

Synthese und Reaktivität styrylsubstituierter *p*-Benzochinone

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
Isabella Brehm
geb. in Darmstadt

Mainz 2001

Mündliche Prüfung:

2002

Dekan:

Prof. Dr. H. Meier

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Januar 1998 bis September 2001 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Meier angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Meier für die großzügige Förderung und Betreuung dieser Arbeit sowie für hilfreiche Diskussionen und wertvolle Anregungen.

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Auszügen veröffentlicht:

1. I. Brehm, H. Meier, „Formation and Reactivity of 2-Styryl-1,4-benzoquinones“, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3307 – 3311
2. I. Brehm, S. Hinneschiedt, H. Meier, „1,4-Benzoquinones with Styryl Substituents“, in Vorbereitung

Die Disziplin, etwas niederzuschreiben, ist der erste Schritt, es Wirklichkeit werden zu lassen. In einem Gespräch kann man mit jeglicher Art von Unbestimmtheit davonkommen, oft ohne es zu bemerken. Aber die Gedanken zu Papier zu bringen, zwingt einen, konkret zu werden.

Lee Iacocca

Meinen Eltern
und
Ralph

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Synthese.....	5
2.1. Synthese der Vorstufen.....	6
2.1.1. Funktionalisierung substituierter Benzole.....	7
2.1.2. Funktionalisierung geschützter Hydrochinone.....	9
2.2. Aufbau der stilbenoiden Systeme.....	12
2.2.1. Darstellung von Stilben-Systemen über die Wittig-Horner-Reaktion.....	13
2.2.2. Darstellung von Stilben-Systemen mit cyano-substituierter Doppelbindung über die Knoevenagel-Kondensation.....	15
2.2.3. Probleme beim Aufbau der cyano-substituierten Stilbene.....	18
2.3. Abspaltung der Schutzgruppen.....	19
2.3.1. Wahl der Schutzgruppen zur Blockierung der Hydroxyfunktion.....	20
2.3.2. Spaltung der Methylether.....	22
2.3.3. Spaltung der Allylether.....	27
2.4. Oxidationen zu den chinoiden Zielstrukturen.....	29
3 (E/Z)-Isomerisierung der CN-substituierten Stilbene in Lösung.....	33
3.1. Charakterisierung der CN-substituierten Stilbene anhand der Protonen-NMR- Spektroskopie.....	34
3.2. Isomerisierungsmechanismus von Stilben.....	39
3.3. Mögliche Ursachen für die erleichterte Isomerisierung der cyano-substituierten Stilbene in Lösung.....	41
3.3.1. Eigenschaften von literaturbekannten stilbenoiden Systemen mit cyanosubstituierter Vinyleneinheit.....	41
3.3.2. Einfluß der Cyanogruppe auf das Isomerisierungsverhalten.....	43
3.4. Isomerisierungsverhalten der cyanosubstituierten Distyrylbenzole.....	47
4 Reaktivität der 2-Styryl-1,4-benzochinone und ihrer höheren Oligomere mit unsubstituierter olefinischer Doppelbindung.....	49
4.1. Thermische Diels-Alder Dimerisierung in Lösung.....	49
4.1.1. Strukturaufklärung anhand spektroskopischer Daten.....	49

4.1.2. Grenzorbitaltheoretische Überlegungen.....	55
4.2. Photochemische Diels-Alder Dimerisierung in Lösung.....	61
4.2.1. Diels-Alder Reaktion unter photochemischen Bedingungen.....	62
4.2.2. Licht-induzierte Reaktionen von Chinonen (Teil I).....	64
4.3. Topochemisch kontrollierte Dimerisierung im Festkörper.....	68
4.4. Reaktivität der höheren Oligomere.....	69
5 Reaktivität der aus den styrylsubstituierten 1,4-Benzochinonen	
hervorgegangenen Diels-Alder Dimere.....	72
5.1. Intramolekulare Umwandlung.....	72
5.1.1. Strukturaufklärung am Beispiel von Di-Ch1a	73
5.2. Nucleophile Addition.....	79
5.2.1. Spektroskopische Daten der Wasseraddukte Di-Ch1b (H ₂ O) und Di-Ch3b (H ₂ O).....	81
5.2.2. Spektroskopische Daten des Ethanoladdukts Di-Ch3c (EtOH).....	87
5.3. Rolle des Kieselgels.....	89
6 Reaktivität der 2-Styryl-1,4-benzochinone mit cyano-substituierter	
Doppelbindung.....	91
6.1. Reaktivität von Ch_{CN}1	92
6.1.1. Grenzorbitalbetrachtungen.....	93
6.2. Reaktivität von Ch_{CN}2	95
6.2.1. Grenzorbitalbetrachtungen.....	96
6.2.2. Mechanismen für die intramolekulare Umwandlung von Ch_{CN}2 / Photochemie von Chinonen (Teil II).....	98
7 Zusammenfassung.....	106
8 Experimenteller Teil.....	111
8.1. Synthese der Vorstufen.....	112
8.1.1. Darstellung des Oxidationsmittels: Silber(I)oxid.....	112
8.1.2. 1,4-Dihexylbenzol 2	112
8.1.3. 2-Brommethyl-1,4-dihexylbenzol 3	113
8.1.4. 2,5-Bis(brommethyl)-1,4-dihexylbenzol 4	114
8.1.5. 2,5-Dihexylbenzaldehyd 5	115
8.1.6. 1,4-Dibrom-2,5-dihexylbenzol 6	116

8.1.7.	2,5-Dihexylbenzol-1-methylenphosphonsäurediethylester 9	116
8.1.8.	4-Brombenzol-1-methylenphosphonsäurediethylester 10	117
8.1.9.	2,5-Dimethylbenzol-1-methylenphosphonsäurediethylester 11	118
8.1.10.	1,4-Bis(methylenphosphonsäurediethylester)-2,5-dihexylbenzol 12	119
8.1.11.	2,5-Dihexylbenzylcyanid 13	119
8.1.12.	4-Brom-2,5-dihexylbenzaldehyd 14	120
8.1.13.	2-Brommethyl-hydrochinondimethylether 16	121
8.1.14.	2,5-Bis(brommethyl)hydrochinondimethylether 17	122
8.1.15.	2-Chlormethyl-hydrochinondimethylether 18	123
8.1.16.	2,5-Bis(chlormethyl)hydrochinondimethylether 19	124
8.1.17.	2,5-Dimethoxybenzaldehyd 20	125
8.1.18.	2,5-Dimethoxytoluol 22	125
8.1.19.	5-Brom-2-(brommethyl)hydrochinondimethylether 23	126
8.1.20.	1,4-Bis(methylenphosphonsäurediethylester)-2,5-dimethoxybenzol 24	127
8.1.21.	2,5-Dimethoxyterephthalaldehyd 25	128
8.1.22.	1,4-Bis(cyanomethyl)-2,5-dimethoxybenzol 26	129
8.1.23.	(2,5-Dimethoxyphenyl)acetonitril 27	130
8.1.24.	2,5-Bis(2-propenyloxy)benzaldehyd 29	131
8.1.25.	2,5-Bis(dimethyl- <i>tert</i> -butylsilyloxy)benzaldehyd 30	132
8.1.26.	2,5-Dihydroxyterephthalaldehyd 31	132
8.1.27.	2,5-Bis(2-propenyloxy)terephthalaldehyd 32	133
8.2.	Aufbau der stilbenoiden Systeme.....	135
8.2.1.	(<i>E</i>)-1-(2,5-Dihexylphenyl)-2-(2,5-dimethoxyphenyl)ethen 33	135
8.2.2.	(<i>E</i>)-1-(4-Bromphenyl)-2-(2,5-dimethoxyphenyl)ethen 34	136
8.2.3.	(<i>E</i>)-1-(2,5-Dimethylphenyl)-2-[2,5-di(2-propenyloxy)phenyl]ethen 35	137
8.2.4.	(<i>E,E</i>)-2,5-Bis(2,5-dihexylstyryl)-1,4-dimethoxybenzol 36	138
8.2.5.	(<i>E,E</i>)-2,5-Bis(2,5-dimethoxystyryl)-1,4-dihexylbenzol 37	139
8.2.6.	(<i>E,E</i>)-2,5-Bis[2,5-(2-propenyloxy)styryl]-1,4-dihexylbenzol 38	140
8.2.7.	(<i>Z</i>)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(2,5-dimethoxyphenyl)acrylnitril 39a	142
8.2.8.	(<i>E</i>)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(2,5-dimethoxyphenyl)acrylnitril 39b	142
8.2.9.	(<i>Z</i>)-2-(2,5-Dimethoxyphenyl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 40a	144
8.2.10.	(<i>E</i>)-2-(2,5-Dimethoxyphenyl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 40b	145
8.2.11.	(<i>Z</i>)-3-[4-[(<i>Z</i>)-2-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dimethoxyphenyl]-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 41a	146

8.2.12.	(Z)-3-[4-[(E)-2-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dimethoxyphenyl]-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 41b	147
8.2.13.	(E)-3-[4-[(E)-2-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dimethoxyphenyl]-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 41c	148
8.2.14.	(Z)-3-[4-[(Z)-2-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-di(2-propenyloxy)phenyl]-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 42a	149
8.2.15.	(Z)-3-[4-[(E)-2-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-di(2-propenyloxy)phenyl]-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 42b	150
8.2.16.	(E)-3-[4-[(E)-2-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-di(2-propenyloxy)phenyl]-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 42c	151
8.2.17.	(Z)-2-[4-[(Z)-1-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dimethoxyphenyl]-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 43a	152
8.2.18.	(Z)-2-[4-[(E)-1-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dimethoxyphenyl]-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 43b	153
8.2.19.	(E)-2-[4-[(E)-1-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dimethoxyphenyl]-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 43c	154
8.2.20.	2-(2,5-Dihexylphenyl)essigsäureimido-[4-(dimethyl- <i>tert</i> -butylsilyloxy)-2-formylphenyl]-ester 44	154
8.2.21.	(Z)-2-(2,5-Dimethoxyphenyl)-3-(4-brom-2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 45	155
8.2.22.	(Z)-1-(4-Brom-2,5-dihexylphenyl)-2-(2,5-dimethoxyphenyl)-1-hepten-3-on 46	156
8.3.	Abspaltung der Schutzgruppen.....	158
8.3.1.	(E)-2-[2-(2,5-Dihexylphenyl)ethenyl]hydrochinon 47	158
8.3.2.	(E)-2-[2-(4-Bromphenyl)ethenyl]hydrochinon 48	159
8.3.3.	(E,E)-2,5-Bis(2,5-dihexylstyryl)hydrochinon 49	160
8.3.4.	(Z)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(5-hydroxy-2-methoxyphenyl)acrylnitril 50a	161
8.3.5.	(E)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(5-hydroxy-2-methoxyphenyl)acrylnitril 50b	162
8.3.6.	(E)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(2,5-dihydroxyphenyl)acrylnitril 51	163
8.3.7.	3-(2,5-Dihexylphenyl)-6-hydroxy-2 <i>H</i> -chromen-2-on 52	164
8.3.8.	(Z)-2-(5-Hydroxy-2-methoxyphenyl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 53a	165
8.3.9.	(E)-2-(5-Hydroxy-2-methoxyphenyl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 53b	167
8.3.10.	(Z)-2-(2,5-Dihydroxyphenyl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 54	168
8.3.11.	(E)-2-[2-(2,5-Dimethylphenyl)ethenyl]hydrochinon 55	168
8.3.12.	(E,E)-2,5-Bis[2,5-dihydroxystyryl]-1,4-dihexylbenzol 56	170
8.3.13.	(Z)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-{4-[2-(2,5-dihexylphenyl)-3-iminopropyl]-2,5-dihydroxyphenyl}acrylnitril 57	171

8.4. Oxidation zu den monomeren Zielverbindungen.....	173
8.4.1. (E)-2-[2-(4-Bromphenyl)ethenyl]benzochinon Ch2	173
8.4.2. (E)-2-[2-(2,5-Dimethylphenyl)ethenyl]benzochinon Ch3	174
8.4.3. 2-((E)-2-{4-[(E)-2-(3,6-Dioxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)ethenyl]-2,5-dihexylphenyl}ethenyl)-benzochinon Ch5	175
8.4.4. (E)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)acrylnitril Ch_{CN1}(E)	176
8.4.5. (Z)-3-(3,6-Dioxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril Ch_{CN1}(Z)	177
8.4.6. (Z)-2-(3,6-Dioxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril Ch_{CN2}	177
8.5. Folgeprodukte der 2-Styryl-1,4-benzochinone.....	179
8.5.1. <i>rel</i> -(4a <i>S</i> ,4b <i>R</i> ,8a <i>S</i> ,9 <i>R</i>)-9-(2,5-Dihexylphenyl)-8a-[(E)-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-4a,4b,8a,9-tetrahydrophenanthren-1,4,5,8-tetraon Di-Ch1	179
8.5.2. <i>rel</i> -(4a <i>S</i> ,4b <i>R</i> ,8a <i>S</i> ,9 <i>R</i>)-9-(4-Bromphenyl)-8a-[(E)-2-(4-bromphenyl)ethenyl]-4a,4b,8a,9-tetrahydrophenanthren-1,4,5,8-tetraon Di-Ch2	180
8.5.3. <i>rel</i> -(4a <i>S</i> ,4b <i>R</i> ,8a <i>S</i> ,9 <i>R</i>)-9-(2,5-Dimethylphenyl)-8a-[(E)-2-(2,5-dimethylphenyl)ethenyl]-4a,4b,8a,9-tetrahydrophenanthren-1,4,5,8-tetraon Di-Ch3	181
8.5.4. <i>c</i> -2,t-4-Bis(2,5-dimethylphenyl)- <i>r</i> -1,t-3-bis(3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-cyclobutan Di-Ch3[2+2]	182
8.5.5. Oligomere von (E,E)-2,5-Bis(2,5-dihexylstyryl)- <i>p</i> -benzochinon Ch4: Oligo-Ch4	183
8.5.6. Oligomere des Bis-Chinons Ch5: Oligo-Ch5	184
8.5.7. <i>rel</i> -(1 <i>S</i> ,8 <i>S</i> ,13 <i>R</i> ,14 <i>R</i> ,15 <i>R</i> ,16 <i>R</i>)-14,15-Bis(2,5-dihexylphenyl)pentacyclo-[6.6.2.0 ^{2,7} .0 ^{8,13} .0 ^{13,16}]hexadeca-2(7),4,10-trien-3,6,9,12-tetraon Di-Ch1a	185
8.5.8. <i>rel</i> -(1 <i>S</i> ,8 <i>S</i> ,13 <i>R</i> ,14 <i>R</i> ,15 <i>R</i> ,16 <i>R</i>)-14,15-Bis(4-bromphenyl)pentacyclo-[6.6.2.0 ^{2,7} .0 ^{8,13} .0 ^{13,16}]hexadeca-2(7),4,10-trien-3,6,9,12-tetraon Di-Ch2a	186
8.5.9. <i>rel</i> -(1 <i>S</i> ,8 <i>S</i> ,13 <i>R</i> ,14 <i>R</i> ,15 <i>R</i> ,16 <i>R</i>)-14,15-Bis(2,5-dimethylphenyl)pentacyclo-[6.6.2.0 ^{2,7} .0 ^{8,13} .0 ^{13,16}]hexadeca-2(7),4,10-trien-3,6,9,12-tetraon Di-Ch3a	187
8.5.10. <i>rel</i> -(1 <i>S</i> ,8 <i>S</i> ,13 <i>R</i> ,14 <i>R</i> ,15 <i>R</i> ,16 <i>R</i>)-14,15-Bis(2,5-dipropoxyphenyl)pentacyclo-[6.6.2.0 ^{2,7} .0 ^{8,13} .0 ^{13,16}]hexadeca-2(7),4,10-trien-3,6,9,12-tetraon Di-Ch6a	188
8.5.11. <i>rel</i> -(8a <i>S</i> ,9 <i>R</i> ,10 <i>R</i>)-9-(2,5-Dihexylphenyl)-8a-[(E)-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-8a <i>H</i> -9,10-dihydro-1,4,5,10-tetrahydroxy-phenanthren-8-on Di-Ch1b (H ₂ O).....	189
8.5.12. <i>rel</i> -(8a <i>S</i> ,9 <i>R</i> ,10 <i>R</i>)-9-(2,5-Dimethylphenyl)-8a-[(E)-2-(2,5-dimethylphenyl)ethenyl]-8a <i>H</i> -9,10-dihydro-1,4,5,10-tetrahydroxy-phenanthren-8-on Di-Ch3b (H ₂ O).....	191

8.5.13. <i>rel</i> -(8a <i>S</i> ,9 <i>R</i> ,10 <i>R</i>)-9-(2,5-Dimethylphenyl)-8a-[(<i>E</i>)-2-(2,5-dimethylphenyl)ethenyl]-10-ethoxy-8a <i>H</i> -9,10-dihydro-1,4,5-trihydroxy-phenanthren-8-on DiCh3c (EtOH).....	192
8.5.14. 3-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)-5-hydroxy-1-benzofuran BF_{CN}2	193
9 Literaturverzeichnis	195

1 Einleitung

Motivation

Unter den Polymeren mit konjugiertem π -Elektronensystem nehmen die Poly(*p*-phenylvinylene) [PPV] eine herausragende Stellung ein. Ihre aus der Konjugation resultierenden interessanten elektrophysikalischen und elektrooptischen Eigenschaften führen zu einem breitgefächerten Anwendungspotential, dessen Spektrum über ihren Einsatz als Halbleiter, Photoleiter oder negative Photoresists über den Bereich der Nichtlinearen Optik bis hin zu elektrolumineszierenden Systemen reicht^[1]. Aufgrund ihrer Vielseitigkeit stellen die PPV's eine für die Materialwissenschaft vielversprechende und daher aktuell stark untersuchte Verbindungsklasse dar.

Die Synthese monodisperser Oligophenylvinylene (OPV) war bereits Thema meiner ersten forschungsorientierten Arbeiten. Der Aufbau dieser Systeme erfolgte nach einer von Stalmach et al. entwickelten Syntheseroute^[2]. Durch die Einführung löslichkeitsvermittelnder Seitenketten gelang erstmals die Herstellung von OPV-Systemen, deren optische Eigenschaften denen des Polymers entsprechen. Aus dem Absorptionsverhalten der monodispersen OPV's konnte die Effektive Konjugationslänge (EKL) des Polymers mit 11 konjugierten Stilbeneinheiten ermittelt werden^[2].

Neben ihren vielfältigen positiven Eigenschaften besitzen vor allem die mit elektronenliefernden Seitenketten substituierten PPV-Systeme auch einen gravierenden Nachteil: Ihre relativ hohe Elektronendichte hat eine deutlich erhöhte Oxidationsempfindlichkeit zur Folge.

Unter dem Aspekt des oxidativen Abbaus stilbenoider Systeme wurden in unserem Arbeitskreis bereits Dendrimere untersucht, die aus Stilben- bzw. Distyrylbenzol-Einheiten aufgebaut sind^[3]. Die Analyse ihrer thermo-oxidativen Stabilität in Anwesenheit von Luftsauerstoff erfolgte mit Hilfe von Chemolumineszenzmessungen (CL). Das beobachtete Verhalten der Dendrimere zeigt große Ähnlichkeit mit Ergebnissen von CL-Experimenten an PPV's^[4,5]. Die dendritisch verknüpften stilbenoiden Chromophore erfahren bereits bei relativ niedrigen Temperaturen (300 K) einen weitgehenden Abbau ihrer olefinischen Doppelbindungen durch Reaktion mit in der Probe gelöstem Sauerstoff. Dieser Abbau bedingt einen drastischen Verlust der funktionellen Eigenschaften der Probe.

Die vorzeitige Alterung der PPV-Systeme durch oxidativen Abbau führt zum Beispiel bei ihrer technischen Anwendung in Leuchtdioden auf Polymerbasis zu einer stark limitierten Betriebsdauer der OLED's (Organic Light Emitting Diodes). Seit der Entdeckung der Elektrolumineszenz bei konjugierten Polymeren im Jahre 1990 von Burroughes et al.^[6] finden auch heute noch Poly(*p*-phenylenvinylene), jedoch mit unterschiedlichen Substituenten, breitesten Anwendung als Emittiermaterial beim Aufbau der OLED's. Sie besitzen im Vergleich mit den herkömmlichen anorganischen Leuchtdioden verschiedene Vorteile, wozu ihre Flexibilität, die leichte Verarbeitung von Polymeren und die Gewichtsersparnis zählen. Während es im letzten Jahrzehnt gelungen ist, den gesamten sichtbaren Bereich der Farbskala abzudecken, und die Intensität des emittierten Lichts mittlerweile Werte erreicht, die im Bereich von LCD-Anzeigen (Liquid Crystal Display) liegen, stellt die Verlängerung der Betriebsdauer auch heute noch eine große Herausforderung dar. Die mit der Zeit schwächer werdende Emission der organischen Leuchtdioden führt über schwarze Flecken, die nicht mehr emittieren, schließlich zum völligen Versagen^[7-9]. Unter anderem erbrachte der durch Einkapselung erreichte Ausschluß von Umwelteinflüssen eine Steigerung der Lebensdauer von hundert auf einige tausend Stunden^[10], wodurch zwar das Potential auf diesem Gebiet deutlich wird, was aber für verschiedene technische Anwendungen noch nicht ausreicht.

Mehrere Arbeiten über mögliche Abbaumechanismen stellen vor allem die Empfindlichkeit der organischen Leuchtdiode gegenüber Sauerstoff in den Vordergrund^[8,10-11]. Neben dem Abbau des Elektrodenmaterials^[7,8,10] und elektrochemischen Prozessen an der Grenzfläche zwischen organischem Material und Elektrode^[9] stellt die Oxidation des Polymers den wichtigsten Alterungsprozeß dar. Dabei greift der Sauerstoff vor allem die vinylicischen Doppelbindungen an, wodurch die Kette gespalten wird und es zur Ausbildung aromatischer Aldehyde, später auch zu höheren Oxidationsprodukten wie Anhydriden kommt^[11]. Die Photo-Oxidation von PPV hat außerdem zu einem weiteren Produkt geführt, einer Oxetan-Struktur, die aus der Reaktion von Sauerstoff mit dem Benzolring resultiert^[12]. Photolumineszenz und Elektrolumineszenz von PPV's hängen beide mit Excitonen-Emission zusammen, die in dem einen Fall durch Licht, in dem anderen durch elektrische Anregung herbeigeführt wird. So konnten viele Photo-Abbauprodukte durch Bestrahlung konjugierter Polymere auch in OLED's nachgewiesen werden^[12-14].

Alle Untersuchungen ergeben eindeutig, daß eine oxidierte Form der PPV's das primäre Abbauprodukt darstellt. Als Sekundärprodukte treten Vernetzungen unter C-C-Verknüpfung auf.

Zielsetzung

Ziel der Arbeit war es, eine Substanzklasse aufzubauen, die in Form des *p*-Benzochinons - als möglichem Oxidationsprodukt - den Grundkörper eines oxidierten Stilbens aufweist. Die styrylsubstituierten 1,4-Benzochinone (Abb. 1.1) erfüllen diese Voraussetzung, wobei die Konjugation des zugrunde liegenden OPV's durch den chinoiden Charakter in eine Kreuzkonjugation umgewandelt wird. Durch Untersuchung der synthetisierten Systeme sollen neue Erkenntnisse hinsichtlich ihrer Stabilität bzw. Reaktivität gewonnen werden.

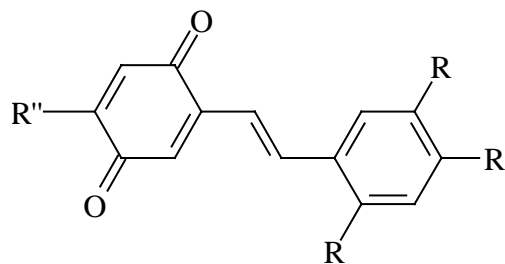


Abb. 1.1 Styrylsubstituierte 1,4-Benzochinone

Bisher publizierte Arbeiten zu vinylsubstituierten 1,4-Benzochinonen konzentrieren sich vor allem auf ihr photochemisches Reaktionsverhalten^[15-20].

Erste Ansätze zum Aufbau styrylsubstituierter *p*-Benzochinone aus meiner Diplomarbeit ergaben eine sehr hohe Reaktivität von Systemen mit in 2,5-Stellung dipropoxysubstituierten Benzolringen^[21], was bereits bei ihrer Herstellung zu der Bildung zunächst nicht identifizierter Folgeprodukte führte. Mit dem Ziel, isolierbare Verbindungen zu erhalten, die eine gezielte Untersuchung ermöglichen, sollen nun zunächst Alkyl- anstelle von Alkoxygruppen als Seitenketten eingesetzt werden.

Styrylsubstituierte *p*-Benzochinone sind als Modellverbindung für ein mögliches, bereits sehr weit oxidiertes Abbauprodukt von OPV's bzw. PPV's von Interesse, da ihr Reaktionsverhalten Hinweise auf sekundäre Abbauprozesse geben kann, die z. B. zu dem frühzeitigen Versagen der Leuchtdioden auf Polymerbasis beitragen. Die durch Oxidation entstehenden Carbonylgruppen fungieren bereits als Quenchzentren, z. T. indem sie aufgrund ihrer starken Elektronenaffinität zur Dissoziation des Excitons führen^[11,14]. Ein weiteres bei Carbonylverbindungen beobachtetes Phänomen stellt das Intersystem Crossing in den nicht lumineszierenden Triplett-Zustand dar^[22]. Diese Prozesse stehen in Zusammenhang mit der in der Anfangsphase abnehmenden Emission. Als Ursache für das relativ rasch folgende vollständige Erlöschen der Lumineszenz können auch Folgereaktionen der primären Oxidationsprodukte in Frage kommen.

Zusätzlich zu den styrylsubstituierten *p*-Benzochinonen sollen analoge Systeme aufgebaut werden, die an der olefinischen Doppelbindung des Styrylrests eine Cyanogruppe tragen (Abb. 1.2). Durch die Kombination aus sterischem Effekt und Veränderung der elektronischen Verhältnisse aufgrund des elektronenziehenden Charakters der Cyanogruppe soll die Reaktivität des Modellsystems gezielt beeinflusst werden.

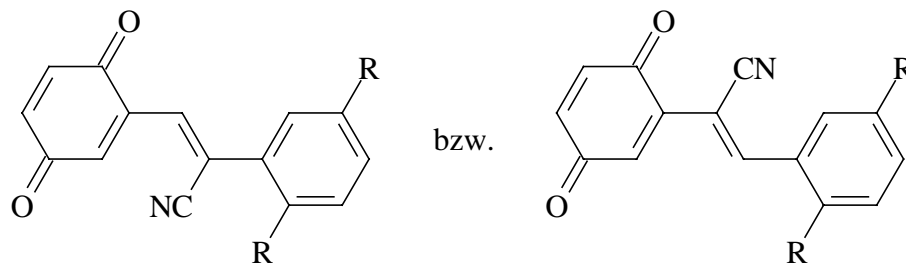


Abb. 1.2 Styrylsubstituierte 1,4-Benzochinone mit CN-substituierter olefinischer Doppelbindung

Diese Variation durch Einführung einer Cyanogruppe erfolgt ebenfalls im Hinblick auf die in OLED's zum Einsatz kommenden Systeme, da im Zuge der Optimierung von organischen LED-Materialien mit Erfolg elektronenziehende Gruppen in das PPV-Grundgerüst eingebaut worden sind^[23-27]. Ziel war dabei die Erhöhung der Elektronenaffinität des organischen Materials, um den Elektronenübergang aus der Kathode in das Polymer zu verbessern. Die effiziente Injektion von Elektronen erforderte den Einsatz eines Elektrodenmaterials mit niedriger Austrittsarbeit, wie z. B. Calcium. Die Verwendung solcher Metalle birgt jedoch das Problem ihrer hohen Reaktivität, wodurch wegen des frühzeitigen Abbaus der Elektroden die Lebensdauer der Leuchtdioden zusätzlich limitiert wurde. Polymere mit erhöhter Elektronenaffinität reduzieren die Übergangsbarriere für Elektronen, so daß der Einsatz von stabileren Metallen wie Aluminium als Elektrodenmaterial möglich wird. In diesem Zusammenhang wurden auch Cyanogruppen in die Vinylensegmente von PPV's eingebaut, was bei Verwendung von Aluminium als Kathode die Quantenausbeute der Lumineszenz in Multischicht-LED-Anordnungen drastisch verbesserte^[23].

Unter Berücksichtigung der durch die Cyanogruppe veränderten Verhältnisse im Molekül soll auch diese Substanzklasse – im Vergleich mit den in Abbildung 1.1 dargestellten CN-freien Verbindungen – auf ihre Reaktivität hin untersucht werden.

2 Synthese

Im folgenden Kapitel wird die Synthesestrategie beschrieben, die zur Darstellung der gewünschten chinoiden Stilbensysteme entwickelt wurde.

Der Aufbau der styrylsubstituierten *p*-Benzochinone erfolgt über eine Syntheseroute (in Abb. 2.1 an einem Beispiel schematisch dargestellt), deren letzter Schritt die Oxidation der entsprechenden Hydrochinone zu den Zielverbindungen darstellt. Daher sind Stilbensysteme, die über einen in 2,5-Stellung dihydroxysubstituierten Benzolring verfügen, das primäre Syntheseziel. Für die Bildung stilbenoider Verbindungen stehen unterschiedliche Verknüpfungsreaktionen zur Verfügung^[28], von denen im Rahmen dieser Arbeit die Horner- sowie die Knoevenagel-Reaktion zum Einsatz kommen. Letztere dient zur Synthese von Verbindungen, deren olefinische Doppelbindung eine Cyanogruppe trägt.

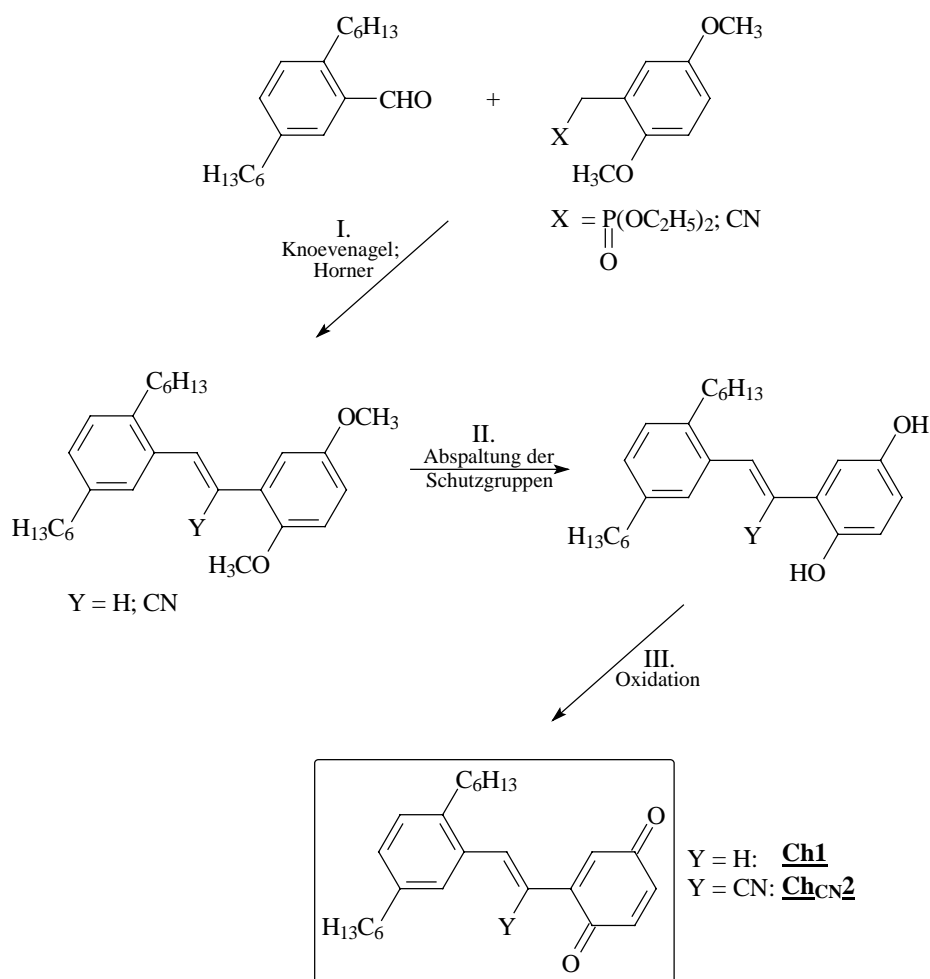


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der Syntheseroute am Beispiel des Aufbaus zweier styrylsubstituierter *p*-Benzochinone (mit und ohne Cyanogruppe an der zentralen Doppelbindung)

Das angestrebte Substitutionsmuster der Stilbene macht das Arbeiten mit Schutzgruppen erforderlich, da in dem stark basischen Milieu der Olefinierungsreaktionen eine Deprotonierung der Hydroxyfunktion vermieden werden muß. Die Hydrochinone werden daher in veretherter Form - als Methyl-, Allyl- und *tert*-Butyldimethylsilylether - mit einem entsprechend substituierten Benzol zum Stilben umgesetzt. Die nach Abspaltung der Schutzgruppe freigesetzten Hydrochinonderivate ermöglichen dann eine quantitative Oxidation.

Außerdem werden in analoger Vorgehensweise neben den Stilbensystemen auch einige Distyrylbenzole aufgebaut.

2.1. Synthese der Vorstufen

Der Aufbau der „einfachen“ Stilbene erfolgt mit Hilfe der Horner-Reaktion, während die Systeme mit cyano-substituierter Doppelbindung über die Knoevenagel-Kondensation gebildet werden.

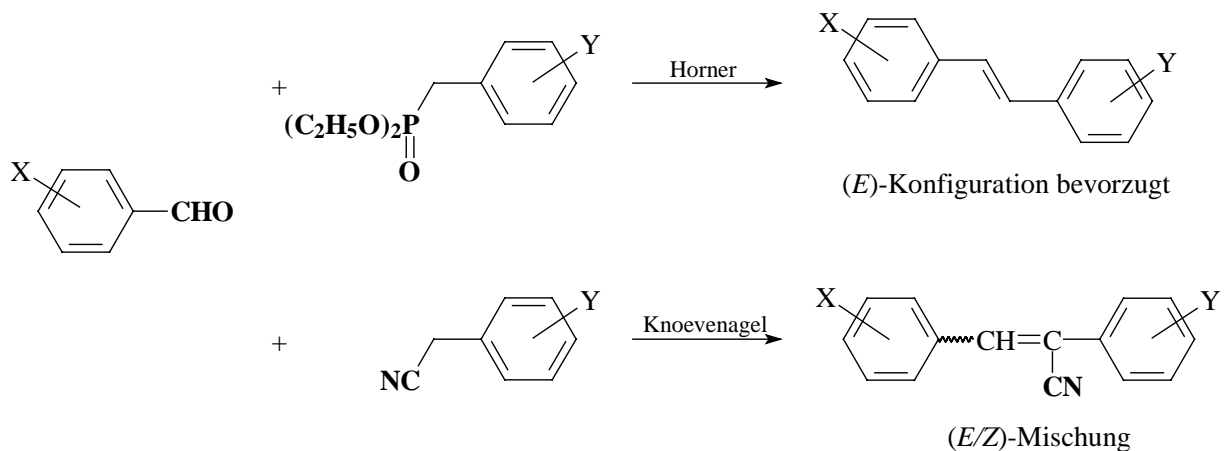


Abb. 2.2 Gegenüberstellung von Horner- und Knoevenagel-Reaktion zur Doppelbindungsknüpfung

Die Horner-Reaktion liefert mit hoher Stereoselektivität das (*E*)-Isomere, während diese Bevorzugung einer Konfiguration bei der Knoevenagel-Kondensation nicht gegeben ist, und man immer eine Mischung aus (*E*)- und (*Z*)-Isomer erhält. Nähere Ausführungen zu diesen beiden Methoden der Doppelbindungsknüpfung sind im Abschnitt 2.2. („Aufbau der stilbenoiden Systeme“) zu finden.

Wie in Abb. 2.2 dargestellt, benötigt man für die Olefinierung nach Horner eine Aldehyd- sowie eine Phosphonester-Komponente. Bei der Knoevenagel-Kondensation wird in der

vorliegenden Arbeit ein Aldehyd mit einem Benzylcyanid zum Aufbau der cyano-substituierten Stilbene umgesetzt. Abb. 2.2 macht weiterhin deutlich, daß bei der Knoevenagel-Reaktion die gewünschte Stellung der Cyano-Gruppe an der Doppelbindung die Wahl der Ausgangskomponenten bestimmt. Die Horner-Reaktion hingegen läßt am Produkt nicht mehr erkennen, welcher Teil auf die Aldehyd- und welcher auf die Phosponesterkomponente zurückgeht.

Bei der Synthese der Vorstufen handelt es sich also um die Einführung der in Abb. 2.2 gekennzeichneten funktionellen Gruppen an unterschiedlich substituierten Benzolringen auf der einen Seite bzw. um den Aufbau entsprechend funktionalisierter, geschützter Hydrochinone als Reaktionspartner.

2.1.1. Funktionalisierung substituierter Benzole

Die Einführung funktioneller Gruppen erfolgt an Aromaten unterschiedlicher Substitutionsmuster. Dabei stellt vor allem das dihexylsubstituierte Benzol einen zentralen Baustein dar. Es wird durch Kupplung von 1,4-Dibrombenzol **1** mit *n*-Hexylmagnesiumbromid unter Nickel-Katalyse^[29] gewonnen und auf unterschiedliche Weisen umgesetzt:

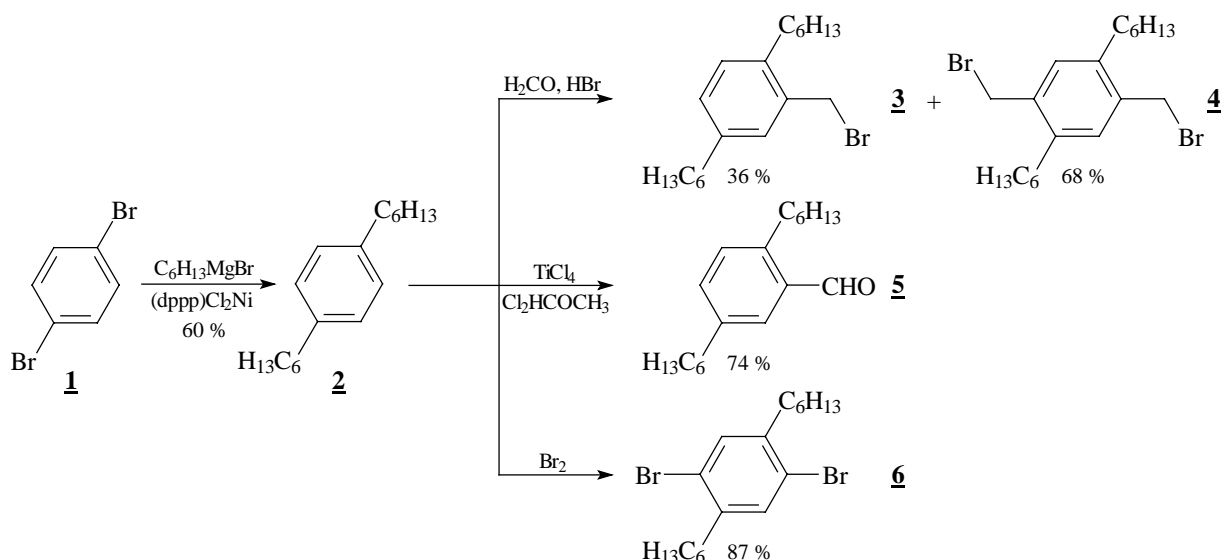


Abb. 2.3 Funktionalisierung von 1,4-Dihexylbenzol (*dppp*: 1,3-Bis(diphenylphosphin)propan); Verb. **3** und **4** stammen aus unterschiedlichen Reaktionsansätzen

1,4-Dihexylbenzol **2** dient als Ausgangssubstanz für die brommethylierten Verbindungen **3** und **4**, die wiederum Vorstufen für Nitrile bzw. Phosponester darstellen. Mittels einer

Rieche-Gross-Formylierung^[30,31] entsteht der Aldehyd **5**, und die zweifache Kernbromierung^[29] führt zum bromierten Produkt **6**. Die in *para*-Stellung doppelt funktionalisierten Verbindungen **4** und **6** sollen später als zentrale Bausteine beim Aufbau von distyrylsubstituierten Benzolen dienen (s. Kapitel 2.2.1.).

Die für die Horner-Reaktion benötigten Phosphonester werden mit Hilfe der Michaelis-Arbusov-Reaktion^[32] aus den Benzylbromiden bzw. -chloriden **3**, **4**, **7** und **8** gewonnen:

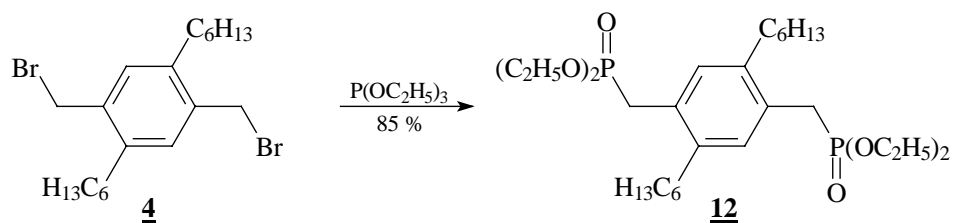
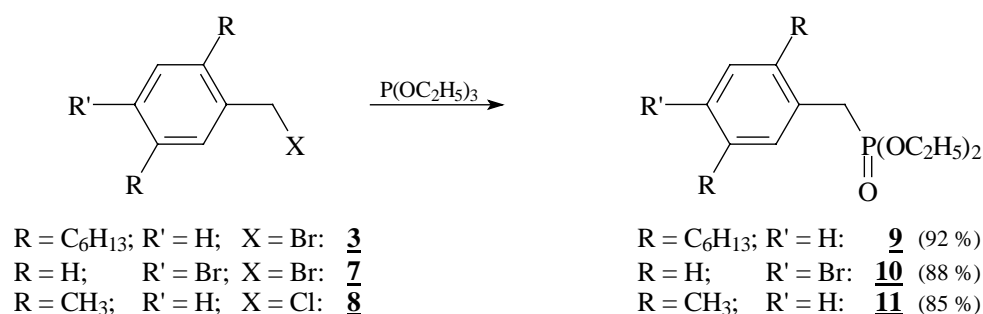


Abb 2.4 Darstellung von Phosphonesterkomponenten für die Horner-Reaktion

Benzylbromid **3** dient weiterhin auch als Edukt bei der Darstellung des für den Aufbau der cyanosubstituierten Systeme benötigten Benzylcyanids **13** über eine Kolbe-Nitril-Synthese^[33] (s. Abb. 2.5). Die zweifach kernbromierte Verbindung **6** sollte ursprünglich zum Terephthalaldehyd - dem mittleren Baustein eines geplanten CN-substituierten Distyrylbenzols - umgesetzt werden, was sich allerdings in zufriedenstellenden Ausbeuten als nicht realisierbar erwies. Das zweite Bromatom wird bei der entsprechenden Menge an Reagenzien für eine zweifache Bouveault-Reaktion^[34] lediglich gegen Wasserstoff ausgetauscht^[35]. Daher wird durch eine einfache Formylierung der in *para*-Stellung bromierte Aldehyd **14** dargestellt. Nach Umsetzung zum *para*-Brom-substituierten Stilben durch eine Knoevenagel-Reaktion sollte dann auch das zweite Bromatom durch eine Formylgruppe für die zweite Olefinierungsreaktion ausgetauscht werden. Diese Thematik wird in Abschnitt 2.2.3. („Probleme beim Aufbau der cyanosubstituierten Stilbene“) behandelt.

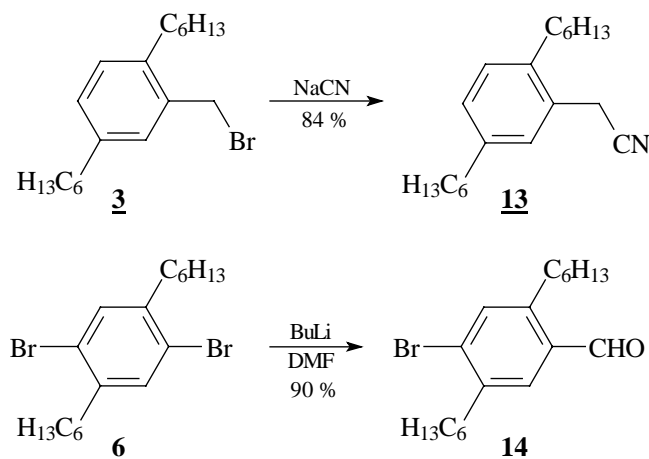


Abb. 2.5 Weitere Funktionalisierung der Dihexylbenzole

2.1.2. Funktionalisierung geschützter Hydrochinone

Als Reaktionspartner für die oben beschriebenen substituierten Benzole dienen Hydrochinone, die - aufgrund der sowohl in der Horner-, als auch bei der Knoevenagel-Reaktion vorliegenden basischen Bedingungen - in veretherter Form eingesetzt werden müssen. Beim Aufbau dieser funktionalisierten, geschützten Hydrochinone stellt der Hydrochinondimethylether **15** die wichtigste Ausgangsverbindung dar.

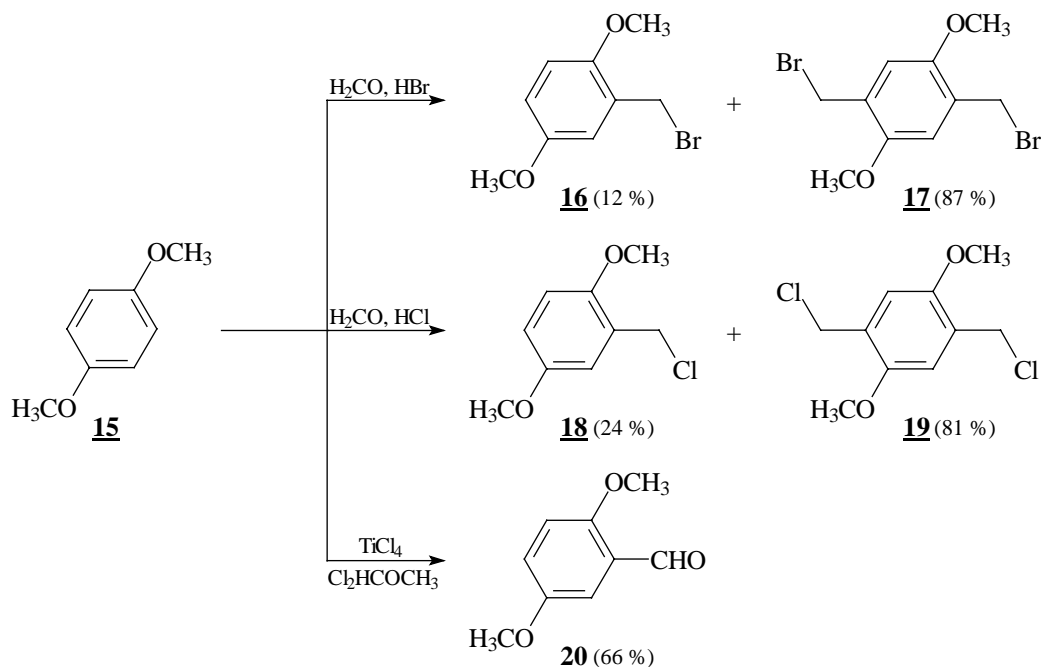


Abb. 2.6 Funktionalisierung von Hydrochinondimethylether; Verb. **18** und **19** stammen aus unterschiedlichen Reaktionsansätzen

Durch Brom- und Chlormethylierungsreaktionen^[36-38] werden die Verbindungen **16-19** erhalten, die in der Kolbe-Nitril- bzw. der Michaelis-Arbusov-Reaktion weiter umgesetzt werden. Die Rieche-Gross-Formylierung von **15** liefert den Aldehyd **20**, der universell Verwendung findet und sowohl bei den Knoevenagel-Reaktionen als auch beim Aufbau der Stilbene und Distyrylbenzole über die Horner-Reaktion zum Einsatz kommt. Die einfach funktionalisierten Verbindungen **16** und **18** lassen sich auf dem hier angegebenen Weg nur in geringen Mengen gewinnen, da aufgrund der hohen Reaktivität des 1,4-Dimethoxybenzols **15** auch bei einem Unterschuß an Formaldehyd (in Form von Paraformaldehyd bzw. Formalin) und Halogenwasserstoff immer das in *para*-Stellung zweifach funktionalisierte Molekül als Hauptprodukt anfällt.

Daher wurde für Verbindung **16** eine Alternativroute entwickelt, die zu weitaus besseren Ergebnissen führt.

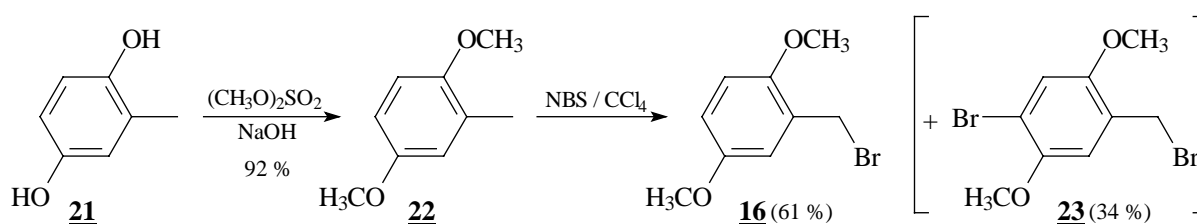


Abb. 2.7 Alternativroute zur Darstellung des einfach brommethylierten Hydrochinondimethylethers

Durch Veretherung von Methylhydrochinon **21** mit Dimethylsulfat^[39-41] zum 2,5-Dimethoxytoluol **22** erhält man Zugang zu einem geschützten Hydrochinonsystem, das durch die Methylgruppe bereits einfach funktionalisiert ist. Seitenkettenbromierung mit NBS^[41,42] führt zum gewünschten Benzylbromid **16**, wobei zusätzlich das in *para*-Stellung kernbromierte Nebenprodukt **23** anfällt. Das Phänomen der Kernbromierung mit NBS ist bereits in vorhergehenden Arbeiten aufgetreten und beschrieben worden^[43,44].

Die zweifach halogenmethylierten Verbindungen **17** und **19** (s. Abbildung 2.8) dienen als Ausgangssubstanz für die Phosphonesterdarstellung mittels einer Michaelis-Arbusov-Reaktion (\rightarrow **24**), für die Benzylcyaniddarstellung über die Kolbe-Nitril-Synthese (\rightarrow **26**) und für die Darstellung des Terephthalaldehyds über das Iminiumsalz des Urotropins mit Hilfe der Sommelet-Reaktion^[45,46] (\rightarrow **25**).

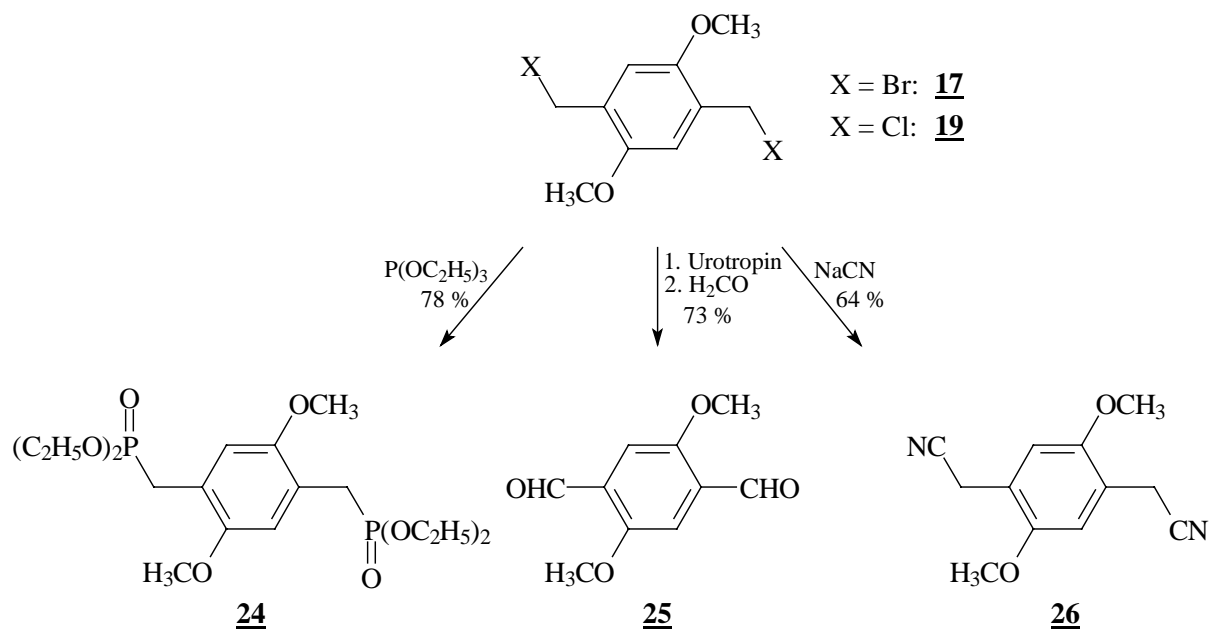


Abb. 2.8 Darstellung zweifach funktionalisierter Hydrochinondimethylether

Die einfachen Benzylhalogenide **16** und **18** werden zum Aufbau des entsprechenden Benzylcyanids **27** verwendet:

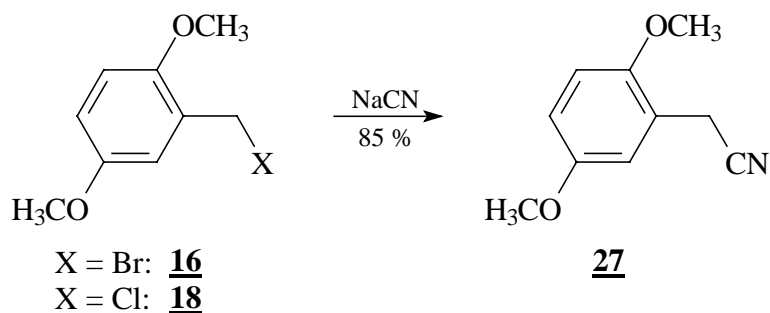


Abb. 2.9 Kolbe-Nitril-Synthese

Neben den als Dimethylether geschützten Hydrochinonen werden zur Maskierung der Hydroxyfunktion außerdem Allyl- und *tert*-Butyldimethylsilylether (TBDMS) verwendet. Nähere Erläuterungen zu der Wahl der Schutzgruppen hinsichtlich Stabilität und Abspaltungstechniken sind in den Abschnitt 2.3. („Abspaltung der Schutzgruppen“) integriert. Die Einführung der alternativen Schutzgruppen wird bei den folgenden Aldehyden vorgenommen:

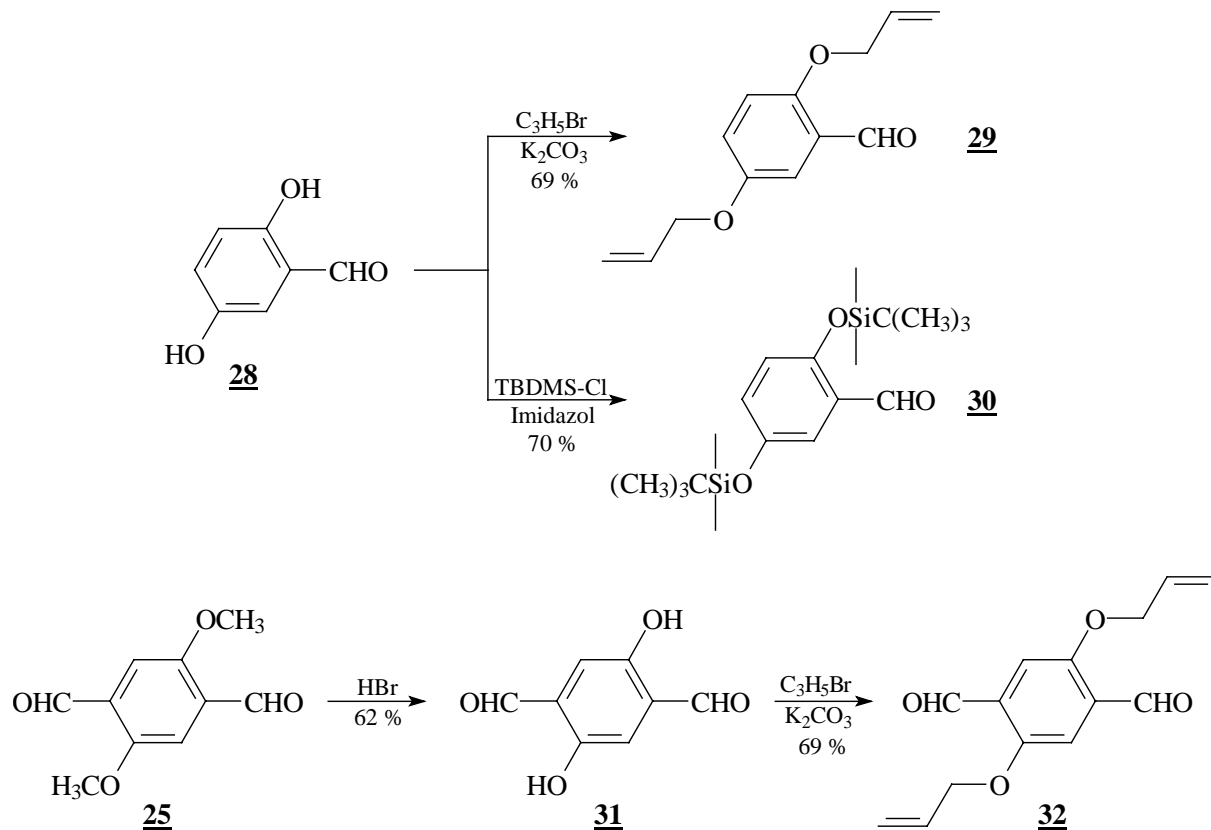


Abb. 2.10 Schutz der Hydrochinone als Allyl- und TBDMS-Ether

2,5-Dihydroxybenzaldehyd **28** wird zum einen mit Allylbromid zu Verbindung **29**, zum anderen mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid zum Aldehyd **30** verethert. 2,5-Dimethoxyterephthalaldehyd **25** wird nach Spaltung der Methylether zum Hydrochinon **31** neu mit Allylbromid verethert (\rightarrow **32**).

2.2. Aufbau der stilbenoiden Systeme

Im nächsten Schritt der Syntheseroute werden nun aus den entsprechend funktionalisierten Vorstufen durch Umsatz eines geschützten Hydrochinons mit einem substituierten Benzol stilbenoide Systeme aufgebaut. Diese unterscheiden sich grundlegend durch das Substitutionsmuster der dabei entstehenden olefinischen Doppelbindung, denn neben an dieser Gruppe unsubstituierten Verbindungen sollen auch Systeme dargestellt werden, die anstelle eines olefinischen Protons über eine Cyanogruppe verfügen. Im folgenden soll zuerst die Synthese der „einfachen“ Stilbene besprochen werden.

2.2.1. Darstellung von Stilbensystemen über die Wittig-Horner-Reaktion

Aus der Vielzahl an zur Verfügung stehenden Möglichkeiten zur Doppelbindungsbildung^[28] wird in dieser Arbeit die Wittig-Horner-Reaktion^[47,48] zur Darstellung der Systeme mit unsubstituierter olefinischer Doppelbindung gewählt. Zusammen mit der klassischen Wittig-Reaktion^[49-51], die von Alkyltriphenylphosphoniumsalzen ausgeht, stellt die Wittig-Horner-Reaktion die am häufigsten angewendete Methode der Doppelbindungsknüpfung dar. Hierbei werden Alkylphosphonsäurediethylester, die sich aufgrund ihrer CH-Acidität an der zum Phosphor α -ständigen Methylengruppe mit starken Basen deprotonieren lassen, mit Carbonylverbindungen zur Reaktion gebracht. Das durch Deprotonierung entstandene Carbanion greift dabei im Sinne einer Aldoladdition den Carbonylkohlenstoff an, worauf sich aufgrund der großen Affinität des Phosphors zum Sauerstoff die Eliminierung von Diethylphosphat unter Ausbildung der Doppelbindung anschließt. Ein großer Vorteil der Wittig-Horner-Reaktion gegenüber der klassischen Wittig-Reaktion und vielen anderen Olefinierungsreaktionen besteht vor allem in ihrer ausgeprägten (*E*)-Selektivität.

Die Stilbensynthese erfolgt hier ausgehend von den Phosphonestern **9-11**, sowie den als Dimethyl- bzw. Diallylether geschützten Hydrochinonen **20** und **29** als Aldehydkomponente.

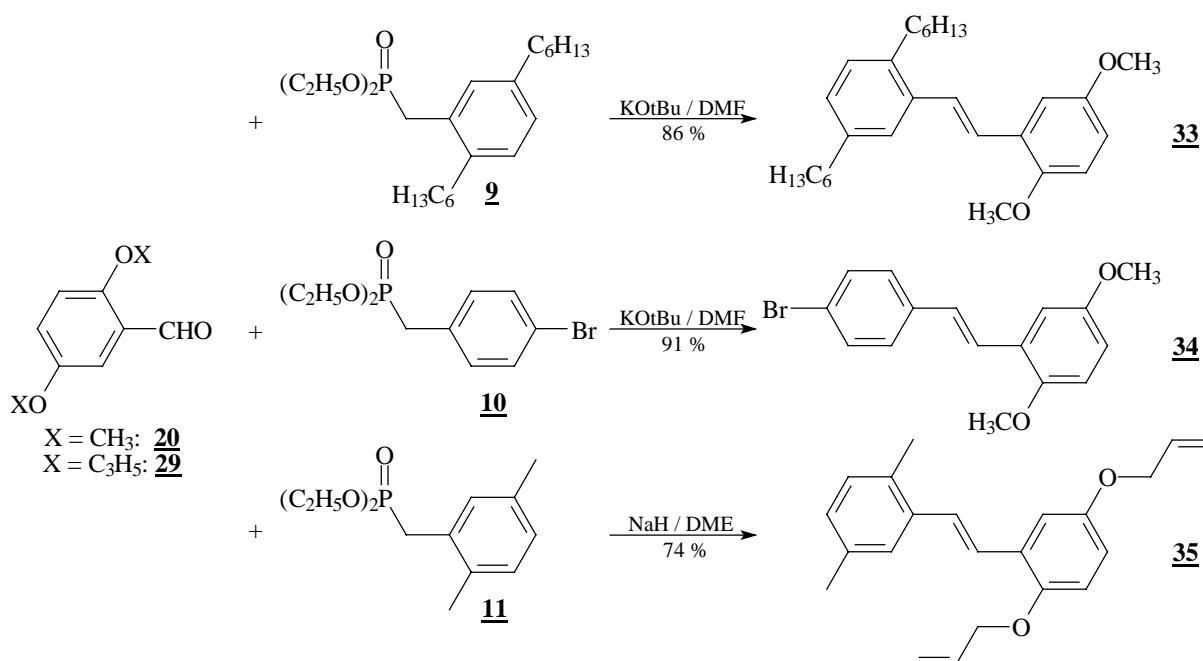


Abb. 2.11 Horner-Reaktionen zur Bildung der styrylsubstituierten, geschützten Hydrochinone

Während bei der Verwendung von Hydrochinondimethylethern problemlos die starke Base Kalium-*tert*-butylat in DMF eingesetzt werden kann, wird im Falle der Allylschutzgruppe auf Natriumhydrid in DME zurückgegriffen. Diese Vorgehensweise beruht auf in der Literatur vorhandenen Hinweisen^[52-54] auf eine Umlagerung der Allylschutzgruppe in Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat zum Enolether. Im nächsten Schritt der Syntheseroute könnte man eine säurekatalytische Spaltung des Enolethers erreichen. Im Rahmen dieser Arbeit soll aber eine einfache und effiziente Einstufenreaktion zur Abspaltung der Allylschutzgruppe zum Einsatz kommen^[52], die sich u. a. durch sehr milde Bedingungen und weitaus bessere Ausbeuten auszeichnet. Um eine Umlagerung der Doppelbindung zu vermeiden, werden daher veränderte Reaktionsbedingungen gewählt, die den Erhalt der Allylschutzgruppe garantieren.

Außer den beschriebenen Stilbenen **33-35** werden auch die Distyrylbenzole **36-38** synthetisiert (s. Abb. 2.12). Dabei wird als zentraler Baustein ein Bisphosphonester verwendet, bei dem es sich im ersten Fall um ein als Dimethylether geschütztes Hydrochinon handelt, so daß die Zielverbindung ein potentiell oxidierbares Zentrum in der Mitte des Moleküls enthält. Zum Aufbau eines Distyrylbenzols, das über zwei geschützte Hydrochinone als periphere Ringe verfügt, wird ein 2,5-dihexylsubstituierter Bisphosphonester mit einem veretherten Hydrochinon als Aldehydkomponente umgesetzt.

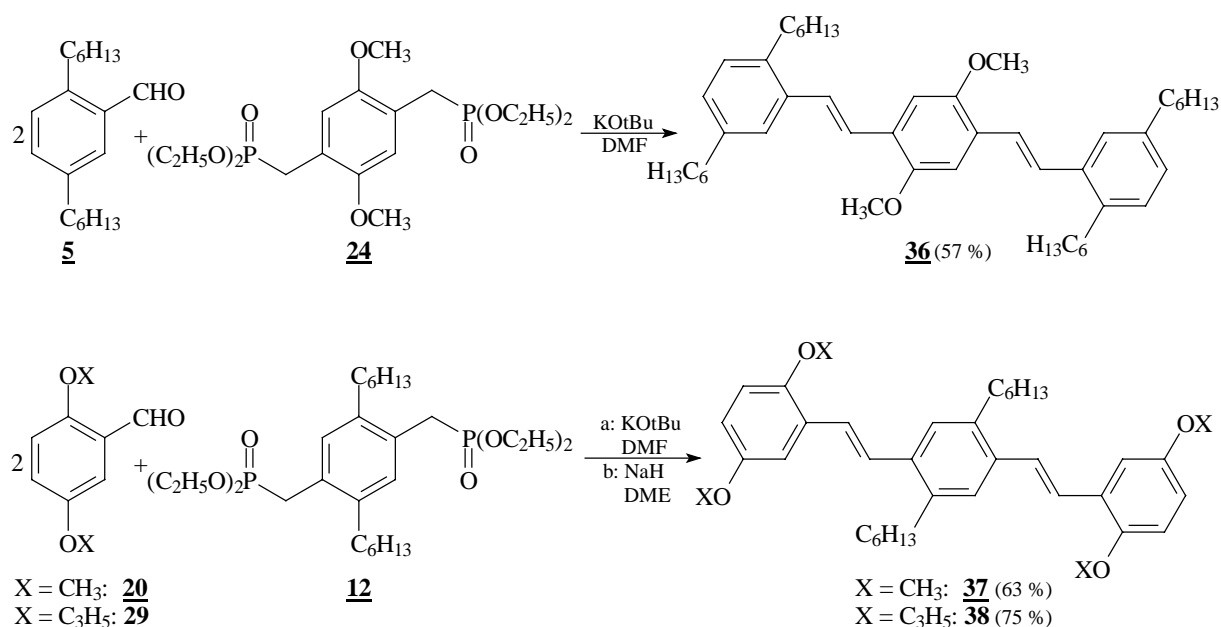


Abb. 2.12 Horner-Reaktionen zur Bildung der Distyrylbenzole

Da sich bei der methylierten Verbindung **37** Probleme bei der Spaltung aller vier Methylether einstellen, wird zusätzlich **38** unter Verwendung der Allylschutzgruppe dargestellt. Die

Reaktionsbedingungen variieren aufgrund der unterschiedlichen Schutzgruppen, wie bereits bei der Stilbensynthese beschrieben.

2.2.2. Darstellung von Stilbensystemen mit cyano-substituierter Doppelbindung über die Knoevenagel-Kondensation

Zur Einführung der Cyano-Gruppe an der Doppelbindung kommt die Knoevenagel-Kondensation zum Einsatz. Jones definiert sie in seinem Review-Artikel „The Knoevenagel-Condensation“^[55] von 1967 als „Reaktion zwischen einem Aldehyd oder Keton und einer Verbindung, die über eine aktivierte Methylengruppe verfügt, herbeigeführt durch eine organische Base, Ammoniak oder deren Salze“. Die Analogie zur Aldolkondensation ist offensichtlich. Im engeren Sinne beschreibt die Knoevenagel-Kondensation den Einsatz von Methyleneinheiten mit besonders großer CH-Acidität, wie sie z. B. in β -Diketonen oder Cyanessigsäure durch zwei elektronenziehende Gruppen bedingt wird. An den Additionsschritt der deprotonierten Methyleneinheit an die Carbonylverbindung schließt sich infolge der Konjugationsmöglichkeit der Doppelbindung immer die Wasserabspaltung unter Ausbildung eines ungesättigten, gekreuzt konjugierten Systems an. Bei der Knoevenagel-Kondensation im engeren Sinn können aufgrund der erhöhten CH-Acidität außerdem schwache Basen, wie Amine oder Puffersysteme, bestehend aus Amin und einer schwachen Säure, eingesetzt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Methyleneinheit durch Benzylcyanide repräsentiert, bei denen die Methylengruppe neben dem Elektronenzug der Cyanogruppe auch durch den Phenylring aktiviert wird. Die Wahl der Base zur Darstellung der Carbanionen hängt von der Acidität, reflektiert durch den pK_a -Wert der substituierten Acetonitrile, ab. Die zusätzliche Aktivierung der Methylengruppe durch den Phenylrest wird z. B. durch die Erniedrigung des pK_a -Werts von 31,3 für Acetonitril auf 21,9 für Phenylacetonitril verdeutlicht^[56]. Für solche Benzylcyanide sind Basen wie Natriumhydroxid unter Phasentransferkatalyse oder Alkoholate wie Kalium-*tert*-butylat geeignet. Bei weniger reaktiven Systemen werden Alkaliamide oder Organometallverbindungen verwendet. Hier wird auf das bewährte Verfahren mit Kalium-*tert*-butylat in einer Mischung aus *tert*-Butanol und THF zurückgegriffen^[25].

Die bei der Horner-Reaktion hervorgehobene bevorzugte Bildung der (*E*)-konfigurierten Stilbene ist bei der Knoevenagel-Kondensation nicht gegeben. Sie liefert immer eine Mischung der beiden Stereoisomere, die jedoch bei den vorliegenden Systemen entweder

säulenchromatographisch voneinander getrennt werden können, oder deren Trennung für den darauf folgenden Schritt unnötig ist.

Wie schon eingangs beschrieben, bedingt die Wahl der Ausgangskomponenten die Stellung der Cyanogruppe an der Doppelbindung, indem die Cyanogruppe immer benachbart zu dem Kern auftritt, der als Benzylcyanid zur Reaktion gebracht wurde. So erhält man durch Reaktion von 2,5-Dimethoxybenzaldehyd **20** mit dem hexylsubstituierten Benzylcyanid **13** eine (*E/Z*)-Mischung des Stilbens **39**, das die CN-Gruppe benachbart zum hexylsubstituierten Kern trägt. Die Umkehrung der Funktionalität führt zum strukturisomeren Stilben **40**, bei dem die CN-Gruppe benachbart zum veretherten Hydrochinon auftritt.

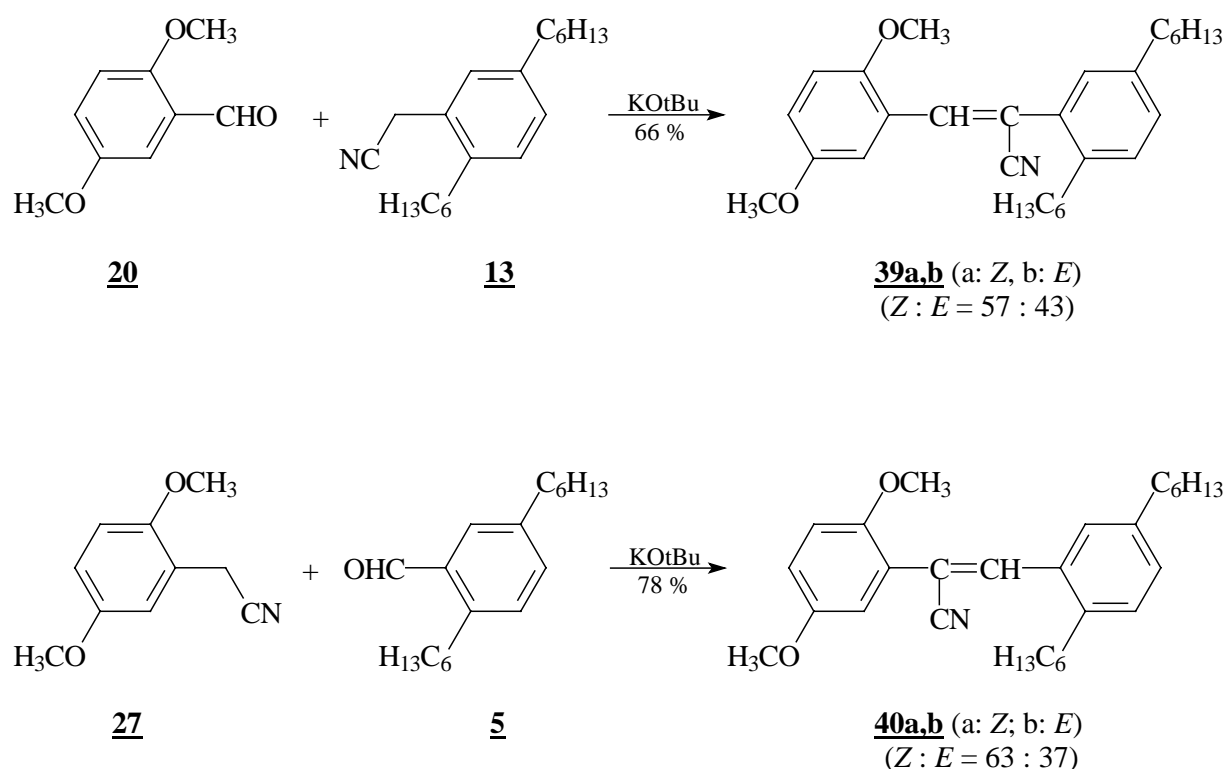


Abb. 2.13 Knoevenagel-Reaktion zum Aufbau der styrylsubstituierten Hydrochinondimethylether mit unterschiedlich positionierter Cyanogruppe

In beiden Fällen ist die säulenchromatographische Trennung der Konfigurationsisomere möglich, jedoch erweisen sich die konfigurationsreinen Verbindungen in Lösung als instabil, da sie wieder zu (*E/Z*)-Gemischen isomerisieren. Dieses Verhalten kann bei allen dargestellten cyano-substituierten Stilbenen beobachtet werden und wird im 3. Kapitel gesondert behandelt.

Wie schon bei den Stilbensystemen mit unsubstituierter Doppelbindung werden auch hier Distyrylbenzole (**41-43**) aufgebaut, die das potentiell oxidierbare Zentrum im inneren Kern tragen, sich jedoch durch die Stellungen der Cyano-Gruppen voneinander unterscheiden. Da hier zwei Doppelbindungen entstehen, erhöht sich auch die Anzahl der möglichen Konfigurationsisomere. In beiden Fällen kommt es zur Ausbildung der (*Z,Z*)-, (*E,Z*)- und (*E,E*)-Isomeren, die allerdings nur im Fall der Verbindung **41** mittels Säulenchromatographie vollständig voneinander getrennt werden können.

