, vin), 7.52 – 7.78 (m, 5 H, ph, naph), 7.93 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, naph), 8.05 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, naph), 8.16 (d, *J* = 8 Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph), 8.26 (dd, *J* = 8 Hz, *J'* = 1 Hz, 1 H, naph), 9.27 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H, naph).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

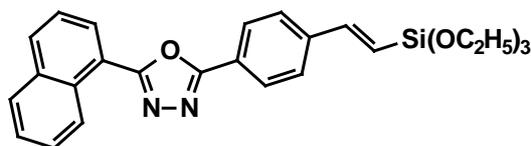
$\delta$ = -4.2 (Si-CH<sub>3</sub>), 18.4 (CH<sub>3</sub>), 58.5 (OCH<sub>2</sub>), 120.5, 123.6, 130.2, 133.9, 141.0 (C<sub>q</sub>), 124.9, 125.8, 126.3, 126.8, 127.3 (2C), 128.2, 128.4, 128.7, 132.6, 146.0 (CH), 164.0, 164.6 (C-2, C-5, oxadiazol)

**MS (FD):**

*m/z* (%)= 431 (100) [M<sup>+</sup>], 215.7 (5) [M<sup>2+</sup>]

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si (430.57) ber.: C 69.74 % H 6.09 %  
gef.: C 69.32 % H 6.01 %

### 6.111 2-(1-Naphthyl)-5-{4-[(*E*)-2-(triethoxysilyl)ethenyl]phenyl}-1,3,4-oxadiazol **116**



Synthese durch Metathesereaktion: Eine Lösung des Naphthyloxadiazolylstyrols **44** (0.18 g, 0.59 mmol) in Benzol (30 ml) wird mit Vinyltriethoxysilan (2 ml) und einem Kristall Grubbs Katalysator versetzt und bei Raumtemperatur für 16 Stunden ein langsamer Strom Stickstoff durch die Lösung geleitet. Ausbeute: 12%, zurückgewonnenes Edukt: 83%

Synthese durch Heck-Reaktion: Bromphenyl-naphthyloxadiazol **43** (0,3 g, 0,9 mmol) wird mit Vinyltriethoxysilan (0.17 g, 0.9 mmol) wird nach Heck analog der Darstellung von **108** mit Pd(OAc)<sub>2</sub> (20 mg, 89 μmol), Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (0,05 g, 0,2 mmol) in DMF (30 ml) und Triethylamin (0.45 g, 4.5 mmol) in der oben beschriebenen Weise bei 120°C für 5 h umgesetzt. Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel mit Toluol/Essigester 5/1. Ausbeute: 0,22 g (54%), gelbliches Öl, langsam erstarrend. Smp.: 118°C

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3040, 2960, 2915, 1595, 1567, 1520, 1483, 1450, 1380, 1290, 1195, 1161, 1097, 1070, 958, 802, 772, 750

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 1.30 (t, *J* = 7 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 3.90 (q, *J* = 7 Hz, 6 H, OCH<sub>2</sub>), 6.35 (d, *J* = 19.6 Hz, 1 H, vin), 7.24 (d, *J* = 19.6 Hz, vin), 7.53 – 7.73 (m, 5 H, ph, naph), 7.95 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, naph), 8.04 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, naph), 8.16 (d, *J* = 8 Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph), 8.26 (dd, *J* = 8 Hz, *J'* = 1 Hz, 1 H, naph), 9.29 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H, naph)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

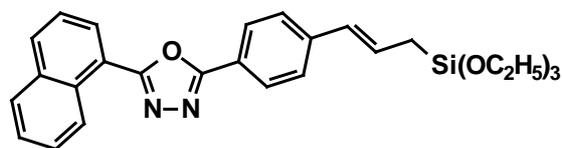
$\delta$ = 18.3 (CH<sub>3</sub>), 58.7 (OCH<sub>2</sub>), 120.5, 123.7, 130.1, 133.9, 140.8 (C<sub>q</sub>), 121.1, 124.9, 126.3, 126.8, 127.3 (2C), 127.4 (2C), 128.2, 128.4, 128.7, 132.7, 147.6 (CH), 164.0, 164.6 (C-2, C-5, oxadiazol)

**MS (FD):**

*m/z* (%)= 92 (1) [M<sub>2</sub><sup>+</sup>], 461 (100) [M<sup>+</sup>], 230.7 (1) [M<sup>2+</sup>]

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si (460.60) ber.: C 67.80 % H 6.13 % N 6.08 %  
gef.: C 67.63 % H 5.88 % N 5.76 %

### 6.112 2-(1-Naphthyl)-5-{4-[(1E)-3-(triethoxysilyl)-1-propenyl]phenyl}-1,3,4-oxadiazol 117



Analog der Darstellung von **116** werden Allyltriethoxysilan (0.17 g, 0.85 mmol und Bromphenyloxadiazolnaphthalin **43** (0.3 g, 0.85 mmol) mit Pd(OAc)<sub>2</sub> (20 mg, 8.9 μmol), Tris-*o*-tolylphosphin (55 mg, 0.18 mmol), Triethylamin (0.43 g, 4.2 mmol) in 30 ml DMF umgesetzt (115°C, 3 h), Reinigung durch Chromatographie, Kieselgel, Toluol/Essigester 5/1. Ausbeute: 0.27 g (68%), hellgelber Feststoff, Smp.: 82°C

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3040, 2960, 2910, 2870, 1630, 1600, 1550, 1519, 1480, 1380, 1242, 1160, 1060, 955, 860, 802, 770, 740

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 1.28 (t,  $J = 7$  Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.87 (dd,  $J = 8$  Hz,  $J = 1$  Hz, 2 H, Si-CH<sub>2</sub>), 3.86 (q,  $J = 7$  Hz, 6 H, OCH<sub>2</sub>), 6.42 (m, 2 H, vin), 7.48 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H, ph), 7.53 – 7.72 (m, 3 H, naph), 7.94 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H, naph), 8.04 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H, naph), 8.11 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph), 8.27 (dd,  $J = 8$  Hz,  $J' = 1$  Hz, 1 H, naph), 9.28 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H, naph)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

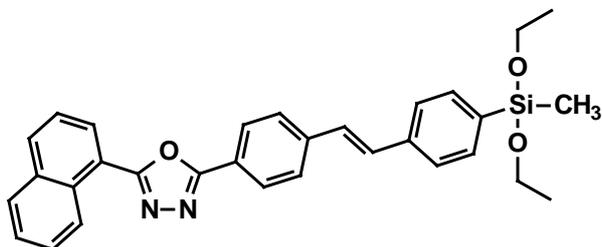
$\delta$ = 7.7 (Si-CH<sub>2</sub>), 18.2 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 40.5 (N-CH<sub>2</sub>), 58.4 (OCH<sub>2</sub>), 112.1 (2C), 115.0, 120.8, 126.2, 126.6, 127.9, 128.0, 128.3, 128.6, 130.0 (2C), 132.1, 133.8 (CH, C<sub>q</sub>, 1 Signal überlagert), 151.4 (C-N), 161.5, 164.9 (oxadiazol)

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 475 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si (474.62) ber.: C 68.33 % H 6.37 % N 5.90 %  
gef.: C 68.02 % H 6.23 % N 5.75 %

### 6.113 2-[4-((*E*)-2-{4-[Diethoxy(methyl)silyl]phenyl}ethenyl)-phenyl]-5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol 118



Die Darstellung erfolgt analog zu 116 unter Verwendung von Bromphenyl-naphthyloxadiazol 43 (0.3 g, 0.89 mmol), Diethoxymethylsilylstyrol 104 (0.17 g, 0.72 mmol), Triethylamin (0.45 g, 4.45 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (20 mg, 89 μmol), Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (50 mg, 0.18 mmol) in abs. DMF (30 ml) (110 °C, 3 h). Die Isolierung des Produktes gelingt durch vierfaches Extrahieren der Reaktionsmischung mit dem gleichen Volumen Cyclohexan/Toluol 1/1, Waschen mit Eiswasser, Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und Chromatographie an Kieselgel, erst mit Toluol/Petroläther 5/1, dann wird das Produkt mit Essigester eluiert. Ausbeute: 0.19 g (31%), hellgelber Feststoff, Smp.: 158 °C

**IR** (CDCl<sub>3</sub>):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3025, 2950, 2860, 1592, 1572, 1535, 1520, 1478, 1411, 1385, 1258, 1160, 1112, 1065, 1008, 950, 860, 833, 800, 770, 740, 720

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.36 (s, 3 H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.27 (t, *J* = 7 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.82 (q, *J* = 7 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.22 (m, 2 H), 7.52 – 7.70 (m, 9 H, ph, vin, naph), 7.94 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, naph), 8.05 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, naph), 8.18 (d, *J* = 8.3 Hz, ph), 8.18 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H, naph), 9.29 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, naph)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = -4.2 (Si-CH<sub>3</sub>), 18.2 (CH<sub>3</sub>), 58.5 (OCH<sub>2</sub>), 120.6, 122.7, 124.8, 126.1 (2C), 126.2, 126.7, 127.0 (2C), 127.3 (2C), 128.1, 128.1, 128.3, 128.6, 130.1, 131.0, 132.5, 133.9, 134.4 (2C), 135.1, 138.1, 140.7 (CH, C<sub>q</sub>), 164.0, 164.5 (C-2, C-5, oxd)

**MS (FD):**

*m/z* (%)= 507 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si (506.67) ber.: C 73.49 % H 5.97% N 5.53 %  
gef.: C 73.82 % H 6.12 % N 5.36 %

### 6.114 Oligo[ $\alpha$ -naphthyl-1,3,4-oxadiazolylstilbenyl]-methylsiloxane **118a**

Die Oxadiazolylphenyl-substituierten Kieselsäureester sind weit hydrolyseempfindlicher als die Verbindungen mit OPV-Gruppen. Auch bei kurzem Kontakt mit Wasser werden die Kieselsäureester hydrolysiert und kondensieren zum „Polymeren“. Das ganz schwach beige Produkt ist in Chloroform löslich und blau fluoreszierend, es kann aus Methanol umgefällt werden. Smp.: 148 °C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3050, 3010, 2960, 2915, 2840, 1600, 1570, 1522, 1485, 1412, 1392, 1255, 1182, 1120, 1070, 1010, 960, 900, 830, 805, 770

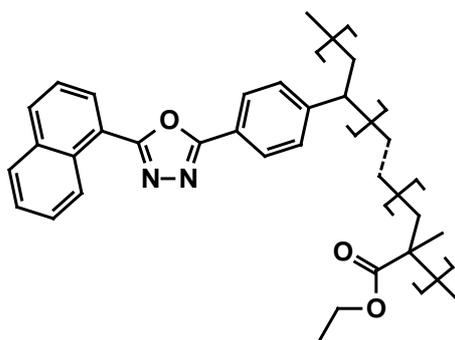
**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.3 – 0.45 (b, 3 H, Si-CH<sub>3</sub>), 7.95 – 7.65 (b, 11 H), 7.70 – 8.25 (b, 5 H), 9.10 – 9.30 (b, 1 H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 120.4 (b), 123.0 (b), 124.8, 126.1, 126.7, 127.1, 127.3, 128.1, 128.6, 129.5 (b), 130.0 (b), 130.8 (b), 132.4, 133.8

### 6.115 Radikalische Copolymerisation des 4-( $\alpha$ -Naphthyl-1,3,4-oxadiazolyl)styrols mit Methacrylsäureethylester **120**



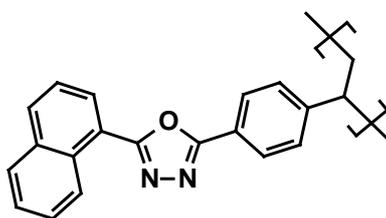
Naphthyloxadiazolylstyrol **44** (0.47 g, 1.34 mmol), Methacrylsäureethylester ( 0.47 g, 4.01 mmol), Spatelspitze AIBN werden in Toluol (40 ml) gelöst und unter Stickstoff 3 Stunden bei 110 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in Methanol (200 ml) gegeben und der Feststoff aus (CHCl<sub>3</sub>/Methanol) umgefällt.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Die Monomere sind im Verhältnis 1/1 in das Polymer eingebaut;

$\delta =$  0.85 – 1.1 (b,  $\text{CH}_3$ ), 1.1 – 1.4 (b,  $\text{CH}_3$ ), 1.5 – 2.2 (b,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.85 – 4.15 (b, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.45 – 7.75 (b, 4 H, ph, naph), 7.75 – 8.15 (b, 5 H, ph, naph), 8.25 (b, 1 H, naph), 9.23 (b, 1 H, naph)

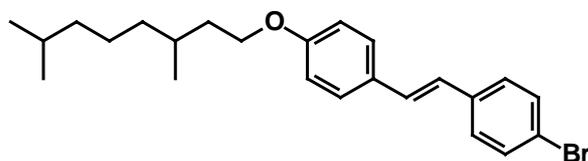
GPC (THF, PS-Standard):  $M_n = 2100$ ,  $M_w = 2800$

### 6.116 Radikalische Polymerisation des 4-( $\alpha$ -Naphthyl-1,3,4-oxadiazolyl)styrols 121



Unter den oben beschriebenen Bedingungen (120) (Toluol, AIBN, 3 h 110°C, Schutzgas) oligomerisiert dieses Styrol (ca 80% Umsatz) zu einem farblosen, in Chloroform löslichen Material 121, das mehrfach aus Methanol umgefällt wird. Filme auf Glas zeigen eine hohe Rekrystallisationstendenz.

### 6.117 1-[(E)-2-(4-bromphenyl)ethenyl]-4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]-benzol 124



Gemäß der allgemeinen Vorschrift 5 werden Brombenzylphosphonat 31 (3.1 g, 10 mmol), 4-(3,7-Dimethyloctyloxy)benzaldehyd<sup>56</sup> und Kalium-*tert*-butylat (2.8 g, 25 mmol) in DMF (50 ml) umgesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt. (Kieselgel, Toluol) Ausbeute: 2.5 g (60%), hellgelber Feststoff, Smp.: 140 °C

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2980, 2950, 2930, 1600, 1500, 1480, 1450, 1390, 1370, 1350, 1300, 1280, 1250, 1180, 1100, 1060, 1000, 960, 830, 820

 **$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.95 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05 - 1.38 (m, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40 - 1.90 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ , CH), 3.98 (t, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.88 (t, 3 H, vin, ph'), 7.04 (d,  $J = 16.6$  Hz, 1 H, vin), 7.23 - 7.48 (m, 6 H, ph', ph)

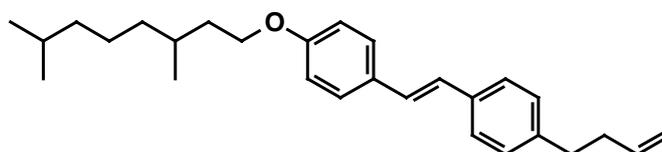
 **$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  19.7, 22.7 (2C) ( $\text{CH}_3$ ), 24.7, 28.0, 29.9, 36.2, 37.3, 39.3 (CH/  $\text{CH}_2$ ), 66.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 114.8, 125.1, 127.7, 129.1, 131.7 (CH vin, ph, ph'), 120.8, 129.5, 136.7 (Cq), 159.1 (C-O)

**MS** (EI):

$m/z$  (%)= 415 (85) Br-Muster [ $\text{M}^+$ ], 274 (100) (Br-Muster) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ], 165 (20)

$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{OBr}$  (415.41) ber.: C 69.39 % H 7.52 %  
gef.: C 68.98 % H 7.61 %

**6.118 1- $\{(E)\text{-}2\text{-}[4\text{-}(3\text{-butenyl)phenyl}]\text{ethenyl}\}\text{-}4\text{-}[(3,7\text{-dimethyloctyl})\text{-oxy}]\text{benzol}$ <sup>130</sup> **125****

Darstellung analog zur Literatur.<sup>130</sup> Das Grignard-Reagens, hergestellt aus 1-Brom-3-Buten (160 mg, 1.2 mmol) und Magnesiumspänen (30 mg, 1.2 mmol) in absolutem Ether (10 ml), wird innerhalb von 10 min zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von Bromstilben **124** (50 mg, 1.2 mmol) und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-Nickel(II)chlorid (10 mg) in Ether (10 ml) zugegeben. Anschließend erhitzt man 4 Stunden unter Rückfluß und hydrolysiert mit 2N HCl. die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige mit Ether (2 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und  $\text{NaHCO}_3$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$

getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute: 0.3 g (70%), hellgelber Feststoff.

**IR** (CDCl<sub>3</sub>):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2970, 2930, 1600, 1520, 1460, 1380, 1250, 1180

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.85 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.05 - 1.38 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 1.45 - 1.90 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>, CH), 2.38 (t, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-), 2.68 (t, 2H, =CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.00 (t, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 4.99 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-), 5.85 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-), 6.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph'), 6.97 (dd, *J* = 4.9 Hz, *J* = 16 Hz, 2 H, vin) 7.15 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, ph'), 7.31 - 7.52 (m, 4 H, ph)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 19.7, 22.7 (2C) (CH<sub>3</sub>), 24.7, 28.0, 29.8, 29.9, 35.1, 35.5, 36.2, 37.3, 39.3 (CH/CH<sub>2</sub>), 66.4 (OCH<sub>2</sub>), 114.7, 126.2, 127.6, 128.3, 128.8 (CH vin, ph, ph'), 135.4, 138.1, 141.0 (Cq), 158.8 (C-O)

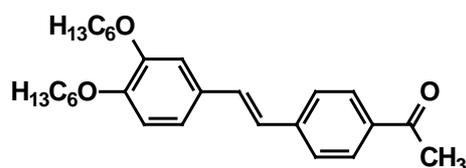
**MS** (EI):

*m/z* (%)= 390 (90) [M<sup>+</sup>], 250 (21) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 209 (86), 43 (100)

C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>O (390.61) ber.: C 86.10 % H 9.81 %

gef.: C 85.98 % H 9.79 %

### 6.119 4-**{(E)-2-[3,4-Bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzoesäuremethylester** 126



Die Verbindung wird durch Horner-Olefinierung nach allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 aus Dihexyloxybenzaldehyd<sup>120</sup> (8.6 g, 0.03 mol) und Methoxycarbonylbenzylphosphonat N-21 (8.0 g, 0.03 mol) und KO<sup>t</sup>Bu (4.7 g, 0.04 mol). Es wird 4 Stunden bei Raumtemperatur

gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Rohprodukt durch Chromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE/EE 10/1) gereinigt. Ausbeute: 6.3 g (52%), hellgelber Feststoff, Smp.: 82 °C .

