

Synthese und Photochemie von Dendrimeren mit stilbenoiden Chromophoren

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg–Universität Mainz

Andrea Schulz
geb. in Neckarsulm

Mainz, 2006

Dekan:

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Dendrimere	1
1.1.1	Nomenklatur der Dendrimere	2
1.1.2	Dendrimersynthese	5
1.2	Methoden zum Aufbau von Stilbeneinheiten	6
1.2.1	Wittig- und Wittig-Horner-Reaktion	7
1.2.2	McMurry-Reaktion	8
1.2.3	Siegrist-Reaktion	9
1.2.4	Heck-Reaktion	10
2	Synthese von Poly(propylenimin)dendrimern mit Stilbenchromophoren	11
2.1	Synthese und Analytik der Chromophore	11
2.1.1	Synthese der Vorstufen	11
2.1.2	Synthese der Stilbene	13
2.1.3	Analytik der Stilbene	18
2.2	Synthese und Analytik der Dendrimere	25
2.2.1	Astramol-Core für die Dendrimere	25
2.2.2	Amidverknüpfte Dendrimere	27
2.2.3	Schiffsche Basen	29
2.2.4	Reduzierte Schiffsche Basen	33
2.2.5	Harnstoffverknüpfte Dendrimere	47
3	UV/VIS-Spektroskopie und Photochemie der Dendrimere	51
3.1	UV/VIS-Spektroskopie und Photochemie stilbenoider Verbindungen	51
3.2	UV/VIS-Spektroskopie und Photochemie der Poly(propylenimin)dendrimere mit terminalen Stilbenchromophoren	53
3.2.1	IR-Spektren	55
3.2.2	UV/VIS- und Fluoreszenzspektren	56
3.2.3	Belichtung von PSDS	58
3.2.4	Belichtung von PSDR	59
3.2.5	Belichtung von PSDH	64
3.2.6	Belichtung von PQDR	64
3.3	Semiempirische Quantenmechanik und Kraftfeldrechnungen	68
3.3.1	Semiempirische Quantenmechanik	68
3.3.2	MOPAC-Rechnung einer Modellverbindung	71
3.3.3	Kraftfeldrechnungen	72

3.3.4	Kraftfeld-Rechnung einer Modellverbindung	73
4	Zusammenfassung	75
5	Experimenteller Teil	79
5.1	Allgemeines	79
5.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	80
5.2.1	Michaelis–Arbuzov–Reaktion	80
5.2.2	Wittig–Horner–Reaktion	80
5.2.3	Acetalspaltung	81
5.2.4	Heck–Reaktion	81
5.3	Synthese der Vorstufen	81
5.3.1	Toluylsäuremethylester TE	81
5.3.2	3,4,5-Tripropoxybenzoesäureethylester PBE	82
5.3.3	3,4,5-Tripropoxybenzylalkohol PBL	83
5.3.4	3,4,5-Tripropoxybenzaldehyd PBD	84
5.3.5	4-Methoxystyrol MBV	85
5.3.6	3,4,5-Tripropoxystyrol PBV	85
5.3.7	4-(Brommethyl)benzoesäuremethylester BTE	86
5.3.8	4-Methoxybenzylbromid MBB	87
5.3.9	3,4,5-Tripropoxybenzylbromid PBB	87
5.3.10	Benzylphosphonsäurediethylester BP	88
5.3.11	(4-Methoxycarbonyl)benzylphosphonsäurediethylester EBP	88
5.3.12	4-Methoxybenzylphosphonsäurediethylester MBP	89
5.3.13	3,4,5-Tripropoxybenzylphosphonsäurediethylester PBP	89
5.3.14	<i>N</i> -(4-Bromphenyl)phthalimid BPF	90
5.3.15	<i>N</i> -(4-Iodphenyl)phthalimid IPF	91
5.4	Synthese der (<i>E</i>)-Stilbene	92
5.4.1	(<i>E</i>)-4-Methylstilben MS	92
5.4.2	(<i>E</i>)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)toluol PMS	93
5.4.3	(<i>E</i>)-4-Styrylbenzaldehyd SD	94
5.4.4	(<i>E</i>)-4-(4-Methoxystyryl)benzaldehyd MSD	95
5.4.5	(<i>E</i>)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzaldehyd PSD	96
5.4.6	(<i>E</i>)-4-Styrylbenzoesäuremethylester SE	97
5.4.7	(<i>E</i>)-4-(4-Methoxystyryl)benzoesäuremethylester MSE	98
5.4.8	(<i>E</i>)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzoesäuremethylester PSE	99
5.4.9	(<i>E</i>)-4-Styrylbenzoesäure SS	100
5.4.10	(<i>E</i>)-4-(4-Methoxystyryl)benzoesäure MSS	101
5.4.11	(<i>E</i>)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzoesäure PSS	102
5.4.12	(<i>E</i>)-4-Styrylbenzoesäure-(4-nitrophenyl)ester AEN	103
5.4.13	(<i>E</i>)-4-Styrylbenzoesäurecyanomethylester AEC	104
5.4.14	(<i>E</i>)-4-Styrylbenzoesäure-[1-(2,5-dioxo)pyrolidinyl]ester AES	104
5.4.15	(<i>E</i>)- <i>N</i> -[(4-Styryl)phenyl]phthalimid SF	105
5.4.16	(<i>E</i>)- <i>N</i> -[4-(4-Methoxystyryl)phenyl]phthalimid MSF	106

5.4.17	(<i>E</i>)- <i>N</i> -[4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)phenyl]phthalimid PSF	107
5.4.18	(<i>E</i>)-4-Styrylanilin SM	108
5.4.19	(<i>E</i>)-4-(4-Methoxystyryl)anilin MSM	109
5.4.20	(<i>E</i>)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)anilin PSM	110
5.4.21	(<i>E</i>)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzylalkohol PSL	111
5.4.22	(<i>E</i>)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzylbromid PSB	112
5.4.23	(<i>E</i>)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzylphosphonsäurediethylester PSP	113
5.4.24	(<i>E,E</i>)-4-[4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)styryl]benzaldehyd PQD	114
5.4.25	<i>N</i> -Hexyl-4-[(<i>E</i>)-styryl]benzamid SMA-H	115
5.4.26	(<i>E</i>)-4-Styrylbenzoesäureisopropylester SMA-P	116
5.5	Synthese der Dendrimere	117
5.5.1	all-(<i>E</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -[3-(4-[3,4,5-Tripropoxystyryl]benzylimino)propyl]- butan-1,4-diamin PSDS1	117
5.5.2	all-(<i>E</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -[3-(4-[3,4,5-Tripropoxystyryl]benzylamino)propyl]- butan-1,4-diamin PSDR1	118
5.5.3	all-(<i>E</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -[3-bis-(3-[4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzylamino]- aminopropyl)propyl]butan-1,4-diamin PSDR2	120
5.5.4	all-(<i>E</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -[3-(4-[4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)styryl]benzylami- no)propyl]butan-1,4-diamin PQDR1	121
5.5.5	all-(<i>E</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -[3-bis-(3-[4-(4-[3,4,5-Tripropoxystyryl]styryl)ben- zylamino]aminopropyl)propyl]butan-1,4-diamin PQDR2	123
5.5.6	all-(<i>E</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -[3-(4-[3,4,5-Tripropoxystyryl]toluidinocarbonyl)- aminopropyl]butan-1,4-diamin PSDH1	124

6 Literaturverzeichnis

127

1 Einleitung

1.1 Dendrimere

Das Wort „Dendrimer“ leitet sich von den griechischen Wörtern „dendron“ (Baum) und „meros“ (Teil) ab. Diese Bezeichnung hat sich heute gegenüber Ausdrücken wie „arborol“ (lat. Arbor = Baum) oder „Starburst-System“ durchgesetzt. Dendrimere besitzen einen schalenförmigen Aufbau. Beginnend vom Core, der zentralen Einheit, „wachsen“ die Dendrimerarme nach außen. Jede neue Generation verzweigt die peripheren Gruppen der vorhergehenden Generation systematisch.

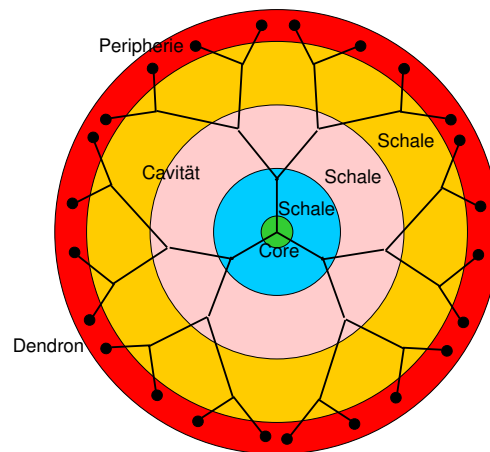


Abbildung 1.1: Schalenförmiger Aufbau eines Dendrimers

Es entsteht ein micellenartiges Molekül mit einer Oberfläche, deren Eigenschaften durch die peripheren Gruppen, und mit Cavitäten im Inneren, deren Eigenschaften durch den Aufbau der Dendrimerarme bestimmt werden. Diese werden beispielsweise für die Transfektion von Genen in Zellen (z. B. SuperFect^R, PolyFect^R von Qiagen) eingesetzt oder bei Protein- und Nucleinsäure-Microarrays (z. B. Slide H^{Otm}, Slide H^{Ptm} von Chimera Biotec oder 3DNAtm von Genisphere). Außerdem finden Dendrimere ihre Anwendung in Farben und Lacken^[24].

Magnetic resonance imaging (MRI)-Kontrastmittel^[26] ermöglichen bessere Tumor-Visualisierung, Interpretation in der Krebsdiagnostik und v. a. eine noninvasive Methode, den

Fortschritt einer Tumorthherapie zu überwachen. Makromolekulare MRI-Kontrastmittel wurden in erster Linie entworfen, um den Blut-Pool und die Stelle einer abnormen Endothel-Permeabilität zu vergrößern. Durch ihre Größe besitzen sie eine verlängerte intravasculäre Retention. Das erlaubt längere Aufnahmezeiten, ohne die Gabe des Mittels wiederholen zu müssen. Durch die Größe des Moleküls verringert sich die Molekül-Rotation und erhöht sich die Rotations-Korrelationszeit. Das bedingt eine höhere Protonen-T1-Relaxation bei paramagnetischen Ionen-Chelatkomplexen mit langen elektronischen Relaxationszeiten wie Gd(III). Entsprechende Mittel (z. B. Gadomer-17 von Schering) befinden sich in der klinischen Prüfphase^[28].

Viele weitere Verwendungszwecke für Dendrimere werden diskutiert, so als Katalysatoren in der homogenen Katalyse, als Lichtsammelantennen in Nachahmung der Photosynthese oder als Bausteine für isolierte molekulare Drähte, Leuchtdioden und Glasfaseroptiken^[20, 23]. Im Bereich der Medizin und Pharmazie werden sie als Drug-Carrier aufgrund ihrer Host-Eigenschaften gehandelt^[25], als künstliche Enzyme^[20], als Röntgenkontrastmittel^[10] und im Bereich der In-vivo-Diagnostik^[25]. Dendrimere werden in die „Nanotechnologie“ eingestuft, die als Zukunfts- und Wachstumsmarkt angesehen wird^[21, 22].

1.1.1 Nomenklatur der Dendrimere

Mit wachsender Kaskade wird die Nomenklatur der Dendrimere nach IUPAC immer unübersichtlicher. Spätestens wenn der Name länger als die Reaktionsvorschrift ist, braucht ein Chemiker eine handhabbarere Bezeichnung für sein Molekül. Newkome et al.^[18] schlugen daher eine Benennung vor, die die Endgruppen und ihre Anzahl Z , die Verzweigungseinheiten, deren Multiplizität n_i und das Core und seine Funktionalität N_c explizit benennt. Die allgemeine Formel 1.1 für radialsymmetrische Dendrimere mit verschiedenen Wiederholungseinheiten lautet (wobei an N_c noch mittels Bindestrich die Substitutionspositionen angehängt werden):

$$Z - \text{Cascade} : \text{Core}[N_c] : (\text{interne Einheit})_i^{n_i} : \text{terminale Einheit} \quad (1.1)$$

Da Dendrimere schalenförmig aufgebaut sind, kann man sie durch folgende allgemeine Formel 1.2 beschreiben^[19]:

$$C[R_1(R_2(\dots R_i(\dots R_n(T)_{N_{b_n}} \dots)_{N_{b_i}} \dots)_{N_{b_2}})_{N_{b_1}}]_{N_c} \quad (1.2)$$

C bedeutet die Formel für das Core, R_i die Formel der Wiederholungs- oder Verzweigungseinheit, T die Formel der Endgruppen; N_{b_i} ist die Funktionalität der i -ten Verzweigungseinheit, N_c die Funktionalität des Core. Für das von mir hergestellte reduzierte Dendrimer 2. Generation **PSDR2** (siehe Abbildung 1.2) ergibt sich also folgende Formel:



Die Anzahl der Endgruppen (Gleichung 1.3) wird durch die Funktionalitäten des Core N_c und der Verzweigungseinheiten N_{b_i} berechnet:

$$Z = N_c \prod_{i=1}^n N_{b_i} \quad (1.3)$$

Das ergibt für **PSDR2** folglich 24 periphere Gruppen:

$$Z = 4 \times 2 \times 3 = 24$$

Der vollständige Name von **PSDR2** lautet also:

24 – Cascade : 1,6-diazahexan[4–1,1,6,6] : [1-azabutyliden] :
[4-(2-azapentyliden)-1-phenylen-(5-((*E*)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen)] : 4-oxabutan

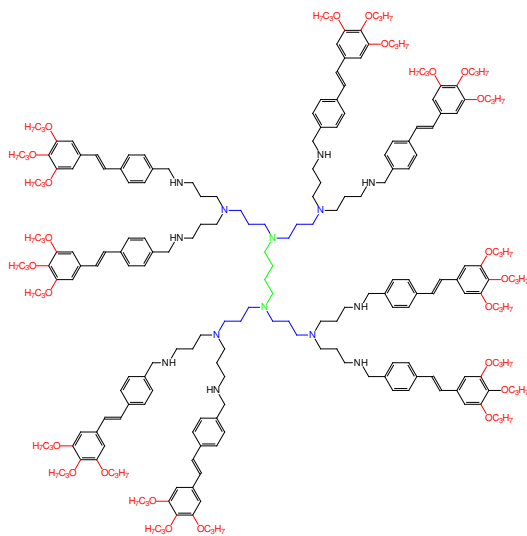
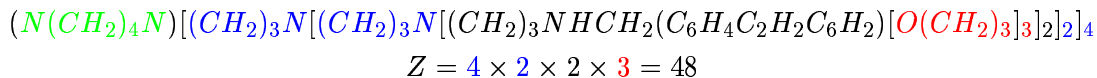


Abbildung 1.2: Der schalenförmige Aufbau eines Dendrimers und seine Benennung nach Newkome am Beispiel von **PSDR2**

Das nächst höhere reduzierte Dendrimer 3. Generation **PSDR3** (siehe Abbildung 1.3) besäße eine Azabutylidenschale mehr; damit wäre $n = 2$. Es ergäbe sich also folgende Formel mit 48 peripheren Gruppen:



Der vollständige Name von **PSDR3** lautete:

48 – Cascade : 1,6-diazahexan[4–1,1,6,6] : [1-azabutyliden]² :
[4-(2-azapentyliden)-1-phenylen-(5-((*E*)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen)] : 4-oxabutan

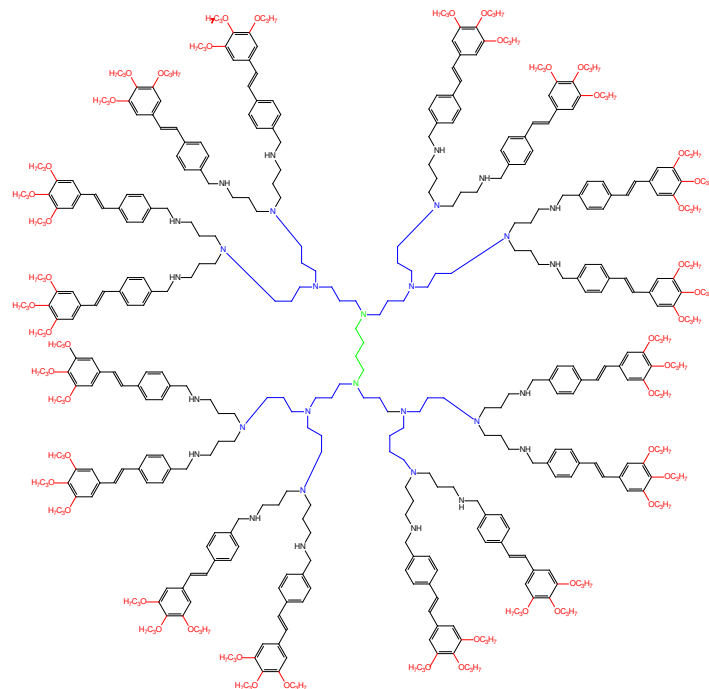


Abbildung 1.3: Die Benennung eines Dendrimers mit identischer Wiederholungseinheit am Beispiel von (nicht synthetisiertem) **PSDR3**

Nichtsdestotrotz waren für den tägliche Gebrauch im Labor auch diese Namen zu lang, so daß in dieser Arbeit – für alle Substanzen – handlichere Abkürzungen verwendet werden. Es wurde ein Drei- bzw. Vierbuchstabencode für Vorstufen bzw. Dendrimere entwickelt (siehe Tabelle 1.1), der sich aus peripherer Gruppe (P oder M), aromatischem Grundkörper (B/T/P, S oder Q) und funktioneller Gruppe (B, D, E, F, L, M, P, S oder V) bzw. Dendrimerart (DS, DR, DH oder DA) zusammensetzt. **MBP** z. B. heißt *M*ethoxy-*b*enzyl-*p*hosponat, **SM** *S*tilbenyl-*a*min (d.h. Styrylanilin) und **PSDH1** *D*endrimer mit *h*arnstoffverknüpften *T*ri*p*ropoxy*s*tilbenylresten **1**. Generation.

Peripherie		Aromat		funktionelle Gruppe		Dendrimer	
P	Propoxyreste	P	Phenylrest	B	Bromid	DS	Schiffsche Base
M	Methoxyrest	B	Benzylrest	D	Aldehyd	DR	reduziertes DS
kein	ohne Rest	T	Toluyrest	E	Ester	DH	Harnstoff
		S	Stilben	F	Phthalimid	DA	Amid
		Q	Styrylstilben	L	Alkohol		
				M	Amin		
				P	Phosponat		
				S	Säure		
				V	Ethenylrest		

Tabelle 1.1: Benennung der Substanzen

1.1.2 Dendrimersynthese

Zum Aufbau von Dendrimeren stehen zwei prinzipiell unterschiedliche Verfahren zur Verfügung. Zum einen kann divergent das Dendrimer von innen nach außen aufgebaut werden, zum anderen konvergent von außen nach innen. Bei der divergenten Methode wird beginnend vom Core sequentiell Monomer mit dem wachsenden Molekül verknüpft, so daß das Dendrimer Schale für Schale nach außen wächst. Konvergent werden erst die Dendrimerarme von außen nach innen aufgebaut, die dann in einem finalen Schritt mit dem Core verknüpft werden.

1978 berichteten Vögtle et al.^[14] als erste von einer iterativen Synthese zum Aufbau eines kaskadenförmigen Polyamins. Dabei wird divergent ein primäres Amin als Core in einer Michael-Addition mit Acrylnitril umgesetzt. Das resultierende Dinitril (siehe Abbildung 1.4) wird zum Amin reduziert, gereinigt und kann zur Herstellung der nächsthöheren Generation erneut mit Acrylnitril umgesetzt werden. Nach dieser (zur leichteren Reinigung der Produkte inzwischen modifizierten^[16, 17]) Methode wird z. B. kommerziell erhältliches Poly(propylenimin)dendrimer mit einem Diaminobutan-Core hergestellt. In dieser Arbeit wurden davon die ersten beiden Generationen mit vier (Astramol DAB-Am-4^R) bzw. acht (Astramol DAB-Am-8^R) terminalen Aminogruppen zur Derivatisierung mit Stilbeneinheiten verwendet.

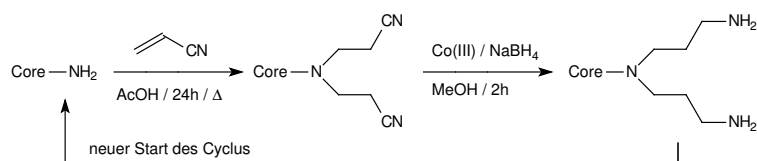


Abbildung 1.4: Divergente Synthese am Beispiel eines Poly(propylenimin)dendrimers

Die Verzweigungseinheit kann auch durch das eingesetzte Monomer eingeführt werden. Als erste verwandten Denkewalter et al.^[19] diesen Ansatz, indem ein *N,N'*-geschütztes L-Lysin als Aktivester an beide Aminogruppen eines un- bzw. im Wiederholungsschritt entschützen L-Lysin gekoppelt wurde. Diese Syntheseroute kann auch konvergent durchgeführt werden. Das hat den Vorteil, daß durch den Größenunterschied zwischen Edukten, Nebenprodukten und Produkt die Reinigung wesentlich leichter ist als im Fall der divergenten Synthese. Dort benötigt der rasche Anstieg an funktionellen Gruppen im wachsenden Dendrimer einen riesigen Überschuß an Reagenz zur Vollendung der Reaktion und Vermeidung von Nebenreaktionen, der anschließend natürlich auch wieder entfernt werden muß. Somit steigt auch die Wahrscheinlichkeit für Fehlstellen, je größer das Molekül wird. Bei der konvergenten Synthese hingegen wird weniger Reagenz benötigt, da nur wenige funktionelle Gruppen umgesetzt werden, und bei wachsender Größe des Dendrons wird die Abtrennung von nur teilweise umgesetzter Substanz leichter. Andererseits kann bei großen Dendrimerarmen die Verknüpfung mit dem Core sehr schwierig oder sogar

unmöglich werden.

1990 beschrieben Fréchet et al.^[15] als erste die konvergente Synthese eines Poly(arylether)dendrimers. Dabei wird (1,3-substituiertes) Benzylbromid an 1,3-Dihydroxybenzylalkohol gekoppelt. Der Alkohol (siehe Abbildung 1.5) wird dann zum Benzylbromid substituiert, welches wiederum mit 1,3-Dihydroxybenzylalkohol gekoppelt werden kann. Das finale Benzylbromid kann dann z. B. mit einem Phenol als Core umgesetzt werden.

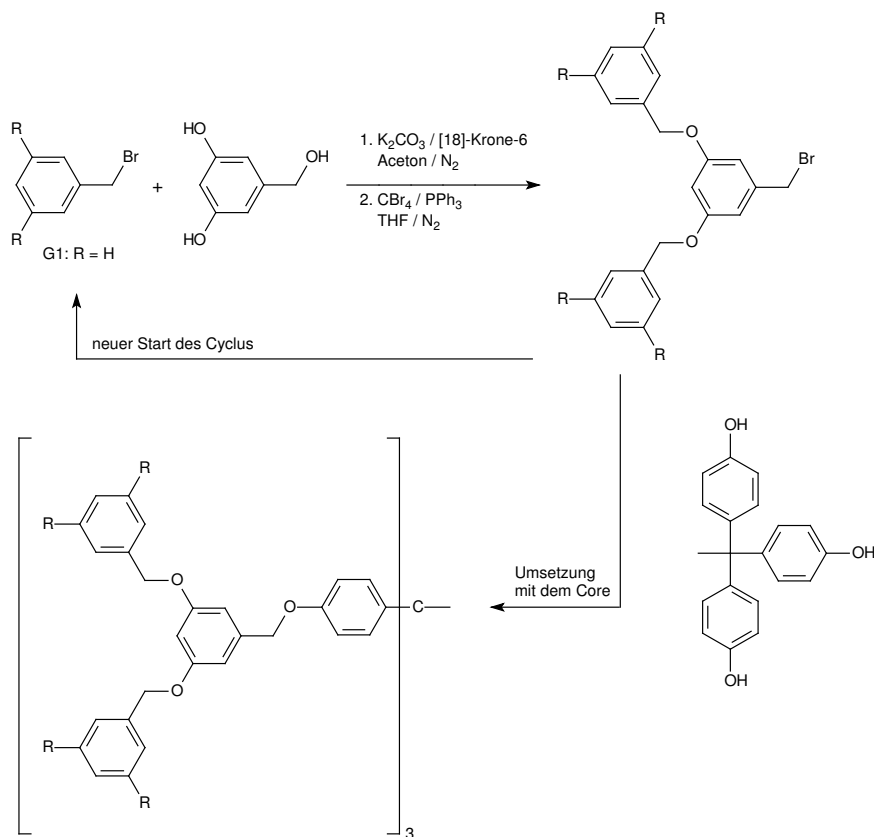


Abbildung 1.5: Konvergente Synthese am Beispiel eines Poly(arylether)dendrimers

1.2 Methoden zum Aufbau von Stilbeneinheiten

Zur Synthese von Stilbenen stehen verschiedene Reaktionen zur Verfügung. Zum einen kann die Doppelbindung aus einer bestehenden Bindung generiert werden, zum anderen kann durch Kohlenstoffverknüpfung direkt das Stilbengerüst aufgebaut werden. In der vorliegenden Arbeit wurde nur von letzterer Möglichkeit Gebrauch gemacht, daher sollen im Folgenden die wichtigsten Reaktionen diesen Typs vorgestellt werden.

1.2.1 Wittig- und Wittig-Horner-Reaktion

In der Wittig-[²⁹] und der Wittig-Horner-Reaktion[³⁰] wird eine Carbonylverbindung mit einem Phosphor-Ylid bzw. einem Phosphonat umgesetzt. Beide Methoden sind einander sehr ähnlich und können sowohl für aliphatische als auch aromatische Verbindungen eingesetzt werden. Die Reaktion toleriert viele funktionelle Gruppen sowohl in der Carbonylverbindung als auch im Ylid/Phosphonat und ist sehr universell einsetzbar. Da die Ylide sehr reaktionsfähig sind, muß auf die Abwesenheit von Sauerstoff, Wasser, Halogenwasserstoffsäuren und Alkoholen geachtet werden. Als Base eignen sich Butyllithium, Natriumhydrid oder Kalium-*tert*-butylat zum Deprotonieren. Carbonyle als funktionelle Gruppen müssen als Acetale geschützt werden, Ester können stören.

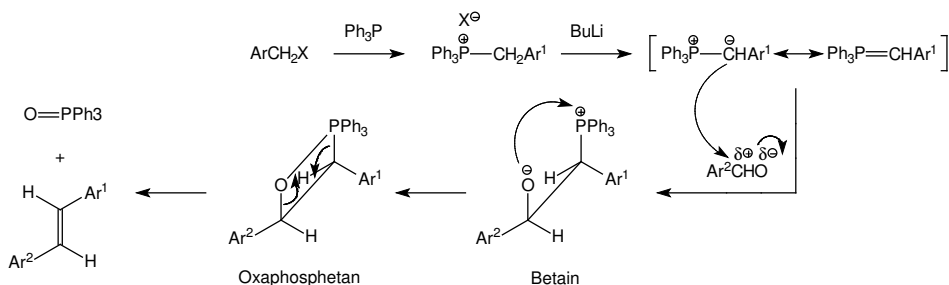


Abbildung 1.6: Die Wittig-Reaktion

Für die Wittig-Reaktion wird ein Phosphin (in der Regel Triphenylphosphin) mit einem Alkylbromid zum Phosphoniumsalz umgesetzt, aus welchem dann durch eine Base das Ylid generiert wird. Dieses reagiert mit einem Aldehyd oder Keton zu einem Betain. Im Falle der Stilbensynthese wird also ein benzylisches Phosphoniumsalz als CH-acide Komponente mit einem aromatischen Aldehyd umgesetzt. Die Existenz des Oxaphosphetans läßt sich durch ³¹P-NMR beweisen (im Falle der Horner-Variante glückt dieser Nachweis nicht). Aufgrund der hohen Affinität des Phosphors zum Sauerstoff zerfällt das Oxaphosphetan unter Bildung von Triphenylphosphinoxid und dem gewünschten Stilben.

Der Vorteil der Horner-Variante besteht in der Verwendung von Phosphonaten statt Phosphoniumyliden. Alkylphosphonsäurediethylester sind reaktiver als Alkyldenphosphorane; mit elektronenziehendem Rest an der Methylengruppe reagieren sie auch mit solchen Ketonen, die gegenüber den Phosphoranen inert sind. Als Produkt resultiert ein wasserlöslicher Phosphatester, der sich wesentlich leichter vom Stilben abtrennen läßt als das Triphenylphosphinoxid. Außerdem sind die Phosphonate billiger als die Phosphoniumsalze und durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion leicht darstellbar. Das Ylid sollte einen leicht aktivierenden Rest wie z. B. einen Aromaten tragen, da sonst nach der Aldoladdition des Carbanions an die Carbonylverbindung die Kondensation zur Doppelbindung nicht stattfindet. Zur Deprotonierung genügt dann bereits der Einsatz von Alkoholaten oder sogar Natronlauge unter Phasentransferkatalyse. Das *trans* : *cis*-Verhältnis beträgt

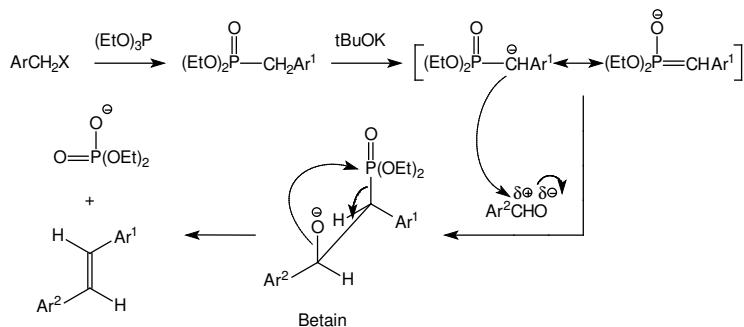


Abbildung 1.7: Die Wittig–Horner–Reaktion

bei der Wittig–Horner–Reaktion im Stilben–Fall etwa 95 : 5. Da das *cis*–Stilben meist wesentlich schwerer kristallisiert als das *trans*–Stilben, wird bei ausfallenden Produkten der unerwünschte *cis*–Anteil oft schon in der Aufarbeitung der Reaktionsmischung entfernt.