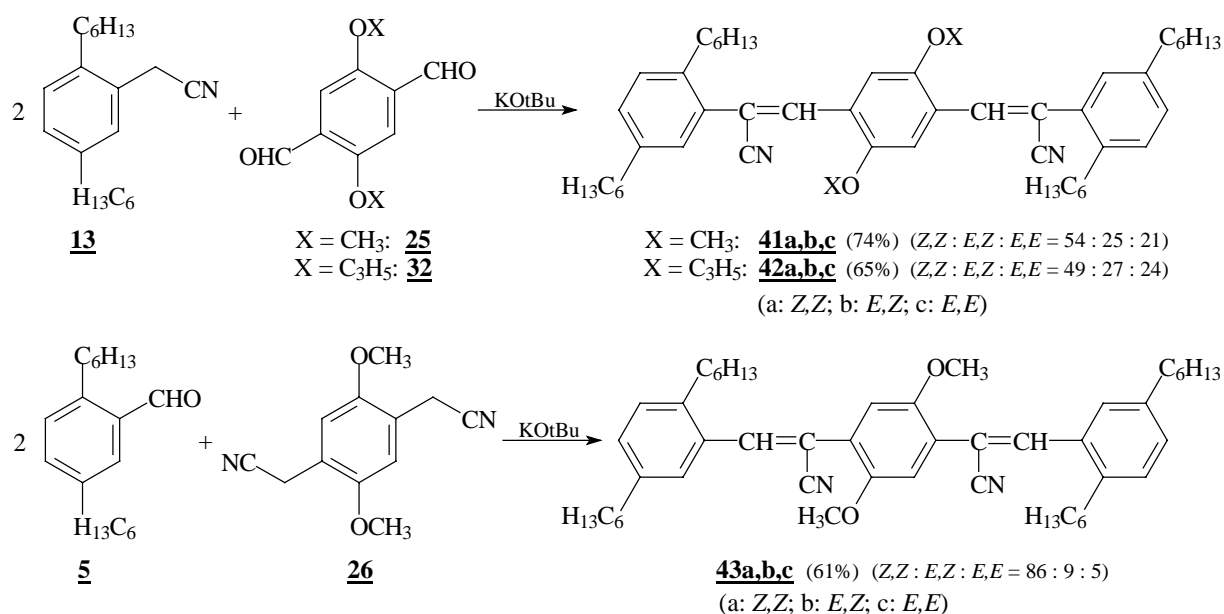


Abb. 2.14 Knoevenagel-Reaktion zur Bildung der Distyrylbenzole mit unterschiedlich positionierten Cyanogruppen

Im folgenden gelang es nicht, die Hydrochinone durch Methyletherspaltung darzustellen, so daß zusätzlich Distyrylbenzol **42** synthetisiert wird. Dieses enthält den Hydrochinonring geschützt als Diallylether. Aufgrund der bei Horner-Reaktionen bereits beobachteten Umlagerung der Schutzgruppe zum Enolether unter dem Einfluß von Kalium-*tert*-butylat^[54] wurde die Reaktion zunächst mit Natriumhydrid (analog der Bedingungen bei der Horner-Reaktion) sowie mit Natriumamid in DME durchgeführt. Während der Umsatz mit Natriumhydrid als Base auch unter Rückfluß nur sehr gering ausfiel, blieb er bei Verwendung von Natriumamid ganz aus. Daraufhin wurde mit Natronlauge und Toluol in einem Zweiphasengemisch gearbeitet (mit Aliquat 336 als Phasentransferkatalysator)^[57]. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht konnte als Produkt das (*E/Z*)-Gemisch eines Stilbenaldehyds isoliert werden, der aus der Reaktion des Terephthalaldehyds **32** mit nur einem Benzylcyanid resultiert. Führt man diese Umsetzung jedoch unter Rückfluß durch, so

wird neben dem Stilbenaldehyd auch das gewünschte Distyrylbenzol **42** gebildet. Als schließlich doch Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butanol / THF eingesetzt wurde, konnte das beste Ergebnis verzeichnet werden. Ohne Veränderung der Allylether erhält man hauptsächlich die Zielverbindung neben wenig Stilbenaldehyd als Nebenprodukt. Die beobachtete Reaktivität der Allylether bei der Horner-Reaktion^[54] liegt wahrscheinlich an der Kombination KOtBu / DMF, was ein besonders stark basisches Medium darstellt.

2.2.3. Probleme beim Aufbau der cyano-substituierten Stilbene

Im folgenden Abschnitt sollen Syntheserouten zum Aufbau von Stilbensystemen mit CN-substituierter Doppelbindung besprochen werden, die sich aus unterschiedlichen Gründen als Sackgassen erwiesen haben.

Zunächst handelt es sich dabei um die Verwendung der *tert*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe (TBDMS), die sich trotz gegenteiliger Aussagen in der Literatur^[58] unter den gegebenen Bedingungen als instabil erweist. Geplant war ein Stilben analog Verbindung **39** (s. Abb. 2.13), bei dem der Hydrochinonring als TBDMS-Ether vorliegt. Stattdessen wird Verbindung **44** isoliert, ein Imidocarbonsäureester (s. Abb. 2.15). Durch den Verlust einer Schutzgruppe kommt es zur Freisetzung eines Phenolat-Anions, das die Cyanogruppe elektrophil angreift.

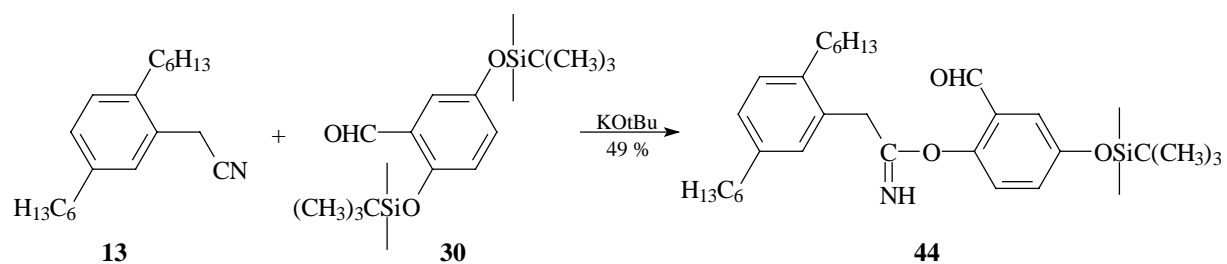


Abb. 2.15 Bildung eines Imidocarbonsäureesters nach Verlust einer TBDMS-Schutzgruppe

Die Formylgruppe führt durch ihren Elektronenzug zu einer Aktivierung des ortho-ständigen Silylethers, so daß dieser bevorzugt angegriffen und gespalten wird. Die daraus resultierende Lage der Formylgruppe im Produkt wird durch ein entsprechendes NOE-Experiment gestützt. Diese Reaktion unterstreicht noch einmal, wie wichtig die auf die nachfolgenden Reaktionen angepaßte Maskierung der Hydroxyfunktion ist, um die gewünschten Strukturen zu erhalten.

Der Aufbau eines Distyrylbenzols mit 2 Hydrochinon-Einheiten scheitert auf dem folgenden Weg: Ausgehend von Verbindung **14** wird das in *para*-Stellung bromierte Stilben **45** dargestellt.

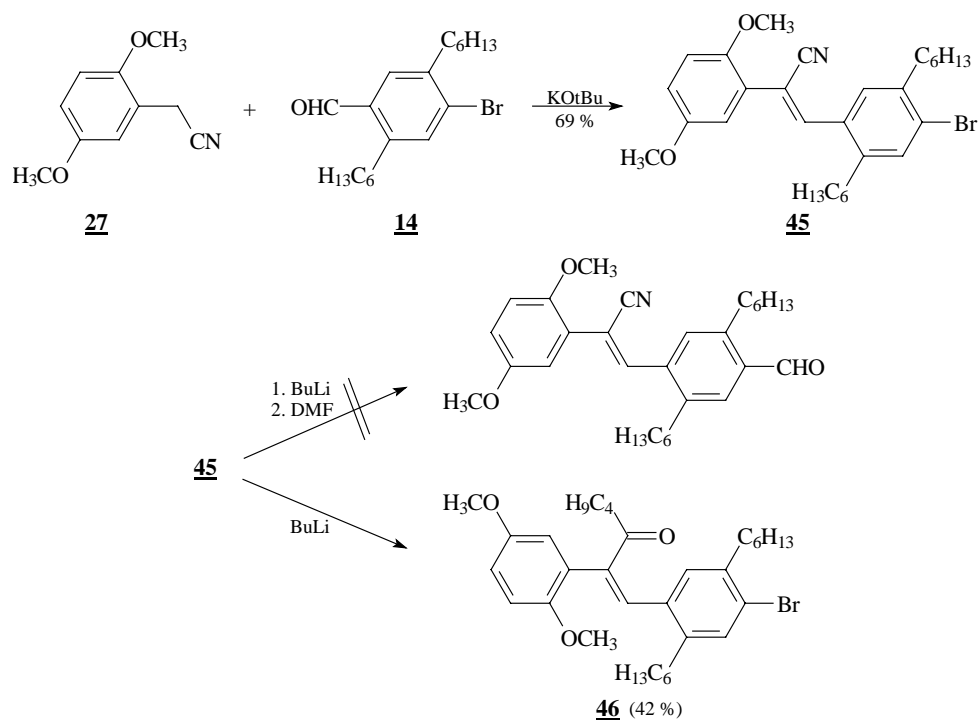


Abb. 2.16 Synthese eines *p*-Bromstilbens mit anschließendem Angriff von Butyllithium an der Cyanogruppe

Die gewünschte Formylierung von **45**, um dann in einer zweiten Verknüpfungsreaktion mit dem Benzylcyanid **27** zum angestrebten Distyrylbenzol zu gelangen, erweist sich jedoch mittels der Bouveault-Reaktion als nicht realisierbar. In der Literatur^[56] finden sich zwar Beispiele für die Möglichkeit einer Metallierung von Nitrilen unter Verwendung von Organometallverbindungen, z. B. für die Darstellung nitril-stabilsierter Carbanionen. Die Addition des organischen Restes an die Nitrileinheit als Konkurrenzreaktion hängt jedoch vom jeweiligen Substrat, dem organischen Rest und dem Gegenion ab. So führt auch hier die Zugabe von Butyllithium nicht zu dem erforderlichen Halogen-Metall-Austausch, sondern zum nucleophilen Angriff des Butylrestes am Cyano-Kohlenstoff. Das zunächst entstehende Imin wird offensichtlich hydrolytisch unter der Bildung des vorliegenden α,β -ungesättigten Ketons in Verbindung **46** umgewandelt.

2.3. Abspaltung der Schutzgruppen

Nach erfolgtem Aufbau des Kohlenstoffgerüsts liefert die Abspaltung der Schutzgruppen die für die abschließende Oxidation nötigen Hydrochinone. Dazu müssen Methylether- oder Allyletherbindungen unter Freisetzung der phenolischen OH-Gruppen gespalten werden, die

verwendeten Silylether hingegen hatten sich bereits im Vorfeld als instabil erwiesen (siehe Kapitel 2.2.3.) und führten nicht zu den gewünschten Strukturen.

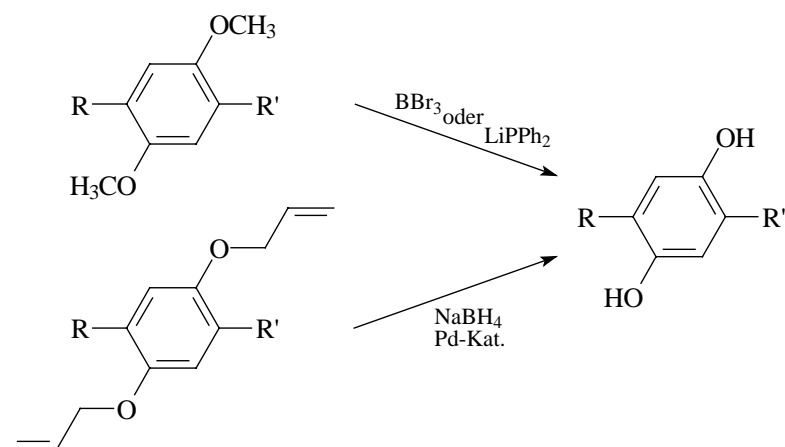


Abb. 2.17 Freisetzung der Hydrochinone

Bevor nun speziell auf die dazu verwendeten Spaltungsreaktionen näher eingegangen wird, folgt im nächsten Kapitel eine allgemeine Erläuterung der eingesetzten Schutzgruppentechnik.

2.3.1. Wahl der Schutzgruppen zur Blockierung der Hydroxyfunktion

Die Planung einer Synthese erfordert oft die Berücksichtigung der Kompatibilität bereits im Molekül vorhandener funktioneller Gruppen mit den Reaktionsbedingungen der folgenden Schritte. So wird unter Umständen die Modifizierung einer solchen Gruppe erforderlich, da sie sonst im Verlauf der Syntheseroute störend wirken könnte. Schutzgruppen bieten die Möglichkeit, solche Probleme zu umgehen. Bei der Wahl einer geeigneten Schutzgruppe müssen mehrere Punkte berücksichtigt werden. Zunächst sollte sie leicht einführbar sein, sie sollte sich bei den folgenden Syntheseschritten passiv verhalten und damit eine dementsprechende Stabilität aufweisen, gleichzeitig aber auch unter bestimmten Bedingungen möglichst quantitativ wieder abzuspalten sein.

Die Maskierung einer Hydroxygruppe in Form eines Derivats ohne aktiven Wasserstoff stellt eine häufige Anforderung in der organischen Synthese dar. In der vorliegenden Arbeit würde das phenolische Proton aufgrund seiner Acidität nicht nur ein Äquivalent an Base verbrauchen, das entstehende Phenolat kann auch die Reaktivität der umzuwandelnden Gruppen sehr stark beeinflussen. Besonders deutlich wird das im Falle der Knoevenagel-Kondensation, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt unter 2.3.3. dargestellt (siehe Abb. 2.15). Dort wird der Reaktionsverlauf in eine völlig andere Richtung gedrängt, indem der Phenolatsauerstoff als Nucleophil fungiert und den Cyano-Kohlenstoff unter Ausbildung eines

Imidocarbonsäureestern angreift. Auch die Wittig-Horner-Reaktion liefert bei dem Einsatz ungeschützter Hydrochinone keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Die Überführung der Hydroxygruppe in einen Alkyl- oder Silylether stellt die gängigste Methode zum Schutz der Alkoholfunktion dar^[58]. Die in dieser Arbeit in den meisten Fällen gewählte reaktionsträge und sterisch kaum anspruchsvolle Methoxygruppe verfügt über eine sehr hohe Stabilität, sowohl in basischem als auch in saurem Medium. Der Hydrochinondimethylether wird mit nur einer Ausnahme bereits als Ausgangssubstanz eingesetzt. Die Frage der Einführung dieser Schutzgruppe stellt sich daher nur in einem Fall, in dem Verbindung **22** problemlos durch Alkylierung von Methylhydrochinon durch Dimethylsulfat erhalten wird (s. Abb. 2.7).

Zusätzlich wird mit Allylethern zur Blockierung der Hydroxifunktion gearbeitet. Zunächst wurden sie in den Verbindungen eingesetzt, die bei der Methyletherspaltung Probleme bereiteten. Die positiven Erfahrungen mit dieser Schutzgruppe führten dann auch zu ihrer Verwendung bei weiteren Reaktionen. Die Darstellung der Allylether gelingt leicht durch den Umsatz des Alkohols mit Allylbromid in Anwesenheit einer Base. Ihre Stabilität stellt im Rahmen dieser Arbeit nur bei Verwendung von Kalium-*tert*-butylat ein Problem dar, da diese Base sowohl in der Horner- als auch in der Knoevenagel-Reaktion verwendet wird. In der Literatur^[52-54] wird beschrieben, daß KOtBu zur Isomerisierung der allylischen Doppelbindung führt (näheres dazu siehe Abschnitt 2.3.3.). Um dies zu verhindern, wird in der Horner-Reaktion Natriumhydrid als alternative Base eingesetzt. Durch geschickte Wahl des Lösemittels (THF / *tert*-Butanol) wird die Allylgruppe bei der Knoevenagel-Kondensation trotz Anwesenheit von Kalium-*tert*-butylat nicht beeinflusst.

Auch Silylether spielen als Schutzgruppe für Alkohole eine wichtige Rolle^[58]. Vor allem *tert*-Butyldimethylsilylether (TBDMS) sind besonders nützlich^[59]. Der erhöhte sterische Anspruch der TBDMS-Gruppe verbessert die Stabilität im Vergleich zum Trimethylsilylether vor allem gegen Hydrolyse, so daß viele TBDMS-Ether mehrere Monate ohne erkennbare Zersetzung gelagert werden können, selbst wenn keine besonderen Schutzmaßnahmen vor Luft oder Feuchtigkeit getroffen werden. Die Bildung verläuft im allgemeinen durch Reaktion des Alkohols mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid in Anwesenheit von Imidazol als Base, so auch im Fall der Vorstufe **30** (s. Abb. 2.10). Allerdings genügt die Stabilität dieser Schutzgruppe nicht den Ansprüchen, die in der Knoevenagel-Kondensation des Aldehyds **30** mit einem Benzylcyanid gestellt werden. Entgegen Angaben in der Literatur^[58], die von der Stabilität des TBDMS-Ethers unter basischen Bedingungen, namentlich unter dem Einfluß von Kalium-*tert*-butylat handeln, kommt es hier zum Verlust einer Silylschutzgruppe, was den schon

eingangs erwähnten veränderten Reaktionsverlauf zur Folge hat (s. Abb. 2.15). Üblicherweise erreicht man die Spaltung von TBDMS-Ethern mit Hilfe des Fluorid-Ions in aprotischen Medien, meist in Form von Tetrabutylammoniumfluorid in THF. Hier aber wurde auf den weiteren Einsatz der Silyletherschutzgruppe verzichtet.

Auf die Methoden zur Abspaltung der Schutzgruppe nach erfolgter Olefinierungsreaktion soll in den folgenden Abschnitten eingegangen werden.

2.3.2. Spaltung der Methylether

Zur Methyletherspaltung werden hier zwei Methoden angewendet. Am häufigsten kommt die gängige Etherspaltung mit Bortribromid zum Einsatz^[60,61]. Früher übliche Spaltungsmethoden von Arylmethylethern beruhten meist auf der Einwirkung drastischer Reagenzien wie Halogenwasserstoffen z. T. in Essigsäure, meist unter Rückfluß. Mittlerweile wurden jedoch mehrere weitaus mildere Verfahren entwickelt, zu denen auch die Etherspaltung mit Hilfe von Lewis-Säuren wie der Borhalogenide oder Aluminiumtribromid zählt. Bortribromid erweist sich als effektives Spaltungsreagenz, und die damit durchgeführten Demethylierungsreaktionen verlaufen alle bei Raumtemperatur.

Borhalogenide besitzen eine ausgeprägte Tendenz, mit Ethern Komplexe auszubilden. Daran schließt sich die Disproportionierung des Komplexes unter Spaltung des Ethers an. Bei Arylalkylethern dirigiert der Aromat den Verlauf der Disproportionierung dergestalt, daß es zur Bildung des Phenols, nicht aber des aliphatischen Alkohols kommt (in diesem Falle Methanol)^[60]. Der primär entstehende phenolische Orthoborsäureester wird schließlich unter Freisetzung der Hydroxyfunktion hydrolytisch gespalten.

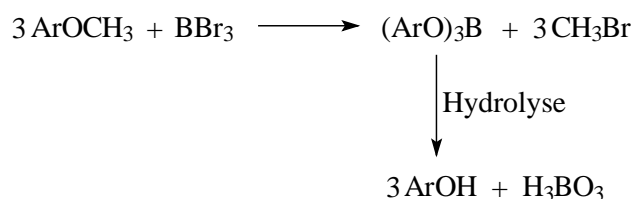


Abb. 2.18 Arylmethyletherspaltung mit Bortribromid

Bei Versagen dieser Methode wird auf die Möglichkeit zurückgegriffen, Methylarylether durch starke Nucleophile zu spalten. Lithiumdiphenylphosphid stellt ein solches selektives Methyletherspaltungsreagens dar^[62-64]. Seine Chemoselektivität in Bezug auf Methylether, während höhere Alkylarylether nicht angegriffen werden, kann von entscheidender Bedeutung sein, ist in diesem Zusammenhang allerdings unerheblich, da keine weiteren Etherbindungen

im Molekül vorliegen. Die Etherspaltung erfolgt über einen nucleophilen Angriff (S_N2) des Phosphidanions am ersten Kohlenstoffatom der Alkylgruppe. Dieser wird unterstützt durch eine koordinative Bindung des Lithiumkations an den Sauerstoff, s. Abb. 2.19. Die Selektivität bezüglich der Methoxygruppe wird auf den großen sterischen Anspruch des Phosphidanions zurückgeführt.

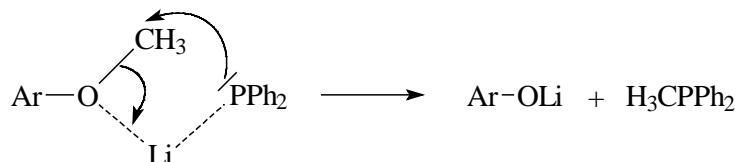


Abb. 2.19 Arylmethyletherspaltung mit Lithiumdiphenylphosphid

Wenn allerdings Alternativen zur Verfügung stehen, und die angesprochene Chemoselektivität unnötig ist, sollte der Einsatz von Lithiumdiphenylphosphid wohl überlegt werden, da die Reinigung des Produktes von Phosphinresten nur unter erheblichem Aufwand gelingt.

Schließlich bietet sich auf den ersten Blick auch die oxidative Methylaryletherspaltung an, um durch Demethylierung und gleichzeitige Oxidation direkt zum Ziel zu kommen. In der Literatur findet man mehrere Beispiele für das Gelingen der oxidativen Etherspaltung bei der Darstellung unterschiedlicher *p*-Benzo- und Naphthochinone aus den entsprechenden Hydrochinondimethylethern^[65-67]. Dabei haben sich vor allem Silber(II)oxid (AgO) und Cerammoniumnitrat (CAN) bewährt. Die ursprünglich notwendige starke Mineralsäure bei Verwendung von AgO^[67], durch die eine Beschränkung dieser Methode auf die Darstellung sehr einfacher Chinone in Kauf genommen werden mußte, kann heute durch schwache organische Säuren, wie Pyridin- oder Pyrazincarbonsäuren ersetzt werden^[65,66]. Ihre katalytische Wirkung wird auf die Komplexierung von Ag(II) und auch Ce(IV) zurückgeführt, wodurch die Elektronenübertragung vom organischen Molekül zum Metallkation erleichtert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit kann bei Einsatz der oxidativen Etherspaltung das gewünschte Chinon allerdings nicht erhalten werden. Vor allem das dihexylsubstituierte Stilben **33** (s. Abb. 2.20) wurde sowohl mit AgO als auch mit CAN unter verschiedenen Bedingungen umgesetzt. Das Resultat bestand jedoch immer in einer Mischung mehrerer Kondensationsprodukte. Im Verlauf der Arbeit stellte sich heraus, daß auch bei der Oxidation des entsprechenden Hydrochinons nicht das erwartete *p*-Benzochinon isoliert werden kann. Stattdessen erhält man quantitativ das in Kapitel 4 beschriebene dimere Folgeprodukt, das die

primäre Bildung des monomeren Chinons nahelegt. Unter den Reaktionsbedingungen der oxidativen Etherspaltung erhält man weder das primäre Chinon, noch das Dimere. Daher wird in Anbetracht der zu erwartenden Reaktivität der chinoiden Zielverbindungen auf diesen direkten Weg zum Chinon verzichtet.

Die Methyletherspaltung mit Bortribromid wird bei Stilbensystemen mit und ohne Cyano-Gruppe an der Doppelbindung angewendet. Während sich diese Methode bei der Freisetzung styrylsubstituierter Hydrochinone bewährt, bleibt bei den höheren Oligomeren der Erfolg aus. So werden die Stilbene **33** und **34** problemlos zu den entsprechenden Hydrochinonderivaten umgesetzt.

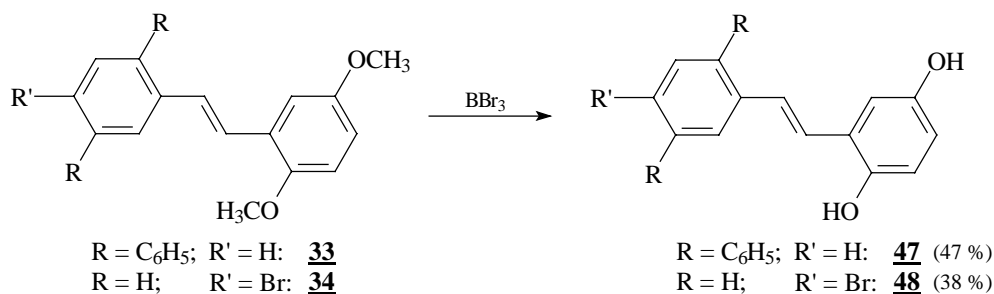


Abb. 2.20 Freisetzung der styrylsubstituierten Hydrochinone mittels Methyletherspaltung

Beim Distyrylbenzol **36** kann das gewünschte Produkt nicht mit Bortribromid, aber mit Hilfe von Lithiumdiphenylphosphid erhalten werden, während die Spaltung der vier Methylethergruppen im Falle des Oligomers **37** (s. auch Abb. 2.12) weder mit Bortribromid, noch mit Lithiumdiphenylphosphid gelingt.

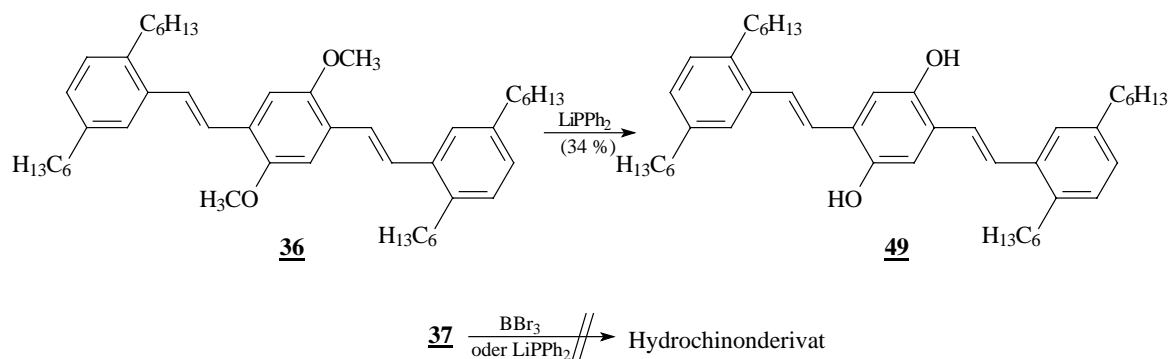


Abb. 2.21 Distyrylbenzole **36** und **37** unter dem Einfluß von Methyletherspaltungsreagenzien

Die Cyano-Gruppe führt bei der Methyletherspaltung zu Produkten, die bei den Systemen mit unsubstituierter Doppelbindung nicht beobachtet werden. So erhält man neben dem erwarteten Hydrochinon auch einen großen Anteil an Monomethoxyverbindung, bei der die

Methyletherspaltung an der Methoxygruppe, die der Cyano-Gruppe näher steht, versagt hat. NOE-Experimente belegen, daß die erhalten gebliebenen Methylether bezüglich der Vinyleneinheit die ortho-Position einnehmen. Diese Beobachtung legt nahe, daß die Bildung eines Bor-Komplexes mit dem Stickstoff der Cyanogruppe einen Angriff an dem benachbarten Methylether blockiert. Ähnliche Ergebnisse erhielten auch Joseph J. Kopcho et al.^[68] bei ihrer Synthese eines Tetrahydrooripavin-Derivats. Das Produkt konnte anhand einer selektiven O-Demethylierung durch Bortribromid erhalten werden, wobei ein weiterer Methylether mit einer räumlich benachbarten Aminogruppe nicht gespalten wurde. In weiteren Experimenten konnte die Aminogruppe als Voraussetzung für die selektive Etherspaltung identifiziert werden.

Die Cyanogruppe in direkter Nachbarschaft zum Hydrochinonring (CN_{OH}) bedingt damit den erschwerten Angriff am ortho-ständigen Methylether.

Ist jedoch die alternative Position der zentralen Doppelbindung substituiert (CN_{Hex}), so kann die Komplexbildung zwischen CN und BBr_3 nur im Falle des (*Z*)-Isomers einen Methylether abschirmen. Nur dann ist der Abstand gering genug (siehe Abb. 2.22). Im analogen (*E*)-Isomer muß die erschwerte Spaltung eines Methylethers eine andere Ursache haben, die wahrscheinlich durch den elektronenziehenden Charakter der Cyanogruppe gegeben ist. Denn die Stellung der CN-Gruppe ermöglicht einen direkten mesomeren Effekt auf den ortho-Methylether. Die abgeschwächte Elektronendichte am Sauerstoff mindert seine Reaktivität gegenüber der Elektronenmangelverbindung Bortribromid (s. Abb. 2.22). Dies gilt selbstverständlich in gleicher Weise für das (*Z*)-Isomer.

Während die Cyanogruppe hier (CN_{Hex}) in direkter Konjugation mit dem Hydrochinonring steht, gilt das für den oben beschriebenen Fall der Nachbarschaft von Cyanogruppe und Hydrochinonring (CN_{OH}) nicht. Auch dann wird insgesamt Elektronendichte aus dem System abgezogen, es liegt jedoch keine direkte Konjugation mit einem Methylether vor.

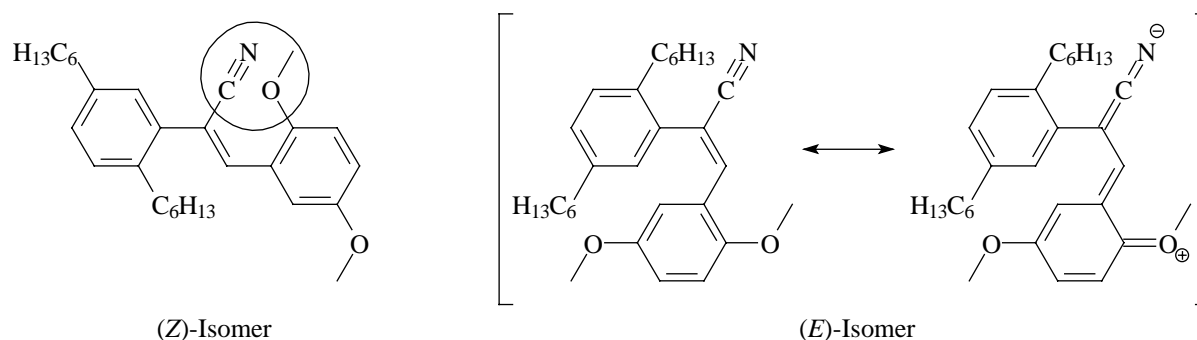


Abb. 2.22 Einfluß des CN-Substituenten auf den Methylether in ortho-Position (CN in Nachbarschaft zum hexylsubst. Ring: CN_{Hex})

Man kann bei der Methyletherspaltung von **39** dementsprechend Verbindung **50** isolieren, die über nur eine freie Hydroxygruppe verfügt. Stilben **50** fällt, wie schon die Produkte der Knoevenagel-Kondensation, als Mischung der (*E*)- und (*Z*)-Isomeren an, die säulenchromatographisch voneinander getrennt werden können. Auch wenn als Ausgangsverbindung das reine (*Z*)-Stilben **39a** eingesetzt wird, kommt es zur Bildung beider Isomeren.

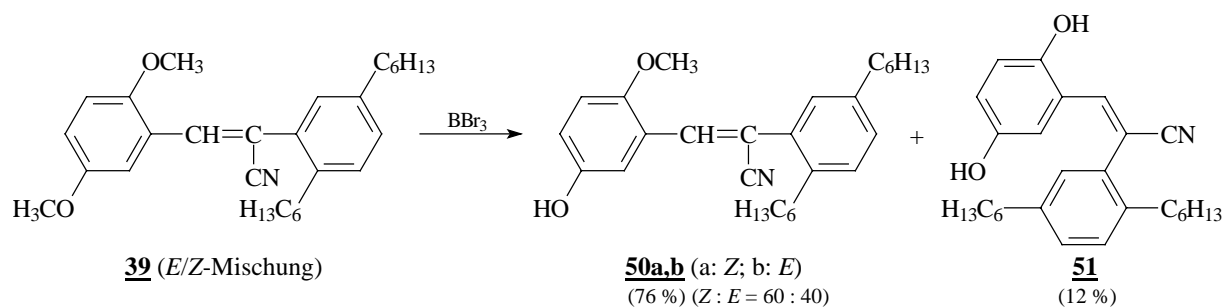


Abb. 2.23 Methyletherspaltung an einem Stilbensystem mit CN-substituierter Doppelbindung

Abb. 2.23 zeigt weiterhin das entstandene Hydrochinon **51**, bei dem es sich um das (*E*)-Isomere handelt. Das analoge (*Z*)-Stereoisomer läßt sich nicht isolieren, an seiner Stelle erhält man ein Folgeprodukt; denn in dem ebenfalls entstehenden (*Z*)-Hydrochinon (s. Abb. 2.24) kommt es zur Ausbildung eines cyclischen Imidocarbonsäureesters über einen intramolekularen nucleophilen Angriff einer Hydroxygruppe am Kohlenstoff der CN-Gruppe. Dieser wird zum α,β -ungesättigten Lacton **52** hydrolysiert.

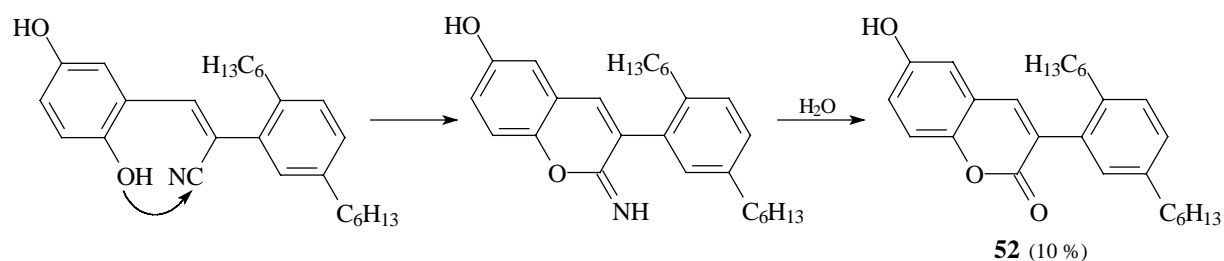


Abb. 2.24 Bildung eines Lactons durch intramolekularen Ringschluß

Das Strukturisomere **40** mit anders positionierter Cyano-Gruppe verhält sich fast analog (s. Abb. 2.25). Die Methyletherspaltung liefert neben dem Hydrochinon **54** wieder einen großen Anteil an Monomethoxyverbindung **53**. Während diese als (*E/Z*)-Mischung anfällt, erhält man als Hydrochinon nur die (*Z*)-Verbindung. Diese ist aufgrund der Stellung der Cyano-Gruppe stabil, da in diesem Fall durch intramolekulare Reaktion statt eines sechsgliedrigen ein

fünfgliedriges Lacton entstehen würde, dessen Bildung offensichtlich nicht die gleiche Triebkraft hat wie Verbindung **52**.

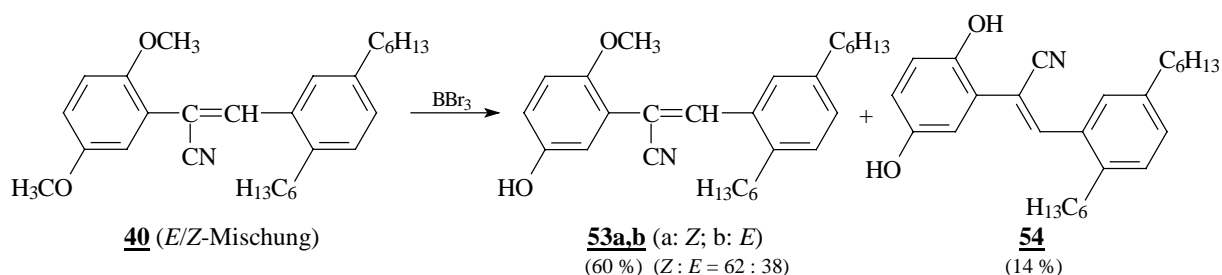


Abb. 2.25 Methyletherspaltung eines Stilbensystems mit CN-substituierter Doppelbindung

Die Distyrylbenzole **41a** und **43a**, die sich lediglich in der Position der CN-Gruppe an den beiden Doppelbindungen voneinander unterscheiden, können weder mit Bortribromid noch mit Lithiumdiphenylphosphid in die distyrylsubstituierten Hydrochinone umgewandelt werden. Wie bereits erwähnt, wird aus diesem Grund mit Verbindung **42** eine zu **41** analoge Verbindung mit Allylgruppen zum Schutz der Hydroxyfunktionen dargestellt.

2.3.3. Spaltung der Allylether

Dem Einsatz von Allylethern als base- und säurestabile Schutzgruppe für Alkohole stand früher ein Mangel an effizienten Verfahren zur Abspaltung entgegen. Generell unterscheidet man zwei Methoden^[58]. Üblicherweise erfolgt die Desallylierung über einen zweistufigen Prozeß, bei dem zunächst die Doppelbindung isomerisiert, und der so gebildete Enolether säurekatalytisch gespalten wird. Die Umlagerung erfolgt unter dem Einfluß starker Basen ($KOtBu$ / DMSO) oder Übergangsmetallkatalysatoren wie dem Wilkinsonkatalysator^[53]. Oft sind dafür hohe Temperaturen erforderlich. Desweiteren existieren mehrere einstufige Verfahren unter verschiedenen Bedingungen^[52,69]. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Spaltung durch eine Kombination von Natriumborhydrid und einer katalytischen Menge an Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) nach Beugelmans et al.^[52]. Da in keinem Fall eine Enolether-Zwischenstufe gefunden wurde, geht man zunächst von der Ausbildung eines π -Komplexes aus. Hydridübertragung auf diesen π -Komplex liefert schließlich nach wässriger Aufarbeitung Propen und Phenol.

Bei einer ähnlichen Methode der Allyletherspaltung mit DIBAL (Diisobutylaluminiumhydrid) und $NiCl_2(dppp)$ (Dichlor[propan-1,3-diyl-bis(diphenylphosphan)]nickel(II)) als Katalysator^[70] konnten ebenfalls keine Enolether als Zwischenstufen beobachtet werden. Es

wurde daher ein Nickel-katalysierter Hydroaluminierungs-Eliminierungs-Mechanismus vorgeschlagen.

Der Einsatz von Natriumborhydrid in Anwesenheit eines Palladium-Katalysators stellt eine einfache, effiziente Einstufenreaktion zur chemoselektiven Entfernung der Allylgruppe dar, die sich durch milde Reaktionsbedingungen, die Kompatibilität vieler funktioneller Gruppen und eine einfache Handhabung der Reagenzien auszeichnet.

Auf diese Weise werden bei der Bildung des styrylsubstituierten Hydrochinons **55**, wie auch bei der Synthese des Distyrylbenzols **56** mit 2 Hydrochinonen als äußere Ringe gute Erfolge erzielt.

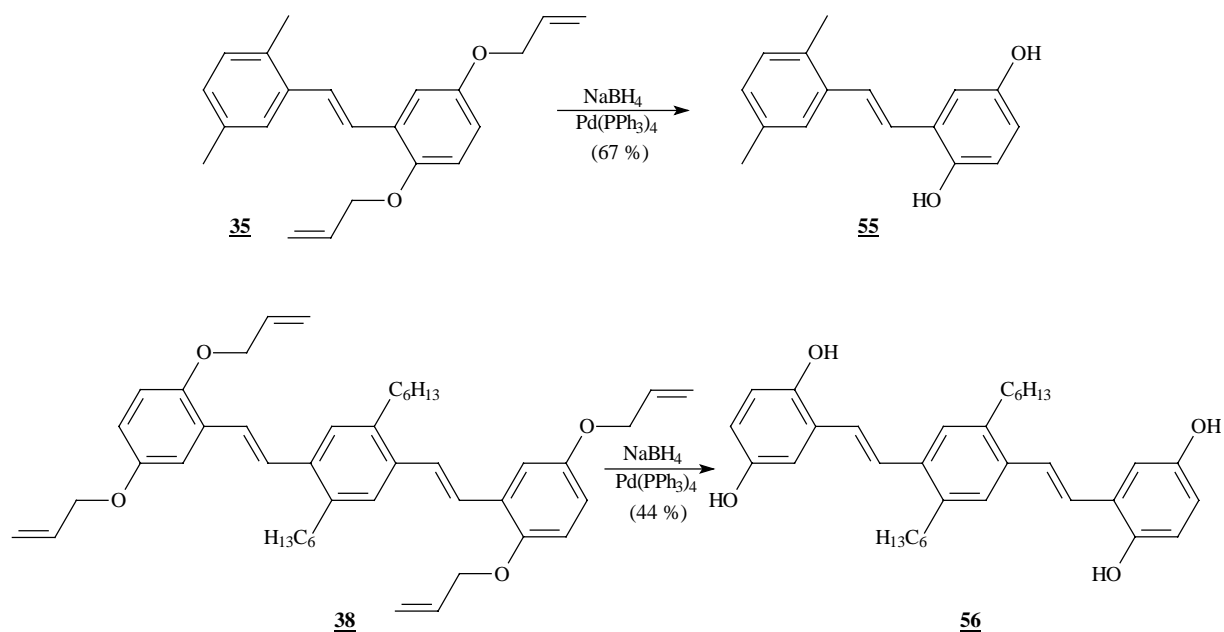


Abb. 2.26 Allyletherspaltungen bei stilbenoiden Systemen ohne CN-Substitution

Die Allylschutzgruppe sollte auch bei Distyrylbenzol **42a** mit cyanosubstituierten Doppelbindungen den gewünschten Erfolg bringen, der sich bei der Spaltung der Methylether der analogen Verbindung **41a** nicht eingestellt hat. Allerdings treten bei der Verwendung von Natriumborhydrid in Anwesenheit des Palladiumkatalysators zusätzlich zur angestrebten Hydrochinonbildung weitere Hydrierungen auf (s. Abb. 2.27). So kann das Produkt **57** isoliert werden, bei dem zwar beide Allylether gespalten, aber auch eine Doppelbindung und die daran gebundene Cyanogruppe unter Bildung eines Imins hydriert worden sind.

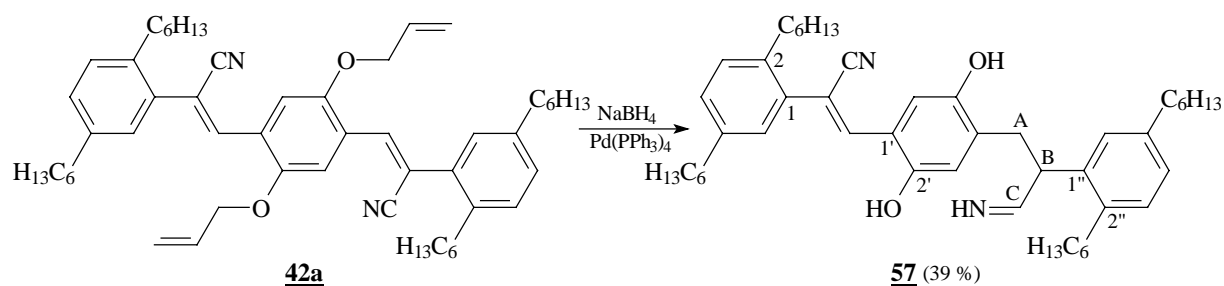


Abb. 2.27 Einfluß von $\text{NaBH}_4/\text{Pd-Kat.}$ auf einen distyrylsubstituierten Hydrochinondiallylether mit CN-substituierten Doppelbindungen

Während Natriumborhydrid im Gegensatz zu Lithiumaluminiumhydrid im allgemeinen keine Nitrile reduziert^[71], scheint hier die direkte Nachbarschaft der Cyanogruppe zu einer konjugierten Doppelbindung und eventuell auch die Anwesenheit des Palladiumkatalysators für diesen untypischen Reaktionsverlauf verantwortlich zu sein. Auch C=C-Doppelbindungen werden von Natriumborhydrid im allgemeinen nicht angegriffen^[72]. Die gängigste Methode, Wasserstoff an ungesättigte Systeme zu addieren, ist die katalytische Hydrierung. Dabei kommt Palladium sowohl als fein verteiltes Metall, wie auch in Form löslicher Komplexe zum Einsatz. So ist wohl auch die Hydrierung der Doppelbindung auf das Zusammenwirken von Natriumborhydrid als Wasserstofflieferant und dem Phosphin-Palladium-Komplex als C-C-Hydrierungskatalysator zurückzuführen.

2.4. Oxidationen zu den chinoiden Zielstrukturen

Die quantitative Oxidation der Hydrochinone führt im letzten Schritt der Syntheseroute zu den angestrebten styrylsubstituierten *p*-Benzochinonen. Als Oxidationsmittel wird Silber(I)oxid in Diethylether in Gegenwart eines milden Trockenmittels (wie Magnesiumsulfat) eingesetzt, das als Standardreagenz für die Herstellung empfindlicher Chinone oft Verwendung findet^[73-78]. Andere in der Literatur häufig benutzte Oxidationsmittel sind Eisen(III)chlorid in Wasser oder wäßrigem Ethanol^[74,79], Natriumchlorat in verdünnter Schwefelsäure^[73], Chrom(VI)oxid in Schwefel- oder Essigsäure^[78] oder auch Kaliumnitrosodisulfonat (Frémy Salz)^[80]. Wäßrige Medien sind für die darzustellenden Chinone als Lösemittel allerdings ungeeignet, da bereits die Hydrochinone in den meisten Fällen wasserunlöslich sind. Das Oxidationsmittel Silber(I)oxid wird frisch hergestellt und im Exsikkator über Phosphorpentoxid gelagert. In

Kapitel 8 (Experimenteller Teil) ist eine Vorschrift zur Darstellung von Ag_2O aus Silbernitrat enthalten.

In einem Fall wird auf Natriumhypochlorit als Oxidationsmittel zurückgegriffen^[81] (**49** → **Ch4**, s. Abb. 2.29). Hier kommt man mit Silber(I)oxid zwar zum gleichen Ergebnis, jedoch dauert die Reaktion dann weitaus länger (einige Tage), während sie unter Verwendung von NaOCl unter Phasentransferkatalyse bereits nach wenigen Minuten beendet ist.

Die styrylsubstituierten *p*-Benzochinone **Ch1-3** werden durch Oxidation der entsprechenden Hydrochinone **47,48** und **55** mit Silber(I)oxid in trockenem Diethylether unter Zugabe von Magnesiumsulfat zur Aufnahme des Reaktionswassers erhalten.

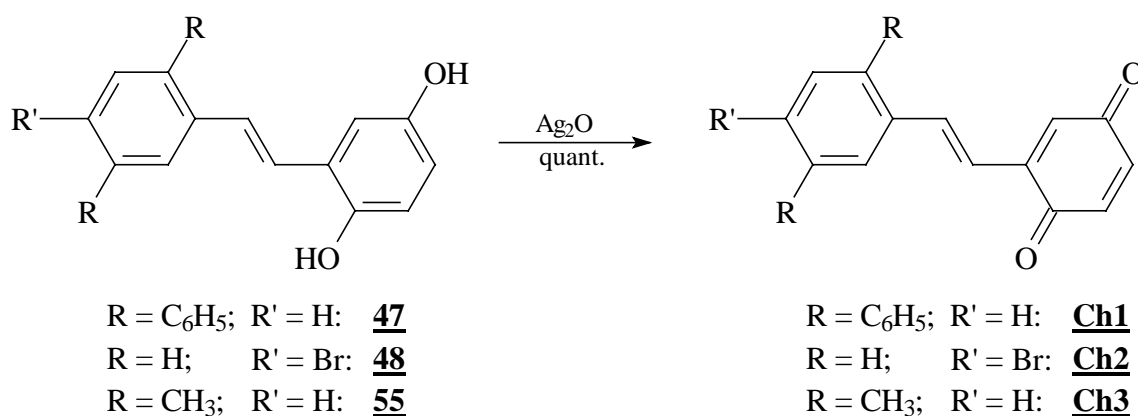


Abb. 2.28 Darstellung der styrylsubstituierten *p*-Benzochinone

Die hexylsubstituierte Verbindung **Ch1** kann nicht in der angegebenen Weise isoliert werden, ihre Entstehung ist aber durch das an ihrer Stelle gewonnene dimere Folgeprodukt eindeutig belegt. Auf die Natur dieses Dimeren wird in Zusammenhang mit den analogen Dimerisierungsprodukten der beiden übrigen Chinone **Ch2,3** in Kapitel 4 eingegangen. Das distyrylsubstituierte Hydrochinon **49** (s. Abb. 2.29) liefert analog zu Verbindung **47** unter dem Einfluß von Natriumhypochlorit als Oxidationsmittel eine Mischung aus Distyrylchinon **Ch4** und oligomeren Folgeprodukten. Im Gegensatz hierzu kann aus dem Distyrylbenzol **56**, das als periphere Ringe zwei Hydrochinone aufweist, das entsprechende Bis-Chinon **Ch5** gewonnen und isoliert werden. Dies beruht auf der Tatsache, daß **Ch5** aus der Reaktionsmischung ausfällt und sich dadurch Folgereaktionen in Lösung entzieht.

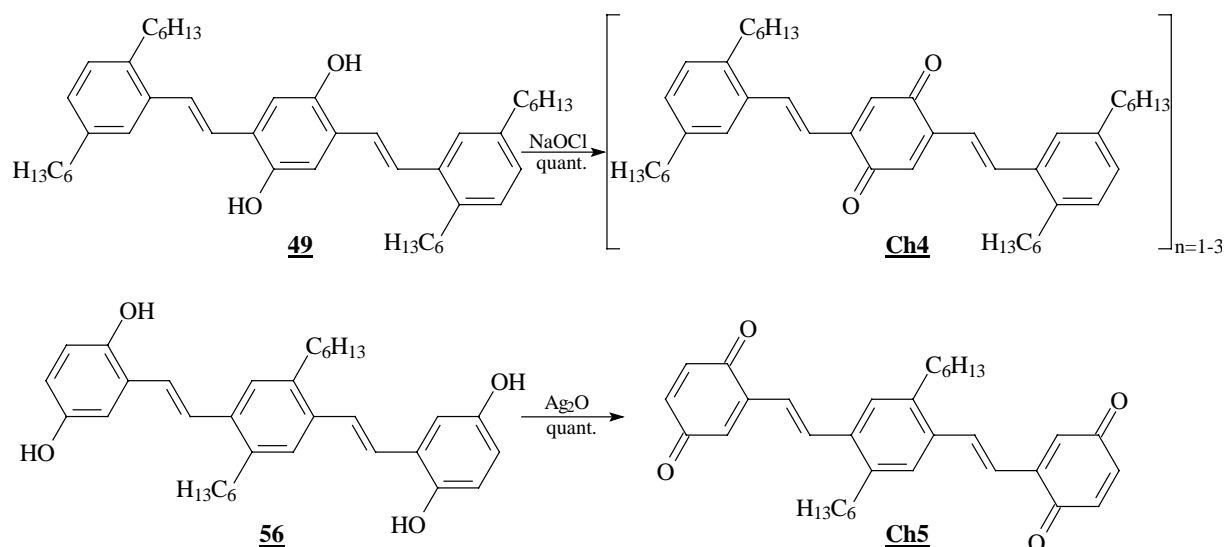


Abb. 2.29 Oxidation von Distyrylbenzolen mit Natriumhypochlorit und Silber(I)oxid

Die styrylsubstituierten Hydrochinonsysteme, die an der olefinischen Doppelbindung eine Cyanogruppe tragen (**51**, **54**), werden analog unter dem Einfluß von Silber(I)oxid zu den entsprechenden Chinonen oxidiert.

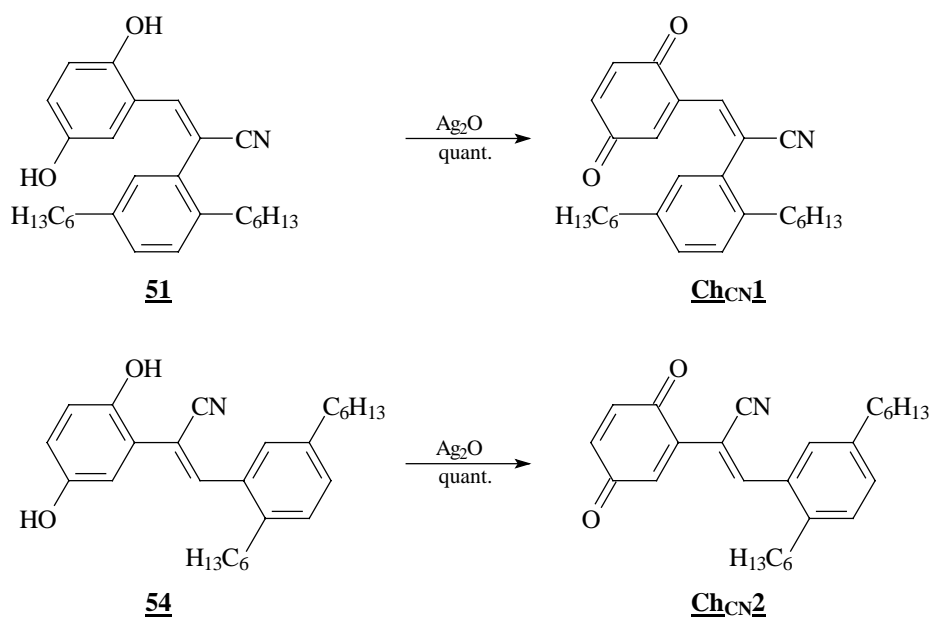


Abb. 2.30 Oxidation der styrylsubstituierten Hydrochinone mit CN-substituierter Doppelbindung

Von den höheren Oligomeren kann im CN-substituierten Fall zwar ein Hydrochinon durch Allylsplaltung freigesetzt werden (Verbindung **57**, Abb. 2.27), jedoch führen die Spaltungsreagenzien zu weiteren Hydrierungen im Molekül, so daß **57** nicht mehr zum Chinon oxidiert wird.

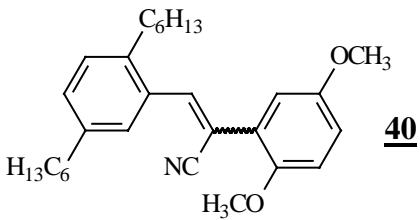
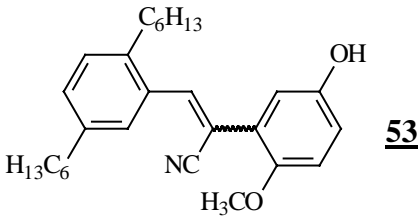
Die so erhaltenen chinoiden Systeme zeigen eine bemerkenswerte Reaktivität, die den Zugang zu verschiedenen polycyclischen Verbindungen ermöglicht. Die Kapitel 4 bis 6 enthalten die Rahmenbedingungen für deren Bildung sowie eine Zusammenstellung der angewendeten NMR-spektroskopischen Methoden, auf deren Grundlage die Strukturaufklärung der komplexen Systeme beruht.

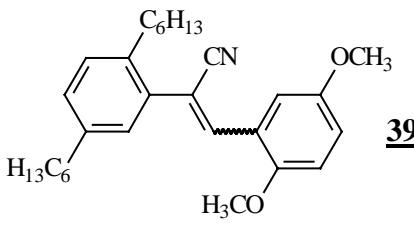
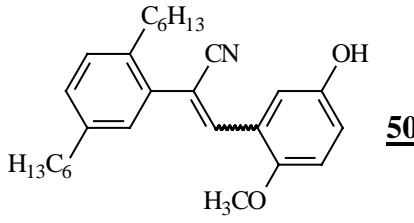
Doch zunächst wird im folgenden Kapitel das auffällige Isomerisierungsverhalten der synthetisierten Stilbene mit einer Cyanogruppe an der zentralen Doppelbindung behandelt. Die Einführung der Cyanogruppe bedingt neben der sterischen Beeinflussung eine Veränderung der elektronischen Verhältnisse. Als Folge ist bereits bei den durch die Knoevenagel-Kondensation erhaltenen Stilbenen eine bemerkenswerte Erleichterung der (*E/Z*)-Photoisomerisierung in Lösung festzustellen.

3 (*E/Z*)-Isomerisierung der CN-substituierten Stilbene in Lösung

Die Einführung der Cyanogruppe an der olefinischen Doppelbindung des Styrylrestes erfolgte mit der Motivation, die Reaktivität der chinoiden Stilbensysteme gezielt zu beeinflussen. Tatsächlich zeigen bereits die stilbenoiden Vorstufen ein von den Systemen ohne Cyanogruppe abweichendes Verhalten.

So ist bei den durch die Knoevenagel-Kondensation erhaltenen cyanosubstituierten Stilbenen ein bemerkenswertes (*E/Z*)-Isomerisierungsverhalten in Lösung festzustellen: Proben, die mit einem Stereoisomeren zu etwa 90 % angereichert sind, verändern sich im Laufe der Zeit, indem sich der Anteil des anderen Isomeren bis zur Gleichgewichtseinstellung kontinuierlich erhöht. Dieser Prozeß läßt sich NMR-spektroskopisch beobachten, wobei neben der Isomerisierung kein weiteres Produkt nachgewiesen werden kann. Die analogen, an der zentralen Doppelbindung unsubstituierten Stilbene sind unter den gleichen Bedingungen stabil. Cyano-Substitution führt dazu, daß unter dem Einfluß von Tageslicht bei Raumtemperatur nach spätestens 10 Tagen ein Gleichgewicht erreicht wird, das sich durch einen sehr hohen (*E*)-Anteil von 75 - 85 % auszeichnet. In Tab. 3.1 sind die entsprechenden Ergebnisse der styrylsubstituierten Hydrochinondimethylether und -monomethylether zusammengefaßt.

	<i>E</i> : <i>Z</i> [%] direkt nach dem Auflösen	<i>E</i> : <i>Z</i> [%] nach erfolgter Isomerisierung (Dauer der Gleichgewichtseinstellung)
I CN_{OH}  40	a) 2 : 98 b) 94 : 6	a) 80 : 20 (10 Tage) b) 81 : 19 (10 Tage)
 53	a) 9 : 91 b) 94 : 6	a) 82 : 18 (7 Tage) b) 85 : 15 (7 Tage)

	<i>E</i> : <i>Z</i> [%] direkt nach dem Auflösen	<i>E</i> : <i>Z</i> [%] nach erfolgter Isomerisierung (Dauer der Gleichgewichtseinstellung)
II CN_{Hex}  <u>39</u>	a) 41 : 59 b) 90 : 10	a) 75 : 25 (7 Tage) b) 78 : 22 (7 Tage)
 <u>50</u>	a) 14 : 86 b) 93 : 7	a) 76 : 24 (9 Tage) b) 81 : 19 (9 Tage)

Tab. 3.1 (*E/Z*)-Verhältnis CN-substituierter Stilbene vor und nach Gleichgewichtseinstellung in Lösung; CN_{OH}: CN in Nachbarschaft zum Hydrochinonring; CN_{Hex}: CN in Nachbarschaft zum hexylsubst. Ring

Mit Hilfe der Protonen-NMR-Spektroskopie können die Isomere anhand eines charakteristischen Signals identifiziert werden. Im folgenden wird der Einfluß der unterschiedlichen Umgebung in den zwei Stereoisomeren auf die chemische Verschiebung dieses Protons verdeutlicht.

Anhand des (*E/Z*)-Isomerisierungsmechanismus von Stilben im allgemeinen wird dann den Ursachen für die erleichterte Isomerisierung bei Cyano-Substitution nachgegangen und die Anreicherung der (*E*)-Konfiguration behandelt.

3.1. Charakterisierung der CN-substituierten Stilbene anhand der Protonen-NMR-Spektroskopie

Zunächst werden die einzelnen Stereoisomere mit Hilfe von NOE-Experimenten und durch Bestimmung der Kopplungskonstanten $^3J_{CH}$ der *cis*- bzw. *trans*-Kopplung zwischen dem Cyanokohlenstoffatom und dem olefinischen Proton identifiziert (z. B. $^3J_{CH,cis}$ (Verb. **39b**) = 10.2 Hz; $^3J_{CH,trans}$ (Verb. **40a**) = 18.5 Hz; s. Abb. 3.1 bzw. 3.2). Die darauf beruhende Zuordnung der Protonensignale macht deutlich, daß vor allem ein zur zentralen

Doppelbindung ortho-ständiges Proton je nach Stereoisomer eine extrem unterschiedliche chemische Verschiebung aufweist.

Allein durch die Lage dieses Signals kann bereits eine Zuordnung zu einer bestimmten Konfiguration vorgenommen werden: Im Falle der Nachbarschaft der Cyanogruppe zum hexylsubstituierten Ring (CN_{Hex}) handelt es sich um das ortho-ständige Proton des veretherten Hydrochinonrings (s. Abb. 3.1). Der Monomethylether, die Hydrochinon- und die Chinonverbindung verhalten sich analog.

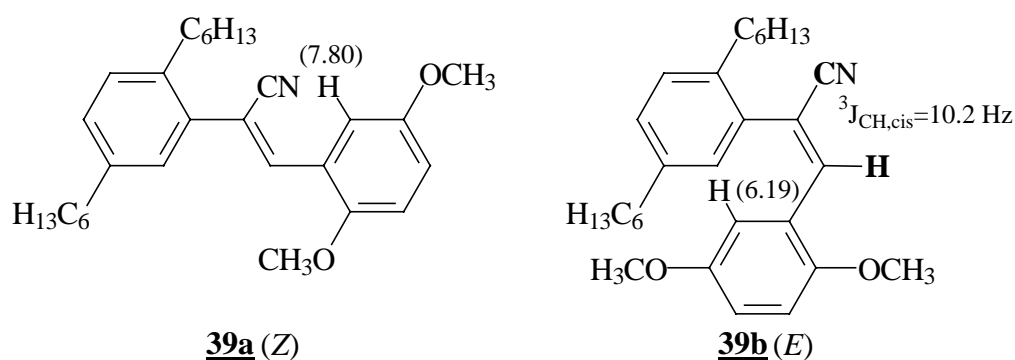


Abb. 3.1 Chemische Verschiebung des zur Vinyleneinheit ortho-ständigen Protons (Hydrochinonring) für CN_{Hex} am Bsp. von Verb. **39**; Kopplungskonstante der Kopplung von Cyanokohlenstoffatom und olefinischem Proton für **39b**

In Abb. 3.1 ist die angesprochene chemische Verschiebung für das (*Z*)-Isomer mit 7.80 ppm angegeben, während sich beim Übergang zum (*E*)-Isomer die Signallage um ca. 1.6 auf 6.19 ppm hochfeld verschiebt. Alle anderen Signale erfahren zwar eine Veränderung, die sich aber im Rahmen von max. 0.3 ppm hält. Auch das ortho-ständige Proton des hexylsubstituierten Rings wird nur von 7.10 auf 6.99 ppm verschoben.

Der auffällige Unterschied in der Signallage dieses charakteristischen ortho-Protons beruht auf der räumlichen Nähe zur Cyanogruppe im (*Z*)-Fall und der Nachbarschaft zum zweiten Benzolring im (*E*)-Fall. In diesem Zusammenhang muß betont werden, daß die hier vorliegenden Moleküle nicht planar sind (nähere Details: s. Abschnitt 3.3.1.). Die beiden Molekülsegmente Cyanogruppe und Benzolring führen zu genau entgegengesetzten Effekten: Während der Anisotropiekegel des Benzolrings durch seine große magnetische Abschirmung Protonen oberhalb und unterhalb der Ringebene zu hohem Feld verschiebt, führt die Lage des Protons oberhalb der CN-Dreifachbindung zu einer drastischen Tieffeld-Verschiebung^[82].

Dieser Wechsel der chemischen Umgebung des Protons von einem Extrem ins andere führt zu der bemerkenswerten Veränderung seines Resonanzverhaltens.

Das gleiche Prinzip gilt auch für die alternative Position der Cyanogruppe an der zentralen Doppelbindung (CN_{OH}). Nur gibt dann das zur Vinyleneinheit ortho-ständige Proton des hexylsubstituierten Rings Aufschluß über die Konfiguration.

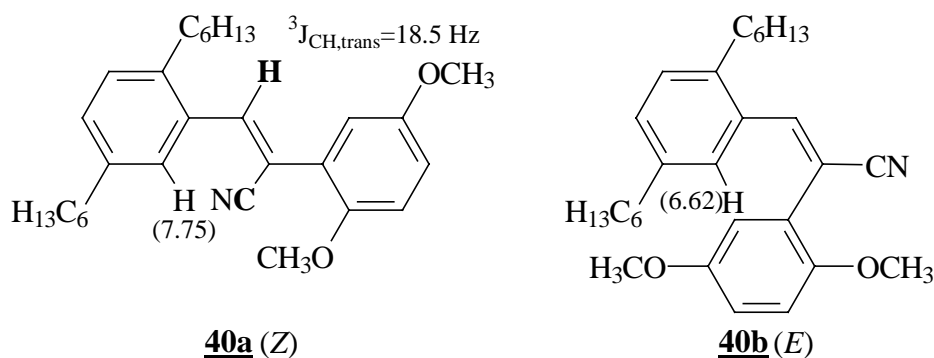


Abb. 3.2 Chemische Verschiebung des zur Vinyleneinheit ortho-ständigen Protons (hexylsubst. Ring) für CN_{OH} am Bsp. von Verb. **40**; Kopplungskonstante für die Kopplung von Cyanokohlenstoffatom und olefinischem Proton für **40a**

In diesem Fall liegt der Unterschied der chemischen Verschiebung bei ca. 1.1 ppm (s. Abb. 3.2). Weitere ausgewählte Daten der Protonenspektren der entsprechenden styrylsubstituierten Hydrochinondimethylether, Hydrochinonmonomethylether, Hydrochinone und Chinone sind in den Tabellen 3.2 und 3.3 zusammengefaßt.

CN _{Hex}	Styrylhydrochinon dimethylether 39 (Z) / (E)	Styrylhydrochinon monomethylether 50 (Z) / (E)	Styrylhydrochinon 51 (Z) / (E)	Styrylchinon Ch_{CN}1 (Z) / (E)
o-Proton [ppm] Hydrochinonring	7.80 / 6.19	7.73 / 6.06	— / 6.06	7.60 / 6.02
o-Proton [ppm] hexylsubst. Ring	7.10 / 6.99	7.10 / 6.97	— / 6.98	7.04 / 6.88
olefin. Proton [ppm]	7.50 / 7.77	7.51 / 7.72	— / 7.70	7.20 / 7.45

Tab. 3.2 Chemische Verschiebung ausgewählter Protonen aus der CN_{Hex}-Stilbenreihe

CN_{OH}	Styrylhydrochinon dimethylether 40 (Z) / (E)	Styrylhydrochinon monomethylether 53 (Z) / (E)	Styrylhydrochinon 54 (Z) / (E)	Styrylchinon Ch_{CN2} (Z) / (E)
o-Proton [ppm] Hydrochinonring	7.03 / 6.54	7.00 / 6.53	6.97 / —	7.12 / —
o-Proton [ppm] hexylsubst. Ring	7.75 / 6.62	7.73 / 6.63	7.74 / —	7.77 / —
olefin. Proton [ppm]	7.82 / 7.57	7.88 / 7.55	7.91 / —	8.58 / —

Tab. 3.3 Chemische Verschiebung ausgewählter Protonen aus der CN_{OH} -Stilbenreihe

Das Vorliegen aromatischer Signale (mit einer meta-Kopplung von 2 bis 3 Hertz) im Bereich zwischen 6.0 und etwa 6.6 ppm weist eindeutig auf die (E)-Konfiguration hin. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts sind in Abb. 3.4 Ausschnitte der Protonenspektren ($CDCl_3$, 200 MHz) der styrylsubstituierten Hydrochinonmonomethylether **50a,b** mit einer Cyanogruppe in Nachbarschaft zum hexylsubstituierten Ring dargestellt (s. Abb. 3.3).

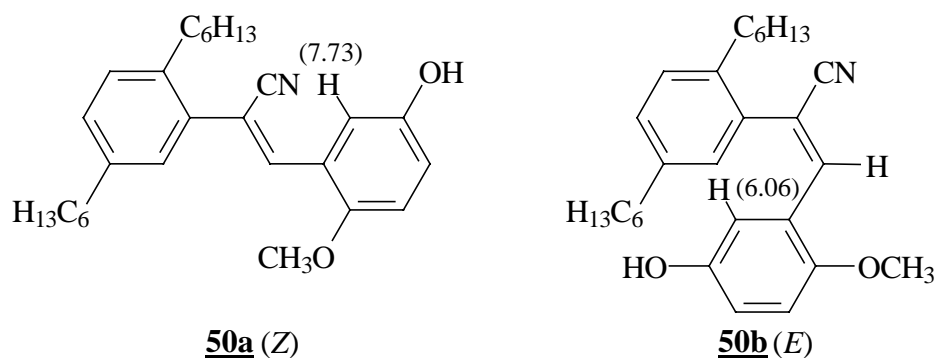


Abb. 3.3 Chemische Verschiebung des für die Konfiguration charakteristischen Protons für die Stereoisomere **50a,b**

Im Spektrum von Verbindung **50a** erkennt man zwischen 6.10 und 6.75 ppm das Vorliegen eines geringen Anteils an (E)-Stilben als Verunreinigung. Dessen ungeachtet wird die drastische Veränderung der Signallage des signifikanten Protons deutlich: Während es bei Vorliegen der (Z)-Konfiguration das am stärksten tieffeld verschobene Signal liefert ($\delta = 7.73$), liegt der entsprechende Peak im (E)-Fall um ca. 1.6 ppm höher und schließt den „Aromatenbereich“ dieses Spektrums auf der Hochfeldseite ab ($\delta = 6.06$).

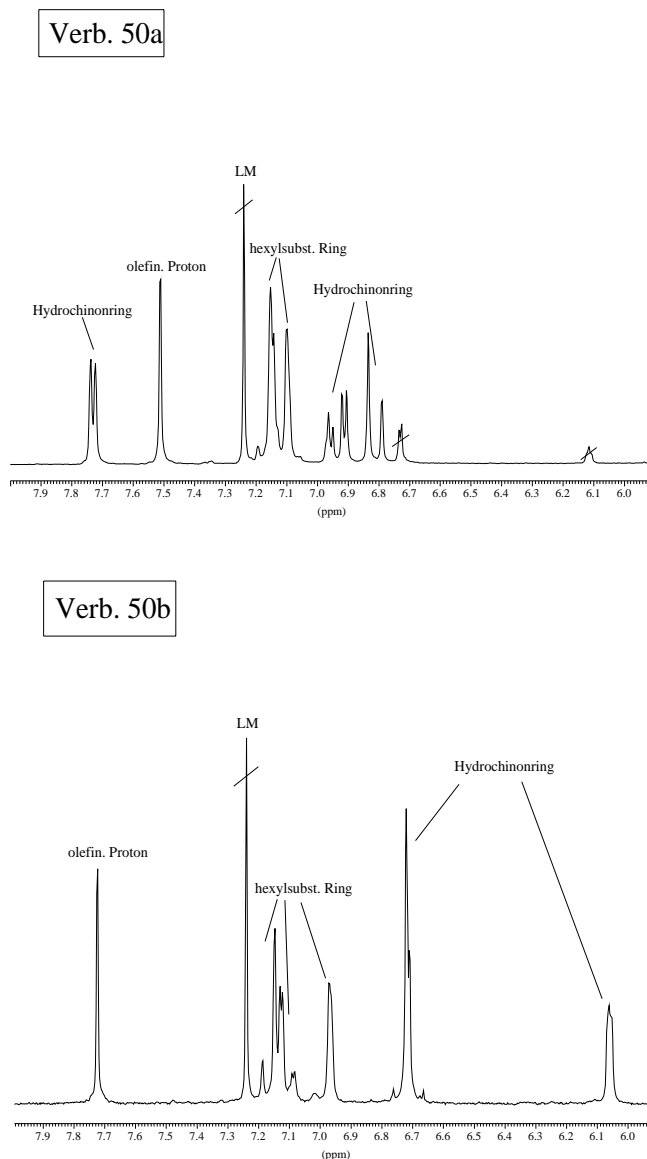


Abb. 3.4 Tieffeldbereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (200 MHz, LM: CDCl_3) von **50a,b**

In der CN_{Hex} -Reihe liegt das Signal des olefinischen Protons bei Vorliegen der (*E*)-Konfiguration bei tieferem Feld als im analogen (*Z*)-Fall. Der Unterschied beträgt 0.2 - 0.3 ppm (s. Tab. 3.2 und Abb. 3.4). Dieses Verhältnis dreht sich für die alternative Position der Cyanogruppe um. Die CN_{OH} -Reihe liefert für das (*Z*)-Isomere ein stärker tieffeld verschobenes Signal des olefinischen Protons (s. Tab. 3.3) als für das (*E*)-Stilben.

3.2. Isomerisierungsmechanismus von Stilben

Die mechanistische Betrachtung der (*E/Z*)-Isomerisierung von Stilben erlaubt die Beschränkung auf eine Reaktionskoordinate, die die Torsion um die zentrale Doppelbindung darstellt. Abb. 3.5 zeigt die an der Isomerisierung beteiligten energetischen Zustände in Abhängigkeit des Torsionswinkels Θ .

Einer Isomerisierung im Grundzustand steht die dazu nötige Aktivierungsenergie von ca. 190 kJ/mol entgegen. Bei Temperaturen unterhalb von 200 °C und der Abwesenheit von Katalysatoren (z. B. Säurespuren) ist dieser Weg vernachlässigbar^[1].

Ein einfaches Bild für die Isomerisierung im elektronisch angeregten Zustand beruht auf der Aufweitung der zentralen Doppelbindung von 1,36 Å im Grundzustand auf 1,44 Å^[83]. Der abgeschwächte Doppelbindungscharakter erleichtert die Verdrillung dieser Bindung und damit die Isomerisierung. Hinsichtlich der Multiplizität der angeregten Oberfläche gilt das Modell von Orlandi und Siebrand^[84] für die (*E/Z*)-Isomerisierung von Stilben auf der Singuletthyperfläche in einem nicht-adiabatischen Mechanismus. Neben der hier besprochenen direkten Photoisomerisierung (direkte Anregung des Stilbens) existiert auch die Möglichkeit eines sensibilisierten Prozesses in Anwesenheit von Triplett-Sensibilisatoren^[85]. Während der sensibilisierte Mechanismus eindeutig eine Beteiligung des Triplettzustands beinhaltet, ging man früher davon aus, daß auch die direkte Photoisomerisierung in analoger Weise über den ersten Triplettzustand verläuft. Dies erwies sich jedoch als nicht haltbar, so daß heute die Theorie des Ablaufs einer direkten Photoisomerisierung über Singulettzustände allgemein akzeptiert wird.

Orlandi und Siebrand führten einen höher angeregten Singulettzustand ein, der bei einem Torsionswinkel von 90° ein Minimum aufweist und den S_1 -Zustand in der in Abb. 3.5 angegebenen Weise kreuzt.