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2902, 2840, 1720, 1590, 1510, 1445, 1380, 1275, 1110, 980, 850, 800, 740, 700

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.88 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.20 – 1.55 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.91 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.05 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.71 (s, 2 H, 2-H, 6-H, ph'), 7.02 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.51 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.98 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

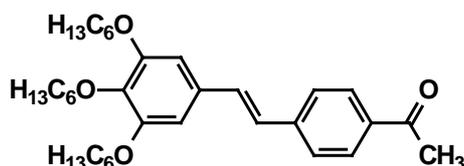
$\delta$ = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.6, 25.7, 25.7, 29.2, 29.3, 31.6, (CH<sub>2</sub>), 52.0 (OCH<sub>3</sub>), 69.2, 69.4 (OCH<sub>2</sub>), 111.7, 113.6, 120.5, 125.4, 126.0, 130.0 (CH, ar, ethenyl), 128.5, 129.9, 131.2, 142.2, 149.3, 149.8 (C<sub>q</sub> ar), 166.9 (C=O)

**MS (FD):**

m/z (%)= 439 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> (438.60) ber.: C 76.68 % H 8.73 %  
gef: C 76.57 % H 8.82 %

### 6.120 4-{(E)-2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzoesäuremethylester 127



Die Verbindung wird durch Horner-Olefinierung nach allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 aus Trihexyloxybenzaldehyd<sup>56</sup> (10.0 g, 0.02 mol) und Methoxycarbonylbenzylphosphonat **61** (7.0 g, 0.02 mol) und KO<sup>t</sup>Bu (6.7 g, 0.06 mol). Es wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das Rohprodukt wird durch Chromatographie (SiO<sub>2</sub>, PE/EE 10/1) gereinigt. Ausbeute: 5.0 g (46%), hellgelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2930, 2860, 1712, 1600, 1575, 1495, 1425, 1275, 1110, 958, 775

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ = 0.88 (m, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.10 – 1.62 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 6 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.89 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.95 (m, 6 H, OCH<sub>2</sub>), 6.71 (s, 2 H, 2-H, 6-H, ph'), 7.02 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.50 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.98 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

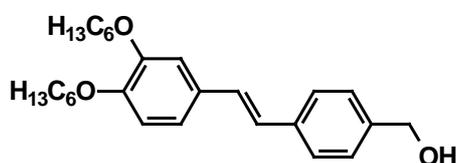
$\delta$ = 13.9, 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.6, 25.8, 29.4, 30.3, 31.6, 31.8 (CH<sub>2</sub>), 51.9 (OCH<sub>3</sub>), 69.3, 73.6 (OCH<sub>2</sub>), 105.8, 126.2, 126.6, 130.0, 131.6 (CH, ar, ethenyl), 128.8, 132.0, 139.1, 142.0, 153.4 (C<sub>q</sub> ar), 166.9 (C=O)

**MS (FD):**

m/z (%)= 538 (100) [M<sup>+</sup>]

C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> O <sub>5</sub> (538.77)	ber.: C 75,80 %	H 9,35 %
	gef.: C 75,38 %	H 9,31 %

## 6.121 4-{(E)-2-[3,4- Bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzylalkohol 128

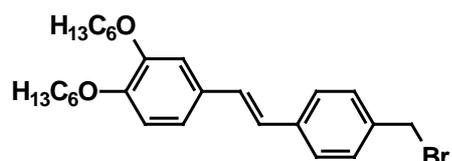


Die Reduktion erfolgt nach allgemeinen Arbeitsvorschrift.<sup>119</sup> Dazu werden LiAlH<sub>4</sub> (0.4 g, 10.3 mmol) in trockenem Ether (50 ml) vorgelegt und Methylester 126 (4.9 g, 11 mmol) in Ether (50 ml) langsam zutropft. Anschließend erhitzt man 5 Stunden zum Rückfluß. Danach wird mit Wasser hydrolysiert und das Aluminiumhydroxid mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgelöst. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernen. Das Rohprodukt wird weiter zum Bromid 128a umgesetzt. Rohausbeute: 4.27 g.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.89 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 – 1.55 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (s, 1 H, OH), 1.82 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 4.01 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.68 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 6.69 (s, 2 H, 2-H, 6-H, ph'), 6.97 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.35 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.49 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph)

### 6.122 4- $\{(E)\text{-}2\text{-}[3,4\text{-Bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}\}$ benzylbromid 128a

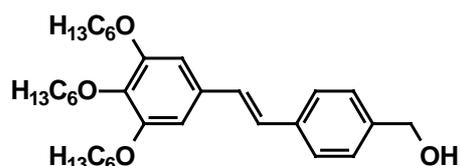


Eine Lösung von Benzylalkohols 128 (4.27 g, 12 mmol) wird in Toluol (30 ml) gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Frisch destilliertes Phosphortribromid (1.73 g, 4.9 mmol) werden langsam zutropft. Es wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wird mit Eiswasser (100 ml) hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird mit Toluol (2 x 50 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (3 x 100 ml) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt weiter zum Phosphonat 130 umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.90 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 – 1.60 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 4.00 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.51 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 6.85 (s, 2 H, 2-H, 6-H, ph'), 7.00 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.35 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.48 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph)

### 6.123 4- $\{(E)\text{-}2\text{-}[3,4,5\text{-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}\}$ benzylalkohol 129



Die Reduktion erfolgt nach allgemeinen Arbeitsvorschrift. Dazu werden  $\text{LiAlH}_4$  (0.4 g, 10.3 mmol) in trockenem Ether (50 ml) vorgelegt und Methylester 127 (5.0 g, 9.3 mmol) in Ether

(50 ml) langsam zugetropft. Anschließend erhitzt man 6 Stunden zum Rückfluß. Danach wird mit Wasser hydrolysiert und das Aluminiumhydroxid mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgelöst. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernen. Reinigung an Kieselgel (Petrolether (40-70) : Essigester 8 : 1) liefert 4.6 g (95%) hellgelbes Öl.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3350, 2950, 2850, 1575, 1505, 1425, 1230, 1110, 1010, 958, 825

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.88 (m, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 – 1.58 (m, 18 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (s, 1 H, OH), 1.80 (m, 6 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.98 (m, 6 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.68 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 6.69 (s, 2 H, 2-H, 6-H, ph'), 6.97 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.35 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.49 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

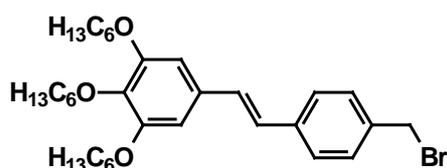
$\delta=$  14.0, 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7, 25.8, 29.7, 30.3, 31.6, 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 65.1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 69.2, 73.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 105.3, 126.5, 126.8, 127.3, 140.1 (CH, ar, ethenyl), 132.5, 136.9, 138.4, 153.3 ( $\text{C}_q$  ar)

**MS (EI):**

$m/z$  (%)= 510 (100) [ $\text{M}^+$ ], 426 (10) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 408 (62)

$\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_4$  (510.75) ber.: C 77.60 % H 9.87 %  
gef.: C 75.53 % H 10.03 %

## 6.124 4-**{(E)-2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzylbromid** **129a**



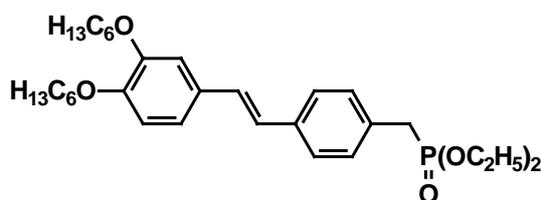
Eine Lösung von Benzlyalkohols **129** (4.84 g, 9.5 mmol) wird in Toluol (30 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Frisch destilliertes Phosphortribromid (1.27 g, 4.7 mmol) werden langsam zugetropft. Es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wird mit Eiswasser (100 ml) hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird mit Toluol (2 x 50 ml) extrahiert und die

vereinigten organischen Phasen mit Wasser (3 x 100 ml) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt weiter zum Phosphonat umgesetzt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 0.89 (m, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.12 – 1.55 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 6 H, β-CH<sub>2</sub>), 4.00 (m, 6 H, OCH<sub>2</sub>), 4.49 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>Br), 6.69 (s, 2 H, 2-H, 6-H, ph'), 6.97 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.35 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.44 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph)

### 6.125 4-{(E)-2-[3,4-Bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzylphosphonsäurediethylester 130



Die Michaelis-Arbusov-Reaktion des rohen Bromides 128a wird nach allgemeinen Arbeitsvorschrift 4 durchgeführt. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Ausbeute beträgt 47% (bezogen auf Benzylalkohol), hellgelber Feststoff, Smp.: 62 °C.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2940, 2860, 1575, 1505, 1428, 1230, 1110, 1030, 960

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 0.89 (m, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>, ethyl), 1.30 – 1.58 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 6 H, β-CH<sub>2</sub>), 3.12 (d, *J* = 21.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>P), 3.97 (m, 10 H, OCH<sub>2</sub>), 6.68 (s, 2 H, 2-H, 6-H, ph'), 6.94 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.27 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.42 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 14.0 (3 C, CH<sub>3</sub> hexyl), 16.3 (d, *J* = 5.5 Hz, 2 C, CH<sub>3</sub>, ethyl), 22.6, 25.8, 29.4, 30.3, 31.6, 31.8 (CH<sub>2</sub>), 27.4 (d, *J* = 135 Hz, CH<sub>2</sub>P), 62.1 (d, P-OCH<sub>2</sub>), 69.2,

73.5 (OCH<sub>2</sub>), 105.3, 126.5, 126.6, 127.3, 129.1, 129.6, 130.0, 130.1, 130.8, 132.5, 136.1, 153.3(CH, C<sub>q</sub> ar, ethenyl),

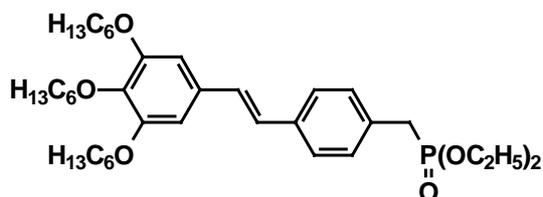
**MS (FD):**

m/z (%)= 531 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>O<sub>5</sub>P (530.68) ber.: C 70.16 % H 8.93 %

gef.: C 70.09 % H 8.95 %

### 6.126 4-{(E)-2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzylphosphon-säurediethylester 131



Die Michaelis-Arbusov-Reaktion des rohen Bromides 129a wird nach allgemeinen Arbeitsvorschrift 4 durchgeführt. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel mit Toluol/Essigester. Die Ausbeute beträgt 73% (bezogen auf Benzylalkohol), gelbes Öl

**IR (rein):**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2940, 2860, 1575, 1505, 1428, 1230, 1110, 1030, 960

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

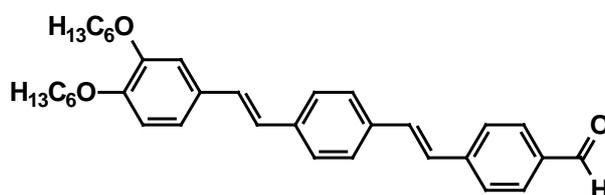
$\delta$ = 0.89 (m, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>, ethyl), 1.30 – 1.58 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 6 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.12 (d,  $J$  = 21.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>P), 3.97 (m, 10 H, OCH<sub>2</sub>), 6.68 (s, 2 H, 2-H, 6-H, ph'), 6.94 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.27 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.42 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph)

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ = 14.0 (3 C, CH<sub>3</sub> hexyl), 16.3 (d,  $J$  = 5.5 Hz, 2 C, CH<sub>3</sub>, ethyl) 22.6, 25.8, 29.4, 30.3, 31.6, 31.8 (CH<sub>2</sub>), 27.4 (d,  $J$  = 135 Hz, CH<sub>2</sub>P), 62.1 (d, P-OCH<sub>2</sub>), 69.2, 73.5 (OCH<sub>2</sub>), 105.3, 126.5, 126.6, 127.3, 129.1, 129.6, 130.0, 130.1, 130.8, 132.5, 136.1, 153.3(CH, C<sub>q</sub> ar, ethenyl),

**MS (FD):**m/z (%)= 631 (100) [M<sup>+</sup>]

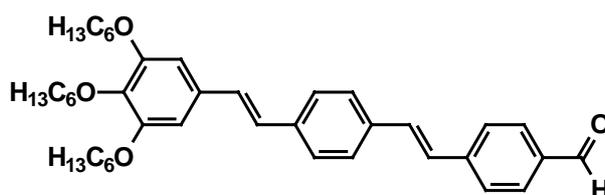
C<sub>37</sub>H<sub>59</sub>O<sub>6</sub>P (630,84) ber.: C 70,45% H 9,43%  
gef.: C 70,22% H 9,01%

**6.127 4-[(E, E)-2-(4-{2-[3,4-Bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl]benzaldehyd 132**

Phosphonester **130** (3.0 g, 5.6 mmol), Terephthalaldehydmonodiethylacetal (1.2 g, 5.6 mmol), KO<sup>t</sup>Bu (1 g, 8.5 mmol) und THF (200 ml) werden nach allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 umgesetzt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/Ethanol gereinigt. Ausbeute: 2.3 g (80%), gelber Feststoff, Smp.: 167 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 0.89 (m, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.15 – 1.60 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 6 H, β-CH<sub>2</sub>), 3.99 (m, 6 H, OCH<sub>2</sub>), 6.70 (s, 2 H, 2-H, 6-H, ph''), 7.00 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.19 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.35 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.50 (AA'BB'-System, 4 H), 7.65, 7.86 (AA'BB'-System, 4 H), 9.96 (s, 1 H, CHO)

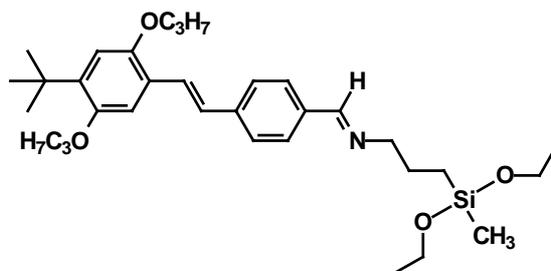
**6.128 4-[(E,E)-2-(4-{2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl]benzaldehyd<sup>86</sup> 133**

Phosphonester **131** (4.0 g, 6.3 mmol), Terephthalaldehydmonodiethylacetal (1.3 g, 6.3 mmol), KO $t$ Bu (1.6 g, 14.0 mmol) und THF (80 ml) nach allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Rohprodukt durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Ausbeute: 2.9 g (82%), gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  0.89 (m, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 – 1.60 (m, 18 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (m, 6 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.99 (m, 6 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.70 (s, 2 H, 2-H, 6-H,  $\text{ph}'$ ), 7.00 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.19 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.35 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 3-H, 5-H,  $\text{ph}$ ), 7.50 (AA'BB'-System, 4 H), 7.65, 7.86 (AA'BB'-System, 4 H), 9.96 (s, 1 H, CHO)

### 6.129 N-((E)-{4-[(E)-2-(4-*tert*-Butyl-2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]-phenyl}methylidene)-3-[diethoxy(methyl)silyl]-1-propanamin **134**



Kondensation des Aldehydes **59** (5.0 g, 13 mmol) mit äquimolarer Menge Aminopropyldiethoxymethylsilan (2.5 g, 13 mmol) in Toluol (30 ml) am Rückfluß mit Wasserabscheider (3 h). Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Ausbeute: 7.1 g (99%), hellgelbes Öl.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2955, 2910, 2860, 1633, 1595, 1490, 1403, 1385, 1255, 1200, 1105, 1070, 950, 820

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta =$  0.12 (s, 3 H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.65 (m, 2 H, Si- $\text{CH}_2$ ), 1.09 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$  propyl, ethyl), 1.40 (s, 9 H, *t*-butyl), 2.92 (m, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.60 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.75 (m, 4 H, Si-O- $\text{CH}_2$ ), 3.95 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.87, 7.04 (2 x s, 2 x 1 H, 3-H, 6-H,  $\text{ph}'$ ), 7.07, 7.49 (2 x d, 2 x  $J = 16.6$  Hz, 2 x 1 H, ethenyl), 7.55, 7.69 (2 x d, 2 x  $J = 8.3$  Hz, 2 x 2 H, 2-H, 3-H, 5-H, 6-H,  $\text{ph}$ ), 8.23 (s, 1 H, CH-N)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

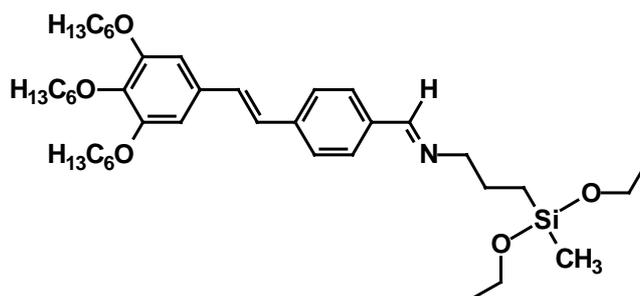
$\delta=$  -4.85 (Si- $\text{CH}_3$ ), 10.8, 11.1 ( $\text{CH}_3$  propyl), 11.5 (Si- $\text{CH}_2$ ), 18.4 (2 C,  $\text{CH}_3$ , ethyl), 23.0 (2 C,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ , propyl), 24.4 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 (3 C,  $\text{CH}_3$ , t-butyl), 35.2 ( $\text{C}_q$ , t-butyl), 58.1 (N- $\text{CH}_2$ ), 64.6 (2 C), 70.0, 71.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 109.6, 113.3 (C-3, C-6, ph'), 126.5, 128.4 (2 x 2 C, C-2, C-3, C-5, C-6, ph), 124.4, 124.9, 127.4, 135.1, 139.5, 140.4 (CH,  $\text{C}_q$ , ar, ethenyl), 150.4, 152.3 (C-O), 160.7 (C=N)