1.2.2 McMurry–Reaktion

Bei der McMurry–Reaktion^[31] werden zwei Carbonylverbindungen reaktiv zum Alken gekuppelt. Als Reduktionsmittel wird niedervalentes Titan eingesetzt. Das Titanreagenz muß jeweils frisch hergestellt werden durch Aktivierung von metallischem Titan mit Trimethylchlorsilan oder durch Reduktion von TiCl_3 oder TiCl_4 mit Lithiumaluminiumhydrid, Alkalimetallen (Li, Na, K), Magnesium oder einem Zink–Kupfer–Paar. Das Reagenz ist im allgemein verwendeten Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) nicht löslich, die Reaktion wird heterogen durchgeführt. Triebkraft ist die Bildung der starken Titan–Sauerstoff–Bindung. Durch Übertragung eines Elektrons (SET single electron transfer) vom Titan zur Carbonylkomponente entsteht ein Radikal, welches mit einem weiteren benachbarten Carbonylradikal dimerisiert. Abhängig von den Reaktionsbedingungen wird entweder die Kohlenstoff–Sauerstoff–Bindung oder die Titan–Sauerstoff–Bindung gespalten. Bei hohem Anteil an $\text{Ti}^{\pm 0}$ und hohen Temperaturen entsteht das Alken, bei hohem Anteil an Ti^+ und Ti^{2+} und niedrigen Temperaturen entstehen enantiomere Pinakole.

Das optimale Paar Titanreagenz–Reduktionsmittel muß jeweils empirisch bestimmt werden. Es stören alle funktionellen Gruppen, die durch niedervalentes Titan reduziert werden können, z. B. Epoxide, α –Halogenketone, Nitroverbindungen oder Sulfoxide. Da kein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, ist der *cis*–Anteil an Alken höher als bei der Horner–Variante, aber absolut meist niedriger als der *trans*–Anteil. Der große Vorteil der McMurry–Reaktion liegt in der Synthese präparativ schwer zugänglicher gespannter Systeme und hochgespannter Ringe und der Verdopplung der Kettenlänge z. B. bei der Synthese von Oligophenylenvinylenen (OPV's).

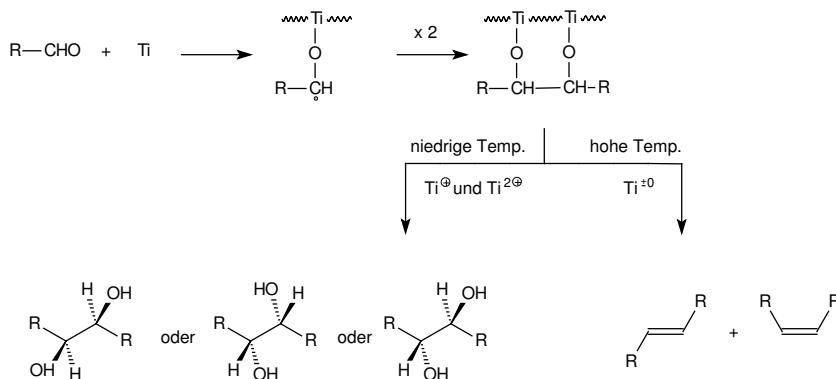


Abbildung 1.8: Die McMurry-Reaktion

1.2.3 Siegrist-Reaktion

Methylsubstituierte Aromaten werden bei der Siegrist-Reaktion^[32] mit *N*-Phenyl-benzaldiminen – daher wird die Reaktion auch Anil-Synthese genannt – in Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart von Base zu Styrylderivaten umgesetzt. Die Reaktion folgt sehr engen Basenbedingungen, als Base hat sich in Kombination mit DMF oder Dimethylsulfoxid (DMSO) Kalium-*tert*-butylat^[2] bewährt. Nach Abstraktion eines Protons greift das Arylcarbanion den positivierten Carbonylkohlenstoff der Schiffsbasis an. In einem *E1cB*-Mechanismus wird dann unter Abspaltung eines Anilinanions die *trans*-Doppelbindung gebildet.

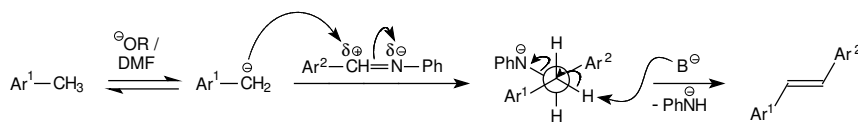


Abbildung 1.9: Die Siegrist-Reaktion

Es handelt sich bei kinetischer Kontrolle um eine *trans*-selektive Reaktion. Im Übergangszustand liegen die Aromaten stereospezifisch auf verschiedenen Seiten der zu bildenden Doppelbindung, alle anderen Konformationen sind zu „crowded“ und liegen nicht vor oder sind für die antiperiplanare *E1cB*-Eliminierung nicht geeignet. Die Reaktion ist bei Temperaturerhöhung und langen Reaktionszeiten reversibel. Hydroxy-, Carbon säure- oder Sulfonsäuregruppen stören, ebenso (acide) Methylgruppen in der Schiffsbasis.

1.2.4 Heck–Reaktion

Unter Heck–Reaktion^[33, 34] versteht man die Palladium–katalysierte Verknüpfung eines Aryl–, Alkyl– oder Vinylhalogenids mit einem Olefin. Typischerweise werden 1% Palladiumkatalysator in Form von Palladiumacetat, 2% Triarylphosphin (Triphenyl- oder Tris(*o*-tolyl)phosphin) und zur Regeneration des Katalysators eine stöchiometrische Menge Triethylamin eingesetzt. Als Lösungsmittel finden polare Solventien wie Methanol, Acetonitril oder Dimethylformamid (DMF) Verwendung, in denen der Katalysator löslich ist. Aus Palladiumacetat und Triarylphosphin entsteht vermutlich unter Oxidation eines kleinen Teils des Olefins der aktive Palladium(0)–Komplex. An diesen addiert sich oxidativ ein Arylhalogenid zum Arylpalladiumkomplex (Insertion), daran das Olefin. Durch Cross-Coupling wird das substituierte Alken eliminiert, dann der Katalysator durch die Base regeneriert.

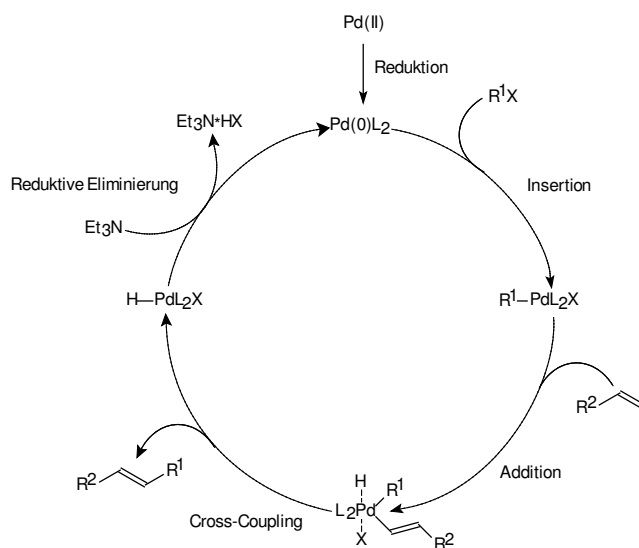


Abbildung 1.10: Die Heck–Reaktion

Die Substitution an unsymmetrischen Doppelbindungen erfolgt bevorzugt an dem Kohlenstoffatom, das die größere Zahl an Wasserstoffatomen trägt. Elektronenakzeptoren am Olefin verbessern die Regioselektivität, Elektronendonatoren führen häufig zu Produktgemischen. Ester–, Ether–, Säure– oder Cyanoreste im Olefin stören nicht, aus primären und sekundären Alkoholen entstehen Carbonylverbindungen. Werden Alkylhalogenide umgesetzt, so dürfen sie kein β -Wasserstoffatom tragen.

2 Synthese von Poly(propylenimin)dendrimeren mit Stilbenchromophoren

2.1 Synthese und Analytik der Chromophore

Als Chromophor zur Verknüpfung mit dem Astramol-Core wurde das Stilben gewählt, als Verknüpfungsmethoden mit der terminalen Aminogruppe des Dendrimer die Darstellung als Amid, als Schiffsche Base und als Harnstoff. Daher wurden Styrylbenzoesäuren, -benzaldehyde und -aniline hergestellt. Es wurden drei Reihen von Stilbenen synthetisiert: ohne terminale Gruppen (die allerdings sehr schnell problematisch wurden aufgrund mangelnder Löslichkeit der Zielverbindungen) und mit einer Methoxygruppe (wobei sich das Problem der Löslichkeit auch wieder ergab) und mit drei Propoxygruppen (zur Erhöhung der Löslichkeit).

2.1.1 Synthese der Vorstufen

Vorstufen der Wittig-Horner-Reaktion

Zur Darstellung der Stilbene wurden verschiedene Phosphonsäureester synthetisiert. Zum einen wurde über das Phosponat der löslichkeitsvermittelnde Rest eingeführt, zum anderen die Estergruppe. Das benötigte Bromid wurde im Falle der Estergruppe mit akzeptablen Ausbeuten aus Toluylsäure nach Veresterung mit Methanol^[51] zu Toluylsäuremethylester **TE** und Bromierung^[9] mit NBS oder molekularem Brom zu 4-(Brommethyl)benzoesäuremethylester **BTE** hergestellt.

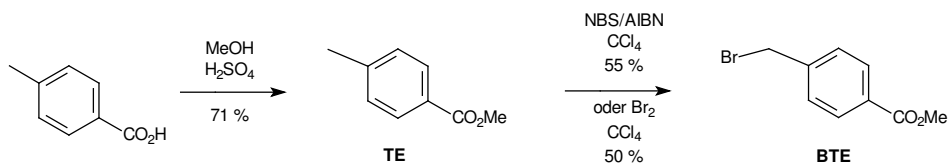


Abbildung 2.1: Synthese von 4-(Brommethyl)benzoesäuremethylester **BTE**

Zur Einführung der Propoxyreste^[5, 8] wurde in einer Williamson-Synthese Gallussäureethylester mit Brompropan zu 3,4,5-Tripropoxybenzoesäureethylester **PBE** verethert, dieser dann mit LiAlH_4 zu 3,4,5-Tripropoxybenzylalkohol **PBL** reduziert. Beide Reaktionen zeigen ausgezeichnete Ausbeuten.

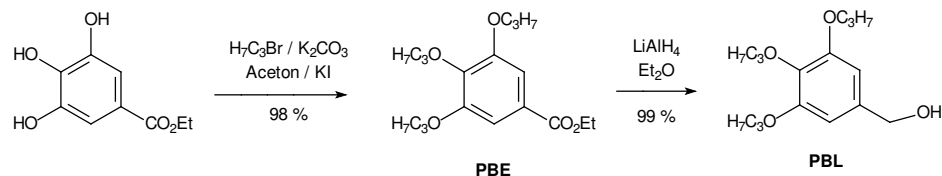


Abbildung 2.2: Synthese von 3,4,5-Tripropoxybenzylalkohol **PBL**

Für die methoxysubstituierte und die propoxysubstituierte Reihe wurde aus Anisalkohol bzw. **PBL** durch Substitution mit Phosphortribromid^[8] in ausgezeichneten Ausbeuten 4-Methoxybenzylbromid **MBB** und 3,4,5-Tripropoxybenzylbromid **PBB** hergestellt. Beide Verbindungen wurden wegen ihrer Zersetzlichkeit jeweils frisch synthetisiert und sofort weiterverarbeitet.

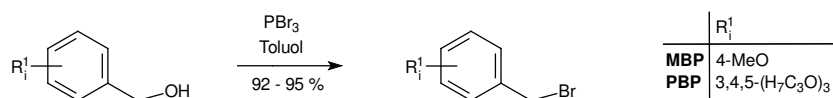


Abbildung 2.3: Synthese der Benzylbromide

Aus den verschiedenen Bromiden und für die Stilbene ohne Seitenketten aus käuflichem Benzylbromid wurden dann mit nahezu quantitativen Ausbeuten in einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion^[8, 51] die korrespondierenden Phosphonsäureester dargestellt. Die Phosphonate ohne Alkoxyketten kann man destillieren, diejenigen mit Alkoxyketten besitzen so hohe Siedepunkte, daß sie trotz Verwendung einer Ölpumpe in der Destillationsblase polymerisieren. Allerdings unterscheiden sich destilliertes Phosphonat und Rohprodukt nicht nur laut $^1\text{H-NMR}$, sondern auch laut Dünnschichtchromatographie nicht wesentlich in ihrer Reinheit.

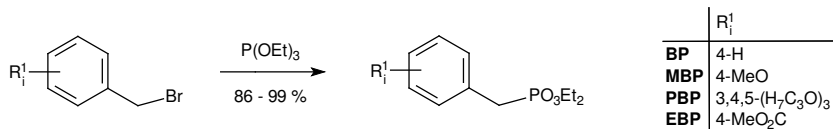


Abbildung 2.4: Synthese der Phosphonate

Vorstufen der Heck-Reaktion

Für die Heck-Reaktionen wird 4-Halogenanilin mit Phthalsäureanhydrid zu *N*-(4-Iodphenyl)phthalimid **IPF** bzw. *N*-(4-Bromphenyl)phthalimid **BPF** zusammengeschmolzen^[36].

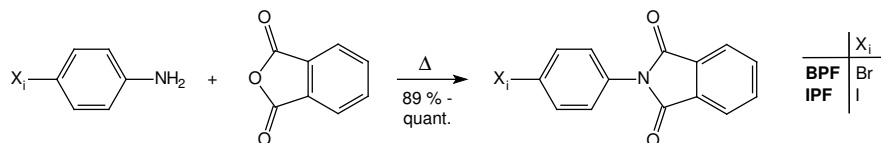


Abbildung 2.5: Synthese der Phthalimide

4-Methoxystyrol **MBV** und 3,4,5-Tripropoxystyrol **PBV** wurden in guten Ausbeuten aus Anisaldehyd bzw. 3,4,5-Tripropoxybenzaldehyd **PBD** durch Wittig-Reaktion^[6] mit Methyltriphenylphosphoniumbromid dargestellt, **PBD** in sehr guten Ausbeuten aus **PBL** durch Oxidation nach Swern^[51] oder mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon^[5, 8] (DDQ).