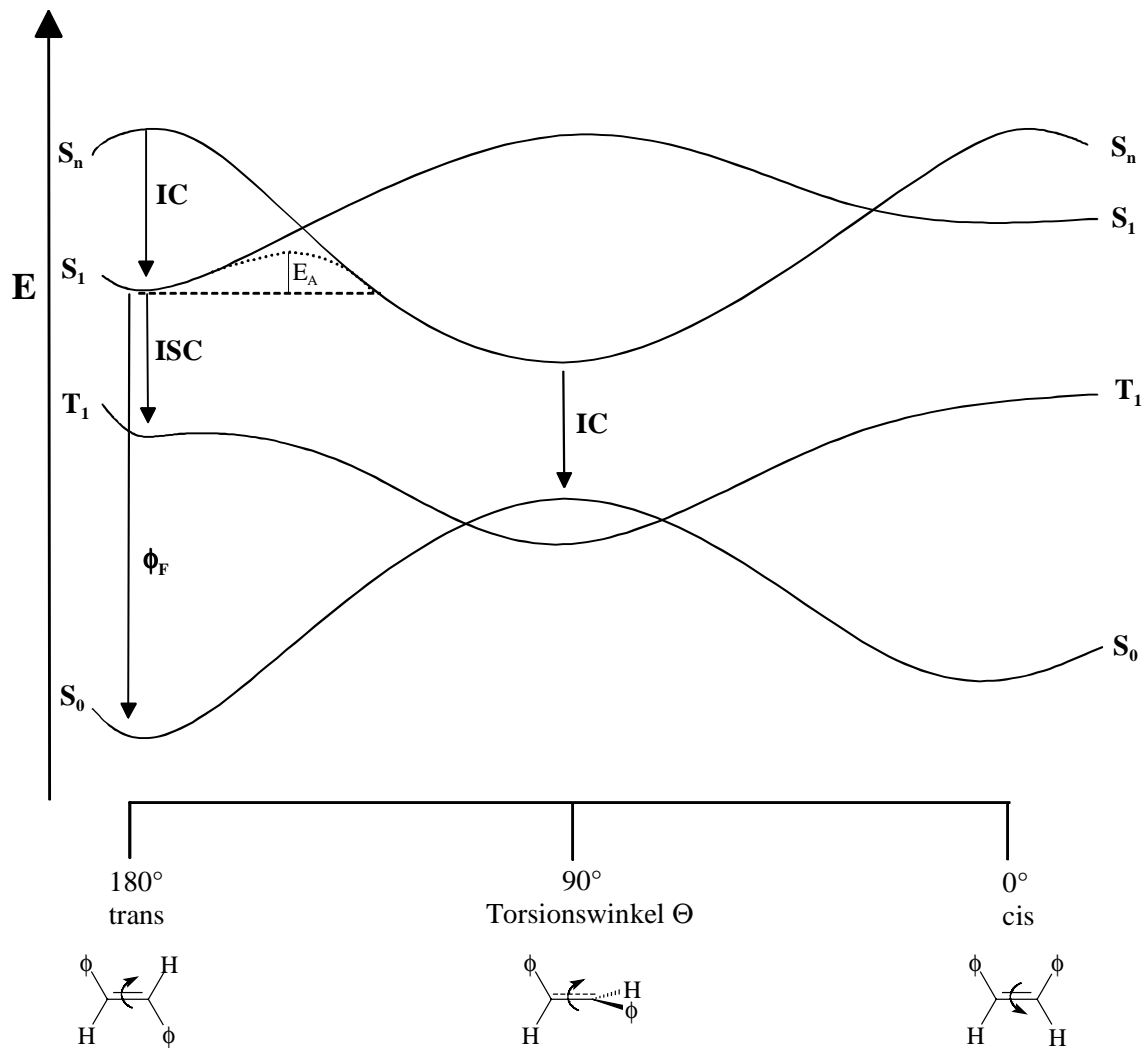


Abb. 3.5 Orlandi-Siebrand-Modell für die (*E/Z*)-Isomerisierung von Stilben^[84]

Nach der Anregung von (*E*)-Stilben in den S_1 -Zustand erfolgt nach dieser Theorie ein nicht-adiabatischer Übergang zu diesem höher angeregten Singulettzustand. Hierfür ist eine Aktivierungsenergie von 10 kJ/mol nötig, die eine Temperaturabhängigkeit des Prozesses bedingt. Weitere Beweise für das Vorliegen dieser Energiebarriere lieferten Sumitami et al.^[86], indem sie zeigen konnten, daß bei direkter zweistufiger Anregung $S_n \leftarrow S_0$ die Isomerisierungsquantenausbeute steigt, während weniger Fluoreszenz zu beobachten ist. Der Grund für die Aktivierungsschwelle liegt im Übergang von S_1 mit B-Symmetrie zu einem höher angeregten Zustand S_n mit A-Symmetrie.

Während eine Drehung um die zentrale Doppelbindung im S_1 -Zustand zunächst mit einem stetigen Energieanstieg verbunden ist, kann sich das Molekül im S_n -Zustand durch Verdrillung der Doppelbindung stark stabilisieren, bis zu einem Energieminimum bei 90° . Da der Grundzustand bei dieser Geometrie sein Maximum hat, erfolgt nun leicht eine strahlungslose Desaktivierung (Internal Conversion, IC) auf den Sattelpunkt der S_0 -

Hyperfläche. Von dort kann das Molekül mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit entweder zur *cis*- oder *trans*-Konfiguration relaxieren.

Eine Beteiligung des Triplettzustandes kann aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit für das Intersystem Crossing ($\phi_{ISC} = 0,002$) bei der unsensibilisierten Isomerisierung ausgeschlossen werden. Bei einigen substituierten Stilbenen jedoch tritt dieser Mechanismus in den Vordergrund, wenn z. B. die durch den Schweratomeffekt erhöhte Spin-Bahn-Kopplung das "Spin-Verbot" für das ISC abschwächen^[87]. Dann erfolgt die Drehung des Moleküls im T₁-Zustand, und der Übergang S₀←T₁ besitzt wieder bei etwa 90° die höchste Wahrscheinlichkeit, da hier der Energieunterschied am geringsten ist. Bei einer Reihe von substituierten Stilbenen sind beide Mechanismen an der Isomerisierung beteiligt^[83].

3.3. Mögliche Ursachen für die erleichterte Isomerisierung der cyano-substituierten Stilbene in Lösung

3.3.1. Eigenschaften von literaturbekannten stilbenoiden Systemen mit cyanosubstituierter Vinyleneinheit

Mehrere Arbeitsgruppen^[88-91] haben sich mit stilbenoiden Systemen beschäftigt, deren olefinische Doppelbindungen Cyanogruppen aufweisen. Dies steht in engem Zusammenhang mit der erleichterten Elektroneninjektion, die bei der Verwendung von entsprechend cyanosubstituierten PPV's in mehrschichtigen Leuchtdioden beobachtet werden kann. Durch ihren Elektronenzug führt die Cyanogruppe zu einer Erniedrigung des LUMO's und damit zu einer verbesserten Aufnahme von Elektronen, auch wenn Elektrodenmaterial mit vergleichsweise höherer Austrittsarbeit (und damit größerer Stabilität) zum Einsatz kommt (z. B. Aluminium als Alternative für das reaktivere Calcium).

Nach PPP-MO Rechnungen wird der Abstand zwischen den beiden Grenzorbitalen, analog zu Systemen mit alkoxy-substituierten Phenyleneinheiten, durch die elektronenziehende Cyanogruppe verringert^[24]. Die aus diesem Grund erwartete Rotverschiebung des HOMO-LUMO Übergangs steht allerdings im Gegensatz zu experimentellen Beobachtungen^[24,88] bei Distyrylbenzolen mit Hexylketten am zentralen Ring (s. Abb. 3.6). Aufgrund dieser Diskrepanz wird auf eine starke Abweichung von der in den theoretischen Betrachtungen angenommenen Planarität der Moleküle geschlossen. Dies wird durch Untersuchung der Verbindungen im kristallinen Zustand gestützt^[88]: Die Einführung von zwei Cyano-Substituenten an der äußeren Position der Vinyleneinheiten (Abb. 3.6 a) führt zu einem hohen

Torsionswinkel von $\vartheta = 49^\circ$ zwischen äußerem und innerem Benzolring. Der innere Ring ist um $\vartheta' = 27^\circ$ aus der Ebene der Vinyleneinheit herausgedreht. Liegen die CN-Gruppen an der inneren Position der olefinischen Doppelbindung (Abb. 3.6 b), verstärken sich die sterischen Wechselwirkungen noch mehr. Aufgrund der direkten Nachbarschaft von CN-Gruppe und Hexylkette kommt es zu einem Winkel von $\vartheta' = 51^\circ$ zwischen der Ebene der Vinyleneinheit und der des zentralen Ringes.

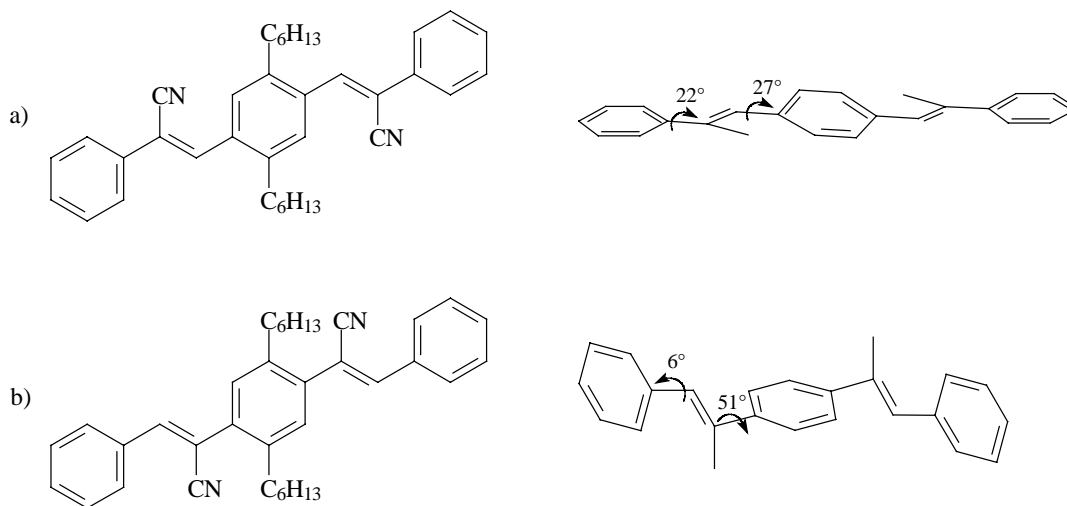


Abb. 3.6 Planaritätsabweichungen von Distyrylbenzolen mit zwei Hexylketten am zentralen Ring und
 a: zwei Cyanogruppen an den äußeren Positionen der olefinischen Doppelbindungen^[88]
 b: zwei Cyanogruppen an den inneren Positionen der olefinischen Doppelbindungen^[88]
 (Die räumliche Darstellung der Moleküle erfolgt hier zur Vereinfachung ohne Hexylketten.)

Substituenten, die die Planarisierung verhindern, reduzieren die effektive π -Konjugationslänge im angeregten Zustand und bedingen ein blau-verschobenes Fluoreszenzmaximum.

Weiterhin wird über die stark abgeschwächte Fluoreszenz dieser Verbindungen berichtet^[24,88], die in wenig viskosen Lösemitteln auf Fluoreszenzquantenausbeuten von annähernd $\phi = 0$ reduziert wird. Als Hauptursache für die stark erhöhte strahlungslose Desaktivierung wird ein sterischer Effekt angenommen, der aus der starken Abweichung der Moleküle von der Planarität resultiert. Man zieht dabei aus den bekannten Verhältnissen im Grundzustand Rückschlüsse auf mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls beachtliche sterische Hinderungen im angeregten Zustand. So erfolgt die Desaktivierung aufgrund von Torsionen um Einfachbindungen in der Hauptsache strahlungslos. Beim Übergang zu hoch viskosen Lösemitteln konnte in einem Fall (a) die Fluoreszenzquantenausbeute erhöht werden^[24]. Denn bei CN-Substitution der äußeren Position der Vinyleneinheiten wird die strahlungslose,

torsionsbedingte Desaktivierung durch die höher viskose Umgebung unterdrückt. Im zweiten Fall (b) wird dies aufgrund der größeren sterischen Behinderung von Cyanogruppe und Hexylkette nicht erreicht.

Über eine (*E/Z*)-Isomerisierung als Folge der optischen Anregung, die ebenfalls eine mögliche Form der strahlungslosen Desaktivierung darstellt, wird bei Oelkrug et al.^[24,88] allerdings nicht gesprochen.

In der Gruppe von Hadziioannou konnten jedoch dementsprechende (noch nicht veröffentlichte) Beobachtungen gemacht werden^[89]. Dort wurde eine erleichterte (*E/Z*)-Photoisomerisierung bei Distyrylbenzolen festgestellt, die als Substituenten lediglich eine oder zwei Cyanogruppen an den olefinischen Doppelbindungen tragen. Auch hier kam es durch die Einführung der CN-Gruppe zu einer drastischen Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute in Lösung. Weiterhin wurde die Photolabilität der untersuchten Verbindungen verzeichnet: Durch Bestrahlen eines Distyrylbenzols mit einer Cyanogruppe (s. Abb. 3.7) in Dichlormethan mit UV-Licht ($\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$) wurde bereits nach zwei Minuten ein neues Gleichgewicht erreicht, dessen Absorptionsspektrum das ursprüngliche Maximum ($\approx 350 \text{ nm}$) nur noch mit stark reduzierter Intensität, dafür aber zusätzlich ein neues Maximum bei etwa $\lambda = 285 \text{ nm}$ aufweist. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß eine (*E/Z*)-Isomerisierung der substituierten Doppelbindung stattgefunden hat.

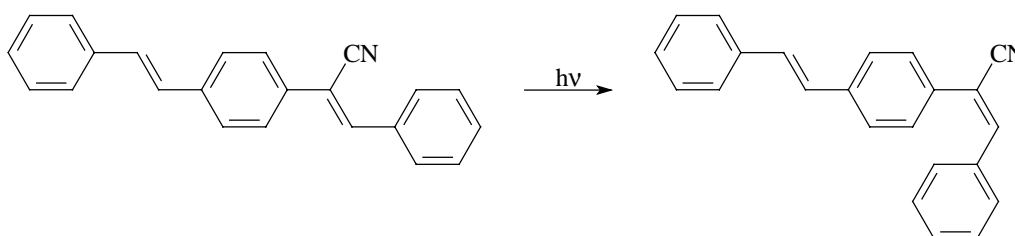


Abb. 3.7 Photoisomerisierung um die cyano-substituierte Doppelbindung eines Distyrylbenzols

3.3.2. Einfluß der Cyanogruppe auf das Isomerisierungsverhalten

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten cyano-substituierten Stilbene weisen bereits unter dem Einfluß von Tageslicht eine - verglichen mit unsubstituierten Stilbenen - große Isomerisierungstendenz auf. Beobachtet man die entsprechenden Lösungen unter Lichtausschluß, aber sonst analogen Bedingungen, so kann keine Veränderung festgestellt werden.

Gegen eine Isomerisierung im Grundzustand spricht außerdem der im vorangegangenen Abschnitt besprochene hohe Aktivierungsberg. Dieser könnte hier zwar geringfügig kleiner ausfallen, da durch die Cyanogruppe Elektronendichte aus der Doppelbindung abgezogen

wird, aber eine Rotation um die Vinyleneinheit mit leicht abgeschwächtem Doppelbindungscharakter ist aufgrund des auch dann noch immer recht hohen Aktivierungsberges nicht zu erwarten. Die Stabilität der Proben unter Lichtausschluß wie auch die Beobachtungen von Hadziioannou et al.^[89] sprechen für eine Isomerisierung im elektronisch angeregten Zustand.

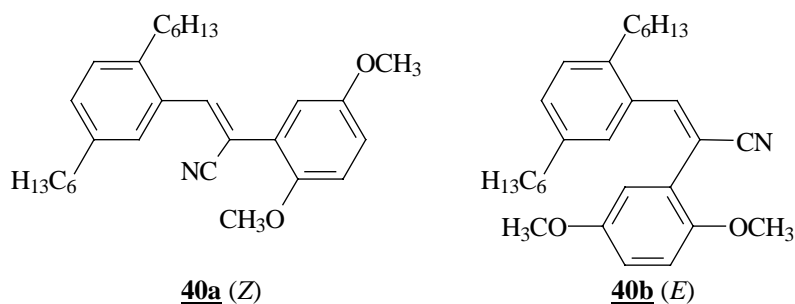
Die in den Molekülen vorliegende sterische Hinderung führt mit hoher Wahrscheinlichkeit (analog den oben zitierten Distyrylbenzolen^[24,88]) bereits im Grundzustand zu einer erheblichen Torsion der Benzolringe trotz gleichzeitiger Einschränkung der Konjugation, so daß im angeregten Zustand eine stark erleichterte Verdrillung der olefinischen Doppelbindung naheliegt. Durch die sterischen Wechselwirkungen zwischen der Cyanogruppe und den Substituenten der Phenylringe (vor allem den Hexylketten) ist eine stärkere Absenkung des bei 90° vorliegenden Energieminimums im S_n -Zustand denkbar, so daß das Erreichen dieser Geometrie stärker bevorzugt wird. Nach Übergang in den S_0 -Zustand (internal conversion) erfolgt dann die Relaxation zum (*E*)- oder (*Z*)-Isomer.

Für das Verhältnis von (*E*)- und (*Z*)-Isomer im photostationären Gleichgewicht gilt die Beziehung:

$$\frac{c(Z)}{c(E)} = \frac{\varepsilon(E)\phi_{E \rightarrow Z}}{\varepsilon(Z)\phi_{Z \rightarrow E}}$$

Diese Gleichung verdeutlicht, daß das Vorliegen der (*E*)- bzw. (*Z*)-Konfiguration durch den wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten ε des jeweiligen Isomers, wie auch durch die Quantenausbeute für die Umwandlung der einen in die andere Konfiguration bestimmt wird.

Zur Untersuchung des Absorptionsverhaltens wurden - stellvertretend für alle synthetisierten cyano-substituierten Stilbene - Absorptionsspektren der Verbindungen **40a** und **40b** in Dichlormethan aufgenommen. Die Proben wurden mit über 90 % je eines Stereoisomeren angereichert.



Beide Proben zeigen eine Absorptionsbande mit einem Maximum von etwa 290 nm, im Fall des (Z)-konfigurierten Stilbens **40a** erkennt man jedoch zusätzlich eine Schulter in der Absorptionsbande im Bereich von 320 nm (s. Abb. 3.8).

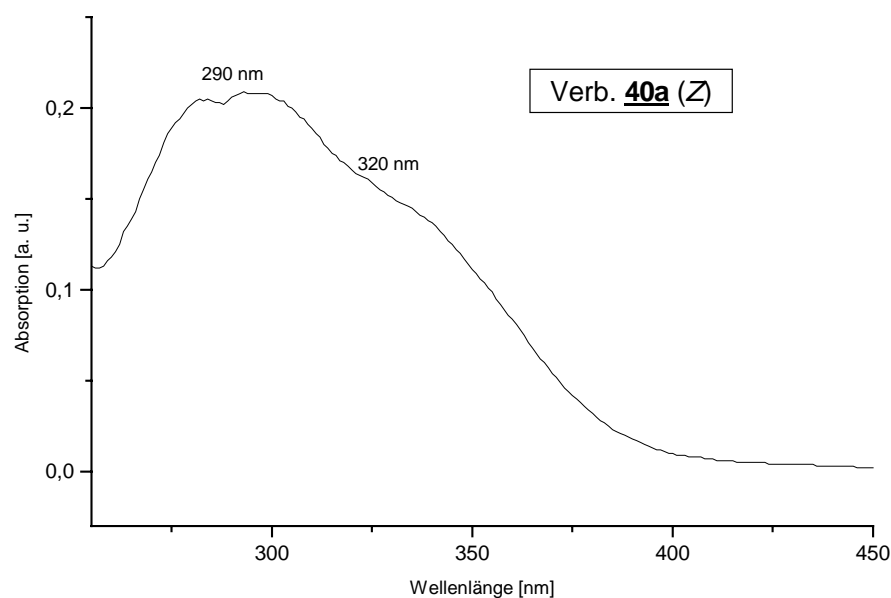
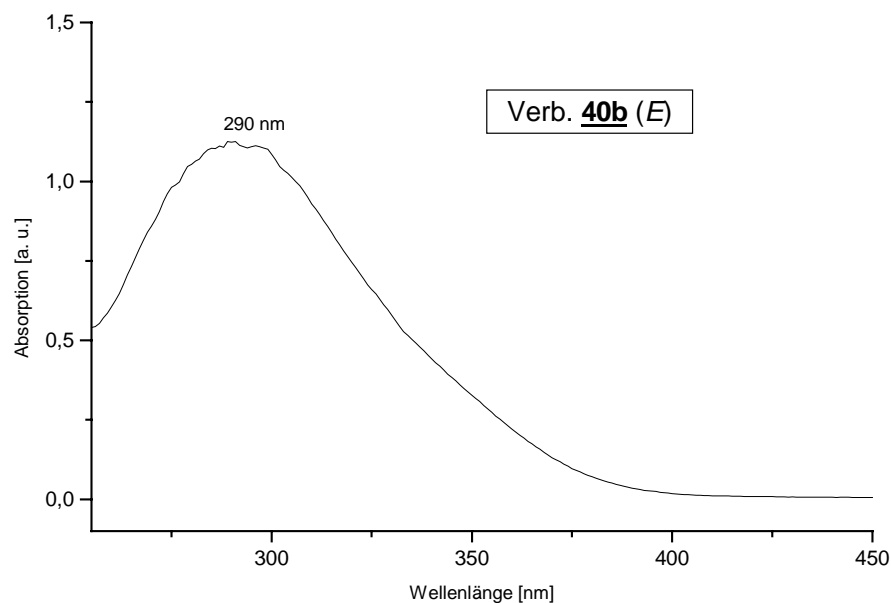


Abb. 3.8 Absorptionsspektren von Verb. **40b** (oben) und **40a** (unten) in Dichlormethan

Unter Berücksichtigung der Tatsachen, daß die Proben nicht konfigurationsrein sind, und daß vor allem die (Z)-Verbindung in Lösung eine erhöhte Umwandlungswahrscheinlichkeit in die (E)-Konfiguration aufweist, liegt eine Zuordnung des kurzwelligen Absorptionsmaximums

bei 290 nm zum (*E*)-Stilben **40b** nahe. Die langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums für Verbindung **40a** mit *trans*-ständigen Benzolringen stimmt mit dem Trend überein, daß *trans*-Stilbene generell langwelliger absorbieren als *cis*-Stilbene.

Die Absorption im sichtbaren Bereich (ab etwa 400 nm) ist allerdings auch bei Verbindung **40a** sehr schwach, wenn auch etwas stärker als bei ihrem Isomeren. Die minimale Absorption von Tageslicht und die schwache UV-Komponente des Tageslichts erklären die lange Dauer zur Einstellung des photostationären Gleichgewichts unter diesen Bedingungen.

Die bei allen untersuchten Verbindungen beobachtete Anreicherung des (*E*)-Isomeren (vgl. Tab. 3.1) läßt sich im Falle von **40a,b** z. B. auf den höheren Extinktionskoeffizienten der (*Z*)-Verbindung zurückführen, siehe Tabelle 3.4:

Absorption	λ_{\max} [nm]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
Verb. 40a (<i>Z</i> -Konfiguration)	330	10830
Verb. 40b (<i>E</i> -Konfiguration)	290	7900

Tab. 3.4 Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten für die cyanosubstituierten Stilbene **40a,b**

Aufgrund von möglichen Pipettier- und Wägefehlern stellen die angegebenen Werte für den Extinktionskoeffizienten nur eine Näherung dar, die aber für eine Trendanalyse ausreichend ist. Verbunden mit dem stärkeren Auslaufen der Absorptionsbande in den sichtbaren Bereich ergeben sich damit für die (*Z*)-Konfiguration weitaus bessere Voraussetzungen zur Aufnahme der Lichtenergie, was eine größere Isomerisierungswahrscheinlichkeit zur Folge hat. Im Gegensatz dazu ist das analoge (*E*)-Stilben bei den gegebenen Bedingungen unter Tageslichteinfluß sehr viel stabiler und kann sich demzufolge mit der Zeit anreichern. Der Quotient der Quantenausbeuten ist bei Stilbenen nicht sehr von 1 verschieden.

Die Lage des Gleichgewichts auf Seiten der (*E*)-Konfiguration kann auch weitere Ursachen haben, die nicht mit dem Absorptionsverhalten zusammenhängen. So ist z. B. nach Verdrillung der Doppelbindung im S_n - und erfolgtem Übergang in den Grundzustand auch eine erleichterte Relaxation in Richtung des (*E*)-Isomeren denkbar, so daß auf diesem Wege der Photoisomerisierung mehr (*E*)-Stilben gebildet wird, ohne daß diese Konfiguration thermodynamisch stabiler sein muß. Eine mögliche Erklärung für ein solches Verhalten wäre z. B. ein Energieminimum im S_n -Zustand, das bei cyanosubstituierter Vinyleneinheit nicht

exakt bei 90° liegt. Bereits eine geringfügige Verschiebung in Richtung der (*E*)-Konfiguration hätte eine erleichterte Bildung des (*E*)-Stilbens zur Folge.

Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Faktoren, die dafür sorgen, daß sich bei den hier untersuchten Verbindungen ein photostationäres Gleichgewicht einstellt, das sich durch einen sehr hohen (*E*)-Anteil auszeichnet.

3.4. Isomerisierungsverhalten der cyanosubstituierten Distyrylbenzole

Zum Abschluß dieses Kapitels soll kurz auf die synthetisierten Distyrylbenzole **41** und **43** mit zwei Cyanogruppen an den äußeren (**41**) bzw. inneren Positionen der Vinyleneinheiten (**43**) eingegangen werden (s. Abb. 3.9).

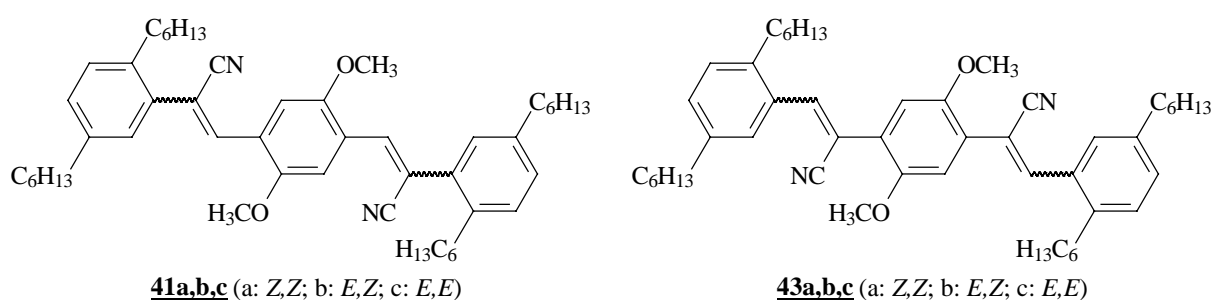


Abb. 3.9 Distyrylbenzole mit unterschiedlich positionierten Cyanogruppen an den Vinyleneinheiten

Erwartungsgemäß kann auch hier eine im Vergleich mit dem an den olefinischen Doppelbindungen unsubstituierten Analogon (Verbindung **36**) bemerkenswerte Erleichterung der Photoisomerisierung in Lösung beobachtet werden. Wie bei den oben behandelten Stilbenen wandeln sich (*Z,Z*)-Distyrylbenzollösungen, die gemäß Kernresonanz konfigurationsrein sind, unter dem Einfluß von Tageslicht innerhalb weniger Tage durch Isomerisierung zunächst nur einer, später beider Doppelbindungen in ein Gemisch aus (*Z,Z*)-, (*E,Z*)- und (*E,E*)-Distyrylbenzolen um. Das Verhältnis der Isomere im photostationären Zustand beträgt bei Verbindung **41**: *Z,Z* : *E,Z* : *E,E* = 8 : 75 : 17 und bei **43**: *Z,Z* : *E,Z* : *E,E* = 13 : 68 : 19. Im Falle von Verbindung **41** gelingt eine säulenchromatographische Trennung und vollständige Charakterisierung der Isomeren (s. Abb. 3.10).

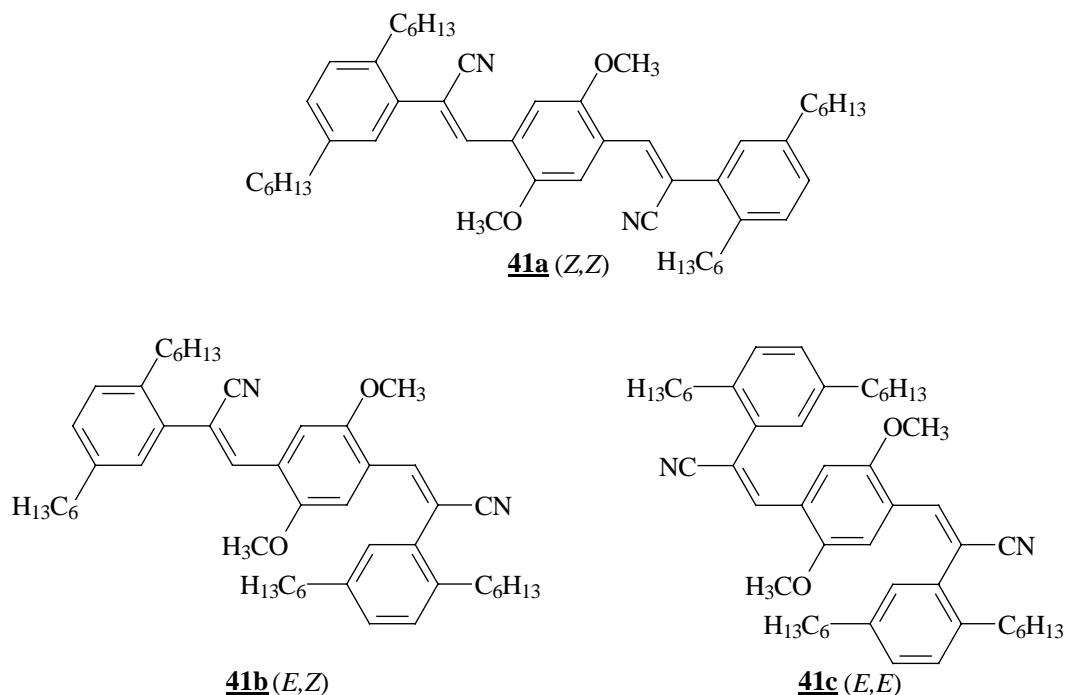


Abb. 3.10 Konfigurationsisomere des Distyrylbenzols **41**

Die Identifizierung der Stereoisomere erfolgte mit Hilfe der in Abschnitt 3.1. dargelegten Erkenntnisse bzgl. des Protonenresonanzverhaltens der Stilben-Analoga, die hier ebenfalls Gültigkeit haben.

Während die (*Z,Z*)-Verbindungen aufgrund ihrer gestreckten Molekülform leicht kristallisieren und in Hexan ausgefällt werden können, handelt es sich bei den beiden übrigen Isomeren - auch in reiner Form - um Öle.

Besonders interessant ist die Tatsache, daß das (*Z,Z*)-Distyrylbenzol **43a** nicht nur in Lösung, sondern auch in fester Form unter dem Einfluß von Tageslicht isomerisiert. Dabei nimmt das gelbe Pulver eine „klebrige“ Konsistenz an. Wird der Feststoff sorgfältig vor Licht geschützt, tritt keinerlei Veränderung ein.

4 Reaktivität der 2-Styryl-1,4-benzochinone und ihrer höheren Oligomeren mit unsubstituierter olefinischer Doppelbindung

4.1. Thermische Diels-Alder Dimerisierung in Lösung

Bei der Oxidation des 2-Styrylhydrochinons **47**, dessen Benzolring mit zwei Hexylketten substituiert ist, erweist sich das primär entstehende Chinon **Ch1** als so reaktiv, daß es in situ zu einem Dimeren abreagiert (Abb. 4.1). Oxidation und Dimerisierung verlaufen sowohl quantitativ als auch selektiv unter der Bildung eines einzigen Reaktionsproduktes, das sich in reiner Form direkt aus der Reaktionsmischung isolieren läßt.

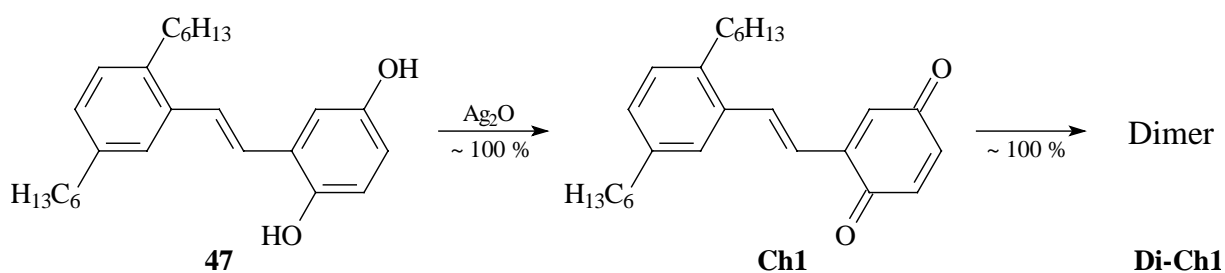


Abb. 4.1 Bildung und spontane Dimerisierung des Chinons **Ch1**

4.1.1. Strukturaufklärung anhand spektroskopischer Daten

Erste Hinweise auf das Vorliegen einer dimeren Struktur des ursprünglich erwarteten 2-Styryl-1,4-benzochinons lieferten die Ergebnisse der Massenspektrometrie (FD-MS: berechnet: m/z (**Ch1**) = 378.3; gefunden: m/z = 756.8) und der Protonenresonanzspektroskopie: Neben der Integration, die sich nur mit einem dimeren Produkt vereinbaren läßt, zeigt das ¹H-NMR-Spektrum Signale im Bereich zwischen 3.4 und 4.6 ppm, die das Vorliegen gesättigter CH-Gruppen nahelegen. Im Gegensatz dazu verfügt das Chinonsystem **Ch1** - abgesehen von den Hexylketten - lediglich über ungesättigte bzw. aromatische Protonen. Abschließend untermauerte ein ¹³C-NMR-Spektrum mit vier Signalen in dem Bereich um 190 ppm das Vorliegen einer Verbindung mit vier unterschiedlichen Carbonylgruppen, so daß die weitere Strukturanalyse auf ein Dimer des Styrylchinons **Ch1** fokussiert wurde.

Da das Protonenresonanzspektrum nur eine *trans*-konfigurierte Doppelbindung (mit der typischen Kopplungskonstanten von ³J_{trans} = 16.1 Hz) aufweist, muß die zweite olefinische Doppelbindung an der Dimerisierungsreaktion beteiligt sein. Außerdem wird dadurch eine

Dimerisierung durch [2+2]-Cycloaddition der beiden *trans*-konfigurierten Doppelbindungen ausgeschlossen. Die Ausgangskomponenten müssen in unterschiedlicher Weise reagieren, wobei eine *trans*-Doppelbindung erhalten bleibt.

Weiterhin ließ der Tieffeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums den Schluß zu, daß die Chinonringe an der Reaktion beteiligt sind, während die hexylsubstituierten Benzolringe unbeeinflusst bleiben.

Da die 2-Styryl-1,4-benzochinone aufgrund ihres π -Elektronensystems die Möglichkeit haben, in einer Diels-Alder-Reaktion sowohl als Dien, als auch als Dienophil zu reagieren, lag in Kombination mit den ersten Ergebnissen der Spektrenanalyse eine Dimerisierung gemäß einer [4+2]-Cycloaddition nahe. Als 4π -Komponente liegen die olefinische Doppelbindung des Styrylrestes und die dazu konjugierte Doppelbindung des Chinonrings in der für das Dien notwendigen *s-cis*-Konformation vor (vgl. Abb. 4.1). Für die 2π -Komponente kommen zwei dienophile Reaktionszentren in Betracht, bei denen es sich um die beiden elektronenarmen Doppelbindungen des Chinonrings handelt. Die *trans*-Doppelbindung des Styrylrestes hingegen scheidet aus, da in diesem Fall beide *trans*-konfigurierten Doppelbindungen an der Reaktion beteiligt wären, was den bereits beschriebenen Ergebnissen der Protonenresonanzspektroskopie widerspricht.

Abb. 4.2 zeigt die vier potentiellen regio- und positionsisomeren Reaktionsprodukte **Ia,b** und **IIa,b**. Die Verbindungen **Ia,b** resultieren aus der Beteiligung der substituierten Doppelbindung des Chinonrings (mit unterschiedlicher Orientierung). Eine Reaktion der unsubstituierten Doppelbindung hätte die Produkte **IIa,b** zur Folge. Ein Vergleich der Signale der Kernresonanzspektren (^1H und ^{13}C) im Hochfeldbereich mit dem zu erwartenden Resonanzverhalten des zentralen Ringes der verschiedenen Phenanthrenderivate führte dazu, daß die Produkte **IIa,b** ausgeschlossen werden konnten.

Bei den bereits oben erwähnten Signalen im Hochfeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums handelt es sich um ein Multiplett bei 3.46, ein Dublett bei 4.06 sowie ein Triplet bei 4.55 ppm, die jeweils einem Proton entsprechen. Analog dazu liefert die ^{13}C -NMR-Spektroskopie (Breitband-entkoppelt und DEPT) drei CH-Signale bei 42.5, 43.1 und 53.4 ppm. Zusätzlich liegt bei 59.2 ppm das Signal eines gesättigten quartären Kohlenstoffs. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den Phenanthrenderivaten **Ia,b**: Neben drei gesättigten CH-Einheiten verfügt der zentrale Ring über einen gesättigten quartären Kohlenstoff, der den Styrylrest trägt. Im Gegensatz dazu liegt im Falle der Verbindungen **IIa,b** kein gesättigter quartärer Kohlenstoff vor, stattdessen erkennt man vier gesättigte CH-Gruppierungen.

Damit ist die sterisch anspruchsvollere substituierte Doppelbindung des Chinonrings eindeutig als 2π -Komponente der Diels-Alder-Reaktion identifiziert.

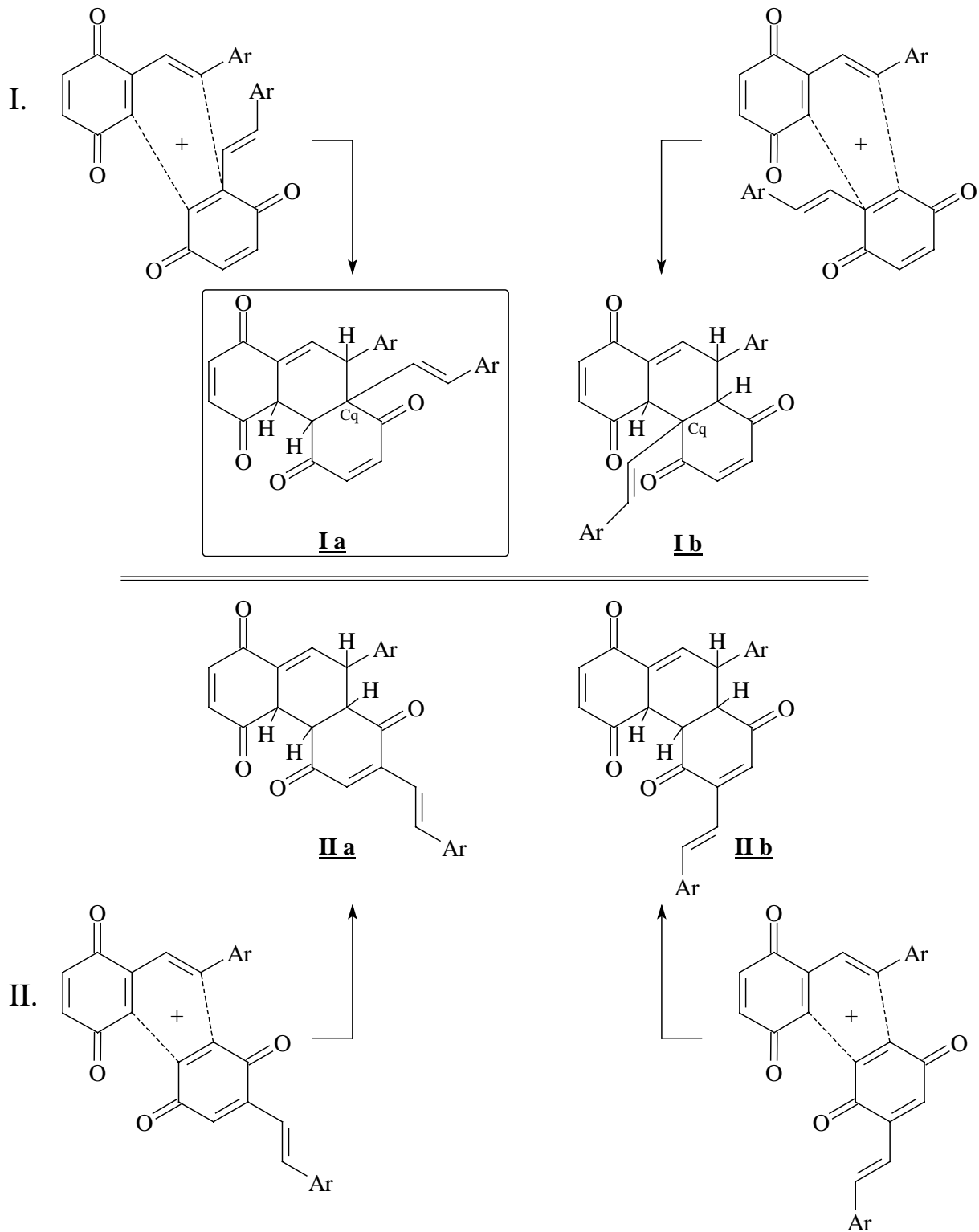


Abb. 4.2 Diels-Alder-Dimerisierungen mit I. der substituierten Doppelbindung,

II. der unsubstituierten Doppelbindung des Chinonrings

als 2π -Komponente

Zur Klärung der Regioselektivität der Reaktion, die sich in der Orientierung der 2π -Komponente unter Bildung der Strukturisomeren **Ia** oder **Ib** zeigt, diente die zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Anhand heteronuklearer long-range Kopplungen konnte dem isolierten Dimeren **Di-Ch1** endgültig die Struktur **Ia** zugeordnet werden.

Neben der Positions- und Regioselektivität zeichnet sich die Cyclisierungsreaktion zusätzlich durch die exklusive Bildung eines Diastereoisomers aus. Abbildung 4.3 zeigt die π -Seitendifferenzierung in einem der beiden enantiomorphen Übergangszustände. Es entsteht ein Racemat aus den Konfigurationen (4a*S*, 4b*R*, 8a*S*, 9*R*) und (4a*R*, 4b*S*, 8a*R*, 9*S*).

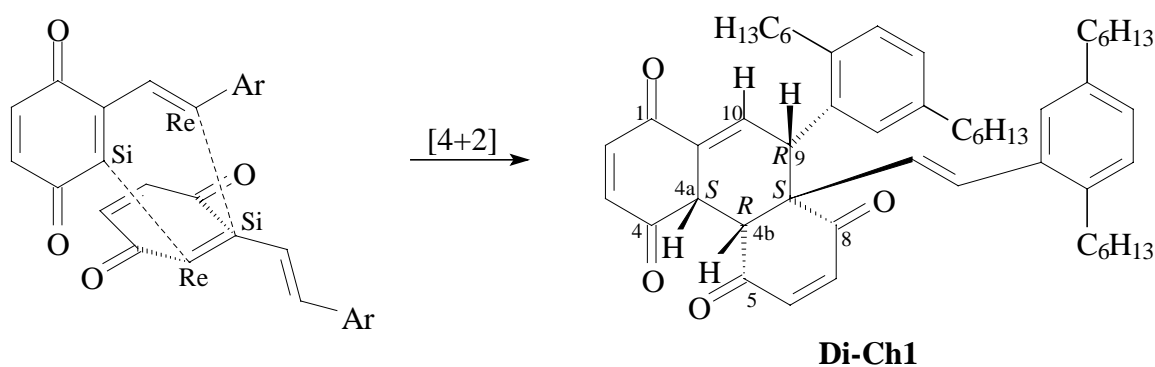


Abb. 4.3 Diels-Alder-Dimerisierung unter selektiver Bildung des Dimers **Di-Ch1** (und seines Enantiomers)

Das im folgenden beschriebene ABCX-Kopplungsmuster der vier Protonen des zentralen Rings (4a, 4b, 9, 10) beweist aufgrund der typischen *cis*-Kopplung von $^3J = 4.2$ Hz zwischen den Nachbarn 4a-H und 4b-H auch die stereoselektive Bildung des *endo*-Produkts.

Das olefinische Proton 10-H liefert ein Triplett bei 7.07 ppm, da die Kopplungskonstanten $^3J(10\text{-H}, 9\text{-H})$ und $^4J(10\text{-H}, 4a\text{-H})$ beide 3.3 Hz betragen. Auch 9-H verursacht ein Triplett ($\delta = 4.55$) aufgrund der Tatsache, daß die homoallylische Kopplung $^5J(9\text{-H}, 4a\text{-H})$ ebenfalls in dieser Größenordnung liegt. Die Protonen 4a-H ($\delta = 3.46$) und 4b-H ($\delta = 4.06$) zeigen die bereits angesprochene *cis*-Kopplung mit $^3J = 4.2$ Hz. Da die transannularen Kopplungen $^4J(4b\text{-H}, 9\text{-H})$ und $^5J(4b\text{-H}, 10\text{-H})$ weniger als 1 Hz ausmachen, erscheint 4b-H als Dublett. 4a-H hingegen führt aufgrund seiner vielfältigen Kopplungen zu einem Multiplett.

Die exakte Zuordnung der Signale basiert auf verschiedenen Doppelresonanz- und NOE-Experimenten, sowie auf der Messung von $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Shiftkorrelationen und long-range-Kopplungen.

Die resultierende Struktur von **Di-Ch1** ähnelt den Dimeren anderer 2-Styryl-1,4-benzochinonen, die durch elektrochemische Oxidation erhalten wurden^[19], wobei die Zuordnung der NMR-Signale in diesen Fällen einer Korrektur bedarf^[192]. Auch eine japanische Arbeitsgruppe^[20] konnte ähnliche Dimere isolieren, worauf in einem der folgenden Abschnitte gesondert eingegangen wird (s. Kap. 4.2.).

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, zeigt nicht nur das hexylsubstituierte 2-Styryl-1,4-benzochinon dieses Dimerisierungsverhalten, analoge Dimere konnten auch bei den Chinonen **Ch2** und **Ch3** erhalten werden (s. Abb. 4.4).

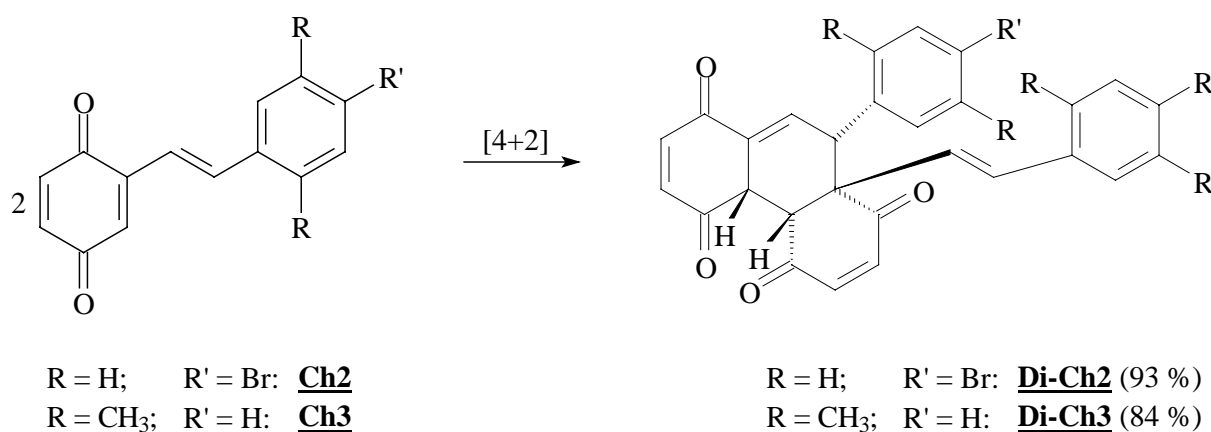


Abb. 4.4 Diels-Alder-Dimerisierung der Chinone **Ch2** und **Ch3**

Allerdings verfügen die primären Oxidationsprodukte in diesen Fällen über eine ausreichende Stabilität, die ihre Isolierung ermöglicht. Die im Falle der hexylsubstituierten Verbindung sofort und quantitativ ablaufende Diels-Alder Dimerisierung verläuft hier in Lösung (CHCl₃) bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage. Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten können nur mit der Substitution der Benzolringe zusammenhängen. Offensichtlich haben bereits geringfügige Änderungen dieses Substitutionsmusters Einfluß auf die Geschwindigkeit der Dimerisierung. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man quantitativ die reinen Dimerisierungsprodukte, deren NMR-Spektren sich durch ihre klare Analogie zum oben ausführlich beschriebenen Spektrum von **Di-Ch1** auszeichnen. Exemplarisch ist in Abb. 4.5 das ¹H-NMR-Spektrum von **Di-Ch3** dargestellt.

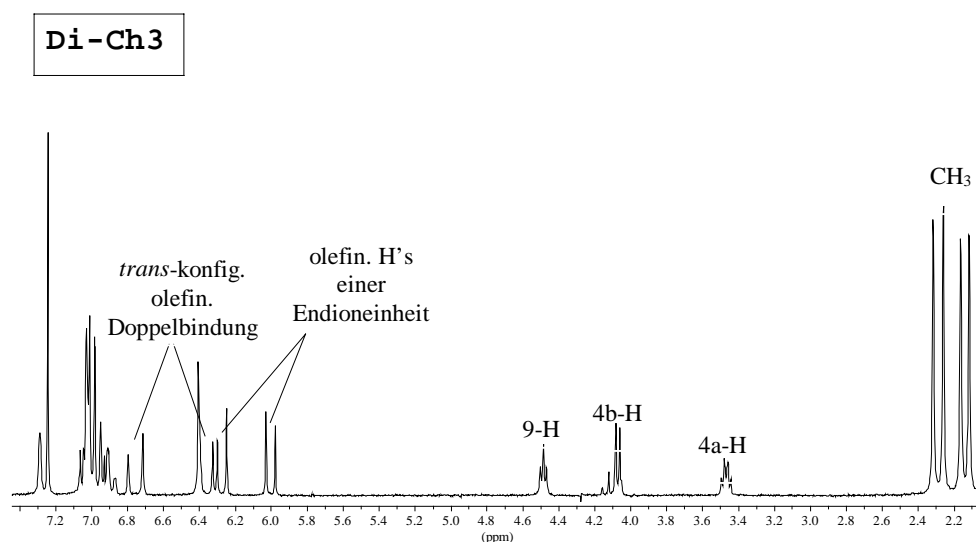
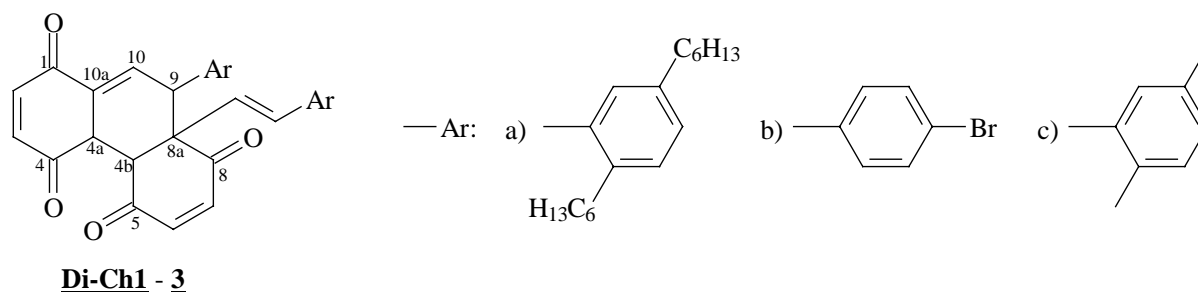


Abb. 4.5 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 200 MHz) von **Di-Ch3** mit Zuordnung der Protonen 4a-H, 4b-H und 9-H sowie der trans-konfigurierten olefinischen Doppelbindung (Numerierung analog zu Abb. 4.3)

Zum Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Dimere **Di-Ch1** - **3** sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 die Signale einiger ausgewählter Protonen bzw. Kohlenstoffatome zusammengefaßt.



$^1\text{H-NMR}$	a) Di-Ch1	b) Di-Ch2	c) Di-Ch3
<u>Signale gesättigter CH-Gruppen:</u>			
4a (Multipllett)	3.46	3.40	3.47
4b (Dublett)	4.06	4.12	4.07
9 (Tripllett)	4.55	4.19	4.48
<u>Signale ungesättigter CH-Gruppen:</u>			
2/3 bzw. 6/7	5.97/6.20; 6.95/7.03	6.07/6.25; 6.95/7.02	6.00/6.27; 6.96/7.02
trans-Doppelbindung	6.43/6.78	6.44 („s“)	6.39/6.75
10 (Tripllett)	7.07	7.00	7.03

Tab. 4.1 Chemische Verschiebungen charakteristischer Protonensignale der Diels-Alder-Dimere **Di-Ch1-3**

¹³ C-NMR	a) <u>Di-Ch1</u>	b) <u>Di-Ch2</u>	c) <u>Di-Ch3</u>
<i>ges. Kohlenstoffe:</i>			
4a (CH)	43.1	43.2	43.0
4b (CH)	53.4	52.4	53.4
9 (CH)	42.5	46.4	42.9
8a (C _q)	59.2	58.6	59.1
<i>unges. Kohlenstoffe:</i>			
2/3 bzw. 6/7 (CH-Signale)	138.7/139.8; 140.5/142.1	139.4/139.6; 140.7/142.1	138.8/140.3; 140.6/142.3
<i>trans</i> -Doppelbindung	129.4/132.0	130.8/131.3	129.9/132.1
10 (CH)	137.8	135.0	137.8
1, 4, 5, 8 (CO)	183.8, 194.0, 194.9, 198.2	184.0, 193.6, 194.7, 198.9	184.1, 194.3, 195.2, 198.6

Tab. 4.2 Chemische Verschiebungen charakteristischer Kohlenstoffsignale der Diels-Alder-Dimere Di-Ch1-3

4.1.2. Grenzorbitaltheoretische Überlegungen

Im folgenden wird der positions-, regio- und stereoselektive Verlauf der Diels-Alder Dimerisierungen unter dem Gesichtspunkt der Grenzorbitaltheorie betrachtet.

Dazu wird die Klopman-Salem-Gleichung^[93] herangezogen, die ausgehend von der Störungstheorie einen Ausdruck für die Energie ΔE liefert, die bei der Überlappung der Orbitale des einen Reaktanden mit denjenigen des anderen gewonnen bzw. verloren wird. Diese Gleichung zur Abschätzung der chemischen Reaktivität hat die Form:

$$\Delta E = \underbrace{-\sum(q_a + q_b)\beta_{ab}S_{ab}}_{1. \text{ Term}} + \underbrace{\sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}}}_{2. \text{ Term}} + \underbrace{\sum_r^{\text{bes.}} \sum_s^{\text{unbes.}} - \sum_s^{\text{bes.}} \sum_r^{\text{unbes.}} \frac{2(\sum_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s}}_{3. \text{ Term}}$$

mit q_a, q_b : Elektronenpopulationen an den Atomorbitalen a und b

β : Resonanzintegral

S: Überlappungsintegral

Q_k, Q_l : Gesamtladungen an den Atomen k und l

ϵ : lokale Dielektrizitätskonstante

R_{kl} : Abstand zwischen den Atomen k und l

c_{ra} : Koeffizienten des Atomorbitals a im Molekülorbital (MO) r (r bezieht sich auf die MO's des einen, s auf die MO's des anderen Moleküls)

E_r : Energie des MO's r

Die drei Teile der Gleichung haben die folgende Bedeutung:

Der *erste Term* ("closed-shell-Abstoßung 1. Ordnung") berücksichtigt die Wechselwirkungen von besetzten Orbitalen. Dieser Teil der Gleichung steht für eine antibindende Wechselwirkung, was sich bereits dadurch veranschaulichen läßt, daß die besetzten Orbitale zweier Moleküle einander abstoßen. Er repräsentiert einen großen Teil der Aktivierungsenthalpie vieler Reaktionen. Seine in dem hier vorliegenden Zusammenhang wichtigste Eigenschaft ist, daß sein Wert für zwei alternative Reaktionswege meistens in der gleichen Größenordnung liegt. Zum Beispiel bei der Frage der Positionselektivität ist der erste Term nahezu identisch, egal an welcher Stelle das Molekül angegriffen wird. Auch für zwei mögliche Orientierungen der Reaktanden im Verlauf einer Cycloaddition variiert Term 1 kaum. Da es hier um die Klärung solcher Reaktivitätsunterschiede geht, kann der erste Term vernachlässigt werden.

Term 2 steht für die Coulombschen Wechselwirkungen und ist für die Reaktion von Ionen oder polaren Molekülen von Bedeutung. Da bei der hier betrachteten Diels-Alder Cycloaddition eine mögliche Polarisierung durch die in Konjugation vorliegenden Carbonylgruppen vernachlässigt werden kann, spielt auch der zweite Term hier kaum eine Rolle.

Der *dritte Term* repräsentiert die Wechselwirkungen aller besetzter mit allen unbesetzten Orbitalen korrekter Symmetrie. Die Energiedifferenz $E_r - E_s$ im Nenner des Ausdrucks verdeutlicht die Schlüsselfunktion von HOMO und LUMO. Denn für die Grenzorbitale ergibt $E_r - E_s$ den kleinsten Wert, so daß sie den größten Beitrag zum letzten Term der Gleichung liefern.

Bei der Diels-Alder-Reaktion als einem pericyclischen Prozeß wird die Reaktivität sehr stark von den Grenzorbitalwechselwirkungen beeinflusst, und der dritte Term ist hier der entscheidende.

Bei der Betrachtung der relevanten Grenzorbitale läßt sich die Problematik der Diels-Alder-Addition zunächst auf den Grundprozeß Butadien + Ethylen reduzieren (s. Abb. 4.6).

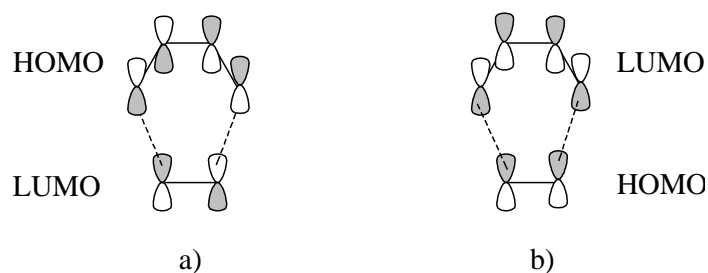


Abb. 4.6 Grenzorbitalpaare bei der [4+2]-Cycloaddition

Da die Orbitallappen, die miteinander in Wechselwirkung treten, bei beiden Grenzorbitalpaaren a) und b) das gleiche Vorzeichen tragen, kann sich für jedes HOMO/LUMO-Paar eine Überlappung bindender Natur entwickeln.

Die hier (in Abb. 4.6) ignorierten Substituenten beeinflussen die Situation dergestalt, daß oft ein Grenzorbitalpaar für die Reaktion ausschlaggebend ist. Eine Grenzorbitalwechselwirkung wird dann besonders wichtig, wenn die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO möglichst gering ausfällt. In vielen Fällen ist diese Bedingung für die Wechselwirkung des HOMO's der Dien-Komponente mit dem relativ tiefliegenden LUMO eines elektronenarmen Dienophils erfüllt (Fall a in Abb. 4.6). Es gibt allerdings auch Kombinationen bestimmter Diene mit elektronenreichen Dienophilen (mit energiereichem HOMO), bei denen die Wechselwirkung wie in Abb 4.6 b dargestellt, überwiegt. Diese Prozesse werden als Diels-Alder-Reaktionen mit "inversem Elektronenbedarf" bezeichnet.

Da es sich in dem hier vorliegenden Fall um eine neutrale Diels-Alder-Reaktion handelt, bei der ein und dasselbe Molekül sowohl als Dien-, als auch als Dienophil reagiert, sind die Energiedifferenzen in beiden Fällen (a und b) identisch, so daß auch beide Grenzorbitalwechselwirkungen berücksichtigt werden müssen.

Durch semiempirische AM1-Rechnungen^[94] konnten Größe und Vorzeichen der Atomorbitalkoeffizienten für das HOMO bzw. LUMO einer Modellverbindung mit unsubstituierter Styryleinheit ermittelt werden.

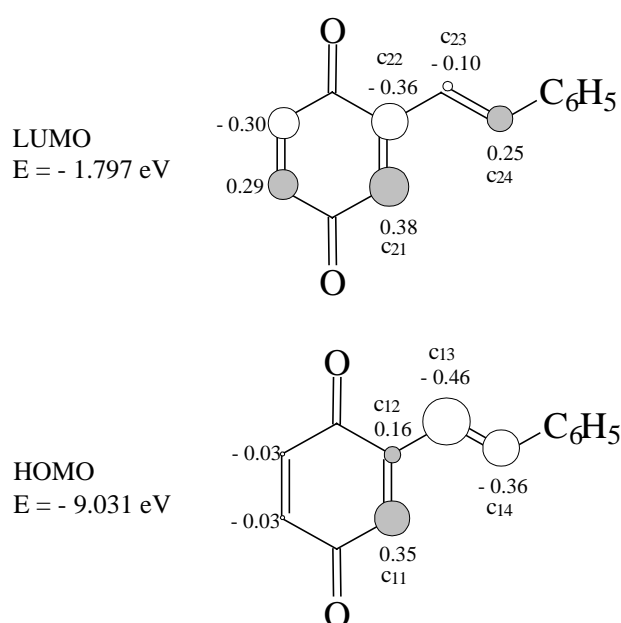
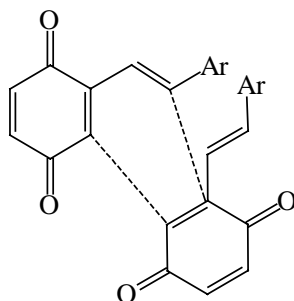


Abb. 4.7 Grenzorbitale für 2-Styryl-1,4-benzochinon aus AM1-Rechnungen

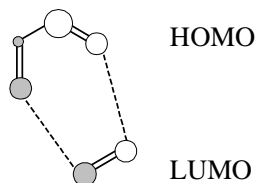
Wie bereits in Zusammenhang mit der Strukturaufklärung des Dimers erwähnt, existieren - im Gegensatz zur Dien-Komponente - theoretisch drei Möglichkeiten für das Dienophil: die olefinische Doppelbindung der Styryleinheit sowie die beiden Doppelbindungen im Chinonring. Was die beiden letzten Molekülsegmente angeht, wird die substituierte Seite des Chinonrings bereits durch die Größe der Koeffizienten favorisiert. Es verbleiben damit vier positions- und regioselektive Varianten (zum einen mit der Doppelbindung des Chinonrings als Dienophil in zwei möglichen Orientierungen und zum anderen mit der olefinischen Doppelbindung in zwei Orientierungen), die mit Hilfe des dritten Terms der Klopman-Salem-Gleichung beurteilt werden können. Da es sich um eine Dimerisierung handelt (und damit E_r - E_s in allen Fällen identisch ist), ist eine Beschränkung auf die beteiligten Atomorbitalkoeffizienten c_{ij} möglich. Für die substituierte Doppelbindung im Chinonring als Dienophil sind die relevanten Atomorbitale für jeweils beide Grenzorbitale in Abb. 4.8 graphisch dargestellt. Auf dieser Seite liegt die im Experiment beobachtete Situation vor, während auf der nächsten Seite die alternative Orientierung der 2π -Komponente behandelt wird.

2π -Komponente: substituierte Doppelbindung des Chinonrings

1. Experimentell beobachtete Orientierung des Dienophils

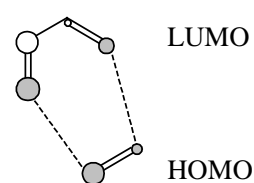


a) HOMO (Dien) + LUMO (Dienophil)



$$\begin{aligned} & c_{11} \cdot c_{21} + c_{14} \cdot c_{22} \\ & = 0.35 \cdot 0.38 + (-0.36) \cdot (-0.36) \\ & = \mathbf{0.26} \end{aligned}$$

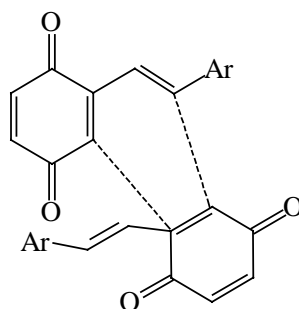
b) LUMO (Dien) + HOMO (Dienophil)



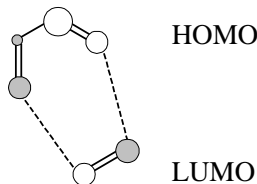
$$\begin{aligned} & c_{21} \cdot c_{11} + c_{24} \cdot c_{12} \\ & = 0.38 \cdot 0.35 + 0.25 \cdot 0.16 \\ & = \mathbf{0.17} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_1 &= (c_{11} \cdot c_{21} + c_{14} \cdot c_{22}) + (c_{21} \cdot c_{11} + c_{24} \cdot c_{12}) \\ &= \mathbf{0.43} \end{aligned}$$

1.2. Alternative Orientierung des Dienophils

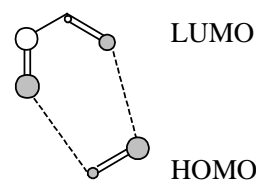


a) HOMO (Dien) + LUMO (Dienophil)



$$\begin{aligned} & c_{11} \cdot |c_{22}| + |c_{14}| \cdot c_{21} \\ & = 0.35 \cdot 0.36 + 0.36 \cdot 0.38 \\ & = \mathbf{0.26} \end{aligned}$$

b) LUMO (Dien) + HOMO (Dienophil)



$$\begin{aligned} & c_{21} \cdot c_{12} + c_{24} \cdot c_{11} \\ & = 0.38 \cdot 0.16 + 0.25 \cdot 0.35 \\ & = \mathbf{0.15} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_2 &= (c_{11} \cdot |c_{22}| + |c_{14}| \cdot c_{21}) + (c_{21} \cdot c_{12} + c_{24} \cdot c_{11}) \\ &= \mathbf{0.41} \end{aligned}$$

Abb. 4.8 Grenzorbitalpaare für die substituierte Doppelbindung im Chinonring als Dienophil

Analog ergeben sich folgende Zusammenhänge, wenn die olefinische Doppelbindung der Styryleinheit als Dienophil fungiert:

$$S_3 = (c_{11} \cdot |c_{23}| + |c_{14}| \cdot c_{24}) + (c_{21} \cdot |c_{13}| + |c_{24}| \cdot c_{14}) = \mathbf{0.39}$$

$$S_4 = (c_{11} \cdot c_{24} + c_{14} \cdot c_{23}) + (c_{21} \cdot |c_{14}| + |c_{24}| \cdot c_{13}) = \mathbf{0.38}$$

Die Positionselektivität kann nun durch Vergleich der Ergebnisse für die beiden potentiellen Dienophile beurteilt werden, was folgende Abstufung ergibt:

$$S_1, S_2 > S_3, S_4$$

Gleichzeitig wird die Regioselektivität durch die Beziehung

$$S_1 > S_2$$

gestützt.

Damit veranschaulicht die Grenzorbitaltheorie, daß die sterisch anspruchsvollere substituierte Doppelbindung im Chinonring die Rolle des Dienophils übernimmt, und zwar dergestalt, daß im Produkt die Aryl- und die Styryleinheit an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Auch die beobachtete Stereoselektivität, die zur exklusiven Bildung des *endo*-Produktes führt, läßt sich mit Hilfe der Grenzorbitaltheorie erklären. In vielen Fällen wird das *endo*-Produkt schneller gebildet als das analoge *exo*-Addukt (s. Abb. 4.9), obwohl letzteres thermodynamisch stabiler ist.

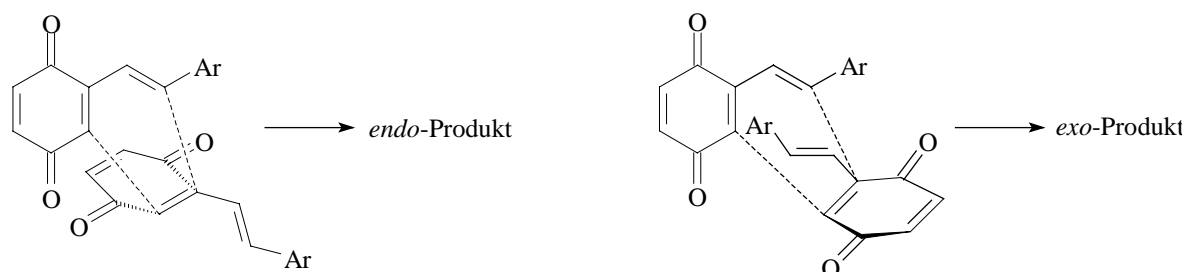


Abb 4.9 Übergangszustände, die zum *endo*- bzw. zum *exo*-Addukt führen

Um diese Bevorzugung zu verstehen, muß man Teile der Grenzorbitale betrachten, die nicht direkt an der Ausbildung neuer Bindungen beteiligt sind. Es handelt sich also um sekundäre Effekte.

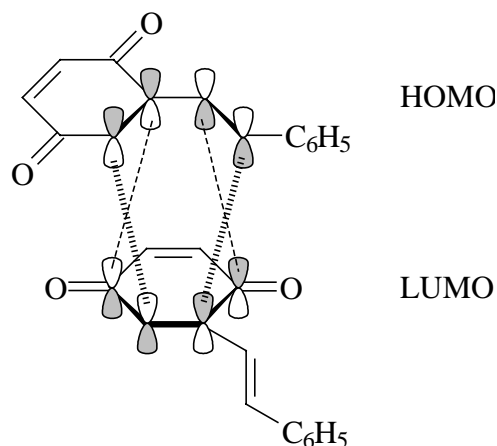


Abb. 4.10 Primäre (dicke gestrichelte Linien) und sekundäre (dünne gestrichelte Linien) Wechselwirkungen im zur *endo*-Anordnung führenden Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion

In Abb. 4.10 ist nochmals der Übergangszustand dargestellt, der die Ausbildung des *endo*-Cycloadduktes zur Folge hat. Die dick gestrichelten Linien entsprechen wie oben beschrieben den primären Wechselwirkungen. Außerdem treten jedoch auch sekundäre Wechselwirkungen auf (dünn gestrichelt), die die Energie dieses Übergangszustandes im Vergleich zur alternativen Anordnung der Reaktanden, die zur *exo*-Anordnung führen würde, verringern. Aus diesem Grund entsteht unter kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen das *endo*-Produkt.

4.2. Photochemische Diels-Alder Dimerisierung in Lösung

Auch H. Iwamoto und seine Mitarbeiter^[20] konnten 1999 eine analoge Diels-Alder Dimerisierung zweier unterschiedlich substituierter 2-Styryl-1,4-benzochinone beobachten (s. Abb. 4.11). Ihr Ziel war die Untersuchung von Photocyclisierungsprozessen vinylsubstituierter Benzochinone. In diesem Zusammenhang bestrahlten sie u. a. verdünnte Lösungen der Chinonsysteme in Benzol mit einer 300 W Halogenlampe durch einen gelben Glasfilter ($\lambda < 410$ nm undurchlässig) und erhielten nach nur 10 Minuten das entsprechende Phenanthrenderivat in quantitativer Ausbeute. Diese Ergebnisse widersprechen Arbeiten von Bruce und Mitarbeitern^[17], die 1971 bei der Bestrahlung von *cis*- und *trans*-Styryl-1,4-benzochinonlösungen in Benzol mit sichtbarem Licht lediglich die Bildung verschiedener nicht identifizierbarer Photoprodukte verzeichnen konnten.

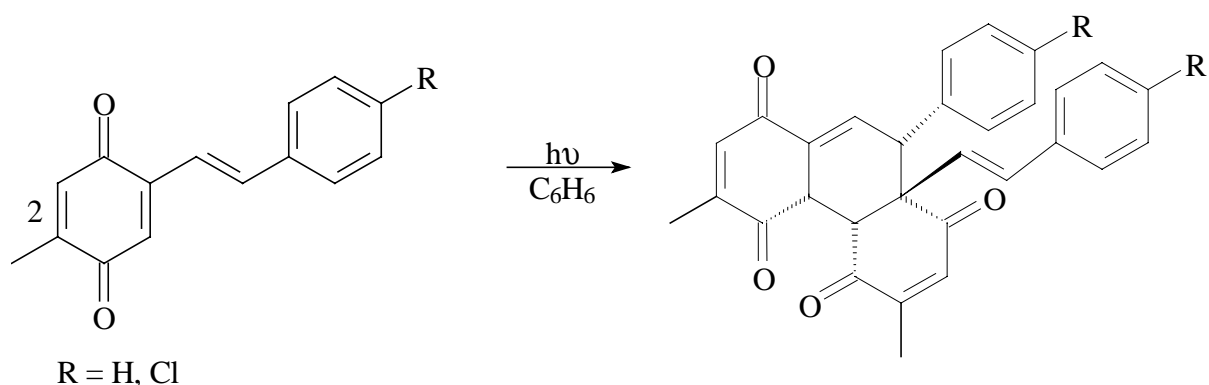


Abb. 4.11 Photochemische Dimerisierung^[20]

Die in den Phenanthrenderivaten vorliegenden regio- und stereochemischen Verhältnisse wurden mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse belegt. Erstaunlicherweise führt die Bestrahlung demnach zu einem dimeren Produkt, das den in dieser Arbeit beschriebenen thermischen Diels-Alder Addukten analog ist.

Photo-Diels-Alder Reaktionen sind sehr selten, und die wenigen bekannten Beispiele verlaufen nicht konzertiert, was im nächsten Abschnitt näher erläutert wird. Umso bemerkenswerter ist der von Iwamoto beschriebene selektive Verlauf dieser photochemischen Dimerisierung. Weiterhin führt die Photochemie von Benzochinonen im allgemeinen zu anderen Reaktionsprodukten, was im Anschluß an die Betrachtungen zur photochemischen Diels-Alder Reaktion behandelt wird (Kap. 4.2.2.).

4.2.1. Diels-Alder Reaktion unter photochemischen Bedingungen

Eine bimolekulare photochemische Reaktion beruht im allgemeinen auf der Reaktion von einem photochemisch angeregten Molekül mit einem Molekül im Grundzustand. Die Anregung erfolgt durch Absorption eines Photons, wodurch ein Elektron z. B. aus dem höchsten besetzten in das (ursprünglich) tiefste unbesetzte Molekülorbital angehoben wird. Aufgrund ihrer ähnlichen Energieniveaus besitzen hier die Wechselwirkungen HOMO-„HOMO“ und LUMO-„LUMO“ die größte Bedeutung. Die Anführungsstriche sollen verdeutlichen, daß es sich um die einfach besetzten Molekülorbitale der angeregten Komponente handelt, die vor der Anregung das höchste besetzte bzw. das niedrigste unbesetzte Molekülorbital darstellten.

Die für die thermischen Prozesse relevanten HOMO-LUMO- und LUMO-HOMO-Wechselwirkungen sind zwar noch immer bindender Natur, spielen aber aufgrund ihrer größeren Energiedifferenz nur noch eine untergeordnete Rolle.

Der Wechsel der Grenzorbitale hat zur Folge, daß die $[\pi 4s + \pi 2s]$ -Cycloaddition - thermisch erlaubt (s. Abschnitt 4.1.2.) - bei photochemischer Anregung verboten ist.

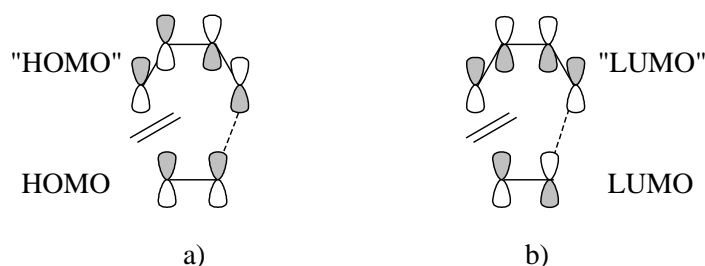


Abb. 4.12 Grenzorbitalpaare bei der $[4+2]$ -Cycloaddition unter photochemischen Bedingungen

Bei den in Abb. 4.12 gezeigten Kombinationen einer Photo-Diels-Alder Reaktion kommt es zu antibindenden Wechselwirkungen. Daher sind diese Reaktionen in der Praxis kaum anzutreffen. Für den seltenen Fall, daß eine $[4+2]$ -Cycloaddition unter photochemischen Bedingungen stattfindet, ist ihr Verlauf im allgemeinen nicht konzertiert^[93].

Die davon abweichenden Ergebnisse der japanischen Arbeitsgruppe führten daher zu der Frage, ob sich die im Verlauf der hier vorliegenden Arbeit erhaltenen thermischen Dimerisierungsprodukte auch unter photochemischer Anregung bilden.

Zur Klärung dieses Sachverhalts wurde eine NMR-Probe von **Ch3** (methylsubstituiert, s. Abb. 4.4) in deuteriertem Benzol für eine halbe Stunde in einem Quarz-NMR-Röhrchen bestrahlt (300 W Halogenlampe, UV-Filter), wobei es zu einer Erwärmung auf 60 °C kam. Zum

Vergleich wurde eine analoge NMR-Probe unter Lichtschutz 30 Minuten bei 60 °C gehalten. Die direkt im Anschluß durchgeführte Protonenspektroskopie zeigt bei der bestrahlten Probe die bereits stark fortgeschrittene, fast selektive Bildung des bekannten Phenanthrenderivats **Di-Ch3** (s. Abb. 4.13). Neben sehr wenig Ausgangsmaterial kann außerdem ein geringer Anteil eines oder mehrerer Nebenprodukte festgestellt werden. Im Vergleich dazu hatte die Dimerisierung unter Lichtausschluß zwar eingesetzt, die Hauptkomponente der Lösung war aber nach wie vor das monomere Chinon **Ch3** (s. Abb. 4.14).