**MS (EI):**

m/z (%)= 553.3 (100) [ $\text{M}^+$ ], 508 (4) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ], 422 (5)

$\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{NO}_4\text{Si}$  (553.86) ber.: C 71.56 % H 9.28 %  
gef.: C 71.47 % H 9.25 %

### 6.130 N-{4-[(E)-2-(3,4,5-Tris-hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}-methyldiene)-3-[diethoxy(methyl)silyl]-1-propanamin 135



Kondensation des Stilbenaldehydes<sup>120</sup> 135a (1.8 g, 3.5 mmol) mit Aminopropyldiethoxymethylsilan (0.7 g, 3.5 mmol) analog zu der Darstellung von 136. Ausbeute: quantitativ, hellgelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3010, 2920, 2850, 1690, 1635, 1595, 1570, 1490, 1425, 1335, 1252, 1105, 965, 822

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta=$  0.12 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.68 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.89 (t, 9 H,  $\text{CH}_3$  hexyl), 1.20 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$  ethyl), 1.30 – 1.60 (m, 18 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 (m, 6 H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 3.60 (t, 2 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.75 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$  ethyl), 4.0 (m, 6 H,  $\text{OCH}_2$  hexyl), 6.70 (s, 2 H, 2-H, 6-H, ph'), 6.95 (2 x d, 2 x 1 H, ethenyl), 7.50 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.70 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph), 8.23 (s, 1 H,  $\text{CH}=\text{N}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = -4.86 ( $\text{SiCH}_3$ ), 11.5 ( $\text{Si-CH}_2$ ), 14.0, 14.0, 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6, 24.4, 26.2, 29.4, 30.3, 31.6, 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 58.1 ( $\text{N-CH}_2$ ), 64.6, 69.2, 73.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 105.4, 126.5, 128.5, 130.1, 132.5, 131.7, 135.1, 138.6, 139.6, 143.6, 153.4 ( $\text{CH}, \text{C}_q$  ar), 160.6 ( $\text{C=N}$ )

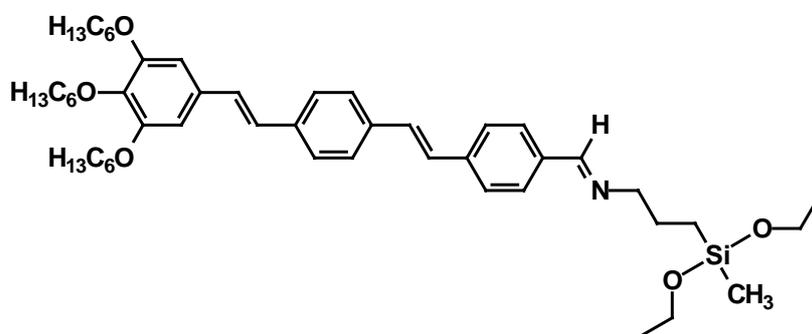
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 682.0 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{41}\text{H}_{67}\text{NO}_5\text{Si}$  (682.07) ber.: C 72.20 % H 9.90 %

gef.: C 71.97 % H 9.93 %

### 6.131 N-{4-[(E)-(2-{4-[(E)-2-(3,4,5-Tris-hexyloxyphenyl)ethenyl]-phenyl}ethenyl)phenyl]methylenidene}-3-[diethoxy(methyl)silyl]-1-propanamin 136



Analog zu 134 wird die Kondensation des DSB-Aldehydes 133 (1.21 g, 1.98 mmol) mit Aminopropyldiethoxymethylsilan (0.38 g, 1.98 mmol) durchgeführt. Ausbeute: quantitativ, hellgelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3020, 2920, 2850, 1640, 1595, 1575, 1510, 1490, 1435, 1340, 1258, 1112, 960, 835

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.12 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.65 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.89 (m, 9 H,  $\text{CH}_3$  hexyl), 1.20 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$  ethyl), 1.25 – 1.58 (m, 18 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (m, 6 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.60 (t, 2 H,  $\text{N-CH}_2$ ), 3.75 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$  ethyl), 3.99 (m, 6 H,  $\text{OCH}_2$  hexyl), 6.70 (s, 2 H, 2-H, 6-H, ph'), 6.98 (2 x d, 2 x 1 H, ethenyl), 7.12 (s, 2 H), 7.40 - 7.58 (m, 6 H, ar), 7.70 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph), 8.24 (s, 1 H,  $\text{CH=N}$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = -4.95 ( $\text{SiCH}_3$ ), 11.4 ( $\text{Si-CH}_2$ ), 14.0, 14.0, 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6, 24.3, 25.7, 29.3, 29.6, 30.2, 31.7, ( $\text{CH}_2$ ), 58.0 ( $\text{N-CH}_2$ ), 64.6, 69.1, 73.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 105.2, 126.6, 126.7, 128.4, 129.0, 129.4, 132.5, 135.5, 136.2, 137.1, 138.5, 139.5, 143.6, 153.3 ( $\text{CH}, \text{C}_q$  ar), 160.5 ( $\text{C=N}$ )

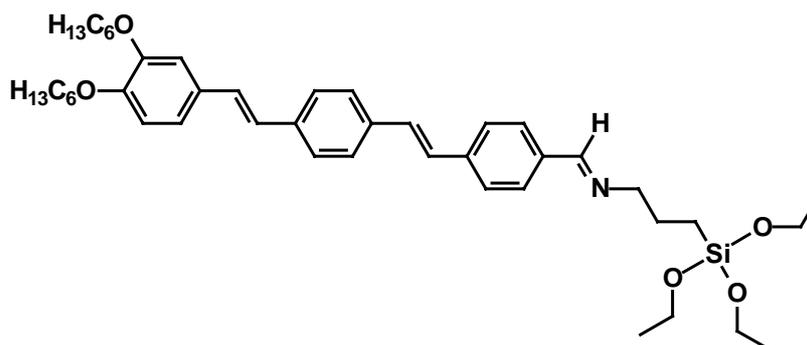
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 784.0 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{49}\text{H}_{73}\text{O}_5\text{NSi}$  (784.20) ber.: C 75.05 % H 9.38 %

gef.: C 74.95 % H 9.01 %

**6.132 N-{4-[(E)-(2-{4-[(E)-2-(3,4,-Bis(hexyloxyphenyl)ethenyl)-phenyl]ethenyl)phenyl]methylidene}-3-[diethoxy(methyl)silyl]-1-propanamin 137**



Kondensation des DSB-Aldehydes 132 ( 1.07 g, 2.10 mmol) mit Aminopropyldiethoxymethylsilan (0.46 g, 2.10 mmol) analog zu 134. Ausbeute: quantitativ, hellgelbes Öl.

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3020, 2920, 2850, 1640, 1595, 1575, 1510, 1490, 1435, 1340, 1258, 1112, 960, 835

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.12 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.65 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.89 (m, 9 H,  $\text{CH}_3$  hexyl), 1.20 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$  ethyl), 1.25 – 1.58 (m, 18 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (m, 6 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.60 (t, 2 H,  $\text{N-CH}_2$ ), 3.75 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$  ethyl), 3.99 (m, 6 H,  $\text{OCH}_2$  hexyl), 6.70 (s, 2 H, 2-H, 6-H,  $\text{ph}'$ ), 6.98 (2 x d, 2 x 1 H, ethenyl), 7.12 (s, 2 H), 7.40 - 7.58 (m, 6 H, ar), 7.70 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph), 8.24 (s, 1 H,  $\text{CH=N}$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = -4.95 ( $\text{SiCH}_3$ ), 11.4 ( $\text{Si-CH}_2$ ), 14.0, 14.0, 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6, 24.3, 25.7, 29.3, 29.6, 30.2, 31.7, ( $\text{CH}_2$ ), 58.0 ( $\text{N-CH}_2$ ), 64.6, 69.1, 73.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 105.2, 126.6, 126.7, 128.4, 129.0, 129.4, 132.5, 135.5, 136.2, 137.1, 138.5, 139.5, 143.6, 153.3 ( $\text{CH}, \text{C}_q$  ar), 160.5 ( $\text{C=N}$ )

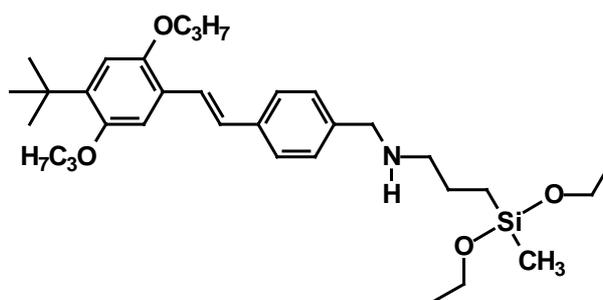
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 714.4 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{44}\text{H}_{63}\text{O}_5\text{NSi}$  (714.07) ber.: C 74,01 % H 8,89 %

gef.: C 73,99 % H 8,78 %

### 6.133 N-{4-[(E)-2-(4-*tert*-Butyl-2,5-dipropoxyphenyl)ethenyl]benzyl}-3-[diethoxy(methyl)silyl]-1-propanamin 138



Imin 134 (3.6 g, 7.5 mmol) werden mit 4-fach molarer Menge  $\text{NaCNBH}_3$  in abs. THF, 7 Tage zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute: 92 %, gelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3400, 2960, 1595, 1486, 1450, 1400, 1190, 1055, 958, 852

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.11 (s, 3 H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.60 (m, 2 H, Si- $\text{CH}_2$ ), 1.09 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ , propyl, ethyl), 1.38 (s, 9 H, t-butyl), 1.50 – 1.95 (m, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.60 (t, 2 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.70 (m, 6 H, Si- $\text{OCH}_2$ , ar- $\text{CH}_2$ ), 3.95 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.86 (s, 1 H, ph'), 7.02 (s, 1 H, ph'), 7.04 (d,  $J = 16$  Hz, 1 H, ethenyl), 7.24 – 7.55 (m, 5 H, ph, ethenyl)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

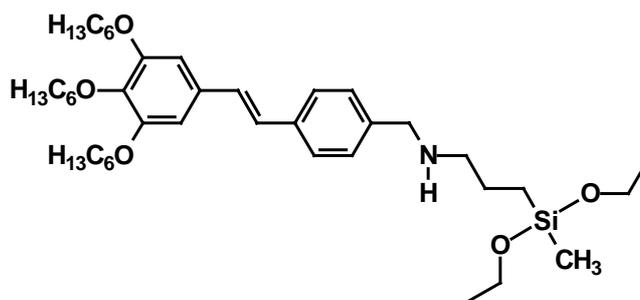
$\delta$ = -5.2 (Si- $\text{CH}_3$ ), 10.7, 11.1 ( $\text{CH}_3$  propyl), 18.4 (2 C,  $\text{CH}_3$ , ethyl), 29.7 (3 C,  $\text{CH}_3$ , t-butyl), 22.9, 25.5 ( $\text{CH}_2$ ), 35.0 ( $\text{C}_q$  t-butyl), 53.6, 58.7 ( $\text{CH}_2$ -N- $\text{CH}_2$ ), 67.9, 69.8, 71.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 109.4, 113.3 (C-3, C-6, ph'), 123.0, 125.0, 126.1, 127.7, 127.8 (CH, ar, ethenyl), 128.3, 128.9, 130.0, 138.9 ( $\text{C}_q$  ar), 150.2, 152.3 (C-O).

**MS (FD):**

m/z (%)= 555.8 [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{N O}_4\text{Si}$  (555,86) ber.: C 71.30% H 9.61%  
gef.: C 71.12% H 9.84%

### 6.134 N-{4-[(E)-2-(3,4,5-Tris-hexyloxyphenyl)ethenyl]benzyl}-3-[diethoxy(methyl)silyl]-1-propanamin 139



Analog zu 138 wird die Reduktion des Imins 135 (1.5 g, 2.2 mmol) durchgeführt. Ausbeute: 91%, hellgelbes Öl

**IR** (rein):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3010, 2910, 2850, 1575, 1490, 1455, 1425, 1335, 1252, 1105, 965, 825

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.10 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.61 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.95 (t, 9 H,  $\text{CH}_3$  hexyl), 1.10 – 1.55 (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.78 (m, 6 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.65 (t, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.65 (t, 2 H,  $\text{N-CH}_2$ ), 3.75 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$  ethyl), 4.0 (m, 6 H,  $\text{OCH}_2$  hexyl), 6.70 (s, 2 H, 2-H, 6-H, ph'), 6.95 (m, 2 H, ethenyl), 7.30 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H, 3-H, 5-H, ph), 7.42 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H, 2-H, 6-H, ph)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

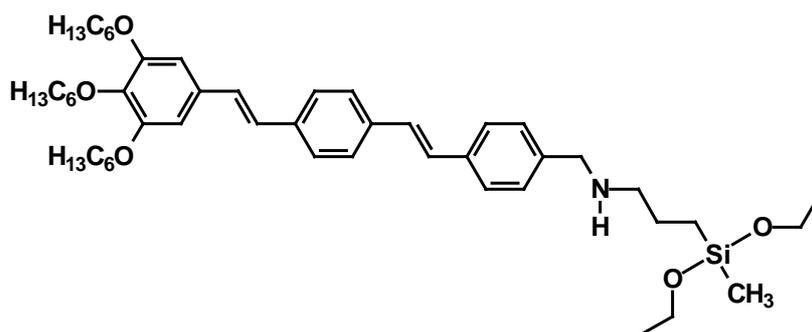
$\delta$ = -4.9 ( $\text{SiCH}_3$ ), 11.5 ( $\text{Si-CH}_2$ ), 14.0, 14.0, 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6, 23.4, 25.8, 29.4, 30.3, 31.6, 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 52.4, 53.7 ( $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$ ), 58.1, 69.2, 73.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 105.2, 126.4, 127.5, 128.5, 128.8 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 132.6, 136.1, 138.3, 139.9, 153.3 ( $\text{C}_q$  CH, ar, ethenyl), 160.6 ( $\text{C}=\text{N}$ )

**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 685.0 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{41}\text{H}_{69}\text{NO}_5\text{Si}$ (684.08)	ber.: C 71.99 %	H 10.17 %
	gef.: C 71.87 %	H 10.21 %

### 6.135 N-{4-[(E)-2-(4-[(E)-2-[3,4,5-Tris-hexyloxyphenyl]ethenyl]-phenyl)ethenyl]benzyl}-3-[diethoxy(methyl)silyl]-1-propanamin 140



Die Reduktion des Imins 136 (1.2 g, 1.5 mmol) wird analog zu 138 durchgeführt. Ausbeute: 88%, hellgelbes Öl

**IR** ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3200, 2950, 2920, 2850, 1575, 1475, 1340, 1258, 1100

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= 0.10 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 0.65 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.89 (m, 9 H, CH<sub>3</sub> hexyl), 1.19 (t, 6 H, CH<sub>3</sub> ethyl), 1.25 – 1.59 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>), 1.77 (m, 6 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.62 (t, 2 H, N-CH<sub>2</sub>), 3.60 (t, 2 H, N-CH<sub>2</sub>), 3.75 (m, 6 H, OCH<sub>2</sub> ethyl, N-CH<sub>2</sub>), 4.00 (m, 6 H, OCH<sub>2</sub> hexyl), 6.70 (s, 2 H, 2-H, 6-H, ph''), 6.97 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.08 (m, 3 H), 7.28 (m, 2 H) 7.47 (m, 5 H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ= -4.91 (SiCH<sub>3</sub>), 11.4 (Si-CH<sub>2</sub>), 14.0, 14.1, 18.4 (CH<sub>3</sub>), 22.6, 23.4, 25.8, 29.4, 29.7, 30.3, 31.7, (CH<sub>2</sub>), 52.4, 53.7 (CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 58.1, 69.1, 73.5 (OCH<sub>2</sub>), 105.2, 126.5, 126.7, 127.3, 127.9, 128.2, 128.4, 132.6, 136.1, 136.7, 138.5, 140.2, 153.3 (CH, C<sub>q</sub> ar)

**MS (FD):**

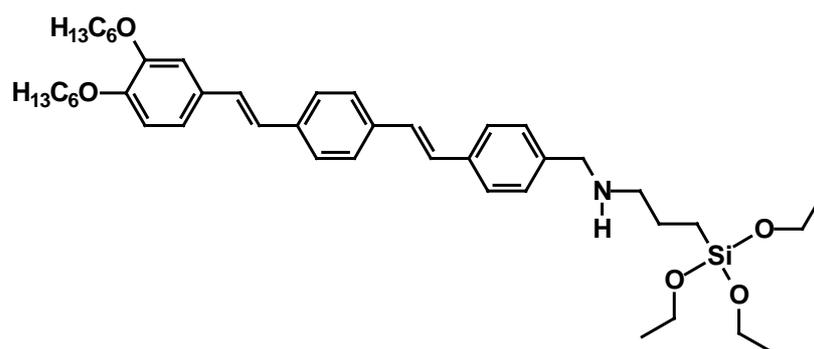
m/z (%)= 786.0 (100) [M<sup>+</sup>]

C<sub>49</sub>H<sub>75</sub>NO<sub>5</sub>Si (786.22)

ber.: C 74.86 % H 9.62%

gef.: C 74.81 % H 9.75 %

**6.136 N-{4-[(E)-2-(4-{(E)-2-[3,4,5-Tris-hexyloxyphenyl]ethenyl}-phenyl)ethenyl]benzyl}-3-[diethoxy(methyl)silyl]-1-propanamin 141**



Reduktion des Imins 137 (1.49 mol, 2.1 mmol) analog zu 138. Ausbeute: 85%, hellgelbes Öl

**IR** (CDCl<sub>3</sub>):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3200, 2950, 2920, 2850, 1575, 1475, 1340, 1258, 1100