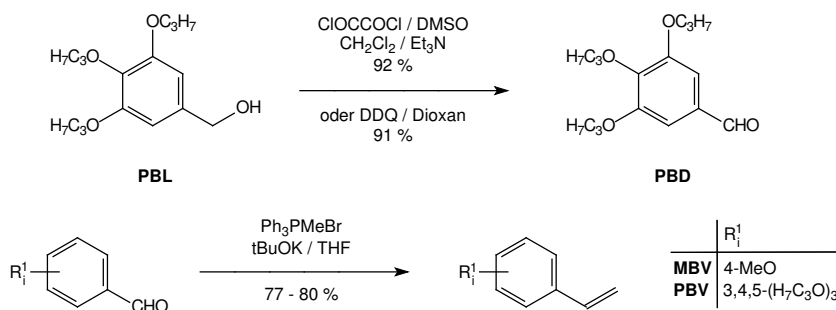


Abbildung 2.6: Synthese der Styrole

2.1.2 Synthese der Stilbene

Wittig-Horner-Reaktion

Es wurden zwei Varianten der Wittig-Horner-Reaktion durchgeführt: einmal mit Natriummethanolat^[37] und einmal mit Kalium-*tert*-butylat^[8] als Base. Auf diese Weise (siehe Abbildung 2.7) wurden unsubstituierter, 4-methoxysubstituierter und 3,4,5-tripropoxysubstituierter 4-Styrylbenzaldehyd **SD**, **MSD** und **PSD** sowie 4-Styrylbenzoesäuremethylester **SE**, **MSE** und **PSE** dargestellt, außerdem 4-Methylstilben **MS** und 4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)toluol **PMS**. Die propoxysubstituierten Stilbene kristallisieren z. T. nicht bei der Hydrolyse auf Eis. Die Abtrennung von entstandenem *cis*-Stilben muß daher durch weitere Reinigungsmaßnahmen (z. B. Umkristallisation) erfolgen. Die

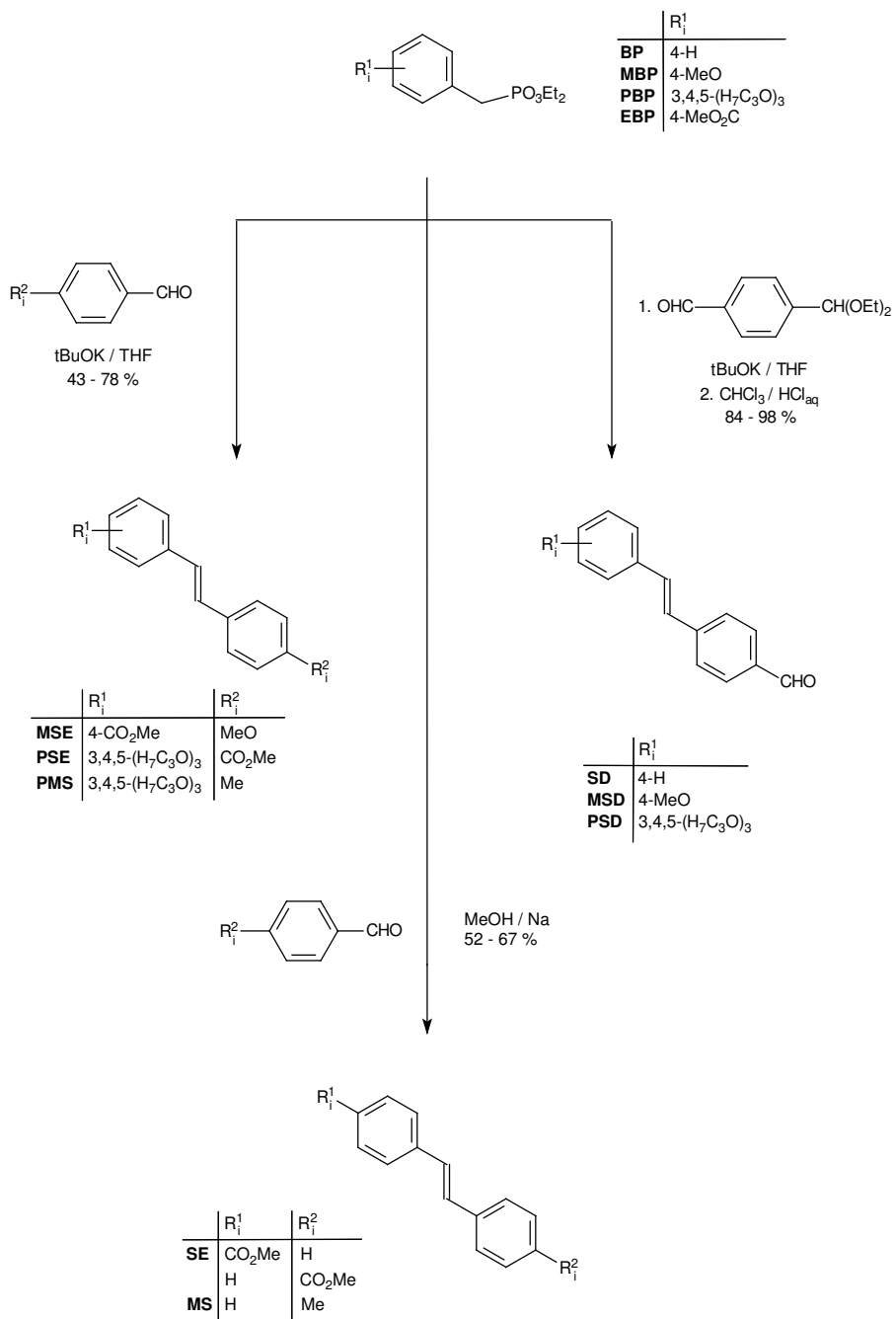


Abbildung 2.7: Wittig-Horner-Reaktionen

Ausbeuten sind im Falle der Benzaldehyde sehr gut, im Falle der restlichen Verbindungen akzeptabel bis gut.

Synthese der Aktivester

Aus dem Ester **SE** (Abbildung 2.8) wurde quantitativ durch Hydrolyse^[51] die Säure freigesetzt. Reaktion mit Thionylchlorid ergab das Säurechlorid, welches zum einen in der direkten Umsetzung zum Amid getestet wurde, zum anderen zur Darstellung verschiedener Aktivester diente. Als Aktivester wurden der Cyanomethylester^[1] **AEC**, *p*-Nitrophenylester^[51] **AEN** und *N*-Succinimidylester^[35] **AES** mit sehr gemischten Ausbeuten synthetisiert.

Synthese von PQD

Zur Darstellung des um eine Styryleinheit verlängerten Chromophors wurde der Cyclohexen von vorne gestartet (Abbildung 2.9): **PSE** wurde mit Lithiumaluminiumhydrid zu 4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzylalkohol **PSL** reduziert, mit Phosphortribromid zu 4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzylbromid **PSB** bromiert und in einer Michaelis–Arbuzov-Reaktion zu 4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzylphosphonat **PSP** umgesetzt. Aus diesem wurde mit akzeptabler Ausbeute in einer Wittig–Horner–Reaktion mit Terephthalaldehyd-monodiethylacetal mit anschließender Acetalspaltung 4-[4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)styryl]benzaldehyd **PQD** synthetisiert. Als größtes Problem erwies sich dabei die Trennung von *trans/trans*- und *trans/cis*-Produkt, da letzteres wesentlich leichter kristallisiert als alkoxy-substituiertes *cis*-Stilben. Dieser Weg wurde gewählt, da die Bromierung von **PMS** mit NBS lediglich ein Produktgemisch aus unumgesetztem, einfach und zweifach bromiertem Methylstilben ergab.

Heck–Reaktion

In einer direkten Heck–Reaktion^[34] (siehe Abbildung 2.10) mit 4-Halogenanilin läßt sich das *p*-Styrylanilin **SM** nur schlecht herstellen. Die Umsetzung erfolgt mit niedrigen Ausbeuten, bei längeren Reaktionszeiten erhöht sich sehr schnell der Anteil an polymerem Nebenprodukt. Der Umweg über *N*-(4-Styrylphenyl)phthalimid **SF** ergibt akzeptable Ausbeuten in der Heck–Reaktion. Dazu sind die *N*-Arylphthalimide im Gegensatz zu den Anilinen nicht oxidationsempfindlich und lassen sich somit besser aufbewahren. *N*-(4-Iodphenyl)phthalimid **IPF** bzw. *N*-(4-Bromphenyl)phthalimid **BPF** wurden also der Heck–Reaktion mit anschließender Hydrazinolyse unterzogen: mit Styrol über *N*-(4-Styrylphenyl)phthalimid **SF** zu 4-Styrylanilin **SM**, mit 4-Methoxystyrol **MBV** über *N*-[4-(4-Methoxystyryl)phenyl]phthalimid **MSF** zu 4-(4-Methoxystyryl)anilin **MSM**, mit 3,4,5-Tripropoxystyrol **PBV** über *N*-[4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)phenyl]phthalimid **PSF** zu 4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)anilin **PSM**.

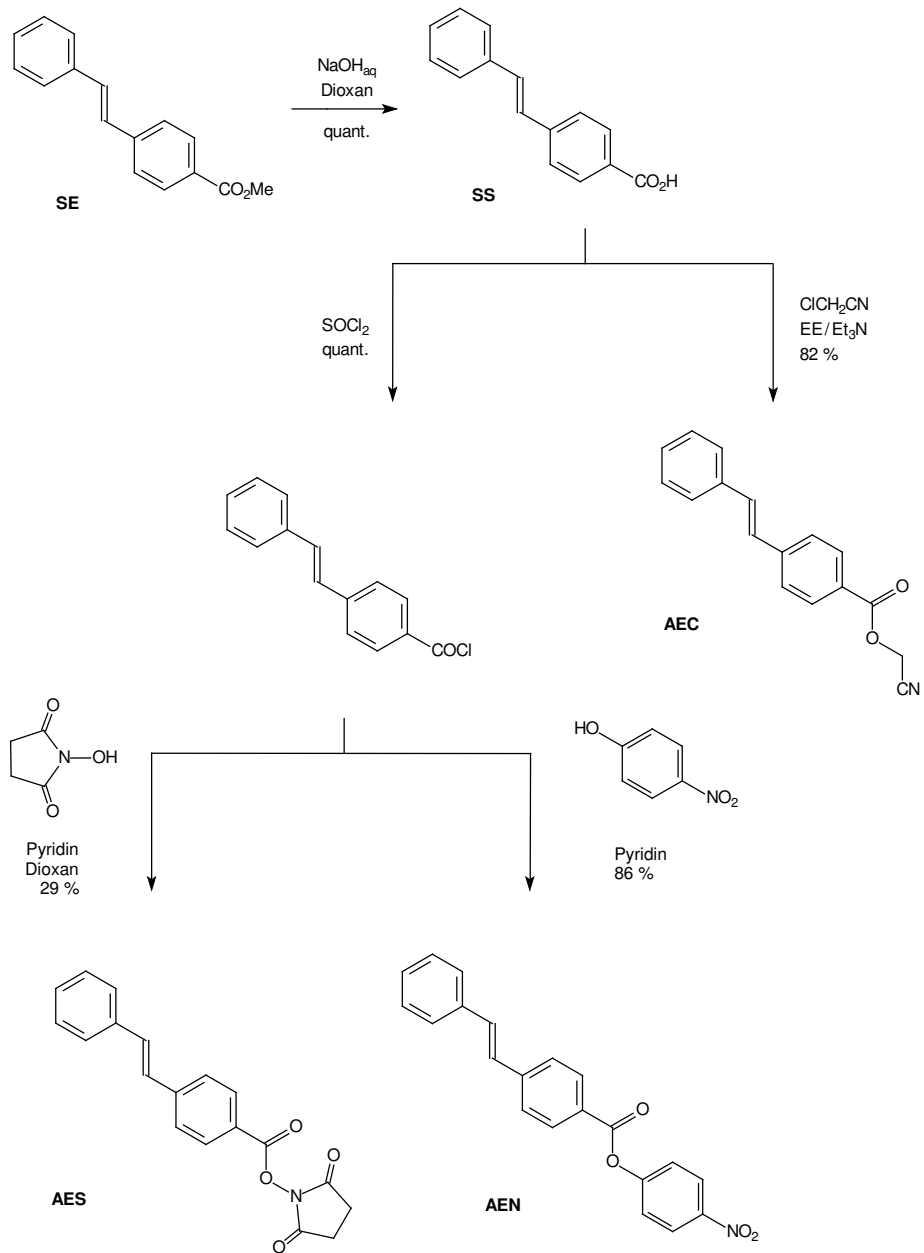


Abbildung 2.8: Synthese der Aktivester

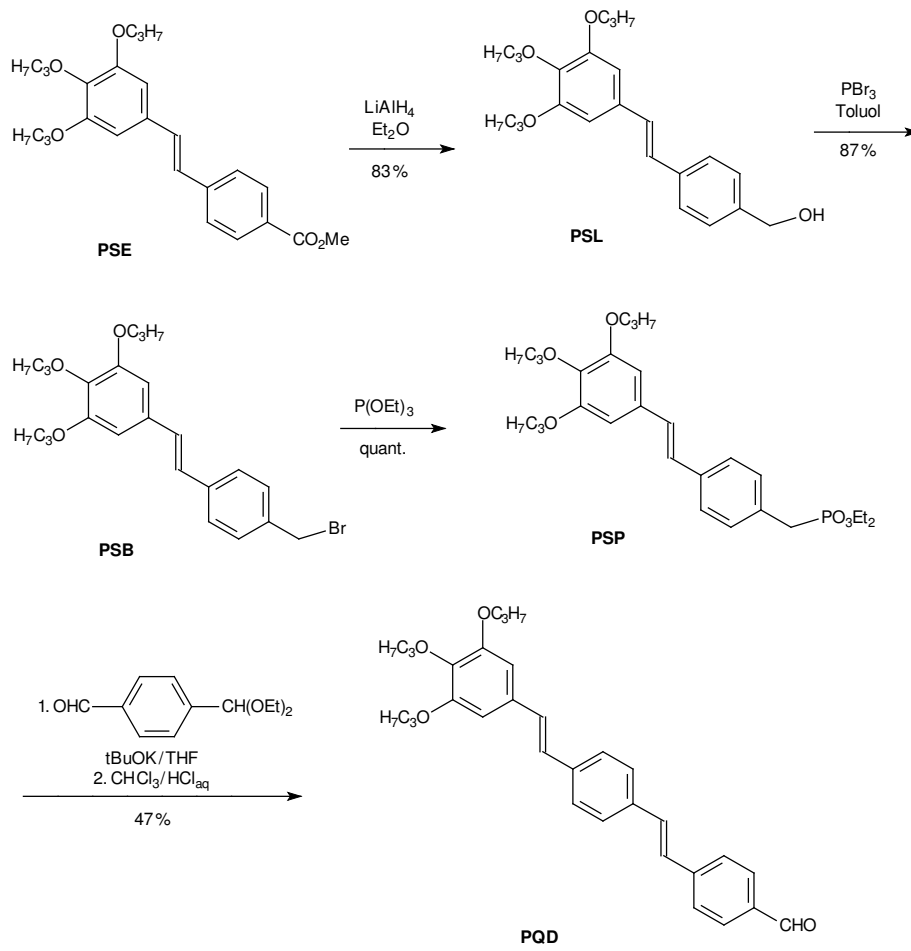


Abbildung 2.9: Synthese des 4-[4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)styryl]benzaldehyd **PPD**

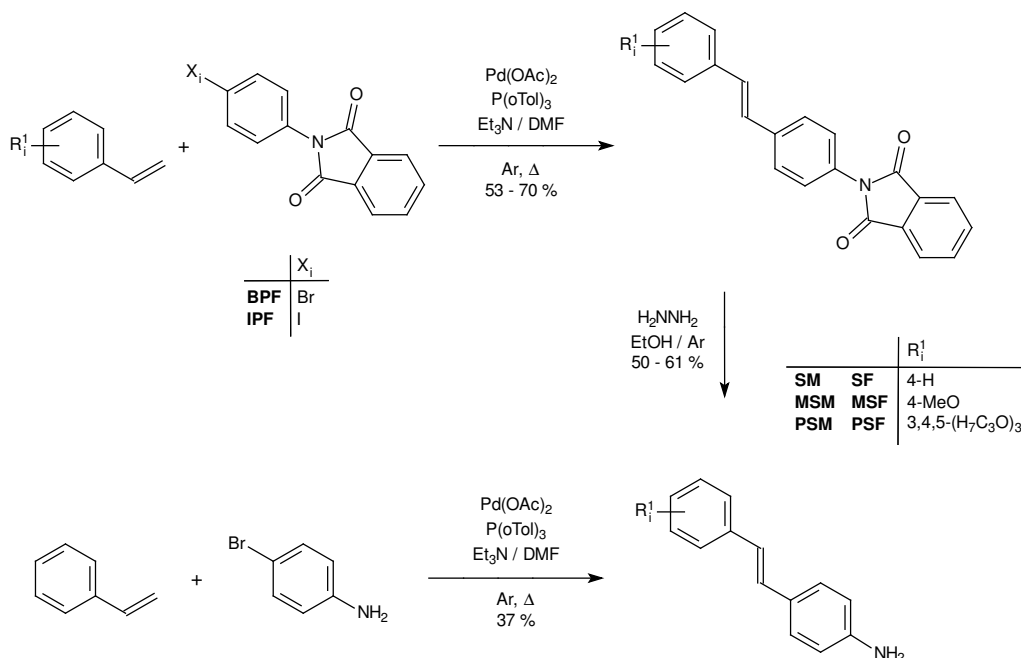


Abbildung 2.10: Heck-Reaktionen

2.1.3 Analytik der Stilbene

Aufgrund ihrer zentralen Bedeutung für die Verknüpfung mit dem Astramol-Core sollen hier die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **PSD**, **PQD** und **PSM** vorgestellt werden.