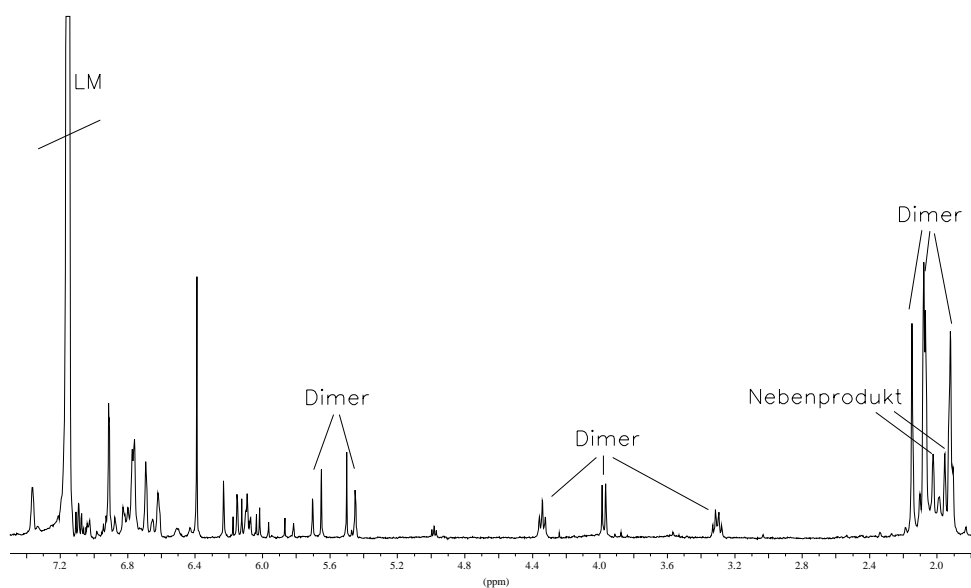


Abb. 4.13 ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, C₆D₆) nach photochemischer Dimerisierung von **Ch3**

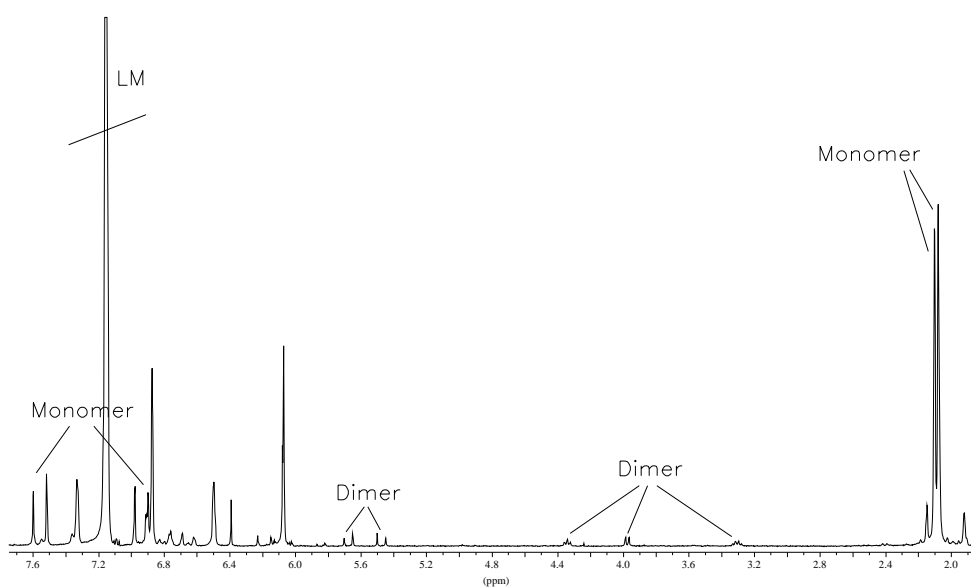


Abb. 4.14 ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, C₆D₆) nach unvollständiger thermischer Dimerisierung von **Ch3**

Vergleicht man die hier abgebildeten NMR-Spektren mit dem in Abb. 4.5 gezeigten Protonen-Resonanzspektrum des reinen Dimers **Di-Ch3**, so erkennt man geringfügige Abweichungen in den chemischen Verschiebungen. Diese beruhen auf der Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel: Während bei der Strukturaufklärung deuteriertes Chloroform verwendet wurde, kam bei der Untersuchung des photochemischen Reaktionsverhaltens C_6D_6 zum Einsatz, auch um die Vergleichbarkeit mit den Arbeiten von Iwamoto^[20] und Bruce^[17] zu gewährleisten.

Während die Cycloaddition demnach unter thermischen Reaktionsbedingungen weitaus langsamer abläuft, ohne daß Nebenprodukte gebildet werden, ist die Geschwindigkeit bei photochemischer Anregung größer, die Reaktion aber weniger selektiv. Das Hauptprodukt beider Reaktionswege ist jedoch identisch, was aufgrund der oben gemachten Ausführungen eine bemerkenswerte Ausnahme des üblicherweise komplementären Verhaltens photochemischer und thermischer Prozesse darstellt. Im folgenden soll nun auf das literaturbekannte photochemische Verhalten von Chinonen näher eingegangen werden.

4.2.2. Licht-induzierte Reaktionen von Chinonen (Teil I)

Verschiedene durch Einwirkung von Licht herbeigeführte Reaktionen von Chinonen sind bereits seit etwa 150 Jahren bekannt. In Zusammenhang mit der in der vorliegenden Arbeit beobachteten Dimerisierung sind vor allem Additionsreaktionen an ungesättigte Verbindungen - wozu auch die Dimerisierung zählt - von Interesse.

Das Absorptionsspektrum von 1,4-Benzochinon in gesättigten Kohlenwasserstoffen zeigt üblicherweise Banden bei 240 nm ($\epsilon \approx 20000$), 290 nm ($\epsilon \approx 250$) und 450 nm ($\epsilon \approx 20$)^[16]. Die beiden kurzwelligen Banden beruhen jeweils auf einem „erlaubten“ und einem „verbotenen“ $\pi - \pi^*$ Übergang. Die dritte Bande wird durch einen „verbotenen“ $n - \pi^*$ Übergang in den S_1 -Zustand hervorgerufen, der schließlich aufgrund eines in vielen Fällen effektiven Intersystem Crossings (ISC) zur Bevölkering des energieärmeren Triplett-Zustands führt. Da dieser oft für die folgenden Reaktionen verantwortlich ist, kommt dem langwelligen Übergang eine besondere Bedeutung zu. Der direkte „streng verbotene“ $n - \pi^*$ Übergang in den T_1 -Zustand liegt bei etwa 540 nm ($\epsilon \approx 0.25$).

Die Anregung ist im Falle des $n - \pi^*$ Übergangs zunächst auf die Carbonylgruppe beschränkt, indem ein nicht-bindendes p-Elektron am Sauerstoff in ein antibindendes π^* -Orbital angehoben wird. Aufgrund von Wechselwirkungen mit den Elektronen im bindenden π -

Orbital kommt es zumindest teilweise zu einer Entkopplung, die grob in Form eines dipolaren Biradikals dargestellt werden kann^[16] (s. Abb. 4.15). Durch die im Chinon gegebene Konjugation ist eine entsprechende Delokalisierung möglich.

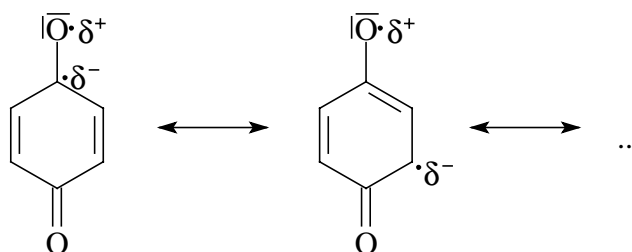


Abb. 4.15 Photochemisch angeregtes *p*-Benzochinon ($n - \pi^*$ Übergang)

Üblicherweise erfolgt die Anregung in den Singulett-Zustand, in dem das angeregte und das im p -Orbital zurückbleibende Elektron entgegengesetzten Spin haben. Oft erfolgt aber ein effektives ISC in den Triplett-Zustand (mit gleichem Spin der beiden Elektronen), der in vielen Photoreaktionen eine Rolle spielt^[16].

Addition von 1,4-Benzochinon an ungesättigte Verbindungen

Im allgemeinen entstehen bei der photochemischen Addition von ungesättigten Verbindungen an *p*-Benzochinone Oxetan- und / oder Cyclobutansysteme. Diese [2+2]-Cycloadditionen können unter Beteiligung des Singulett-Zustands konzertiert ablaufen, während im Falle des Triplett-Zustands aufgrund der für den Ringschluß notwendigen Spininversion ein schrittweiser Ablauf naheliegt.

Viele *p*-Benzochinone dimerisieren in Lösung sowie z. T. auch in fester Form, sofern die Moleküle im Kristall eine entsprechende Orientierung aufweisen. Cookson et al.^[95] untersuchten 1961 das photochemische Dimerisierungsverhalten verschiedener kristalliner Dimethyl-*p*-benzochinone. Sie fanden die Bildung von Cyclobutanringen, die bei geeigneter Anordnung einen zweiten Ringschluß unter Ausbildung einer gesättigten Käfigstruktur eingehen. Abb. 4.16 verdeutlicht dieses Reaktionsverhalten am Beispiel von 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon.

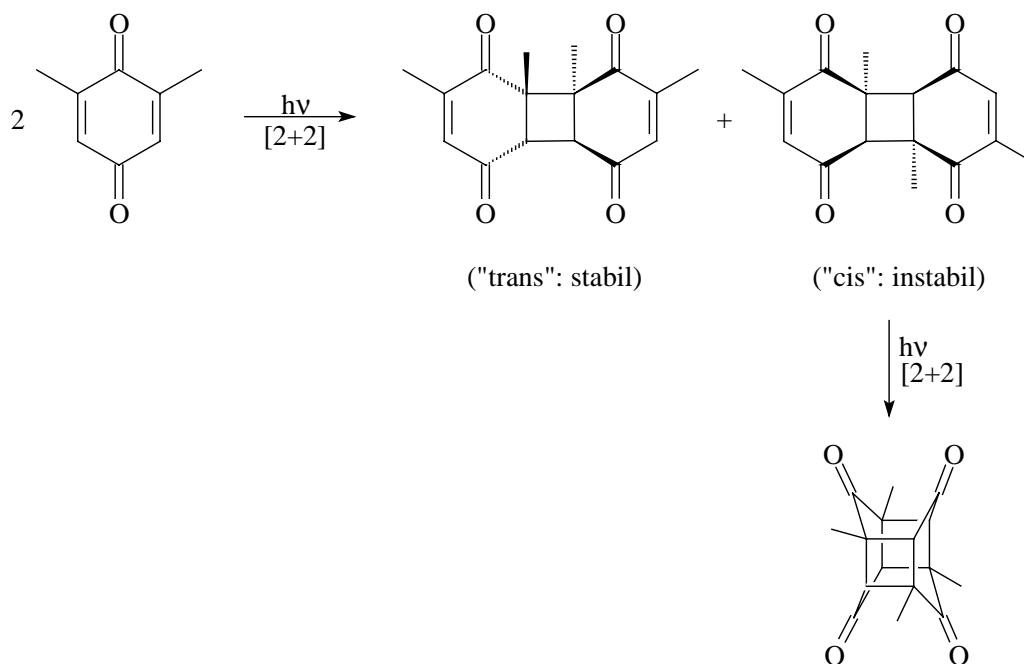


Abb. 4.16 Photochemische Dimerisierung von 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon im Festkörper^[95]

Während unsubstituiertes *p*-Benzochinon in fester Form stabil ist, dimerisiert es in Lösung zu einer analogen Käfigstruktur, allerdings mit nur geringer Ausbeute^[96].

Im Gegensatz zu seinem in Abb. 4.16 dargestellten Isomer liefert 2,5-Dimethyl-*p*-benzochinon ein Spiro-Oxetan als Dimerisierungsprodukt^[97] (s. Abb. 4.17).

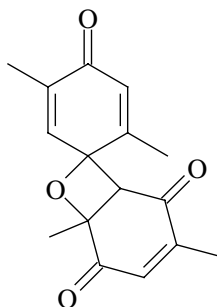


Abb. 4.17 Photochemisch erzeugtes Dimer von 2,5-Dimethyl-1,4-benzochinon^[97]

Analog zu den Dimerisierungen führt die Reaktion von 1,4-Benzochinonen mit Verbindungen, die über isolierte Doppelbindungen verfügen, zu den entsprechenden Oxetanen und Cyclobutanen.

In Verbindung mit den in diesem Kapitel beschriebenen (auch photochemisch ablaufenden) Diels-Alder Dimerisierungen der styrylsubstituierten *p*-Benzochinone ist das Reaktionsverhalten von *p*-Benzochinon in Anwesenheit konjugierter Diene von vorrangigem Interesse. Baretrop und Hesp^[98] untersuchten 1965 die photochemische Addition konjugierter

Olefine (Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien) an *p*-Benzochinon, indem sie Lösungen des Chinons in den konjugierten Dienen bestrahlten ($\lambda > 400$ nm). Um einen thermischen Reaktionsverlauf auszuschließen, wurde unter 0 °C gearbeitet. Als Reaktionsprodukt konnten sie in allen Fällen ein Spiro-Dihydropyransystem isolieren (s. Abb. 4.18). Durch Anregung des $n - \pi^*$ Übergangs im Chinon kommt es zur Beteiligung der Carbonylgruppe an dieser [4+2]-Cycloaddition:

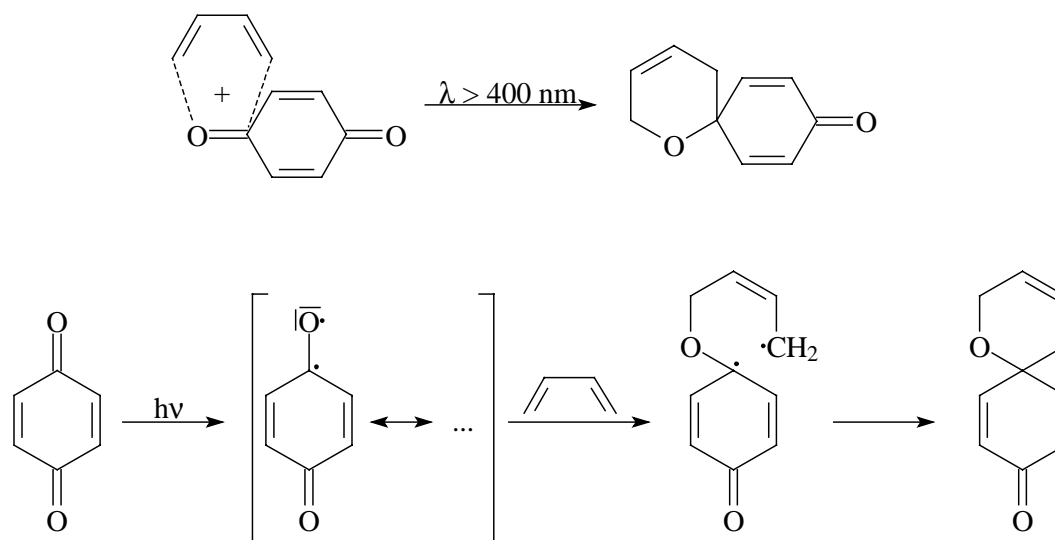


Abb. 4.18 Photochemische Addition von 1,3-Butadien an *p*-Benzochinon^[98]

Trotz der Anregung im gleichen Wellenlängenbereich ($\lambda > 410$ nm) bleibt die Carbonylgruppe des im Rahmen dieser Arbeit bestrahlten *p*-Benzochinons **Ch3** in der Hauptsache unbeeinflusst. Stattdessen bildet sich - analog den Ergebnissen von Iwamoto^[20] - vor allem das bereits ausführlich beschriebene Dimer, welches dem Produkt der thermischen Diels-Alder Reaktion entspricht.

Ein Erklärungsansatz liegt in der durch die Styrylgruppe ausgedehnten Konjugation. Bereits im unsubstituierten *p*-Benzochinon ist die Energie des $n - \pi^*$ Übergangs im Vergleich mit gesättigten Ketonen erniedrigt, da das π^* -Orbital in die Konjugation einbezogen ist. Der Styrylrest ermöglicht die weitere Delokalisierung über einen noch größeren Bereich, was eine weitere Absenkung der $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Anregungsenergie zur Folge haben sollte. Die aufgrund der erweiterten Konjugation denkbaren mesomeren Grenzstrukturen (s. Abb. 4.19) beinhalten auch reaktive Zentren an den tatsächlich an der Reaktion beteiligten Molekülsegmenten: Zum einen die substituierte Doppelbindung des Chinonrings als 2π -Komponente, sowie das

Diensystem, bestehend aus eben dieser und der dazu konjugierten olefinischen Doppelbindung des Styrylrests als 4π -Komponente.

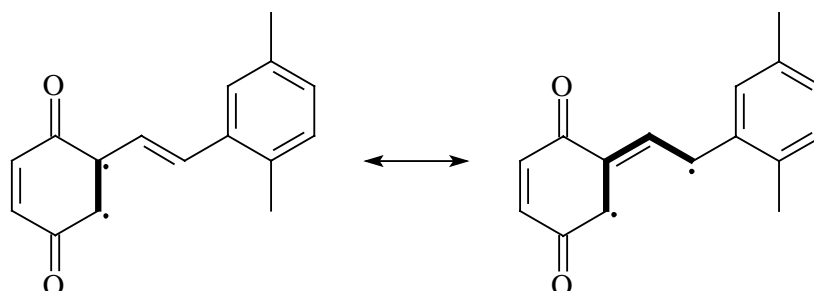


Abb. 4.19 Mesomere Grenzstrukturen des photochemisch angeregten styrylsubstituierten *p*-Benzochinons

Die auch bei der photochemischen Reaktionsführung noch relativ große Selektivität bleibt jedoch bemerkenswert.

Die Thematik der Photochemie von Chinonen wird in Kapitel 6 noch einmal in Zusammenhang mit den cyano-substituierten Chinonsystemen aufgegriffen. Da bei Cyanosubstitution ein intramolekularer Ringschluß beobachtet werden konnte, wird im Abschnitt 6.2.2. auch das literaturbekannte Verhalten von Chinonen bei intramolekularen Reaktionen mit ihren gesättigten sowie ungesättigten Seitenketten behandelt.

4.3. Topochemisch kontrollierte Dimerisierung im Festkörper

Neben den bereits beschriebenen Erkenntnissen bezüglich der Reaktivität styrylsubstituierter 1,4-Benzochinone in Lösung konnte zusätzlich eine Reaktion im Festkörper beobachtet werden. Dabei handelt es sich um die topochemisch kontrollierte Photoreaktion von **Ch3** (s. Abb. 4.20).

Unter dem Einfluß von Tageslicht dimerisiert diese Verbindung in fester Form selektiv und quantitativ über eine [2+2]-Cycloaddition der vinylichen Doppelbindungen:

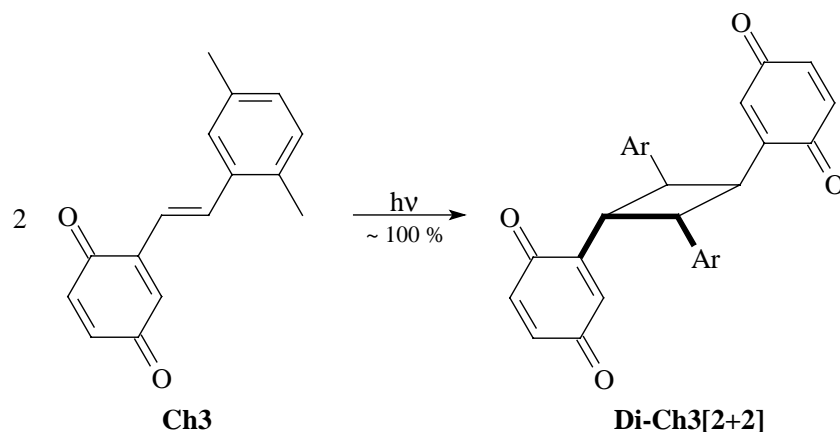


Abb. 4.20 Photodimerisierung von **Ch3** unter topochemischer Kontrolle

Der entstehende Cyclobutanring ist zentrosymmetrisch und trägt die Chinonringe in der in Abb. 4.20 gezeigten 1,3-Position. Die Arbeitsgruppe von Prof. Ingartinger in Heidelberg^[18,19,99,100] hat sich ausführlich mit der Photoreaktivität verschiedener vinylsubstituierter *p*-Benzochinone im Festkörper beschäftigt, so auch mit dem in dieser Arbeit unter anderen Aspekten untersuchten Chinon **Ch3**. Die durch Röntgenstrukturanalyse der Ingartinger-Gruppe^[19] ermittelte α -Packung des monomeren Chinons im Kristall mit relativ geringen Abständen der vinylischen Doppelbindungen (3.5 Å) ließ bereits auf eine entsprechende Photoaddition schließen. Durch Bestrahlung ($\lambda > 520$ nm) konnte das erwartete Dimer erhalten werden, mit dem das in der vorliegenden Arbeit unter dem Einfluß von Tageslicht entstandene Cyclobutansystem übereinstimmt. Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur^[19] korrespondiert mit der zentrosymmetrischen Kopf-Schwanz-Anordnung des monomeren Chinons im Kristall und bestätigt den ausschließlich durch topochemische Aspekte kontrollierten Ablauf dieser photochemischen [2+2]-Cycloaddition.

An diesem Beispiel wird deutlich, wie stark sich das Reaktionsverhalten der styrylsubstituierten Chinone im Festkörper von den hier beschriebenen Ergebnissen ihrer bemerkenswerten Reaktivität in Lösung unterscheidet.

4.4. Reaktivität der höheren Oligomere

Neben der Gewinnung der Chinone **Ch1-3** durch die Oxidation von Stilbensystemen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Distyrylbenzole oxidiert. Dabei liegt das oxidierbare Zentrum in Form des Hydrochinonrings zum einen zentral, so daß ein *p*-Distyrylchinon (**Ch4**) gewonnen wird, zum anderen handelt es sich bei den beiden peripheren Ringen um Hydrochinone, deren Oxidation zu einem Bis-Chinon führt (**Ch5**).

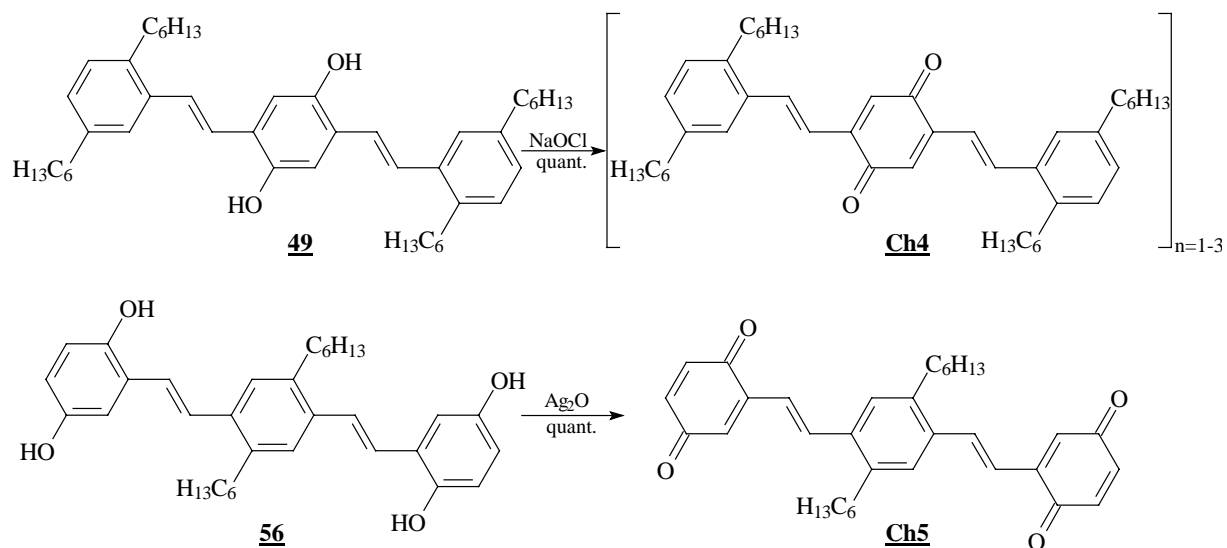


Abb. 4.21 Darstellung des distyrylsubstituierten Chinons **Ch4** und des Bis-Chinons **Ch5**

Während die Oxidation von **49** neben dem primären Oxidationsprodukt **Ch4** immer auch seine oligomeren Folgeprodukte liefert, läßt sich das Bis-Chinon **Ch5** in der in Abbildung 4.21 angegebenen Weise in reiner Form isolieren.

Die hohe Reaktivität des mit zwei Styrylgruppen substituierten Chinons **Ch4**, die die direkte Bildung oligomerer Strukturen zur Folge hat, entspricht dem bereits beschriebenen Verhalten von **Ch1**, welches über nur einen Styrylrest verfügt. In diesem Fall entsteht, wie in Abschnitt 4.1. erläutert, direkt das Diels-Alder Dimerisierungsprodukt des ursprünglich erwarteten Chinonsystems. Dabei treten die substituierte Doppelbindung des Chinonrings und die olefinische Doppelbindung des Styrylrests als reaktive Zentren der [4+2]-Cycloaddition auf. Da das *p*-Benzochinon im Fall der Verbindung **Ch4** mit zwei Styrylresten substituiert ist, verdoppelt sich auch die Anzahl reaktiver Zentren, so daß nach erfolgter Dimerisierung weitere Reaktionsmöglichkeiten gemäß einer Diels-Alder Addition gegeben sind. Dementsprechend läßt sich durch massenspektrometrische Analyse (FD-MS) neben Monomer und Dimer auch das Trimer nachweisen.

Im Gegensatz dazu ist die Isolierung des monomeren Bis-Chinons **Ch5** in reiner Form möglich. Dies beruht auf der schlechteren Löslichkeit dieser Verbindung in Diethylether, der bei den Oxidationsreaktionen als Lösungsmittel verwendet wird. Während **Ch4** mit seinen zwei Styrylresten, die insgesamt mit vier Hexylgruppen substituiert sind, in Lösung verbleibt und dort zum großen Teil abreagiert, fällt das Bis-Chinon **Ch5** direkt nach seiner Bildung aus der Reaktionsmischung aus und entzieht sich dadurch möglichen Folgereaktionen. Aus

diesem Grund ist seine Isolierung und vollständige Charakterisierung möglich. Gelöst in Chloroform zeigt auch **Ch5** die bei allen anderen styrylsubstituierten *p*-Benzochinonen beobachtete Instabilität, indem es innerhalb weniger Stunden oligomerisiert. Neben noch vorhandenem Monomer kann man massenspektrometrisch (FD-MS) Dimer, Trimer und Tetramer nachweisen. Zusätzlich erfolgt der Einbau von Chlorwasserstoff in die oligomeren Strukturen, der im Laufe der Zeit in der Chloroformlösung gebildet wird.

Das nun folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Reaktivität der hier behandelten Diels-Alder Dimere unter dem Einfluß von Kieselgel sowie den daraus resultierenden polycyclischen Umwandlungsprodukten.

5 Reaktivität der aus den styrylsubstituierten 1,4-Benzochinonen hervorgegangenen Diels-Alder Dimere

Während die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Diels-Alder Dimere der styrylsubstituierten *p*-Benzochinone **Ch1-3** in reiner Form unbeschränkt haltbar sind, erfolgt an der Oberfläche von Kieselgel ihre quantitative Umsetzung. Dabei lassen sich in geringer Ausbeute - wie in Abb. 5.1 dargestellt - zwei Arten von Reaktionsprodukten isolieren: Zum einen vollzieht sich nach einer Dehydrierung eine intramolekulare Reaktion der Dimere, zum anderen erhält man Additionsprodukte, die aus dem Angriff von Nucleophilen resultieren.

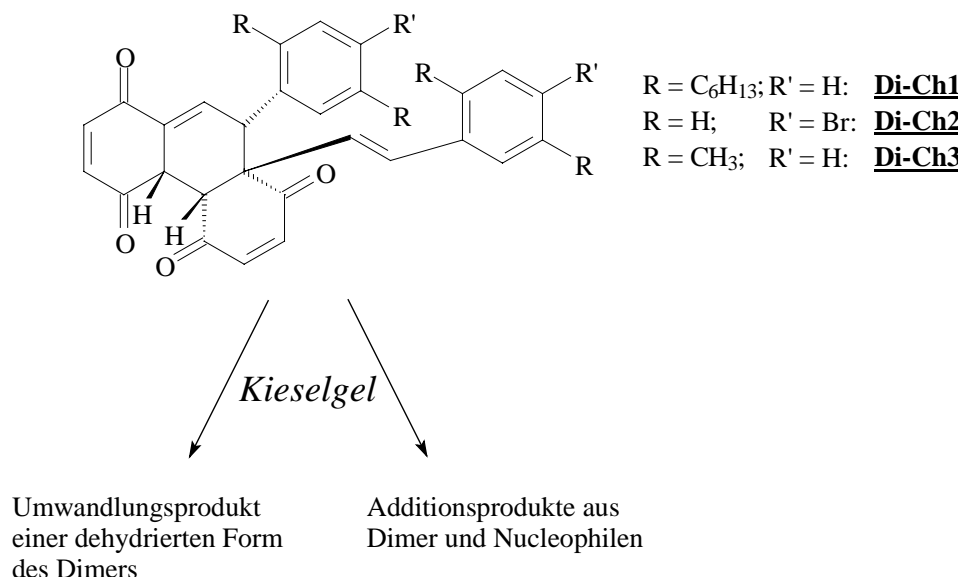


Abb. 5.1 Umwandlung der Diels-Alder Dimere **Di-Ch1-3** unter Kieselgel-Katalyse

5.1. Intramolekulare Umwandlung

Die Säulenchromatographie liefert als erste Fraktion bei allen untersuchten Verbindungen **Di-Ch1-3** unter Verwendung von Kieselgel als stationärer Phase und verschiedenen Laufmitteln (siehe Experimenteller Teil, Kapitel 8) die flüssigen, hochviskosen Verbindungen **Di-Ch1a-3a**. Da ihre massenspektrometrische Untersuchung (FD-MS) in allen Fällen eine Molekülmasse ergab, die gegenüber dem ursprünglichen Dimer um genau zwei Masseneinheiten erniedrigt ist, lag eine Dehydrierung / Autoxidation als möglicher Schritt der komplexen Umwandlung nahe.

Im folgenden soll die Strukturaufklärung exemplarisch am Umwandlungsprodukt des dihexylsubstituierten Dimers **Di-Ch1** erläutert werden. Im Anschluß folgt der Vergleich mit den analogen Produkten der übrigen Dimere.

5.1.1. Strukturaufklärung am Beispiel von **Di-Ch1a**

Das Ergebnis der Protonenresonanzspektroskopie der eluierten Verbindung ließ keinen Zweifel an der Tatsache, daß es sich nicht mehr um das ursprünglich eingesetzte Dimer handelte, zeigte aber durch eindeutige Gemeinsamkeiten der Spektren auch die nahe Verwandtschaft zwischen eluierter und eingesetzter Verbindung. Vor allem der Tieffeldbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit seinen für die En-dion-Segmente typischen AB-Signalen - sowie den Peaks der 2,5-disubstituierten Benzolringe - macht deutlich, daß die Reaktion ohne signifikante Beeinträchtigung des Phenanthrengrundgerüsts abläuft. Jedoch liegt eine Reaktionsbeteiligung der *trans*-konfigurierten Doppelbindung des Styrylrests nahe, da das Umwandlungsprodukt keine entsprechenden Signale mehr liefert. Der Hochfeldbereich hat (abgesehen von den Alkylketten) keine Ähnlichkeit mehr mit der dimeren Verbindung **Di-Ch1**. Er zeigt vier unterschiedlich aufgespaltene Signale im Bereich zwischen 2.9 und 4.5 ppm, die vier gesättigten CH-Gruppen zugeordnet werden können.

In Abb. 5.2 ist der betreffende Ausschnitt eines Protonenresonanzspektrums abgebildet (von **Di-Ch3a** als Beispiel für alle Verbindungen **DiCh1a** - **3a**), der bereits die im folgenden beschriebene Zuordnung einiger Signale enthält.

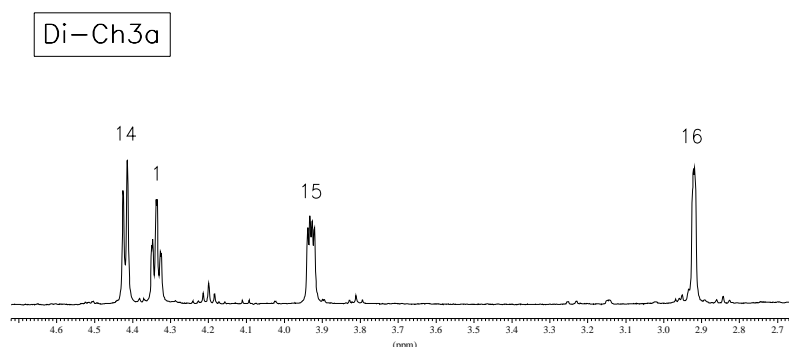


Abb. 5.2 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **Di-Ch3a** (400 MHz, CDCl_3)

Die Analyse mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie ergab die direkte Nachbarschaft dieser Methingruppierungen. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde folgender Reaktionsweg postuliert (dargestellt in Abb. 5.3):

Das durch Dehydrierung des Phenanthrengerüsts entstehende Zwischenprodukt hat wieder die Möglichkeit einer [4+2]-Cycloaddition, deren intramolekularer Verlauf das polycyclische System **Di-Ch1a** liefert.

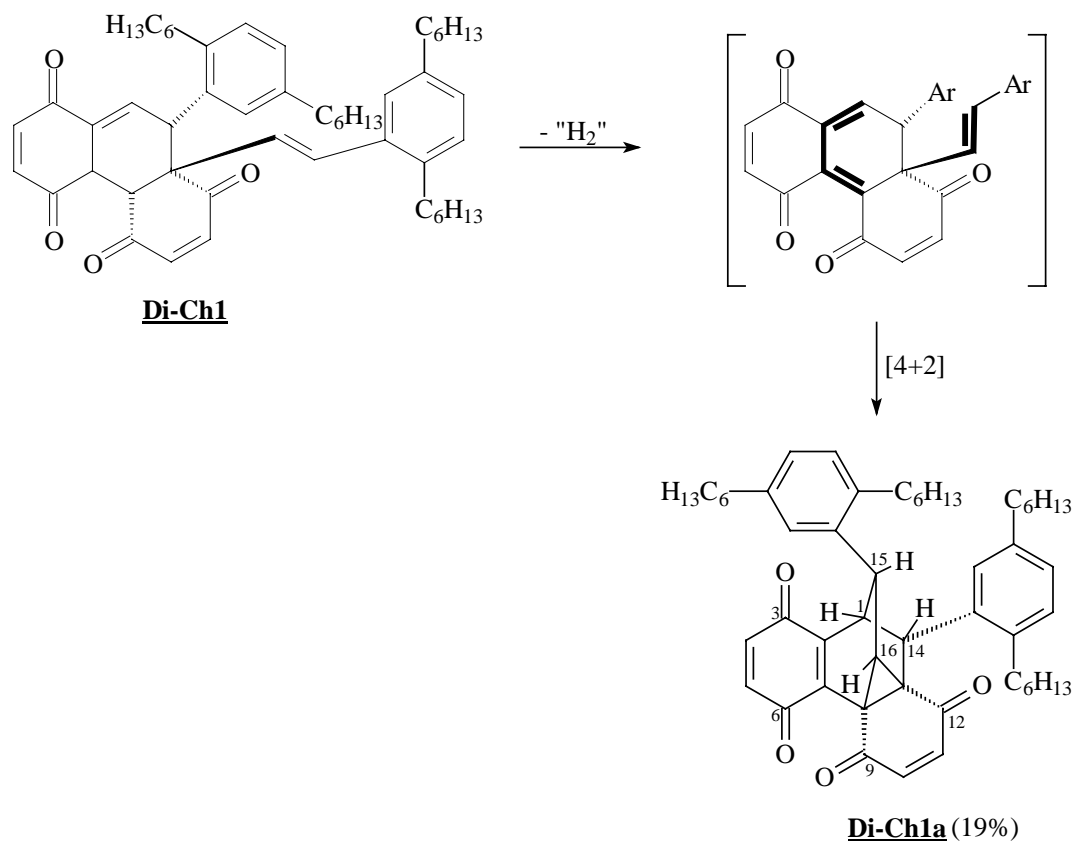


Abb. 5.3 Dehydrierung und intramolekulare [4+2]-Cycloaddition von **Di-Ch1** unter Kieselgel-Katalyse

Aus der Beteiligung der olefinischen Doppelbindung des Styrylrests als 2π -Komponente der Diels-Alder Reaktion resultiert das Fehlen entsprechender Signale der ursprünglichen Vinyleneinheit im Produkt. Außerdem verfügt **Di-Ch1a** über vier benachbarte Methingruppen (14, 1, 15, 16), von denen eine Teil eines Cyclopropanrings ist (CH-16). Der in Abbildung 5.3 dargestellte Strukturvorschlag konnte mit Hilfe verschiedener analytischer Methoden verifiziert werden.

Das u. a. durch korrelierte Spektren analysierte Kopplungsmuster der nebeneinander stehenden vier CH-Gruppen läßt sich folgendermaßen darstellen, wobei jedes Proton eine Kopplung mit seinem / seinen direkten Nachbarn zeigt:

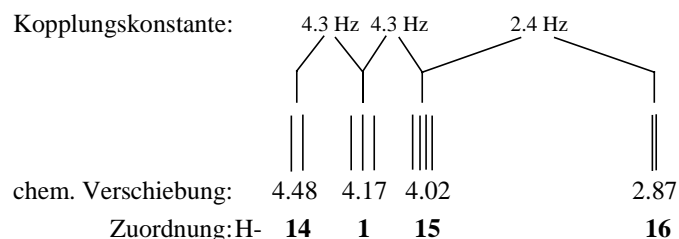


Abb. 5.4 Kopplungsmuster der benachbarten CH-Gruppen in **Di-Ch1a**

Das Proton des Dreirings (16-H) führt zu dem Signal bei höchstem Feld (2.87 ppm), was für Cyclopropanssysteme charakteristisch ist. Aufgrund seiner nur schwachen Kopplung mit dem Nachbarn 15-H erscheint das Signal oft als verbreitertes Singulett, was man auch in Abb. 5.2 erkennen kann.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum verfügt im Hochfeldbereich (abgesehen von den Alkylketten) neben den Signalen der vier gesättigten CH-Gruppen im Bereich von 39.0 bis 43.7 ppm über zwei weitere Peaks (38.7 und 46.1 ppm). Durch Kombination mit einem nach der DEPT-Methode aufgenommenen Spektrum wurden sie quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet, was mit den Atomen C-8 und C-13 der Struktur von **Di-Ch1a** in Einklang steht.

Schließlich liefert die heteronukleare Kopplungskonstante $^1J(\text{C},\text{H})$ der CH-16 Gruppe des Dreirings, die über ein gekoppeltes DEPT- sowie ein INEPT-Spektrum ermittelt wurde, mit ihrem hohen Betrag von 180 Hz den abschließenden Beweis für das Vorliegen eines Cyclopropanrings. Im Vergleich dazu liegen die Kopplungskonstanten $^1J(\text{C},\text{H})$ der übrigen Methinsegmente im Bereich von 134 bis 151 Hz. Abbildung 5.5 zeigt die zentrale tricyclische [3.2.1.0^{8,13}]-Okteneinheit mit den relevanten spektroskopischen Daten. Die endgültige Zuordnung der Signale beruht auf $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Shiftkorrelationen.

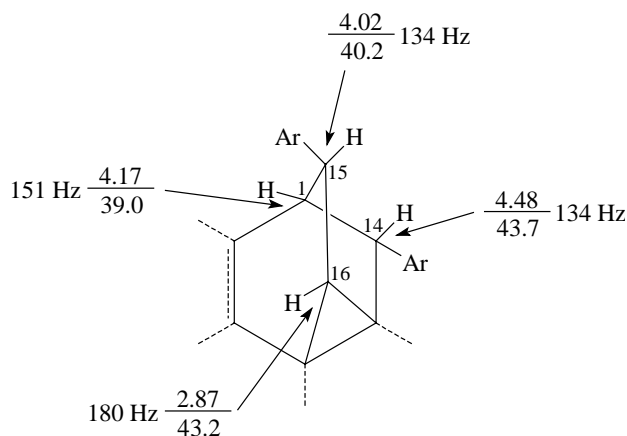


Abb. 5.5 Chemische Verschiebungen ($^1\text{H} / ^{13}\text{C}$) und Kopplungskonstanten $^1J(\text{C},\text{H})$ der zentralen tricyclischen Okteneinheit von **Di-Ch1a**

Die weiterhin untersuchten Dimere **Di-Ch2** und **Di-Ch3** verhalten sich unter dem Einfluß von Kieselgel analog und bilden zu 17 % bzw. 24 % unter Dehydrierung und anschließender intramolekularer [4+2]-Cycloaddition die entsprechenden polycyclischen Folgeprodukte, die als erste Fraktion bei der Säulenchromatographie eluiert werden.

Zusätzlich ergibt sich in diesem Zusammenhang auch die Struktur einer im Laufe meiner Diplomarbeit hergestellten Verbindung. Im Rahmen der Untersuchung partiell chinoider Oligophenylvinylene, deren Benzolringe über Alkoxyseitenketten verfügen, wurde unter anderem das in Abb. 5.6 dargestellte styrylsubstituierte Hydrochinon **H-Ch6** einer Oxidation mit Silber(I)oxid unterworfen.

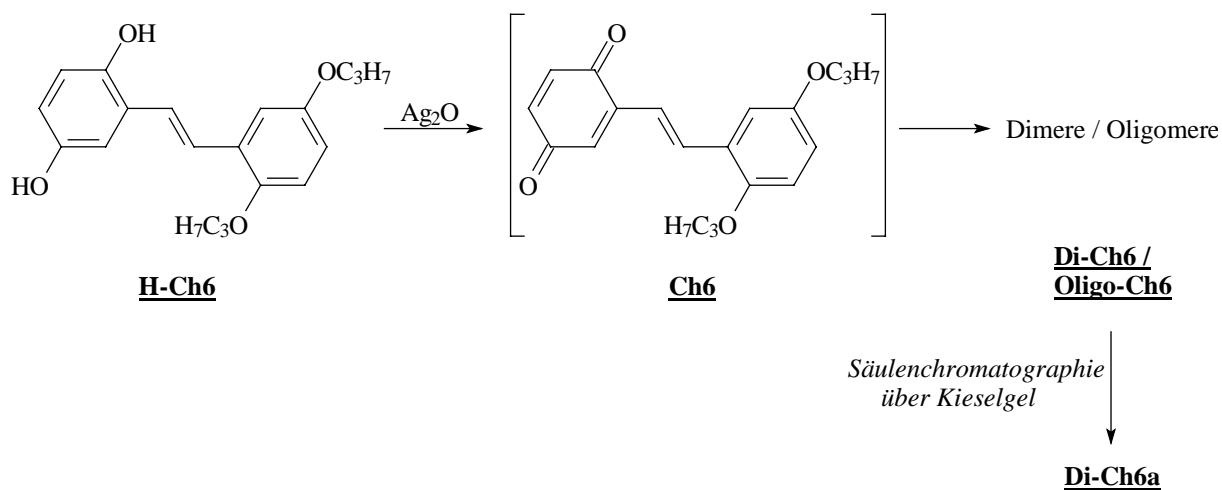


Abb. 5.6 Oxidation und anschließende Chromatographie von (*E*)-1-(2,5-Dipropoxyphenyl)-2-(2,5-dihydroxyphenyl)ethen **H-Ch6**^[21]

Das primäre Oxidationsprodukt **Ch6** ließ sich nicht isolieren, da es bereits in der Reaktionsmischung abreagierte. Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen, die bei der Oxidation von **Ch1** (mit Hexyl- anstelle von Propoxyketten) gemacht wurden (s. Kap. 4). **Ch6** verfügt aufgrund seiner elektronenliefernden Alkoxygruppen über eine sehr hohe Reaktivität, die nicht nur zu einer Diels-Alder Dimerisierung (wie bei **Ch1**) führt, sondern die auch die Bildung weiterer Produkte zur Folge hat. Die daraus resultierende Mischung von Dimeren und Oligomeren verhinderte eine Strukturaufklärung. Der Versuch einer Auftrennung in Form einer Säulenchromatographie über Kieselgel lieferte einen geringen Anteil an **Di-Ch6a**, bei dem es sich aus heutiger Sicht um das durch Dehydrierung und anschließende intramolekulare Umwandlung entstandene Folgeprodukt des bei der Oxidation u. a. erhaltenen Diels-Alder Dimers handelt. Während der komplexe Reaktionsverlauf - ausgehend vom Hydrochinon - bereits damals richtig vermutet wurde, konnte aufgrund von Substanzmangel keine

vollständige Strukturaufklärung vorgenommen werden. Auf der Grundlage der Erkenntnisse, die mit den in der Dissertation untersuchten Systemen gewonnen wurden, kann dieses Problem überwunden werden, da sich alle vorhandenen spektroskopischen Daten zu **Di-Ch6a** einwandfrei mit den Analyseergebnissen der Umwandlungsprodukte von **Di-Ch1-3** decken. Damit ist es nun möglich, die in der Diplomarbeit begonnene Diskussion mit einem eindeutigen Ergebnis abzuschließen.

Abb. 5.7 faßt alle isolierten Verbindungen dieser Art zusammen:

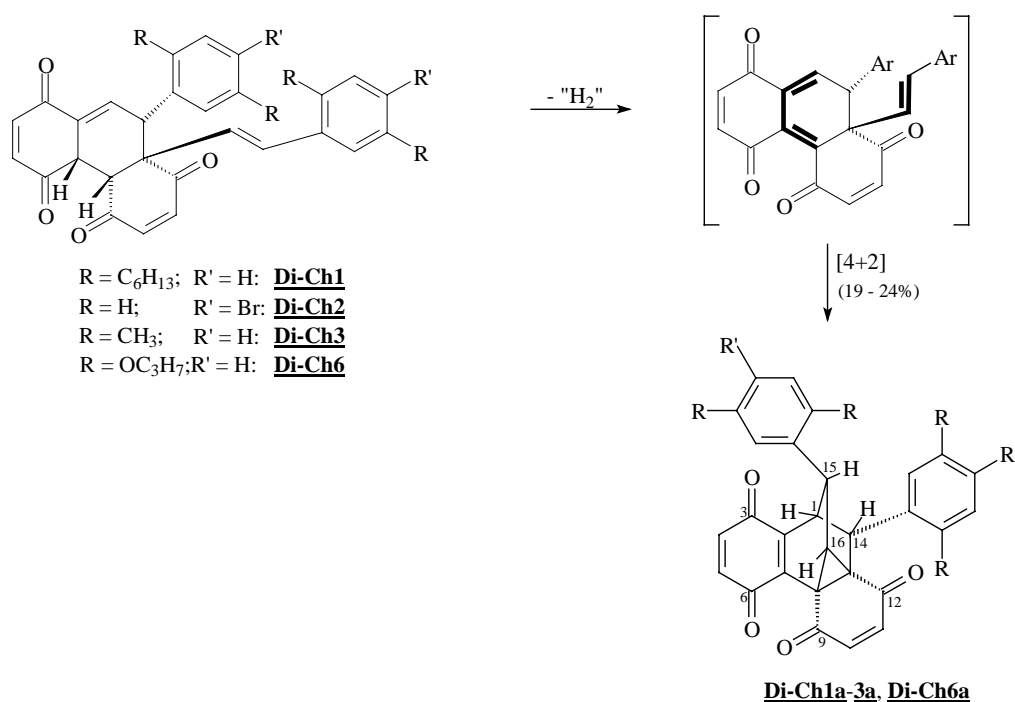
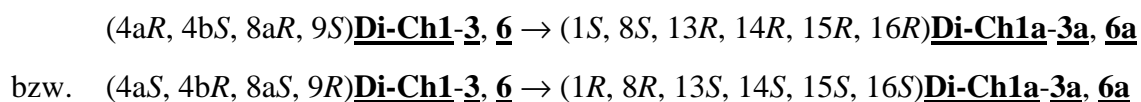


Abb. 5.7 Dehydrierung und intramolekulare Cycloaddition der Verbindungen **Di-Ch1-3** und **Di-Ch6** unter Kieselgel-Katalyse

Die Stereochemie der Cycloaddition ist durch die im ursprünglichen Dimer vorliegenden Verhältnisse festgelegt, so daß der Ringschluß nur auf eine Art und Weise stattfinden kann:



Die bemerkenswerte Übereinstimmung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der unterschiedlich substituierten Moleküle wird in den Tabellen 5.1 und 5.2 deutlich.

¹ H-NMR	<u>Di-Ch1a</u>	<u>Di-Ch2a</u>	<u>Di-Ch3a</u>	<u>Di-Ch6a</u>
<u>Signale ges. CH-Gruppen:</u>				
16 (br. s)	2.87	3.00	2.92	2.86
15 (dd)	4.02	3.89	3.93	4.10
1 (t)	4.17	4.14	4.34	4.59
14 (d)	4.48	4.34	4.42	4.55
<u>Signale unges. CH-Gruppen:</u>				
4/5 bzw. 10/11	6.15/6.51; 6.73/6.92	6.23/6.54; 6.77/6.90	6.15/6.52; 6.76/6.92	6.17/6.51; 6.74/6.89

Tab. 5.1 Chemische Verschiebungen charakteristischer Protonensignale der Verbindungen Di-Ch1a-3a und Di-Ch6a, Numerierung siehe Abb. 5.7

¹³ C-NMR	<u>Di-Ch1a</u>	<u>Di-Ch2a</u>	<u>Di-Ch3a</u>	<u>Di-Ch6a</u>
<u>ges. Kohlenstoffatome:</u>				
1, 14, 15, 16 (CH-Signale)	39.0 (C-1), 40.2 (C-15), 43.2 (C-16), 43.7 (C-14)	41.0, 41.9, 42.2, 45.5	36.4, 40.6, 43.3, 44.3	37.5, 38.0, 41.9, 43.0
8 (C _q), 13 (C _q)	38.7, 46.1	38.2, 45.9	38.9, 46.0	38.9, 45.6
<u>unges. Kohlenstoffatome:</u>				
4/5 bzw. 10/11 (CH-Signale)	134.7/136.9; 138.7/138.9	134.7/137.3; 138.9/138.9	134.7/137.0; 138.8/139.0	135.0/136.9; 138.7/139.1
3, 6, 9, 12 (CO)	181.7, 182.5, 189.0, 190.4	181.8, 182.3, 188.4, 190.0	181.8, 182.8, 189.1, 190.6	182.0, 182.9, 189.4, 190.6

Tab. 5.2 Chemische Verschiebungen charakteristischer Kohlenstoffatomsignale der Verbindungen Di-Ch1a-3a und Di-Ch6a, Numerierung siehe Abb. 5.7

5.2. Nucleophile Addition

Die Säulenchromatographie von **Di-Ch1** und **Di-Ch3** über Kieselgel liefert weitere Verbindungen, die aufgrund ihrer größeren Polarität nach den Polycyclen eluiert werden, deren Struktur im vorangegangenen Abschnitt besprochen wurde. **Di-Ch2** bildet in diesem Zusammenhang eine Ausnahme, was am Ende des Abschnitts diskutiert wird. Während im Fall des hexylsubstituierten Dimers **Di-Ch1** unter den gewählten Bedingungen nur ein Produkt dieser Art isoliert werden kann, führt das methylsubstituierte Analogon **Di-Ch3** zu zwei, allerdings sehr ähnlichen Verbindungen. Die Strukturaufklärung dieser - wie sich später herausstellte - Additionsprodukte erwies sich als große Herausforderung, nicht zuletzt aufgrund der Massenspektren (FD-MS): Statt der eigentlichen Molekülmasse wird die Masse des eingesetzten Dimers detektiert (mit einer Ausnahme, bei der das Massenspektrum zusätzlich, allerdings mit geringer Intensität, den tatsächlichen Molekülpeak zeigt), so daß zunächst nicht von einer Additionsreaktion, sondern von einer Isomerisierung ausgegangen werden mußte. Die Tatsache, daß **Di-Ch1** nur ein, **Di-Ch3** hingegen zwei Additionsprodukte bildet, liegt an den unterschiedlichen Elutionsgemischen, die bei der Säulenchromatographie eingesetzt wurden.

Beide Dimere bilden unter dem Einfluß von Kieselgel und Petrolether / Essigsäureethylester (5:2) (für **Di-Ch1**) bzw. Chloroform / Essigsäureethylester (5:1) (für **Di-Ch3**) das folgende Wasseraddukt:

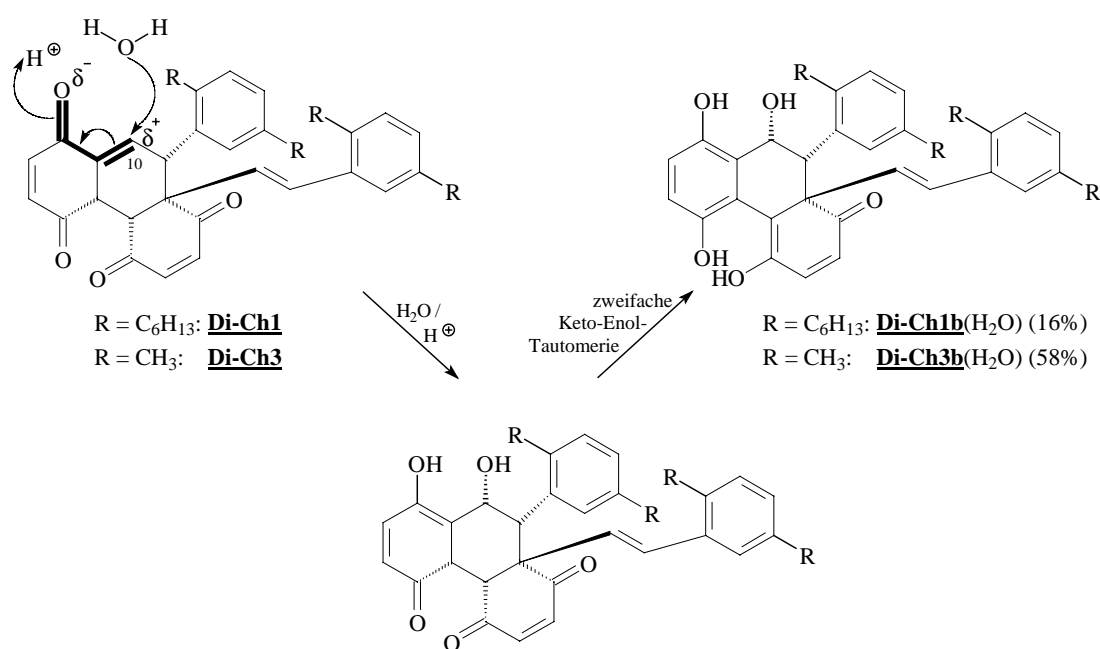


Abb. 5.8 Addition von Wasser an **Di-Ch1** und **Di-Ch3**

Nach dem nucleophilen Angriff des im Laufmittel enthaltenen Wassers am aktivierten Kohlenstoffatom C-10, welches aufgrund seiner vinylogenen Stellung zur Carbonylgruppe an C-1 positiviert ist, erfolgt eine zweifache Keto-Enol-Tautomerie unter Aromatisierung eines Ringes zum Hydrochinon. Da das verwendete Kieselgel über saure Zentren verfügt, ist seine Rolle als Säurekatalysator naheliegend. In Abbildung 5.8 wird der hier vorliegenden sauren Katalyse modellhaft mit "H⁺" Rechnung getragen. Die Funktion des Kieselgels und der mögliche Einsatz anderer saurer Katalysatoren wird in Kapitel 5.3. besprochen.

Die Verwendung von Chloroform bei der Säulenchromatographie von **Di-Ch3** hat die Bildung eines zweiten Additionsproduktes zur Folge, da das eingesetzte käufliche Chloroform Ethanol als Stabilisator enthält, das zur Bindung des durch Zersetzung entstehenden Phosgens zugesetzt wird. Das Ethanol kann sich in analoger Weise an den zentralen Ring des Phenanthrengerüsts addieren, so daß es zur Bildung des entsprechenden Ethanoladduktes kommt:

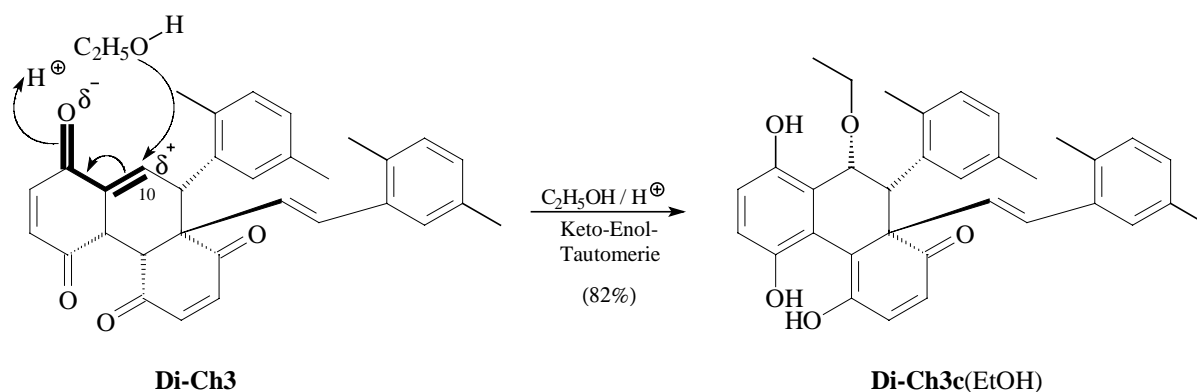


Abb. 5.9 Addition von Ethanol an **Di-Ch3**

Ersetzt man das Laufmittel Chloroform durch das Ethanol-freie Dichlormethan, erhält man ausschließlich das Wasseraddukt **Di-Ch3b(H₂O)**. Umgekehrt wird vor allem das Ethanoladdukt **Di-Ch3c(EtOH)** gebildet, wenn man zu einer Lösung von **Di-Ch3** in einer Chloroform / Ethanol (1:1) - Mischung etwas Kieselgel als Katalysator hinzugibt.

Bei der im Rahmen dieser Arbeit außerdem untersuchten *p*-Brom-substituierten Verbindung **Di-Ch2** konnten keine Additionsprodukte isoliert werden, was ihre Bildung jedoch nicht ausschließt. Die Trennung der auf der Kieselgelsäule entstehenden Verbindungen gestaltet

sich bereits im Falle von **Di-Ch1** und **Di-Ch3** als präparativ schwierig, da nach Abtrennung des relativ unpolaren Pentacyclus **Di-Ch1a** bzw. **-3a** eine drastische Änderung der Laufmittelpolarität vorgenommen werden muß, um die Wasseraddukte zu eluieren. Das erst dann zum Einsatz gekommene Chloroform führte durch das Einschleppen von Ethanol zur Bildung des analogen Ethanoladdukts des methylsubstituierten Dimers. Während die in Kapitel 5.1. beschriebene Verbindung auch im *p*-Brom-substituierten Fall isoliert werden konnte, wurden nach Steigerung der Laufmittelpolarität nur noch nicht-identifizierbare Produktgemische erhalten. Die strukturelle Analogie der eingesetzten Dimere läßt jedoch vermuten, daß auch **Di-Ch2** - zumindest in geringem Maße - Wasser addiert, ohne daß die entsprechende Verbindung in reiner Form isoliert werden konnte.

In den folgenden Abschnitten werden die spektroskopischen Daten der Additionsprodukte eingehend diskutiert, auf deren Grundlage den isolierten Verbindungen eindeutige Strukturen zugeordnet werden konnten.

5.2.1. Spektroskopische Daten der Wasseraddukte **Di-Ch1b(H₂O)** und **Di-Ch3b(H₂O)**

Die Strukturaufklärung der Additionsprodukte gestaltete sich weitaus komplexer als es bei den bereits besprochenen Verbindungen der Fall war, was vor allem auf zwei Ursachen zurückzuführen ist: Zum einen die bereits erwähnte Fragmentierung im Massenspektrometer, die bei der FD-Methode im allgemeinen nicht zu erwarten ist. Da die detektierten Molekülmassen mit denen der eingesetzten Dimere übereinstimmten (Wasser folglich im Spektrometer abgespalten werden muß), wurde zunächst ein Isomerisierungsprozeß favorisiert. Weiterhin führte das Protonenresonanzspektrum der in diesem Kapitel besprochenen Wasseraddukte zu anfänglichen Interpretationsschwierigkeiten in Zusammenhang mit den Ergebnissen der ¹³C-NMR-Spektroskopie.

In Abb. 5.10 ist noch einmal die Reaktion der Wasseranlagerung und das ¹H-NMR-Spektrum für die hexylsubstituierte Verbindung **Di-Ch1b(H₂O)** dargestellt, an deren Beispiel die spektroskopischen Ergebnisse erläutert werden. Im Anschluß folgt der Vergleich mit dem analogen Wasseraddukt im methylsubstituierten Fall **Di-Ch3b(H₂O)**.

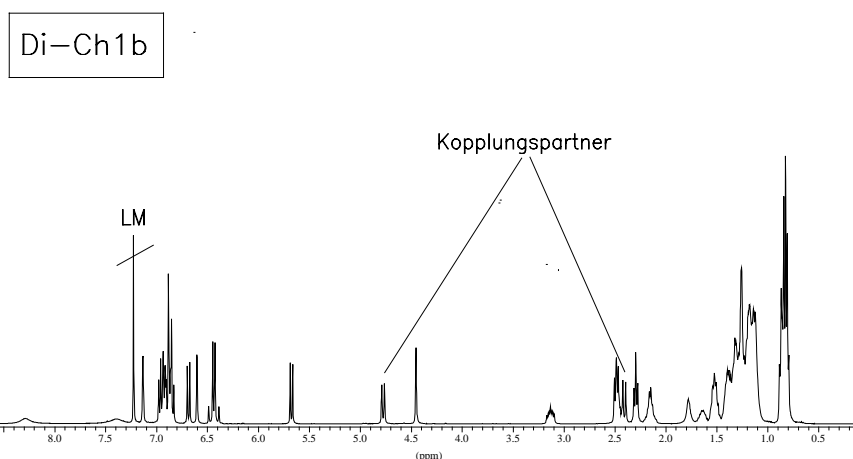
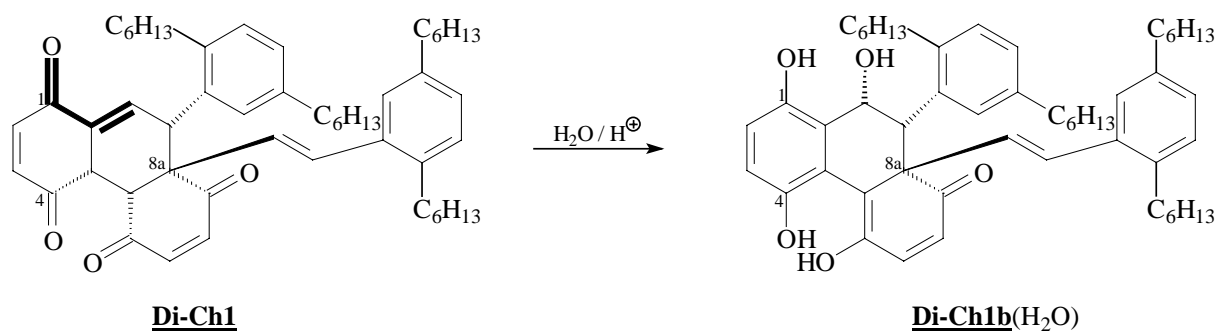


Abb. 5.10 Wasseranlagerung an **Di-Ch1** / ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃) des resultierenden **Di-Ch1b(H₂O)**

Man erkennt zwischen 0.8 und 2.6 ppm die Signale der vier Hexylketten, wobei ein zusätzliches Signal inmitten der von den Methylengruppen hervorgerufenen Multipletts auffällt. Dabei handelt es sich um ein Dublett bei 2.42 ppm mit einer relativ großen Kopplungskonstanten von 11 Hz. Sein Kopplungspartner lässt sich aufgrund der identischen Kopplungskonstante und dem erkennbaren Dacheffekt in dem Dublett bei $\delta = 4.79$ vermuten. Dies kann durch die Analyse des Kopplungsverhaltens bestätigt werden, Abb. 5.11 zeigt den entsprechenden Ausschnitt des zweidimensionalen COSY-Spektrums.

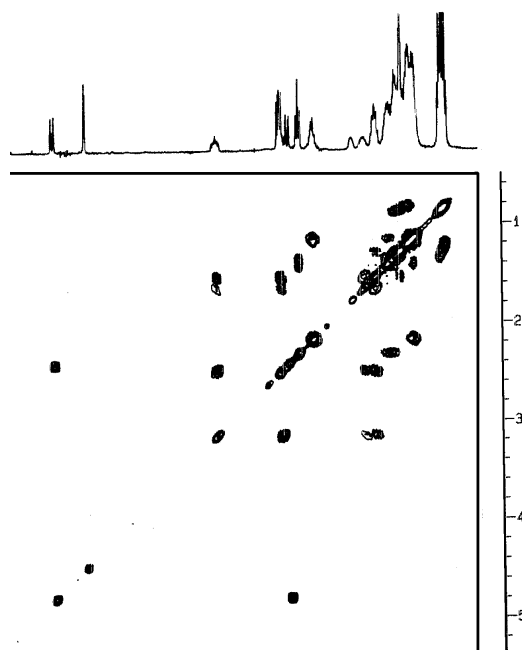


Abb. 5.11 Ausschnitt des COSY-Spektrums von Di-Ch1b(H₂O)

Das COSY-Spektrum macht außerdem deutlich, daß das Multipllett mit einer chemischen Verschiebung von 3.15 ppm durch ein Proton einer benzyllischen Methylengruppe hervorgerufen wird, die Teil einer Hexylkette ist. Die ausschließlich mit den Protonen von Hexylgruppen auftretenden Kopplungen lassen keinen anderen Schluß zu.

Zusammen mit dem bei $\delta = 4.47$ liegenden Singulett, das auch im korrelierten Spektrum keinen Kopplungspartner zeigt, ergeben sich damit drei Protonensignale, die weder zu den Hexylketten, noch in den Tieffeldbereich der aromatischen bzw. ungesättigten Protonen gehören:

Die beiden Dubletts, deren Aufspaltung durch ihre Kopplung miteinander hervorgerufen wird:

$$\delta = 2.42 \text{ (Integration: 1 H)} / \delta = 4.79 \text{ (Integration: 1 H)}$$

und das Singulett bei

$$\delta = 4.47 \text{ (Integration: 1 H)}.$$

Der auffällige Unterschied in den chemischen Verschiebungen der beiden Dubletts läßt darauf schließen, daß ihre chemischen Umgebungen stark voneinander abweichen.

Schließlich zeigt das Protonenresonanzspektrum in Abb. 5.10 ein AB-Kopplungsmuster mit 16 Hz-Kopplung (6.42 / 6.48 ppm), was den Erhalt der bereits im eingesetzten Dimer vorliegenden *trans*-konfigurierten olefinischen Doppelbindung belegt.

Die ¹³C-Kernresonanzspektroskopie liefert jedoch nicht die erwarteten drei CH-Signale im Hochfeldbereich, deren Existenz aufgrund der drei Protonensignale angenommen worden war. Abgesehen von den Signalen der Hexylketten weist das Breitband-entkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum zwar drei Peaks in diesem Bereich auf (52.7 / 57.0 / 71.6 ppm), jedoch muß der

mittlere (57.0) auf der Grundlage eines nach der DEPT-Methode aufgenommenen Spektrums einem quartären Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Seine Lage unterscheidet sich kaum von dem Signal, das im Ausgangsprodukt durch C-8a hervorgerufen wird (s. Abb. 5.10), was ihre enge Verwandtschaft nahelegt. Die Ergebnisse der Kernresonanz lassen den Schluß zu, daß das Phenanthrengerüst bei der Umwandlung erhalten bleibt und die beiden quartären Kohlenstoffatome in der Ausgangsverbindung und im Produkt jeweils den Styrylrest tragen. Die beiden übrigen Signale (52.7, 71.6 ppm) erwiesen sich als Peaks von CH-Gruppen.

Weiterhin konnte anfänglich - aufgrund von Substanzmangel - kein Carbonylpeak detektiert werden, so daß die erste Arbeitshypothese auf einer Isomerisierung unter dem Verlust aller vier Carbonylgruppen beruhte. Später ließ sich jedoch bei 200.1 ppm ein entsprechendes Signal nachweisen. Das Fehlen eines CH-Signals im Hochfeldbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums konnte jedoch zunächst nicht erklärt werden.

Die Analyse mittels eines heteronuclearen zweidimensionalen Kernresonanzspektrums, dessen Kreuzpeaks die ^1J -Kopplungen angeben, so daß die Verknüpfung der Protonen mit den dazugehörigen Kohlenstoffatomen ersichtlich wird, lieferte erste Hinweise zur Lösung des Problems. Während alle anderen Protonensignale anhand ihrer Kreuzpeaks einem Kohlenstoffsignal zugeordnet werden konnten, wies das Dublett bei $\delta = 2.42$, für das bis zu diesem Zeitpunkt eine CH-Gruppierung verantwortlich gemacht worden war, keinen Kreuzpeak auf. Folglich ist das entsprechende Wasserstoffatom nicht an ein Kohlenstoffatom gebunden, so daß als Urheber für das stark hochfeld-verschobene Signal nur eine OH-Gruppe in Frage kommt. Die Schärfe des Dubletts kann durch eine starke Fixierung des Protons in Form einer Wasserstoffbrückenbindung bedingt werden, da die literaturbekannten Austauschprozesse^[82] von OH-Protonen in Chloroform als Lösemittel im allgemeinen zu einer starken Signalverbreiterung führen. Oft werden die Signale von Hydroxygruppen bei Verwendung von deuteriertem Chloroform daher gar nicht detektiert.

Die Messung von heteronuclearen long-range-Kopplungen belegte den bereits vorweggenommenen Erhalt des Phenanthrengerüsts mit unveränderter Styrylsubstitution. Alle wichtigen Kopplungen zwischen den Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen (von der die direkte Verknüpfung angehenden ^1J -Kopplung bis zu den Fernkopplungen $^2\text{J} - ^4\text{J}$) sind in Form einer Kopplungsmatrix in Tab. 5.3 zusammengefaßt. Dabei handelt es sich um die Signale des Phenanthrengerüsts und der *trans*-konfigurierten Doppelbindung des Styrylrests, während das Kopplungsverhalten der 2,5-dihexylsubstituierten Benzolringe aus Gründen der

Übersichtlichkeit nicht aufgeführt ist. Die Tabelle enthält bereits die Zuordnung der Signale, die Numerierung erfolgt wie in Abbildung 5.12 angegeben.

^1H →	OH/C-1 (2.42)	9-H (4.47)	10-H (4.79)	7-H (5.69)	(E)-CH (6.42)	(E)-CH (6.48)	6-H (6.70)	3-H (6.86)	2-H (6.91)
^{13}C ↓	(2.42)	(4.47)	(4.79)	(5.69)	(6.42)	(6.48)	(6.70)	(6.86)	(6.91)
C-9 (52.7)									
C-8a (57.0)		xxx ^2J	x ^3J	xxx ^3J	x ^3J	xxx ^2J			
C-10 (71.6)	xxx ^2J	xxx ^2J							
C-4b (115.1)		xxx ^3J					xxx ^3J		
C-2 (117.3)									
C-3 (117.8)									
C-10a (121.5)			x ^2J						xxx ^3J
C-4a (124.6)		x ^4J	x ^3J					xxx ^3J	
C-7 (125.7)									
(E)-CH (132.5)									
(E)-CH (133.4)		x ^4J							
C-4 (143.4)								xxx ^2J	
C-6 (144.0)									
C-5 (146.4)				xxx ^3J					
C-1 (151.6)			x ^3J						xxx ^2J

Tab. 5.3 Kopplungsmatrix von **Di-Ch1b**(H₂O): der ausgefüllte Kreis symbolisiert die direkte ^1J -Kopplung, "xxx" gibt eine starke, "x" eine schwache Fernkopplung an

Das Proton der Hydroxygruppe bei 2.42 ppm zeigt eine Fernkopplung zum Kohlenstoffsignal bei 71.6 ppm (s. Kopplungsmatrix, Tab. 5.3), welches durch Shiftkorrelation bereits der CH-

Gruppe zugeordnet werden konnte, die als Kopplungspartner für das zweite Dublett bei 4.79 ppm verantwortlich ist. Diese CH-Einheit ($\delta(\text{H}) = 4.79 / \delta(\text{C}) = 71.6$) trägt folglich eine OH-Gruppe, was mit der Verschiebung der Signale zu tieferem Feld in Einklang steht (s. Abb. 5.12).

In Abb. 5.12 sind einigen Atomen des Wasseraddukts die entsprechenden Kernresonanzsignale zugeordnet. Man erkennt die Fixierung der OH-Gruppe des zentralen Rings, die aus dem addierten Wasser stammt, durch eine Wasserstoffbrückenbindung zur räumlich benachbarten Hydroxygruppe, wodurch ein stabiler Sechsring entsteht. Die Kopplung mit dem benachbarten Proton 10-H führt zu den beiden Dubletts mit extrem unterschiedlicher chemischer Verschiebung. Der Diederwinkel von 90° verhindert eine Kopplung zwischen den beiden benachbarten Protonen 10-H und 9-H, so daß 9-H ein Singulett liefert ($\delta = 4.47$).

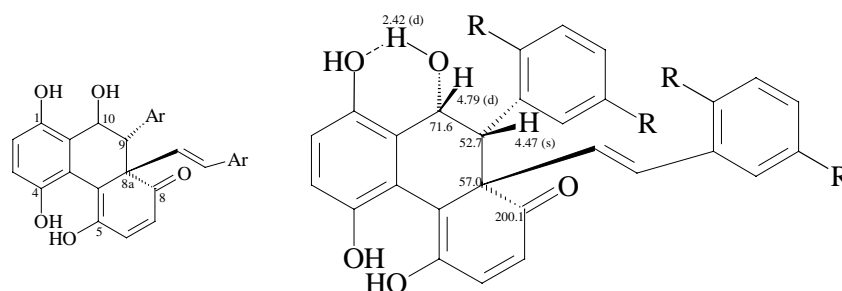


Abb. 5.12 Numerierung (kleines Molekül) und Signalzuordnung ($^1\text{H} / ^{13}\text{C}$, großes Molekül) von **Di-Ch1b**(H₂O), R = C₆H₁₃

Es liegt nahe, daß auch das Proton der OH-Gruppe an C-1 eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Sauerstoff der Hydroxygruppe an C-10 ausbildet, was wieder ein scharfes Signal zur Folge hätte. Dabei sollte es sich aufgrund fehlender Kopplungspartner um ein Singulett handeln. Während dieser Peak - evtl. aufgrund von Überlagerungen durch andere Signale - in dem in Abb. 5.10 dargestellten ^1H -NMR-Spektrum der hexylsubstituierten Verbindung **Di-Ch1b**(H₂O) nicht identifiziert werden kann, weist das Spektrum des methylsubstituierten Analogons **Di-Ch3b**(H₂O) ein entsprechendes scharfes Singulett bei $\delta = 6.99$ auf. Da es im heteronuclearen ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$)-COSY-Spektrum keinen Kreuzpeak zeigt, kann es nur von einer Hydroxygruppe hervorgerufen werden. Auch das ^1H -NMR-Spektrum des im folgenden Abschnitt besprochenen Ethanoladdukts **Di-Ch3c**(EtOH) verfügt über ein solches OH-Singulett bei $\delta = 7.47$ (siehe unten).

Die aus der Keto-Enol-Tautomerie entstehenden Hydroxygruppen an C-4 und C-5 sind offensichtlich Austauschprozessen unterworfen. Bei $\delta \approx 7.4$ und 8.3 erkennt man in Abbildung 5.10 die daraus resultierenden verbreiterten Signale der OH-Gruppen. Tabelle 5.4

im nächsten Abschnitt faßt die charakteristischen Peaks der Additionsprodukte zusammen und verdeutlicht durch die Gegenüberstellung von hexyl- und methylsubstituierter Verbindung die große Ähnlichkeit der Signallagen.