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = 0.10 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.65 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.89 (m, 9 H,  $\text{CH}_3$  hexyl), 1.19 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$  ethyl), 1.25 – 1.59 (m, 18 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77 (m, 6 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.62 (t, 2 H,  $\text{N-CH}_2$ ), 3.60 (t, 2 H,  $\text{N-CH}_2$ ), 3.75 (m, 6 H,  $\text{OCH}_2$  ethyl,  $\text{N-CH}_2$ ), 4.00 (m, 6 H,  $\text{OCH}_2$  hexyl), 6.70 (s, 2 H, 2-H, 6-H,  $\text{ph}'$ '), 6.97 (AB-System, 2 H, ethenyl), 7.08 (m, 3 H), 7.28 (m, 2 H) 7.47 (m, 5 H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ = -4.91 ( $\text{SiCH}_3$ ), 11.4 ( $\text{Si-CH}_2$ ), 14.0, 14.1, 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6, 23.4, 25.8, 29.4, 29.7, 30.3, 31.7, ( $\text{CH}_2$ ), 52.4, 53.7 ( $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$ ), 58.1, 69.1, 73.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 105.2, 126.5, 126.7, 127.3, 127.9, 128.2, 128.4, 132.6, 136.1, 136.7, 138.5, 140.2, 153.3 ( $\text{CH}, \text{C}_q$  ar)

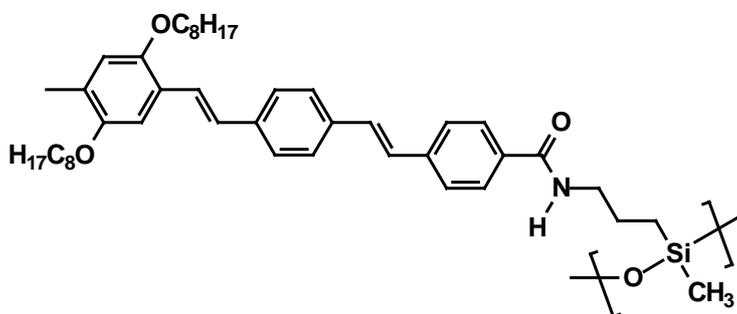
**MS (FD):**

$m/z$  (%)= 716.3 (100) [ $\text{M}^+$ ]

$\text{C}_{44}\text{H}_{65}\text{O}_5\text{NSi}$  (716.08) ber.: C 73.80 % H 9.15%

gef.: C 73.69% H 9.01%

### 6.137 Synthese des 4- $\{(E)\text{-}2\text{-}[4\text{-}\{(E)\text{-}2\text{-}\{2,5\text{-Bis}[(2\text{-ethylhexyl)oxy]\text{-}4\text{-methylphenyl}\}ethenyl]\text{ phenyl}\}ethenyl\}\text{-}N\text{-}\{3\text{-[diethoxy(methyl)silyl]propyl}\}benzamids$ **142** und dessen Hydrolyse und Polykondensation zu **143**



Diisooctyloxy-distyrylbenzolcarbonsäure **141a** wird mit der 10-fach molaren Menge Oxalylchlorid 6 h bei Raumtemperatur gerührt, dann für 2 h auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt und das Oxalylchlorid anschließend abdestilliert. Reste des Oxalylchlorids werden im Vakuum entfernt und das zurückbleibende DSB-Carbonsäurechlorid (507 mg, 0,82 mmol) in 15 ml

abs. THF gelöst, und bei 0°C wird eine Lösung aus 0,5 ml abs. Pyridin und 200 mg (1.06 mmol) Aminopropyldiethoxymethylsilan in 5 ml abs THF zugegeben. Es wird 1 h unter Eiskühlung und 2 h bei Raumtemperatur gerührt dann wird das Lösungsmittel abdestilliert. Laut Massenspektrometrie bildet das Zielprodukt ( $m/z = 770$ ) die Hauptkomponente des rotbraunen Rückstandes. Dieser wird in Toluol aufgenommen und die Lösung mit Eiswasser ausgeschüttelt, um überschüssiges Pyridin und Salze zu entfernen. Die Emulsion trennt sich nur langsam und nach Trocknen der organischen Phase über  $MgSO_4$  zeigt ein H-NMR-Spektrum den vollständigen Verlust der Ethoxygruppen. Das zähe Öl wird in Chloroform gelöst und durch Eintropfen in Methanol ausgefällt (3×). Ausbeute: 360 mg (63%), klares, rotbräunliches, sehr zähes Öl

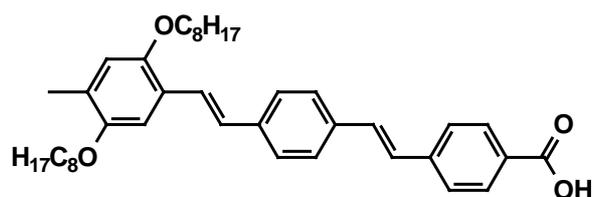
$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta =$  0.07 (b, 3 H, Si- $CH_3$ ), 0.58 (b, 2 H,  $CH_2$ -Si), 0.78 – 1.00 (m, 12 H,  $CH_3$ ), 1.1 – 1.60 (m, 16 H,  $CH_2$ ), 1.60 – 1.80 (m, 4 H,  $\beta$ -CH,  $\beta$ - $CH_2$ ), 2.20 (b, 3 H,  $CH_3$ ), 3.38 (b, 2 H, N- $CH_2$ ), 3.85 (b, 4 H,  $OCH_2$ ), 6.55 – 6.70 (b, 2 H), 6.85 – 7.15 (b, 5 H), 7.25 – 7.58 (b, 5 H), 7.65 – 7.85 (b, 2 H)

MS (FD):

$m/z$  (%)= 2803 [Tetramer-Diol], 2785 [cycl. Tetramer], 2108 [Trimer-Diol], 2090 [cycl. Trimer]

### 6.138 2,5-Bis-(2-ethylhexyloxy)-4-methylphenylethenylphenyl-ethenylbenzoesäure 142a



Synthese aus Di-*i*-octyloxymethylbenzylphosphonat 58 und 4'-Carbonylstilbencarbonsäuremethylester 71b nach Horner, Hydrolyse des Ester in wäßrigem *i*-Propanol mit NaOH unter Rückfluß, anschließend Verdünnen mit der 5-fachen Menge Wasser, Filtration und Ansäuern des Filtrats mit konz. HCl, Abfiltrieren des Produktes und Trocknen im Vakuum. Ausbeute: 56%, beige Kristalle, Smp.: 72°C

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]: 2950, 2630, 1668, 1598, 1500, 1415, 1286, 1195, 1033, 960, 950, 852

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>/DMSO 5/1):

δ= 0.76 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.05 – 1.45 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.58 (sept, *J* = 5.7 Hz, 2 H, β-CH), 2.06 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.70 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.49 (s, 1 H), 6.74 (s, 1 H), 6.83 (d, *J* = 16 Hz, 1 H, vin), 7.13 – 7.32 (m, 3 H), 7.88 (d, *J* = 8 Hz, 2 H, ph)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>/DMSO 5/1):

δ= 11.2, 14.0 (CH<sub>3</sub>), 16.4, 23.0, 24.0, 24.1, 29.1, 30.6, 30.8, 39.6 (CH, CH<sub>2</sub>, ar-CH<sub>3</sub>), 70.9, 71.8 (OCH<sub>2</sub>), 115.7, 124.1, 126.1, 126.6, 127.0, 127.1, 127.9, 130.1, 130.4, 138.1, 141.6, 150.4, 151.5

**MS (FD):**

m/z (%)= 596.9 (100) [M<sup>+</sup>]

## 7 Literatur

- 1 J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **347** 1990 539
- 2 D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1991, 1982
- 3 A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, R. W. Gymer, D. A. Halliday, R. W. Jackson, A. Kraft, J. H. F. Martens, K. Pichler, I. D. w. Samuel, *Synth. Metals*, **55 – 57** 1993 4031
- 4 D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **4** 1992 756
- 5 D. D. C. Bradley, *Synth. Metals* **54** 1993 401
- 6 J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greeham, E. A. Marseglia, R. H. Friend , S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **376** 1995 498
- 7 G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **64** 1994 1540
- 8 G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **64** 1994 3422
- 9 R. H. Friend, G. J. Denton, J. J. M. Halls, N. T. Harrison, A. B. Holmes, A. Köhler, A. Lux, S. C. Moratti, K. Pichler, N. Tessler, K. Towns, *Synth. Metals*, **84** 1997 463
- 10 G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **270** 1995 1789
- 11 M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38** 1963 2042
- 12 R. H. Partridge, *Polymer*, **24** 1983 755
- 13 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51** 1987 913
- 14 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **65** 1989 3610
- 15 R. A. Wessling, R. G. Zimmerman (Dow Chemical), US-B 3401152, 1968 [*Chem. Abstr.* 69 1968 87735q]
- 16 R. A. Wessling, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **72** 1985 55
- 17 P. Toman, L. Skála, J. Pospíšil, *Czech J. Phys.* **48** 1998 507
- 18 P. Toman, L. Skála, J. Pospíšil, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **8** 1998 111
- 19 R. E. Gill, G. Hadziioannou *Synth. Metals.* **84** 1997 637

- 
- 20 K. Müllen, G. Wegner: „*Electronic Materials – The Oligomer Approach*“, Wiley-VCH, Weinheim 1998
- 21 R. E. Gill, G. Hadziioannou *Synth. Metals*. **84** 1997 637
- 22 X.C. Li, F. Cacialli, M. Giles, J. Grüner, R. H. Friend, A. B. Holmes, S. C. Moratti, T. M. Yong, *Adv. Mater.* **7** 1995 898 – 900
- 23 F. Cacialli, X.-C. Li, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synth. Metals* **75** 1995 161
- 24 W. Li, H. Wang, L. Yu, T. L. Morkved, H. M. Jaeger, *Macromolecules* **32** 1999 3034
- 25 C. Hochfilzer, S. Tasch, B. Winkler, J. Huslage, G. Leising, *Synth. Metals* **83** 1996 1271
- 26 P. Hesemann, H. Vestweber, J. Pommerehne, R. F. Mahrt, A. Greiner, *Adv. Mater* **7** 1995 388
- 27 D. R. Baigent, R. H. Friend, J. K. Lee, R. R. Schrock, *Synth. Metals* **71** 1995 2171
- 28 J. M. Oberski, K.-U. Clauswitz, G. Lüssem, F. Geffarth, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Polym. Prepr.* **40** 1999 1187
- 29 B. Hu, N. Zhang, F. E. Karasz, *Polym. Prepr.* **39-1** 1998 187
- 30 B. S. Chuah, F. Geneste, A. B. Holmes, R. E. Martin, H. Rost, F. Cacialli, R. H. Friend, H.-H. Hörhold, S. Pfeiffer, *Polym. Prepr.* **40** 1999 1174
- 31 G. Lüssem, R. Festag, A. Greiner, C. Schmidt, C. Unterlechner, W. Heitz, J. H. Wendorff, M. Hopmeier, J. Feldmann, *Adv. Mater.* **7** 1995 923
- 32 E. E. Gürel, S. T. Pasco, F. E. Karasz, *Polym. Prepr.* **40-2** 1999 1228
- 33 A. Hilberer, P. F. van Hutten, J. Wildeman, G. Hadziioannou, *Macromol. Chem. Phys.* **198** 1997 2211
- 34 F. E. Karasz, B. Hu, L. Wang, *Polym. Prepr.* **38-1** 1997 343
- 35 T. J. Boyd, Y. Geerts, J.-K. Lee, D. E. Fogg, G. G. Lavoie, R. R. Schrock, M. F. Rubner, *Macromolecules*, **30** 1997 3553
- 36 K. B. Wagener, P. Wolfe: „Formation of hydrocarbon and functionalized polymers by acyclic diene metathesis“, *NATO ASI Series C* 506 1998 277

- 
- 37 S. D. Ross, M. Markarian, H. H. Young, jr., M. Nazzewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** 1950 1133
- 38 M. Lukin, B. B. Carson, *J. Org. Chem.* **23** 1958 1007
- 39 G. Drefahl, G. Plöttner, F. Rudolph, *Chem. Ber.* **93** 1960 998
- 40 T. Schrievers, U. H. Brinker, *Synthesis* 1988 330
- 41 C. F. Wilcox, E. N. Farley, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** 1983 7191
- 42 K. L. Platt, F. setiabudi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* 1992 2005
- 43 a) M. E. Krolski, A. F. Renaldo, D. E. Rudisill, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **53** 1988 1170; b) M. Takeuchi, T. Tuhiji, J. Nishimura, *J. Org. Chem.* **58** 1993 7388; c) Z. Peng, M. E. Galvin, *Chem. Mater.* **10** 1998 1785
- 44 D. Schwöppe, Dissertation, Mainz 2000
- 45 a) H. Martelock, A. Greiner, W. Heitz, *Makromol. Chem.* **192** 1991 967; b) A. Greiner, B. Bolle, P. Hesemann, J. M. Oberski, R. Sander, *Macromol. Chem. Phys.* **197** 1996 113
- 46 R. F. Heck, *Org. React.* **27** 1982 345
- 47 R. F. Heck, „*Palladium Reagents in Organic Synthesis*“, Academic Press, New York 1985
- 48 R. F. Heck, J. N. Nolly, *J. Org. Chem.* **37** 1972 2320
- 49 B. M. Kuindzhi, M. A. Zepalova-Parintskaya, L. A. Matyushenko-Ugoltseva, I. D. Pavlova-Kravtsova, A. K. Va'lkova, I. V. Zaitseva, L. N. Nikolenko, A. B. Pashkov, *Sci. Res. Inst. of Plastics*, FR 1525475 1967, *Chem. Abstr.* **71** 1969 10171h
- 50 D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett* 1996 1091
- 51 Z. Peng, A. Gharavi, L. Yu, *Polym. Prepr.* **37-2** 1996 380
- 52 A. J. Swager, YS. Wang, D. D. Gebler, T. M. Swager, USP 96-23071, *Chem. Abstr.* 128 1998 167848
- 53 Z. Peng, Z. Bao, M. E. Galvin, *Adv. Mater.* **10** 1998 680
- 54 E. Sugiono, Diplomarbeit, Mainz 1997
- 55 C. Weder, M. S. Wrighton, *Macromolecules* **29** 1996 5157

- 
- 56 Die Verbindung wurde freundlicherweise von Herrn Dr. H. Detert zur Verfügung gestellt.
- 57 H. Vestweber, A. Greiner, U. Lemmer, R. F. Mahrt, R. Richert, W. Heitz, H. Bässler, *Adv. Mater.* **4** 1992 661
- 58 G. M. Schaaf, Z. A. Pfeiffer, B. R. Hsieh, *Polym. Prepr.* 1997 407
- 59 F. Koch, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **198** 1997 1531
- 60 S. H. Askari, S. D. Rughooputh, F. Wudl, *Synth. Metals* **29** 1989 129
- 61 B. S. Chuah, D.-H. Hwang, S. T. Kim, S. C. Moratti, A. B. Holmes, J. C. De Mello, R. H. Friend, *Synth. Metals* **91** 1997 279
- 62 E. Thorn-Csanyi, P. Kraxner, *Macromol. Rapid. Commun.* **16** 1995 147
- 63 J.-L. Brédas, *Adv. Mater.* **7** 1995 263
- 64 T. Tsutsui, E.-i. Aminaka, H. Tokuhisa, *Synth. Metals*, **85** 1997 1201
- 65 X.-C. Li, G. C. W. Spencer, A. B. Holmes, S. C. Moratti, F. Cacialli, R. H. Friend, *Synth. Metals*, **76** 1996 153
- 66 E. Buchwald, M. Meier, S. Karg, P. Pösch, H.-W. Schmidt, P. Strohrriegl, W. Rieß, M. Schwoerer, *Adv. Mater.* **7** 1995 839
- 67 K. H. Chmil, D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. J. W. Tol, *Synth. Metals*, **84** 1997 387
- 68 M. Meier, E. Buchwald, S. Karg, P. Pösch, M. Greczmiel, P. Strohrriegl, W. Rieß, *Synth. Metals*, **76** 1996 95
- 69 A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.* **61** 1992 2793
- 70 C. Zhang, S. Höger, K. Pakbaz, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Electron. Mater.* **23** 1994 453
- 71 C. Zhang, H. von Seggern, B. Kraabel, H.-W. Schmidt, A. J. Heeger, Y. Yang, *Synth. Metals*, **72** 1995 185
- 72 M. Berggren, M. Granström, O. Inganäs, M. Anderson, *Adv. Mater.* **7** 1995 700
- 73 C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** 1988 L269
- 74 K. Utsugi, S. Takano, *J. Electrochem. Soc.* **139** 1992 3610

- 
- 75 J. Kido, K. Hongawa, M. Kohda, K. Nagai, K. Okuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 1992 L960
- 76 Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 1993 L511
- 77 R. E. Gill, G. Hadziioannou *Synth. Metals.* **84** 1997 637
- 78 X.C. Li, F. Cacialli, M. Giles, J. Grüner, R. H. Friend, A. B. Holmes, S. C. Moratti, T. M. Yong, *Adv. Mater.* **7** 1995 898 – 900
- 79 F. Cacialli, X.-C. Li, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synth. Metals* **75** 1995 161
- 80 W. Li, H. Wang, L. Yu, T. L. Morkved, H. M. Jaeger, *Macromolecules* **32** 1999 3034
- 81 P. Hesemann, H. Vestweber, J. Pommerehne, R. F. Mahrt, A. Greiner, *Adv. Mater* **7** 1995 388
- 82 D. R. Baigent, R. H. Friend, J. K. Lee, R. R. Schrock, *Synth. Metals* **71** 1995 2171
- 83 J. Salbeck, J. Bauer, F. Weissoertel, *Polym. Prepr.*, **38** 1997 349
- 84 J. Salbeck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100** 1996 1667
- 85 D. Hellwinkel, H. Frisch, *Chem. Ber.* **122** 1989 2351
- 86 S.-K. Kim, Dissertation, Mainz 2000
- 87 M. R. Robinson, S. wang, G. C. Bazan, Y. Cao, *Adv. Mater.* **12** 2000 1701
- 88 S. Pawlenko in: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 13/5 Stuttgart 1980
- 89 E. Krause, A. v. Grosse, „Die Chemie der metall-organischen Verbindungen“, Sändig, Wiesbaden 1936
- 90 F. S. Kipping, J. C. Blackburn, *J. Chem. Soc.* 1901 449
- 91 G. Drefahl, D. Lorenz, *J. Prakt. Chem.* **24** 1964 312
- 92 X.-C. Li, F. Cacialli, M. Giles, J. Grüner, R. H. Friend, A. B. Holmes, S. C. Moratti, T. M. Yong, *Adv. Mater.* **7** 1995 898
- 93 X.-C. Li, T. M. Yong, J. Grüner, A. B. Holmes, S. C. Moratti, F. cacialli, R. H. Friend, *Synth. Metals*, **84** 1997 437