$^1\text{H-NMR}$ von PSD

Im $^1\text{H-NMR}$ von **PSD** (Abbildung 2.11) erscheint bei tiefem Feld zuerst der Aldehyd-Peak bei 9.97 ppm (Signal *d*). Darauf folgt das AA'BB'-System des zum Aldehyd benachbarten Benzolringes bei 7.83 ppm (Signal *c2*) und 7.62 ppm (Signal *c1*), das olefinische AB-System mit 16 Hz-Kopplung bei 7.14 ppm (Signal *b1*) und 6.99 ppm (Signal *b2*) und das Singulett des propoxysubstituierten Ringes (Signal *a*) bei 6.73 ppm. Die Signale der beiden äußeren Propoxyketten überlagern mit denen der inneren Kette, die Paare haben das Verhältnis 2 : 1. Die dem Sauerstoff benachbarten Methylenprotonen (Signale *e/e'*) ergeben zwei Triplets bei 3.99 ppm und 3.92 ppm, die mittleren Methylenprotonen (Signale *f/f'*) zwei Sextetts bei 1.84 ppm und 1.76 ppm und die äußeren Methylprotonen (Signale *g/g'*) zwei Triplets bei 1.06 ppm und 1.01 ppm.

Abbildung 2.11: ¹H-NMR von PSD

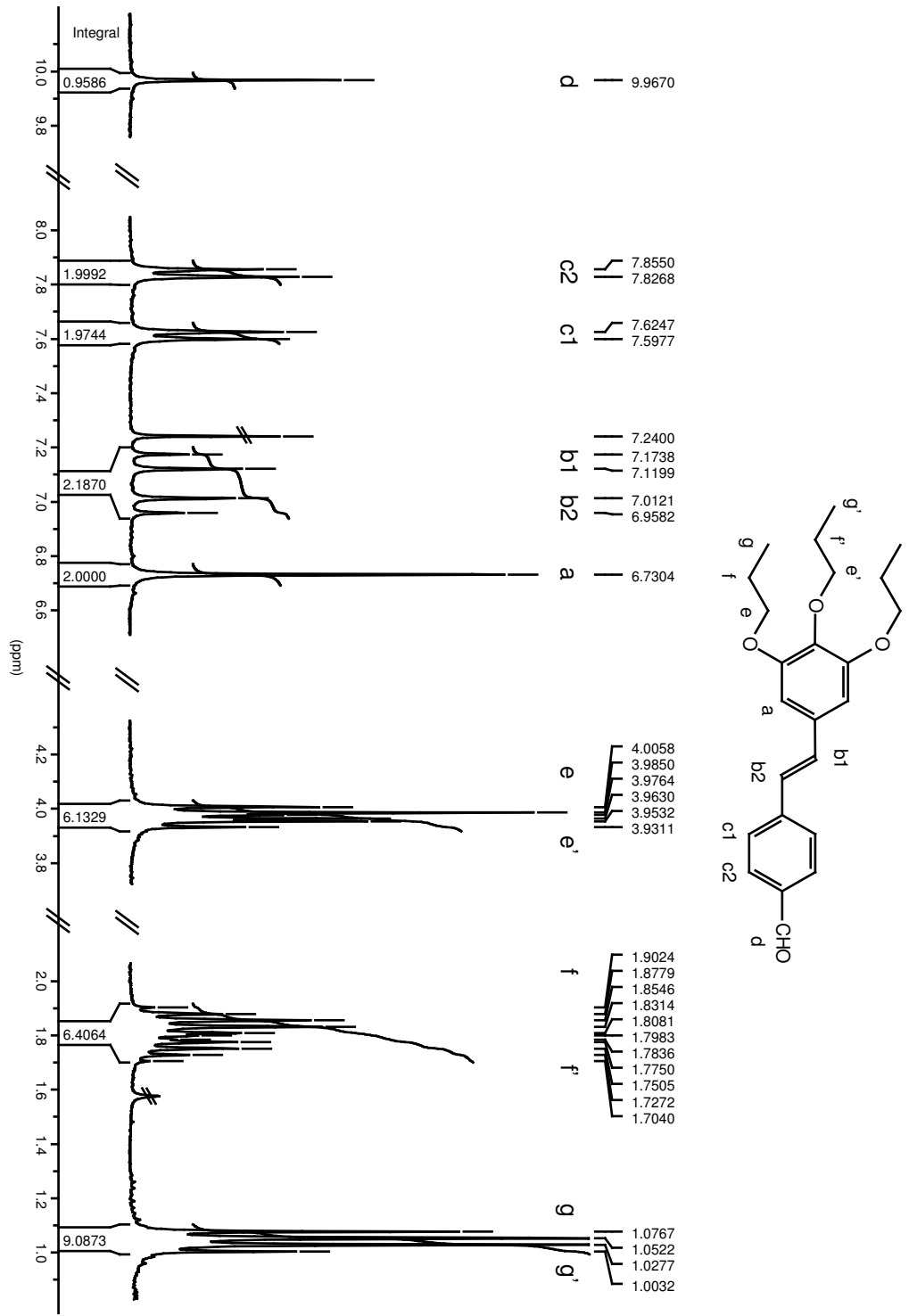
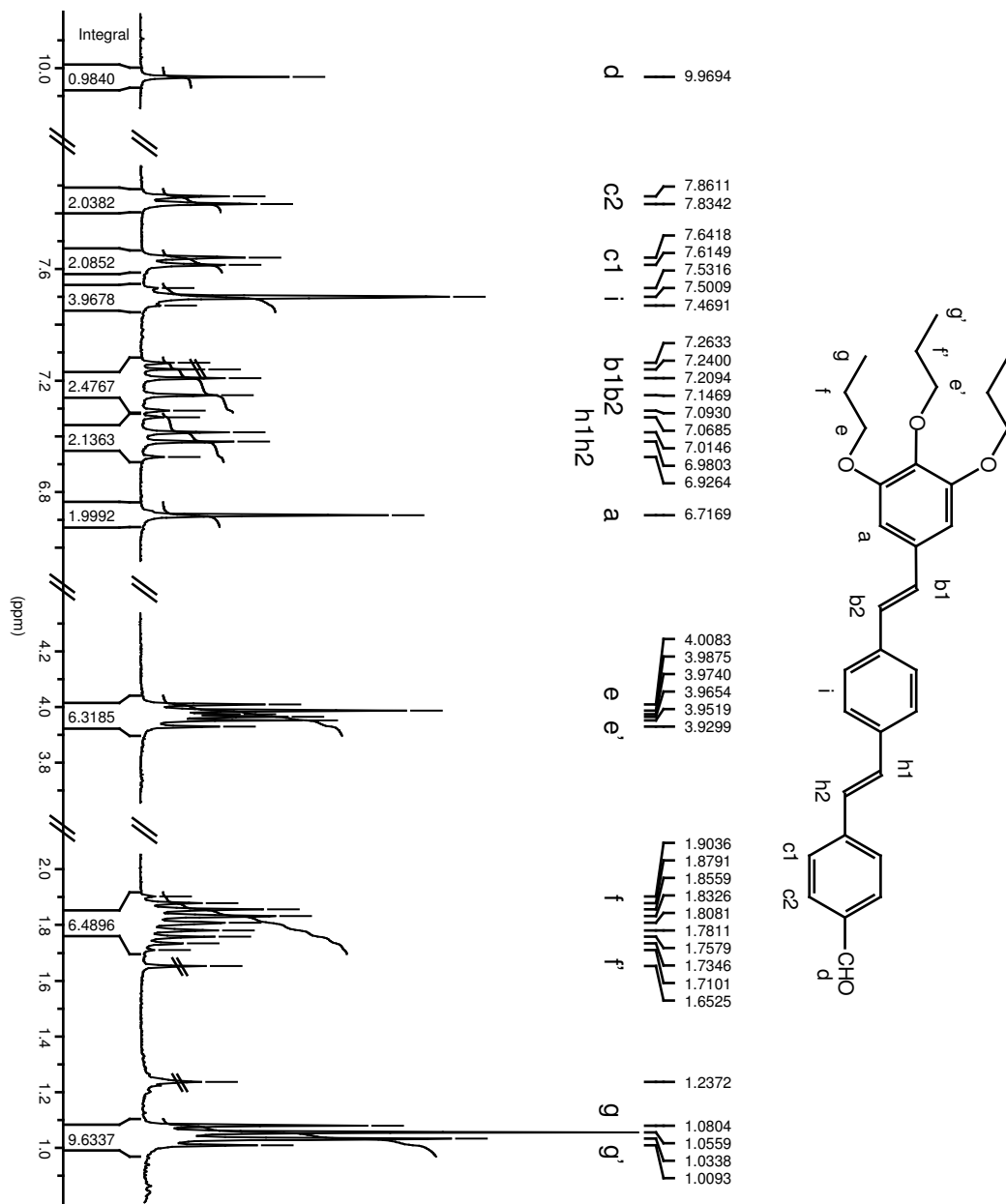


Abbildung 2.12: $^1\text{H-NMR}$ von PDD



¹H-NMR von PQD

Bei tiefem Feld erscheint auch im Spektrum des **PQD** (Abbildung 2.12) wieder zuerst der Aldehyd-Peak bei 9.97 ppm (Signal *d*). Darauf folgt das AA'BB'-System des zum Aldehyd benachbarten Benzolringes bei 7.84 ppm (Signal *c2*) und 7.63 ppm (Signal *c1*), dann der mittlere Ring mit einem fast zusammenfallenden AA'BB'-System bei 7.50 ppm (Signal *i*). Die olefinischen AB-Systeme mit 16 Hz-Kopplung folgen bei 7.23 ppm (Signal *h1*), 7.12 ppm (Signal *h2*), 7.03 ppm (Signal *b1*) und 6.96 ppm (Signal *b2*), das Singulett des propoxysubstituierten Ringes bei 6.72 ppm (Signal *a*). Die Signale der beiden äußeren Propoxyketten überlagern mit denen der inneren Kette im Verhältnis 2 : 1. Die Triplets der inneren Methylenprotonen (Signale *e/e'*) sind etwas zusammengerutscht bei 3.97 ppm und 3.95 ppm, die Sextetts der mittleren Methylenprotonen (Signale *f/f'*) bei 1.84 ppm und 1.74 ppm und die Triplets der äußeren Methylprotonen (Signale *g/g'*) bei 1.05 ppm und 1.03 ppm.

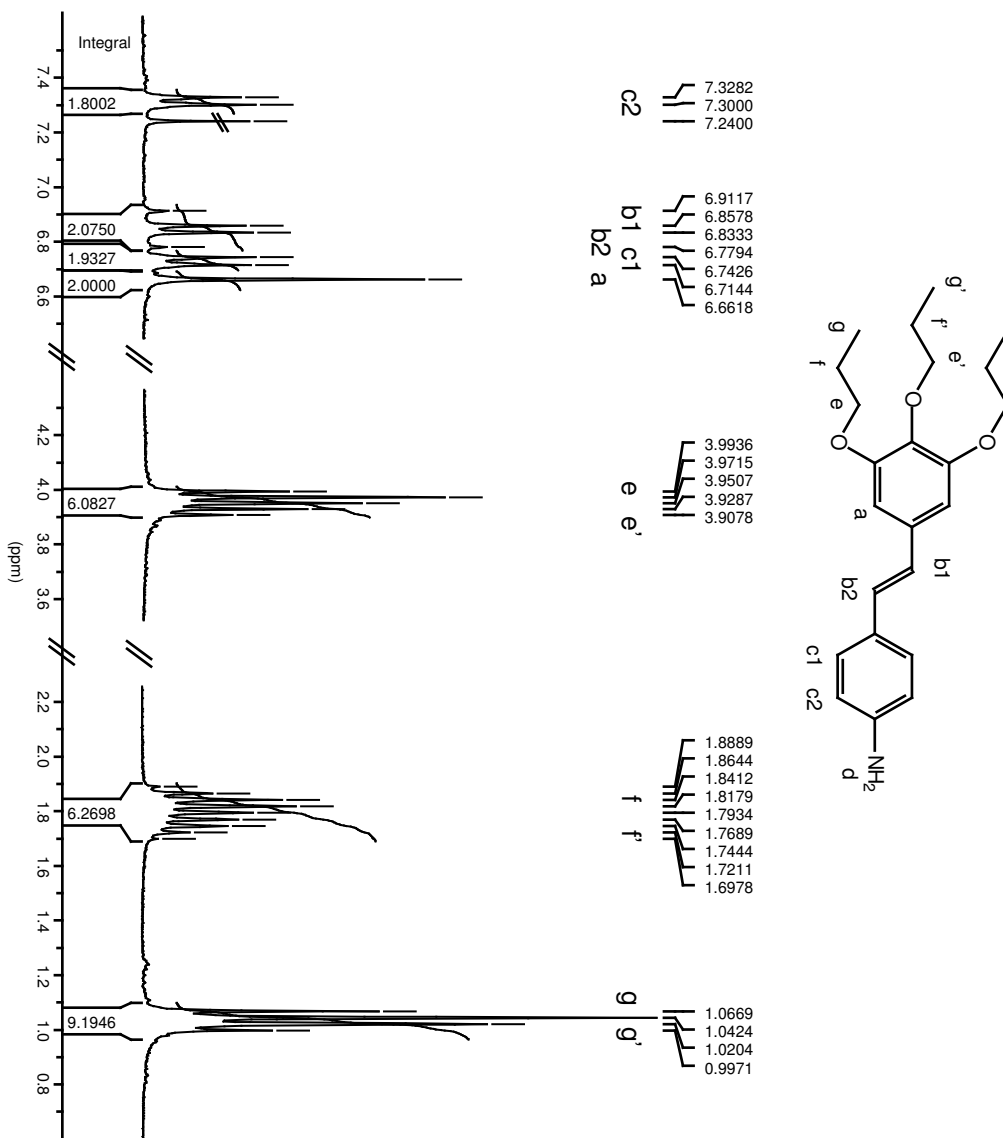
¹H-NMR von PSM

Das AA'BB'-System (Abbildung 2.13) des *p*-substituierten Benzolringes erscheint sehr weit auseinander bei 7.31 ppm (Signal *c2*) und 6.73 ppm (Signal *c1*). Das olefinische AB-System mit 16 Hz-Kopplung bei 6.86 ppm (Signal *b1*) und 6.82 ppm (Signal *b2*) ist dafür in **PSM** gegenüber **PSD** und **PQD** näher zusammengerückt und erscheint ebenso wie das Singulett des propoxysubstituierten Ringes bei 6.66 ppm (Signal *a*) zu hohem Feld verschoben. Die Signale der beiden äußeren Propoxyketten überlagern mit denen der inneren Kette im Verhältnis 2 : 1. Die Triplets der inneren Methylenprotonen (Signale *e/e'*) liegen bei 3.97 ppm und 3.93 ppm, die Sextetts der mittleren Methylenprotonen (Signale *f/f'*) bei 1.83 ppm und 1.75 ppm und die Triplets der äußeren Methylprotonen (Signale *g/g'*) bei 1.04 ppm und 1.00 ppm.