5.2.2. Spektroskopische Daten des Ethanoladdukts **Di-Ch3c(EtOH)**

Die Struktur des Additionsprodukts aus Ethanol und methylsubstituiertem Dimer **Di-Ch3** ließ sich einfacher entschlüsseln als die oben besprochenen Wasseraddukte. Sein Massenspektrum (FD-MS) zeigt zwar als größten Peak (100 %) wieder die Masse des eingesetzten Dimers ($m/z = 476.9$), enthält aber auch den tatsächlichen Molekülpeak ($m/z = 522.9 = 476.9 + 46$) mit einer Intensität von 29 %. Aufgrund der nun zusätzlich auftauchenden Signale der Ethoxygruppe im Protonenresonanzspektrum war eine Isomerisierung in diesem Fall ausgeschlossen. Stattdessen wurde eine - wenn auch für die FD-Methode ungewöhnliche - Fragmentierung des Moleküls im Massenspektrometer angenommen. Diese Schlußfolgerung erwies sich auch für die Lösung des im vorangegangenen Abschnitt besprochenen Strukturproblems der Wasseraddukte als entscheidend.

Abb. 5.13 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **Di-Ch3c(EtOH)** mit der Zuordnung der wichtigsten Signale.

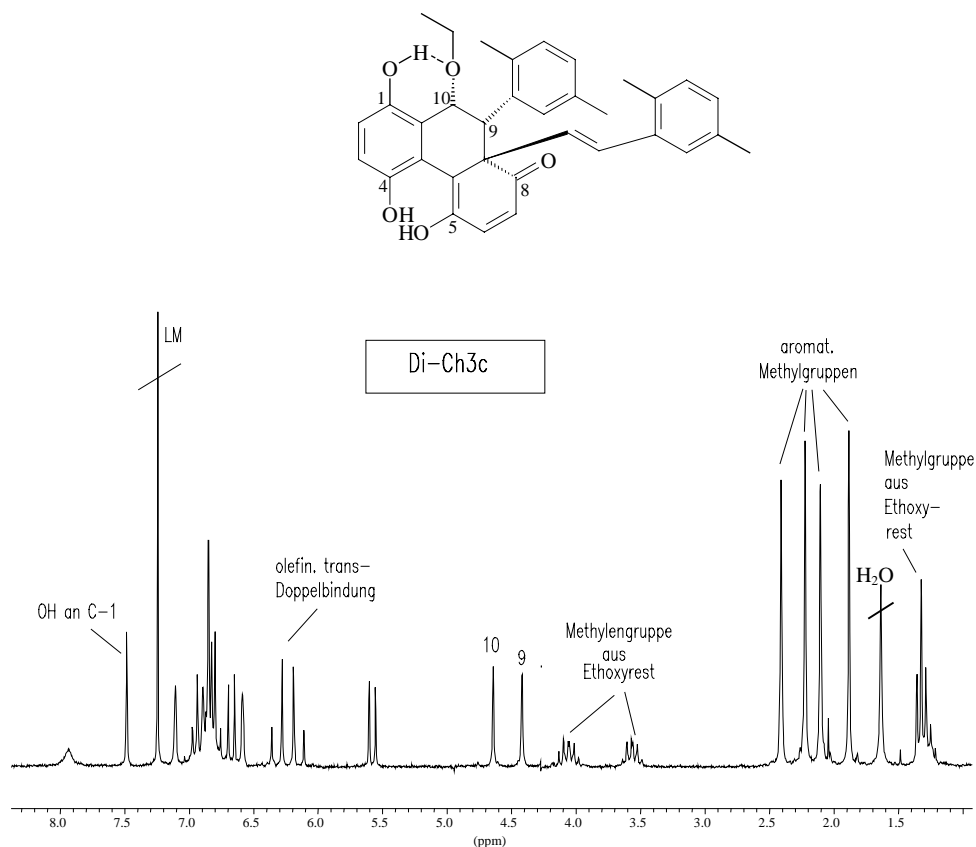


Abb. 5.13 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **Di-Ch3c(EtOH)**

Auffällig ist das Resonanzverhalten der ursprünglich aus dem Ethanol stammenden OCH₂-Gruppe. Sie liefert zwei stark aufgespaltene Multipletts bei $\delta = 3.56$ und 4.05 , wodurch deutlich wird, daß sich die Protonen dieser Methylengruppe voneinander unterscheiden. Sie weisen unterschiedliche chemische Verschiebungen auf und koppeln miteinander. Dieses Verhalten wird durch ihren diastereotopen Charakter bedingt. Die Methylgruppe der Ethoxy-Einheit liefert ein Triplet bei $\delta = 1.32$. 9-H führt genau wie im Wasseraddukt zu einem Singulett ($\delta = 4.42$), da auch hier der Diederwinkel von ca. 90° die Kopplung mit seinem Nachbarn 10-H sehr klein werden läßt. Ein entsprechendes COSY-Spektrum zeigt jedoch, daß eine schwache Kopplung zwischen 9-H und 10-H vorliegt. Aus Ermangelung eines weiteren Kopplungspartners erscheint nun auch das Signal von 10-H als Singulett (4.64 ppm), während im Wasseraddukt eine große Aufspaltung dieses Signals durch die Kopplung mit dem Proton der OH-Gruppe gegeben ist.

Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.47$ liegt das oben bereits angesprochene scharfe Singulett vor, das im heteronuclearen (¹H / ¹³C)-COSY-Spektrum keine ¹J-Kopplung zu einem Kohlenstoffatom erkennen läßt. Daraus ergibt sich seine Zuordnung zu dem Proton der Hydroxygruppe an C-1, das durch Wasserstoffbrückenbindung mit dem Ethoxy-Sauerstoff an C-10 einen stabilen Sechsring bildet und damit keine Austauschprozesse eingeht. Zusätzlich erkennt man ein verbreitertes OH-Signal bei 7.92 ppm, das einer der Hydroxygruppen an C-4 bzw. C-5 entspricht.

Die weitere Analyse von **Di-Ch3c**(EtOH) erstreckt sich über alle auch bei den übrigen Verbindungen angewendeten Methoden. An dieser Stelle sei nur noch die in Lösung mit der Zeit stattfindende Abspaltung von Ethanol erwähnt, die sich bei Langzeitmessungen als hinderlich erweist. Generell sind alle untersuchten Additionsprodukte in Lösung nicht stabil. Abschließend zeigt Tab. 5.4 die Zusammenstellung der wichtigsten Kernresonanzdaten sowohl der Wasseraddukte als auch des durch Ethanolanlagerung entstehenden Produkts.

¹ H-NMR	a) Di-Ch1b (H ₂ O)	b) Di-Ch3b (H ₂ O)	c) Di-Ch3c (EtOH)
9-H	4.47 (s)	4.36 (br. s)	4.42 (br. s)
10-H	4.79 (d)	4.81 (d)	4.64 (br. s)
OH an C-10	2.42 (d)	2.64 (d)	---
OH an C-1	nicht identifizierbar	6.99 (s)	7.47 (s)
2-H / 3-H	6.86 / 6.91	6.76 / 6.86	6.77 / 6.85
6-H / 7-H	6.70 / 5.69	6.70 / 5.62	6.67 / 5.57
<i>trans</i> -Doppelbindung	6.42 / 6.48	6.27 / 6.39	6.16 / 6.30

¹³ C-NMR	a) Di-Ch1b (H ₂ O)	b) Di-Ch3b (H ₂ O)	c) Di-Ch3c (EtOH)
C-8a (C _q)	57.0	57.4	57.2
C-9 (CH)	52.7	53.6	48.4
C-10 (CH)	71.6	71.9	80.5
C-2 / C-3	117.3 / 117.8	117.5 / 118.0	117.0 / 117.8
C-6 / C-7	144.0 / 125.7	144.6 / 125.7	144.4 / 125.0
<i>trans</i> -Doppelbindung	132.5 / 133.4	132.2 / 133.4	130.5 / 134.2
C-1, C-4, C-5 (C-OH)	151.6, 143.4, 146.4	150.9, 144.8, 146.5	151.4, 144.1, 146.0
C-8 (CO)	200.1	201.4	201.7

Tab. 5.4 Kernresonanzdaten (¹H / ¹³C) der Additionsprodukte **Di-Ch1b**(H₂O), **Di-Ch3b**(H₂O) und **Di-Ch3c**(EtOH), Numerierung analog Abb. 5.13

5.3. Rolle des Kieselgels

Im Falle der Additionsreaktionen ist die Funktion des Kieselgels als Säurekatalysator naheliegend, da es über freie Si-OH Zentren verfügt. Die Addition von Verbindungen mit einem freien Elektronenpaar an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen stellt eine grundlegende Reaktion der Organischen Chemie dar, die im allgemeinen unter der regioselektiven Addition des Nucleophils an die C=C Doppelbindung abläuft. Sowohl die basische (Aktivierung des Nucleophils) als auch die saure Katalyse (Aktivierung der vinylogenen Carbonylverbindung, s. Abb. 5.14) ist möglich.

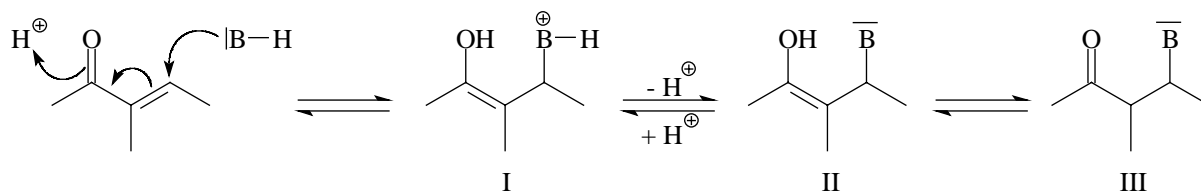


Abb. 5.14 Mechanismus der sauer katalysierten Addition eines Nucleophils mit freiem Elektronenpaar an eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung

Bei den hier isolierten Produkten handelt es sich nicht um einfache Additionsprodukte an die C=C Doppelbindung (Struktur III), da das Enol in Stufe II sich durch Ausbildung eines aromatischen Hydrochinonrings stabilisieren kann und sich die Carbonylgruppe daher nicht zurückbildet.

Löst man die dimere Verbindung **Di-Ch3** (siehe Abb. 5.15) in einer 1:1 Mischung aus Ethanol und Chloroform, so tritt die Reaktion erst bei Zugabe einer geringen Menge an Kieselgel als Katalysator ein. Weder die Addition von Wasser noch von Ethanol läuft hier unkatalysiert ab. Die Zugabe von Essigsäure anstelle von Kieselgel führt erwartungsgemäß zum entsprechenden Acetat-Addukt, da die Essigsäure sowohl als Protonenquelle als auch als nucleophiler Reaktionspartner dienen kann.

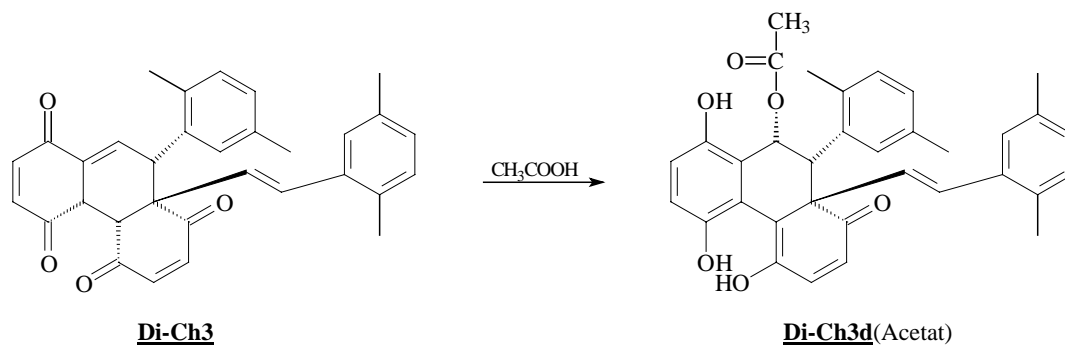


Abb. 5.15 Addition von Essigsäure an **Di-Ch3**

Durch die Addition von Essigsäure wird noch einmal die hohe Reaktivität dieses vinylogenen Molekülsegments gegenüber verschiedenen Nucleophilen verdeutlicht. Die Bildung des Acetat-Addukts ohne Kieselgelzusatz in Kombination mit der Beobachtung, daß die Reaktion der Dimere mit Wasser oder Ethanol nicht ohne Kieselgel abläuft, läßt auf die Funktion des Kieselgels als Säurekatalysator schließen.

Die Rolle des Kieselgels bei der Dehydrierung und anschließenden intramolekularen [4+2]-Cycloaddition der oxidierten Dimere sollte anderer Art sein, ist zur Zeit aber noch offen. Auch die Natur des zur Dehydrierung nötigen Oxidationsmittels ist unklar. Eine Möglichkeit besteht in chinoiden oder anderen Verunreinigungen der Dimere, deren Gehalt jedoch unter der NMR-Nachweisgrenze von ca. 5 % liegen muß. Und da das in den Laufmitteln enthaltene Wasser bzw. Ethanol bewiesenermaßen bereits in das Reaktionsgeschehen eingegriffen hat, sind auch weitere durch die Lösemittel eingeschleppte Spuren von Oxidationsmittel denkbar. Nicht zuletzt kommt auch Luftsauerstoff als Oxidationsmittel in Frage.

In jedem Fall steht fest, daß die isolierten polycyclischen Produkte nicht entstehen, wenn die Dimere in reiner Form gelagert werden. Erst die Säulenchromatographie über Kieselgel führt zu der beschriebenen Umwandlung.

6 Reaktivität der 2-Styryl-1,4-benzochinone mit cyano-substituierter olefinischer Doppelbindung

Die Grundstruktur der styrylsubstituierten *p*-Benzochinone wurde durch Einführung einer Cyanogruppe an der olefinischen Doppelbindung variiert. Über die in Kapitel 2 beschriebene Syntheseroute konnten folgende Chinonderivate hergestellt werden, deren Reaktivität hier besprochen werden soll:

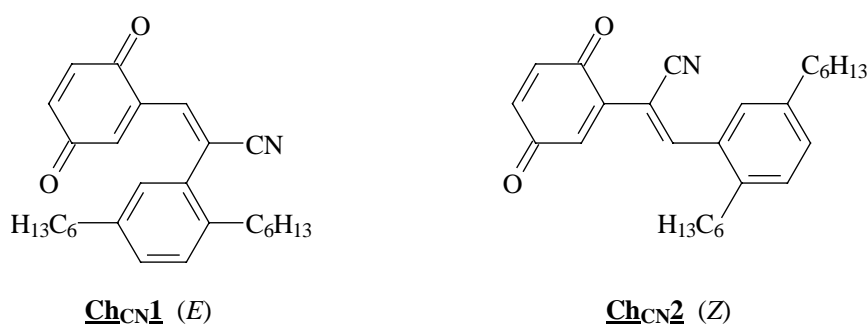


Abb. 6.1 Styrylsubstituierte *p*-Benzochinone mit cyanosubstituierter Doppelbindung

Insbesondere sollen die Einflüsse der Cyanosubstitution durch Vergleich mit den cyano-freien Verbindungen untersucht werden.

Die eingesetzten Hydrochinon-Vorstufen, deren Oxidation zu den Zielverbindungen führte, bedingen die (*E*)-Konfiguration von **Ch_{CN1}** bzw. die (*Z*)-Konfiguration des strukturisomeren **Ch_{CN2}** mit alternativ positionierter Cyanogruppe. Die besonderen Umstände bei der Synthese dieser Hydrochinonderivate, woraus die unterschiedlichen Stereoisomere resultieren, werden in Kapitel 2 erläutert.

Der Einfluß der Cyanogruppe ist sowohl sterischer als auch elektronischer Natur. In Kapitel 3, das sich mit den als Vorstufen dienenden cyanosubstituierten Stilbenen beschäftigt, kommt bereits die durch die Cyanogruppe hervorgerufene Planaritätsabweichung der Moleküle zur Sprache. Ein weiterer sterischer Effekt ist in Zusammenhang mit einer möglichen Diels-Alder Dimerisierung der Verbindungen zu sehen. Diese konnte bei verschiedenen styrylsubstituierten Chinonen *ohne* Cyanogruppe beobachtet werden (beschrieben in Kapitel 4). Im Fall der cyanosubstituierten Systeme trägt die potentielle 4 π -Komponente einen weiteren Substituenten, was für eine sterisch relativ anspruchsvolle Reaktion wie die [4+2]-Cycloaddition eine Beeinträchtigung darstellen könnte. Da die Cyanogruppe jedoch nicht

allzu voluminös ist, hat die Beeinflussung der elektronischen Verhältnisse durch Substitution mit einer elektronenziehenden Gruppe hier eine weitaus größere Bedeutung.

Die Verbindungen **Ch_{CN}1,2** zeigen eine hohe Reaktivität, die jedoch zu der Bildung unterschiedlicher Produkte führt. Im folgenden wird ihr Reaktionsverhalten diskutiert und mit den entsprechenden styrylsubstituierten *p*-Benzochinonen mit unsubstituierter Doppelbindung verglichen.

6.1. Reaktivität von **Ch_{CN}1**

Das durch Oxidation von Hydrochinon **51** gewonnene **Ch_{CN}1** - dargestellt in Abbildung 6.2 - unterscheidet sich von Verbindung **Ch1** neben der Cyanogruppe auch durch die *cis*-Stellung von Chinon- und Benzolring.

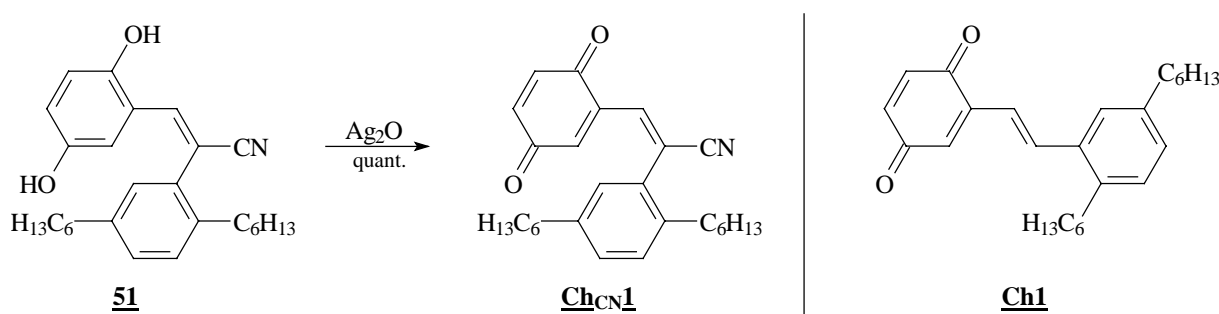


Abb. 6.2 Darstellung von **Ch_{CN}1** / Vergleich mit dem cyano-freien System **Ch1**

Während die Bildung von **Ch1** noch in der Reaktionsmischung eine spontane Dimerisierung zur Folge hat, erweist sich **Ch_{CN}1** als stabiler, was seine Isolierung in der monomeren Form ermöglicht. Gelöst in Chloroform erfolgt aufgrund von Isomerisierung innerhalb von etwa 10 Tagen die Einstellung eines photostationären Gleichgewichts, bei dem die (*E*)-Konfiguration überwiegt (*E* / *Z* = 66 : 34). Dieses Isomerisierungsverhalten entspricht der erleichterten (*E/Z*)-Photoisomerisierung der in Kapitel 3 behandelten cyanosubstituierten stilbenoiden Vorstufen. Zusätzlich kommt es zur Bildung einer dimeren Struktur, die gleichzeitig mit dem Auftauchen des (*Z*)-Isomers massenspektrometrisch (FD-MS) detektiert wird. Basierend auf der Beobachtung, daß die Dimerisierung erst in Zusammenhang mit der Isomerisierung auftritt, liegt die Schlußfolgerung nahe, daß die Dimerisierung hauptsächlich aus der (*Z*)-Form erfolgt. Der Reaktionsablauf läßt sich dann wie in Abbildung 6.3 dargestellt skizzieren:

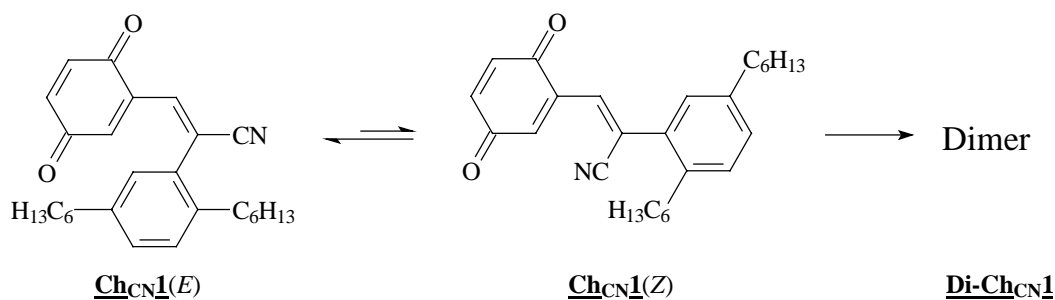


Abb. 6.3 Reaktionsverhalten von $\text{Ch}_{\text{CN}}\mathbf{1}$ in CHCl_3 -Lösung

Unter Annahme einer Diels-Alder Dimerisierung soll durch Betrachtung der Grenzorbitale im nächsten Abschnitt geklärt werden, ob auch die Theorie für $\text{Ch}_{\text{CN}}\mathbf{1}(Z)$ eine stärkere Dimerisierungstendenz voraussagt als für das primär vorliegende (*E*)-Isomer.

6.1.1. Grenzorbitalbetrachtungen

Semiempirische AM1-Rechnungen^[94] liefern die Atomorbitalkoeffizienten für die Grenzorbitale von Modellen der beiden Isomere mit unsubstituiertem Benzolring:

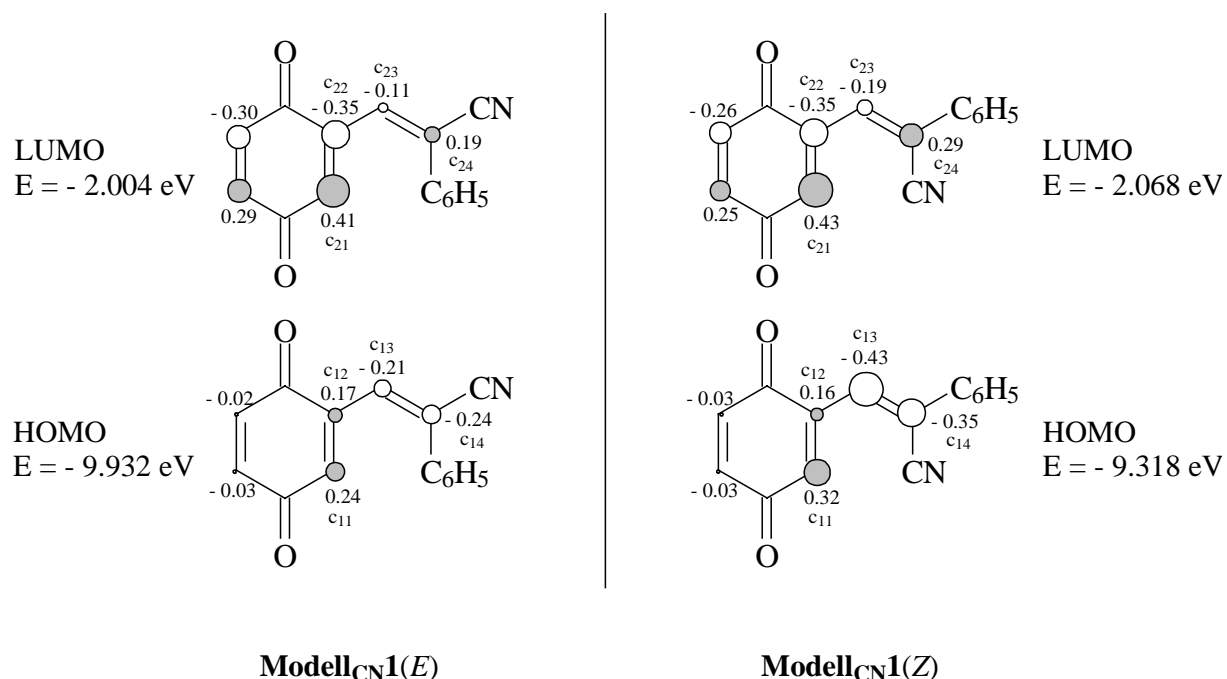


Abb. 6.4 Grenzorbitale für das Modell $_{\text{CN}}\mathbf{1}$ (mit unsubstituiertem Benzolring) aus AM1-Rechnungen

Die Daten für das 2-Styryl-1,4-benzochinon mit unsubstituierter olefinischer Doppelbindung liegen in Kapitel 4 in Abbildung 4.7 vor.

Ein erster Vergleich macht die energetische Absenkung von HOMO und LUMO gegenüber der cyanofreien Verbindung deutlich:

	Modell ohne CN	Modell _{CN1(E)}	Modell _{CN1(Z)}
E(LUMO) [eV]	- 1.797	- 2.004	- 2.068
E(HOMO) [eV]	- 9.031	- 9.932	- 9.318
ΔE [eV]	7.234	7.927	7.250

Tab. 6.1 Vergleich der Grenzorbitallagen

Die Cyanogruppe führt in der (*E*)-Konfiguration zu einer stärkeren Absenkung des HOMO's als im analogen (*Z*)-Fall, während sich die Energieniveaus der LUMO's fast entsprechen. Dies hat zur Folge, daß die Energiedifferenz der Grenzorbitale, die bei der (*Z*)-Verbindung fast dem Wert des cyano-freien Modells entspricht (siehe Tabelle 6.1), für die (*E*)-Konfiguration größer ausfällt. Dieser Unterschied gibt einen ersten Hinweis auf die Reaktivität der Verbindungen im Sinne einer Cycloaddition. Vom Standpunkt des Grenzorbitalabstands sind die Voraussetzungen für eine Diels-Alder Dimerisierung im (*Z*)-Fall analog dem Chinonsystem ohne Cyanogruppe, während sie für die zunächst in reiner Form vorliegende (*E*)-konfigurierte Verbindung weniger günstig sind.

Eine genauere Differenzierung gelingt mit Hilfe einer einfachen mathematischen Betrachtung der bei der Reaktion zur Überlappung kommenden Atomorbitale. Wie in Kapitel 4 bei der theoretischen Untermauerung des positions- und regioselektiven Verlaufs der Diels-Alder Dimerisierung erklärt, können nun anhand der Atomorbitalkoeffizienten Reaktivitätsunterschiede aufgezeigt werden.

Dies soll explizit für einen Dimerisierungsverlauf besprochen werden, der in seiner Positions- und Regioselektivität dem Ablauf entspricht, der im Falle der styrylsubstituierten 1,4-Benzochinone mit unsubstituierter Doppelbindung beobachtet wurde. Für die zunächst in der Lösung vorliegende (*E*)-konfigurierte Verbindung ergibt sich nach der Klopman-Salem-Gleichung folgender Wert, der ein Maß für den Energiegewinn durch Überlappung der beteiligten Atomorbitale darstellt:

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{Ch}_{\text{CN1}}(E)) &= (c_{11} \cdot c_{21} + c_{14} \cdot c_{22}) + (c_{21} \cdot c_{11} + c_{24} \cdot c_{12}) \\
 &= [0.24 \cdot 0.41 + (-0.24) \cdot (-0.35)] + [0.41 \cdot 0.24 + 0.19 \cdot 0.17] \\
 &= \mathbf{0.31}
 \end{aligned}$$

Im Vergleich dazu liegt das Ergebnis für das cyano-freie Modell deutlich höher (siehe Kapitel 4.1.2.):

$$S_1 = \mathbf{0.43}$$

Im Gegensatz zu dem relativ niedrigen Wert für die (*E*)-Konfiguration liefert die analoge Rechnung für die (*Z*)-Verbindung ein Ergebnis von:

$$\begin{aligned} S(\underline{\mathbf{Ch}}_{\mathbf{CN1}}(\mathbf{Z})) &= (c_{11} \cdot c_{21} + c_{14} \cdot c_{22}) + (c_{21} \cdot c_{11} + c_{24} \cdot c_{12}) \\ &= [0.32 \cdot 0.43 + (-0.35) \cdot (-0.35)] + [0.43 \cdot 0.32 + 0.29 \cdot 0.16] \\ &= \underline{\underline{0.44}} \end{aligned}$$

Mit der Abstufung

$$S_1 \approx S(\underline{\mathbf{Ch}}_{\mathbf{CN1}}(\mathbf{Z})) > S(\underline{\mathbf{Ch}}_{\mathbf{CN1}}(\mathbf{E}))$$

spricht die Theorie für ein Dimerisierungsverhalten, das im (*Z*)-konfigurierten Chinonsystem dem des Analogons ohne Cyanogruppe entspricht, während $\underline{\mathbf{Ch}}_{\mathbf{CN1}}(\mathbf{E})$ hinsichtlich der hier behandelten Diels-Alder Addition eine geringere Reaktivität aufweisen sollte.

Auch wenn eine Dimerisierung von $\underline{\mathbf{Ch}}_{\mathbf{CN1}}(\mathbf{E})$ nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, verlaufen die Umwandlungen mit hoher Wahrscheinlichkeit wie in Abbildung 6.3 angegeben. Analoge Rechnungen für weitere Dimerisierungen, die alternative Produkte liefern, führen zum gleichen Ergebnis im Hinblick auf die Reaktivitätsunterschiede der beiden Stereoisomere.

6.2. Reaktivität von $\underline{\mathbf{Ch}}_{\mathbf{CN2}}$

Die Oxidation von Hydrochinon **54** liefert die (*Z*)-konfigurierte Verbindung $\underline{\mathbf{Ch}}_{\mathbf{CN2}}$, deren Cyanogruppe in Nachbarschaft zum Chinonring steht. Die Reaktion verläuft quantitativ und auch dieses Chinon läßt sich in reiner Form isolieren.

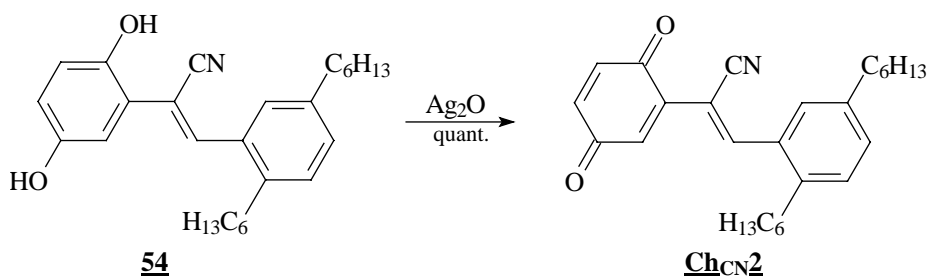


Abb. 6.5 Darstellung von $\underline{\mathbf{Ch}}_{\mathbf{CN2}}$

Die Lösung von **Ch_{CN}2** in Chloroform zeigt jedoch ein völlig anderes Reaktionsverhalten als die im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Chinonderivate, deren Cyanogruppe dem Benzolring benachbart ist. Anstelle von Isomerisierung und / oder Dimerisierung bildet sich in Lösung innerhalb weniger Tage quantitativ das Benzofuranderivat **BF_{CN}2**.

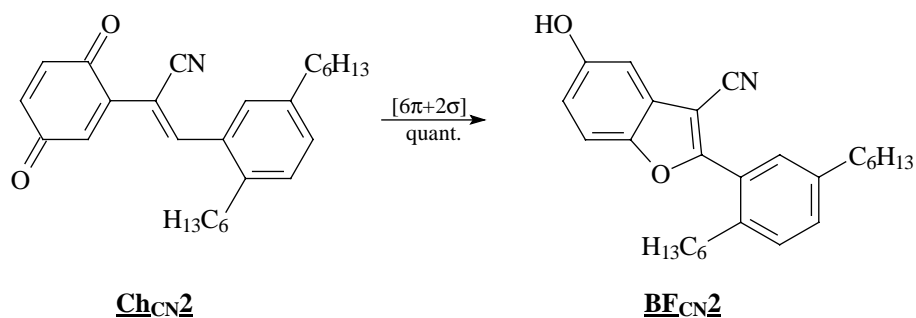


Abb. 6.6 Reaktionsverhalten von **Ch_{CN}2** in CHCl_3 -Lösung

Die Faktoren, die bei dem hier vorliegenden Substitutionsmuster zu einem intramolekularen Ringschluß führen, sollen in den nächsten Abschnitten behandelt werden.

6.2.1. Grenzorbitalbetrachtungen

Auch für das styrylsubstituierte *p*-Benzochinon mit cyanosubstituierter Doppelbindung **Ch_{CN}2** wurden mit Hilfe von AM1-Rechnungen^[94] sowohl die Energieniveaus der Grenzorbitale als auch Größe und Vorzeichen der Atomorbitalkoeffizienten an folgender Modellverbindung berechnet:

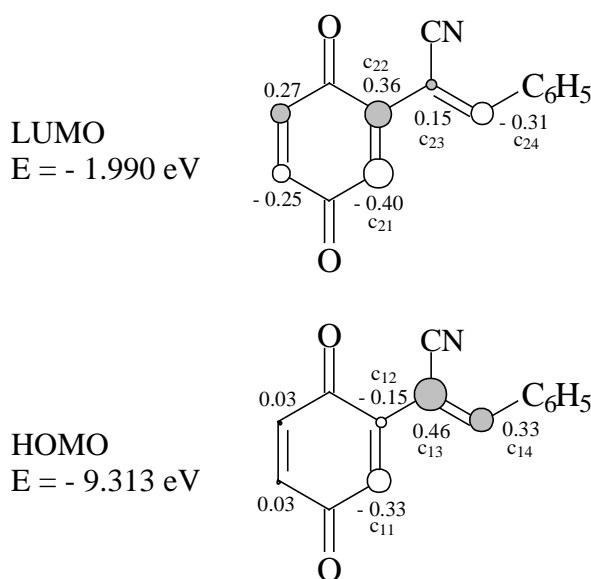


Abb. 6.7 Grenzorbitale für 2-Styryl-1,4-benzochinon mit in Nachbarschaft zum Chinonring CN-substituierter Doppelbindung aus AM1-Rechnungen

Der Abstand der Grenzorbitale liegt mit

$$\Delta E = 7.323 \text{ eV}$$

im Bereich der dimerisierenden Chinonverbindungen mit und ohne Cyanosubstitution (vgl. Tab. 6.1):

$$\Delta E(\text{ohne CN}) = 7.234 \text{ eV}; \quad \Delta E(\text{mit CN: } \underline{\mathbf{Ch}}_{\text{CN}}\mathbf{1}(Z)) = 7.250 \text{ eV}$$

Auch die Berechnungen anhand des dritten Terms der Klopman-Salem-Gleichung hinsichtlich des Energiegewinns durch Überlappung der entsprechenden Atomorbitale liefern für eine Diels-Alder Dimerisierung einen Wert in der gleichen Größenordnung wie oben:

$$\begin{aligned} S(\underline{\mathbf{Ch}}_{\text{CN}}\mathbf{2}) &= (c_{11} \cdot c_{21} + c_{14} \cdot c_{22}) + (c_{21} \cdot c_{11} + c_{24} \cdot c_{12}) \\ &= [(-0.33) \cdot (-0.40) + 0.33 \cdot 0.36] + [(-0.40) \cdot (-0.33) + (-0.31) \cdot (-0.15)] \\ &= \underline{\mathbf{0.43}} \end{aligned}$$

Zum Vergleich: $S(\underline{\mathbf{Ch}}_{\text{CN}}\mathbf{1}(Z)) = \underline{\mathbf{0.44}}$, s. Kapitel 6.1.1.,

$S_1 = \underline{\mathbf{0.43}}$, s. Kapitel 4.1.2.

Wären dies die allein ausschlaggebenden Faktoren für die Reaktion, müßte man folglich eine Dimerisierung beobachten können. Da das Experiment jedoch ein anderes Ergebnis liefert, müssen andere Faktoren eine Rolle spielen, die das beobachtete Reaktionsverhalten zur Folge haben.

Der anstelle einer Dimerisierung ablaufende intramolekulare Ringschluß muß aus einer Konformation erfolgen, die einer Diels-Alder Cycloaddition durch die *s-trans* Stellung der 4π -Komponente entgegensteht:

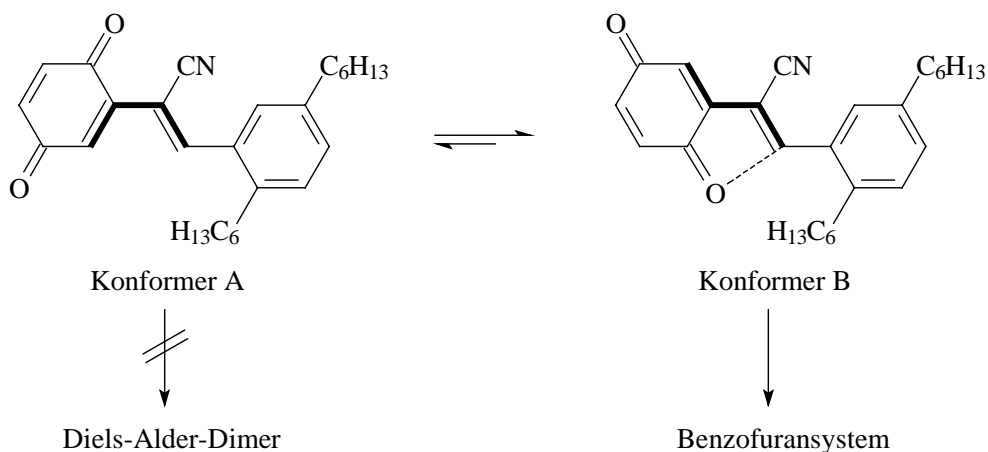


Abb. 6.8 Konformerengleichgewicht von Ch_{CN}2

Es ist anzunehmen, daß Konformer A aufgrund der räumlichen Nähe von Cyano- und Carbonylgruppe energiereicher ist, und das Gleichgewicht daher auf Seiten von Konformer B liegt. Die AM1-Rechnung^[94] liefert für Konformer B außerdem ein höheres Dipolmoment (3,52 D) als für A (2,85 D), so daß B in einem relativ polaren Lösemittel wie Chloroform besser stabilisiert werden sollte. B hat dann offensichtlich eine niedrigere Aktivierungsschwelle für die Isomerisierung zum Benzofuransystem.

Die Bildung von Benzofuranderivaten aus vinylsubstituierten *p*-Benzochinonen wurde bereits früher beobachtet und soll nun in Zusammenhang mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen diskutiert werden.

6.2.2. Mechanismen für die intramolekulare Umwandlung von Ch_{CN}2 /

Photochemie von Chinonen (Teil II)

Bruce und Knowles^[15] berichteten im Jahre 1966 über licht-induzierte Reaktionen monosubstituierter *p*-Benzochinone, deren Seitenketten über abstrahierbare Wasserstoffatome verfügen. Unter anderem untersuchten sie Isopropenyl-1,4-benzochinon (siehe Abb. 6.9), das sich für die Übertragung eines Wasserstoffs von der Methylgruppe auf den Carbonylsauerstoff der angeregten Chinoneinheit besonders eignet: Über einen sechsgliedrigen Übergangszustand (dargestellt in Abb. 6.10) könnte sich ein stabilisiertes allylisches Radikal ausbilden. Die Bestrahlung einer benzolischen Lösung des Chinons mit sichtbarem Licht lieferte bereits nach einer Stunde 5-Hydroxy-3-methylbenzofuran (I) in 60 %iger Ausbeute.

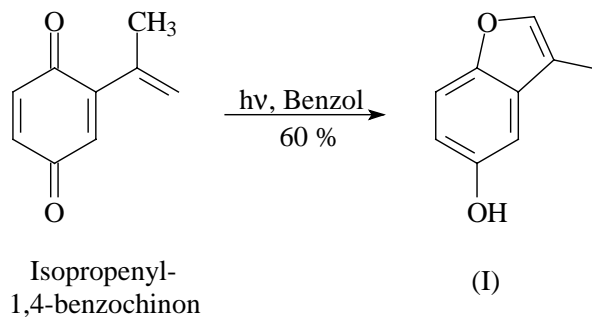


Abb. 6.9 Benzofuranbildung von Isopropenyl-1,4-benzochinon^[15]

Dieses Produkt entspricht laut Bruce et al. jedoch nicht den Erwartungen, die an eine intramolekulare Wasserstoffabspaltung geknüpft worden waren (Biradikal (II) in Abb. 6.10). Stattdessen wird eine intermolekulare Reaktion, die das Radikal (III) zur Folge hat, favorisiert. Nach Stabilisierung des intermediären Aryloxyradikals durch Anlagerung eines Wasserstoffs entsteht das Benzofuran schließlich durch Umlagerung der Doppelbindung, evtl. während der Aufarbeitung.

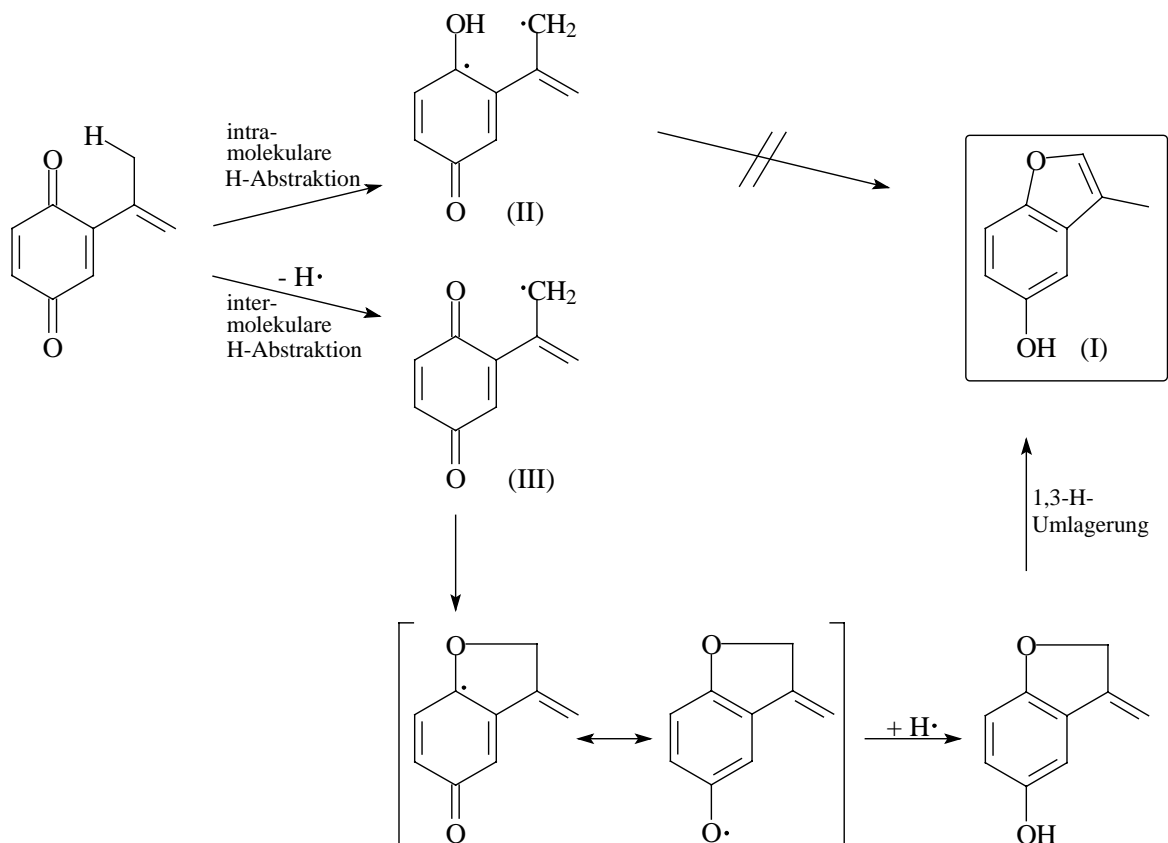


Abb. 6.10 Wege der Benzofuranbildung aus Isopropenyl-1,4-benzochinon über Wasserstoffabspaltung^[15]

Berücksichtigt man jedoch, daß Isopropenyl-1,4-benzochinon wahrscheinlich eine Konformation bevorzugt, in der die konjugierten Doppelbindungen eine *s-trans*-Anordnung haben, so rückt ein alternativer Mechanismus ins Blickfeld, der über eine Addition ohne freie Radikale als Zwischenstufe abläuft^[15]:

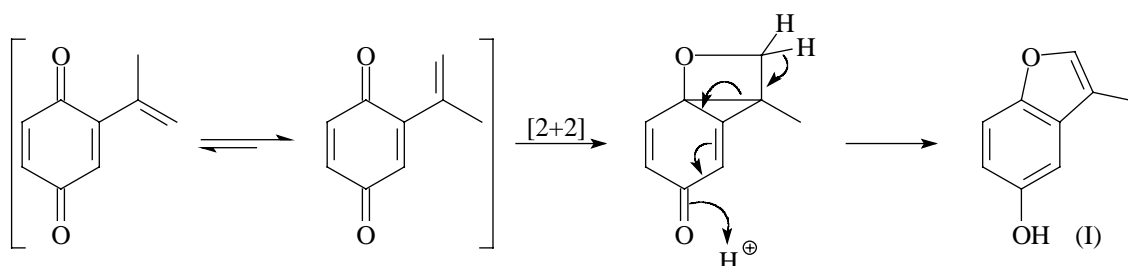


Abb. 6.11 Benzofuranbildung über eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition^[15]

Dieser Mechanismus wird von der Tatsache gestützt, daß die Addition von Olefinen an 1,4-Benzochinone unter der Bildung von Spirooxetanen analog verläuft. Abstrahierbare Wasserstoffatome in der Seitenkette wären für die Benzofuranbildung dann irrelevant.

Die japanische Arbeitsgruppe von Iwamoto^[20], die sich mit Photocyclisierungsprozessen vinylsubstituierter *p*-Benzochinone beschäftigt hat, konnte diese Annahme bestätigen. Durch Bestrahlung von 2-Methyl-5-(1-phenylvinyl)-1,4-benzochinonen (siehe Abb. 6.12) in benzolischer Lösung mit sichtbarem Licht erhielten sie nach einer Stunde quantitativ die entsprechenden Benzofurane.

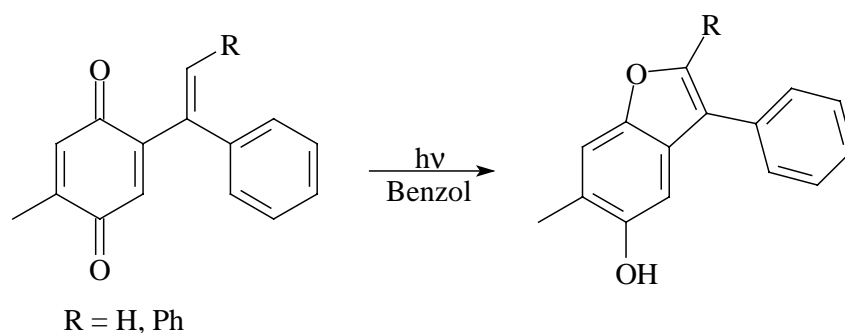


Abb. 6.12 Benzofuranbildung von 2-Methyl-5-(1-phenylvinyl)-1,4-benzochinonen^[20]

Da die Seitenketten hier kein abstrahierbares Wasserstoffatom aufweisen, muß ein Angriff der Carbonylgruppe an der olefinischen Doppelbindung erfolgt sein.

Weiterhin ergab die analoge Behandlung von (1-Methylvinyl)-1,4-benzochinonen (siehe Abb. 6.13) eine erniedrigte Ausbeute an Benzofuransystemen, während der Anteil an hochmolekularen Produkten stieg.

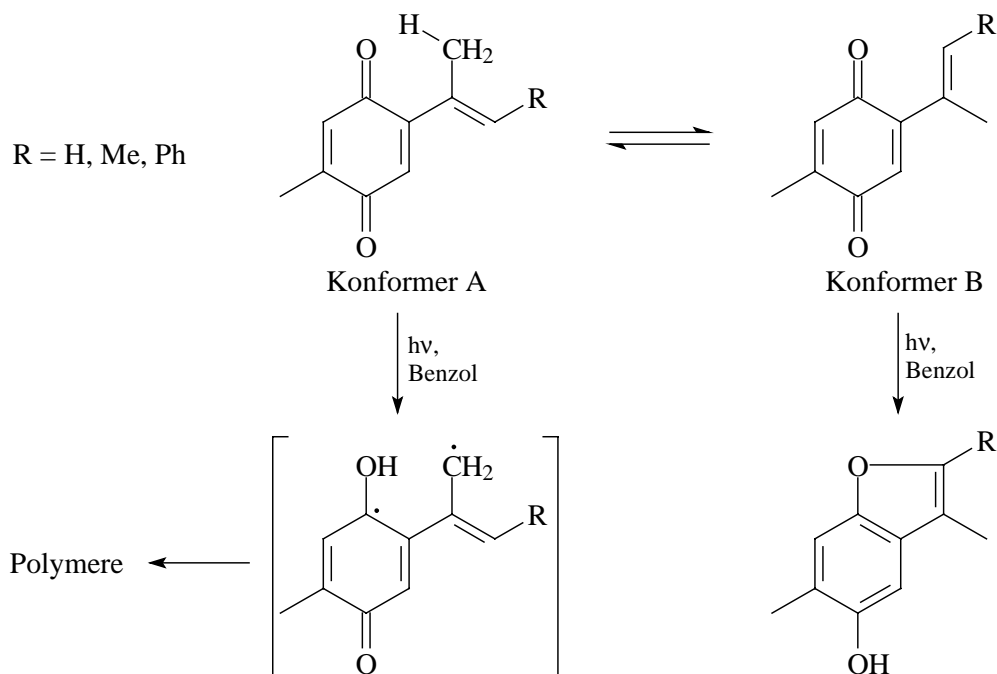


Abb. 6.13 Benzofuran- und Polymerbildung von (1-Methylvinyl)-1,4-benzochinonen^[20]

Die durch die Methylgruppe ermöglichte intramolekulare Wasserstoffabspaltung aus Konformer A führt dazu, daß zusätzlich polymere Produkte entstehen.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß ein abstrahierbares Wasserstoffatom in der Seitenkette zu einem radikalischen Mechanismus führt, der in der Bildung hochmolekularer Produkte resultiert. Ist diese Möglichkeit nicht gegeben, da die olefinische Doppelbindung in Nachbarschaft zum Chinonring einen Substituenten ohne abstrahierbaren Wasserstoff trägt, findet quantitativ ein intramolekularer Ringschluß statt. Damit läßt sich auch die von Bruce^[15] beobachtete 60 %ige Ausbeute bzgl. des Benzofuranproduktes erklären: Die Methylgruppe im Isopropenyl-1,4-benzochinon (s. Abb. 6.9) bedingt wahrscheinlich die zusätzliche Bildung von hochmolekularen Produkten.

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte styrylsubstituierte *p*-Benzochinon mit cyanosubstituierter Doppelbindung **Ch_{CN}2** fügt sich in die Reihe der oben besprochenen Verbindungen ein. Das Fehlen abstrahierbarer Wasserstoffatome in der Seitenkette verhindert

die Bildung eines in Abbildung 6.13 dargestellten Biradikals. Die durch sterische Wechselwirkungen bedingte Bevorzugung einer Konformation (unterstützt durch das höhere Dipolmoment), die eine Diels-Alder Dimerisierung erschwert, gleichzeitig aber für die [2+2]-Cycloaddition unerlässlich ist, begünstigt den beobachteten Reaktionsverlauf. Das dem System als Energiequelle zur Verfügung stehende Tageslicht erklärt dann den zur vollständigen Umsetzung notwendigen längeren Zeitraum (verglichen mit den zitierten Arbeiten).

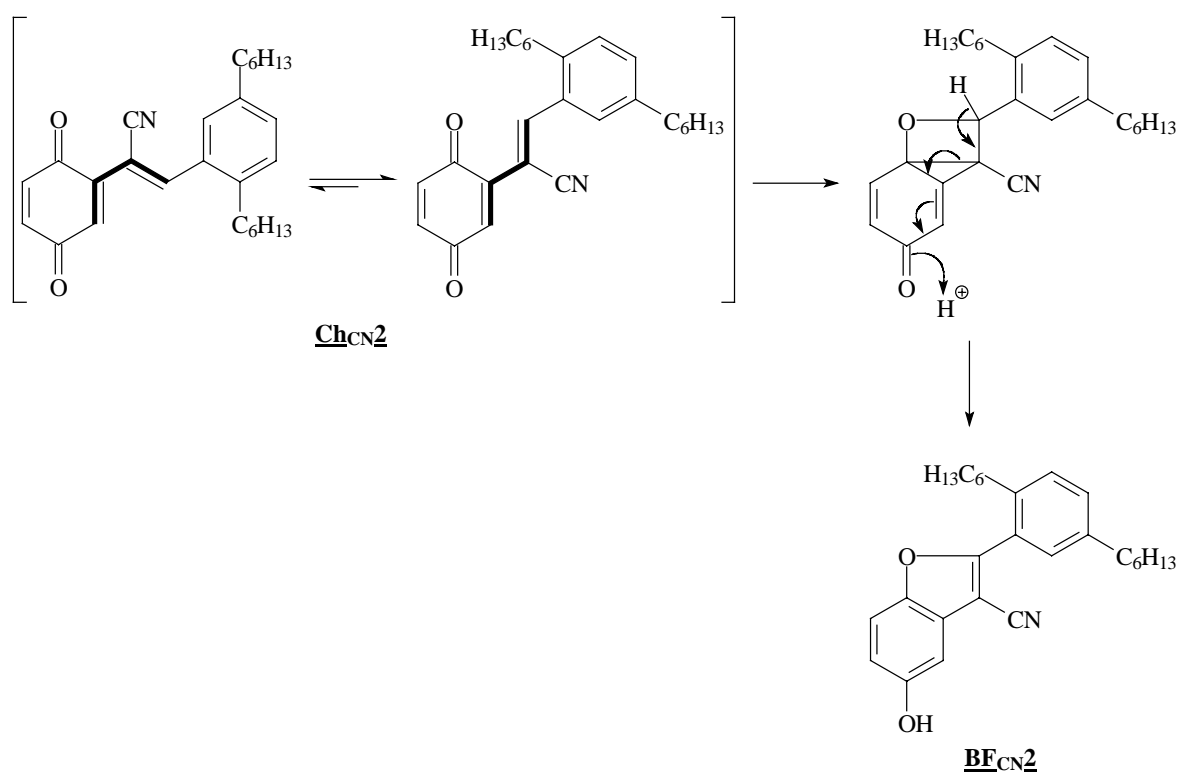


Abb. 6.14 Mechanismus des intramolekularen Ringschlusses von **ChCN₂** für den Fall einer [2+2]-Cycloaddition

Mit der Cyanogruppe als stark elektronenziehendem Substituenten darf aber auch die Möglichkeit eines ionischen Mechanismus nicht außer Acht gelassen werden. Im Gegensatz zu einer Methyl- oder Phenylgruppe, wie sie in den zitierten Arbeiten als Substituenten der Vinyleneinheit in Nachbarschaft zum Chinonring vorliegen, führt der Elektronenzug der Cyanogruppe hier zu einer Positivierung der Doppelbindung, wodurch auch ein nucleophiler Angriff der Carbonylgruppe ermöglicht wird.

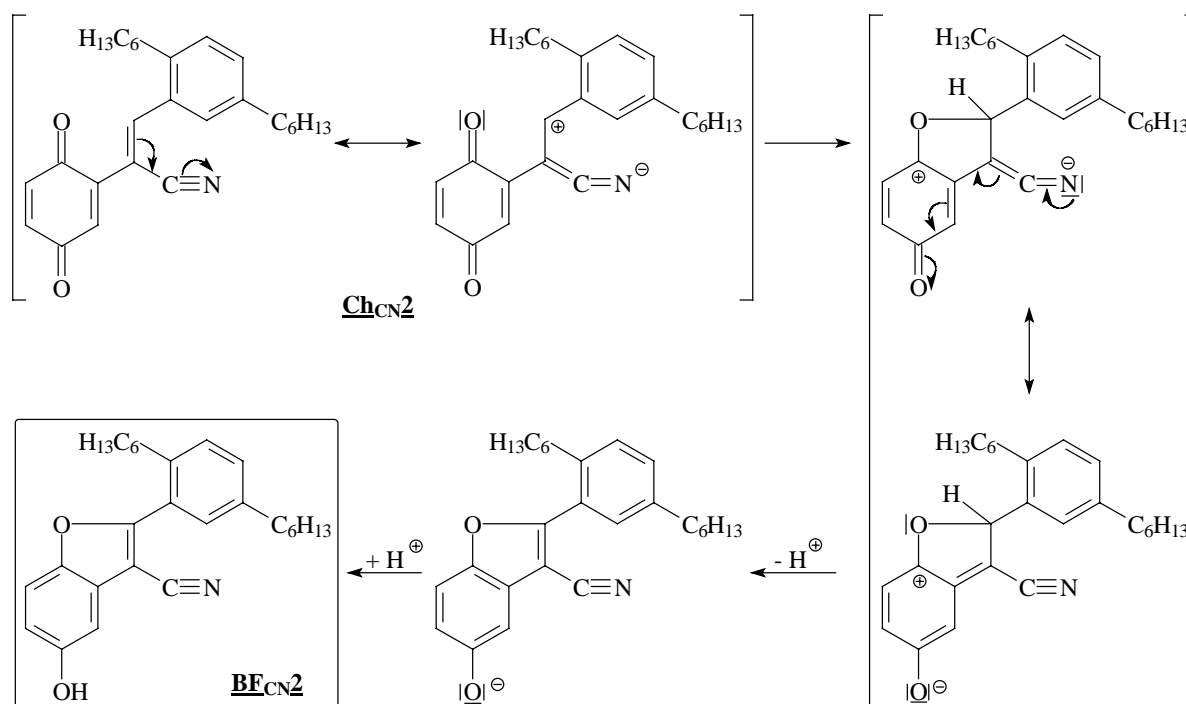


Abb. 6.15 Ionischer Mechanismus der Benzofuranbildung

In Abbildung 6.15 ist der ionische Mechanismus skizziert, der ausgehend von der verminderten Elektronendichte der zentralen Doppelbindung in **Ch_{CN2}** den Ringschluß zum Benzofuran zur Folge hat.

Das davon abweichende Verhalten von **Ch_{CN1}** mit alternativ positionierter Cyanogruppe (Kapitel 6.1) erklärt sich folgendermaßen: Zunächst liegt das Konformerengleichgewicht aus sterischen Gründen in diesem Fall eindeutig auf der Seite von Konformer A (für **Ch_{CN1}(Z)** in Abbildung 6.16 dargestellt). Dennoch könnte Konformer B abreagieren und kontinuierlich aus dem Gleichgewicht nachgeliefert werden. Aber bei einer [2+2]-Cycloaddition aus Konformer B wäre das gespannte Intermediat nicht in der Lage, sich zum Benzofuran zu öffnen. Denn aufgrund des Substitutionsmusters mit Cyanogruppe und Benzolring am gleichen Kohlenstoffatom der Vinyleneinheit besteht nicht die Möglichkeit, einen Wasserstoff - wie in Abbildung 6.14 gezeigt - abzuspalten.

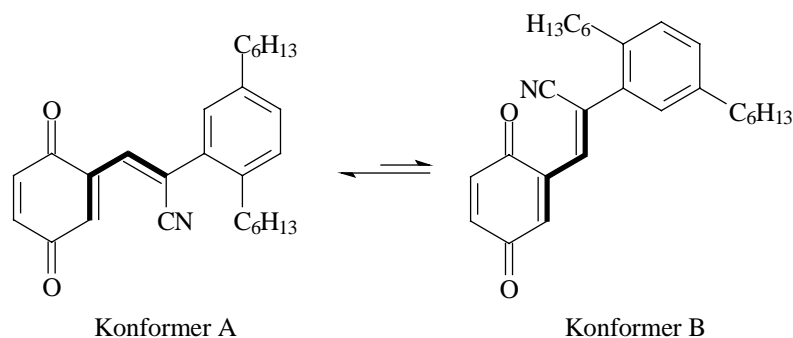


Abb. 6.16 Konformerengleichgewicht für Ch_{CN}1(Z)

Betrachtet man den für den ionischen Mechanismus entscheidenden elektronenziehenden Effekt der Cyanogruppe, so führt ihre Position bei Ch_{CN}1 zu einer Positivierung des Kohlenstoffatoms der zentralen Doppelbindung, das dem Chinonring benachbart ist. Ein Angriff der Carbonylgruppe hätte daher die Ausbildung eines Vierrings zur Folge.

Alle in dieser Arbeit untersuchten styrylsubstituierten Chinone, deren olefinische Doppelbindung keinen weiteren Substituenten tragen, bilden quantitativ das in Kapitel 4 diskutierte Dihydrophenanthrenderivat. In keinem Fall konnte ein Benzofuransystem isoliert werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit den zitierten Arbeiten, da auch die dort untersuchten Verbindungen eine Substitution der Doppelbindung in Nachbarschaft zum Chinonring aufweisen. Nur in einem Fall erhielten Iwamoto et al.^[20] aus 2-Methyl-5-(prop-1-enyl)-1,4-benzochinon ein Benzofuranprodukt, jedoch nur mit einer Ausbeute von 3 %. Das Hauptprodukt war mit 70 % das entsprechende Phenanthrenderivat.

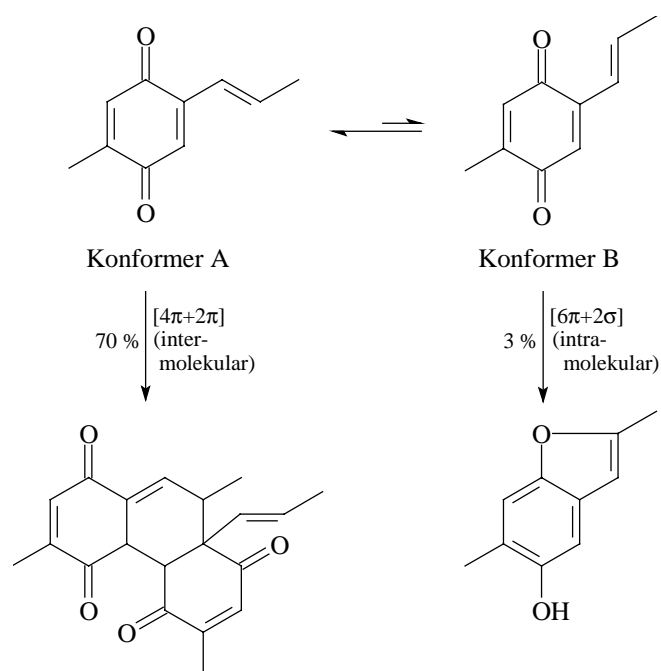


Abb. 6.17 Umwandlungsprodukte von 2-Methyl-5-(prop-1-enyl)-1,4-benzochinon^[20]

Das Konformerengleichgewicht liegt im Falle eines Styrylrests mit Sicherheit noch stärker auf Seiten von Konformer A, so daß die ausschließlich stattfindende [4+2]-Dimerisierung schon rein statistisch begünstigt wird. Außerdem wird hier - in Abwesenheit der Cyanogruppe - die olefinische Doppelbindung weniger stark polarisiert.

7 Zusammenfassung

Als Beitrag zur Untersuchung des oxidativen Abbaus von Poly- bzw. Oligo(*p*-phenylvinylenen) [PPV, OPV] wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation verschiedene 2-Styryl-1,4-benzochinone synthetisiert (**Ch1-5**, s. Abb. 7.1), die das Strukturelement einer hoch oxidierten Form von Oligophenylvinylenen aufweisen. Die gezielte Beeinflussung der Reaktivität der Verbindungen erfolgte durch Einführung einer Cyanogruppe an der olefinischen Doppelbindung des Styrylrests (**Ch_{CN}1,2**). Obwohl der Strukturtyp **Ch1-5** bzw. **Ch_{CN}1-2** sehr einfach aussieht, gibt es bis dato darüber nur eine einzige elektrochemische Arbeit in der Literatur^[19].

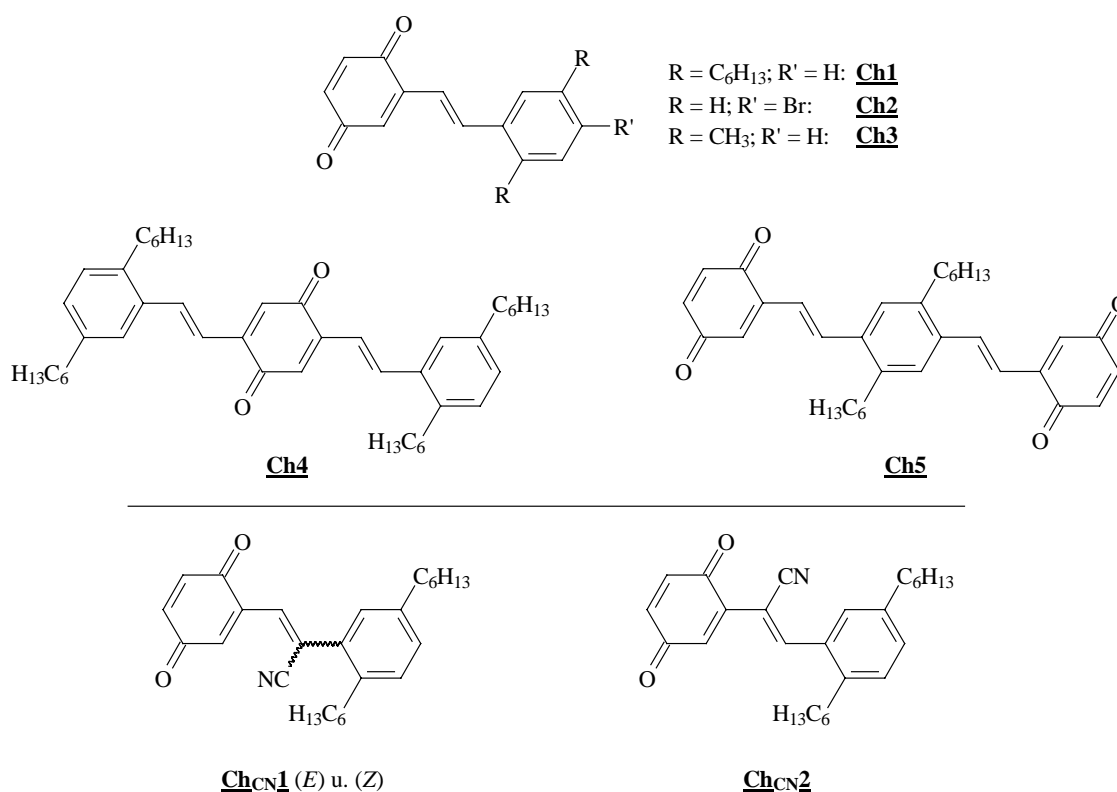


Abb. 7.1 Styrylsubstituierte 1,4-Benzochinone

Die Untersuchung der Verbindungen sollte zu neuen Erkenntnissen bezüglich ihrer Stabilität und Reaktivität führen - auch im Hinblick auf die oxidative Alterung von PPV's (z. B. in organischen Leuchtdioden^[11]). Die Variation des oxidierten Grundkörpers erfolgte auch aus diesem Grund mit Hilfe der Cyanogruppe, da cyanosubstituierte PPV-Systeme als elektronenarme Verbindungen beim Aufbau von Leuchtdioden eine wichtige Rolle spielen^[23].

Der Aufbau der styrylsubstituierten *p*-Benzoquinone (siehe Abbildung 7.2) erfolgte über eine Syntheseroute, deren letzter Schritt die Oxidation der entsprechenden Hydrochinone zu den Zielverbindungen darstellt. Die für die Chinone **Ch1-5** benötigten stilbenoiden Systeme mit in 2,5-Stellung dihydroxysubstituierten Benzolringen konnten mit hoher *trans*-Selektivität über eine Olefinierung nach Horner erhalten werden. Bei der Herstellung der cyanosubstituierten Verbindungen (**Ch_{CN}1,2**) kam die Knoevenagel-Kondensation zum Einsatz. Die basischen Bedingungen in beiden Reaktionen erfordern die Verwendung geschützter Hydrochinone, wobei verschiedene Schutzgruppen (wie Allyl- oder Methylether) zur Anwendung kamen. Nach erfolgreicher Abspaltung der Schutzgruppen gelang eine quantitative Oxidation der freigesetzten Hydrochinone zu den gewünschten styrylsubstituierten *p*-Benzoquinonen. Als Oxidationsmittel wurde Silber(I)oxid in Gegenwart eines milden Trockenmittels wie Magnesiumsulfat eingesetzt.

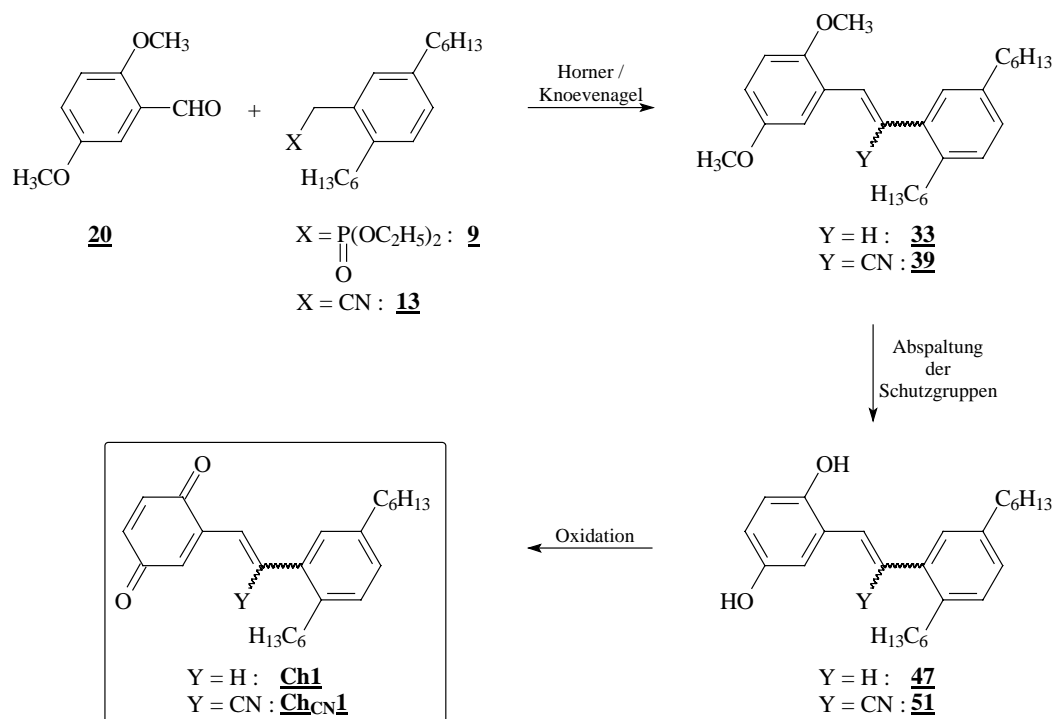


Abb. 7.2 Syntheseroute am Beispiel des Aufbaus von **Ch1** und **Ch_{CN}1**

Die Cyanogruppe führt neben ihrer sterischen Konsequenz für die Konformation auch zu einer Veränderung der elektronischen Verhältnisse im Molekül. Diese Effekte konnten bereits bei den als Vorstufe dienenden Stilbenen in Form einer erleichterten (*E/Z*)-Photoisomerisierung in Lösung beobachtet werden. Im Gegensatz zu den analogen, an der zentralen Doppelbindung unsubstituierten Verbindungen stellt sich bei Cyanosubstitution unter dem

Einfluß von Tageslicht ein photostationäres Gleichgewicht ein, das sich durch seinen hohen (*E*)-Anteil auszeichnet (siehe Abb. 7.3).

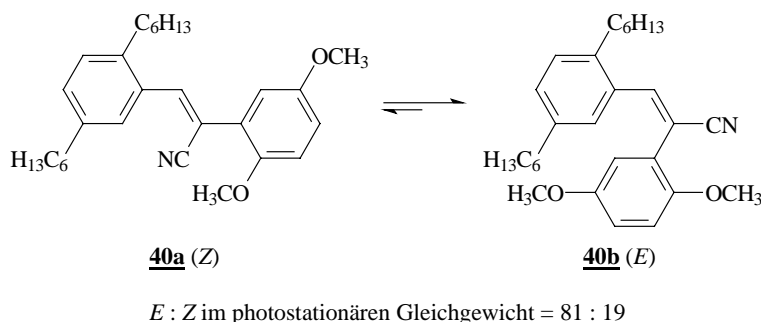


Abb. 7.3 Photoisomerisierung der CN-substituierten Stilbene am Beispiel von Verbindung **40**

Die bei verschiedenen stilbenoiden Systemen mit cyanosubstituierter Vinyleneinheit literaturbekannte Planaritätsabweichung im Grundzustand (bedingt durch die Torsion der Benzolringe)^[24] legt eine erleichterte Verdrillung im elektronisch angeregten Zustand nahe. Dies hat bei den hier untersuchten Verbindungen eine Desaktivierung zur Folge, die in der Hauptsache strahlungslos in Form einer Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung erfolgt. Eine Ursache für die Anreicherung der (*E*)-konfigurierten Verbindung konnte in dem unterschiedlichen Absorptionsverhalten der Stereoisomere gefunden werden.

Die 2-Styryl-1,4-benzochinone mit unsubstituierter Doppelbindung (**Ch1-3**) zeigen in Lösung bereits bei Raumtemperatur eine bemerkenswerte Reaktivität, indem sie spontan und quantitativ im Sinne von Diels-Alder-Reaktionen dimerisieren (siehe Abbildung 7.4). Der chemo-, regio- und stereoselektive Verlauf der Cycloadditionen konnte anhand von Grenzorbital-Betrachtungen mit semiempirischer Quantenmechanik (AM1) theoretisch untermauert werden. Die Systeme **Ch4,5** lieferten in analoger Weise oligomere Additionsprodukte (bis hin zum Tetramer). Bei der Herstellung der Chinone **Ch1** und **Ch4** wurden direkt die oligomeren Folgeprodukte isoliert.

Analog zu den Ergebnissen von Iwamoto et al.^[20] gelang außerdem die photochemische Herstellung eines dem thermischen Produkt genau entsprechenden Dimers, wenn auch mit geringerer Selektivität. Neben der Seltenheit von [4+2]-Cycloadditionen unter photochemischen Bedingungen stellt dieses Verhalten auch eine bemerkenswerte Abweichung von literaturbekannten Licht-induzierten Reaktionen der 1,4-Benzochinone^[16] dar.

Während die Dimere in reiner Form unbegrenzt haltbar sind, ließ sich an der Oberfläche von Kieselgel ihre quantitative Umsetzung beobachten (siehe Abb. 7.4).

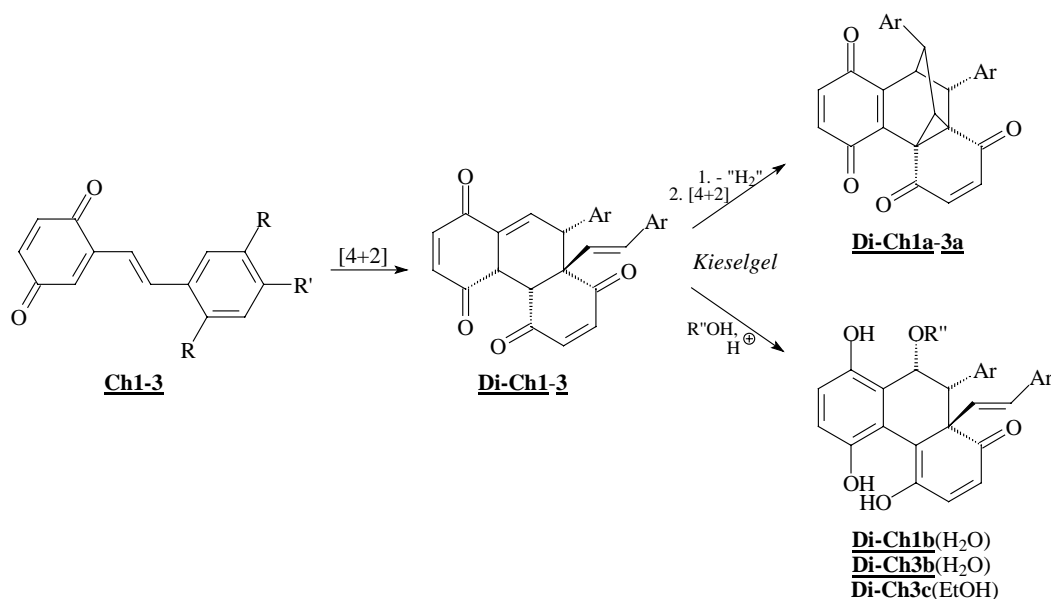


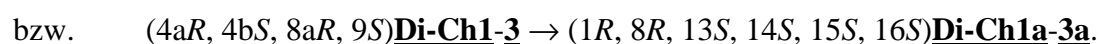
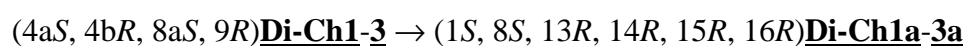
Abb. 7.4 Dimere der styrylsubstituierten *p*-Benzochinone **Ch1-3** und Folgereaktionen

Die beiden Hauptprodukte der Umwandlungsprozesse konnten identifiziert und ihr Bildungsmechanismus aufgeklärt werden. Alle untersuchten Verbindungen erfahren unter dem Einfluß von Kieselgel eine Dehydrierung / Oxidation mit sich anschließender intramolekularer [4+2]-Cycloaddition (\rightarrow **Di-Ch1a-3a**). Weiterhin bilden sich leicht Additionsprodukte der ursprünglichen Diels-Alder-Dimere mit Nucleophilen (Wasser, Ethanol) (\rightarrow **Di-Ch1b**, **3b**, **3c**). Das Kieselgel wirkt hier mit seinen sauren Zentren katalytisch und kann durch eine andere, nicht nucleophile Protonenquelle ersetzt werden.