- 
- 94 M. Aguiar, L. Akcelrud, F. E. Karasz, *Synth. Metals* **71** 1995 2187
- 95 M. Aguiar, L. Akcelrud, F. E. Karasz, *Synth. Metals* **71** 1995 2189
- 96 M. Aguiar, L. Akcelrud, F. E. Karasz, *Macromolecules* **28** 1995 5498
- 97 M. Aguiar, B. Hu, F. E. Karasz, L. Akcelrud, *Macromolecules* **29** 1996 3161
- 98 C. Hochfilzer, S. Tasch, B. Winkler, J. Huslage, G. Leising, *Synth. Metals* **85** 1997 1271
- 99 J. Bisberg, W. J. Cumming, R. A. Gaudiana, K. D. Hutchinson, R. T. Ingwall, E. S. Kolb, P. G. Mehta, R. A. Minns, C. P. Petersen, *Macromolecules* **28** 1995 386
- 100 K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **114** 1992 6700
- 101 R. O'Dell, *Tetrahedron Lett.* **36** 1995 5723
- 102 M. Schlosser, „*Organometallic in Synthesis*“, John Wiley & Sons, Great Britain, 1991
- 103 K. Karabelas, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **51** 1986, 5286
- 104 H. Yamashita, B. L. Roan, M. Tanaka, *Chem. Lett.* 1990 2175
- 105 C. Pietraszuk, B. Marciniak, H. Fischer, *Organometallics* **19** 2000 913
- 106 P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **107** 1995 2179
- 107 S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **114** 1992 3974
- 108 Übersichtsartikel: a) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **112** 2000 3140; b) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **109** 1997 2124; c) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* 1998 371; d) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **54** 1998 4413
- 109 C. Carbonneau, R. Frantz, J.-O. Durand, G. F. Lanneau, R. J. P. Corriu, *Tetrahedron Lett.* **40** 1999 5855
- 110 Dow Chem. Co. US 2980721 1960 (*Chem. Abstr.* **56** 506, 1962)
- 111 Monsanto Chemical Co.; US 3051740, 1960 (*Chem. Abstr.* **58** 1490c, 1963)
- 112 J. Hassan, V. Penalva, L. Lavenot, C. Gozzi, M. Lemaire, *Tetrahedron* **54** 1998 13793
- 113 S. Mukhopadhyay, G. Rothenberg, D. Gitis, Y. Sasson, *J. Org. Chem.* **65** 2000 3107
- 114 mehrstufige Synthesen mit geringen Ausbeute beschreiben: a) D. W. Lewis, *J. Org. Chem.* **23** 1958 1893; b) H. Minami, S. Nishizaki, *Kogyo Kagaku Zasshi* **63** 1960 366

- (*Chem. Abstr.* **56** 1962 2467c); c) H. Minami, S. Nishizaki, *Mitsubishi Denki Lab. Rept.* **4** 1962 247 (*Chem. Abstr.* **64** 1966 19658h)
- 115 Mel'nikow, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **31** 1961 3687; I. Ujvary, L. Polgar, B. Darvas, J. E. Casida, *Pestic. Sci.* **44** 1995 96
- 116 Bernstein, Roth, Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1948 2310
- 117 N. A. Caplan, C. I. Pogson, D. J. Hayes, G. M. Blackburn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1* **3** 2000 421
- 118 E. Defrang, T. Zesiger, R. Tabacchi, *Helv. Chim. Acta* **76** 1993 425
- 119 Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1990, 18. Auflage S. 494
- 120 Die Verbindung wurde freundlicherweise von Herrn Dr. S.-K Kim zur Verfügung gestellt.
- 121 G. F. Grillot, H. R. Felton, B. R. Garret, H. Greenberg, R. Grenn, R. Clementi, M. Moskowitz *J. Am. Chem. Soc.* **76** 1954 3969
- 122 H.-R. Grüniger, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **62** 1979 2547
- 123 M. Schneider, J. Hagen, D. Haarer, K. Müllen, *Adv. Mater.* **12** 2000 351
- 124 T. Dantas de Morais, F. Chaput, K. Lahlil, J.-P. Boliot, *Adv. Mater.* **11** 1999 107
- 125 L. A. J. Chrisstoffels, A. Adronov, J. M. Fréchet, *Polym. Prepr.* **41** 2000 793
- 126 Die Reduktion des Retinal-imins mit NaCNBH<sub>3</sub> zum substituierten Aminopropylkieselsäureester ist beschrieben in: Q. Wang, S. Chen, L. Zeng, H. E. Swaisgood, *J. Agric. Food Chem.* **44** 1996 1664 – 1667
- 127 G. Kennedy, A. D. Perboni, *Tet. Letts.*, **37** 1996 7611
- 128 Brown, *J. Chem. Eng. Data*, **6** 1961, 52
- 129 K. E. Koenig, G. M. Lein, P. Struckler, T. Kaneda, D. J. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **101** 1979 3553
- 130 M. Rehahn A.-D. Schlüter, W. J. Feast, *Synthesis* **1988** 386
- 131 E. Lukevics, M. G. Voronkov, Organic Insertion Reactions of Group IV Elements, Consultants Bureau, New Yor, 1966
- 132 J. L. Speier, J. A. Webster and G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 1957 974

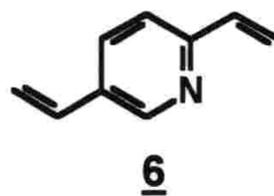
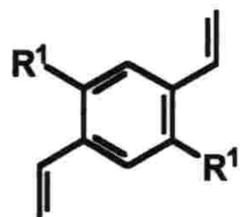
- 
- 133 I. Ojima, in „*The Chemistry of organic silicon compounds*“ (Eds. S. Patai, Z. Rappoport) John Wiley & Sons, Great Britain, 1991, pp. 1479
- 134 W. Heitz, W. Brüggling, L. Freund, M. Gailberger, A. Greiner, H. Jung, U. Kampschulte, N. Nießner, F. Osan, H.-W. Schmidt, M. Wicker, *Makromol. Chem.* **189** 1988 119
- 135 S. Pfeiffer, H.-H. Hörhold, *Macromol. Chem. Phys.* **200** 1999 1870

## 8 Anhang

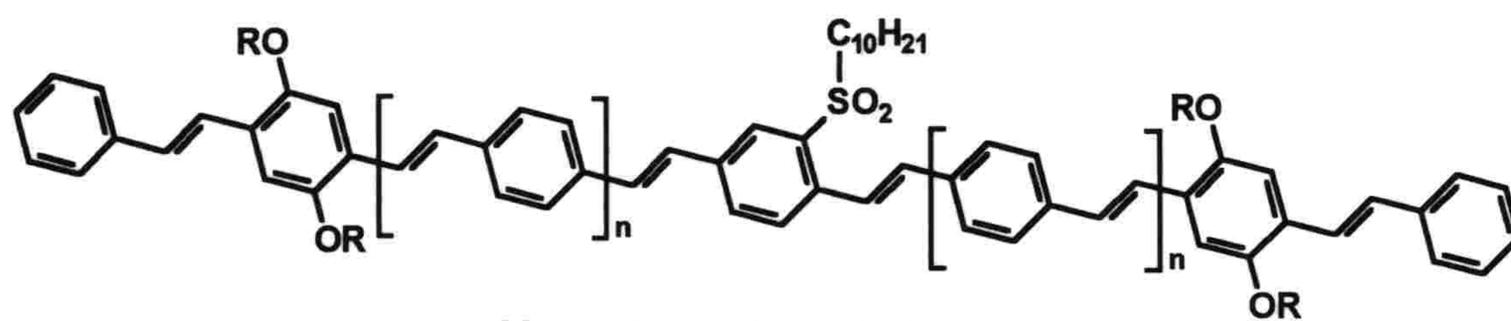
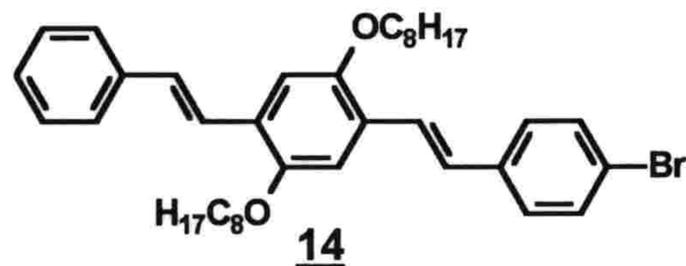
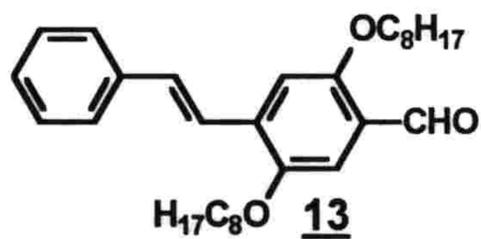
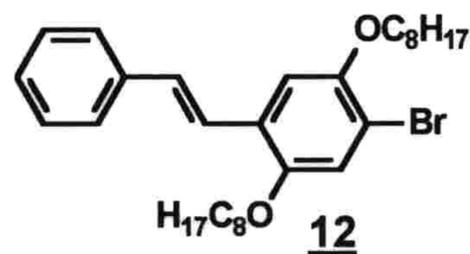
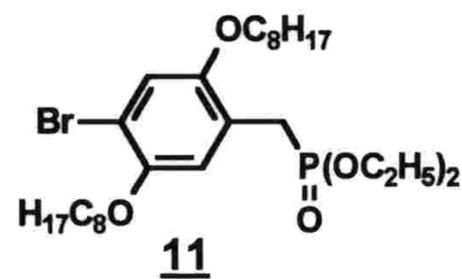
### 8.1 Verwendete Abkürzungen

AIBN	Azobisisobutyronitril
COSY	Correlated Spectroscopy
DC	Dünnschichtchromatographie
DDQ	Dichlordicyanochinon
EL	Elektrolumineszenz
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie
ITO	Indium-Zinnoxid
$\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$	Wellenlänge des Emissionsmaximums
$M_n$	zahlengewichtete mittlere Molmasse
$M_w$	massengewichtete mittlere Molmasse
Maldi-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization - Time of Flight
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
OPV	Oligo(phenylenvinylen)
PPV	Poly(phenylenvinylen)
P( <i>o</i> -Tol)	Tris- <i>o</i> -tolylphosphin
PS	Polystyrol
THF	Tetrahydrofuran

## 8.2 Legende



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<u>1</u>	H	H
<u>2</u>	CN	H
<u>3</u>	NO <sub>2</sub>	H
<u>4</u>	SO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H
<u>5</u>		H
<u>8</u>	OCOOCH <sub>3</sub>	OCOOCH <sub>3</sub>
<u>10</u>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>



16  $n = 0, m = 0, R = C_3H_7$

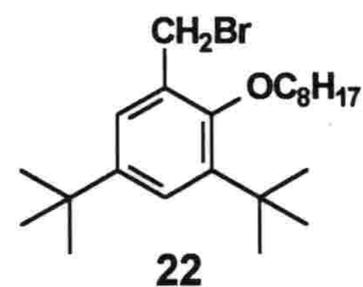
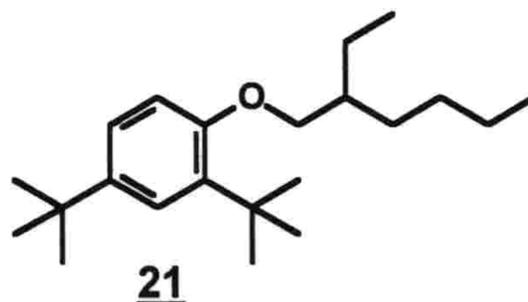
17  $n = 0, m = 1, R = C_8H_{17}$

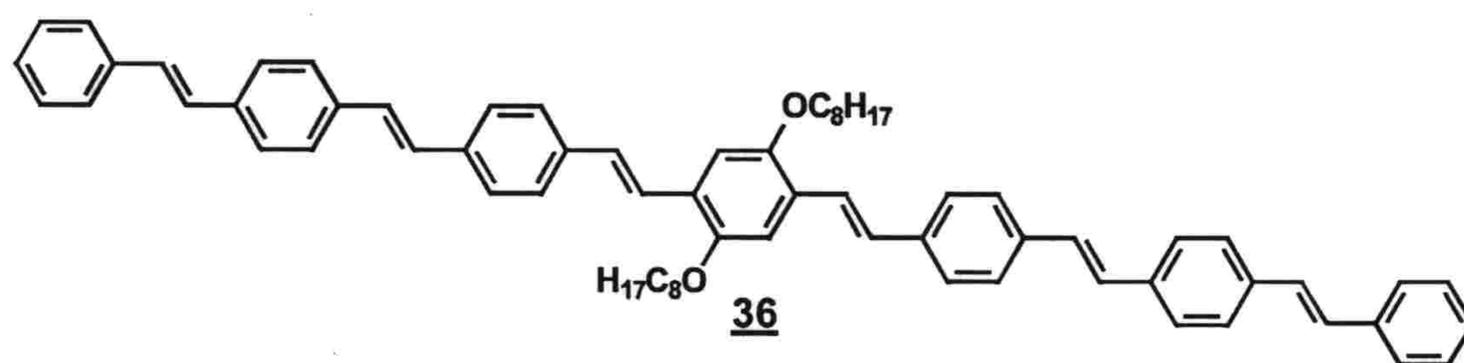
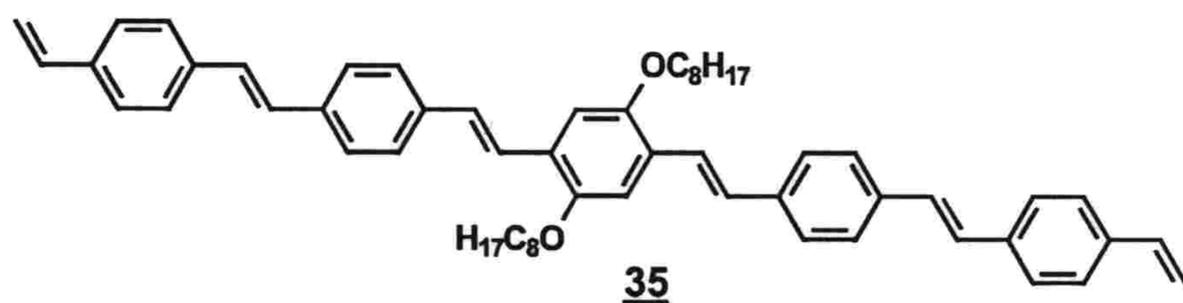
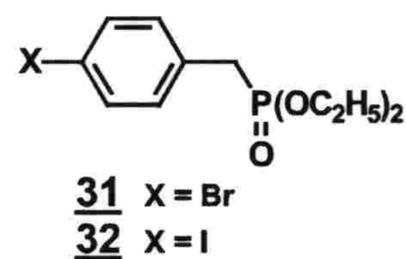
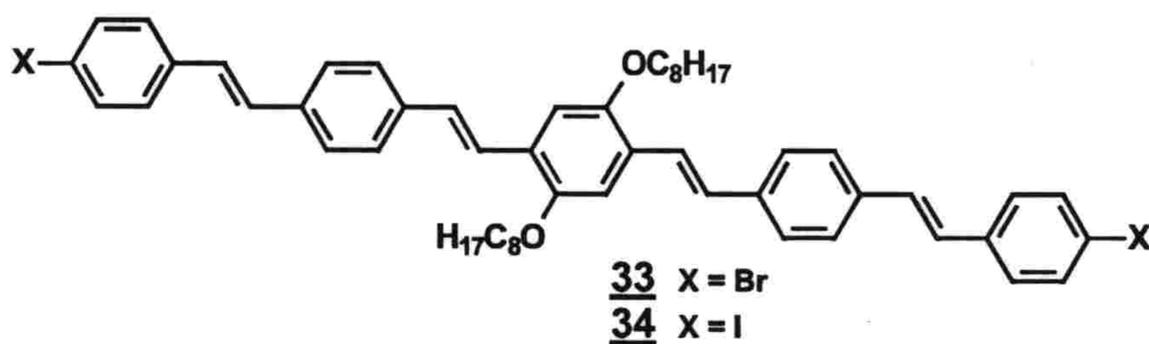
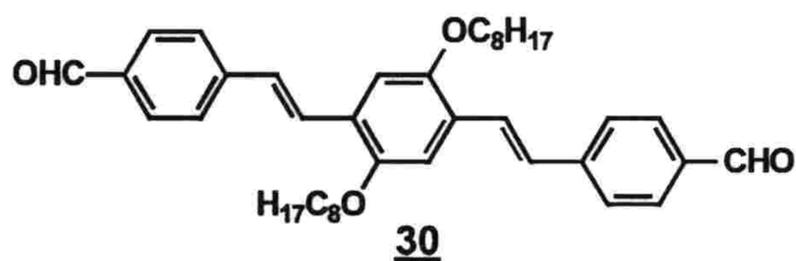
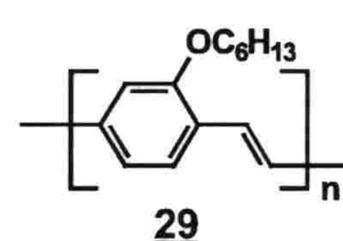
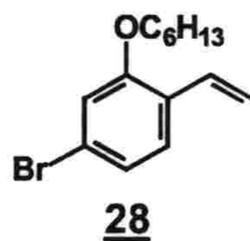
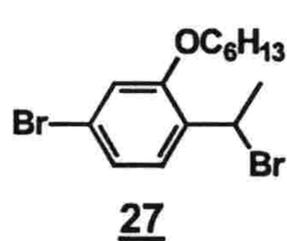
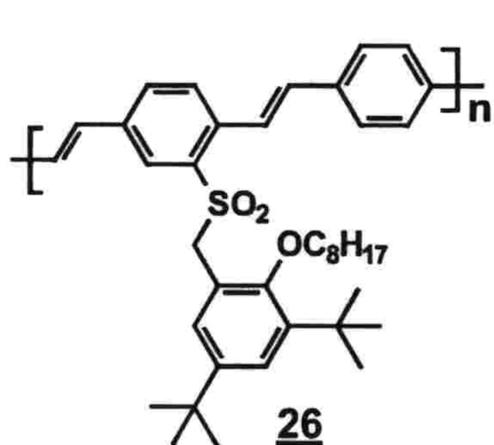
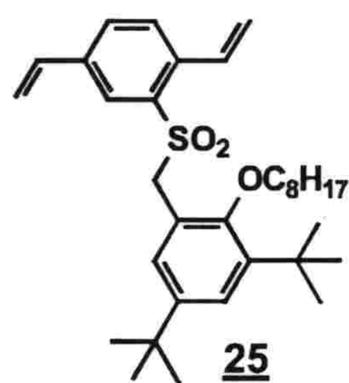
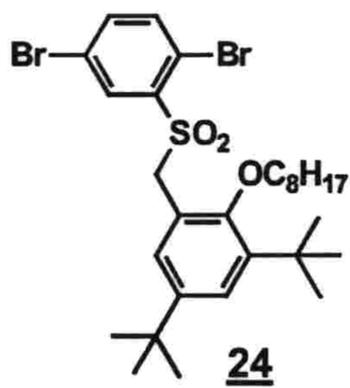
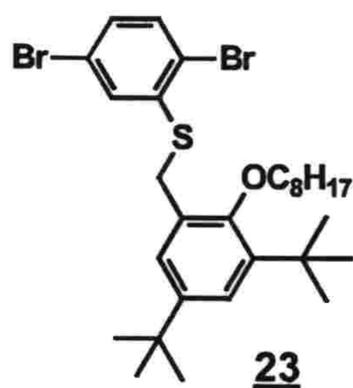
18  $n = 1, m = 1, R = C_8H_{17}$