EI-MS der Stilbene

Allen Stilbenen gemeinsam ist ihr Zerfallsmuster im EI-MS (siehe Tabelle 2.1). Bei den propoxysubstituierten Stilbenen bricht zuerst eine C₃H₆-Gruppe (*m/e* 42) weg unter Hinterlassung eines Phenols, dann die beiden weiteren Propylgruppen und die Hydroxygruppen. Bei den methoxysubstituierten Stilbenen bricht sofort die ganze MeO-Gruppe weg. Als nächstes Fragment wird bei den Aldehyden, Säuren, Estern und dem Alkohol [4-Styrylbenzaldehyd + H] (SD+1, *m/e* 209) detektiert, ev. auch noch das um ein Sauerstoffatom ärmere Methylstilben (MS und MS+1, *m/e* 194 und 195). Ausnahmen sind **SS** und **AEN**, bei denen ein [Stilben-Gruppe]-Ion^[44] (SD-1, *m/e* 207) auftritt. Danach folgt bei allen Stilbenen das nackte Stilbengerüst (*m/e* 180), wobei die gefundenen Massen differieren (S+1, *m/e* 181 bzw. S-1 und S-2, *m/e* 179 und 178). *m/e* 181 tritt nur bei den propoxysubstituierten Verbindungen auf, alle anderen Verbindungen zeigen *m/e* 179 und/oder *m/e* 178. Offensichtlich können die wasserstoffreichen Substituenten

Abbildung 2.13: $^1\text{H-NMR}$ von PSM



	M+	M-42	SD+1	SD-1	MS+1	MS	S+1	S-1	S-2	X1	X2
PMS	100	59			35		4		4	8	13
PSD	100	99	39				32	6		10	24
PSE	100	45	30				32			10	10
PSS	100	70	9		8		12			4	23
PSL	100	71	62			13	44			42	60
PSF	100	45							1		
MSD	100		10		10			13	18	71	26
MSE	100		7					2		19	1
MSS	100		7			26		17	21	(11)	(2)
MSF	100								8	(4)	
MS	100							96	46	6	8
SD	74					90		48	100	4	6
SE	100			42				88	70	1	(7)
SS	51							100	46	3	13
AEN	5		2	100				9	29		4
SF	100							9	46	(4)	(3)
SM	52							3	6	6	3

Tabelle 2.1: Vorkommen der Fragmentionen in %.
Die Zahlen in Klammern bedeuten $X_i \pm 1$.

H_7C_3O ein [Stilben + H]-Ion entstehen lassen, wohingegen alle anderen funktionellen Gruppen nur ein [Stilben - Gruppe]-Ion zeigen. In der Literatur^[41, 42, 43, 45] wurde widersprüchlich diskutiert, wie die folgenden Fragmente m/e 165 (X1) und m/e 152 (X2) gedeutet werden sollen. McLafferty^[43] postulierte 1973, daß sich hinter diesen Massen mehrere isomere Spezies verstecken, die verschiedene Zerfallswege aufweisen. So wurde für m/e 165 u. a. ein Fluorenkation diskutiert^[40], für m/e 152 ein Biphenylenkation oder ein Cyclopent[e]indenkation postuliert^[44]. Allerdings sind v. a. bei den Substanzen mit hohen Schmelzpunkten die Bruchstücke m/e 165 und m/e 152 schon kaum mehr erkennbar. Bei den Substanzen mit Schmelzpunkten deutlich über 200 °C weichen die Massen teilweise um ± 1 ab. Die einzige Ausnahme ist **SM**, bei dem Ethylbenzol (m/e 106) den 100%-Peak darstellt.

IR-Spektren der Stilbene

Abgesehen von den charakteristischen Schwingungen der zur Verknüpfung mit dem Dendrimer eingeführten funktionellen Gruppe weisen die IR-Spektren der verschiedenen Stilbene etliche Gemeinsamkeiten auf. Dies betrifft die Schwingungen der Seitenketten, der Doppelbindung und der Aromaten und im Fingerprintbereich das Substitutionsmuster der Aromaten (siehe Tabelle 2.2).

Die aromatische und aliphatische (C-H)-Valenzschwingung bei etwa 3000 cm^{-1} ist bei fast allen Verbindungen zu sehen, lediglich **MSF** zeigt in diesem Bereich nicht einmal

	ν_{C-H}	$\nu_{C=C}$ Ar.	$\nu_{C=C}$ Db.	δ_{C-H} (PSX) $\delta_{as,C-H}$ (MSX)	δ_{s,CH_3}	ν_{C-O} Ar-O-R	γ_{CH} trans-Db.	γ_{C-H} $X_{1,4}$	γ_{C-H} $X_{1,3}$ (PSX) γ_{C-H} X_1 (SX)	ρ_{CH_2}
PMS	3010/2965/2878	1580/1503		1472/1432	1386	1238/1122	960	825	801	710
PSD	2940/2900/2850	1590/1570/1495		1465/1425	1380	1295/1100	955	810	860 o. 835	705
PSE	2930/2850	1590/1570/1490	1610	1460/1420	1380	1250/ 1235 o. 1220/ 1125	955	805		705
PSS	2940/2860	1600/1570/1495				1235/1115	955	840		710
PSL	2960/2860	1580/1505		1470/1430	1385	1125	965	820		
PSB	2930/2860	1580/1500		1470/1430	1385	1230/1110	965	835	820	
PSP	3010/2960/2870	1570/1500		1465/1425	1380	1235/1120	955	850	810	730
PQD	3010/2963/2934/2876	1584/1507		1470/1433	1389	1244/1124	960	824	810	720
PSF	2950/2920/2860	1575/1500		1465/1425		1320/1115	950	825		
PSM	3010/2970/2860	1595/1580/1505	1615	1465/1425		1255/ 1240 o. 1210/ 1120	950	830		725
MSD	2990/2880/2810	1585/1560/1500		1450 o. 1425	1405	1240/1170	955	825		
MSE	3000/2940	1595/1570/1510		1430		1250	965	815		720
MSS		1590/1560/1505				1245	970 o. 960	845		715
MSF		1600/1510				1250/1040	965	835		
MSM	2980	1590/1500				1245/1025	960	825		
MS	3010/2900/2840	1585/1570/1500		1440	1370		965	810	745/ 700 o. 690	
SD	3020/2820/2730	1590/1550/1535	1615				970	820	760/ 710 o. 690	
SE	2980/2930	1595					960	835	775/700	
AEN		1590/1490	1605				965		775/700	
SS		1590/1560					955		770/690	
SF		1600/1510					965	825	755/700	
SM	3010	1610/1580/1510					970	825	760/690	

Tabelle 2.2: Bandenlage (in cm^{-1}) der IR-Spektren der Stilbene (Messung in KBr)

einen unstrukturierten Hügel. Die (CH₂/CH₃)-Deformationsschwingungen der Seitenketten zwischen 1470 cm⁻¹ und 1370 cm⁻¹ sind bei allen propoxysubstituierten Stilbenen und **MS** deutlich zu erkennen. Bei den methoxysubstituierten Verbindungen lassen sich nur für **MSD** und **MSE** die entsprechenden Banden zuordnen. Die Valenzschwingung der Doppelbindung ist lediglich bei einigen Stilbenen zu sehen. Alle Verbindungen zeigen aber die für *E*-Stilbene typische „out-of-plane“-Deformationsschwingung bei etwa 960 cm⁻¹. Die zwei oder drei Banden der aromatischen Ringschwingung zwischen 1600 und 1500 cm⁻¹ sind wiederum bei allen Verbindungen zu sehen. Im Fingerprintbereich zeigen fast alle Verbindungen die Bande der (C-H)-„out-of-plane“-Deformationsschwingung bei etwa 830 cm⁻¹ für die 1,4-Substitution. Die unsubstituierten Stilbene weisen darüberhinaus zwei oder drei Banden für die Monosubstitution des zweiten Ringes bei etwa 760 cm⁻¹ und 700 cm⁻¹ auf. Die schwache Bande der 1,3-Substitution bei etwa 820 cm⁻¹ ist immerhin bei der Hälfte der propoxysubstituierten Stilbene zu erkennen. Im Bereich von 1295 cm⁻¹ bis 1025 cm⁻¹ erscheinen die Etherbanden. Die Banden der propoxysubstituierten Stilbene sind naturgemäß breiter als die der methoxysubstituierten.

2.2 Synthese und Analytik der Dendrimere

Die besondere Schwierigkeit der Synthese der nachfolgend vorgestellten Dendrimere lag darin, eine möglichst quantitative Umsetzung mit einer passend funktionalisierten Stilbeneinheit zu finden. Zwar verdecken die Signale der löslichkeitsvermittelnden Propoxygruppen der Stilbene zum Teil die Methylensignale des Astramol-Core und die Cyclobutansignale der belichteten Dendrimere im ¹H-NMR, andererseits lösen sich die lediglich methoxysubstituierten Zielverbindungen nicht mehr genügend. Bei der Umsetzung mit dem Astramol-Core wurde im Fall des methoxysubstituierten Styrylbenzaldehyd gleich ein Vernetzungsprodukt statt eines Dendrimer erhalten. Daher konnten die un- und methoxysubstituierten Stilbene letztendlich lediglich zum Testen der möglichen Verknüpfungsmethoden mit dem Core verwandt werden.

2.2.1 Astramol-Core für die Dendrimere

Zur Synthese der Dendrimere wurde Astramol DAB-Am-4^R und DAB-Am-8^R der Firma Aldrich käuflich erworben. Es handelt sich hierbei um ein Polypropylenimin-Dendrimer mit vier bzw. acht freien Aminogruppen in der Peripherie (siehe Abbildung 2.14 und 2.15). Die ¹H-NMR-Spektren beider Verbindungen zeigen ein Triplett (Signal *v*) für die zur endständigen Aminogruppe benachbarten H-Atome bei etwa 2.7 ppm und überlagerte Triplets (Signal *x,y* bzw. *x,s,t,y*) für die zu den tertiären Stickstoffen benachbarten H-Atome bei etwa 2.4 ppm. Die inneren Methylengruppen der Propylenaminarme (Signal *w* bzw. *w,t*) erscheinen zwischen 1.6 und 1.5 ppm, die inneren Methylengruppen des Diaminobutancore (Signal *z*) bei 1.4 bis 1.3 ppm. In diesem Bereich ist auch das Signal für

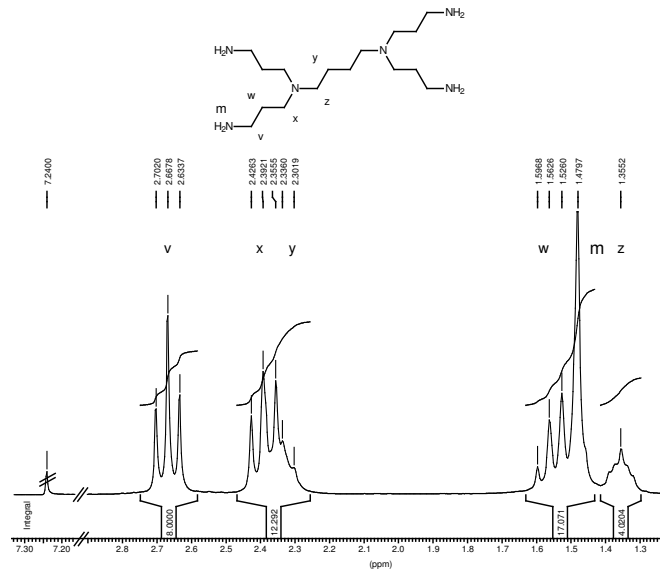


Abbildung 2.14: Astramol DAB-Am-4

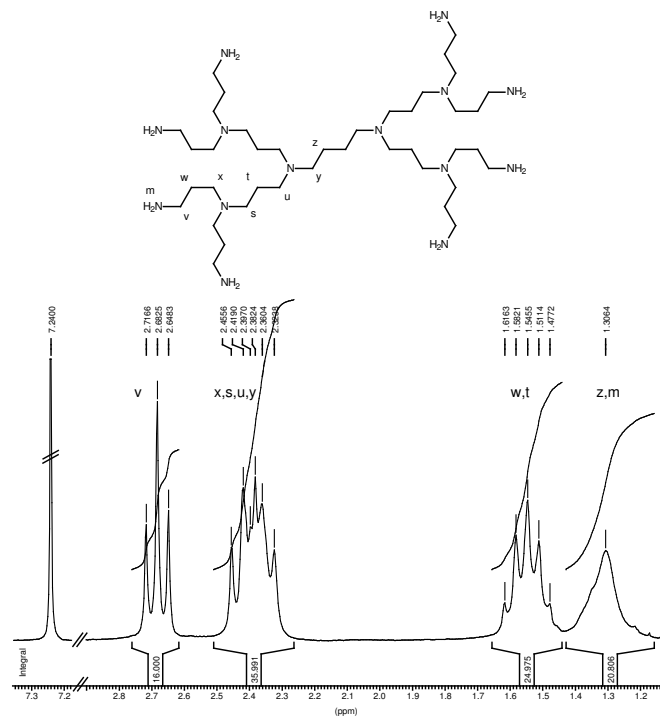


Abbildung 2.15: Astramol DAB-Am-8

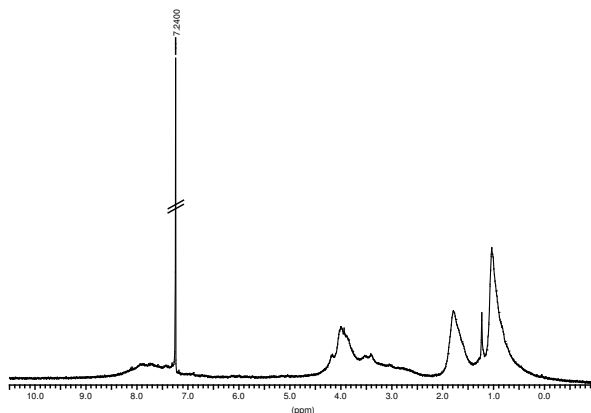


Abbildung 2.16: Produkt der Umsetzung des Säurechlorid der **PSS** mit **DAB-Am-4**

die peripheren Aminogruppen (Signal *m*) zu finden. Diese Aminogruppen sollten in einer quantitativen Umsetzung mit einer Stilbeneinheit als Chromophor derivatisiert werden.