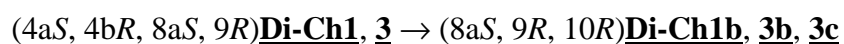
Die Dimerisierung verläuft *chemoselektiv* mit der substituierten Doppelbindung des Chinonrings als 2π -Komponente, deren Orientierung zu der *regioselektiven* Bildung eines Produktes führt, in dem die Aryl- und die Styryleinheit an benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sind. Sekundäre Grenzorbitalwechselwirkungen haben die *stereoselektive* Bildung des *endo*-Produktes zur Folge. So entsteht ein Racemat aus den Konfigurationen



Die Stereochemie der intramolekularen [4+2]-Cycloaddition nach erfolgter Dehydrierung / Oxidation ist durch die im Dimer vorliegenden Verhältnisse festgelegt:



Der nucleophile Angriff erfolgt von der dem Styrylrest abgewandten Seite, so daß sich ein Racemat der folgenden Konfigurationen bildet:



Die Untersuchung der mittels einer Cyanogruppe variierten Verbindungen ergab in einem Fall (**Ch_{CN1}**) ebenfalls die Bildung einer dimeren Struktur. Dies gelang in einer anfänglich konfigurationsreinen Lösung von **Ch_{CN1}(E)**, in der aufgrund von Isomerisierung die analoge (*Z*)-Verbindung sowie zeitgleich das Dimer detektiert werden konnte. Berechnungen auf der Grundlage der Grenzorbitaltheorie lassen auf eine Dimerisierung der (*Z*)-konfigurierten Verbindung schließen (siehe Abb. 7.5). Ganz anders verhält sich **Ch_{CN2}**: Die direkte Nachbarschaft der CN-Gruppe zum Chinonring ergibt die Bevorzugung einer Konformation, in der die olefinische und die dazu konjugierte Doppelbindung des Chinonrings *s-trans* stehen. Dadurch wird ein intramolekularer Ringschluß unter Ausbildung eines Benzofuranderivats begünstigt.

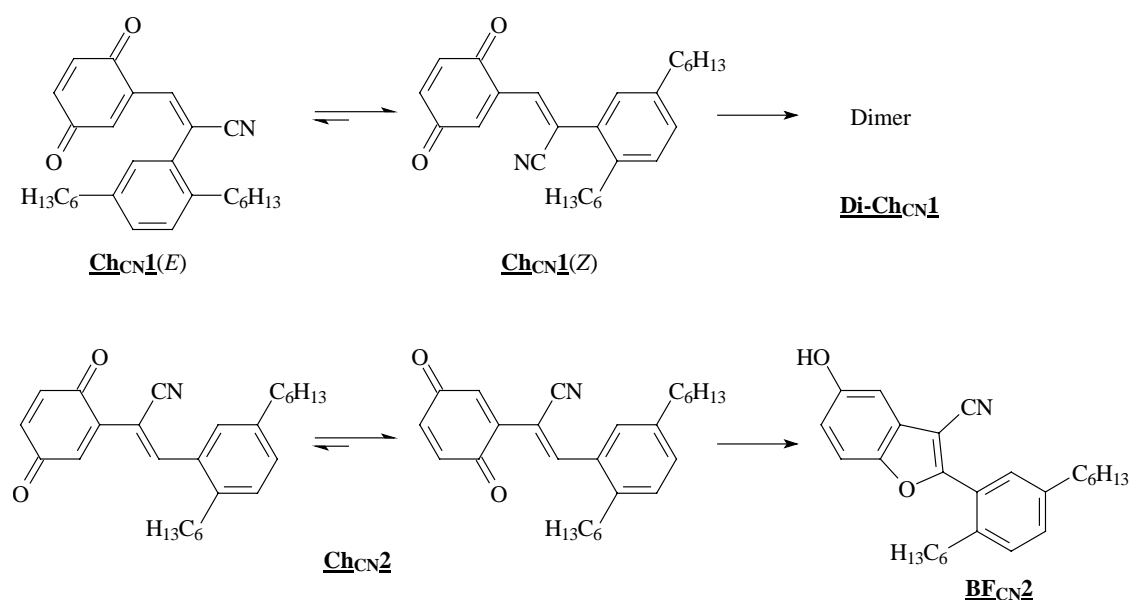


Abb. 7.5 Umwandlungsprodukte der styrylsubstituierten *p*-Benzoquinone **Ch_{CN1,2}** mit cyanosubstituierter olefinischer Doppelbindung

Die beobachtete Reaktivität der synthetisierten Chinonsysteme (mit und ohne Cyanogruppe) steht in Einklang mit einem möglichen sekundären Abbaumechanismus, der nach primärer Oxidation zu der Alterung der PPV's beitragen kann. Die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten oxidierten Modellsysteme zeichnen sich durch ihre hohe Reaktivität aus. Die resultierenden Prozesse führen zu Polycyclen, in denen die für viele Anwendungen unerläßliche Konjugation des π -Elektronensystems aufgehoben ist.

8 Experimenteller Teil

Allgemeines

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

IR-Spektren / FT-IR-Spektren	Beckman AccuLab 4 / Perkin-Elmer Spectrum GX; als KBr-Preßling oder in reiner Phase zwischen NaCl-Platten
NMR-Spektren	Bruker AC200, AM400 und Avance 600, als Lösungsmittel dienten CDCl_3 , DMSO-d_6 und CD_2Cl_4
FD-Massenspektren	Finnigan MAT 95, Emitterheizrate 10mA/min, Saugspannung 3 bzw. 4 kV, Beschleunigungsspannung 5 kV
EI-Massenspektren	Varian MAT CH 7A, 70 eV Ionisierungsenergie, Direkteinlaß
UV/Vis-Spektren	Zeiss MCS 320/340 Diodenarray-Spektrometer

Die Schmelzpunkte wurden an einer elektrisch beheizten Büchi-Schmelzpunktapparatur gemessen. Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

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

Für die säulenchromatographische Trennung wurde Kieselgel der Firma Merck (60, 70 – 230 mesh, ASTM) verwendet.

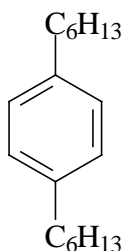
Die im folgenden verwendete Numerierung der Verbindungen entspricht nicht in allen Fällen der IUPAC-Nomenklatur und dient ausschließlich der Zuordnung der NMR-Daten.

8.1. Synthese der Vorstufen

8.1.1. Darstellung des Oxidationsmittels: Silber(I)oxid^[101]

Zu 14,60 g (43 mmol) Silbernitrat in 43 ml H₂O werden 430 ml einer 0,2 molaren Natronlauge getropft. Nach 30 min Rühren wird das überstehende Wasser vom ausgefallenen Rohprodukt abdekantiert. Der Feststoff wird mehrmals mit je 200 ml siedendem Wasser ausgeschüttelt, das Wasser wird abdekantiert. Der Feststoff wird abgesaugt, mehrmals mit Aceton gewaschen und über P₂O₅ getrocknet. Man erhält so 9,37 g (94 %) eines schwarzen Feststoffs. Die Lagerung erfolgt im Exsikkator über P₂O₅.

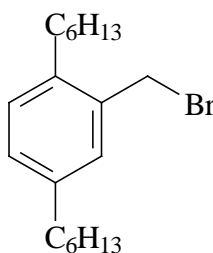
8.1.2. 1,4-Dihexylbenzol^[29] 2



Zu 9,27 g (0,4 mol) Magnesiumspäne in 40 ml trockenem Diethylether wird unter Argon eine Lösung von 66 g (0,4 mol) 1-Hexylbromid in 100 ml trockenem Diethylether so zugetropft, daß der Ether ständig siedet. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 30 min erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Grignard-Lösung unter Eiskühlung zu 26,38 g (0,11 mol) 1,4-Dibrombenzol und 100 mg (0,18 mmol) (dppp)Cl₂Ni (dppp: 1,3-Bis(diphenylphosphin)propan) in 120 ml trockenem Diethylether getropft. Die Kühlung wird entfernt, es kommt jedoch entgegen der Literaturangabe nicht zu einem spontanen Einsetzen der Reaktion. Die Reaktionsmischung wird 4 Tage refluxiert, wobei täglich etwa 50 mg Katalysator zugegeben werden. Nach Abkühlen auf 0 °C werden vorsichtig 20 ml Wasser und 200 ml 2 N HCl zugetropft. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wird einer Vakuumdestillation unterworfen, die 16,16 g (60 %) einer farblosen Flüssigkeit (Kp: 134 °C / 0,13 mbar) liefert.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.91$ (t, 6 H, CH₃), 1.32 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.60 (m, 4 H, CH₂), 2.59 (t, 4 H, Ar-CH₂), 7.18 (s, 4 H, arom. H)

8.1.3. 2-Brommethyl-1,4-dihexylbenzol 3

Analog der Methode von van der Made et al.^[38] werden 19,5 ml (0,11 mol) einer 33 %igen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig zu 25 g (0,1 mol) 1,4-Dihexylbenzol 2 und 3,3 g (0,11 mol) Paraformaldehyd in 70 ml Eisessig getropft. Die Reaktionsmischung wird 6 Tage bei 95 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 250 ml Eiswasser gegeben. Das Produkt wird mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel. Dabei gewinnt man zunächst 8,87 g (37 %) nicht umgesetztes 1,4-Dihexylbenzol zurück und eluiert dann 12,06 g (36 %) Produkt als farblose Flüssigkeit. Als letzte Fraktion erhält man 0,7 g (2 %) der in 2,5-Position zweifach brommethylierten Verbindung.

Eine längere Reaktionsdauer führt zu keiner weiteren Bildung des gewünschten Produkts, und ein größerer Überschuß an Paraformaldehyd und Bromwasserstoff fördert lediglich die zweifache Brommethylierung.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.88$ (m, 6 H, CH₃), 1.30 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.58 (m, 4 H, CH₂), 2.54 / 2.67 (2 t, je 2 H, Ar-CH₂), 4.52 (s, 2 H, CH₂Br), 7.07 (m, 3 H, arom. H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

$\delta = 14.1$ (2 C, CH₃), 22.6 / 29.0 / 29.4 / 31.0 / 31.3 / 31.7 / 31.8 / 32.0 / 32.1 / 35.4 (11 C, Hexyl-CH₂ / CH₂Br), 129.0 / 129.6 / 130.5 (3 C, arom. CH), 135.0 / 139.0 / 140.9 (3 C_q, arom. C_q)

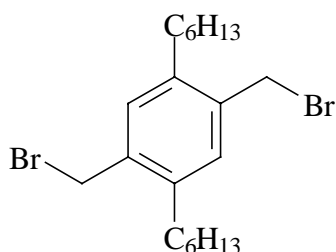
EI-MS:

m/z [%] = 340.3 [4.5] / 338.2 [4.7] ($M^{+\bullet}$, Br-Isotopenmuster), 259.1 [18.7] ($M^{+\bullet}$ -Br), 189.1 [100] ($M^{+\bullet}$ -Br- C_5H_{11})

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920, 2840, 1490, 1460, 1210

$C_{19}H_{31}Br$ (339.4): berechnet: C 67.25, H 9.21; gefunden: C 67.12, H 9.36

8.1.4. 2,5-Bis(brommethyl)-1,4-dihexylbenzol 4

Zu einer Lösung von 5,23 g (21,26 mmol) 1,4-Dihexylbenzol 2 in 45 ml Eisessig werden zunächst 1,91 g (63,78 mmol) Paraformaldehyd gegeben und anschließend 11,26 ml (63,78 mmol) einer 33 %igen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig getropft. Die Mischung wird 6 Tage bei 95 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 200 ml Wasser verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung neutralisiert, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Petrolether gereinigt, und man erhält 6,22 g (68 %) eines weißen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 69 °C. (Als erste Fraktion erhält man zusätzlich die einfach brommethylierte Verbindung 3.)

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

δ = 0.87 (m, 6 H, CH_3), 1.33 (m, 12 H, $(CH_2)_3$), 1.60 (m, 4 H, CH_2), 2.65 (t, 4 H, Ar- CH_2), 4.48 (s, 4 H, CH_2Br), 7.13 (s, 2 H, arom. H)

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

δ = 14.1 (2 C, CH_3), 22.6 / 29.4 / 30.8 / 31.3 / 31.7 / 31.8 (12 C, Hexyl- CH_2 , CH_2Br), 131.8 (2 C, arom. CH), 135.9 / 139.7 (4 C_q , arom. C_q)

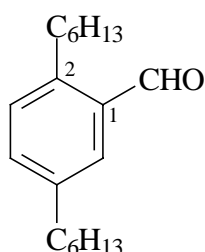
EI-MS:

m/z [%] = 434.2 / 432.2 / 430.2 [7.1] ($M^{+\bullet}$, Br_2 -Isotopenmuster), 353.1 [24.3] / 351.2 [17.2] ($M^{+\bullet}$ -Br, Br-Isotopenmuster), 283.3 [70.5] / 281.1 [100] ($M^{+\bullet}$ - CH_2Br - C_4H_9 , Br-Isotopenmuster)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2940, 2900, 2840, 1490, 1460, 1390, 1210, 910

$C_{20}H_{32}Br_2$ (432.3): berechnet: C 55.57, H 7.46; gefunden: C 55.69, H 7.46

8.1.5. 2,5-Dihexylbenzaldehyd 5

15 g (61 mmol) 1,4-Dihexylbenzol 2 werden in 150 ml über Calciumchlorid getrocknetem Dichlormethan gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Daraufhin werden 11,27 ml (103 mmol) Titan-tetrachlorid zugetropft, 30 min bei 0 °C gerührt und schließlich 8,13 ml (92 mmol) Dichlormethyl-methylether zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 30 min bei 0 °C und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Eiswasser gegeben, die organische Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, ges. $NaHCO_3$ -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (20:1) als Laufmittel erhält man 12,4 g (74 %) einer leicht gelben Flüssigkeit.

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

δ = 0.86 (t, 6 H, CH_3), 1.29 (m, 12 H, $(CH_2)_3$), 1.57 (m, 4 H, CH_2), 2.61 / 2.96 (2 t, je 2 H, Ar- CH_2), 7.15 (d, $^3J_{ortho} = 7.8$ Hz, 1 H, 3-H), 7.29 (dd, 1 H, 4-H), 7.62 (d, $^4J_{meta} = 1.5$ Hz, 1 H, 6-H), 10.26 (s, 1 H, CHO)

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

$\delta = 14.1$ (2 C, CH_3), 22.6 / 28.9 / 29.2 / 31.2 / 31.7 / 32.0 / 32.5 / 35.3 (10 C, CH_2), 130.8 / 130.9 / 134.0 (3 C, arom. CH), 133.5 / 141.1 / 143.2 (3 C_q , C-1 / C-2 / C-5), 192.4 (1 C_q , CHO)

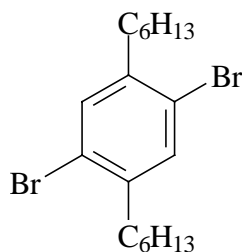
FD-MS:

m/z [%] = 274.1 [100] ($\text{M}^{+\bullet}$)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920, 2840, 1680, 1460

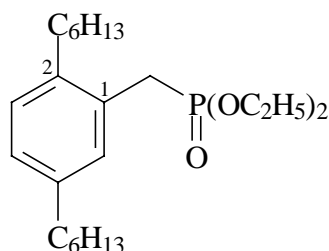
$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}$ (274.2): berechnet: C 83.15, H 11.02; gefunden: C 83.17, H 11.37

8.1.6. 1,4-Dibrom-2,5-dihexylbenzol^[29] 6

Zu 10 g (40,7 mmol) 1,4-Dihexylbenzol 2, versehen mit einer Spatelspitze Iod, werden unter Lichtschutz und Schutzgasatmosphäre (Argon) 13,87 g (83,3 mmol) Brom so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über 5 °C steigt. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht werden 100 ml 20 %ige Kalilauge zugegeben. Die Mischung wird eine Stunde bei 40 °C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch Umkristallisation des Rückstands aus 100 ml Ethanol erhält man 14,3 g (87 %) farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 41 °C.

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

$\delta = 0.86$ (m, 6 H, CH_3), 1.29 (m, 12 H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.53 (m, 4 H, CH_2), 2.59 (t, 4 H, Ar- CH_2), 7.30 (s, 2 H, arom. H)

8.1.7. 2,5-Dihexylbenzol-1-methylenphosphonsäurediethylester 9

3 g (8,85 mmol) 2,5-Dihexylbenzylbromid **3** und 2,91 ml (17,5 mmol) Triethylphosphit werden für 4,5 h auf 170 - 180 °C erhitzt, das bei der Reaktion entstehende Ethylbromid wird kontinuierlich abdestilliert. Überschüssiges Triethylphosphit wird anschließend in einer Vakuumdestillation entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts über Kieselgel unter Verwendung von Petrolether / Essigsäureethylester (5:4) als Laufmittel liefert 3,22 g (92 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 (m, 6 H, Hexyl-CH₃), 1.24 (m, 18 H, Ethoxy-CH₃, Hexyl-(CH₂)₃), 1.54 (m, 4 H, Hexyl-CH₂), 2.48 / 2.62 (2 t, je 2 H, Ar-CH₂), 3.14 (d, 2 H, ²J_{HP} = 22.0 Hz, CH₂P), 3.96 (m, 4 H, OCH₂), 6.95 (dd, 1 H, 4-H), 7.06 (m, 2 H, 3-H, 6-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 14.1 (2 C, Hexyl-CH₃), 16.3 / 16.4 (2 C, Ethoxy-CH₃), 22.6 / 29.4 / 31.5 / 31.8 (8 C, Hexyl-CH₂), 30.4 (1 C, d, ¹J_{CP} = 138 Hz, CH₂P), 32.6 / 35.4 (2 C, Ar-CH₂), 62.0 / 62.1 (2 C, OCH₂), 127.1 / 128.9 / 129.2 (3 C, arom. CH), 130.8 / 138.7 / 140.3 (3 C_q, C-1 / C-2 / C-5)

EI-MS:

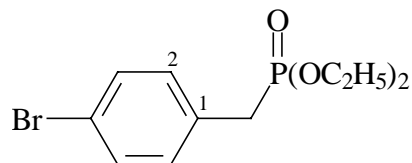
m/z [%] = 396.5 [100] (M⁺), 339.3 [43] (M⁺-C₄H₉)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2850, 2820, 1240, 1050, 1020

C₂₃H₄₁O₃P (396.3): berechnet: C 69.66, H 10.42; gefunden: C 69.82, H 10.25

8.1.8. 4-Brombenzol-1-methylenphosphonsäurediethylester^[102] **10**

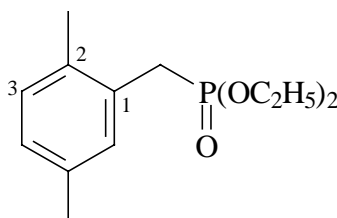


10 g (0,04 mol) *p*-Brombenzylbromid und 20 ml (0,12 mol) Triethylphosphit werden 5 h bei 170 °C gerührt, wobei das entstehende Ethylbromid kontinuierlich destillativ aus der Reaktionsmischung entfernt wird. Anschließend wird der Überschuss an Triethylphosphit im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel gereinigt. Man erhält so 10,80 g (88 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 1.21 (t, 6 H, CH₃), 3.06 (d, ²J_{HP} = 22.0 Hz, 2 H, CH₂P), 3.99 (m, 4 H, OCH₂), 7.14 (dd, ³J_{ortho} = 7.8 Hz, ⁴J_{HP} = 2.9 Hz, 2 H, 2-H), 7.40 (d, ³J_{ortho} = 7.8 Hz, 2 H, 3-H)

8.1.9. 2,5-Dimethylbenzol-1-methylenphosphonsäurediethylester **11**



10 g (0,07 mol) 2,5-Dimethylbenzylchlorid und 25 ml (1,5 mol) Triethylphosphit werden 5 h bei 170 °C gerührt. Die anschließende Vakuumdestillation liefert zunächst überschüssiges Triethylphosphit, dann 14,2 g (85 %) Produkt als farblose Flüssigkeit (164 °C / 7 Torr).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 1.22 (t, 6 H, Ethoxy-CH₃), 2.27 / 2.31 (2 s, je 3 H, Ar-CH₃), 3.11 (d, ²J_{PH} = 22.0 Hz, 2 H, CH₂P), 3.97 (m, 4 H, OCH₂), 6.92 (d, ³J_{ortho} = 7.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.03 (m, 2 H, 4-H / 6-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 16.2 / 16.4 (2 C, Ethoxy-CH₃), 19.4 / 20.9 (2 C, Ar-CH₃), 31.0 (1 C, d, ¹J_{CP} = 138.1 Hz, CH₂P), 62.0 / 62.1 (2 C, OCH₂), 127.8 (1 C, d, ⁵J_{CP} = 4.0 Hz, C-4), 129.7 (1 C_q, d, ²J_{CP} = 9.6

Hz, C-1), 130.3 (1 C, d, $^4J_{CP} = 3.2$ Hz, C-3), 131.3 (1 C, d, $^3J_{CP} = 5.6$ Hz, C-6), 133.8 (1 C_q, d, $^3J_{CP} = 6.4$ Hz, C-2), 135.3 (1 C_q, d, $^4J_{CP} = 4.0$ Hz, C-5)

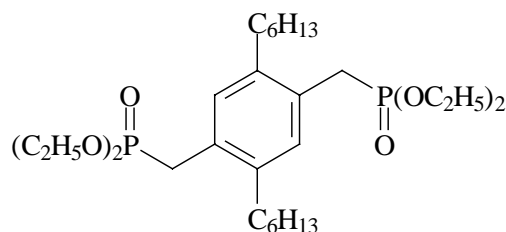
EI-MS:

m/z [%] = 256.1 [83] ($M^{+\bullet}$), 228.0 [19] ($M^{+\bullet}-C_2H_4$), 198.9 [60] ($M^{+\bullet}-C_4H_9$), 118.8 [100] ($M^{+\bullet}-PO(OC_2H_5)_2$)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2980, 2910, 2860, 1610, 1500, 1440, 1385, 1240, 1160, 1095, 1030, 950, 850, 810, 780, 700

C₁₃H₂₁O₃P (256.3): berechnet: C 60.93, H 8.26; gefunden: C 60.90, H 8.56

8.1.10. 1,4-Bis(methylenphosphonsäurediethylester)-2,5-dihexylbenzol 12

Eine Mischung aus 9,02 g (0,02 mol) 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dihexylbenzol **4** und 10,4 ml (0,06 mol) Triethylphosphit wird für 4,5 h auf 170 - 180 °C erhitzt, das entstehende Ethylbromid wird kontinuierlich abdestilliert. Überschüssiges Triethylphosphit wird in einer anschließenden Vakuumdestillation entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts über Kieselgel mit Essigsäureethylester als Laufmittel liefert 9,74 g (85 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.85 (t, 6 H, CH₃), 1.22 (m, 24 H, Hexyl-(CH₂)₃, Ethoxy-CH₃), 1.49 (m, 4 H, Hexyl-CH₂), 2.59 (t, 4 H, Ar-CH₂), 3.10 (d, $^2J_{HP} = 20.5$ Hz, 4 H, CH₂P), 3.94 (q, 8 H, OCH₂), 7.07 (d, $^4J_{HP} = 1.5$ Hz, 2 H, aromat. H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 14.1 (2 C, Hexyl-CH₃), 16.4 (2 C, Ethoxy-CH₃), 22.6 / 29.4 / 30.8 / 31.8 / 32.5 (10 C, Hexyl-CH₂), 30.1 (2 C, d, $^1J_{CP} = 131.1$ Hz, CH₂P), 62.0 (2 C, OCH₂), 128.0 (2 C, aromat. CH), 131.7 / 138.9 (4 C_q, aromat. C_q)

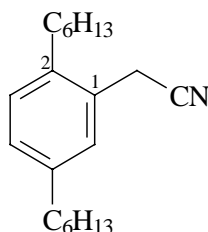
EI-MS:

m/z [%] = 546.5 [100] ($M^{+\bullet}$), 488.8 [13] ($M^{+\bullet}-C_4H_9$)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2980, 2920, 2860, 1390, 1250, 1030, 960

$\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{O}_6\text{P}_2$ (546.3): berechnet: C 61.52, H 9.59; gefunden: C 61.71, H 9.34

8.1.11. 2,5-Dihexylbenzylcyanid 13

Zu 10 ml Triethylenglycol werden 4,0 g (11,8 mmol) 2,5-Dihexylbenzylbromid **3** und 0,72 g (14,8 mmol) Natriumcyanid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei 100 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Emulsion wird auf 100 ml Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel unter Verwendung von Petrolether / Diethylether (7:1) als Laufmittel und liefert 2,83 g (84 %) einer gelben, viskosen Flüssigkeit.

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

δ = 0.87 (t, 6 H, CH_3), 1.35 (m, 12 H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.56 (m, 4 H, CH_2), 2.55 (m, 4 H, Ar- CH_2), 3.67 (s, 2 H, CH_2CN), 7.06 (dd, 1 H, 4-H), 7.09 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 7.8$ Hz, 1 H, 3-H), 7.17 (br. s, 1 H, 6-H)

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

δ = 14.2 (2 C, CH_3), 21.5 / 22.8 / 29.2 / 29.5 / 30.7 / 31.6 / 31.9 / 32.6 / 35.6 (11 C, Hexyl- CH_2 / CH_2CN), 118.3 (1 C_q , CN), 127.8 / 137.9 / 141.7 (3 C_q , aromat. C_q), 128.6 / 129.1 / 129.7 (3 C, aromat. CH)

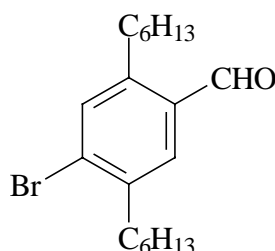
EI-MS:

m/z [%] = 285.3 [75.5] ($\text{M}^{+\bullet}$), 259.0 [12.6] ($\text{M}^{+\bullet}-\text{CN}$), 214.0 [100] ($\text{M}^{+\bullet}-\text{C}_5\text{H}_{11}$)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2900, 2830, 2240, 1490, 1450

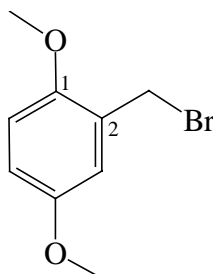
$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}$ (285.2): berechnet: C 84.15, H 10.95, N 4.91; gefunden: C 84.12, H 10.82, N 4.80

8.1.12. 4-Brom-2,5-dihexylbenzaldehyd^[35] 14

In einen Kolben mit 10 g (24,7 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-dihexylbenzol 6 in 220 ml trockenem Diethylether werden bei 0 °C unter Argon 9,7 ml (26,2 mmol) Butyllithium (2,7 M in Hexan) durch ein Septum injiziert. Nach 45 min Rühren bei 0 °C werden 6,1 ml (78,4 mmol) Dimethylformamid (über Calciumhydrid absolutiert) zugegeben. Die Mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, woraufhin 400 ml 2 N HCl zugegeben werden. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Durch Umkristallisation des Rückstands aus Ethanol erhält man 7,85 g (90 %) farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 60 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 (m, 6 H, CH₃), 1.31 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.57 (m, 4 H, CH₂), 2.72 / 2.91 (2 t, je 2 H, Ar-CH₂), 7.43 / 7.62 (2 s, je 1 H, arom. H), 10.20 (s, 1 H, CHO)

8.1.13. 2-Brommethyl-hydrochinondimethylether^[41,42] 16

Die Darstellung von 16 über eine Brommethylierung von Hydrochinondimethylether ist in Zusammenhang mit der zweifach brommethylierten Verbindung 17 beschrieben. Die folgende Vorschrift behandelt die Bromierung von 2,5-Dimethoxytoluol, die weitaus bessere Ausbeuten liefert.

17,5 g (0,12 mol) 2,5-Dimethoxytoluol **22** werden in 225 ml Tetrachlorkohlenstoff mit 22,5 g (0,12 mol) N-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Benzoylperoxid unter Bestrahlung mit einer 500 W Lampe 2 h refluxiert. Das Succinimid wird abgesaugt und mehrmals mit CCl_4 gewaschen. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck auf 50 - 100 ml eingengt, unter Kühlung mit Methanol / Trockeneis wird das Produkt ausgefällt. Man erhält auf diese Weise 16,27 g (61 %) beige gefärbte Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 73 °C (Lit: 75 °C), die mit der Zeit eine dunkle Färbung annehmen.

Aus der Mutterlauge läßt sich das zusätzlich in *para*-Stellung kernbromierte Nebenprodukt **23** isolieren (siehe unten).

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

$\delta = 3.75 / 3.84$ (2 s, je 3 H, OCH_3), 4.52 (s, 2 H, CH_2Br), 6.80 (m, 2 H, arom.H), 6.88 (m, 1 H, arom. H)

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

$\delta = 28.9$ (1 C, CH_2Br), 55.8 / 56.2 (2 C, OCH_3), 112.2 / 115.0 / 116.4 (3 C, arom. CH), 127.0 (1 C_q , C-2), 151.7, 153.4 (2 C_q , C-1 / C-4)

EI-MS:

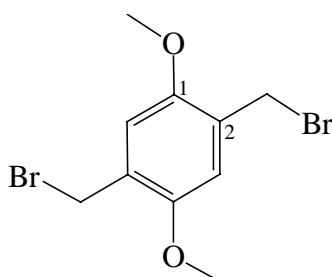
m/z [%] = 232.1 [15.7] / 230.1 [16.1] ($\text{M}^{+\bullet}$, Br-Isotopenmuster), 151.0 [100] ($\text{M}^{+\bullet}-\text{Br}$)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2980, 2900, 2800, 1570, 1480, 1440, 1410, 1305, 1270, 1210, 1300, 1100, 800

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ (231.9): berechnet: C 46.78, H 4.80; gefunden: C 47.01, H 4.89

8.1.14. 2,5-Bis(brommethyl)hydrochinondimethylether 17



Analog der Methode von van der Made^[38] werden 2,37 g (0,08 mol) Paraformaldehyd zu 5 g (0,04 mol) Hydrochinondimethylether in 25 ml Eisessig gegeben. Nachdem 14 ml (0,08 mol)

einer 33 %igen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig zugetropft worden sind, wird die Suspension 1 h bei 50 °C gerührt, wobei zunächst eine homogene Lösung entsteht, aus der sich das Produkt als weißer Feststoff abscheidet. Das Produkt wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen, der nasse Filterkuchen wird in Chloroform gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet. Durch Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhält man 10,14 g Produkt (87 %) als weißen Feststoff, der nach Trocknen im Vakuum einen Schmelzpunkt von 198 °C aufweist. Aus der verbleibenden Reaktionslösung fällt nach Zugabe von Wasser die verunreinigte einfach brommethylierte Verbindung **16** aus, die säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel gereinigt wird (1,11 g; 12 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 3.85 (s, 6 H, OCH₃), 4.51 (s, 4 H, CH₂Br), 6.85 (s, 2 H, arom. H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 28.6 (2 C, CH₂Br), 56.3 (2 C, OCH₃), 113.9 (2 C, arom. CH), 127.4 (2 C_q, C-2), 151.3 (2 C_q, C-1)

EI-MS:

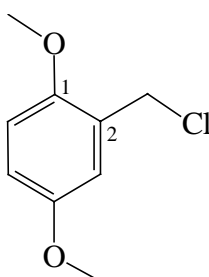
m/z [%] = 326.4 [11.3] / 324.5 [22.5] / 322.5 [11.5] (M⁺, Br₂-Isotopenmuster), 245.2 [99.7] / 243.1 [100] (M⁺-Br, Br-Isotopenmuster)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3020, 2990, 2940, 2900, 2810, 1490, 1460, 1390, 1310, 1220, 1190, 1170, 1040, 880, 860

C₁₀H₁₂Br₂O₂ (323.9): berechnet: C 37.07, H 3.73; gefunden: C 37.09, H 3.75

8.1.15. (2-Chlormethyl)hydrochinondimethylether **18**



Die Reaktionsführung erfolgt analog der Darstellung von 2,5-Bis(chlormethyl)hydrochinondimethylether **19** (s. unten), man setzt allerdings den Hydrochinondimethylether und das

Formalin in äquimolaren Mengen ein und bricht die Reaktion bereits nach 2,5 h ab, da sich bei fortschreitendem Umsatz auch hier hauptsächlich das zweifach chlormethylierte Produkt bildet.

Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel, wobei bei einem Ansatz von 20 g (0,14 mol) Hydrochinondimethylether zunächst 1,03 g (3 %) der doppelt chlormethylierten Verbindung **19**, dann 6,17 g (24 %) Produkt und schließlich 13,58 g (70,3 %) nicht umgesetztes Ausgangsmaterial eluiert werden. Umkristallisation aus Petrolether liefert einen weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 68 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 3.76 / 3.82 (2 s, je 3 H, OCH₃), 4.61 (s, 2 H, CH₂Cl), 6.81 (m, 2 H, arom. H), 6.92 (m, 1 H, arom. H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 41.5 (1 C, CH₂Cl), 55.8 / 56.2 (2 C, OCH₃), 112.1 / 114.7 / 116.2 (3 C, arom. CH), 126.7 (1 C_q, C-2), 151.6 / 153.5 (2 C_q, C-1 / C-4)

EI-MS:

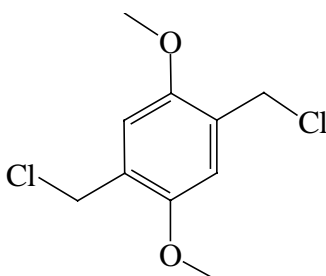
m/z [%] = 188.5 [34.1] / 186.4 [100] (M⁺, Cl-Isotopenmuster)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2980, 2940, 2820, 1570, 1490, 1280, 1230, 1040, 1020, 810, 710

C₉H₁₁O₂Cl (186.6): berechnet: C 57.92, H 5.94; gefunden: C 57.94, H 6.08

8.1.16 2,5-Bis(chlormethyl)hydrochinondimethylether^[21] **19**



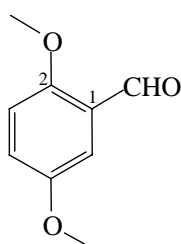
20 g (0,14 mol) Hydrochinondimethylether werden in 330 ml Dioxan gelöst und mit 66 ml konz. Salzsäure versetzt. Zu der auf 5 °C abgekühlten Lösung werden 22 ml (0,28 mol) 35 %iges Formalin gegeben. Daraufhin wird unter Rühren insgesamt viermal für je 10 Minuten

Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei durch zeitweise Kühlung die Innentemperatur zwischen 20 und 30 °C gehalten wird. Zwischen den Gaseinleitungen wird die Reaktionsmischung jeweils 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Mit der Zeit fällt das Produkt als weißer Feststoff aus. Nach der letzten Gaseinleitung wird für weitere 2 h gerührt, das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Methylenchlorid gelöst. Die Lösung wird mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt, so daß 26,6 g Produkt (81 %) in Form weißer, glänzender Kristalle zurückbleiben (Schmelzpunkt: 162 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 3.84 (s, 6 H, OCH₃), 4.62 (s, 4 H, CH₂Cl), 6.91 (s, 2 H, arom. H)

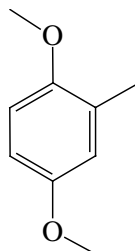
8.1.17. 2,5-Dimethoxybenzaldehyd^[21] 20



Zu einer Lösung von 8,28 g (0,06 mol) 1,4-Dimethoxybenzol in 80 ml wasserfreiem Dichlormethan werden unter Eiskühlung 11 ml (0,1 mol) Titan-tetrachlorid getropft, der entstehende Komplex scheidet sich als Feststoff ab. Nach einstündigem Rühren bei 0 °C werden langsam 8,3 ml (0,09 mol) Dichlormethyl-methylether zugetropft, wobei eine homogene Lösung entsteht. Nach beendeter Zugabe wird 30 Minuten bei 0 °C und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, gesättigter NaHCO₃-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen dunkelbraunen Rückstand, der säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt wird. Man erhält 6,61 g (66 %) eines gelben Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 47 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

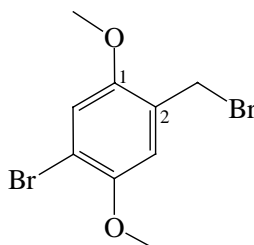
δ = 3.75 / 3.85 (2 s, je 3 H, OCH₃), 6.90 (d, ³J_{ortho} = 9.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.10 (dd, 1 H, 4-H), 7.29 (d, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 1 H, 6-H), 10.40 (s, 1 H, CHO)

8.1.18. 2,5-Dimethoxytoluol^[39-41] 22

35,9 g (0,29 mol) Methylhydrochinon und 145,8 g (1,16 mol) Dimethylsulfat werden in 150 ml Ethanol in einem Dreihalskolben vorgelegt, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler. Unter Stickstoff werden 115 ml 10 M Natronlauge unter starkem Rühren über 3 h zugetropft. Dabei erwärmt sich die Reaktionsmischung fast zum Sieden. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht bildet sich ein Zweiphasengemisch. Zur Vernichtung von überschüssigem Dimethylsulfat wird noch eine halbe Stunde refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt, die wässrige viermal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel unter Verwendung von Petrolether / Diethylether (4:1) als Laufmittel gereinigt. Man erhält 40,6 g (92 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

$\delta = 2.20$ (s, 3 H, CH₃), 3.74 / 3.77 (2 s, je 3 H, OCH₃), 6.63 - 6.76 (m, 3 H, arom. H)

8.1.19. 5-Brom-2-(brommethyl)hydrochinondimethylether 23

Bei der Darstellung von 2-Brommethyl-hydrochinondimethylether **16** entsteht als Nebenprodukt die zusätzlich in *para*-Stellung kernbromierte Verbindung in 34%iger Ausbeute (12,56 g, Ansatz siehe Darstellung von **16**).

Diese kann durch Säulenchromatographie der eingengten Mutterlauge über Kieselgel mit Toluol / Petrolether (2:1) als erste eluierte Verbindung abgetrennt werden. Man erhält einen weißen Feststoff, der bei 99 °C schmilzt.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 3.83 / 3.84 (2 s, je 3 H, OCH₃), 4.49 (s, 2 H, CH₂Br), 6.88 / 7.06 (2 s, je 1 H, arom. H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 28.3 (1 C, CH₂Br), 56.4 / 56.9 (2 C, OCH₃), 112.5 / 126.0 (2 C_q, C-2 / C-5), 114.5 / 116.7 (2 C, arom. CH), 150.1 / 151.7 (2 C_q, C-1 / C-4)

EI-MS:

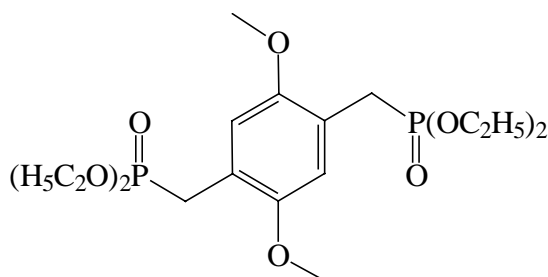
m/z [%] = 312.2 [31.3] / 310.2 [62.7] / 308.3 [33.0] (M⁺, Br₂-Isotopenmuster), 231.0 [98.6] / 229.0 [100] (M⁺-Br, Br-Isotopenmuster)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960, 2820, 1490, 1380, 1300, 1210, 1200, 1040, 1030

C₉H₁₀O₂Br₂ (310.0): berechnet: C 34.87, H 3.25; gefunden: C 35.21, H 3.53

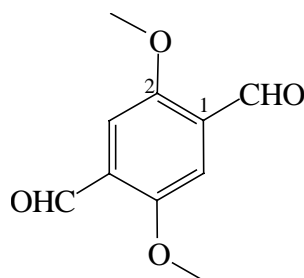
8.1.20. 1,4-Bis(methylenphosphonsäurediethylester)-2,5-dimethoxybenzol^[21] 24



8 g (34 mmol) 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-dimethoxybenzol **19** werden in 60 ml Triethylphosphit, das gleichzeitig als Lösungsmittel dient, suspendiert. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei 170 °C gehalten, wobei das entstehende Ethylchlorid kontinuierlich aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Nach Abdestillieren des überschüssigen Triethylphosphits bleibt eine orange-farbene Lösung zurück, aus der über Nacht ein weißer Feststoff ausfällt. Man erhält so 11,54 g (78 %) eines weißen Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 103 °C.

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

$\delta = 1.19$ (t, 12 H, Ethoxy- CH_3), 3.17 (d, $^2J_{\text{HP}} = 20.0$ Hz, 4 H, CH_2P), 3.72 (s, 6 H, OCH_3), 3.98 (m, 8 H, OCH_2), 6.86 (d, $^4J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz, 2 H, arom. H)

8.1.21. 2,5-Dimethoxyterephthalaldehyd^[45,46] 25

Eine Lösung von 8 g (0,03 mol) 2,5- Bis(chlormethyl)hydrochinondimethylether **19** in 150 ml Chloroform wird mit einer Lösung von 9,54 g (0,07 mol) Urotropin in 100 ml Chloroform vereinigt und 5 h unter Rückfluß gekocht. Bereits zu Beginn des Kochens trübt sich die Lösung ein. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen, der Feststoff wird abgesaugt, luftgetrocknet und gemörsert. Man erhält 16,93 g (97 %) des entsprechenden Iminiumsalses als hellgelbes Pulver. Dieses wird in 125 ml Wasser gelöst, mit 7,1 ml (0,08 mol) 35 %igem Formalin versetzt und für 3 h refluxiert, wobei sich das Produkt als gelber Niederschlag abscheidet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abgesaugt und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Man erhält 4,65 g (73 %) eines gelben Feststoffs, mp: 208 °C.

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

$\delta = 3.92$ (s, 6 H, OCH_3), 7.44 (s, 2 H, arom. H), 10.48 (s, 2 H, CHO)

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

$\delta = 56.2$ (2 C, OCH_3), 110.9 (2 C, arom. CH), 129.2 / 155.7 (4 C_q , C-1 / C-2), 189.2 (2 C, CHO)

EI-MS:

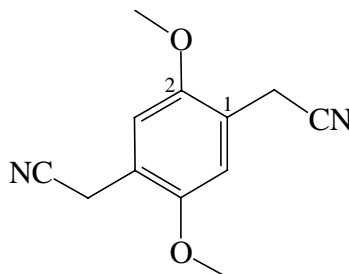
m/z [%] = 194.1 [100] ($\text{M}^{+\bullet}$), 179.1 [18.3] ($\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_3$)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920, 2840, 1650, 1460, 1390, 1370, 1280, 1200, 1110, 1010, 860

C₁₀H₁₀O₄ (194.1): berechnet: C 61.85, H 5.19; gefunden: C 61.81, H 5.19

8.1.22. 1,4-Bis(cyanomethyl)-2,5-dimethoxybenzol^[103,104] **26**



Zu einer Suspension von 3,23 g (65,9 mmol) Natriumcyanid in 40 ml Dimethylsulfoxid wird portionsweise eine Suspension von 7 g (21,6 mmol) 2,5-Bis(brommethyl)-hydrochinondimethylether **19** gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung 3 h bei 50 - 60 °C gerührt, wobei sich eine homogene Lösung bildet. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und auf ca. 300 ml Eiswasser gegeben. Dabei fällt das Produkt als feiner weißer Niederschlag aus, der abgesaugt wird. Der nasse Filterkuchen wird mit Diethylether gewaschen, in Dichlormethan gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bleibt ein weiß-gelber Feststoff zurück, der aus Chloroform umkristallisiert wird. So erhält man 2,98 g (64 %) eines weißen Feststoffs, mp. 197 °C (Lit.: 191-92 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 3.69 (s, 4 H, CH₂CN), 3.83 (s, 6 H, OCH₃), 6.91 (s, 2 H, arom. H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 18.6 (2 C, CH₂), 56.1 (2 C, OCH₃), 111.9 (2 C, arom. CH), 117.7 (2 C_q, CN), 119.1 (2 C_q, C-1), 150.6 (2 C_q, C-2)

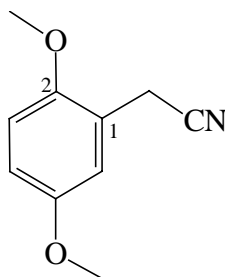
EI-MS:

m/z [%] = 216.1 [100] (M⁺), 201.1 [89.8] (M⁺-CH₃)

IR (KB):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3000, 2960, 2920, 2240, 1500, 1460, 1410, 1310, 1220, 1040, 860

C₁₂H₁₂N₂O₂ (216.1): berechnet: C 66.65, H 5.59, N 12.95; gefunden C 66.32, H 5.61, N 12.71

8.1.23. (2,5-Dimethoxyphenyl)acetonitril 27

7 g (0,03 mol) 2-Brommethyl-hydrochinondimethylether **16** werden durch leichtes Erwärmen in 100 ml DMSO gelöst und zu einer Suspension von 2,27 g (0,05 mol) Natriumcyanid in 30 ml DMSO getropft. Die Reaktionsmischung wird für 4 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt die Zugabe von 300 ml Eiswasser, wobei das Produkt als feiner weißer Niederschlag ausfällt, der abgesaugt wird. Der nasse Filterkuchen wird in CHCl_3 gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhält man einen weißen Feststoff, der aus Petrolether (40 - 70 °C) umkristallisiert wird. Man erhält so 4,56 g (85 %) weiße Kristalle, mp: 54 °C.

Die Reaktion verläuft analog mit 2-Chlormethyl-hydrochinondimethylether **18** als Ausgangsverbindung mit vergleichbaren Ausbeuten.

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

$\delta = 3.65$ (s, 2 H, CH_2CN), 3.76 / 3.80 (2 s, je 3 H, OCH_3), 6.79 (br. s, 2 H, arom. H), 6.92 (br. s, 1 H, arom. H)

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

$\delta = 18.7$ (1 C, CH_2), 55.8 / 55.9 (2 C, OCH_3), 111.4 / 113.9 / 117.9 (3 C, arom. CH), 117.9 (1 C_q , CN), 119.5 (1 C_q , C-1), 150.9 / 153.7 (2 C_q , C-2 / C-5)

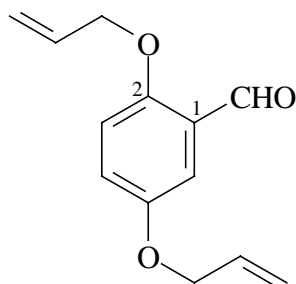
EI-MS:

m/z [%] = 177.1 [91.4] ($\text{M}^{+\bullet}$), 162.0 [100] ($\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_3$)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3000, 2960, 2820, 2250, 1590, 1490, 1440, 1420, 1280, 1240, 1220, 1110, 1050, 1020, 810, 710

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (177.1): berechnet: C 67.78, H 6.26, N 7.90; gefunden: C 67.79, H 6.38, N 7.95

8.1.24. 2,5-Bis(2-propenyloxy)benzaldehyd 29

Zu einer Lösung von 2 g (14,5 mmol) 2,5-Dihydroxybenzaldehyd in 30 ml Aceton werden 4,78 g (39,5 mmol) Allylbromid, 6,33 g (45,8 mmol) Kaliumcarbonat und eine Spatelspitze Kaliumiodid gegeben. Die Suspension wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Feststoffanteile werden abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur Reinigung dient eine Filtration über Kieselgel mit Dichlormethan, wodurch man 2,17 g (69 %) einer leicht gelben Flüssigkeit erhält.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 4.50 / 4.59 (2 d, ³J = 4.9 Hz, je 2 H, OCH₂), 5.23 - 5.37 (m, 4 H, =CH₂), 5.95 - 6.11 (m, 2 H, -CH=), 6.91 (d, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, 1 H, 3-H), 7.12 (dd, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 1 H, 4-H), 7.32 (d, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 1 H, 6-H), 10.47 (s, 1 H, CHO)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 69.4 / 69.9 (2 C, OCH₂), 111.5 / 114.8 / 124.1 (3 C, arom. CH), 117.9 / 118.0 (2 C, =CH₂), 125.4 (1 C_q, C-1), 132.7 / 133.0 (2 C, -CH=), 152.7 / 155.8 (2 C_q, C-2 / C-5), 189.4 (1 C_q, CHO)

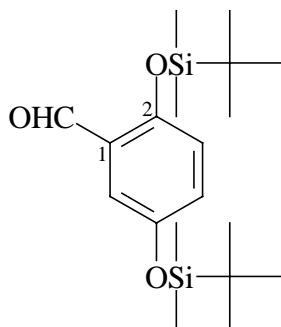
EI-MS:

m/z [%] = 218.3 [27] (M⁺), 177.2 [16] (M⁺-C₃H₅), 40 [100]

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3060, 2840, 2740, 1670, 1600, 1490, 1410, 1390, 1270, 1210, 1160, 1010, 920, 810

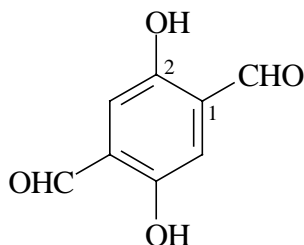
C₁₃H₁₄O₃ (218.3): berechnet: C 71.54, H 6.47; gefunden: C 71.54, H 6.60

8.1.25. 2,5-Bis(dimethyl-*tert*-butylsilyloxy)benzaldehyd^[21] 30


6 g (0,04 mol) 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 16,36 g (0,11 mol) *tert*-Butyldimethylchlorsilan und 11,7 g (0,17 mol) Imidazol werden in 60 ml wasserfreiem DMF gelöst. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 50 °C gerührt. Das entstandene Zwei-Phasengemisch wird auf Wasser gegeben, die organische Phase abgetrennt, die wässrige mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man eine dunkelbraune Flüssigkeit, die einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel unterzogen wird. Man erhält 11,09 g (70 %) einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.15 / 0.22 (2 s, je 6 H, Si(CH₃)₂), 0.94 / 0.98 (2 s, je 9 H, SiC(CH₃)₃), 6.73 (d, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, 1 H, 3-H), 6.95 (dd, 1 H, 4-H), 7.22 (d, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 1 H, 6-H), 10.36 (s, 1 H, CHO)

8.1.26. 2,5-Dihydroxyterephthalaldehyd^[105-107] 31


Zu einer Suspension von 3 g (0,015 mol) 2,5-Dimethoxyterephthalaldehyd 25 in 150 ml Eisessig werden 127,5 ml 48 %iger wässriger Bromwasserstoff gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen der

Lösungsmittel unter vermindertem Druck bleibt ein dunkelgrüner Feststoff zurück, der über Nacht in einer Soxhlet-Apparatur mit Toluol extrahiert wird. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Produkt als gelber Feststoff aus, der abgesaugt wird. Weiteren Feststoff erhält man durch Einengen der Lösung auf 50-100 ml. Nach Trocknung im Vakuum erhält man ein gelbes Pulver (1,54 g; 62 %), das jenseits von 200 °C schmilzt.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

δ = 7.20 (s, 2 H, arom. H), 10.29 (s, 4 H, CHO / OH)

¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-d₆):

δ = 115.1 (2 C, arom. CH), 127.6 (2 C_q, C-1), 152.7 (2 C_q, C-2), 190.2 (2 C_q, CHO)

EI-MS:

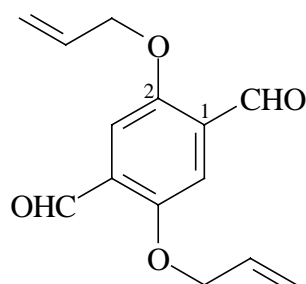
m/z [%] = 166.1 [100] (M⁺•), 137.1 [7] (M⁺•-CHO), 120.0 [9] (M⁺•-CHO-OH)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3240, 2860, 1660, 1470, 1270, 1120, 880, 830, 790

C₈H₆O₄ (166.1): berechnet: C 57.84, H 3.64, gefunden: C 57.84, H 4.02

8.1.27. 2,5-Bis(2-propenyloxy)terephthalaldehyd 32



Zu einer Lösung von 1,5 g (9,04 mmol) 2,5-Dihydroxyterephthalaldehyd 31 in 50 ml Aceton werden 2,98 g (24,62 mmol) Allylbromid, 3,95 g (28,56 mmol) Kaliumcarbonat und eine Spatelspitze Kaliumiodid gegeben. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Feststoffe werden abfiltriert, das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abgezogen. Man erhält 2,06 g eines festen, schwarzen Rohprodukts, welches gemäß dünnschichtchromatographischer Kontrolle kein Ausgangsmaterial mehr enthält und von dem ein geringer Teil in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Säulenchromatographische

Reinigung des löslichen Anteils über Kieselgel mit Petrolether / Essigsäureethylester (3:1) als Laufmittel liefert 1,55 g (69 %) gelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 123 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6):

δ = 4.74 (dd, 3J = 4.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 4 H, OCH₂), 5.29 (dd, 2J = 1.5 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 10.5 Hz, 2 H, =CH₂), 5.44 (ddd, 2J = 1.5 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 17.3 Hz, 4J = 1.5 Hz, 2 H, =CH₂), 5.98 - 6.14 (m, 2 H, -CH=), 7.42 (s, 2 H, arom. H), 10.41 (s, 2 H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, DMSO- d_6):

δ = 69.4 (2 C, OCH₂), 112.6 (2 C, arom. CH), 117.7 (2 C, =CH₂), 129.0 (2 C_q, C-1), 132.9 (2 C, -CH=), 154.1 (2 C_q, C-2), 188.9 (2 C, CHO)

EI-MS:

m/z [%] = 245.2 [100] ($M^{+\bullet}$), 204.3 [49] ($M^{+\bullet}$ -C₃H₅)

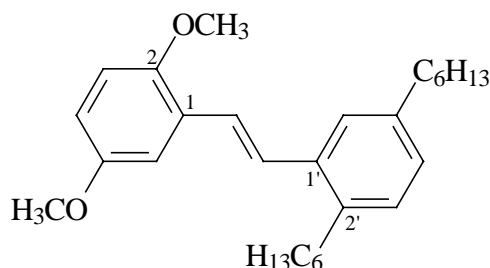
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3080, 2870, 2760, 1670, 1470, 1410, 1370, 1280, 1210, 1130, 990, 910, 870, 720

C₁₄H₁₄O₄ (246.3): berechnet: C 68.28, H 5.73; gefunden: C 68.30, H 5.70

8.2. Aufbau der stilbenoiden Systeme

8.2.1. (*E*)-1-(2,5-Dihexylphenyl)-2-(2,5-dimethoxyphenyl)ethen **33**



Unter Argon wird eine Lösung von 4,0 g (10,1 mmol) 2,5-Dihexylbenzol-1-methylenphosphonsäurediethylester **9** und 1,7 g (10,1 mmol) 2,5-Dimethoxybenzaldehyd **20** in 100 ml trockenem DMF bei 0 °C zu einer Suspension von 4,0 g (50,5 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 80 ml trockenem DMF getropft. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird die Mischung auf 200 ml Eiswasser, versetzt mit 10 ml 2 N HCl, gegeben. Die organische Phase wird mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser und ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingeeengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel liefert 3,55 g (86 %) des gewünschten Stilbens als leicht gelb gefärbtes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.88 (m, 6 H, CH₃), 1.33 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.60 (m, 4 H, CH₂), 2.61 (t, 2 H, Ar-CH₂), 2.70 (t, 2 H, Ar-CH₂), 3.82 / 3.85 (2 s, je 3 H, OCH₃), 6.79 (dd, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, ⁴J_{meta} = 2.6 Hz, 1 H, 4-H), 6.84 (d, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, 1 H, 3-H), 7.02 (dd, ³J_{ortho} = 7.6 Hz, ⁴J_{meta} = 1.5 Hz, 1 H, 4'-H), 7.08 (d, ³J_{ortho} = 7.6 Hz, 1 H, 3'-H), 7.15 (d, ⁴J_{meta} = 2.6 Hz, 1 H, 6-H), 7.31 / 7.38 (2 d, ³J_{trans} = 16.4 Hz, 2 H, olefin. H), 7.46 (d, ⁴J_{meta} = 1.5 Hz, 1 H, 6'-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 / 14.1 (2 C, CH₃), 22.6 / 29.1 / 29.3 / 31.3 / 31.6 / 31.7 (8 C, teilweise überlagert, CH₂), 33.2 / 35.7 (2 C, Ar-CH₂), 55.7 / 56.3 (2 C, OCH₃), 112.2 / 113.1 / 114.3 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 124.1 / 125.7 / 127.5 / 127.6 / 129.5 (5 C, arom. und olefin. CH), 127.9 (1 C_q, C-1), 135.9 / 138.0 / 140.6 (3 C_q, C-1' / C-2' / C-5'), 151.5 / 153.6 (2 C_q, C-2 / C-5)

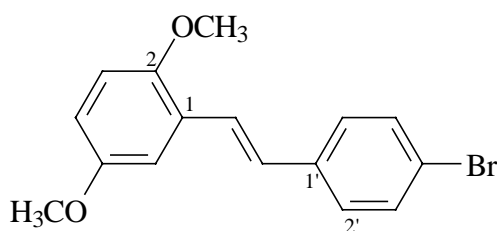
FD-MS:

m/z [%] = 408.3 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3060, 2920, 2825, 1600, 1580, 1495, 1460, 1420, 1370, 1280, 1240, 1220, 1180, 1160, 1120, 1050, 1030, 970, 800, 720

$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_2$ (408.3): berechnet: C 82.30, H 9.87; gefunden: C 82.15, H 10.03

8.2.2. (E)-1-(4-Bromphenyl)-2-(2,5-dimethoxyphenyl)ethen 34

Unter Argon wird eine Lösung von 2,89 g (9,41 mmol) 4-Brombenzol-1-methylenphosphonsäurediethylester **10** und 1,56 g (9,41 mmol) 2,5-Dimethoxybenzaldehyd **20** in 80 ml trockenem DMF bei 0 °C zu einer Suspension von 5,27 g (47,1 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 90 ml trockenem DMF getropft. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird die Mischung auf 200 ml Eiswasser, versetzt mit 10 ml 2 N HCl, gegeben. Die organische Phase wird mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser und ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingeeengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (5:1) als Laufmittel liefert 2,73 g (91 %) des *para*-Bromstilbens in Form farbloser Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 75 °C.

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

δ = 3.80 / 3.83 (2 s, je 3 H, OCH_3), 6.79 (dd, $^3J_{\text{ortho}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{meta}} = 2.6$ Hz, 1 H, 4-H), 6.82 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 8.8$ Hz, 1 H, 3-H), 7.00 / 7.42 (2 d, $^3J_{\text{trans}} = 16.4$ Hz, 2 H, olefin. H), 7.11 (d, $^4J_{\text{meta}} = 2.6$ Hz, 1 H, 6-H), 7.37 / 7.45 (2 d, $^3J = 8.5$ Hz, je 2 H, 2'-H / 3'-H)

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

δ = 55.8 / 56.2 (2 C, OCH_3), 111.7 / 112.3 / 114.0 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 121.1 (1 C_q , C-1), 124.1 / 128.0 (2 C, olefin. C), 126.9 (1 C_q , C-4'), 128.1 / 131.7 (4 C, C-2' / C-3'), 136.8 (1 C_q , C-1'), 151.5 / 153.8 (2 C_q , C-2 / C-5)

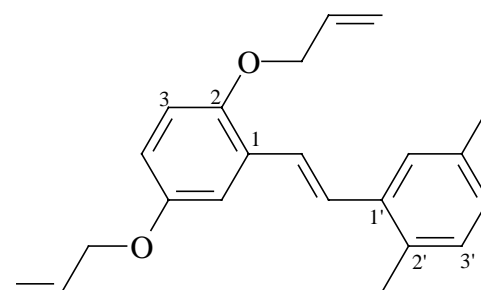
EI-MS:

m/z [%] = 320.3 [75] / 318.1 [100] ($M^{+\bullet}$, Br-Isotopenmuster), 224 [17] ($M^{+\bullet}$ -Br-CH₃)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3070, 3020, 2970, 2850, 1610, 1585, 1400, 1465, 1430, 1335, 1305, 1290, 1250, 1220, 1190, 1130, 1080, 1060, 1035, 1020, 975, 870, 810, 730

C₁₆H₁₅BrO₂ (319.2): berechnet: C 60.21, H 4.74; gefunden: C 60.26, H 4.81

8.2.3. (E)-1-(2,5-dimethylphenyl)-2-[2,5-Di(2-propenyloxy)phenyl]ethen 35

Zu einer Suspension von 10,80 g (0,27 mol) 60 %igem Natriumhydrid in 90 ml DME wird unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 7 g (0,03 mol) 2,5-Dimethylbenzol-1-methylenphosphonsäurediethylester **11** und 5,89 g (0,03 mol) 2,5-Bis(2-propenyloxy)benzaldehyd **29** in 150 ml DME langsam zugetropft. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird die Reaktion durch vorsichtiges Zutropfen von Wasser abgebrochen. Die Mischung wird mit CHCl₃ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (30:1) als Laufmittel gereinigt, wodurch man 6,39 g (74 %) einer leicht gelben Flüssigkeit erhält.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 2.34 / 2.36 (2 s, je 3 H, CH₃), 4.53 (m, 4 H, OCH₂), 5.28 (m, ³J_{cis} = 10.8 Hz, 2 H, =CH₂), 5.42 (m, ³J_{trans} = 17 Hz, ²J = 1.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, =CH₂), 6.07 (m, 2 H, -CH=), 6.76 (dd, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 1 H, 4-H), 6.82 (d, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, 1 H, 3-H), 6.97 (dd, ³J_{ortho} = 7.8 Hz, ⁴J_{meta} = 1.4 Hz, 1 H, 4'-H), 7.05 (d, ³J_{ortho} = 7.8 Hz, 1 H, 3'-H), 7.16 (d, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 1 H, 6-H), 7.30 ("s", 2 H, olefin. H), 7.42 (br. s, 1 H, 6'-H)

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

$\delta = 19.5 / 21.1$ (2 C, CH_3), $69.5 / 70.3$ (2 C, OCH_2), $113.3 / 114.1 / 114.2$ (3 C, C-3 / C-4 / C-6), $117.3 / 117.6$ (2 C, $=\text{CH}_2$), $124.4 / 126.1$ (2 C, *trans*-olefin. C), $127.6 / 128.2 / 130.3$ (3 C, C-3' / C-4' / C-6'), 128.4 (1 C_q , C-1), $132.8 / 135.5$ (2 C_q , C-2' / C-5'), $133.6 / 133.7$ (2 C, $-\text{CH}=\text{}$), 136.6 (1 C_q , C-1'), $150.7 / 153.0$ (2 C_q , C-2 / C-5)

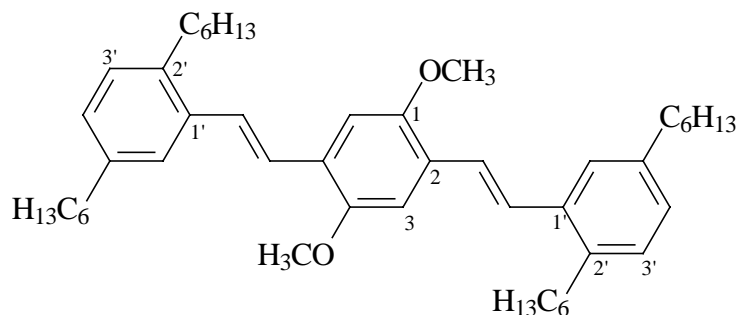
FD-MS:

m/z [%] = 320.8 [100] ($\text{M}^{+\bullet}$), 641.2 [15] (M^{2+})

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3060, 2990, 2900, 2840, 1595, 1570, 1490, 1450, 1410, 1270, 1200, 1170, 1030, 990, 965, 920, 800

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (320.4): berechnet: C 82.46, H 7.55; gefunden: C 81.92, H 7.25

8.2.4. (*E,E*)-2,5-Bis(2,5-dihexylstyryl)-1,4-dimethoxybenzol 36

Zu einer im Eisbad gekühlten Suspension von 4,21 g (37,6 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 40ml trockenem DMF wird unter Argon eine Lösung aus 2,00 g (7,2 mmol) 2,5-Dihexylbenzaldehyd 5 und 1,58 g (3,6 mmol) 1,4-Bis(methylenphosphonsäurediethylester)-2,5-dimethoxybenzol 24 in 60 ml trockenem DMF langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und schließlich auf 100 ml Eiswasser, versetzt mit 10 ml 2 N HCl, gegeben. Das Rohprodukt wird mit CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der viskose Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel unter Verwendung von Petrolether / Diethylether (15:1) als Laufmittel unterzogen, wodurch man 1,39 g (57 %) eines gelben Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von $68\text{ }^\circ\text{C}$ erhält.

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

$\delta = 0.87$ (m, 12 H, CH_3), 1.32 (m, 24 H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.59 (m, 8 H, CH_2), 2.60 / 2.71 (2 t, je 4 H, Ar- CH_2), 3.91 (s, 6 H, OCH_3), 7.01 (dd, $^3J_{\text{ortho}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{meta}} = 1.5$ Hz, 2 H, 4'-H), 7.07 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 7.9$ Hz, 2 H, 3'-H), 7.11 (s, 2 H, 3-H), 7.31 / 7.40 (2 d, $J_{\text{trans}} = 16.1$ Hz, je 2 H, olefin. H), 7.45 (d, $^4J_{\text{meta}} = 1.5$ Hz, 2 H, 6'-H)

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

$\delta = 13.9 / 14.0$ (4 C, CH_3), 22.6 / 29.1 / 29.3 / 31.3 / 31.5 / 31.7 / 31.8 (16 C, teilweise überlagert, $(\text{CH}_2)_4$), 33.2 / 35.7 (4 C, Ar- CH_2), 56.4 (2 C, OCH_3), 110.1 (2 C, C-3 / C-6), 124.3 / 127.4 (4 C, olefin. C), 125.7 (2 C, C-6'), 127.3 (2 C_q , C-2 / C-5), 127.6 (2 C, C-4'), 129.5 (2 C, C-3'), 136.0 (2 C_q , C-1'), 138.0 (2 C_q , C-2'), 140.6 (2 C_q , C-5'), 151.7 (2 C_q , C-1 / C-4)

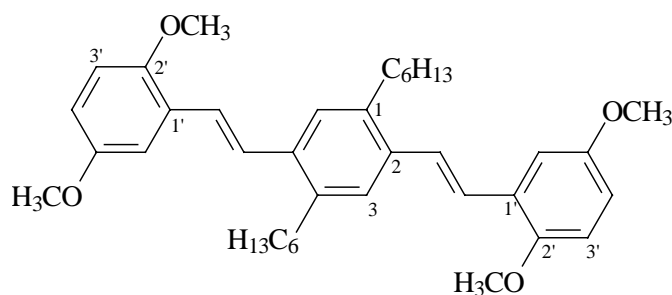
FD-MS:

m/z [%] = 678.8 [100] ($\text{M}^{+\bullet}$)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2940, 2900, 2840, 1490, 1450, 1400, 1330, 1200, 1170, 1040, 960

$\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{O}_2$ (678.5): berechnet: C 84.90, H 10.39; gefunden: C 84.61, H 10.20

8.2.5. (*E,E*)-2,5-Bis(2,5-dimethoxystyryl)-1,4-dihexylbenzol 37

Zu einer im Eisbad gekühlten Suspension von 6,57 g (58,6 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 100 ml trockenem DMF wird unter Argon eine Lösung aus 1,95 g (11,7 mmol) 2,5-Dimethoxybenzaldehyd 20 und 3,20 g (5,86 mmol) 1,4-Bis(methylenphosphonsäurediethylester)-2,5-dihexylbenzol 12 in 130 ml trockenem DMF langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3,5 h bei Raumtemperatur gerührt und schließlich auf 200 ml Eiswasser, versetzt mit 15 ml 2 N HCl, gegeben. Das Rohprodukt wird mit CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird einer

säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel unter Verwendung von Petrolether / Essigsäureethylester (5:2) als Laufmittel unterzogen. Das erhaltene Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert, was 2,10 g (63 %) eines gelben Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 98 °C liefert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 (t, 6 H, CH₃), 1.32 (m, 8 H, (CH₂)₂), 1.40 (m, 4 H, CH₂), 1.62 (m, 4 H, CH₂), 2.74 (t, 4 H, Ar-CH₂), 3.82 / 3.85 (2 s, je 6 H, OCH₃), 6.78 (dd, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, ⁴J_{meta} = 2.4 Hz, 2 H, 4'-H), 6.84 (d, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, 2 H, 3'-H), 7.14 (d, ⁴J_{meta} = 2.4 Hz, 2 H, 6'-H), 7.31 / 7.36 (2 d, J_{trans} = 16.1 Hz, je 2 H, olefin. H), 7.44 (s, 2 H, 3-H / 6-H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (2 C, CH₃), 22.6 / 29.4 / 31.4 / 31.7 (8 C, (CH₂)₄), 33.3 (2 C, Ar-CH₂), 55.8 / 56.4 (4 C, OCH₃), 112.3 / 112.5 / 113.3 (6 C, C-3' / C-4' / C-6'), 123.9 (2 C_q, C-1'), 126.9 / 127.2 / 128.1 (6 C, C-3 / C-6 / olefin. C), 135.4 (2 C_q, C-2 / C-5), 138.5 (2 C_q, C-1 / C-4), 151.7 (2 C_q, C-2'), 153.9 (2 C_q, C-5')

FD-MS:

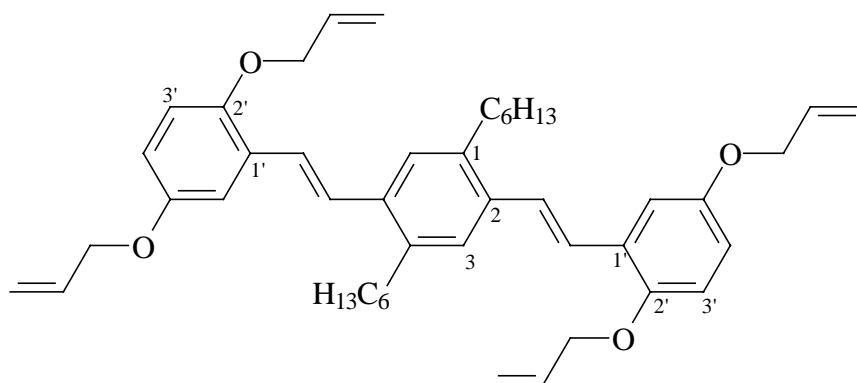
m/z [%] = 570.6 [100] (M+H)⁺

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2930, 2900, 2830, 1580, 1480, 1450, 1330, 1240, 1210, 1185, 1170, 1040, 950, 830, 790, 700

C₃₈H₅₀O₄ (570.4): berechnet: C 79.96, H 8.83; gefunden: C 79.89, H 8.73

8.2.6. (E,E)-2,5-Bis[2,5-(2-propenyloxy)styryl]-1,4-dihexylbenzol 38



Zu einer Suspension von 0,58 g (14,6 mmol) Natriumhydrid (60 %ig) in 5 ml trockenem DME wird unter Argon eine Lösung aus 0,35 g (1,6 mmol) 2,5-Di(2-propenyloxy)benzaldehyd **29** und 0,44 g (0,8 mmol) 1,4-Bis(methylenphosphonsäurediethylester)-2,5-dihexylbenzol **12** in 9 ml trockenem DME langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Abbruch erfolgt durch die portionsweise Zugabe von Wasser, wobei das Produkt ausfällt. Der Feststoff wird abgesaugt, das Filtrat mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt, wodurch man weiteren Feststoff erhält. Trocknen im Vakuum liefert 404 mg (75 %) eines gelben Pulvers, das einen Schmelzpunkt von 122 °C aufweist.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 (m, 6 H, CH₃), 1.33 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.61 (m, 4 H, CH₂), 2.73 (t, 4 H, Ar-CH₂), 4.54 (m, 8 H, OCH₂), 5.28 (m, ³J_{cis} = 8.8 Hz, 4 H, =CH₂), 5.42 (m, ²J = 1.5 Hz, ³J_{trans} = 17.1 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 4 H, =CH₂), 6.08 (m, 4 H, -CH=), 6.75 (dd, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 2 H, 4'-H), 6.83 (d, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, 2 H, 3'-H), 7.15 (d, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 2 H, 6'-H), 7.34 ("s", 4 H, olefin. H), 7.42 (s, 2 H, 3-H, 6-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 14.1 (2 C, CH₃), 22.7 / 29.4 / 31.3 / 31.8 / 33.3 (10 C, CH₂), 69.5 / 70.3 (4 C, OCH₂), 113.2 (2 C, C-6'), 114.2 / 114.3 (je 2 C, =CH₂), 117.2 / 117.6 (je 2 C, C-3' / C-4'), 124.1 (2 C_q, C-1'), 126.8 / 127.1 (je 2 C, *trans*-olefin. CH), 128.5 (2 C, C-3 / C-6), 133.6 / 133.7 (je 2 C, Propenyl-CH=), 135.4 (2 C_q, C-2, C-5), 138.5 (2 C_q, C-1 / C-4), 150.7 (2 C_q, C-5'), 153.0 (2 C_q, C-2')

FD-MS:

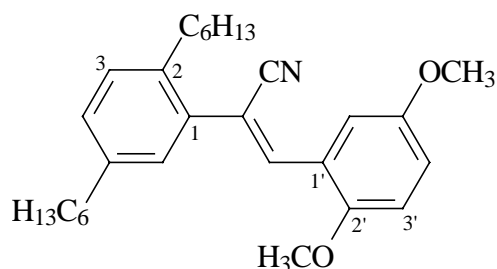
m/z [%] = 675.3 [100] (M+H)⁺, 1350.0 [6] (M²⁺)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2940, 2900, 2830, 1590, 1565, 1490, 1450, 1410, 1270, 1230, 1200, 1110, 1035, 1020, 960, 920, 865, 790, 780

C₄₆H₅₈O₄ (675.0): berechnet: C 81.86, H 8.66; gefunden: C 81.85, H 8.75

8.2.7. (Z)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(2,5-dimethoxyphenyl)acrylnitril **39a**



Zu einer Lösung von 4 g (14 mmol) 2,5-Dihexylbenzylcyanid **13** und 2,16 g (14 mmol) 2,5-Dimethoxybenzaldehyd **20** in 330 ml einer Mischung aus THF und *t*-Butanol (2:1) werden 1,59 g (14,3 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird die Mischung durch Zugabe von 2 N HCl neutralisiert und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel liefert zunächst 110 mg des reinen (*E*)-Isomers, dann 3,86 g einer Mischfraktion der beiden Stereoisomere und schließlich 40 mg des (*Z*)-Isomers. Es handelt sich um leicht gelbe, viskose Flüssigkeiten, die Gesamtausbeute beträgt 66 % (*E* : *Z* = 57 : 43).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.84 (m, 6 H, CH₃), 1.27 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.60 (m, 4 H, CH₂), 2.57 / 2.73 (2 t, je 2 H, Ar-CH₂), 3.79 / 3.84 (2 s, je 3 H, OCH₃), 6.86 (d, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, 1 H, 3'-H), 6.96 (dd, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, ⁴J_{meta} = 3.2 Hz, 1 H, 4'-H), 7.10 (br. s, 1 H, 6-H), 7.12 (dd, 1 H, 4-H), 7.16 (d, ³J_{ortho} = 7.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.50 (s, 1 H, olefin. H), 7.80 (d, ⁴J_{meta} = 3.2 Hz, 1 H, 6'-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 14.1 (2 C, CH₃), 22.5 / 22.6 / 29.1 / 29.3 / 31.1 / 31.4 / 31.6 / 31.7 / 32.8 / 35.4 (10 C, CH₂), 56.0 / 56.1 (2 C, OCH₃), 111.0 (1 C_q, olefin. C_q), 112.1 / 112.3 / 118.3 (3 C, C-3' / C-4' / C-5'), 118.7 (1 C_q, CN), 123.3 (1 C_q, C-1'), 129.1 / 129.7 / 129.8 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 135.2 (1 C_q, C-1), 138.3 / 141.0 (2 C_q, C-5 / C-2), 141.6 (1 C, olefin. CH), 152.2 / 153.5 (2 C_q, C-2' / C-5')

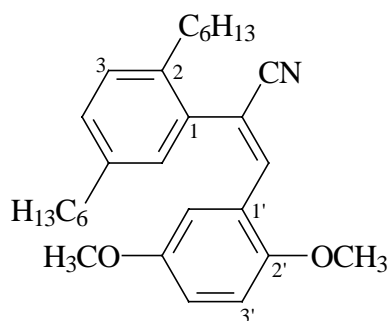
FD-MS:

m/z [%] = 434.0 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2930, 2850, 2210, 1490, 1460, 1230, 1050, 810

$\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{N}_1\text{O}_2$ (433.3): berechnet: C 80.33, H 9.07, N 3.23; gefunden: C 80.47, H 9.09, N 3.12

8.2.8. (*E*)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(2,5-dimethoxyphenyl)acrylnitril 39b

Durchführung und Ausbeute der Knoevenagel-Reaktion ist bei der Darstellung des entsprechenden (*Z*)-Isomeren 39a beschrieben. Bei der säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts wird erst das (*E*)-, später das (*Z*)-Isomere eluiert.