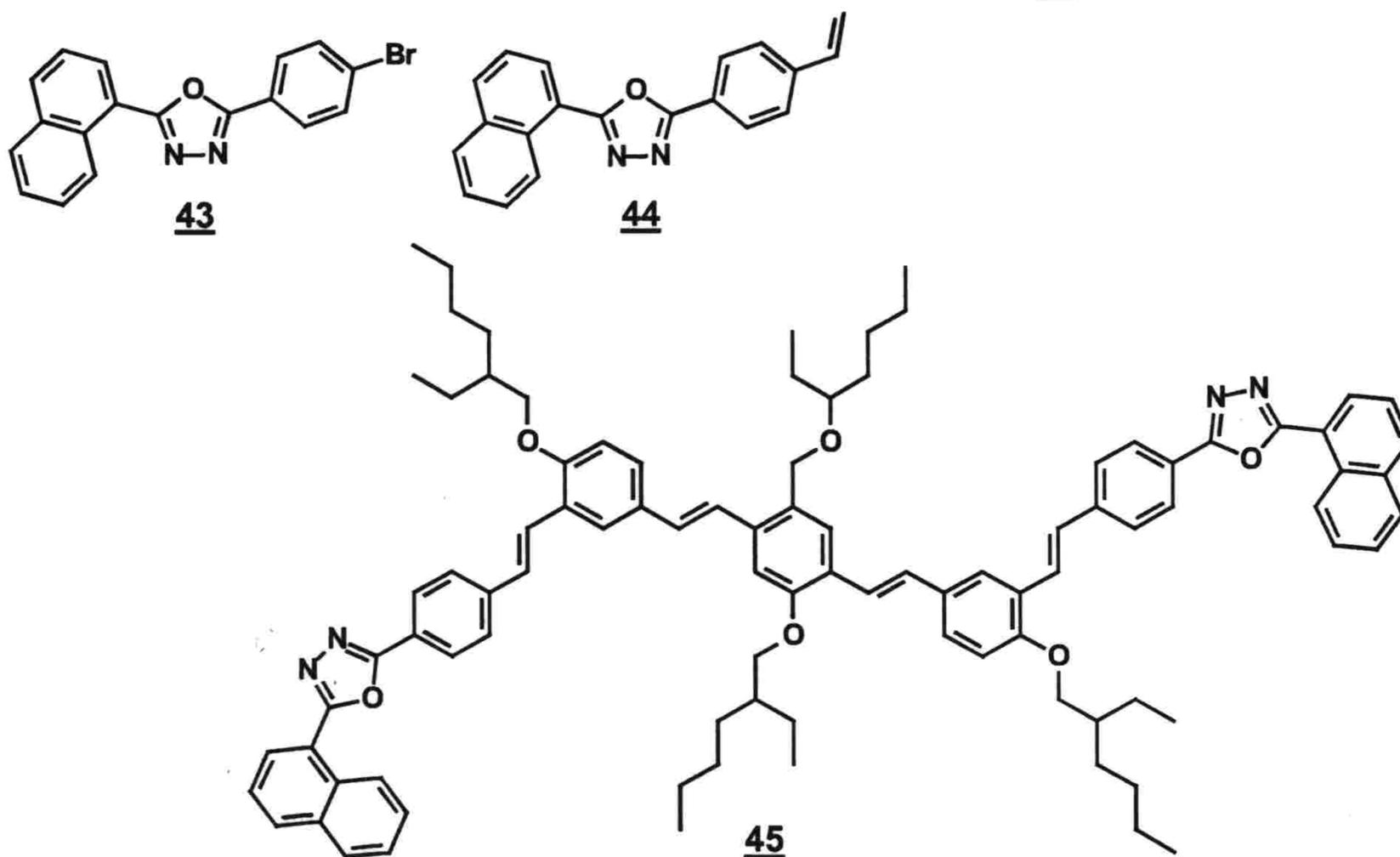
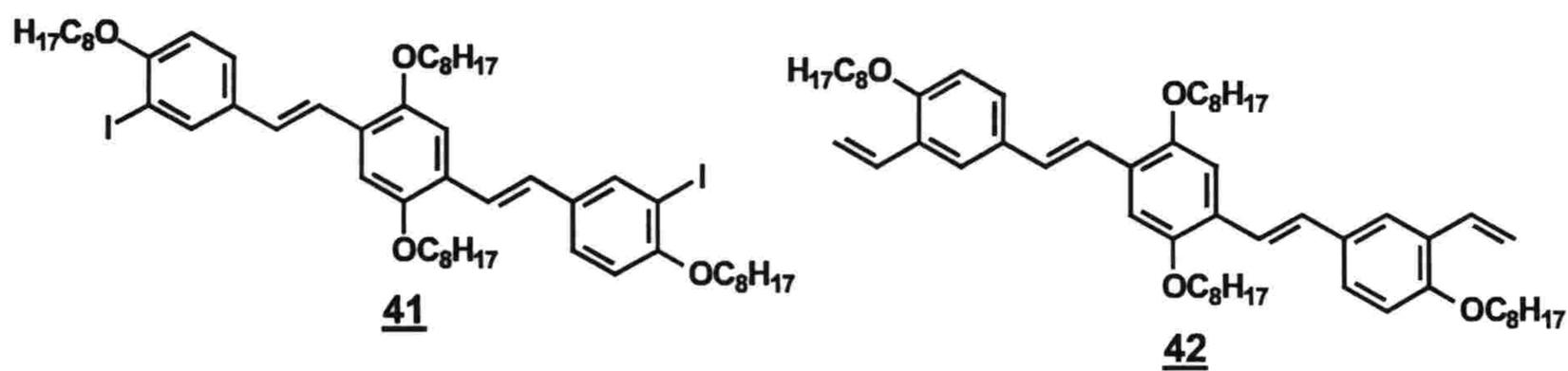
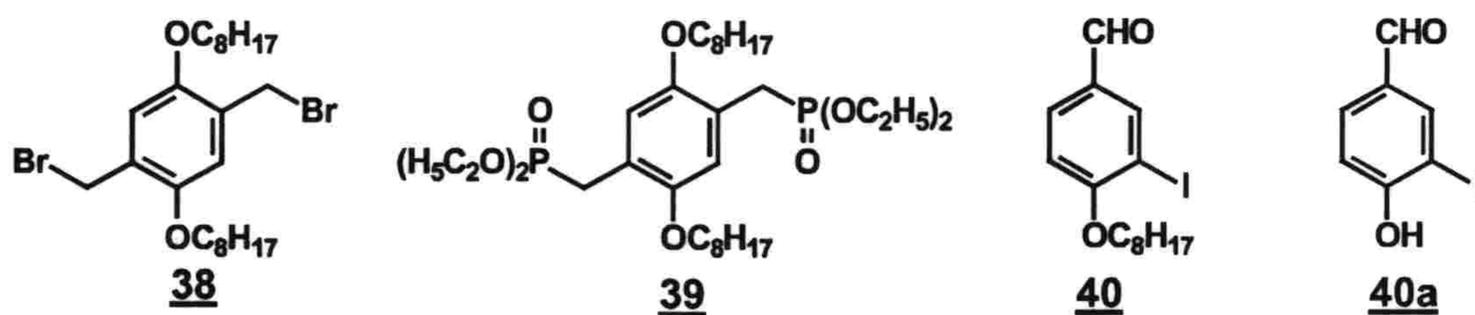
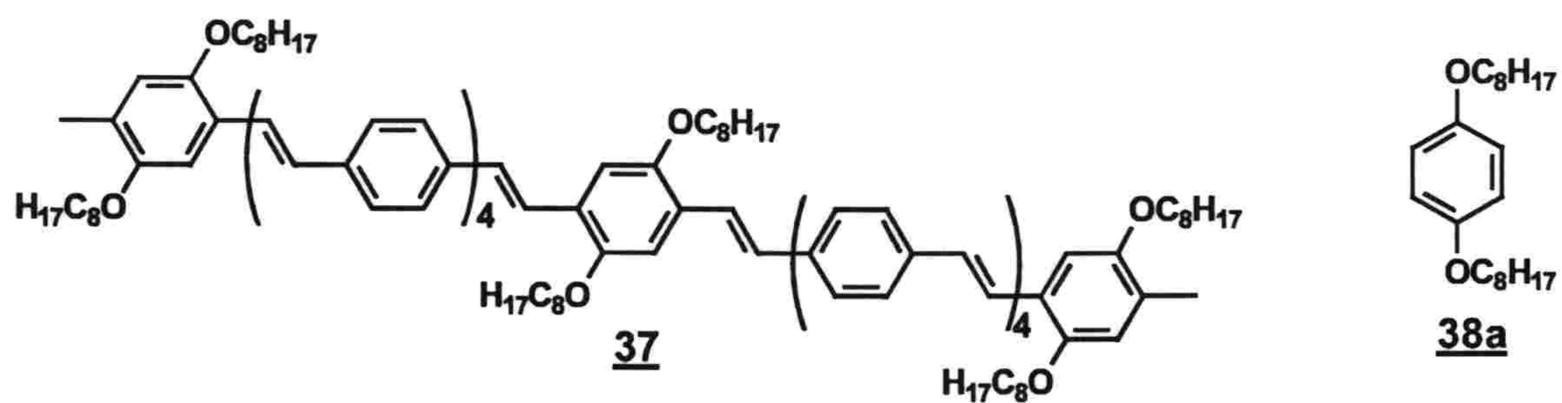


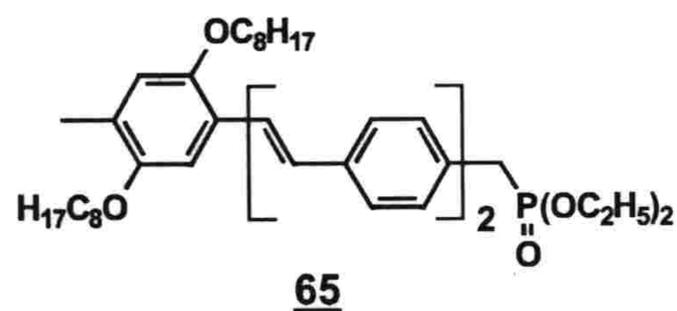
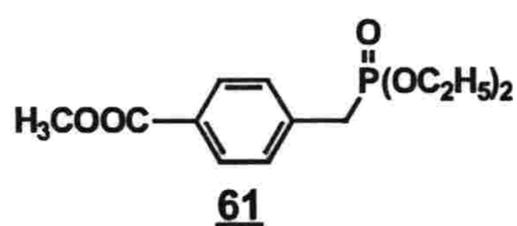
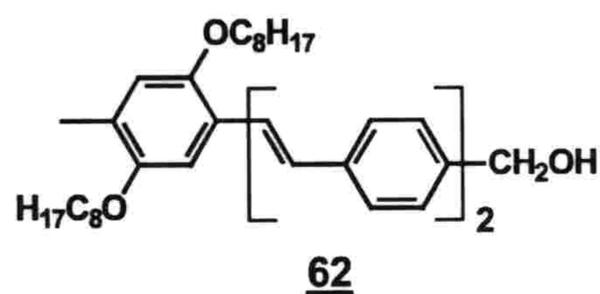
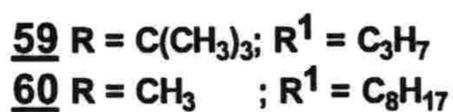
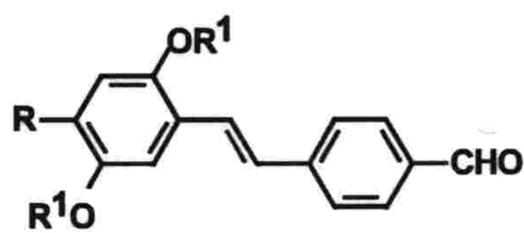
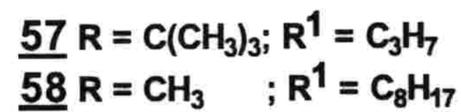
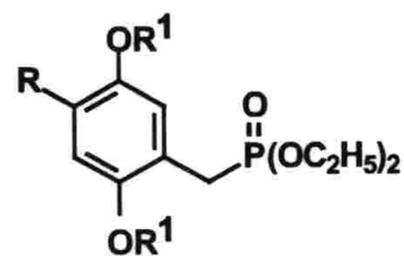
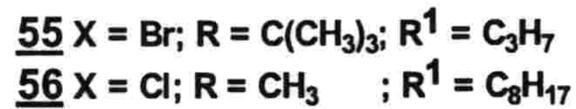
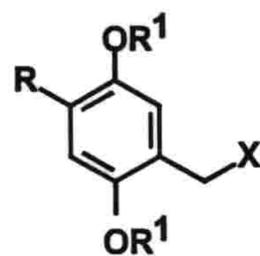
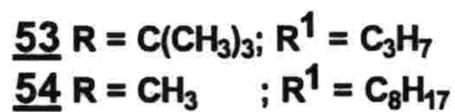
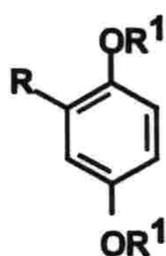
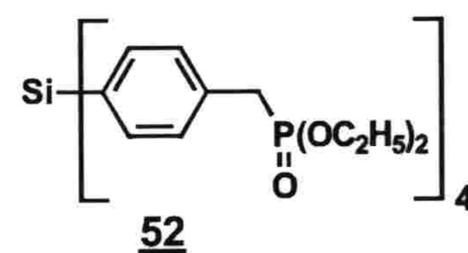
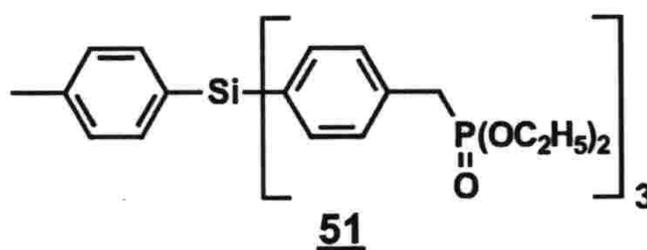
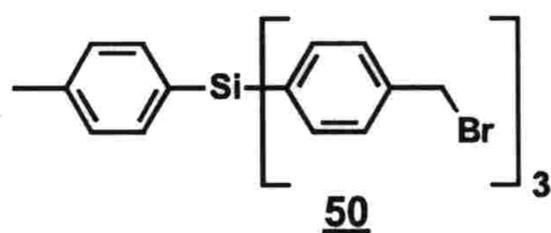
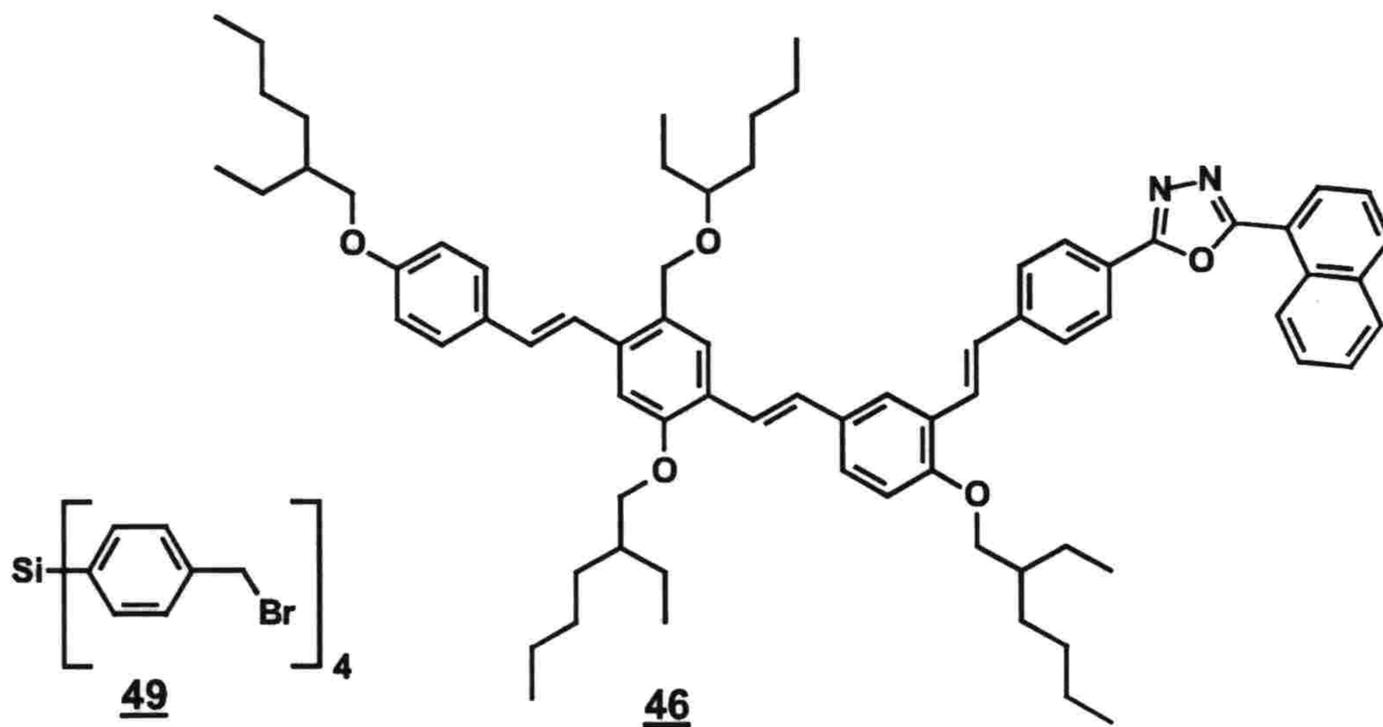
19  $R = SO_2C_{10}H_{21}$