2.2.2 Amidverknüpfte Dendrimere

Die erste Idee, ein dendritisches Amin zu funktionalisieren, war die Herstellung eines Amids über ein Säurechlorid. Zum Testen der Reaktion wurde das Säurechlorid der **SS** einmal mit Hexylamin zu **SMA-H** und einmal mit *N,N*-Dimethylaminopropylamin zu **SMA-P** umgesetzt. **SMA-H** wurde in 96%iger Ausbeute als farblose Substanz erhalten. **SMA-P** wurde durch Umkristallisieren aus Isopropanol gereinigt; danach wurde der Isopropylester erhalten.

Bei der Umsetzung des Säurechlorids der **PSS** mit **DAB-Am-4** entstand dann ein Polymer statt **PSDA** (siehe Abbildung 2.16). Im ^1H -NMR ist die große Linienverbreiterung sehr deutlich zu erkennen. Diese Methode ist für die Herstellung eines Dendrimers also ungeeignet.

„Ausflüge“ in die Aktivesterchemie brachten Ausbeuten bis maximal 47 Prozent für die Umsetzung einer einzelnen Aminogruppe, getestet mit Hexylamin. Das ist als Voraussetzung für die gleichzeitige Umsetzung von mindestens vier Aminogruppen etwas wenig. Eine Anleihe aus der Peptidchemie war da vielversprechender: die Kopplung der freien Säure **SS** an Hexylamin mittels *N*-Hydroxysuccinimid und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) erfolgte mit 99% zu einer schönen, farblosen Substanz **SMA-H** mit einem einwandfreien ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 2.17). Als die Methode dann an der Umsetzung **SS** mit **DAB-Am-4** getestet wurde, resultierte allerdings ein beiges Oligomer (siehe Abbildung 2.18).

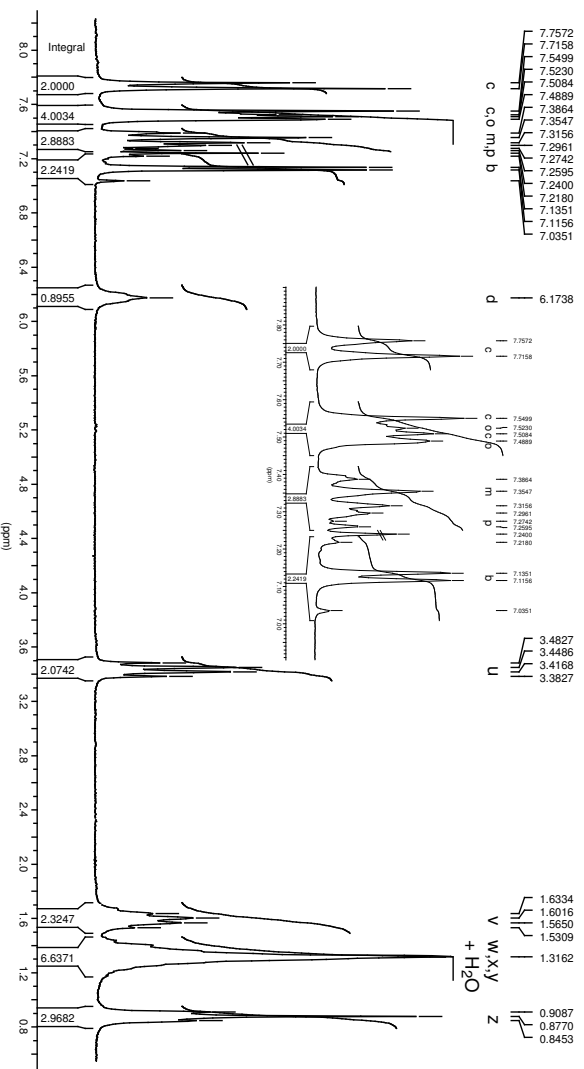
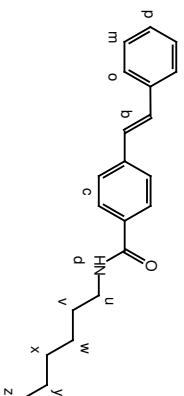


Abbildung 2.17: Modellverbindung SMA-H aus SS und Hexylamin mittels DCC

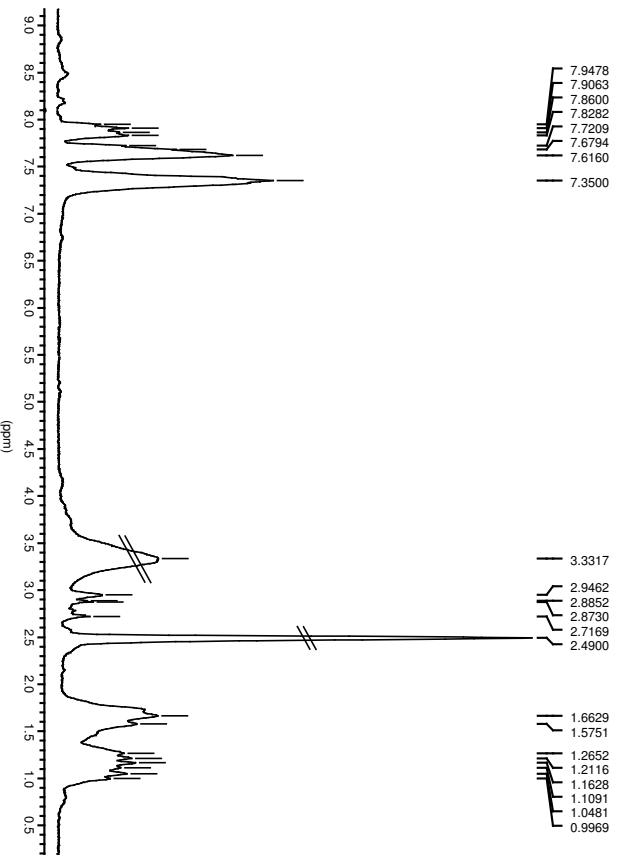


Abbildung 2.18: Oligomer aus SS und DAB-Am-4 mittels DCC

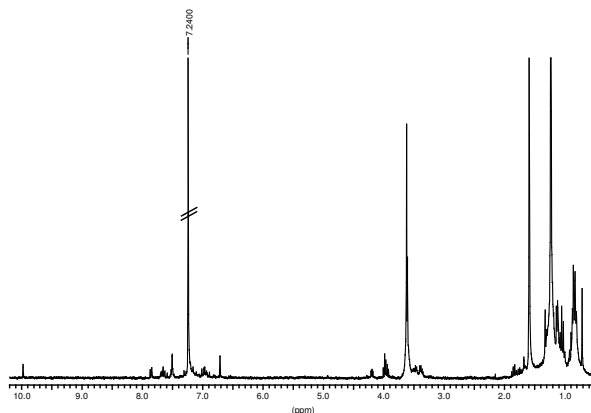


Abbildung 2.19: Reste der Schiffchen Base nach der Chromatographie an Amberlite XAD16

2.2.3 Schiffische Basen

Die nächste Idee war, eine Schiffische Base herzustellen. Dazu wurden das Astramol-Core und ein substituierter Benzaldehyd mittels wenig trockenem Lösungsmittel vermischt und am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck zusammengesmolzen. Dadurch wurde entstehendes Reaktionswasser mit entfernt. Die entstandene Schiffische Base erwies sich als instabil; der notwendige Überschuss Edukt ließ sich weder an Kieselgel oder Aluminiumoxid noch durch Gelpermeationschromatographie entfernen, ohne daß sich das Dendrimer dabei veränderte. Entweder hatte sich nach der Chromatographie der Anteil an Aldehyd zumindest nicht verändert oder sogar erhöht oder es resultierte eine zähe, meist dunkelrote Masse, die ein Spektrum ähnlich dem in Abbildung 2.19 zeigte. Man sieht deutlich, daß das Dendrimer durch Hydrolyse zerstört wurde. Oftmals resultierte nach der Aufarbeitung trotz Abdunklung bereits ein Vernetzungsprodukt.

MSDS 1. Generation

Bei den methoxysubstituierten Stilben-Systemen mußte zum Zusammenschmelzen höher erhitzt werden, weil der Schmelzpunkt von **MSD** mit 140 °C mehr als doppelt so hoch liegt wie der von **PSD** mit 61 °C. Wie in Abbildung 2.20 ersichtlich, begünstigt die höhere Temperatur die Vernetzung. Das Spektrum zeigt das Dendrimer 1. Generation direkt nach der Herstellung durch Umsetzung von **MSD** mit **DAB-Am-4** im Verhältnis 4 : 1, also genau ein Aldehyd auf eine Aminogruppe und ohne jegliche Aufarbeitung. Die oligomere Linienverbreiterung ist sowohl im Aromaten- als auch besonders im Aliphatenbereich gut zu erkennen.

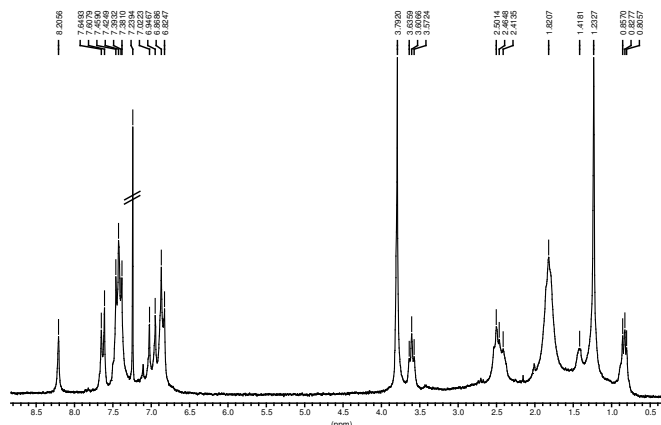


Abbildung 2.20: Schiff'sche Base **MSDS1** aus **MSD** und **DAB-Am-4**

PSDS 1. Generation

Die Umsetzung gelang für die kleinen Dendrimere mit **DAB-Am-4** durch Zugabe im Verhältnis 1 : 1 Aldehyd auf freie Aminogruppe. Ein vollständiger Umsatz erforderte eine sorgfältige Wahl der Reaktionsbedingungen.

Das auffälligste Merkmal für eine erfolgreiche Umsetzung ist das Verschwinden des Aldehyd-Signals bei 10 ppm und das Erscheinen eines Singulets bei etwas über 8 ppm. Im Falle der Umsetzung (Verhältnis 4 : 1) **PSD** mit **DAB-Am-4** liegt dieses Signal bei 8.23 ppm. Dieses Singulett gehört zu den vier Wasserstoffatomen der neu gebildeten Schiff'schen Base (in Abbildung 2.21 und 2.22 Signal *d*). Die der Schiff'schen Base auf Seiten des Astramol-Core benachbarten H-Atome erfahren eine Verschiebung Richtung tiefes Feld von 2.67 ppm nach 3.61 ppm (Signal *v*).

Die übrigen Signale differieren in Form und Lage (siehe Abbildung 2.11 Seite 19 und Abbildung 2.14 Seite 26) nicht sehr von denen der Edukte. Im Tieffeldbereich findet man das AB-System der Doppelbindung mit 16 Hz-Kopplung bei 7.02 ppm und 6.95 ppm (Signal *b*, 7.14/6.99 ppm im **PSD**), das Singulett des äußeren Rings bei 6.69 ppm (Signal *a*, 6.73 ppm) und das Spinnmuster des AA'BB'-Systems des inneren Rings leicht hochfeldverschoben gegenüber **PSD** bei 7.66 ppm und 7.49 ppm (Signal *c*, 7.83/7.62 ppm).

Im Aliphatenbereich fallen zuerst die Signale der Propoxygruppen auf: die Signale der beiden äußeren und der inneren Kette fallen im Verhältnis 2 : 1 fast zusammen. So sind bei 3.96 ppm und 3.93 ppm zwei Tripletts (Signal *e*) für die dem Sauerstoff benachbarten Methylengruppen (3.99/3.92 ppm), bei 1.82 ppm und 1.76 ppm zwei Sextetts (Signal *f*) für die mittleren Methylengruppen (1.84/1.76 ppm) und bei 1.04 ppm und 1.02 ppm zwei Tripletts (Signal *g*) für die endständigen Methylgruppen (1.06/1.01 ppm).

Die Signale des Astramol-Core erscheinen bei 2.50 ppm und 2.40 ppm (die den tertiären Aminen benachbarten H-Atome, Signal *x,y*, 2.39/2.34 ppm im **DAB-Am-4**) und