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

δ = 0.83 (m, 6 H, CH_3), 1.22 (m, 12 H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.50 (m, 4 H, CH_2), 2.50 / 2.54 (2 t, je 2 H, Ar- CH_2), 3.17 / 3.82 (2 s, je 3 H, OCH_3), 6.19 (br. s, 1 H, 6'-H), 6.76 (m, 2 H, 3'-H, 4'-H), 6.99 (d, $^4J_{\text{meta}} = 1.8$ Hz, 1 H, 6-H), 7.10 (dd, $^3J_{\text{ortho}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{meta}} = 1.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.17 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 7.9$ Hz, 1 H, 3-H), 7.77 (s, 1 H, olefin. H)

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

δ = 14.0 (2 C, CH_3), 22.5 / 22.6 / 28.8 / 29.3 / 30.4 / 31.4 / 31.6 / 31.7 / 32.8 / 35.3 (10 C, CH_2), 55.0 / 56.3 (2 C, OCH_3), 112.4 / 113.0 / 118.8 (3 C, C-3' / C-4' / C-6'), 112.6 (1 C_q , olefin. C_q), 120.4 (1 C_q , CN), 123.0 (1 C_q , C-1'), 129.4 / 129.5 / 129.9 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 132.2 (1 C_q , C-1), 138.4 / 141.7 (2 C, C-2 / C-5), 139.5 (1 C, olefin. CH), 152.4 / 152.8 (2 C, C-2' / C-5')

FD-MS:

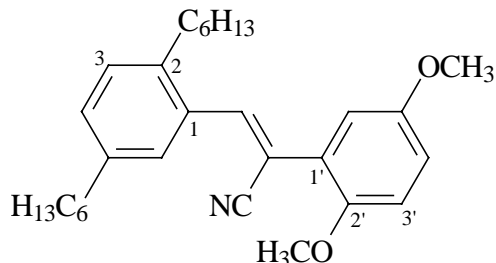
m/z [%] = 434.0 [100 %] ($\text{M}^{+\bullet}$)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920, 2850, 2210, 1490, 1460, 1230, 1040, 810

$C_{29}H_{39}N_1O_2$ (433.3): berechnet: C 80.33, H 9.07, N 3.23; gefunden: C 80.40, H 9.12, N 3.30

8.2.9. (Z)-2-(2,5-Dimethoxyphenyl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril **40a**



Zu einer Lösung von 2,98 g (16,84 mmol) 2,5-Dimethoxybenzylcyanid **27** und 4,61 g (16,84 mmol) 2,5-Dihexylbenzaldehyd **5** in 390 ml einer Mischung aus THF und *t*-Butanol (2:1) werden 1,92 g (17,14 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Nach Rühren für 2 Tage bei 60 °C wird die Mischung durch Zugabe von 2 N HCl neutralisiert und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedunstet. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (10:1) führt zu einer Abtrennung der (*E/Z*)-Produktmischung von nicht umgesetztem Aldehyd. Die Trennung der Stereoisomere erfolgt unter Verwendung von Toluol als Laufmittel und liefert zunächst 3,11 g des reinen (*Z*)-Isomers, dann 2,12 g einer Mischfraktion der beiden Stereoisomere und schließlich 190 mg des (*E*)-Isomers. Es handelt sich um leicht gelbe, viskose Flüssigkeiten, die Gesamtausbeute beträgt 78 % (*E* : *Z* = 63 : 37).

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

δ = 0.85 (m, 6 H, CH_3), 1.29 (m, 12 H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.57 (m, 4 H, CH_2), 2.61 / 2.63 (2 t, je 2 H, Ar- CH_2), 3.80 / 3.86 (2 s, je 3 H, OCH_3), 6.89 (m, 2 H, 3'-H / 4'-H), 7.03 (m, 1 H, 6'-H), 7.13 (br. s, 2 H, 3-H / 4-H), 7.75 (br. s, 1 H, 6-H), 7.82 (s, 1 H, olefin. H)

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

δ = 14.07 / 14.13 (2 C, CH_3), 22.6 / 29.1 / 29.2 / 31.2 / 31.5 / 31.7 / 31.8 / 33.3 / 35.6 (10 C, teilweise überlagert, CH_2), 55.9 / 56.4 (2 C, OCH_3), 110.4 (1 C_q , olefin. C_q), 113.0 / 115.1 / 115.5 (3 C, C-3' / C-4' / C-6'), 118.0 (1 C_q , CN), 125.1 (1 C_q , C-1'), 128.3 / 129.4 / 130.1 (3 C, C-3, C-4, C-6), 132.8 (1 C_q , C-1), 139.4 (1 C, olefin. CH), 140.9 / 146.0 (2 C_q , C-2 / C-5), 151.3 / 153.7 (2 C_q , C-2' / C-5')

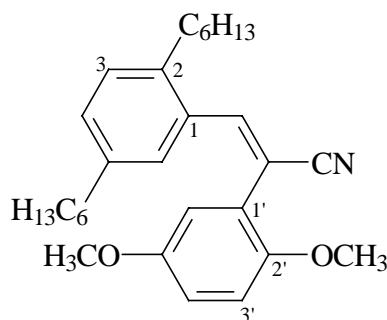
FD-MS:

m/z [%] = 434.0 [100] ($M^{+\bullet}$)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2990, 2900, 2840, 2210, 1490, 1450, 1280, 1230, 1040, 1020, 810, 730

$\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{N}_1\text{O}_2$ (433.3): berechnet: C 80.33, H 9.07, N 3.23; gefunden: C 80.49, H 9.09, N 3.18

8.2.10. (E)-2-(2,5-Dimethoxyphenyl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 40b

Durchführung und Ausbeute ist bei der Darstellung des entsprechenden (*Z*)-Isomeren 40a beschrieben. Bei der säulenchromatographische Reinigung wird erst das (*Z*)-, später das (*E*)-Isomere eluiert.

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

δ = 0.86 (m, 6 H, CH_3), 1.24 (m, 12 H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.55 (m, 4 H, CH_2), 2.24 / 2.61 (2 t, je 2 H, Ar- CH_2), 3.56 / 3.67 (2 s, je 3 H, OCH_3), 6.54 (m, 1 H, 6'-H), 6.61 (d, $^4J_{\text{meta}} = 2.0$ Hz, 1 H, 6-H), 6.80 (m, 2 H, 3'-H / 4'-H), 6.93 (dd, $^3J_{\text{ortho}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{meta}} = 2.0$ Hz, 1 H, 4-H), 7.07 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 7.8$ Hz, 1 H, 3-H), 7.57 (s, 1 H, olefin. H)

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

δ = 14.1 (2 C, CH_3), 22.5 / 22.6 / 28.6 / 29.2 / 31.0 / 31.2 / 31.6 / 31.7 / 33.3 / 35.1 (10 C, CH_2), 55.6 / 56.1 (2 C, OCH_3), 111.2 (1 C_q , olefin. C_q), 112.8 / 115.8 / 115.9 (3 C, C-3' / C-4' / C-6'), 119.9 (1 C_q , CN), 122.4 (1 C_q , C-1'), 128.9 / 129.3 / 129.7 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 132.4 (1 C_q , C-1), 139.2 / 139.9 (2 C_q , C-2 / C-5), 145.0 (1 C, olefin. CH), 151.3 / 153.5 (2 C_q , C-2' / C-5')

FD-MS:

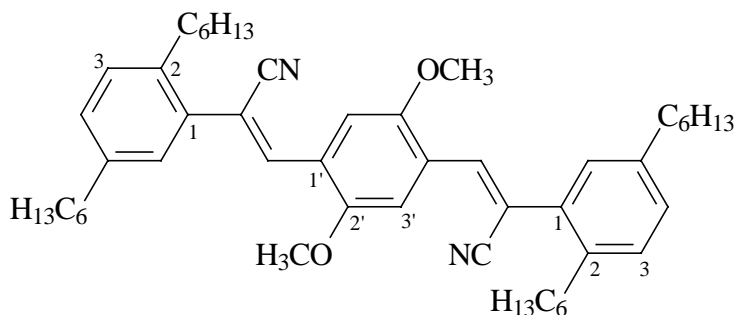
m/z [%] = 434.0 [100] ($M^{+\bullet}$)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2940, 2900, 2840, 2210, 1490, 1460, 1270, 1220, 1040

$\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{N}_1\text{O}_2$ (433.3): berechnet: C 80.33, H 9.07, N 3.23; gefunden: 80.17, H 9.11, N 3.10

8.2.11. (Z)-3-[4-[(Z)-2-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dimethoxyphenyl]-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 41a



Eine Suspension aus 2,5 g (8,77 mmol) 2,5-Dihexylbenzylcyanid **13** und 0,85 g (4,39 mmol) 2,5-Dimethoxyterephthalaldehyd **25** in 100 ml THF und 50 ml *t*-Butanol wird auf 60 °C erhitzt, so daß eine homogene Lösung entsteht. Nach Zugabe von 0,98 g (8,77 mmol) Kalium-*tert*-butylat wird die Mischung 1 h bei 50 °C gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Hierbei geht zunächst ausgefallenes Produkt (wahrscheinlich das (Z,Z)-Isomere) wieder in Lösung. Nach Neutralisation mit 2 N HCl wird die organische Phase mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Der zum Teil kristalline Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (10:1) gereinigt, wobei man zunächst 1,38 g eines gelben, hochviskosen Öls erhält, bei dem es sich um eine Mischung von (Z,Z)- und (E,Z)-Isomerem handelt (nach Zugabe von Hexan fällt im Kühlschrank das reine (Z,Z)-Isomere als gelber Feststoff aus (0,81 g)). Später eluiert man 0,99 g einer Mischung aus (E,Z)- und (E,E)-Isomerem als gelbes Öl. Der Gesamtumsatz beträgt 2,37 g (74 %; Z,Z : E,Z : E,E = 54 : 25 : 21).

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

δ = 0.87 (m, 12 H, CH_3), 1.31 (m, 24 H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.63 (m, 8 H, CH_2), 2.61 / 2.77 (2 t, je 4 H, Ar- CH_2), 3.93 (s, 6 H, OCH_3), 7.14 (br. s, 2 H, 6-H), 7.16 (dd, $^3J_{\text{ortho}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{meta}} = 1.5$ Hz, 2 H, 4-H), 7.19 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 7.9$ Hz, 1 H, 3-H), 7.59 (s, 2 H, 3'-H), 7.94 (s, 2 H, olefin. H)

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

$\delta = 14.1$ (4 C, CH_3), 22.6 / 29.1 / 29.3 / 31.1 / 31.4 / 31.7 / 31.8 / 32.8 / 35.4 (20 C, teilweise überlagert, CH_2), 56.3 (2 C, OCH_3), 110.3 (2 C_q , olefin. C_q), 111.8 (2 C, C-3'), 118.8 (2 C_q , CN), 125.3 (2 C_q , C-1'), 129.3 / 129.7 / 129.8 (6 C, C-3 / C-4 / C-6), 135.0 (2 C_q , C-1), 138.3 (2 C, olefin. CH), 140.7 / 141.1 (2 C_q , C-2 / C-5), 151.9 (2 C_q , C-2')

FD-MS:

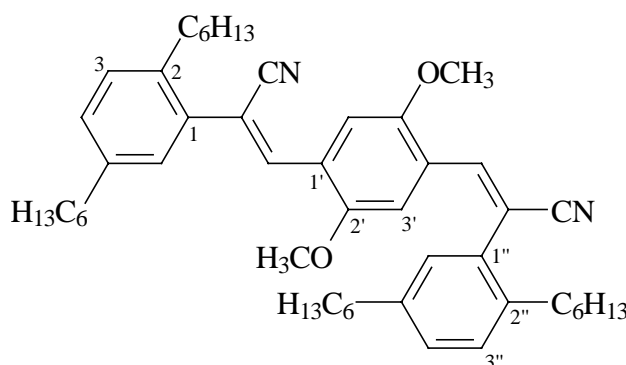
m/z [%] = 729.1 [100] (M^+)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2910, 2940, 2200, 1490, 1460, 1410, 1350, 1210, 1030, 1020, 860

$\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2$ (729.1): berechnet: C 82.37, H 9.40, N 3.84; gefunden: C 82.32, H 9.56, N 3.75

8.2.12. (Z)-3-[4-[(E)-2-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dimethoxyphenyl]-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 41b



Durchführung und Ausbeute der Knoevenagel-Reaktion ist bei der Darstellung des entsprechenden (Z,Z)-Isomeren 41a beschrieben. Die bei der Säulenchromatographie anfallende Mischfraktion aus (E,Z)- und (E,E)-Isomeren kann säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel aufgetrennt werden. Man erhält die beiden Isomeren zu etwa gleichen Anteilen, wobei zunächst das (E,E)-, dann das (E,Z)-Isomere eluiert wird.

 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.83$ (m, 12 H, CH_3), 1.25 (m, 24 H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.55 (m, 8 H, CH_2), 2.54 (m, 6 H, Ar- CH_2), 2.69 (t, 2 H, Ar- CH_2), 3.08 / 3.95 (2 s, je 3 H, OCH_3), 6.25 (s, 1 H, 3'-H), 7.03 (m, 2 H, 6-H / 6''-H), 7.12 (m, 3 H, 4-H / 3''-H / 4''-H), 7.20 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 8.0$ Hz, 1 H, 3-H), 7.37 (s, 1 H, 6'-H), 7.81 / 7.83 (2 s, je 1 H, olefin. H)

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

$\delta = 14.1$ (4 C, CH_3), $22.6 / 28.9 / 29.0 / 29.2 / 29.3 / 30.6 / 31.0 / 31.4 / 31.5 / 31.6 / 31.7 / 32.7 / 32.8 / 35.3 / 35.4$ (20 C, teilweise überlagert, CH_2), $55.0 / 56.4$ (2 C, OCH_3), $110.2 / 111.6$ (2 C, C-3' / C-6'), $111.9 / 113.5$ (2 C_q , olefin. C_q), $118.7 / 120.2$ (2 C_q , CN), $125.0 / 125.1$ (2 C_q , C-1' / C-4'), $129.3 / 129.4 / 129.5 / 129.6 / 129.7 / 130.1$ (6 C, C-3 / C-4 / C-6 / C-3'' / C-4'' / C-6''), $132.2 / 134.9$ (2 C_q , C-1 / C-1''), $138.3 / 138.4 / 138.5 / 140.3$ (4 C_q , C-2 / C-5 / C-2'' / C-5''), $141.0 / 141.9$ (2 C, olefin. CH), $151.0 / 151.9$ (2 C_q , C-2' / C-5')

FD-MS:

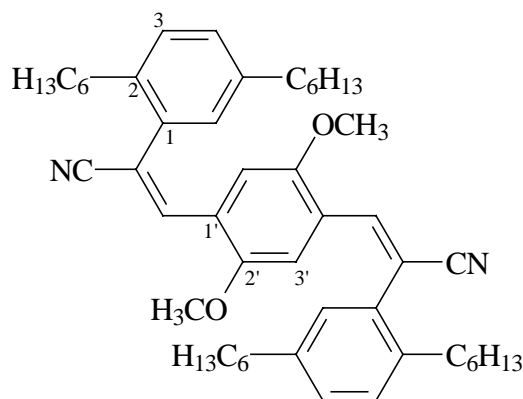
m/z [%] = 729.4 [100] ($\text{M}^{+\bullet}$)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2910, 2840, 2200, 1490, 1460, 1400, 1350, 1210, 1040

$\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2$ (729.1): berechnet: C 82.37, H 9.40, N 3.84; gefunden: C 82.23, H 9.49, N 3.76

8.2.13. (*E*)-3-[4-[(*E*)-2-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dimethoxyphenyl]-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril **41c**



Die Durchführung der Knoevenagel-Reaktion sowie die Trennung der entstehenden Stereoisomere sind bei den beiden anderen Isomeren **41a,b** (*Z,Z*; *E,Z*) des Distyrylbenzols beschrieben.

 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.82 / 0.86$ (2 t, je 6 H, CH_3), 1.23 (m, 24 H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.49 (m, 8 H, CH_2), 2.51 (m, 8 H, Ar- CH_2), 3.11 (s, 6 H, OCH_3), 6.16 (s, 2 H, 3'-H), 6.95 (d, $^4J_{\text{meta}} = 1.8$ Hz, 2 H, 6-H), 7.12 (dd, $^3J_{\text{ortho}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{meta}} = 1.8$ Hz, 2 H, 4-H), 7.19 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 7.8$ Hz, 2 H, 3-H), 7.61 (s, 2 H, olefin. H)

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

$\delta = 14.1$ (4 C, CH_3), 22.6 / 28.9 / 29.2 / 30.5 / 31.5 / 31.7 / 32.8 / 35.3 (20 C, teilweise überlagert, CH_2), 55.1 (2 C, OCH_3), 111.5 (2 C, C-3'), 113.6 (2 C_q , olefin. C_q), 120.1 (2 C_q , CN), 124.8 (2 C_q , C-1'), 129.3 / 129.6 / 130.1 (6 C, C-3 / C-4 / C-6), 132.0 (2 C_q , C-1), 138.2 / 138.3 (4 C_q , C-2 / C-5), 141.9 (2 C, olefin. CH), 151.0 (2 C_q , C-2')

FD-MS:

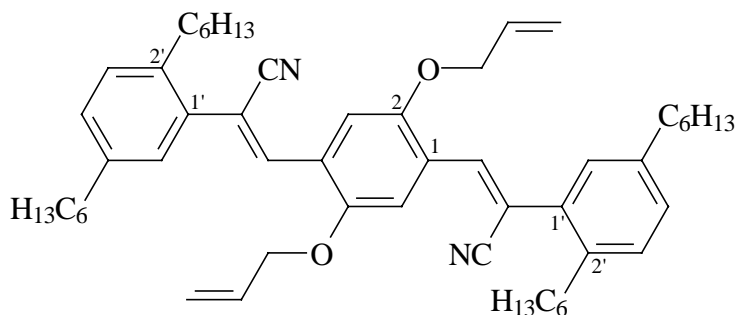
m/z [%] = 729.3 [100] (M^+)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2940, 2920, 2840, 2210, 1490, 1460, 1410, 1290, 1230, 1210, 1040

$\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2$ (729.1): berechnet: C 82.37, H 9.40, N 3.84; gefunden: C 82.31, H 9.58, N 3.77

8.2.14. (Z)-3-[4-{(Z)-2-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl}-2,5-di(2-propenyloxy)-phenyl]-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 42a



Zu einer Lösung von 500 mg (2,0 mmol) 2,5-Bis(2-propenyloxy)terephthalaldehyd **32** und 1,16 g (4,0 mmol) 2,5-Dihexylbenzylcyanid **13** in 200 ml THF und 100 ml *t*-Butanol werden 0,46 g (4,0 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben, die Mischung wird über Nacht unter Rückfluß gekocht. Nach Neutralisation mit 2 N HCl und Waschen mit ges. NaCl-Lösung wird die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Die verschiedenen Stereoisomere werden säulenchromatographisch über Kieselgel mit Petrolether / Toluol (1:1) als Laufmittel voneinander getrennt. Als erste Fraktion erhält man 770 mg des (Z,Z)-Isomeren (mit geringen Anteilen an *E,Z* und *E,E*), ein gelbes Öl, das sich im Kühlschrank zum Teil verfestigt. Dann eluiert man 790 mg einer Mischung aus (*E,Z*)- und (*E,E*)-Isomeren (gelbes Öl), die nicht voneinander getrennt werden können. Der Gesamtumsatz beträgt 65 % (*Z,Z* : *E,Z* : *E,E* = 49 : 27 : 24).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 (m, 12 H, CH₃), 1.25 (m, 24 H, (CH₂)₃), 1.57 (m, 8 H, CH₂), 2.59 / 2.75 (2 t, je 4 H, Ar-CH₂), 4.66 (d, ³J = 5.3 Hz, 4 H, OCH₂), 5.27 (dd, ²J = 1.5 Hz, ³J_{cis} = 10.5 Hz, 2 H, =CH₂), 5.42 (dd, ²J = 1.5 Hz, ³J_{trans} = 17.2 Hz, 2 H, =CH₂), 5.97 - 6.10 (m, 2 H, -CH=), 7.12 - 7.16 (m, 6 H, 3'-H / 4'-H / 6'-H), 7.59 (s, 2 H, 3-H / 6-H), 7.89 (s, 2 H, olefin. H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (4 C, CH₃), 22.6 / 29.0 / 29.3 / 31.0 / 31.4 / 31.7 (16 C, teilweise überlagert, CH₂), 32.8 / 35.6 (4 C, Ar-CH₂), 70.1 (2 C, OCH₂), 111.7 (2 C, C-3), 112.0 (2 C_q, olefin. C_q), 118.1 (2 C, =CH₂), 118.8 (2 C_q, CN), 125.7 (2 C_q, C-1), 129.3 / 129.7 / 129.8 (6 C, C-3' / C-4' / C-6'), 132.7 (2 C, -CH=), 135.0 (2 C_q, C-1'), 138.3 (2 C, olefin. CH), 140.7 / 141.1 (4 C_q, C-2' / C-5'), 151.0 (2 C_q, C-2)

FD-MS:

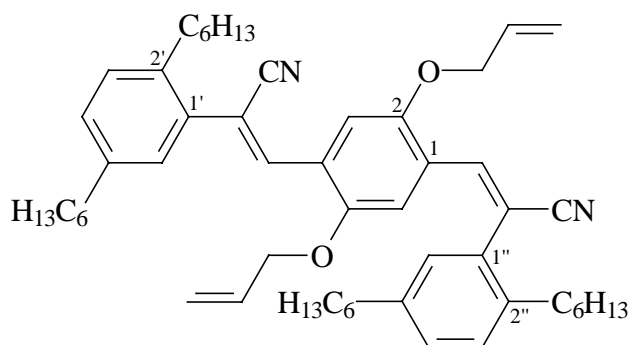
m/z [%] = 781.5 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2940, 2910, 2840, 2200, 1705, 1490, 1455, 1410, 1250, 1210, 1010, 930, 820, 720

C₅₄H₇₂N₂O₂ (781.2): berechnet: C 83.03, H 9.29, N 3.59; gefunden: C 82.89, H 9.34, N 3.39

8.2.15. (Z)-3-[4-{(E)-2-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl}-2,5-di(2-propenyloxy)-phenyl]-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 42b

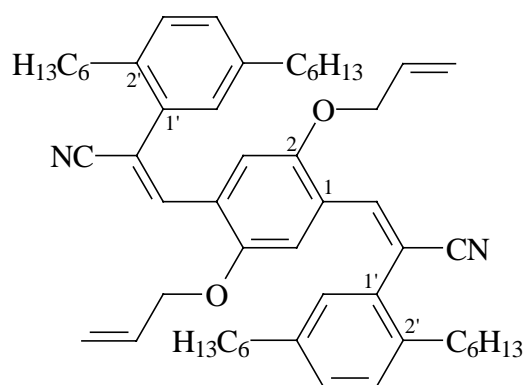


Durchführung und Ausbeute der Knoevenagel-Kondensation wird bei der Darstellung des entsprechenden (Z,Z)-Isomeren 42a beschrieben. Das (E,Z)-Isomere fällt bei der Säulenchromatographie zusammen mit dem (E,E)-Isomeren an (gelbes Öl).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 (m, 12 H, CH₃), 1.27 (m, 24 H, (CH₂)₃), 1.57 (m, 8 H, CH₂), 2.58 (t, 6 H, Ar-CH₂), 2.73 (t, 2 H, Ar-CH₂), 3.70 (d, ³J = 4.9 Hz, 2 H, OCH₂), 4.66 (d, ³J = 5.0 Hz, 2 H, OCH₂), 5.10 - 5.54 (m, 4 H, =CH₂), 5.98 - 6.12 (m, 2 H, -CH=), 6.25 (s, 1 H, 6-H), 6.96 - 7.19 (m, 6 H, 3'-H / 4'-H / 6'-H / 3''-H / 4''-H / 6''-H), 7.40 (s, 1 H, 3-H), 7.81 / 7.84 (2 s, je 1 H, olefin. H)

8.2.16. (*E*)-3-[4-{{(*E*)-2-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl}-2,5-di(2-propenyloxy)-phenyl]-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 42c

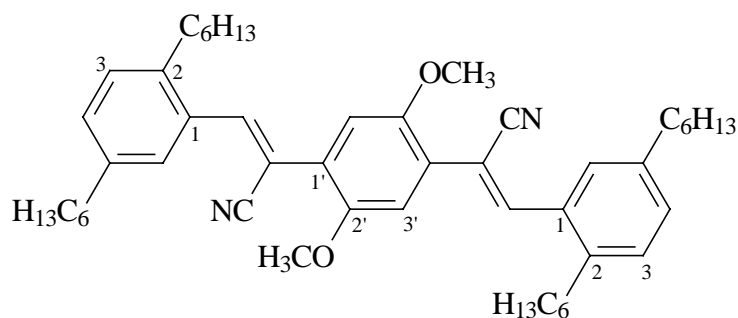


Durchführung und Ausbeute der Knoevenagel-Kondensation wird bei der Darstellung des entsprechenden (*Z,Z*)-Isomeren 42a beschrieben. Das (*E,E*)-Isomere fällt bei der Säulenchromatographie zusammen mit dem (*E,Z*)-Isomeren an (gelbes Öl).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 (m, 12 H, CH₃), 1.27 (m, 24 H, (CH₂)₃), 1.57 (m, 8 H, CH₂), 2.58 (t, 4 H, Ar-CH₂), 2.73 (t, 4 H, Ar-CH₂), 3.70 (d, ³J = 4.9 Hz, 4 H, OCH₂), 5.10 - 5.54 (m, 4 H, =CH₂), 5.98 - 6.12 (m, 2 H, -CH=), 6.18 (s, 2 H, 3-H / 6-H), 6.96 - 7.19 (m, 6 H, 3'-H / 4'-H / 6'-H), 7.64 (s, 2 H, olefin. H)

8.2.17. (Z)-2-[4-[(Z)-1-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dimethoxyphenyl]-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 43a



Eine Suspension aus 1,58 g (7,3 mmol) 1,4-Bis(cyanomethyl)-2,5-dimethoxybenzol 26 und 4 g (14,6 mmol) 2,5-Dihexylbenzaldehyd 5 in 110 ml THF und 55 ml *t*-Butanol wird auf 50 °C erhitzt, so daß eine homogene Lösung entsteht. Nach Zugabe von 1,64 g (14,6 mmol) Kalium-*tert*-butylat wird die Mischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt, dann durch Zugabe von 2 N HCl neutralisiert. Die organische Phase wird mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Verhältnis der Stereoisomere beträgt im Rohprodukt *Z,Z* : *E,Z* : *E,E* = 86 : 9 : 5. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (15:1) gereinigt, wodurch man 3,24 g (61 %) eines gelben, hochviskosen Öls erhält, bei dem es sich hauptsächlich um das (*Z,Z*)-Isomere handelt, verunreinigt mit etwas (*E,Z*). Nach Zugabe von Hexan fällt im Kühlschrank das reine (*Z,Z*)-Isomere als gelber Feststoff aus (2,98 g, mp: 89°C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 (m, 12 H, CH₃), 1.29 (m, 24 H, (CH₂)₃), 1.61 (m, 8 H, CH₂), 2.63 (t, 8 H, Ar-CH₂), 3.92 (s, 6 H, OCH₃), 7.15 (s, 6 H, 3-H / 4-H / 6-H), 7.77 (s, 2 H, 3'-H), 8.01 (s, 2 H, olefin. H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 / 14.1 (4 C, CH₃), 22.6 / 29.0 / 29.3 / 31.3 / 31.4 / 31.7 / 31.8 / 33.4 / 35.6 (20 C, teilweise überlagert, CH₂), 56.5 (2 C, OCH₃), 109.6 (2 C_q, olefin. C_q), 113.7 (2 C, C-3'), 117.9 (2 C_q, CN), 125.0 (2 C_q, C-1'), 128.3 / 129.5 / 130.4 (6 C, C-3 / C-4 / C-6), 132.7 (2 C_q, C-1), 139.6 / 141.0 (4 C_q, C-2 / C-5), 146.7 (2 C, olefin. CH), 151.2 (2 C_q, C-2')

FD-MS:

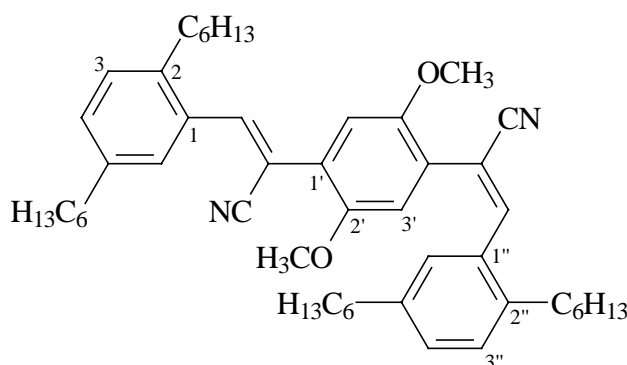
m/z [%] = 729.3 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2990, 2910, 2840, 2210, 1500, 1450, 1380, 1330, 1260, 1210, 1040, 860, 830

$\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2$ (729.1): berechnet: C 82.37, H 9.40, N 3.84; gefunden: C 82.38, H 9.33, N 3.79

8.2.18. (Z)-2-[4-[(E)-1-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dimethoxyphenyl]-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 43b

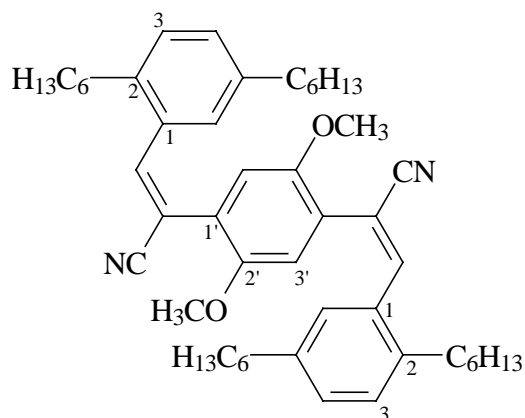


Die Durchführung der Knoevenagel-Reaktion ist bei der Darstellung des entsprechenden (Z,Z)-Isomeren 43a beschrieben. Das (E,Z)-Isomere wird bereits bei der Reaktion gebildet, allerdings in untergeordnetem Maße. Das (Z,Z)-Isomere isomerisiert sowohl als reiner Feststoff als auch in Lösung (CHCl_3) unter dem Einfluß von Tageslicht teilweise zum (E,Z)- und auch zum (E,E)-Isomeren (photostationäres Gleichgewicht: Z,Z : Z,E : E,E = 13 : 68 : 19). Der Feststoff (Z,Z) nimmt dabei aufgrund der Bildung der anderen, flüssigen Isomere eine "klebrige" Konsistenz an. Säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether / Diethylether 15:1) gelingt eine Trennung vom ursprünglichen (Z,Z)-Isomeren, die beiden übrigen Isomere fallen jedoch als Mischfraktion an, die nicht weiter aufgetrennt werden kann.

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

δ = 0.84 (m, 12 H, CH_3), 1.29 (m, 24 H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.60 (m, 8 H, CH_2), 2.29 (t, 2 H, Ar- CH_2), 2.62 (m, 6 H, Ar- CH_2), 3.56 / 3.73 (2 s, je 3 H, OCH_3), 6.59 (s, 1 H, 3'-H), 6.65 (br. s, 1 H, 6''-H), 6.97 (dd, 1 H, 4''-H), 7.05 (s, 1 H, 6'-H), 7.07 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 7.6$ Hz, 1 H, 3''-H), 7.12 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 7.9$ Hz, 1 H, 3-H), 7.14 (m, 1 H, 4-H), 7.63 (s, 1 H, olefin. H), 7.72 (br. s, 1 H, 6-H), 7.94 (s, 1 H, olefin. H)

8.2.19. (*E*)-2-[4-[(*E*)-1-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-2,5-dimethoxyphenyl]-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril **43c**

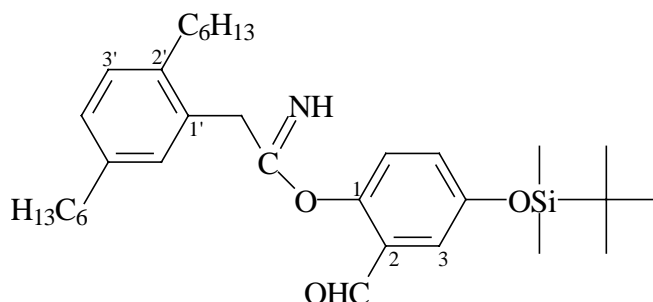


Die Durchführung der Knoevenagel-Reaktion sowie die Isomerisierung sind bei den beiden anderen Isomeren **43a,b** des Distyrylbenzols beschrieben.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.83 / 0.86 (t / m, 12 H, CH₃), 1.09 - 1.34 (m, 24 H, (CH₂)₃), 1.58 (m, 8 H, CH₂), 2.29 / 2.60 (2 t, je 4 H, Ar-CH₂), 3.37 (s, 6 H, OCH₃), 6.50 (s, 2 H, 3'-H), 6.60 (br. s, 2 H, 6-H), 6.97 (m, 2 H, 4-H), 7.05 (d, ³J_{ortho} = 8.2 Hz, 2 H, 3-H), 7.58 (s, 2 H, olefin. H)

8.2.20. 2-(2,5-Dihexylphenyl)essigsäureimido-[4-(dimethyl-*tert*-butylsilyloxy)-2-formylphenyl]ester **44**



In 30 ml THF und 15 ml *t*-Butanol werden 0,5 g (1,75 mmol) 2,5-Dihexylbenzylcyanid **13** und 0,64 g (1,75 mmol) 2,5-Bis(dimethyl-*tert*-butylsilyloxy)benzaldehyd **30** gelöst. Nach Zugabe von 0,22 g (1,93 mmol) Kalium-*tert*-butylat wird die Suspension 5 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 2 N HCl neutralisiert und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die

organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (3:1) liefert 462 mg (49 %) des Imidocarbonsäureesters als gelbes Öl. Zum Schluß eluiert man nicht umgesetzte Reste des einfach entschützten Benzaldehyd.

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

δ = 0.17 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.86 (m, 6 H, Hexyl- CH_3), 0.97 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 1.29 (m, 12 H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.55 (m, 4 H, CH_2), 2.55 (m, 4 H, Ar- CH_2), 3.67 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})$), 6.86 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 8.8$ Hz, 1 H, 6-H), 6.95 (d, $^4J_{\text{meta}} = 2.9$ Hz, 1 H, 3-H), 7.04 (dd, $^3J_{\text{ortho}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{meta}} = 2.9$ Hz, 1 H, 5-H), 7.06 (dd, $^3J_{\text{ortho}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{meta}} = 1.5$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.09 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 7.6$ Hz, 1 H, 3'-H), 7.16 (br. s, 1 H, 6'-H)

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

δ = -4.5 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 14.1 (2 C, Hexyl- CH_3), 21.3 (1 C_q, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 22.6 / 29.0 / 29.3 / 31.4 / 31.7 (8 C, Hexyl- CH_2), 25.6 (3 C, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.5 (1 C, $\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})$), 32.4 / 35.4 (2 C, Ar- CH_2), 118.4 / 122.7 / 128.4 (3 C, C-3 / C-5 / C-6), 120.4 (1 C_q, C-2), 127.5 (1 C_q, C-1'), 128.9 / 129.5 / 130.0 (3 C, C-3' / C-4' / C-6'), 137.7 (2 C_q, C-2' / C-5'), 141.4 (1 C_q, C-1), 148.3 (1 C_q, C-4), 156.3 (1 C_q, C=NH), 196.1 (1 C, CHO)

FD-MS:

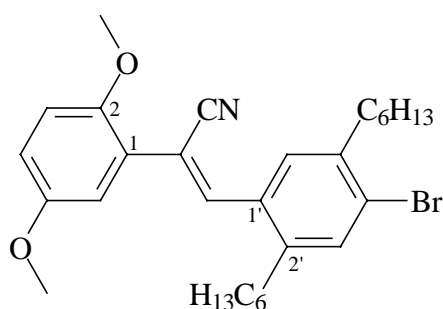
m/z [%] = 538.2 [1] ($\text{M}^{+\bullet}$), 285.9 [100], 252.7 [51]

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3140, 2910, 2840, 2240, 1650, 1610, 1575, 1470, 1355, 1310, 1260, 1140, 960, 875, 835, 780, 720

$\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{NO}_3\text{Si}$ (537.9): berechnet: C 73.69, H 9.56, N 2.60; gefunden: C 74.06, H 9.81, N 2.70

8.2.21. (Z)-2-(2,5-Dimethoxyphenyl)-3-(4-brom-2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 45



Zu einer Lösung von 1,92 g (10,85 mmol) (2,5-Dimethoxyphenyl)acetonitril **27** und 3,83 g (10,85 mmol) 4-Brom-2,5-dihexylbenzaldehyd **14** in 120 ml THF und 60 ml *t*-Butanol werden 1,24 g (11,07 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Die Mischung wird 3 h bei 40 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, mit 2 N HCl neutralisiert und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (10:1) als Laufmittelgemisch gereinigt, was 3,81 g (69 %) des (*Z*)-Isomeren als gelbes Öl mit einem geringen Anteil an (*E*)-Isomerem liefert.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.85 (m, 6 H, CH₃), 1.31 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.59 (m, 4 H, CH₂), 2.57 / 2.73 (2 t, je 2 H, Ar-CH₂), 3.80 / 3.86 (2 s, je 3 H, OCH₃), 6.90 (m, 2 H, 3-H / 4-H), 7.03 (br. s, 1 H, 6-H), 7.39 (s, 1 H, olefin. H), 7.75 / 7.76 (2 s, je 1 H, 3'-H / 6'-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (2 C, CH₃), 22.5 / 22.6 / 29.1 / 29.9 / 30.9 / 31.5 / 31.6 / 31.7 (8 C, CH₂), 32.9 / 35.8 (2 C, Ar-CH₂), 55.9 / 56.4 (2 C, OCH₃), 111.1 (1 C_q, olefin. C_q), 113.1 / 115.3 / 115.5 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 117.7 (1 C_q, CN), 124.7 (1 C_q, C-1), 126.1 (1 C_q, C-4'), 129.8 / 133.4 (2 C, C-3' / C-6'), 133.3 (1 C_q, C-1'), 140.1 (1 C, olefin. CH), 141.3 / 144.6 (2 C_q, C-2' / C-5'), 151.3 / 153.8 (2 C_q, C-2 / C-5)

FD-MS:

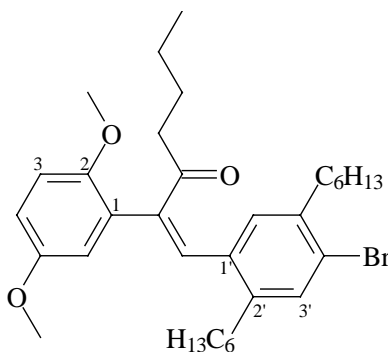
m/z [%] = 513.9 [71] / 511.8 [100] (M⁺, Br-Isotopenmuster)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2940, 2905, 2840, 2205, 1490, 1450, 1280, 1220, 1170, 1040, 1020

C₂₉H₃₈BrNO₂ (512.5): berechnet: C 67.96, H 7.47, N 2.73; gefunden: C 67.55, H 7.64, N 2.74

8.2.22. (1Z)-1-(4-Brom-2,5-dihexylphenyl)-2-(2,5-dimethoxyphenyl)-1-hepten-3-on **46**



3,5 g (6,8 mmol) des Brom-Stilbens **45** werden unter Argonatmosphäre in 60 ml trockenem Diethylether auf 0 °C gekühlt. Durch ein Septum werden 3,5 ml (9,5 mmol) einer 2,7 M Butyllithiumlösung in Hexan injiziert, die Lösung wird 45 min bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von 1,6 ml (20,6 mmol) trockenem DMF wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. (DMF-Zugabe erfolgte aufgrund der beabsichtigten Bouveault-Reaktion zur Herstellung des Stilbenaldehyden, sollte zur Darstellung des erhaltenen Produkts nicht nötig sein.) Es werden 100 ml 2 N HCl zugegeben, die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel liefert als Hauptfraktion (1,63 g; 42 %) das Produkt mit einem geringen Anteil des (*E*)-Isomeren in Form eines orangefarbenen Öls.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 (m, 9 H, CH₃), 1.13-1.30 (m, 16 H, CH₂), 1.58 (m, 4 H, CH₂), 2.32 (m, 2 H, Ar-CH₂), 2.48 (t, 2 H, CH₂), 2.59 (t, 2 H, Ar-CH₂), 3.58 / 3.69 (2 s, je 3 H, OCH₃), 6.39 (d, ⁴J_{meta} = 1.7 Hz, 6-H), 6.59 (s, 1 H, 6'-H), 6.79 (m, 2 H, 3-H / 4-H), 7.25 (s, 1 H, 3'-H), 7.64 (s, 1 H, olefin. H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 13.9 / 14.1 (3 C, CH₃), 22.3 / 22.5 / 22.6 / 26.5 / 28.8 / 29.2 / 29.4 / 30.9 / 31.6 / 31.7 / 39.2 (11 C, CH₂), 33.0 / 35.2 (2 C, Ar-CH₂), 55.6 / 55.9 (2 C, OCH₃), 111.8 / 114.1 / 116.9 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 124.5 / 126.9 (2 C_q, C-1 / C-4'), 131.1 / 132.9 (2 C, C-3' / C-6'), 133.5 (1 C_q, C-1'), 135.3 (1 C, olefin. CH), 138.7 / 139.1 (2 C_q, C-2' / C-5'), 141.8 (1 C_q, olefin. C_q), 151.8 / 153.7 (2 C_q, C-2 / C-5), 202.0 (1 C_q, CO)

FD-MS:

m/z [%] = 572.9 [71] / 570.9 [100] (M⁺, Br-Isotopenmuster)

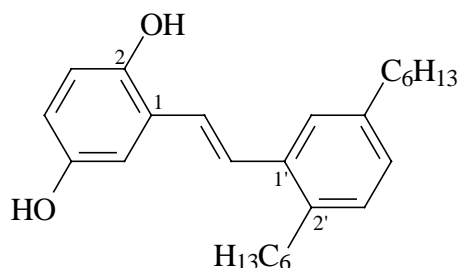
IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2840, 1670, 1580, 1490, 1455, 1410, 1370, 1265, 1210, 1170, 1140, 1070, 1040, 1020, 905, 800, 720

C₃₃H₄₇BrO₃ (571.7): berechnet: C 69.34, H 8.29; gefunden: C 69.70, H 8.19

8.3. Abspaltung der Schutzgruppen

8.3.1. (*E*)-2-[2-(2,5-Dihexylphenyl)ethenyl]hydrochinon 47



Zu einer Lösung von 3,59 g (8,8 mmol) (*E*)-1-(2,5-Dihexylphenyl)-2-(2,5-dimethoxyphenyl)-ethen **33** in 350 ml Dichlormethan werden unter Eiskühlung 42,65 ml (42,65 mmol) einer 1 molaren Lösung Bortribromid in Hexan durch ein Septum injiziert. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Mischung auf 300 ml Eiswasser gegeben und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel unter Verwendung von Petrolether / Essigsäureethylester (3:2) als Laufmittel gereinigt. Man erhält 1,57 g (47 %) des Hydrochinonderivats als Flüssigkeit, die sich im Kühlschrank zu einer grauen Masse verfestigt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.85 (m, 6 H, CH₃), 1.28 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.58 (m, 4 H, CH₂), 2.58 / 2.67 (2 t, je 2 H, Ar-CH₂), 6.63 (dd, ³J_{ortho} = 8.5 Hz, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 1 H, 4-H), 6.70 (d, ³J_{ortho} = 8.5 Hz, 1 H, 3-H), 6.98 (d, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 1 H, 6-H), 7.01 (dd, ³J_{ortho} = 7.9 Hz, ⁴J_{meta} = 1.5 Hz, 1 H, 4'-H), 7.06 (d, ³J_{ortho} = 7.9 Hz, 1 H, 3'-H), 7.15 / 7.31 (2 d, ³J_{trans} = 16.1 Hz, je 1 H, olefin. H), 7.41 (br. s, 1 H, 6'-H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (2 C, CH₃), 22.6 / 29.1 / 29.2 / 31.2 / 31.5 / 31.7 / 31.8 (8 C, teilweise überlagert, CH₂), 33.1 / 35.7 (2 C, Ar-CH₂), 113.3 / 115.4 / 117.0 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 123.4 / 125.7 / 127.9 / 128.8 / 129.5 (5 C, aromat. und olefin. CH), 126.2 (1 C_q, C-1), 135.6 / 138.0 / 140.7 (3 C_q, C-1' / C-2' / C-5'), 147.2 / 149.6 (2 C_q, C-2 / C-5)

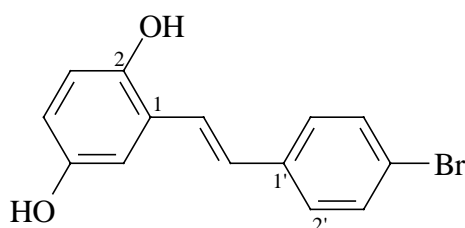
EI-MS:

m/z [%] = 380.3 [100] ($M^{+\bullet}$), 309.0 [15] ($M^{+\bullet}-C_5H_{11}$)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3320, 2950, 2920, 2850, 1580, 1490, 1460, 1370, 1305, 1190, 975, 810, 740

$C_{26}H_{36}O_2$ (380.3): berechnet: C 82.06, H 9.53; gefunden: C 81.79, H 9.66

8.3.2. (E)-2-[2-(4-Bromphenyl)ethenyl]hydrochinon 48

Zu einer Lösung von 2,0 g (6,3 mmol) (E)-1-(4-Bromphenyl)-2-(2,5-dimethoxyphenyl)ethen **34** in 240 ml Dichlormethan werden unter Eiskühlung 31,3 ml (31,3 mmol) einer 1 molaren Lösung Bortribromid in Hexan durch ein Septum injiziert. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Mischung auf 350 ml Eiswasser gegeben und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel unter Verwendung von Petrolether / Essigsäureethylester (5:3) als Laufmittel gereinigt. Man erhält 693 mg (38 %) des Hydrochinonderivats als farbloses Pulver, das einen Schmelzpunkt von 195 °C aufweist.

 1H -NMR (200 MHz, DMSO- d_6):

δ = 6.54 (dd, $^3J_{ortho} = 8.8$ Hz, $^4J_{meta} = 2.9$ Hz, 1 H, 4-H), 6.67 (d, $^3J_{ortho} = 8.8$ Hz, 1 H, 3-H), 6.93 (d, $^4J_{meta} = 2.9$ Hz, 1 H, 6-H), 7.05 / 7.36 (2 d, $^3J_{trans} = 16.6$ Hz, 2 H, olefin. H), 7.48 / 7.54 (2 d, $^3J = 8.8$ Hz, je 2 H, 2'-H / 3'-H), 8.80 / 9.13 (2 s, je 1 H, OH)

 ^{13}C -NMR (50 MHz, DMSO- d_6):

δ = 111.9 / 116.1 / 116.6 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 119.1 (1 C_q , C-1), 123.7 (1 C_q , C-4'), 124.7 / 126.1 (2 C, olefin. C), 128.1 / 131.5 (4 C, C-2' / C-3'), 136.9 (1 C_q , C-1'), 147.9 / 149.9 (2 C_q , C-2 / C-5)

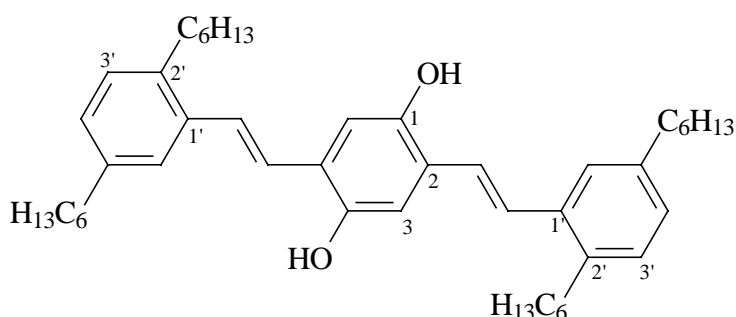
EI-MS:

m/z [%] = 292.1 [95] / 290.1 [100] ($M^{+\bullet}$, Br-Isotopenmuster), 211.0 [10] ($M^{+\bullet}$ -Br)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3240, 3060, 1600, 1490, 1460, 1240, 1200, 1080, 1015, 980, 970, 855, 810, 755

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ (291.2): berechnet: C 57.76, H 3.81; gefunden: C 57.41, H 3.98

8.3.3. (*E,E*)-2,5-Bis(2,5-dihexylstyryl)hydrochinon 49

Ein 100-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Septum wird mehrmals evakuiert und mit Argon belüftet. Es werden 30 ml frisch destilliertes THF und 3,5 ml (20,1 mmol) Diphenylphosphin injiziert. Nach 45 minütigem Kühlen im Eisbad auf 0 °C werden 8,2 ml (22,1 mmol) einer 2,7 M Butyllithium-Lösung in Hexan zugegeben. Die resultierende rote Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt, woraufhin 1,36 g (2,0 mmol) (*E,E*)-2,5-Bis(2,5-dihexylstyryl)-1,4-dimethoxybenzol **36** in 20 ml trockenem THF injiziert werden. Die Reaktionsmischung wird 5 h unter Rückfluß, anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird abgebrochen, indem die Mischung auf 200 ml Wasser gegeben wird. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Die zurückbleibende orange-gelbe, viskose Flüssigkeit muß mehrfach säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt werden, um die Reste an Phosphinverbindungen vollständig zu entfernen. Dabei wird zunächst Petrolether / Essigsäureethylester im Verhältnis 4:1, später 15:1 als Laufmittel verwendet. Man erhält 314 mg (24 %) einer gelben, z. T. kristallinen Substanz.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆):

δ = 0.83 (t, 12 H, CH₃), 1.27 (m, 24 H, (CH₂)₃), 1.53 (m, 8 H, CH₂), 2.56 / 2.67 (2 t, je 4 H, Ar-CH₂), 6.99 (d, 2 H, 4'-H), 7.04 (s, 2 H, 3-H / 5-H), 7.07 (d, ³J_{ortho} = 7.8 Hz, 2 H, 3'-H), 7.20 / 7.29 (2 d, J_{trans} = 16.0 Hz, je 2 H, olefin. H), 7.41 (br. s, 2 H, 6'-H), 9.15 (s, 2 H, OH)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 14.1 (4 C, CH₃), 22.6 / 29.1 / 29.3 / 31.3 / 31.6 / 31.8 (16 C, teilweise überlagert, (CH₂)₄), 33.1 / 35.7 (4 C, Ar-CH₂), 113.9 (2 C, C-3 / C-5), 123.2 / 125.5 / 125.6 / 128.3 / 129.6 (10 C, aromat. und olefin. CH), 127.9 (2 C_q, C-2 / C-5), 135.6 (2 C_q, C-1'), 138.1 (2 C_q, C-2'), 140.7 (2 C_q, C-5'), 147.4 (2 C_q, C-1 / C-4)

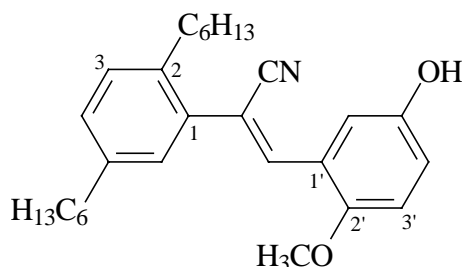
FD-MS:

m/z [%] = 651.0 [100] (M⁺•), 1301.7 [20] (M²⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3240, 2940, 2900, 2830, 1480, 1450, 1420, 1365, 1170, 960, 720

C₄₆H₆₆O₂ (650.5): berechnet: C 84.87, H 10.22; gefunden: C 84.45, H 10.37

8.3.4. (Z)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(5-hydroxy-2-methoxyphenyl)acrylnitril 50a

Zu einer Lösung von 1,5 g (3,46 mmol) einer (E/Z)-Mischung des als Dimethylether geschützten Hydrochinonderivats **39** in 200 ml Dichlormethan werden unter Eiskühlung 17,3 ml (17,3 mmol) einer 1 molaren Lösung von Bortribromid in Heptan durch ein Septum injiziert. Die Reaktionsmischung wird 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, mit Eiswasser hydrolysiert und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. In einer ersten säulenchromatographischen Reinigung des Rückstands über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (5:4) als Laufmittel wird zunächst die (E/Z)-Mischung der Monomethoxyverbindung (1,10 g, 76 %, Z:E = 60:40) von den polareren

Reaktionsprodukten (Hydrochinon **51**, siehe dort) abgetrennt. Die Trennung der Stereoisomere erfolgt unter der Verwendung von Toluol als Laufmittel, wobei man zuerst 430 mg des (*E*)-Isomeren, später 650 mg des (*Z*)-Isomeren eluiert. Es handelt sich in beiden Fällen um leicht gelb gefärbte, viskose Öle.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.85 (m, 6 H, CH₃), 1.28 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.60 (m, 4 H, CH₂), 2.58 / 2.72 (2 t, je 2 H, Ar-CH₂), 3.78 (s, 3 H, OCH₃), 5.41 (br. s, 1 H, OH), 6.82 (d, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, 1 H, 3'-H), 6.93 (dd, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 1 H, 4'-H), 7.08 (br. s, 1 H, 6-H), 7.14 (m, 2 H, 3-H / 4-H), 7.49 (s, 1 H, olefin. H), 7.71 (d, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 1 H, 6'-H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (2 C, CH₃), 22.5 / 29.0 / 29.2 / 31.0 / 31.3 / 31.6 / 31.7 / 32.7 / 35.4 (10 C, CH₂, teilweise überlagert), 56.2 (1 C, OCH₃), 110.8 (1 C_q, olefin. C_q), 112.4 / 114.4 / 118.8 (3 C, C-3' / C-4' / C-6'), 118.7 (1 C_q, CN), 123.3 (1 C_q, C-1'), 129.1 / 129.6 / 129.7 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 135.0 (1 C_q, C-1), 138.3 (1 C, olefin. CH), 141.0 / 141.5 (2 C_q, C-2 / C-5), 149.6 / 152.2 (2 C_q, C-2' / C-5')

FD-MS:

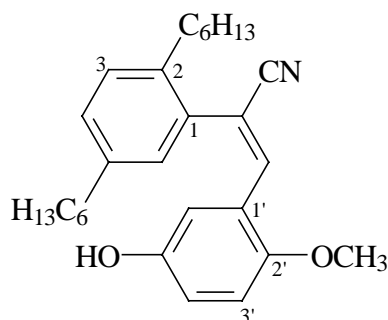
m/z [%] = 419.9 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3350, 2910, 2840, 2210, 1490, 1460, 1430, 1220, 1170, 1030

C₂₈H₃₇N₁O₂ (419.3): berechnet: C 80.15, H 8.89, N 3.34; gefunden: C 79.94, H 8.50, N 3.44

8.3.5. (*E*)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(5-hydroxy-2-methoxyphenyl)acrylnitril **50b**



Die Durchführung der Methyletherspaltung mit Bortribromid sowie die Trennung der beiden stereoisomeren Monomethoxyverbindungen sind bei der Darstellung des analogen (*Z*)-Isomeren **50a** beschrieben.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.83 (m, 6 H, CH₃), 1.22 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.50 (m, 4 H, CH₂), 2.51 (m, 4 H, Ar-CH₂), 3.81 (s, 3 H, OCH₃), 6.08 (d, ⁴J_{meta} = 2.3 Hz, 1 H, 6'-H), 6.71 (m, 2 H, 4'-H / 3'-H), 6.97 (d, ⁴J_{meta} = 1.8 Hz, 1 H, 6-H), 7.10 (dd, ³J_{ortho} = 7.9 Hz, ⁴J_{meta} = 1.8 Hz, 1 H, 4-H), 7.15 (d, ³J_{ortho} = 7.9 Hz, 1 H, 3-H), 7.73 (s, 1 H, olefin. H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (2 C, CH₃), 22.5 / 22.6 / 28.8 / 29.3 / 30.3 / 31.2 / 31.5 / 31.6 / 32.7 / 35.2 (10 C, CH₂), 56.2 (1 C, OCH₃), 112.2 / 115.9 / 118.3 (3 C, C-3' / C-4' / C-6'), 112.8 (1 C_q, olefin. C_q), 120.4 (1 C_q, CN), 123.3 (1 C_q, C-1'), 129.4 / 129.4 / 129.9 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 131.9 (1 C_q, C-1), 138.3 (1 C, olefin. CH), 139.4 / 141.5 (2 C_q, C-2 / C-5), 148.7 / 152.4 (2 C_q, C-2' / C-5')

FD-MS:

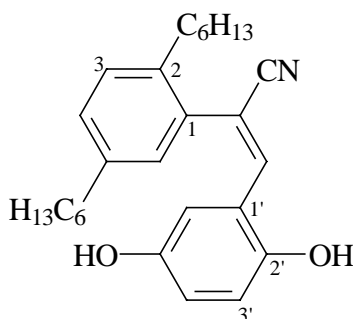
m/z [%] = 419.9 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3350, 2910, 2840, 2210, 1480, 1450, 1210, 1170, 1030

C₂₈H₃₇N₁O₂ (419.3): berechnet: C 80.15, H 8.89, N 3.34; gefunden: C 80.20, H 9.28, N 3.28

8.3.6. (*E*)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(2,5-dihydroxyphenyl)acrylnitril **51**



Die Durchführung der Methyletherspaltung mit Bortribromid ist bei der Darstellung der (*Z*)-Monomethoxyverbindung **50a** beschrieben. Nach der Abtrennung der Monomethylether

werden die polaren Reaktionsprodukte einer weiteren säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (1:1) als Laufmittel unterworfen. Dabei eluiert man als erste Fraktion 141 mg (10 %) eines gelblichen Öls, das sich als Chromenderivat herausstellt (siehe unten, Verbindung **52**), als zweite Fraktion erhält man 169 mg (12 %) des (*E*)-Hydrochinonderivats **51**, das sich mit der Zeit z. T. verfestigt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.83 (m, 6 H, CH₃), 1.24 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.50 (m, 4 H, CH₂), 2.50 / 2.55 (2 t, je 2 H, Ar-CH₂), 4.20 (s, 1 H, OH), 4.96 (s, 1 H, OH), 6.04 (br. s, 1 H, 6'-H), 6.62 (br. s, 2 H, 3'-H / 4'-H), 6.98 (d, ⁴J_{meta} = 1.5 Hz, 1 H, 6-H), 7.12 (dd, ³J_{ortho} = 7.9 Hz, ⁴J_{meta} = 1.5 Hz, 1 H, 4-H), 7.17 (d, ³J_{ortho} = 7.9 Hz, 1 H, 3-H), 7.70 (s, 1 H, olefin. H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (2 C, CH₃), 22.5 / 22.6 / 28.8 / 29.3 / 29.7 / 30.4 / 31.2 / 31.6 / 32.7 / 35.3 (10 C, CH₂), 112.8 (1 C_q, olefin. C_q), 115.4 / 117.0 / 118.9 (3 C, C-3' / C-4' / C-6'), 120.3 (1 C_q, CN), 121.7 (1 C_q, C-1'), 129.5 / 129.6 / 130.0 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 131.7 (1 C_q, C-1), 138.3 (1 C, olefin. CH), 139.3 / 141.6 (2 C_q, C-2 / C-5), 148.7 / 148.8 (2 C_q, C-2' / C-5')

FD-MS:

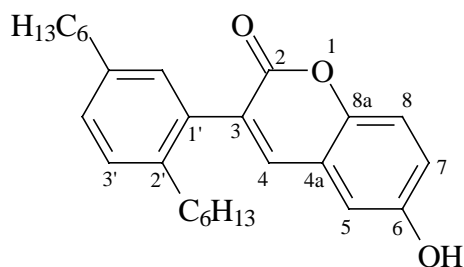
m/z [%] = 405.8 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3300, 2900, 2840, 2210, 1490, 1450, 1330, 1190, 810

C₂₇H₃₅N₁O₂ (405.6): berechnet: C 79.96, H 8.70, N 3.45; gefunden: C 79.92, H 8.83, N 3.41

8.3.7. 3-(2,5-Dihexylphenyl)-6-hydroxy-2H-chromen-2-on **52**



Das Chromenderivat entsteht bei der Methyletherspaltung einer (*E/Z*)-Mischung von 2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(2,5-dimethoxyphenyl)acrylnitril **39** mit Bortribromid. Die

Reaktionsführung ist daher bei der Darstellung der (*Z*)-Monomethoxyverbindung **50a** beschrieben. Die Isolierung erfolgt säulenchromatographisch durch Trennung vom ebenfalls entstandenen (*E*)-Hydrochinon **51**, siehe dort (Ausbeute: 10 %, 141 mg einer hellgelben Flüssigkeit).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.83 (m, 6 H, CH₃), 1.23 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.57 (m, 4 H, CH₂), 2.50 / 2.57 (2 t, je 2 H, Ar-CH₂), 6.90 (d, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 1 H, arom. H), 6.99 (d, ⁴J_{meta} = 1.8 Hz, 1 H, arom. H), 7.01 (dd, ³J_{ortho} = 11.4 Hz, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 1 H, arom. H), 7.13 (dd, ³J_{ortho} = 7.9 Hz, ⁴J_{meta} = 1.8 Hz, 1 H, arom. H), 7.19 (d, ³J_{ortho} = 7.9 Hz, 1 H, arom. H), 7.27 (d, ³J_{ortho} = 11.4 Hz, 1 H, arom. H), 7.51 (s, 1 H, olefin. CH)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 / 14.1 (2 C, CH₃), 22.5 / 22.6 / 29.1 / 29.2 / 30.9 / 31.4 / 31.6 / 31.7 / 32.9 / 35.4 (10 C, CH₂), 112.4 / 117.5 / 119.8 (3 C, C-5 / C-7 / C-8), 119.9 (1 C_q, C-3), 129.0 / 129.1 / 129.9 (3 C, C-3' / C-4' / C-6'), 130.1 / 134.0 (2 C_q, C-4a / C-1'), 138.7 / 140.4 (2 C_q, C-2' / C-5'), 141.8 (1 C, C-4), 147.8 (1 C_q, C-8a), 153.0 (1 C_q, C-6), 161.7 (1 C_q, C-2)

FD-MS:

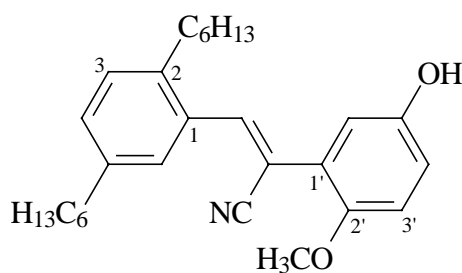
m/z [%] = 406.8 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3340, 2980, 2920, 2850, 1680, 1570, 1490, 1440, 1300, 1230, 1140, 910, 820, 730

C₂₇H₃₄O₃ (406.6): berechnet: C 79.77, H 8.43; gefunden: C 79.40, H 8.82

8.3.8. (*Z*)-2-(5-Hydroxy-2-methoxyphenyl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril **53a**



Zu einer Lösung von 1 g (2,31 mmol) des als Dimethylether geschützten (*Z*)-Hydrochinonderivats **40** in 200 ml Dichlormethan werden unter Eiskühlung 14 ml (14 mmol) einer 1 molaren Lösung von Bortribromid in Heptan durch ein Septum injiziert. Die Reaktionsmischung wird 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, mit Eiswasser hydrolysiert und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Über Nacht verfestigt sich der Rückstand zum Teil. Die säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (5:3) als Laufmittel liefert als erste Fraktion 110 mg der (*E*)-Monomethoxyverbindung **53b** als farbloses Öl, gefolgt von einer Mischfraktion der beiden Stereoisomere (290 mg). Als nächstes eluiert man 180 mg der (*Z*)-Monomethoxyverbindung **53a**, die sich im Kühlschrank verfestigt. Schließlich erhält man 140 mg des (*Z*)-Hydrochinons **54** als gelbes Öl. Der Gesamtumsatz beträgt 72 % (Stereoisomerenverhältnis der Monomethoxyverbindungen: *Z* : *E* = 62 : 38).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.85 (m, 6 H, CH₃), 1.29 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.57 (m, 4 H, CH₂), 2.61 (m, 4 H, Ar-CH₂), 3.84 (s, 3 H, OCH₃), 4.90 (br. s, 1 H, OH), 6.82 (dd, ³J_{ortho} = 8.5 Hz, ⁴J_{meta} = 2.6 Hz, 1 H, 4'-H), 6.86 (d, ³J_{ortho} = 8.5 Hz, 1 H, 3'-H), 7.01 (d, ⁴J_{meta} = 2.6 Hz, 1 H, 6'-H), 7.13 (m, 2 H, 3-H / 4-H), 7.73 (br. s, 1 H, 6-H), 7.88 (s, 1 H, olefin. H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 13.9 / 14.0 (2 C, CH₃), 22.5 / 22.6 / 29.0 / 29.1 / 31.1 / 31.3 / 31.6 / 31.7 / 33.2 / 35.5 (10 C, CH₂), 110.1 (1 C_q, olefin. C_q), 113.4 / 116.6 / 116.8 (3 C, C-3' / C-4' / C-6'), 117.9 (1 C_q, CN), 125.0 (1 C_q, C-1'), 128.3 / 129.3 / 130.1 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 132.8 (1 C_q, C-1), 139.4 / 140.9 (2 C_q, C-2, C-5), 146.3 (1 C, olefin. CH), 149.8 / 151.3 (2 C_q, C-2' / C-5')

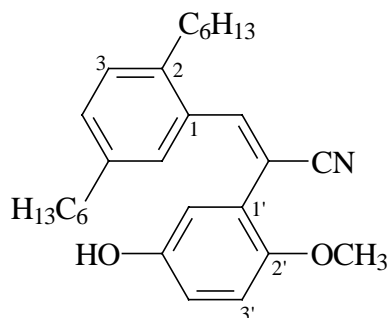
FD-MS:

m/z [%] = 420.0 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3380, 2910, 2840, 2220, 1500, 1450, 1420, 1220, 1030, 860, 810

C₂₈H₃₇N₁O₂ (419.3): berechnet: C 80.15, H 8.89, N 3.34; gefunden: C 80.16, H 8.98, N 3.26

8.3.9. (E)-2-(5-Hydroxy-2-methoxyphenyl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 53b

Die Durchführung der Methyletherspaltung mit Bortribromid ist bei der Darstellung des analogen (Z)-Isomeren 53a beschrieben. Das (E)-Isomere 53b fällt bei der säulenchromatographischen Reinigung als erste Fraktion an (farbloses Öl, 110 mg, 11 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 (m, 6 H, CH₃), 1.23 (m, 12 H (CH₂)₃), 1.57 (m, 4 H, CH₂), 2.25 / 2.61 (2 t, je 2 H, Ar-CH₂), 3.65 (s, 3 H, OCH₃), 6.52 (m, 1 H, 6'-H), 6.63 (br. s, 1 H, 6-H), 6.76 (m, 2 H, 3'-H / 4'-H), 6.94 (dd, ³J_{ortho} = 7.3 Hz, ⁴J_{meta} = 1.5 Hz, 1 H, 4-H), 7.05 (d, ³J_{ortho} = 7.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.55 (s, 1 H, olefin. H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 (2 C, CH₃), 22.4 / 22.6 / 28.6 / 29.2 / 30.9 / 31.1 / 31.6 / 31.7 / 33.2 / 35.1 (10 C, CH₂), 56.0 (1 C, OCH₃), 110.7 (1 C_q, olefin. C_q), 113.0 / 117.1 / 117.3 (3 C, C-3' / C-4' / C-6'), 119.9 (1 C_q, CN), 122.6 (1 C_q, C-1'), 128.9 / 129.2 / 129.7 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 132.4 (1 C_q, C-1), 139.2 / 145.1 (2 C_q, C-2 / C-5), 139.9 (1 C, olefin. CH), 149.7 / 151.2 (2 C_q, C-2' / C-5')

FD-MS:

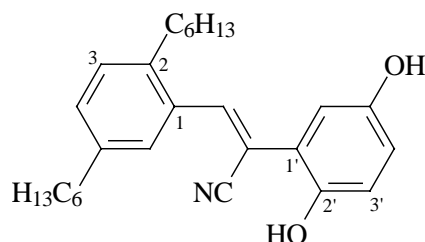
m/z [%] = 420.0 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3570, 2900, 2830, 2210, 1480, 1450, 1420, 1260, 1210, 1170, 1020, 910, 800, 740

C₂₈H₃₇N₁O₂ (419.3): berechnet: C 80.15, H 8.89, N 3.34; gefunden: C 80.23, H 8.72, N 3.25

8.3.10. (Z)-2-(2,5-Dihydroxyphenyl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 54



Die Durchführung der Methyletherspaltung mit Bortribromid ist bei der Darstellung der (Z)-Monomethoxyverbindung 53a beschrieben. Das Hydrochinon wird bei der säulenchromatographischen Reinigung als letzte Fraktion eluiert (gelbes Öl, 140 mg, 14 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.84 (m, 6 H, CH₃), 1.26 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.58 (m, 4 H, CH₂), 2.61 (m, 4 H, Ar-CH₂), 5.13 / 5.24 (2 s, je 1 H, OH), 6.74 (m, 2 H, 3'-H / 4'-H), 6.98 (m, 1 H, 6'-H), 7.14 (s, 2 H, 3-H / 4-H), 7.73 (br. s, 1 H, 6-H), 7.95 (s, 1 H, olefin. H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 / 14.1 (2 C, CH₃), 22.5 / 22.6 / 29.0 / 29.1 / 31.2 / 31.4 / 31.6 / 31.7 / 33.3 / 35.5 (10 C, CH₂), 109.5 (1 C_q, olefin. C_q), 116.2 / 117.1 / 117.9 (3 C, C-3' / C-4' / C-6'), 118.0 (1 C_q, CN), 122.6 (1 C_q, C-1'), 128.2 / 129.5 / 130.4 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 132.6 (1 C_q, C-1), 139.6 / 140.9 (2 C_q, C-2 / C-5), 146.8 (1 C, olefin. CH), 147.0 / 149.9 (2 C_q, C-2' / C-5')

FD-MS:

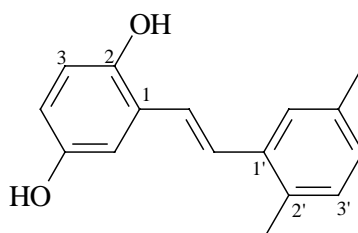
m/z [%] = 405.9 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3300, 2890, 2820, 2200, 1490, 1440, 1270, 1190, 750

C₂₇H₃₅N₁O₂ (405.6): berechnet: C 79.96, H 8.70, N 3.45; gefunden: C 79.52, H 8.75, N 3.17

8.3.11. (E)-2-[2-(2,5-Dimethylphenyl)ethenyl]hydrochinon 55



1,9 g (5,9 mmol) (*E*)-1-[2,5-Di(2-propenyloxy)phenyl]-2-(2,5-dimethylphenyl)ethen **35** werden in 230 ml frisch destilliertem THF gelöst. Nach Zugabe von 446 mg (11,8 mmol) Natriumborhydrid und 58 mg (0,05 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wird die Suspension 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, am 1. Tag werden noch je eine Spatelspitze Base und Katalysator zugegeben. Die Mischung wird auf 300 ml Wasser gegeben, mit einigen Tropfen 2 N HCl angesäuert und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt verfestigt sich über Nacht und wird einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel unter Verwendung von Petrolether / Essigsäureethylester (5:3) als Laufmittel unterzogen. Zunächst eluiert man dabei eine Mischfraktion aus der Mono-Allyloxyverbindung und einer durch Hydrierung entstandenen Mono-Propyloxyverbindung. Schließlich erhält man 0,95 g (67 %) eines farblosen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 167 °C.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

δ = 2.29 / 2.31 (2 s, je 3 H, CH₃), 6.53 (dd, ³J_{ortho} = 8.3 Hz, ⁴J_{meta} = 2.9 Hz, 1 H, 4-H), 6.67 (d, ³J_{ortho} = 8.3 Hz, 1 H, 3-H), 6.96 (m, 2 H, 6-H, 4'-H), 7.06 (d, ³J_{ortho} = 7.8 Hz, 1 H, 3'-H), 7.21 ("s", 2 H, olefin. H), 7.40 (br. s, 1 H, 6'-H), 8.75 / 9.05 (2 s, je 1 H, OH)

¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-d₆):

δ = 19.0 / 20.6 (2 C, CH₃), 111.9 / 115.7 / 116.5 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 124.3 / 124.7 / 124.9 / 125.2 / 127.8 / 130.2 (1 C_q: C-1 und 5 CH: C-3' / C-4' / C-6' / olefin. CH), 132.0 / 134.9 / 136.1 (3 C_q, C-1' / C-2' / C-5'), 147.7 / 149.9 (2 C_q, C-2 / C-5)

FD-MS:

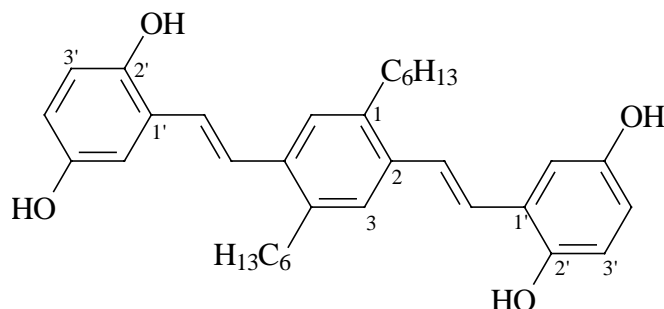
m/z [%] = 240.7 [100] (M⁺)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3180, 1585, 1490, 1440, 1220, 1200, 1180, 960, 810

C₁₆H₁₆O₂ (240.3): berechnet: C 79.97, H 6.71; gefunden: C 80.04, H 7.04

8.3.12. (*E,E*)-2,5-Bis[2,5-dihydroxystyryl]-1,4-dihexylbenzol **56**



Zu 600 mg (0,89 mmol) (*E,E*)-2,5-Bis[2,5-(2-propenyloxy)styryl]-1,4-dihexylbenzol **38** in 100 ml frisch destilliertem THF werden unter Stickstoff-Atmosphäre 133 mg (3,5 mmol) Natriumborhydrid und 41 mg (0,04 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, am 1. Tag erfolgt die weitere Zugabe einer Spatelspitze Natriumborhydrid. Die Mischung wird in 100 ml Wasser gegeben, mit 2 N HCl angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Petrolether / Essigsäureethylester (3:2) als Laufmittel gereinigt, was 200 mg (44 %) eines grünen Feststoffs liefert, der jenseits von 200 °C schmilzt.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

δ = 0.84 (m, 6 H, CH₃), 1.29 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.52 (m, 4 H, CH₂), 2.71 (m, 4 H, Ar-CH₂), 6.52 (dd, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, ⁴J_{meta} = 2.4 Hz, 2 H, 4'-H), 6.67 (d, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, 2 H, 3'-H), 6.91 (br. s, 2 H, 6'-H), 7.24 (br. "s", 4 H, olefin. H), 7.40 (s, 2 H, 3-H, 6-H), 8.76 / 9.07 (2 s, je 2 H, OH)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 13.87 (2 C, CH₃), 22.0 / 28.5 / 30.9 / 31.0 / 32.4 (10 C, CH₂), 111.9 (2 C, C-6'), 115.6 (2 C, C-4'), 116.5 (2 C, C-3'), 124.3 (2 C_q, C-1'), 124.5 (4 C, olefin. C), 126.1 (2 C, C-3 / C-6), 134.6 / 137.8 (je 2 C_q, C-1 / C-2 / C-4 / C-5), 147.8 (2 C_q, C-2'), 149.9 (2 C_q, C-5')

FD-MS:

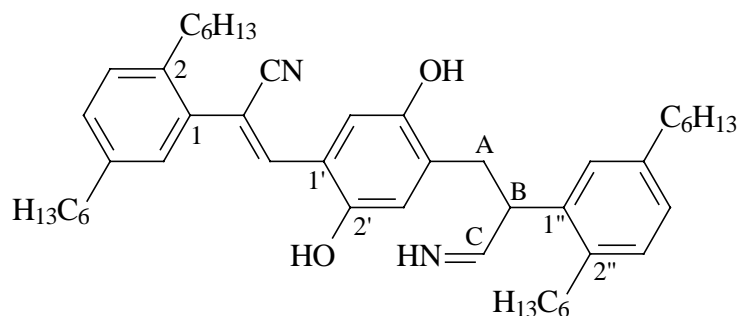
m/z [%] = 515.0 [100] (M+H)⁺

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3280, 2910, 2840, 1490, 1450, 1300, 1180, 955, 795

$C_{34}H_{42}O_4$ (514.3): berechnet: C 79.34, H 8.22; gefunden: C 79.27, H 8.50

8.3.13. (Z)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-{4-[2-(2,5-dihexylphenyl)-3-iminopropyl]-2,5-dihydroxyphenyl}acrylnitril 57



150 mg (0,19 mmol) des als Diallylether geschützten Hydrochinonderivats 42a werden in 30 ml frisch destilliertem THF gelöst. Nach Zugabe von 18 mg (0,48 mmol) Natriumborhydrid und 8,8 mg (0,008 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wird die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird auf 50 ml Wasser gegeben, mit einigen Tropfen 2 N HCl angesäuert und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel unter Verwendung von Petrolether / Essigsäureethylester (3:1) als Laufmittel unterzogen. Man erhält so 52 mg (39 %) des teilweise hydrierten Hydrochinonderivats 57 als leicht gelbes, viskoses Öl.