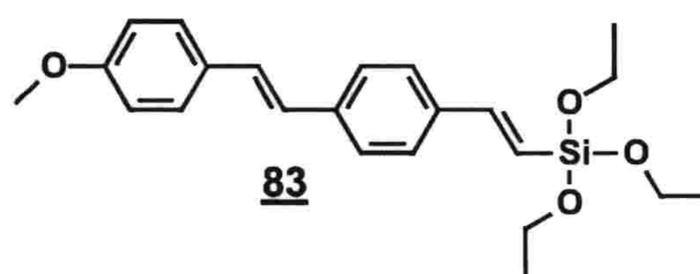
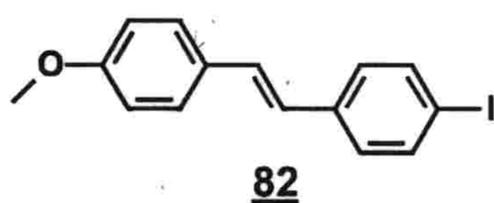
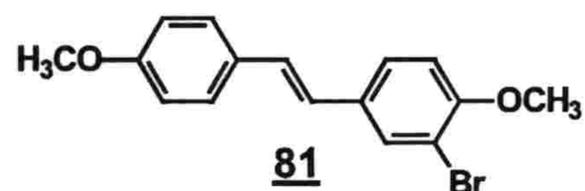
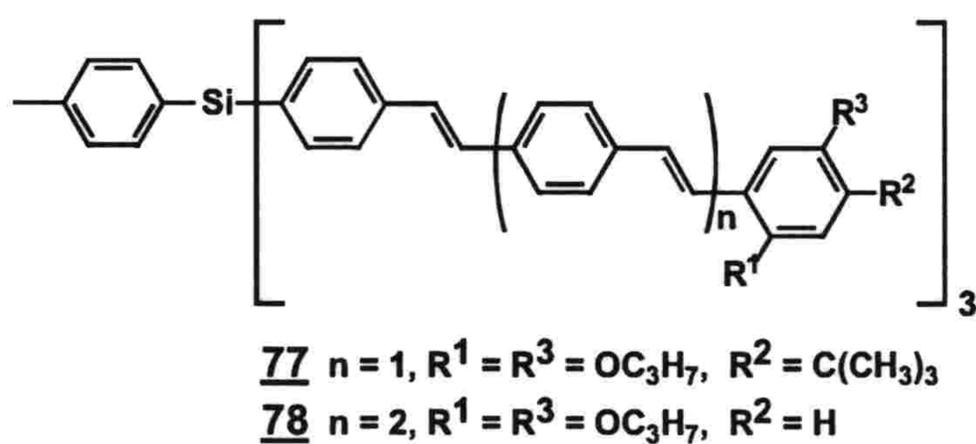
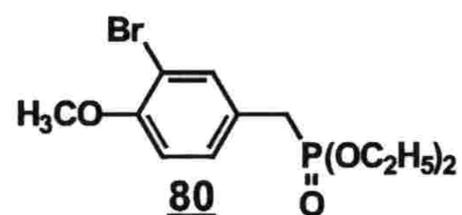
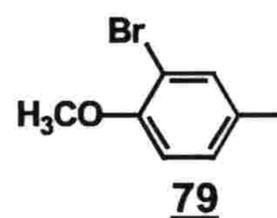
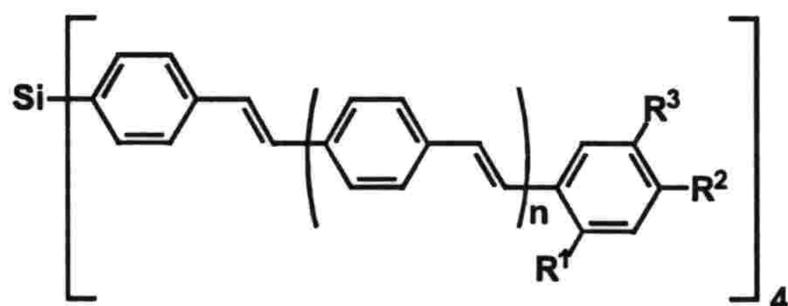
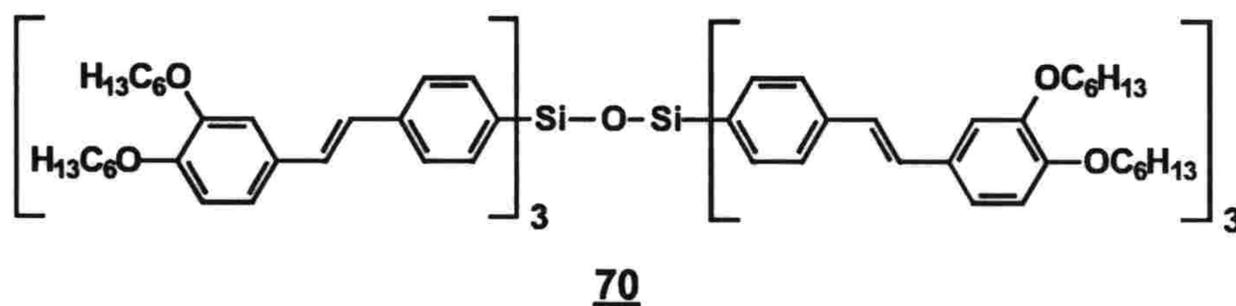
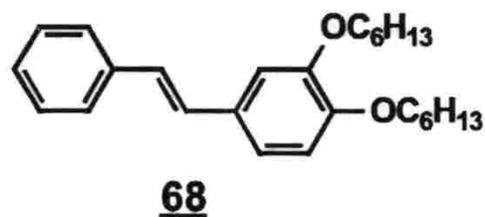
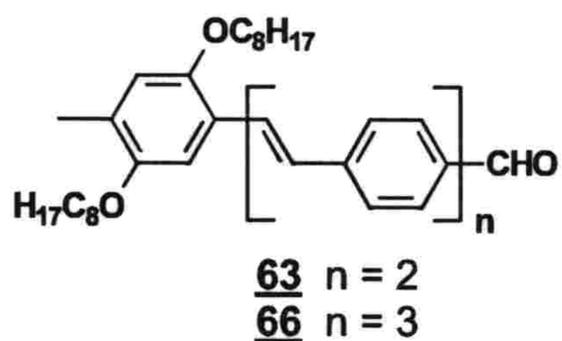
20  $R = CN$

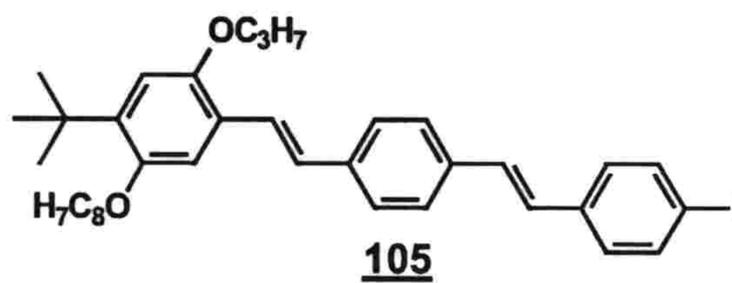
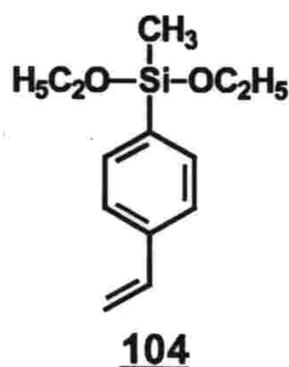
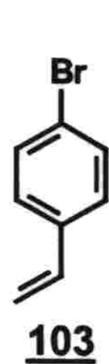
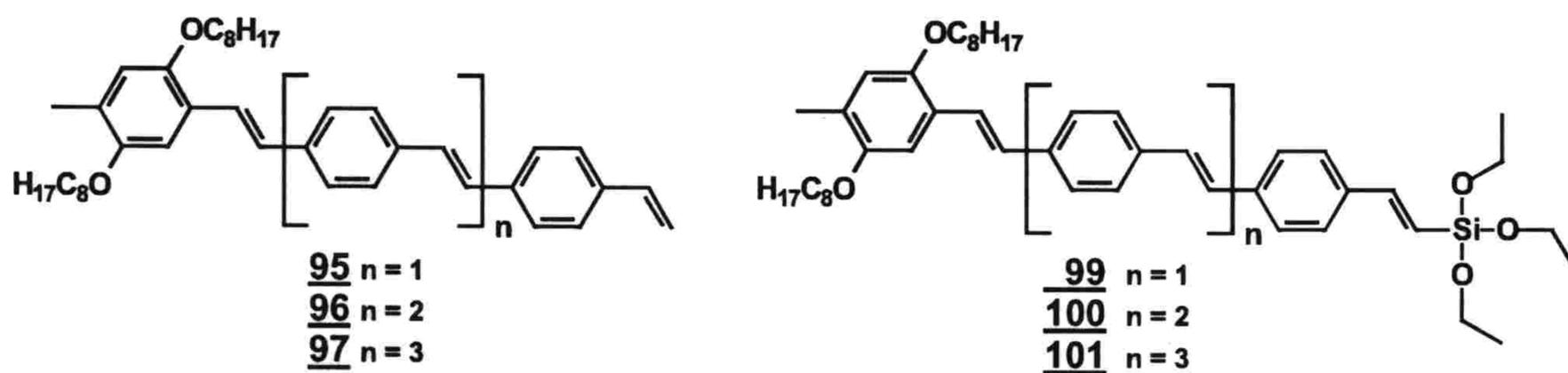
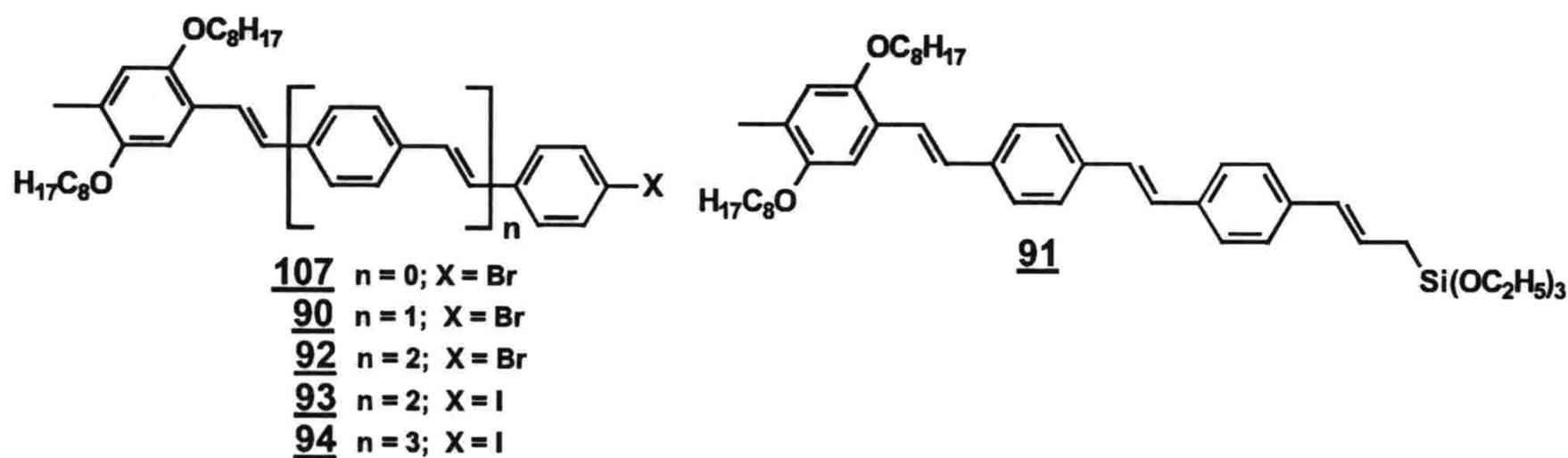
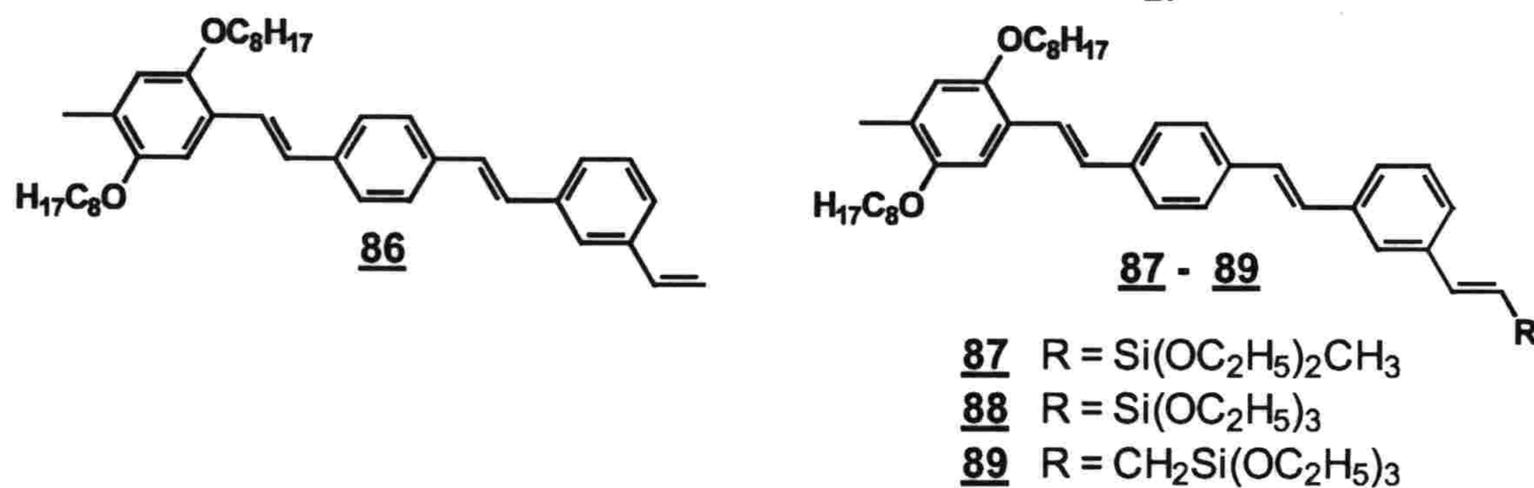
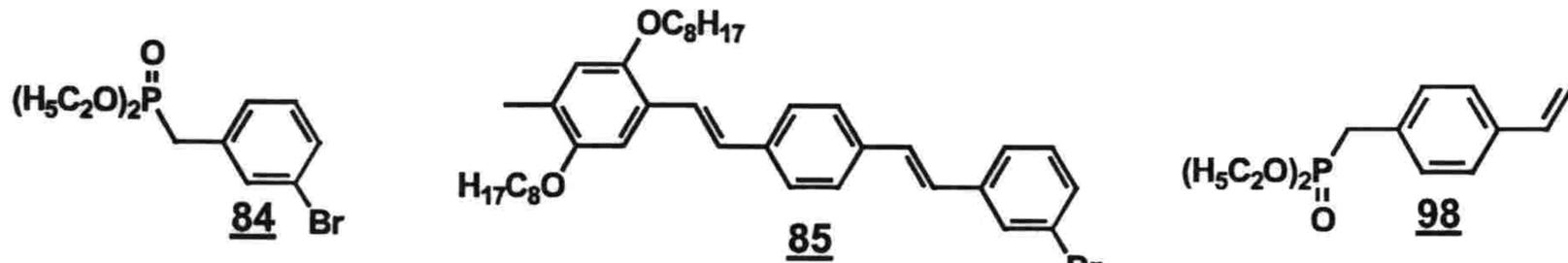


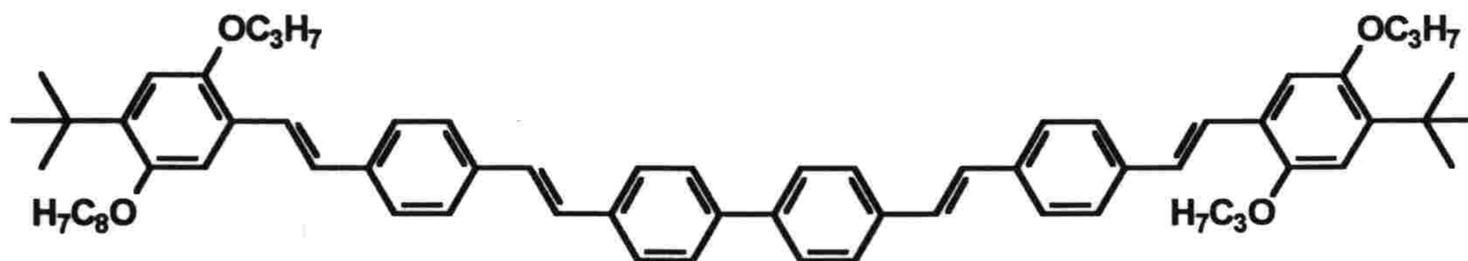
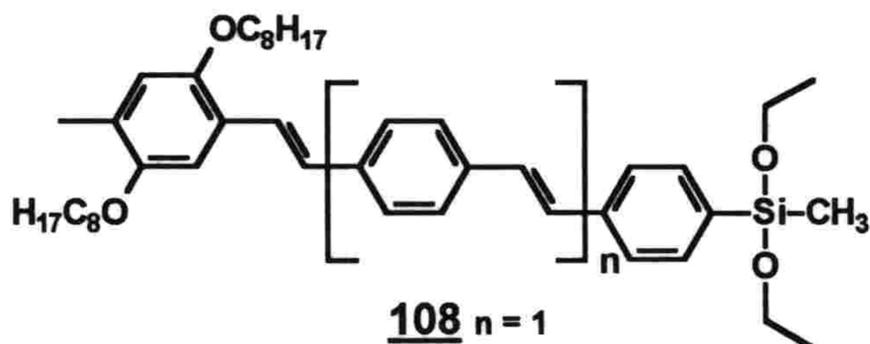
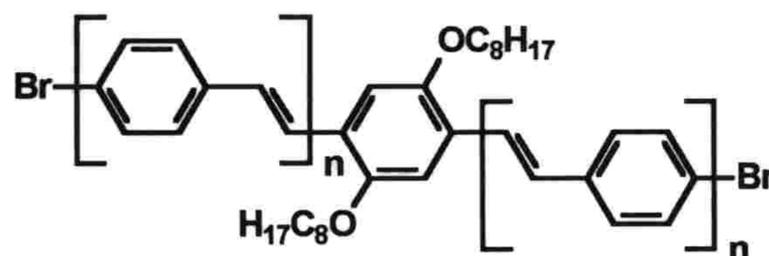
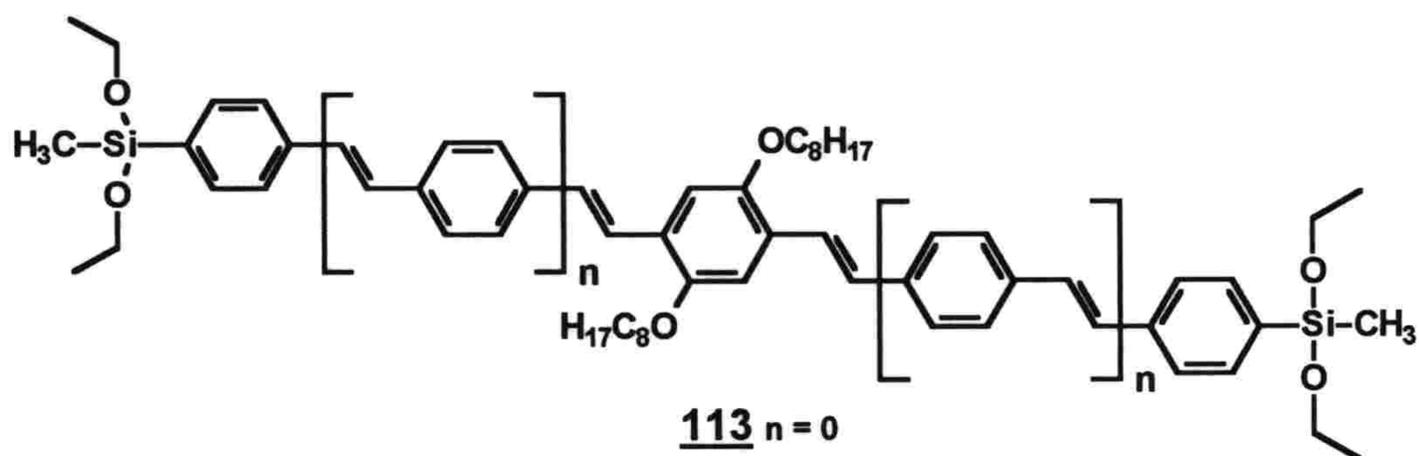
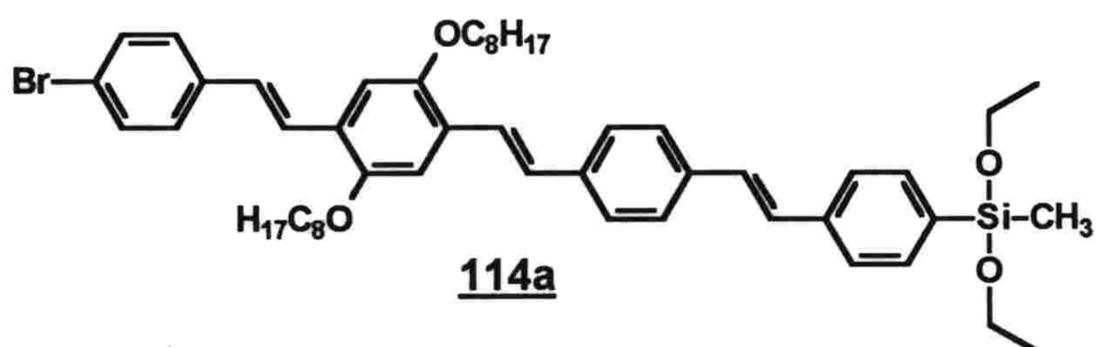
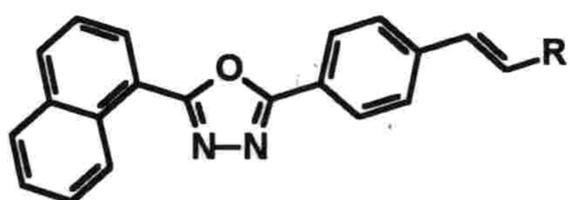
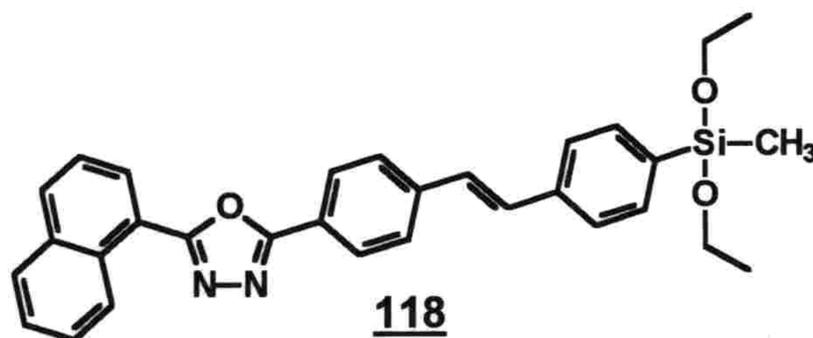


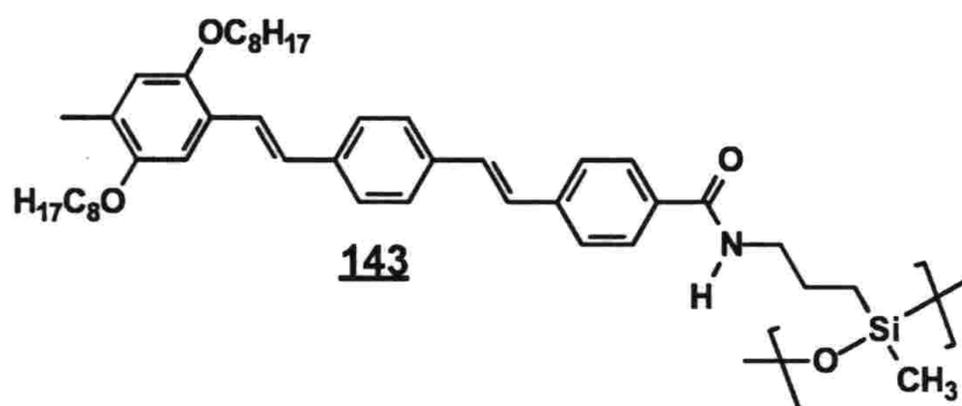
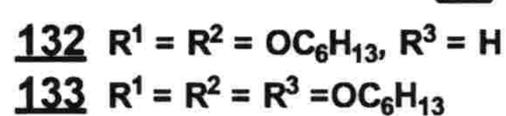
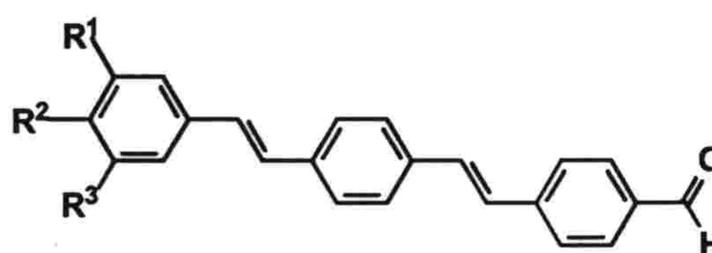
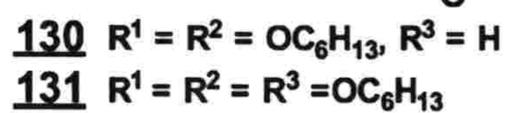
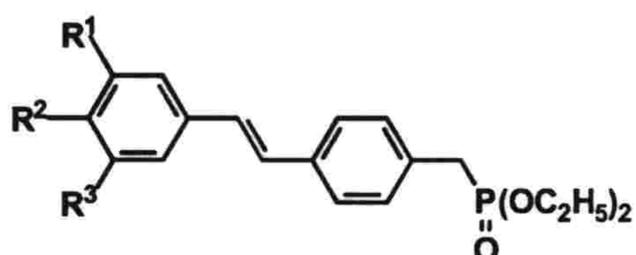
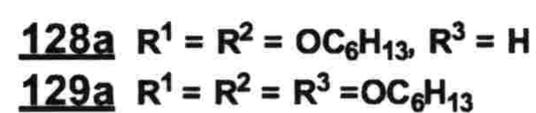
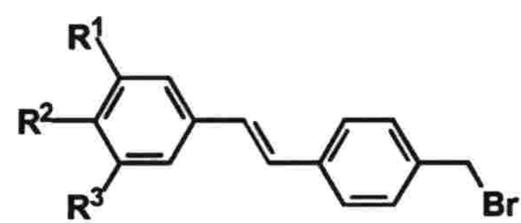
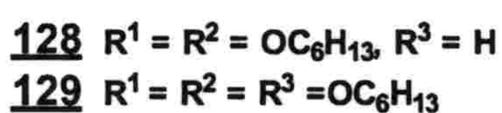
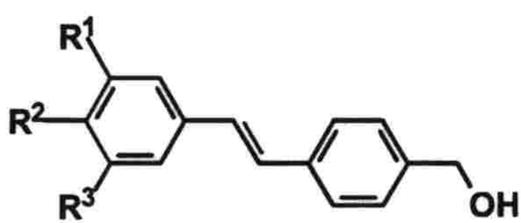
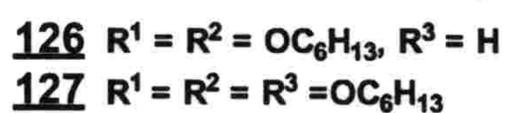
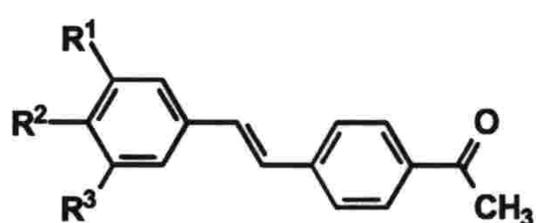
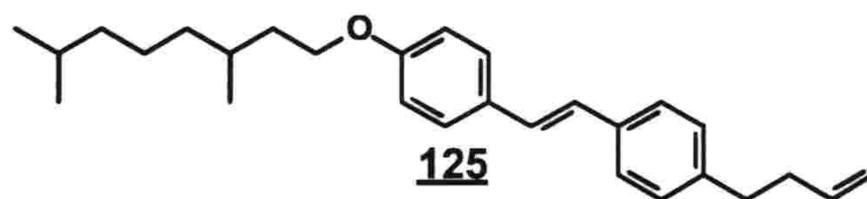
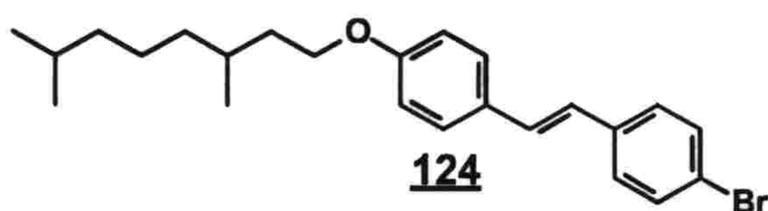
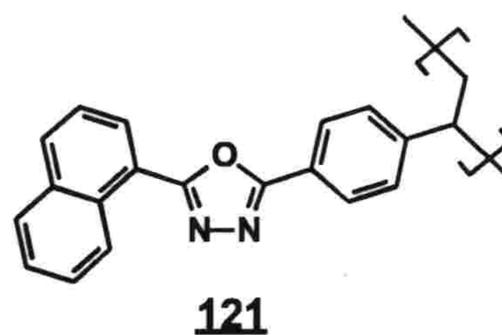
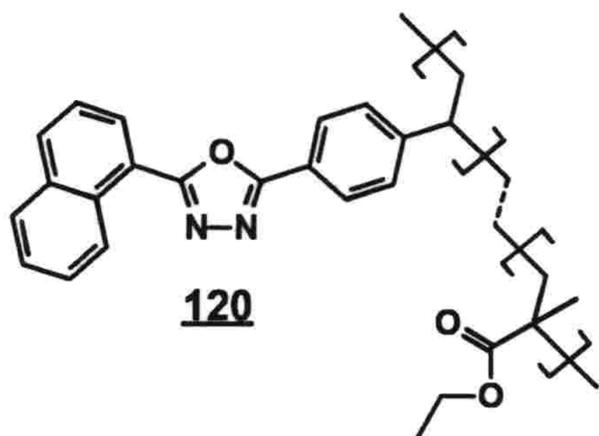


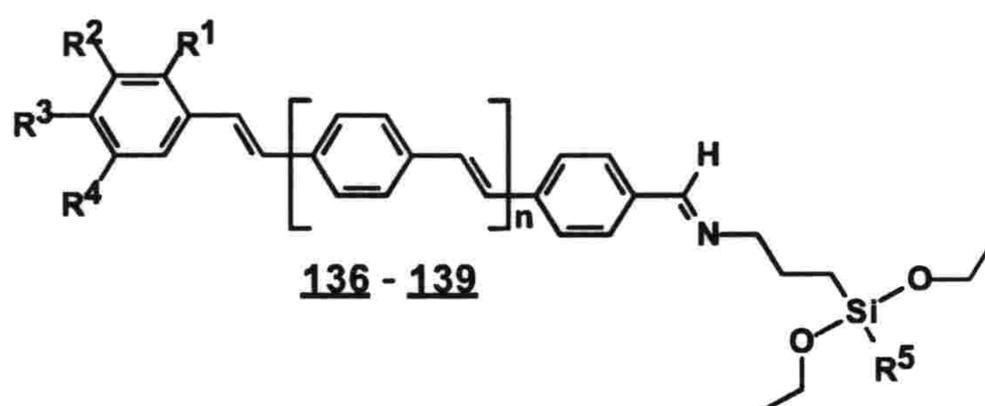




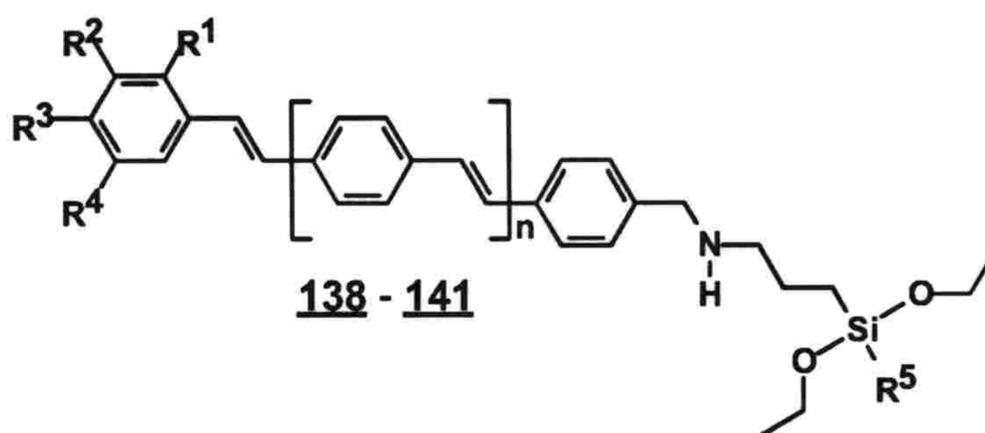


**106****108** n = 1**109** n = 2**110** n = 3**111** n = 0**112** n = 1**113** n = 0**114** n = 1**114a****115** R = Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>**116** R = Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>**117** R = CH<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>**118**





	n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
<b>134</b>	0	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>135</b>	0	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>136</b>	1	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>137</b>	1	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>



	n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
<b>138</b>	0	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>139</b>	0	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>140</b>	1	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>141</b>	1	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>