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

δ = 0.83 (m, 12 H, CH_3), 1.16 - 1.30 (m, 24 H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.51 / 1.57 (2 t, je 4 H, CH_2), 2.48 / 2.55 (2 t, je 4 H, Ar- CH_2), 2.71 (m, 1 H, A- CH_2), 2.95 (t, 1 H, A- CH_2), 3.17 (dd, $^3\text{J} = 13.3$ Hz, $^3\text{J} = 5.5$ Hz, 1 H, B-CH), 4.52 (dd, $^3\text{J} = 5.5$ Hz, $^4\text{J} = 10.2$ Hz, 1 H, „C“-CH), 6.70 (s, 1 H) und 6.96 (s, 1 H) [H-3' und H-6'], 6.94 (br. s, 1 H, aromat. H), 7.05 - 7.17 (m, 5 H, aromat. H / NH), 7.33 (br. s, 1 H, aromat. H)

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

δ = 14.1 (4 C, CH_3), 22.5 / 22.6 / 29.1 / 29.4 / 29.7 / 31.2 / 31.3 / 31.5 / 31.7 / 32.0 / 32.7 / 35.4 / 35.6 (20 C, Hexyl- CH_2 / A- CH_2 , teilweise überlagert), 33.5 (1 C, B-C), 112.3 / 119.1 (2 C, C-3' / C-6'), 118.3 (1 C_q , olefin. C_q), 121.2 (1 C_q , CN), 127.6 / 127.9 / 128.3 / 128.7 /

128.9 / 129.1 / 129.4 / 129.8 / 129.9 (9 C, C-3 / C-4 / C-6 / C-3'' / C-4'' / C-6'' / C-1 / C-1' / olefin. CH), 133.4 / 134.2 / 134.5 / 137.4 / 138.6 / 141.0 / 141.5 (7 C_q, C-1 / C-2 / C-5 / C-1'' / C-2'' / C-5'' / C-4'), 146.4 / 151.5 (2 C_q, C-2' / C-5'), 164.2 (1 C, CH=NH)

FD-MS:

m/z [%] = 704.7 [100] (M⁺)

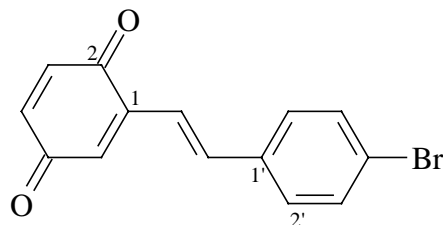
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3300, 3020, 2950, 2910, 2850, 2240, 1710, 1630, 1570, 1490, 1460, 1430, 1370, 1270, 1160, 1120, 830, 720, 690

C₄₈H₆₈N₂O₂ (705.1): berechnet: C 81.77, H 9.72, N 3.97; gefunden: C 81.45, H 9.60, N 4.20

8.4. Oxidation zu den monomeren Zielverbindungen

8.4.1. (*E*)-2-[2-(4-Bromphenyl)ethenyl]benzochinon **Ch2**



Zu einer Lösung von 500 mg (1,72 mmol) (*E*)-2-[2-(4-Bromphenyl)ethenyl]hydrochinon **48** in 40 ml trockenem Diethylether werden 727 mg (3,14 mmol) frisch hergestelltes Silber(I)oxid und 800 mg Magnesiumsulfat gegeben. Die Suspension wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, die Feststoffanteile werden abgetrennt, das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält das reine Chinon als Rückstand in quantitativer Ausbeute in Form eines dunkelroten Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 190 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 6.77 (m, 2 H, 3-H / 4-H), 6.85 (d, ⁴J_{meta} = 1.8 Hz, 1 H, 6-H), 7.06 / 7.37 (2 d, ³J_{trans} = 16.4 Hz, 2 H, olefin. H), 7.39 / 7.49 (2 d, ³J = 8.5 Hz, je 2 H, 2'-H / 3'-H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 120.1 (1 C_q, C-4'), 123.8 / 128.3 (2 C, olefin. C), 129.0 / 132.1 (4 C, C-2' / C-3'), 135.0 (1 C_q, C-1'), 136.6 / 136.7 / 136.8 (3 C, C-3 / C-4 / C-5), 141.7 (1 C_q, C-1), 186.8 / 187.5 (2 C_q, C-2 / C-5)

EI-MS:

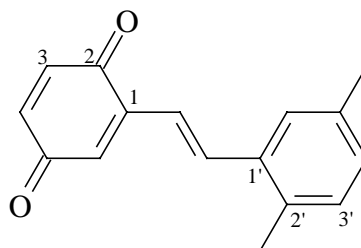
m/z [%] = 290.2 [93] / 288.4 [100] (M⁺, Br-Isotopenmuster), 209.7 [10] (M⁺-Br)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3040, 2920, 1655, 1620, 1570, 1490, 1405, 1310, 1085, 1010, 980, 910, 810

C₁₄H₉BrO₂ (289.0): berechnet: C 58.16, H 3.14; gefunden C 58.03, H 3.42

8.4.2. (*E*)-2-[2-(2,5-Dimethylphenyl)ethenyl]benzochinon **Ch3**



Eine Suspension aus 600 mg (2,5 mmol) (*E*)-2-[2-(2,5-Dimethylphenyl)ethenyl]hydrochinon **55**, gelöst in 140 ml trockenem Diethylether, 1,16 g (5 mmol) frisch hergestelltem Silber(I)oxid und 1,53 g Magnesiumsulfat wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird die überstehende Lösung abpipettiert, die Feststoffanteile werden mehrfach mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden unter vermindertem Druck eingengt, wobei man quantitativ das reine Chinon in Form eines roten Pulvers mit einem Schmelzpunkt jenseits von 200 °C erhält.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 2.33 / 2.37 (2 s, je 3 H, CH₃), 6.77 (m, 2 H, 3-H / 4-H), 6.87 (br. s, 1 H, 6-H), 7.00 / 7.69 (2 d, ³J_{trans} = 16.1 Hz, je 1 H, olefin. H), 7.06 (br. s, 2 H, 3'-H / 4'-H), 7.44 (br. s, 1 H, 6'-H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 19.3 / 21.0 (2 C, CH₃), 119.9 / 126.5 / 127.6 / 130.4 / 130.7 (5 C, C-3' / C-4' / C-6' / olefin. C), 134.1 / 134.7 / 135.9 (3 C_q, C-1' / C-2' / C-5'), 135.7 / 136.5 / 136.7 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 142.2 (1 C_q, C-1), 187.1 / 187.7 (2 C_q, C-2 / C-5)

FD-MS:

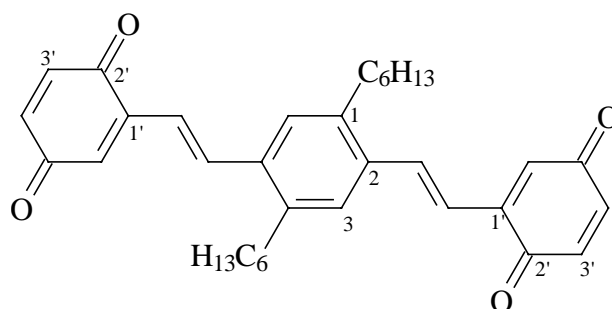
m/z [%] = 238.7 [51] (M⁺), 476.9 [100] (M²⁺)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3020, 2900, 1640, 1585, 1560, 1490, 1370, 1290, 1070, 960, 900, 800

C₁₆H₁₄O₂ (238.3): berechnet: C 80.65, H 5.92; gefunden: C 81.00, H 6.27

8.4.3. 2-((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(2,5-Dioxocyclohexa-1,3-dien-1-yl)ethenyl]-2,5-dihexylphenyl}ethenyl)-benzochinon Ch5



Zu einer Lösung von 100 mg (0,19 mmol) (*E,E*)-2,5-Bis[2,5-dihydroxystyryl]-1,4-dihexylbenzol **56** in 15 ml trockenem Diethylether werden 230 mg Magnesiumsulfat und 183 mg frisch hergestelltes (0,79 mmol) Silber(I)oxid gegeben, die resultierende Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die überstehende etherische Lösung wird abpipettiert, das ausgefallene Produkt wird mehrfach mit CHCl_3 aus den anorganischen Feststoffanteilen extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen müssen sofort im Vakuum von den Lösemitteln befreit werden, da sonst eine Oligomerisierung in Lösung erfolgt. Man erhält ein rotes Pulver (100 mg, 100 %) mit einem Schmelzpunkt jenseits von 200 °C.

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

δ = 0.87 (t, 6 H, CH_3), 1.30 (m, 8 H, $(\text{CH}_2)_2$), 1.37 (m, 4 H, CH_2), 1.56 (m, 4 H, CH_2), 2.72 (t, 4 H, Ar- CH_2), 6.77 (dd, $^3J_{\text{ortho}} = 9.8$ Hz, $^4J_{\text{meta}} = 2.0$ Hz, 2 H, 4'-H), 6.80 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 9.8$ Hz, 2 H, 3'-H), 6.86 (m, 2 H, 6'-H), 7.04 / 7.72 (2 d, $J_{\text{trans}} = 16.2$ Hz, je 2 H, olefin. H), 7.45 (s, 2 H, 3-H, 4-H)

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

δ = 14.1 (2 C, CH_3), 22.6 / 29.2 / 31.6 / 31.7 / 33.2 (10 C, CH_2), 120.6 (2 C, C-3), 127.6 / 127.8 (4 C, olefin. C), 134.9 / 135.4 (4 C_q , C-1 / C-2), 136.6 / 136.8 / 140.1 (6 C, C-3' / C-4' / C-6'), 142.1 (2 C_q , C-1'), 187.0 / 187.7 (4 C_q , C-2' / C-5')

FD-MS:

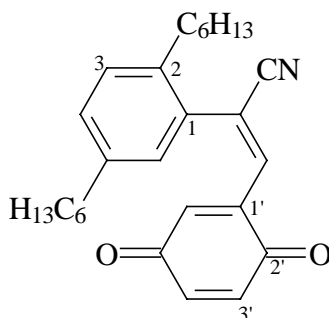
m/z [%] = 510.9 [100] ($\text{M}+\text{H}$)⁺

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2940, 2910, 2840, 1670, 1645, 1600, 1560, 1320, 1295, 1070, 970

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (510.7): berechnet: C 79.97, H 7.50; gefunden: C 79.77, H 7.61

8.4.4. (*E*)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)acrylnitril **Ch_{CN}1(E)**



Eine Suspension aus 15 mg (0,04 mmol) (*E*)-2-(2,5-Dihexylphenyl)-3-(2,5-dihydroxyphenyl)acrylnitril **51**, gelöst in 2 ml trockenem Diethylether, 17,4 mg (0,08 mmol) frisch hergestelltem Silber(D)oxid und 23 mg Magnesiumsulfat wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird die überstehende Lösung abpipettiert, weiteres Produkt wird mit Diethylether mehrfach aus den Feststoffanteilen extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden unter vermindertem Druck eingeeengt, wobei man quantitativ das reine Chinon in Form eines dunkelroten, viskosen Öls erhält.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.85 (m, 6 H, CH₃), 1.23 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.55 (m, 4 H, CH₂), 2.53 (m, 4 H, Ar-CH₂), 6.03 (dd, ⁴J_{meta} = 2.4 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H, 6'-H), 6.69 (dd, ³J_{ortho} = 9.8 Hz, ⁴J_{meta} = 2.4 Hz, 1 H, 4'-H), 6.80 (d, ³J_{ortho} = 9.8 Hz, 1 H, 3'-H), 6.87 (m, 1 H, 6-H), 7.17 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 7.45 (d, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H, olefin. H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 14.1 (2 C, CH₃), 22.5 / 28.8 / 29.2 / 30.6 / 31.2 / 31.6 / 32.8 / 35.2 (10 C, teilweise überlagert, CH₂), 118.3 (1 C_q, CN), 122.4 (1 C_q, olefin. C), 127.9 / 130.5 / 130.7 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 130.3 (1 C_q, C-1), 134.0 / 134.4 / 136.2 / 136.8 (4 C, C-3' / C-4' / C-6', olefin. CH), 137.6 / 138.4 (2 C_q, C-2 / C-5), 142.3 (1 C_q, C-1'), 185.0 / 186.5 (2 C_q, C-2' / C-5')

FD-MS:

m/z [%] = 403.8 [100] (M⁺)

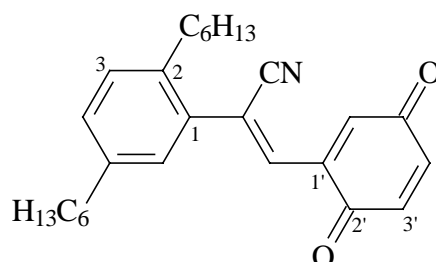
IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2910, 2840, 2200, 1650, 1460, 1280, 1070, 920, 830

C₂₇H₃₃N₁O₂ (403.6): berechnet: C 80.36, H 8.24, N 3.47; gefunden: C 80.66, H 8.46, N 3.45

8.4.5. (Z)-3-(3,6-Dioxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)-2-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril

Ch_{CN1}(Z)

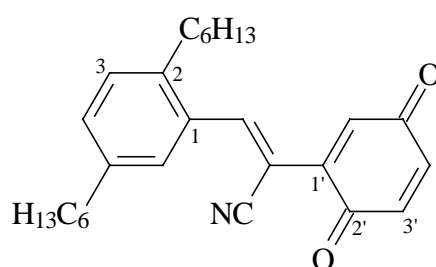


Läßt man das entsprechende (*E*)-Chinon Ch_{CN1}(E) 2 Tage in einer Chloroform-Lösung (10 mg in 1 ml) bei Raumtemperatur stehen, so bildet sich (neben der Dimerisierung) das (*Z*)-Isomere. Dieses kann säulenchromatographisch jedoch nicht vollständig von seinem Stereoisomeren getrennt werden.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.85 (m, 6 H, CH₃), 1.23 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.55 (m, 4 H, CH₂), 2.53 / 2.70 (2 t, je 2 H, Ar-CH₂), 6.87 (m, 2 H, 3'-H / 4'-H), 7.04 (br. s, 1 H, 6'-H), 7.16 - 7.25 (m, 3 H, 3-H / 4-H / olefin. H), 7.60 (d, ⁴J_{meta} = 1.0 Hz, 1 H, 6-H)

8.4.6. (Z)-2-(3,6-Dioxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril Ch_{CN2}



Eine Suspension aus 350 mg (0,86 mmol) (*Z*)-2-(2,5-Dihydroxyphenyl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitril 54, gelöst in 30 ml trockenem Diethylether, 401 mg (1,72 mmol) frisch hergestelltem Silber(I)oxid und 525 mg Magnesiumsulfat wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird die überstehende Lösung abpipettiert, weiteres Produkt wird mit Diethylether mehrfach aus den Feststoffanteilen extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen werden unter vermindertem Druck eingengt, wobei man quantitativ das reine Chinon in Form eines dunkelroten, viskosen Öls erhält.

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

$\delta = 0.85$ (m, 6 H, CH_3), 1.28 (m, 12 H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.57 (m, 4 H, CH_2), 2.63 (m, 4 H, Ar- CH_2), 6.83 (m, 2 H, 3'-H, 4'-H), 7.11 (m, 1 H, 6'-H), 7.15 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 7.8$ Hz, 1 H, 3-H), 7.20 (dd, $^3J_{\text{ortho}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{meta}} = 1.6$ Hz, 1 H, 4-H), 7.77 (br. s, 1 H, 6-H), 8.58 (s, 1 H, olefin. H)

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

$\delta = 14.0 / 14.1$ (2 C, CH_3), 22.5 / 22.6 / 28.9 / 29.1 / 31.3 / 31.6 / 31.7 / 33.4 / 35.4 (10 C, teilweise überlagert, CH_2), 106.2 (1 C_q , olefin. C), 115.8 (1 C_q , CN), 128.2 / 129.9 / 131.9 (3 C, C-3 / C-4 / C-6), 132.0 (1 C_q , C-1), 133.1 (1 C, olefin. CH), 136.2 / 137.6 (2 C, C-3' / C-4'), 138.4 (1 C_q , C-1'), 141.1 / 141.2 (2 C_q , C-2 / C-5), 152.2 (1 C, C-6'), 185.4 / 186.6 (2 C_q , C-2' / C-5')

FD-MS:

m/z [%] = 404.0 [100] ($\text{M}^{+\bullet}$)

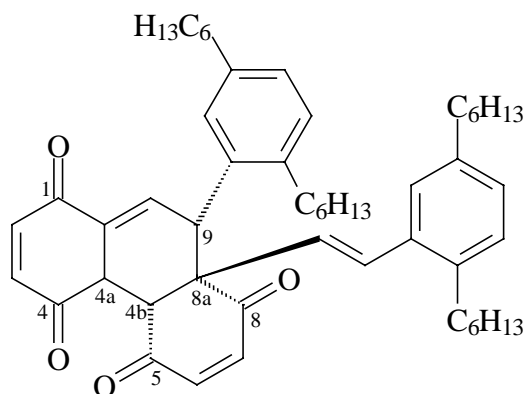
IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2910, 2840, 2220, 1640, 1560, 1450, 1270, 1080, 900, 830

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_1\text{O}_2$ (403.6): berechnet: C 80.36, H 8.24, N 4.47; gefunden: C 80.38, H 8.41, N 3.84

8.5. Folgeprodukte der 2-Styryl-1,4-benzochinone

8.5.1. *rel*-(4a*S*,4b*R*,8a*S*,9*R*)-9-(2,5-Dihexylphenyl)-8a-[(*E*)-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-4a,4b,8a,9-tetrahydrophenanthren-1,4,5,8-tetraon **Di-Ch1**



Zu einer Lösung von 200 mg (0,53 mmol) (*E*)-2-[2-(2,5-Dihexylphenyl)ethenyl]hydrochinon **47** in 10 ml trockenem Diethylether werden 244 mg (1,06 mmol) frisch hergestelltes Silber(I)oxid und 250 mg Magnesiumsulfat gegeben. Die Suspension wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, die Feststoffanteile werden abgetrennt, das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält das reine Dimer als Rückstand in Form eines roten Öls in quantitativer Ausbeute.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.77-0.86 (m, 12 H, CH₃), 1.26-1.60 (m, 32 H, (CH₂)₄), 2.23-2.58 (m, 8 H, Ar-CH₂), 3.46 (m, 1 H, 4a-H), 4.06 (d, ³J = 4.2 Hz, 1 H, 4b-H), 4.55 (t, ³J = ⁵J = 3.3 Hz, 1 H, 9-H), 5.97 / 6.20 (2 d, ³J = 10.3 Hz, 2 H) und 6.95 / 7.03 (2 d, ³J = 10.3 Hz, 2 H) [2-H / 3-H und 6-H / 7-H], 6.39 (d, ⁴J_{meta} = 1.8 Hz, 1 H, aromat. H), 6.42 / 6.78 (2 d, ³J_{trans} = 16.1 Hz, 2 H, olefin. H), 6.92 (dd, ³J_{ortho} = 7.9 Hz, ⁴J_{meta} = 1.8 Hz, 1 H, aromat. H), 6.99 (d, ³J_{ortho} = 7.9 Hz, 1 H, aromat. H), 7.04 (m, 2 H, aromat. H), 7.07 (t, ³J = ⁴J = 3.3 Hz, 1 H, 10-H), 7.32 (br. s, 1 H, aromat. H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 13.8 / 13.9 (4 C, CH₃), 22.4 / 22.5 / 28.9 / 29.0 / 29.1 / 29.2 / 31.2 / 31.3 / 31.4 / 31.5 / 31.6 / 31.6 / 31.7 (16 C, teilweise überlagert, (CH₂)₄), 32.6 / 33.1 / 35.2 / 35.5 (4 C, Ar-CH₂), 42.5 (1 C, C-9), 43.1 (1 C, C-4a), 53.4 (1 C, C-4b), 59.2 (1 C_q, C-8a), 126.1 / 128.3 / 128.4 / 129.5 / 130.5 / 131.1 (6 C, aromat. CH), 129.4 / 132.0 (2 C, olefin. C), 132.0 / 134.1 / 135.2 /

137.6 / 138.2 / 141.0 / 141.1 (7 C_q, C-10a / arom. C_q), 137.8 (1 C, C-10), 138.7 / 139.8 / 140.5 / 142.1 (4 C, C-2 / C-3 / C-6 / C-7), 183.8 (1 C_q, C-1), 194.0 / 194.9 / 198.2 (3 C_q, C-4 / C-5 / C-8)

FD-MS:

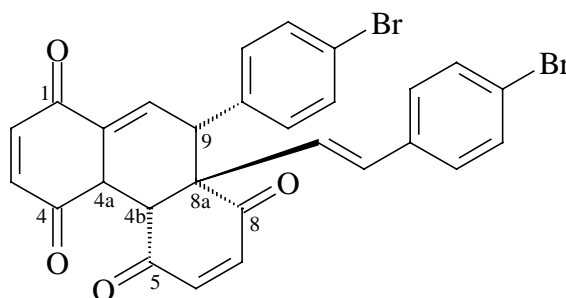
m/z [%] = 756.8 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3000, 2940, 2900, 2840, 1660, 1595, 1480, 1455, 1370, 1210, 1030, 960, 820, 750

C₅₂H₆₈O₄ (757.1) berechnet: C 82.49, H 9.05; gefunden: C 82.11, H 8.81

8.5.2. *rel*-(4a*S*,4b*R*,8a*S*,9*R*)-9-(4-Bromphenyl)-8a-[(*E*)-2-(4-bromphenyl)ethenyl]-4a,4b,8a,9-tetrahydrophenanthren-1,4,5,8-tetraon Di-Ch2



200 mg (0,7 mmol) des styrylsubstituierten Chinonderivats Ch2 werden in 10 ml Chloroform gelöst und für 2 Tage stehengelassen. Die Lösung wird unter vermindertem Druck eingengt. Zugabe einer Mischung aus Petrolether und Essigsäureethylester (5:3) zu dem Rückstand führt zum Ausfallen des reinen Dimers als gelbes Pulver (185 mg, 93 %) mit einem Schmelzpunkt von 169 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.40 (m, 1 H, 4a-H), 4.12 (d, ³J = 4.3 Hz, 1 H, 4b-H), 4.19 (t, ³J = ⁵J = 3.3 Hz, 1 H, 9-H), 6.07 / 6.25 (2 d, ³J = 10.3 Hz, 2 H) und 6.95 / 7.02 (2 d, ³J = 10.6 Hz, 2 H) [2-H / 3-H und 6-H / 7-H], 6.44 ("s", 2 H, olefin. H), 6.64 (br. s, 2 H, arom. H), 7.00 (t, ³J = ⁴J = 3.3 Hz, 1 H, 10-H), 7.26 / 7.45 (2 d, ³J = 8.5 Hz, 4 H, arom. H), 7.31 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, arom. H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 43.2 (1 C, C-4a), 46.4 (1 C, C-9), 52.4 (1 C, C-4b), 58.6 (1 C_q, C-8a), 122.6 (2 C_q, 2 arom. C-Br), 128.2 / 131.9 / 132.0 / 132.1 (8 C, arom. CH), 130.8 / 131.3 (2 C, olefin. C),

132.7 / 134.4 / 136.0 (3 C_q, C-10a / arom. C_q), 135.0 (1 C, C-10), 139.4 / 139.6 / 140.7 / 142.1 (4 C, C-2 / C-3 / C-6 / C-7), 184.0 (1 C_q, C-1), 193.6 / 194.7 / 198.9 (3 C_q, C-4 / C-5 / C-8)

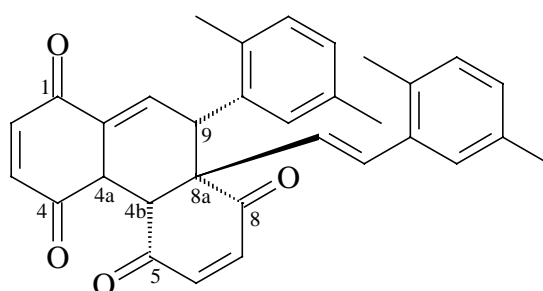
FD-MS:

m/z [%] = 580.7 [14] / 578.7 [33] / 576.7 [19] (M⁺, Br₂-Isotopenmuster), 290.5 [94] / 288.5 [100]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3010, 1670, 1610, 1480, 1280, 1100, 1070, 1005, 960, 840

C₂₈H₁₈Br₂O₄ (578.3): berechnet: C 58.16, H 3.14; gefunden: C 58.14, H 3.07

8.5.3. *rel*-(4a*S*,4b*R*,8a*S*,9*R*)-9-(2,5-Dimethylphenyl)-8a-[(*E*)-2-(2,5-dimethylphenyl)ethenyl]-4a,4b,8a,9-tetrahydrophenanthren-1,4,5,8-tetraon Di-Ch3

Eine Lösung von 500 mg (2,1 mmol) (*E*)-2-[2-(2,5-Dimethylphenyl)ethenyl]benzochinon **Ch3** in 50 ml Chloroform wird 4 Tage bei Raumtemperatur gehalten. Nach Einengen im Vakuum führt die Zugabe einer Mischung von Petrolether und Essigsäureethylester (5:2) zum Ausfallen des reinen Dimers in Form eines gelben Feststoffs (840 mg, 84 %) mit einem Schmelzpunkt von 152 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.11 / 2.16 / 2.26 / 2.31 (4 s, je 3 H, CH₃), 3.47 (m, 1 H, 4a-H), 4.07 (d, ³J = 4.3 Hz, 1 H, 4b-H), 4.48 (t, ³J = ⁵J = 3.5 Hz, 1 H, 9-H), 6.00 / 6.27 (2 d, ³J = 10.6 Hz, 2 H) und 6.96 / 7.02 (2 d, ³J = 10.6 Hz, 2 H) [2-H / 3-H und 6-H / 7-H], 6.37 / 6.75 (2 d, ³J_{trans} = 16.4 Hz, 2 H, olefin. H), 6.40 (br. s, 1 H, arom. H), 6.89 (dd, ³J_{ortho} = 7.8 Hz, ⁴J_{meta} = 1.6 Hz, 1 H, arom. H), 6.96 (d, ³J_{ortho} = 7.8 Hz, 1 H, arom. H), 7.02 (m, 3 H, 2 arom. H / 10-H), 7.29 (br. s, 1 H, arom. H)

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

$\delta = 19.4 / 19.7 / 20.8 / 20.9$ (4 C, CH_3), $42.9 / 43.0$ (2 C, C-4a / C-9), 53.4 (1 C, C-4b), 59.1 (1 C_q , C-8a), $126.6 / 129.0 / 129.1 / 130.4 / 131.8 / 132.0$ (6 C, aromat. CH), $129.9 / 132.1$ (2 C, olefin. C), 131.7 (1 C_q , C-10a), $132.5 / 133.0 / 134.7 / 135.8 / 135.9 / 136.0$ (6 C_q , aromat. C_q), 137.8 (1 C, C-10), $138.8 / 140.3 / 140.6 / 142.3$ (4 C, C-2 / C-3 / C-6 / C-7), 184.1 (1 C_q , C-1), $194.3 / 195.2 / 198.1$ (3 C_q , C-4 / C-5 / C-8)

FD-MS:

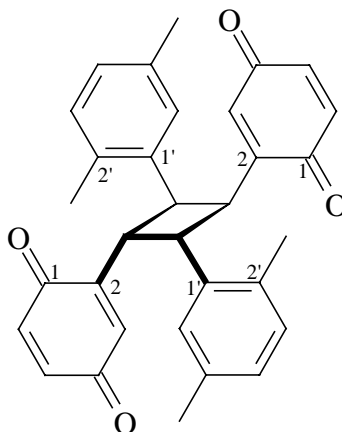
m/z [%] = 476.9 [100] ($\text{M}+\text{H}$)⁺

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3020, 2920, 1670, 1610, 1490, 1280, 1250, 1230, 1100, 970, 840

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (476.6): berechnet: C 80.65, H 5.92; gefunden: C 80.68, H 5.56

8.5.4. c-2,t-4-Bis(2,5-dimethylphenyl)-r-1,t-3-bis(3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-cyclobutan Di-Ch3[2+2]^[19]



Die Dimerisierung im Feststoff erfolgte durch Einfluß von Tageslicht auf einen Kolben mit 200 mg (*E*)-2-[2-(2,5-Dimethylphenyl)ethenyl]benzochinon **Ch3** über mehrere Wochen. Dabei hellt sich die rote Farbe des Chinons merklich auf. Die photochemische Cycloaddition verläuft quantitativ und liefert ausschließlich das angegebene Isomere, das sich bei 146 °C zu zersetzen beginnt.

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

$\delta = 2.21 / 2.26$ (2 s, je 6 H, CH_3), 4.35 / 4.50 (2 t, je 2 H, Cyclobutan-CH), 6.48 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 9.8$ Hz, 2 H, 6-H), 6.52 (br. s, 2 H, 3-H), 6.53 (dd, $^3J_{\text{ortho}} = 9.8$ Hz, $^4J_{\text{meta}} = 2.4$ Hz, 2 H, 5-H), 6.88 (dd, $^3J_{\text{ortho}} = 7.8$ Hz, 2 H, 4'-H), 6.95 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 7.8$ Hz, 2 H, 3'-H), 7.04 (br. s, 2 H, 6'-H)

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

$\delta = 19.3 / 21.2$ (4 C, CH_3), 39.4 / 41.1 (4 C, Cyclobutan-CH), 127.0 / 127.9 / 130.6 (6 C, C-3' / C-4' / C-6'), 132.1 / 135.9 / 136.5 (6 C, C-3 / C-5 / C-6), 133.7 (2 C_q , C-1'), 135.5 / 135.6 (4 C_q , C-2' / C-5'), 147.4 (2 C_q , C-2), 186.2 / 187.0 (4 C_q , C-1 / C-4)

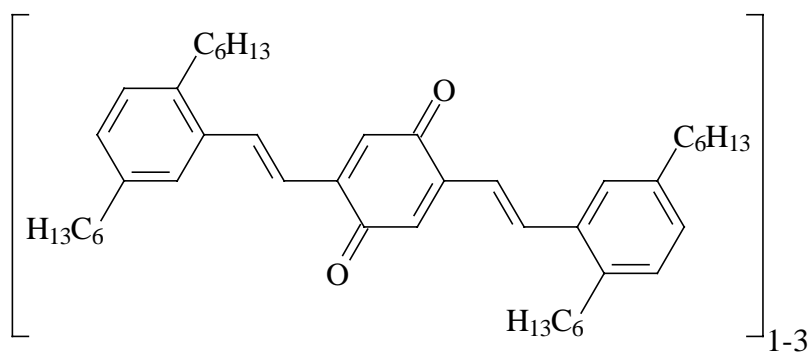
FD-MS:

m/z [%] = 476.9 [100] ($\text{M}^{+\bullet}$)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920, 1650, 1590, 1490, 1300, 1080, 910, 820

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (476.6): berechnet: C 80.65, H 5.92; gefunden: C 80.56, H 6.19

8.5.5. Oligomere von (*E,E*)-2,5-Bis(2,5-dihexylstyryl)-*p*-benzochinon **Ch4: Oligo-Ch4**

0,08 ml (0,16 mmol) 13 %ige NaOCl-Lösung werden mit einem Tropfen Aliquat 336 (Methyltrioctylammoniumchlorid) versetzt und mit etwa 5 Tropfen 2 N HCl auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Diese Lösung wird tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 24 mg (0,04 mmol) (*E,E*)-2,5-Bis(2,5-dihexylstyryl)hydrochinon **Ch4** in 2,5 ml CHCl_3 gegeben. Zu der roten Emulsion werden nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur weitere 10 ml CHCl_3 gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige noch einmal mit CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Man erhält 24 mg

(100 %) einer Mischung verschiedener Oligomere (Monomer, Dimer, Trimer) des *p*-Benzochinons als roten Film.

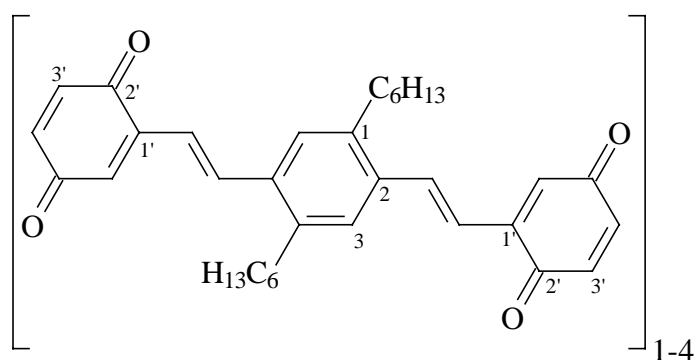
FD-MS:

m/z [%] = 649.2 [100] (Monomer: $(M+H)^+$), 1298.2 [29] (Dimer: $(M+H)^+$), 1946.7 [7] (Trimer: $(M+H)^+$)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2940, 2900, 2840, 1670, 1610, 1560, 1480, 1450, 1365, 1270, 1230, 1180, 960, 880, 820, 720

8.5.6. Oligomere des Bis-Chinons Ch5: Oligo-Ch5



25 mg des monomeren Bis-Chinons Ch5 werden in 25 ml Chloroform gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur stengelassen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, man erhält einen dunkelroten Film.

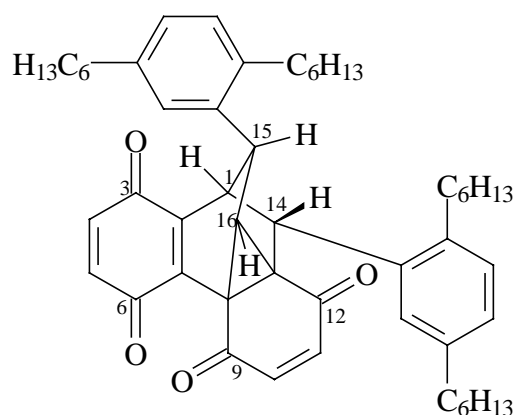
FD-MS:

m/z [%] = 510.8 [100] (Monomer: $M^{\bullet+}$), 1023.5 [1] (Dimer: $M^{\bullet+}+2H$), 1058.6 [3] (Dimer: $M^{\bullet+}+HCl+H$), 1568 [1] (Trimer: $M^{\bullet+}+Cl$), 2116.8 [2] (Tetramer: $M^{\bullet+}+2HCl+2H$)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2950, 2920, 2840, 1675, 1490, 1460, 1370, 1280, 1190, 960, 840

8.5.7. *rel*-(1*S*,8*S*,13*R*,14*R*,15*R*,16*R*)-14,15-Bis(2,5-dihexylphenyl)pentacyclo-[6.6.2.0^{2,7}.0^{8,13}.0^{13,16}]hexadeca-2(7),4,10-trien-3,6,9,12-tetraon Di-Ch1a



Säulenchromatographie von 200 mg des bei der Oxidation erhaltenen reinen Diels-Alder Dimers **Di-Ch1** über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (5:2) als Laufmittel liefert als erste Fraktion 38 mg (19 %) des Produktes als viskoses Öl. Steigerung der Polarität des Laufmittelgemisches durch Erhöhung des Anteils an Diethylether (5:3) liefert das unten beschriebene Wasser-Addukt **Di-Ch1b**(H₂O).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.82 - 0.92 (m, 12 H, CH₃), 1.06-1.71 (m, 32 H, (CH₂)₄), 2.23 (t, 2 H Ar-CH₂), 2.45 (m, 2 H, Ar-CH₂), 2.62-2.76 (m, 4 H, Ar-CH₂), 2.87 (br. s, 1 H, 16-H), 4.02 (dd, ³J = 4.3 Hz, ³J = 2.4 Hz, 1 H, 15-H), 4.17 (t, ³J = 4.3 Hz, 1 H, 1-H), 4.48 (d, ³J = 4.3 Hz, 1 H, 14-H), 6.15 / 6.51 (2 d, ³J = 10.3 Hz, 2 H) und 6.73 / 6.92 (2 d, ³J = 10.3 Hz, 2 H) [4-H / 5-H und 10-H / 11-H], 6.17 (d, ⁴J_{meta} = 1.5 Hz, 1 H, arom. H), 6.70 (d, ⁴J_{meta} = 1.8 Hz, 1 H, arom. H), 6.79 (dd, ³J_{ortho} = 7.6 Hz, ⁴J_{meta} = 1.5 Hz, 1 H, arom. H), 6.90 (dd, ³J_{ortho} = 7.9 Hz, ⁴J_{meta} = 1.8 Hz, 1 H, arom. H), 6.95 (d, ³J_{ortho} = 7.6 Hz, 1 H, arom. H), 6.99 (d, ³J_{ortho} = 7.9 Hz, 1 H, arom. H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 14.1 (4 C, CH₃), 22.5 / 22.5 / 22.6 / 22.7 / 28.6 / 28.7 / 29.8 / 31.0 / 31.1 / 31.2 / 31.3 / 31.6 / 31.7 / 31.8 (16 C, teilweise überlagert, (CH₂)₄), 31.8 / 32.0 / 35.2 / 35.3 (4 C, Ar-CH₂), 38.7 / 46.1 (2 C_q, C-8 / C-13), 39.0 (1 C, C-1), 40.2 (1 C, C-15), 43.2 (1 C, C-16), 43.7 (1 C, C-14), 126.1 / 127.3 / 127.6 / 127.6 / 129.0 / 129.2 (6 C, arom. CH), 131.2 / 132.6 / 137.6 / 137.9 / 138.1 / 138.8 / 139.9 / 140.3 (8 C_q, C-2 / C-7 / arom. C_q), 134.7 / 136.9 / 138.7 /

138.9 (4 C, C-4 / C-5 / C-10 / C-11), 181.7 / 182.5 / 189.0 / 190.4 (4 C_q, C-3 / C-6 / C-9 / C-12)

FD-MS:

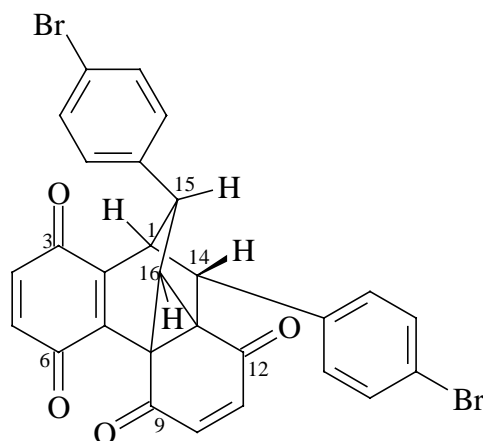
m/z [%] = 754.9 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3010, 2940, 2910, 2840, 1660, 1640, 1580, 1485, 1455, 1370, 1340, 1280, 1210, 1055, 830, 750

C₅₂H₆₆O₄ (755.1): berechnet: C 82.71, H 8.81; gefunden: C 82.33, H 9.19

8.5.8. *rel*-(1*S*,8*S*,13*R*,14*R*,15*R*,16*R*)-14,15-Bis(4-bromphenyl)pentacyclo-[6.6.2.0^{2,7}.0^{8,13}.0^{13,16}]hexadeca-2(7),4,10-trien-3,6,9,12-tetraon Di-Ch2a



Säulenchromatographie von 200 mg des reinen Diels-Alder Dimers Di-Ch2 über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (5:2) als Laufmittel liefert als erste Fraktion 34 mg (17 %) des Produktes als viskoses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.00 (br. s, 1 H, 16-H), 3.89 (dd, ³J = 4.7 Hz, ³J = 2.3 Hz, 1 H, 15-H), 4.14 (t, ³J = 4.7 Hz, 1 H, 1-H), 4.34 (d, ³J = 4.7 Hz, 1 H, 14-H), 6.23 / 6.54 (2 d, ³J = 10.3 Hz, 2 H) und 6.77 / 6.90 (2 d, ³J = 10.6 Hz, 2 H) [4-H / 5-H und 10-H / 11-H], 6.69 / 6.94 (2 d, ³J = 8.2 Hz, je 2 H, aromat. H), 7.22 / 7.34 (2 d, ³J = 8.5 Hz, je 2 H, aromat. H)

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

$\delta = 38.2 / 45.9$ (2 C_q , C-8 / C-13), 41.0 / 41.9 / 42.2 / 45.5 (4 C, C-1 / C-14 / C-15 / C-16), 121.3 / 121.6 (2 C_q , arom. C-Br), 128.6 / 128.9 / 131.7 / 131.9 (8 C, arom. CH), 131.0 / 133.5 / 134.6 / 137.8 (4 C_q , C-2 / C-7 / arom. C_q), 134.7 / 137.3 / 138.8 / 138.9 (4 C, C-4 / C-5 / C-10 / C-11), 181.8 / 182.3 / 188.4 / 190.0 (4 C_q , C-3 / C-6 / C-9 / C-12)

FD-MS:

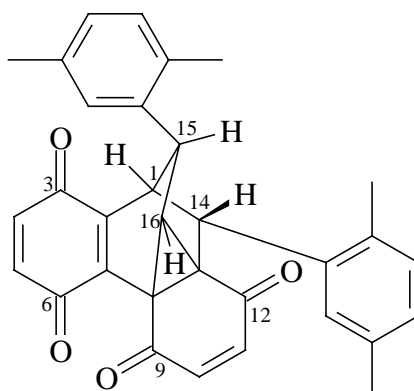
m/z [%] = 578.8 [27] / 576.7 [100] / 574.7 [7] (M^+ , Br_2 -Isotopenmuster)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3010, 2900, 1660, 1640, 1575, 1480, 1280, 1065, 1005, 830

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4$ (576.3): berechnet: C 58.36, H 2.80; gefunden: C 58.01, H 3.17

**8.5.9. *rel*-(1*S*,8*S*,13*R*,14*R*,15*R*,16*R*)-14,15-Bis(2,5-dimethylphenyl)pentacyclo-
[6.6.2.0^{2,7}.0^{8,13}.0^{13,16}]hexadeca-2(7),4,10-trien-3,6,9,12-tetraon Di-Ch3a**



Unterzieht man 160 mg des Rohprodukts der Diels-Alder-Dimerisierung von (*E*)-2-[2-(2,5-Dimethylphenyl)ethenyl]benzochinon Di-Ch3 einer Säulenchromatographie über Kieselgel mit Petrolether / Essigsäureethylester (5:2) als Laufmittel, so erhält man als erste Fraktion 39 mg (24 %) der angegebenen Verbindung als viskoses Öl.

 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.98 / 2.20 / 2.40 / 2.41$ (4 s, je 3 H, CH_3), 2.92 (br. s, 1 H, 16-H), 3.93 (dd, $^3J = 2.3$ Hz, $^3J = 4.7$ Hz, 1 H, 15-H), 4.34 (t, $^3J = 4.7$ Hz, 1 H, 1-H), 4.42 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 1 H, 14-H), 6.14 / 6.52 (2 d, $^3J = 10.2$ Hz, 2 H) und 6.76 / 6.92 (2 d, $^3J = 10.6$ Hz, 2 H) [4-H / 5-H und 10-H /

11-H], 6.17 (br. s, 1 H, arom. H), 6.68 (br. s, 1 H, arom. H), 6.75 (m, 1 H, arom. H), 6.88 (m, 2 H, arom. H), 6.95 (d, $^3J_{\text{ortho}} = 7.8$ Hz, 1 H, arom. H)

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

$\delta = 18.9 / 19.0 / 20.7 / 21.2$ (4 C, CH_3), $36.4 / 40.6 / 43.3 / 44.3$ (4 C, C-1 / C-14 / C-15 / C-16), $38.9 / 46.0$ (2 C_q , C-8 / C-13), $126.7 / 127.9 / 128.1 / 128.2 / 130.5 / 130.7$ (6 C, arom. CH), $132.1 / 132.8 / 132.9 / 133.7 / 135.0 / 135.6 / 138.1 / 138.3$ (8 C_q , C-2 / C-7 / 6 arom. C_q), $134.7 / 137.0 / 138.8 / 139.0$ (4 C, C-4 / C-5 / C-10 / C-11), $181.8 / 182.8 / 189.1 / 190.6$ (4 C_q , C-3 / C-6 / C-9 / C-12)

FD-MS:

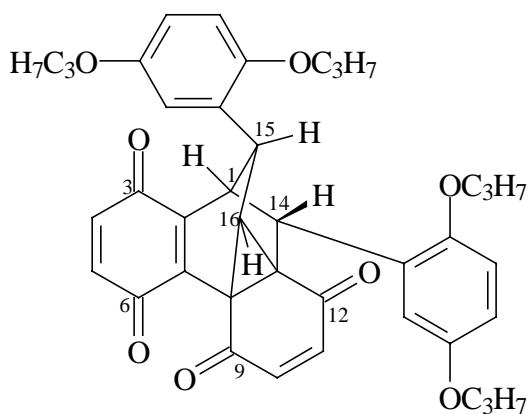
m/z [%] = 474.8 [100] ($\text{M}^{+\bullet}$)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3020, 2900, 1660, 1640, 1490, 1455, 1350, 1280, 1060, 835, 810

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (474.6): berechnet: C 80.99, H 5.52; gefunden: C 80.73, H 5.49

8.5.10. *rel*-(1*S*,8*S*,13*R*,14*R*,15*R*,16*R*)-14,15-Bis(2,5-dipropoxyphenyl)pentacyclo-[6.6.2.0^{2,7}.0^{8,13}.0^{13,16}]hexadeca-2(7),4,10-trien-3,6,9,12-tetraon Di-Ch6a



Zu einer Lösung von 100 mg (0,3 mmol) (*E*)-1-(2,5-Dipropoxyphenyl)-2-(2,5-dihydroxyphenyl)ethen in 20 ml trockenem THF werden 92,7 mg (0,4 mmol) Silber(I)oxid und 50 mg Natriumsulfat gegeben. Die Suspension wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, die Feststoffanteile werden abgetrennt, das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird einer Säulenchromatographie über Kieselgel mit Petrolether / Essigsäureethylester (5:2) als Laufmittelgemisch unterzogen, wodurch 31 mg (16 %) des polycyclischen Systems Di-Ch6a erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.89 / 0.96 (2 t, je 3 H, CH₃), 1.12 (m, 6 H, CH₃), 1.59 (m, 4 H, CH₂), 1.68 (q, 2 H, CH₂), 1.90 (m, 2 H, CH₂), 2.86 (br. s, 1 H, 16-H), 3.52 (m, 2 H, OCH₂), 3.77 - 3.98 (m, 6 H, OCH₂), 4.10 (dd, ³J = 4.7 Hz, ³J = 2.3 Hz, 1 H, 15-H), 4.55 (d, ³J = 4.5 Hz, 1 H, 14-H), 4.59 (t, ³J = 4.5 Hz, 1 H, 1-H), 5.95 (d, 1 H, arom. H), 6.17 / 6.51 (2 d, ³J = 10.3 Hz, 2 H) und 6.74 / 6.89 (2 d, ³J = 10.6 Hz, 2 H) [4-H / 5-H und 10-H / 11-H], 6.45 (d, 1 H, arom. H), 6.54 (dd, 1 H, arom. H), 6.61 (d, 1 H, arom. H), 6.65 (m, 2 H, arom. H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

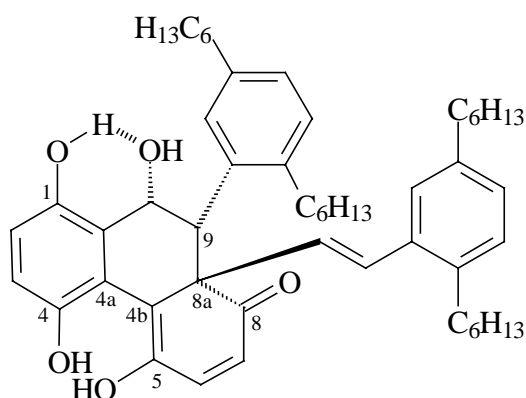
δ = 10.4 / 10.8 (4 C, CH₃), 22.5 / 22.6 / 22.9 (4 C, CH₂), 37.5 / 38.0 / 41.9 / 43.0 (4 C, C-1 / C-14 / C-15 / C-16), 38.9 / 45.6 (2 C_q, C-8 / C-13), 70.3 / 70.4 (4 C, OCH₂), 112.3 / 112.5 / 113.7 / 114.4 / 114.7 / 115.0 (6 C, arom. CH), 124.2 / 125.6 / 137.9 / 139.5 / 151.0 / 151.1 / 152.5 / 152.7 (8 C_q, C-2 / C-7 / arom. C_q), 135.0 / 136.9 / 138.7 / 139.1 (4 C, C-4 / C-5 / C-10 / C-11), 182.0 / 182.9 / 189.4 / 190.6 (4 C_q, C-3 / C-6 / C-9 / C-12)

EI-MS:

m/z [%] = 652.4 [100] (M⁺+2H), 650.4 [83] (M⁺)

C₄₀H₄₂O₈ (650.8): berechnet: C 73.83, H 6.51; gefunden: C 73.64, H 6.48

8.5.11. *rel*-(8a*S*,9*R*,10*R*)-9-(2,5-Dihexylphenyl)-8a-[(*E*)-2-(2,5-dihexylphenyl)ethenyl]-8a*H*-9,10-dihydro-1,4,5,10-tetrahydro-phenanthren-8-on Di-Ch1b(H₂O)



Wie bereits oben beschrieben erhält man durch Säulenchromatographie von 200 mg des bei der Oxidation erhaltenen reinen Diels-Alder Dimers Di-Ch1 über Kieselgel mit Petrolether / Diethylether (5:2) als Laufmittel zunächst das durch intramolekulare Reaktion entstandene

Folgeprodukt **Di-Ch1a**. Die durch Erhöhung des Anteils an Diethylether im Laufmittelgemisch (5:3) gesteigerte Polarität liefert eine zweite Fraktion in Form eines viskosen Öls, aus dem bei Zugabe von Petrolether reines Produkt als gelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 104 °C ausfällt (32 mg, 16 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.85 (m, 12 H, CH₃), 1.13-1.56 (m, 32 H, (CH₂)₄), 2.17 (m, 2 H, Ar-CH₂), 2.31 (t, 2 H, Ar-CH₂), 2.42 (d, ³J = 11.2 Hz, 1 H, OH am C-10), 2.50 (t, 3 H, Ar-CH₂), 3.15 (m, 1 H, Ar-CH₂), 4.47 (s, 1 H, 9-H), 4.79 (d, ³J = 11.2 Hz, 1 H, 10-H), 5.69 / 6.70 (2 d, ³J = 10.0 Hz, 2 H, 6-H / 7-H), 6.42 / 6.48 (2 d, ³J_{trans} = 16.1 Hz, 2 H, olefin. H), 6.61 (br. s, 1 H, arom. H), 6.86 / 6.91 (2 d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, 2-H / 3-H), 6.89 (m, 1 H, arom. H), 6.94 (m, 2 H, arom. H), 6.99 (d, ³J_{ortho} = 7.6 Hz, 1 H, arom. H), 7.15 (br. s, 1 H, arom. H), 7.39 / 8.28 (2 br. s, 2 H, OH an C-4 / C-5)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 13.9 / 14.0 (4 C, CH₃), 22.4 / 22.5 / 22.6 / 28.7 / 28.9 / 29.0 / 29.2 / 30.8 / 31.0 / 31.4 / 31.5 / 31.6 / 31.6 / 31.7 (16 C, teilweise überlagert, (CH₂)₄), 32.5 / 32.9 / 35.4 / 35.5 (4 C, Ar-CH₂), 52.7 (1 C, C-9), 57.0 (1 C_q, C-8a), 71.6 (1 C, C-10), 115.1 / 121.5 / 124.6 (3 C_q, C-10a / C-4a / C-4b), 117.3 / 117.8 (2 C, C-2 / C-3), 125.7 / 144.0 (2 C, C-6 / C-7), 125.8 / 127.2 / 127.4 / 128.0 / 129.2 / 129.5 (6 C, arom. CH), 132.5 / 133.4 (2 C, olefin. C), 134.4 / 136.2 / 137.4 / 137.9 / 140.0 / 140.7 (6 C_q, arom. C_q), 143.4 / 146.4 / 151.6 (3 C_q, C-1 / C-4 / C-5), 200.1 (1 C_q, C-8)

FD-MS:

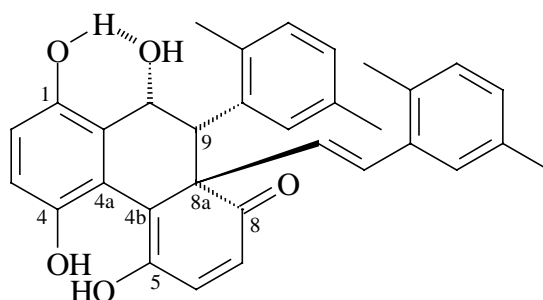
m/z [%] = 756.7 [100] (M⁺·-H₂O)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3556, 3189, 2958, 2924, 2851, 1649, 1614, 1558, 1468, 1378, 1293, 982, 819

C₅₂H₇₀O₅ (775.1): berechnet: C 82.49, H 9.05; gefunden: C 82.05, H 9.40

8.5.12. *rel*-(8a*S*,9*R*,10*R*)-9-(2,5-Dimethylphenyl)-8a-[(*E*)-2-(2,5-dimethylphenyl)ethenyl]-8a*H*-9,10-dihydro-1,4,5,10-tetrahydro-phenanthren-8-on Di-Ch3b(H₂O)



Das Wasser-Addukt entsteht durch Wasserspuren in den verwendeten Lösemitteln bei der Säulenchromatographie des reinen Diels-Alder Dimers Di-Ch3. Die primäre Darstellung unter gleichzeitiger Bildung des analogen Ethanol-Addukts Di-Ch3c(EtOH) ist dort zu finden.

Eine Ausbeutesteigerung wird durch Unterdrückung der Ethanol-Addition erreicht, indem man auf den strikten Ausschluß von Ethanol-Verunreinigungen achtet. Unterzieht man 90 mg des Diels-Alder Dimers Di-Ch3 einer Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hilfe von Dichlormethan (anstelle des Ethanol-haltigen Chloroforms) / Essigsäureethylester (5:1) als Laufmittel, so erhält man ausschließlich das gewünschte Produkt in Form eines gelben Pulvers (52 mg, 58 %, mp. 142 °C).

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ = 1.80 / 2.02 / 2.18 / 2.36 (4 s, je 3 H, CH₃), 2.64 (d, ³J = 9.2 Hz, 1 H, OH am C-10), 4.36 (br. s, 1 H, 9-H), 4.81 (d, ³J = 9.2 Hz, 1 H, 10-H), 5.62 / 6.70 (2 d, ³J = 10.2 Hz, 2 H, 6-H / 7-H), 6.27 / 6.39 (2 d, ³J_{trans} = 16.0 Hz, 2 H, olefin. H), 6.57 (br. s, 1 H, arom. H), 6.76 / 6.86 (2 d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, 2-H / 3-H), 6.81 (d, ³J_{ortho} = 7.4 Hz, 1 H, arom. H), 6.84 (m, 2 H, arom. H), 6.91 (d, ³J_{ortho} = 7.8 Hz, 1 H, arom. H), 6.99 (s, 1 H, OH am C-1), 7.14 (br. s, 1 H, arom. H), 8.42 / 8.51 (2 br. s, 2 H, OH an C-4 / C-5)

¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ = 19.0 / 20.5 / 21.3 / 21.5 (4 C, CH₃), 53.6 (1 C, C-9), 57.4 (1 C_q, C-8a), 71.9 (1 C, C-10), 116.5 / 122.0 / 124.5 (3 C_q, C-4a, C-4b, C-10a), 117.5 / 118.0 (2 C, C-2 / C-3), 125.7 (1 C, C-7), 126.1 / 128.3 / 129.3 / 130.5 / 130.6 (6 C, teilweise überlagert, arom. CH), 132.2 / 133.4 (2 C, olefin. C), 132.9 / 135.1 / 135.4 / 136.1 / 137.2 (6 C_q, teilweise überlagert, arom. C_q), 144.6 (1 C, C-6), 144.8 (1 C_q, C-4), 146.5 (1 C_q, C-5), 150.9 (1 C_q, C-1), 201.4 (1 C_q, C-8)

FD-MS:

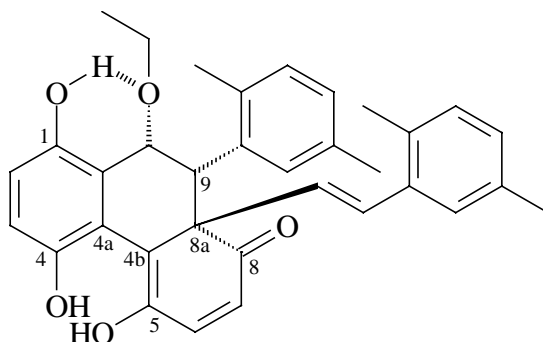
m/z [%] = 476.9 [100] (M-OH)⁺

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3370, 3263, 3043, 2969, 2924, 1649, 1614, 1558, 1490, 1463, 1378, 1271, 1028, 971, 813

C₃₂H₃₀O₅ (492.6): berechnet: C 77.71, H 6.11; gefunden: C 77.57, H 6.03

8.5.13. *rel*-(8a*S*,9*R*,10*R*)-9-(2,5-Dimethylphenyl)-8a-[(*E*)-2-(2,5-dimethylphenyl)ethenyl]-10-ethoxy-8a*H*-9,10-dihydro-1,4,5-trihydroxy-phenanthren-8-on DiCh3c(EtOH)



Das Ethanol-Addukt entstand primär durch Ethanol-Verunreinigungen des als Laufmittelkomponente eingesetzten Chloroforms: Säulenchromatographie von 70 mg (0,15 mmol) des reinen Diels-Alder Dimers Di-Ch3 von (*E*)-2-[2-(2,5-Dimethylphenyl)ethenyl]benzochinon Ch3 über Kieselgel mit Chloroform / Essigsäureethylester (5:1) liefert als erste Fraktion das Ethanol-Addukt (32 mg; 40 %) Di-Ch3c(EtOH) als gelbes Pulver, anschließend das analoge Wasser-Addukt (26 mg; 35 %) Di-Ch3c(H₂O).

Zur ausschließlichen Darstellung des gewünschten Produkts löst man 50 mg (0,11 mmol) des Diels-Alder Dimers Di-Ch3 in einer Mischung aus 10 ml Chloroform / Ethanol (1:1) und gibt eine Spatelspitze Kieselgel zu. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 2 Stunden filtriert man von dem Kieselgel ab, engt das Filtrat im Vakuum ein und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ / Essigsäureethylester (5:1) von in Spuren entstandenem Wasser-Addukt. Man erhält so 41 mg (82 %) der Zielverbindung als gelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 147 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 1.32 (t, 3 H, Ethoxy-CH₃), 1.87 / 2.10 / 2.22 / 2.41 (4 s, je 3 H, Ar-CH₃), 3.56 / 4.05 (2 m, je 1 H, OCH₂), 4.42 (br. s, 1 H, 9-H), 4.64 (br. s, 1 H, 10-H), 5.57 / 6.67 (2 d, ³J = 9.8 Hz, 2 H, 6-H / 7-H), 6.16 / 6.30 (2 d, ³J_{trans} = 16.0 Hz, 2 H, olefin. H), 6.59 (br. s, 1 H, aromat. H), 6.76 / 6.83 (2 d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, 2-H / 3-H), 6.85 (m, 3 H, aromat. H), 6.95 (d, ³J_{ortho} = 7.8 Hz, 1 H, aromat. H), 7.10 (br. s, 1 H, aromat. H), 7.47 (s, 1 H, OH am C-1), 8.12 (br. s, 1 H, OH an C-4 oder C-5)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 15.5 (1 C, Ethoxy-CH₃), 18.9 / 19.9 / 20.9 / 21.0 (4 C, Ar-CH₃), 48.3 (1 C, C-9), 57.2 (1 C_q, C-8a), 64.4 (1 C, OCH₂), 80.4 (1 C, C-10), 116.8 / 122.1 / 122.7 (3 C_q, C-4a / C-4b / C-10a), 117.0 / 117.8 (2 C, C-2 / C-3), 125.0 (1 C, C-7), 126.5 / 127.9 / 128.0 / 128.8 / 129.7 / 130.3 (6 C, aromat. CH), 130.5 / 134.3 (2 C, olefin. C), 132.0 / 132.2 / 135.0 / 135.3 / 136.2 / 137.3 (6 C_q, aromat. C_q), 144.2 (1 C_q, C-4), 144.4 (1 C, C-6), 146.0 (1 C_q, C-5), 151.3 (1 C_q, C-1), 201.7 (1 C_q, C-8)

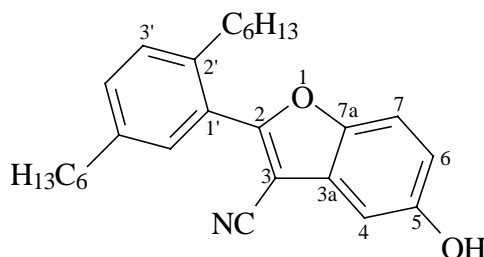
FD-MS:

m/z [%] = 476.9 [100] (M-C₂H₅O)⁺, 522.9 [29] (M⁺), 953.4 [32] ((M-C₂H₅O)²⁺)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3300, 3080, 2920, 2800, 2310, 1640, 1610, 1560, 1320, 1290, 1250, 1070, 920, 760

C₃₄H₃₄O₅ (522.5): berechnet: C 78.14, H 6.56; gefunden: C 77.90, H 6.35

8.5.14. 3-Cyano-2-(2,5-dihexylphenyl)-5-hydroxy-1-benzofuran BF_{CN2}

Läßt man 200 mg des (Z)-2-(3,6-Dioxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)-3-(2,5-dihexylphenyl)acrylnitrils Ch_{CN2} für 2 Tage bei Raumtemperatur in 25 ml Chloroform stehen und engt die Lösung dann unter vermindertem Druck ein, so erhält man das Benzofuranderivat in quantitativer Ausbeute als dunkelrotes, hochviskoses Öl.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

δ = 0.78 (m, 6 H, CH₃), 1.20 (m, 12 H, (CH₂)₃), 1.49 (m, 4 H, CH₂), 2.63 (m, 4 H, Ar-CH₂), 6.93 (dd, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, ⁴J_{meta} = 2.5 Hz, 1 H, 6-H), 6.99 (d, ⁴J_{meta} = 2.5 Hz, 1 H, 4-H), 7.35 (s, 2 H, 3'-H, 4'-H), 7.48 (s, 1 H, 6'-H), 7.58 (d, ³J_{ortho} = 8.8 Hz, 1 H, 7-H), 9.77 (s, 1 H, OH)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0 / 14.1 (2 C, CH₃), 22.5 / 22.6 / 28.9 / 29.2 / 31.3 / 31.4 / 31.6 / 31.7 / 33.6 / 35.3 (10 C, CH₂), 90.8 (1 C_q, C-3), 104.6 / 112.5 / 115.1 (3 C, C-4 / C-6 / C-7), 114.0 (1 C_q, CN), 126.5 / 127.6 (2 C_q, C-3a / C-1'), 130.2 / 130.5 / 131.4 (3 C, C-3' / C-4' / C-6'), 140.0 / 141.0 (2 C_q, C-2' / C-5'), 148.7 / 153.6 (2 C_q, C-5 / C-7a), 165.9 (1 C_q, C-2)

FD-MS:

m/z [%] = 403.9 [100] (M⁺)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3380, 2940, 2870, 2250, 1460, 2210, 820

C₂₇H₃₃N₁O₂ (403.6): berechnet: C 80.36, H 8.24, N 3.47: gefunden: C 80.50, H 8.74, N 3.51

9 Literaturverzeichnis

- [1] H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425 - 1446
- [2] U. Stalmach, H. Kolshorn, I. Brehm, H. Meier, *Liebigs Ann.* **1996**, 1449 - 1456
- [3] M. Lehmann, B. Schartel, M. Hennecke, H. Meier, *Tetrahedr.* **1999**, *55*, 13377 - 13394
- [4] T. Damerau, S. Sabelus, V. Wachtendorf, M. Hennecke, *GIT, Fachz. für das Lab.* **1996**, *40*, 710
- [5] V. Wachtendorf, *Untersuchungen thermo-oxidativer Veränderungen an Polymeren durch Chemolumineszenz*, Köster, Berlin **1997**
- [6] 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* **1990**, *347*, 539 - 541
- [7] L. M. Do, E. M. Han, Y. Niidome, M. Fujihara, T. Kanno, S. Yoshida, A. Maeda, A. J. Ikushima, *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 5118 - 5121
- [8] E. Etedgui, G. T. Davis, B. Hu, F. E. Karasz, *Synth. Met.* **1997**, *90*, 73 - 76
- [9] H. Aziz, G. Xu, *Synth. Met.* **1996**, *80*, 7 - 10
- [10] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2922 - 2924
- [11] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2745 - 2751
- [12] K. Z. Xing, N. Johansson, G. Beamson, D. T. Clark, J.-L. Brédas, W. R. Salaneck, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1027 - 1031
- [13] R. D. Scurlock, B. Wang, P. R. Ogilby, J. R. Sheats, R. L. Clough, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10194 - 10202
- [14] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 744 - 747
- [15] J. M. Bruce, P. Knowles, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1627 - 1634
- [16] J. M. Bruce, *Quart. Rev.* **1967**, *21*, 405 - 428
- [17] J. M. Bruce, D. Creed, K. Dawes, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3749 - 3756
- [18] H. Irngartinger, R. Herprich, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 595 - 604
- [19] H. Irngartinger, B. Stadler, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 605 - 626
- [20] H. Iwamoto, A. Takuwa, K. Hamada, R. Fujiwara, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 575 - 581
- [21] I. Brehm, Diplomarbeit, Mainz **1997**

- [22] F. Papadimitrakopoulos, K. Konstadinidis, T. M. Miller, R. Opila, E. A. Chandross, M. E. Galvin, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1563 - 1568
- [23] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, 628 - 630
- [24] D. Oelkrug, A. Tompert, H.-J. Egelhaaf, M. Hanack, E. Steinhuber, M. Hohloch, H. Meier, U. Stalmach, *Synth. Met.* **1996**, *83*, 231 - 237
- [25] S. C. Moratti, R. Cervini, A. B. Holmes, D. R. Baigent, R. H. Friend, N. C. Greenham, J. Grüner, P. J. Hamer, *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2117 - 2120
- [26] I. D. W. Samuel, G. Rumbles, C. J. Collison, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 573
- [27] R. E. Gill, A. Hiberer, P. F. van Hutten, G. Berentschot, M. P. L. Werts, A. Meetsma, J.-C. Wittmann, G. Hadziioannou, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 637 - 638
- [28] K. Becker, *Synth.* **1983**, 341 - 368
- [29] M. Rehahn, A.-D. Schlueter, W. J. Feast, *Synth.* **1988**, 386 - 388
- [30] A. Rieche, H. Gross, E. Höft, *Org. Synth. Coll. Vol. V* **1973**, 49 - 50
- [31] H. Gross, A. Rieche, G. Matthey, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 308 - 313
- [32] B. A. Arbusov, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 307 - 335
- [33] Organikum, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1986**, 210 - 213
- [34] G. A. Olah, M. Arvanaghi, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 925 - 926
- [35] J. Gerold, Dissertation, Mainz **2001**
- [36] S. H. Askari, S. D. Rughooputh, F. Wudl, *Synth. Met.* **1989**, *89*, 863 - 927
- [37] R. C. Fuson, C. H. McKeever, *Org. React.* **1942**, *1*, 63 - 90
- [38] A. W. van der Made, R. H. van der Made, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262-1263
- [39] H. G. H. Erdtman, *Proc. R. Soc. London A* **1934**, *142*, 218 - 241
- [40] Chapman, *J. Chem. Soc.* **1972**, 3028
- [41] I. T. Bae, M. Sandifer, Y. W. Lee, D. A. Tryk, C. N. Sukenik, D. A. Scherson, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4508 - 4513
- [42] S. B. Sembiring, S. B. Colbran, D. C. Craig, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, *10*, 1543 - 1554
- [43] U. Stalmach, Diplomarbeit, Mainz **1993**
- [44] Y. Goldberg, C. Bensimon, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1992**, 6374 - 6376
- [45] J. H. Wood, C. C. Tung, M. A. Perry, R. E. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2992 - 2993

- [46] S. J. Angyal, P. J. Morris, J. R. Tetaz, J. G. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2141 - 2145
- [47] L. Horner, H. Hoffmann, A. G. Wippel, *Chem Ber.* **1958**, *91*, 61 - 67
- [48] L. Horner, H. Hoffmann, A. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499 - 2505
- [49] G. Wittig, M. Rieber, *Liebigs. Ann. Chem.* **1949**, *562*, 177 - 192
- [50] G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs. Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44 - 57
- [51] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 505 - 508
- [52] R. Beugelmans, S. Bourdet, A. Bigot, J. Zhu, *Tetrahedr. Lett.* **1994**, *35*, 4349 - 4350
- [53] R. Griggs, D. C. Warren, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 1903 - 1911
- [54] R. Petermann, Dissertation, Mainz **2001**
- [55] G. Jones, *Org. React.* **1967**, *15*, 204 - 599
- [56] S. Arseniyadis, K. S. Kyler, D. S. Watt, *Org. React.* **1984**, *31*, 1 - 364
- [57] B. Zupancic, M. Kokalj, *Synth.* **1981**, 913 - 915
- [58] T. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2. Auflage, John Wiley, NY **1991**
- [59] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190 - 6191
- [60] F. L. Benton, T. E. Dillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1128 - 1129
- [61] J. F. W. McOmie, D. E. West, *Org. Synth. Coll. Vol. V* **1973**, 412 - 414
- [62] G. Vériot, A. Collet, *Acros Organics Acta* **1995**, *1*, 40 - 41
- [63] F. G. Mann, B. P. Tong, V. P. Wystrach, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1155 - 1167
- [64] F. G. Mann, M. J. Pragnell, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4120 - 4127
- [65] L. Syper, K. Kloc, J. Mlochowski, Z. Szulc, *Synth.* **1979**, 521 - 522
- [66] L. Syper, K. Kloc, J. Mlochowski, *Tetrahedr.* **1980**, *36*, 123 - 129
- [67] C. D. Snyder, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 227 - 231
- [68] J. J. Kopcho, J. C. Schaeffer, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1620 - 1622
- [69] Y. Yamakawa, M. Ueda, R. Nagahata, K. Takeuchi, M. Asai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 4135 - 4139
- [70] T. Taniguchi, K. Ogasawara, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1137 - 1139
- [71] Organikum, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1986**, 492 - 495
- [72] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis*, 3. Auflage, Plenum Press, New York **1993**, 232 - 244
- [73] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1977**, Band 7/3a : Chinone I, 39 - 52

- [74] L. F. Fieser, W. P. Campbell, E. M. Fry, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2206 - 2218
- [75] R. E. Moser, H. G. Cassidy, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2602 - 2607
- [76] A. R. Burnett, R. H. Thomson, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 857 - 860
- [77] G. Wegner, T. F. Keyes, N. Nakabayashi, H. G. Cassidy, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2822 - 2826
- [78] W. M. McLamore, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2221 - 2225
- [79] W. M. McLamore, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2225 - 2230
- [80] D. McHale, J. Green, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5060 - 5064
- [81] F. Ishii, K. Kishi, *Synth.* **1980**, *9*, 706 - 708
- [82] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart / New York **1991**
- [83] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415 - 436
- [84] G. Orlandi, W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *30*, 352 - 354
- [85] S. Malkin, E. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1153 - 1163
- [86] M. Sumitani, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 738 - 740
- [87] J. Saltiel, A. Marinari, D. W.-L. Chang, J. C. Mitchener, E. D. Megarity, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2982 - 2996
- [88] D. Oelkrug, A. Tompert, J. Gierschner, H.-J. Egelhaaf, M. Hanack, M. Hohloch, E. Steinhuber, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1902 - 1907
- [89] U. Stalmach, G. Hadzioannou, unveröffentlicht
- [90] M. Hohloch, C. Maichle-Mössmer, M. Hanack, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1327 - 1332
- [91] R. E. Gill, P. F. van Hutten, A. Meetsma, G. Hadzioannou, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1341 - 1346
- [92] I. Brehm, H. Meier, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3307 - 3311
- [93] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH Weinheim **1990**
- [94] AM1: Win MOPAC, Version 2.0.1.
- [95] R. C. Cookson, D. A. Cox, J. Hudec, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4499 - 4506
- [96] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2428 - 2432
- [97] R. C. Cookson, J. J. Frankel, J. Hudec, *Chem. Comm.* **1965**, 16
- [98] J. A. Baretrop, B. Hesp, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5182 - 5188
- [99] H. Irgartinger, J. Lichtenthäler, D. Fenske, G. Baum, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1411 - 1418

- [100] H. Irrgartinger, J. Lichtenthäler, R. Herpich, B. Stadler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1996**, 276, 349 - 360
- [101] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, VCH Weinheim **1971**, Bd. 61 (Silber, Teil B1: Verbindungen), 57-60
- [102] H. Meier, R. Petermann, U. Dullweber, *J. Prakt. Chem.* **1998**, 240, 744-754
- [103] K. Sakamoto, M. Oki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 497 - 504
- [104] R. C. Wheland, E. L. Martin, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3101 - 3109
- [105] J. N. Marx, P.-S. Song, P. K. Chui, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, 12, 417 - 419
- [106] D. E. Burton, K. Clarke, G. W. Gray, *J. Chem. Soc.* **1965**, 438 - 442
- [107] A. Grabowska, K. Kownacki, J. Karpiuk, S. Dobrin, L. Kaczmarek, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267, 132 - 140