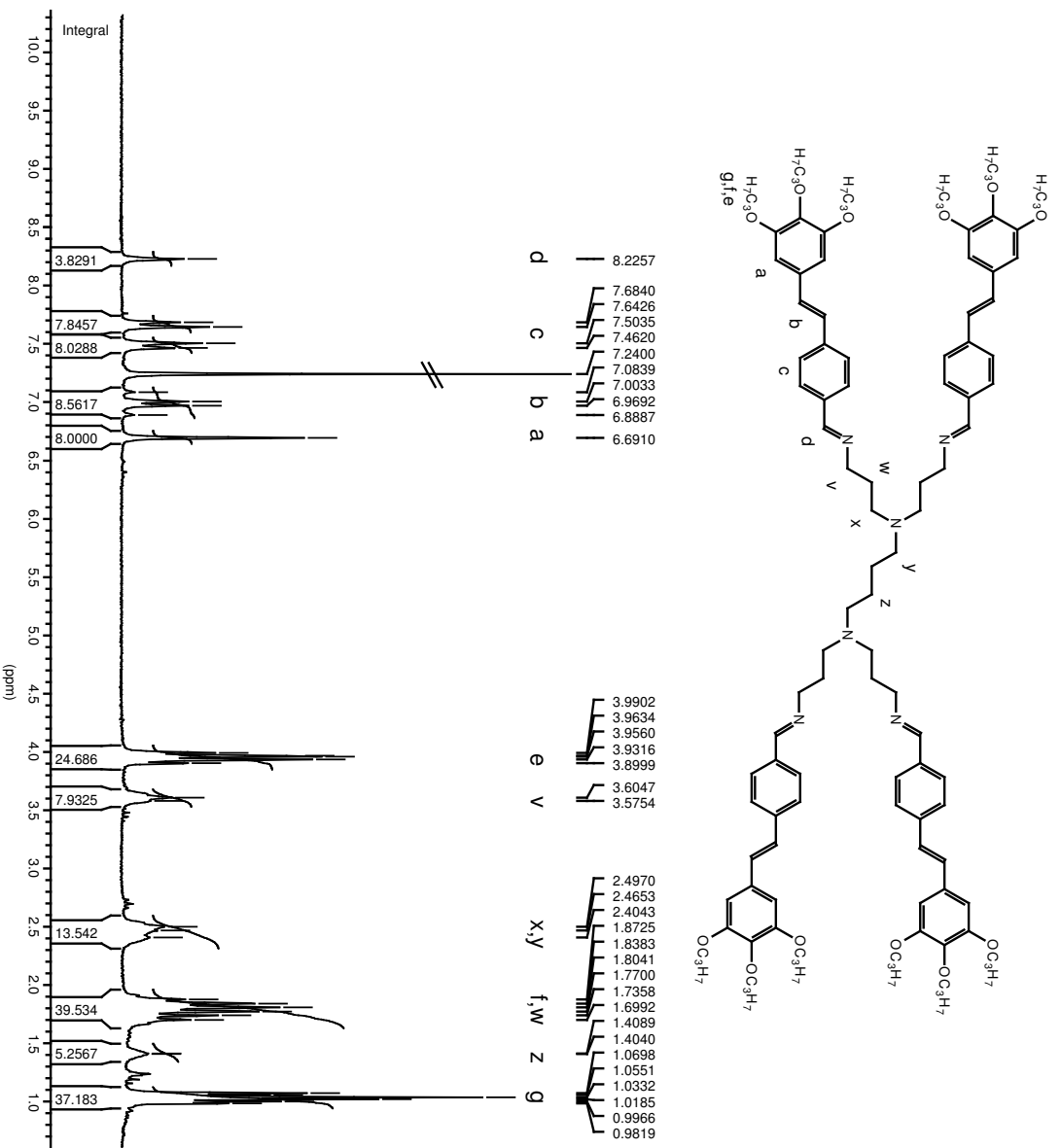
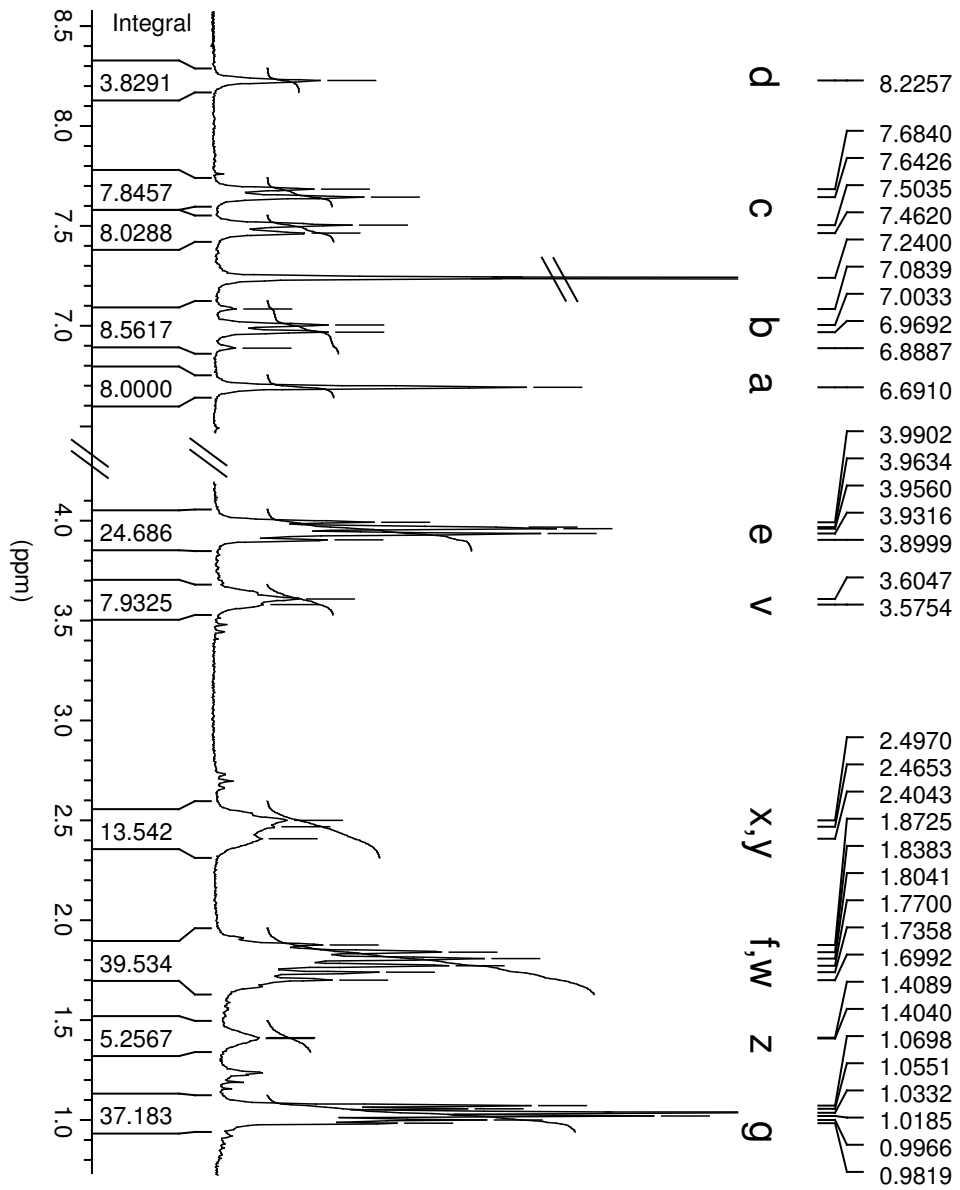


Abbildung 2.21: Schiffische Base PSDS1 aus PSD und Am-4

Abbildung 2.22: $^1\text{H-NMR}$ von PSDS1



bei 1.40 ppm (die inneren H-Atome des Butandiyl, Signal *z*, 1.34 ppm). Die Signale der inneren Methylengruppe der Propylenamin-Arme sind von den mittleren Methylengruppen der Propoxyketten zwischen 1.87 ppm und 1.70 ppm überlagert (Signal *f,w*, 1.55 ppm).

Im Vergleich zu den Edukten bleiben im Dendrimer 1. Generation die ^1H -NMR-Signale der peripheren Wasserstoffatome beinahe unverändert, die Signale der H-Atome an der neugebildeten Iminbindung erfahren den größten Shift. Die Methylenprotonen des Atramol-Core sind allesamt tieffeldverschoben.

2.2.4 Reduzierte Schiffische Basen

Bei größeren Dendrimeren ist mit sterischer Hinderung zu rechnen, weil im beweglichen Dendrimergerüst die Arme nach innen gefaltet und die Aminogruppen für den Aldehyd nur noch schwer zugänglich sein können. Es sollte also eine Methode gefunden werden, bei der ein Überschuß Aldehyd gehandhabt werden kann. Daher wurde die Schiffische Base schließlich reduziert, um so eine stabile Verbindung herzustellen. Die resultierenden Dendrimere sind an der Luft relativ stabil, lassen sich aber in Lösung genau so schwierig handhaben wie die Schiffischen Basen.

PSDR 1. Generation

So wurde aus **DAB-Am-4** und einem Überschuß **PSD** eine Schiffische Base zusammenschmolzen, die ohne weitere Aufarbeitung direkt in trockenem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert wurde. Dieses Dendrimer 1. Generation läßt sich chromatographisch an Kieselgel reinigen. Allerdings muß man die freien Siliziumhydroxidgruppen durch Zugabe von Triethylamin zum Laufmittel blockieren, um das Dendrimer isolieren zu können.

Im Dendrimer 1. Generation werden durch die Reduktion der Aminogruppen die Signale des AA'BB'-System im Vergleich zu **PSD** (Abbildung 2.11 Seite 19, 7.83/7.62 ppm) und zur Schiffischen Base (Abbildung 2.21 Seite 31, 7.66/7.49 ppm) nochmals leicht hochfeldverschoben, sie erscheinen jetzt bei 7.45 ppm und 7.32 ppm (Abbildung 2.23 und 2.24 Signal *c*, allerdings in Deuteroaceton, nicht in Deuteriochloroform wie **PSD** und **PSDS1**). Das AB-System der Doppelbindung ist gerade eben noch aufgespalten (Signal *b*) und erscheint beinahe unverändert bei 7.09 ppm (7.14/6.99 ppm im **PSD** bzw. 7.02/6.95 ppm im **PSDS1**), das Singulett des äußeren Ring (Signal *a*, 6.73 ppm bzw. 6.69 ppm) bei 6.83 ppm.

Im Aliphatenbereich fällt zuerst das Singulett (Signal *d*) bei 3.70 ppm auf; es gehört zum reduzierten Imin, also der Methylengruppe zwischen Aromat und äußerem Stickstoff des Core. In Deuteroaceton überlagern die Signale der Methylenprotonen (Signal *e*) benachbart zum Sauerstoff der Propoxyketten nicht: es ist ein Triplett bei 3.96 ppm und

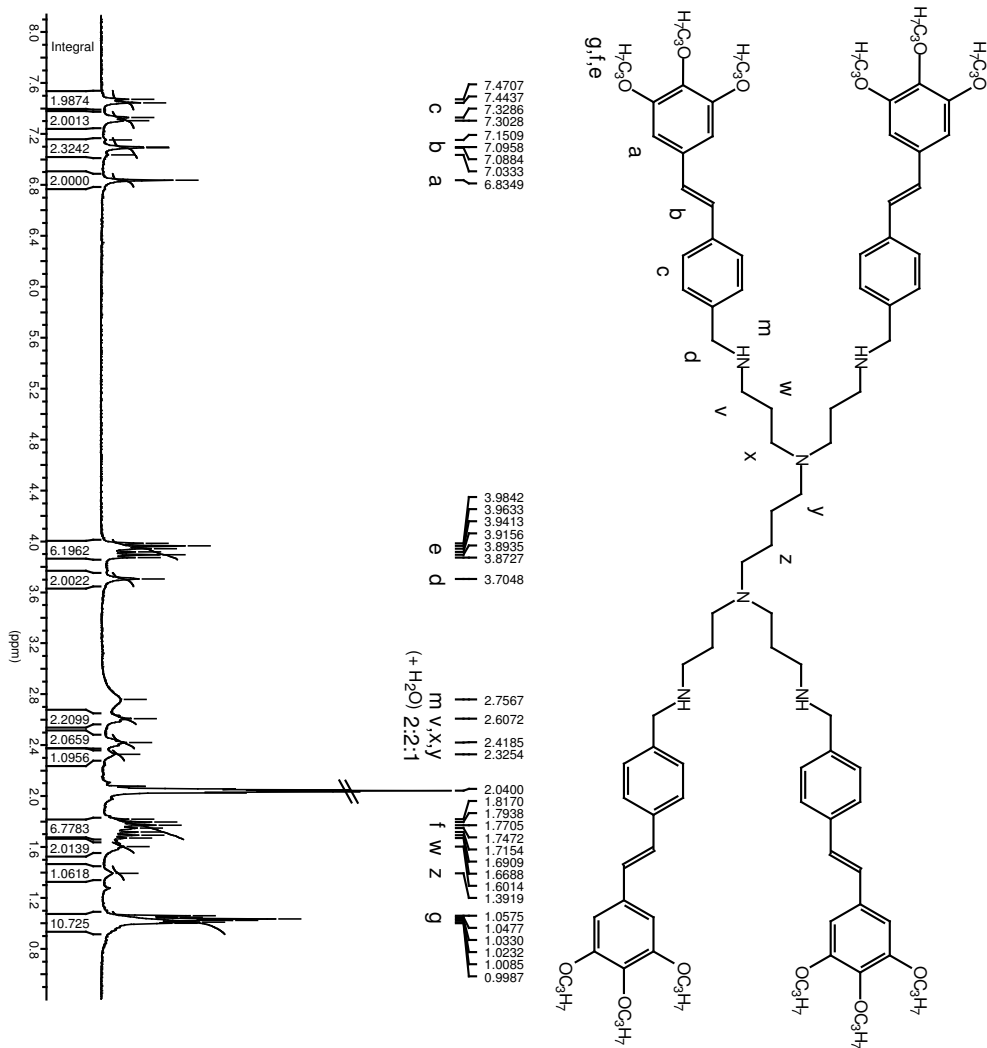


Abbildung 2.23: reduziertes Dendrimer 1. Generation PSDR1, also reduziertes PSDS1

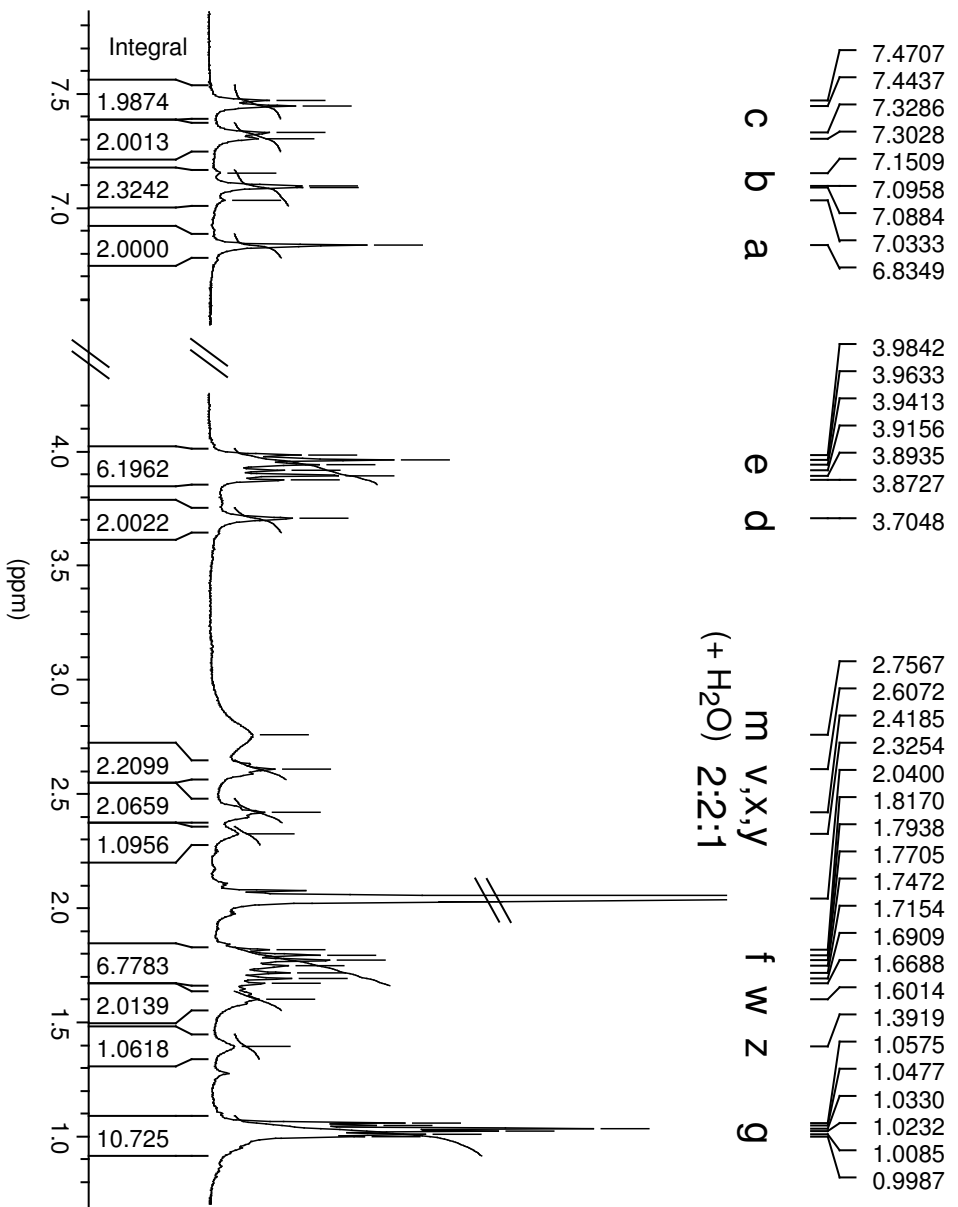


Abbildung 2.24: ¹H-NMR von PSDR1

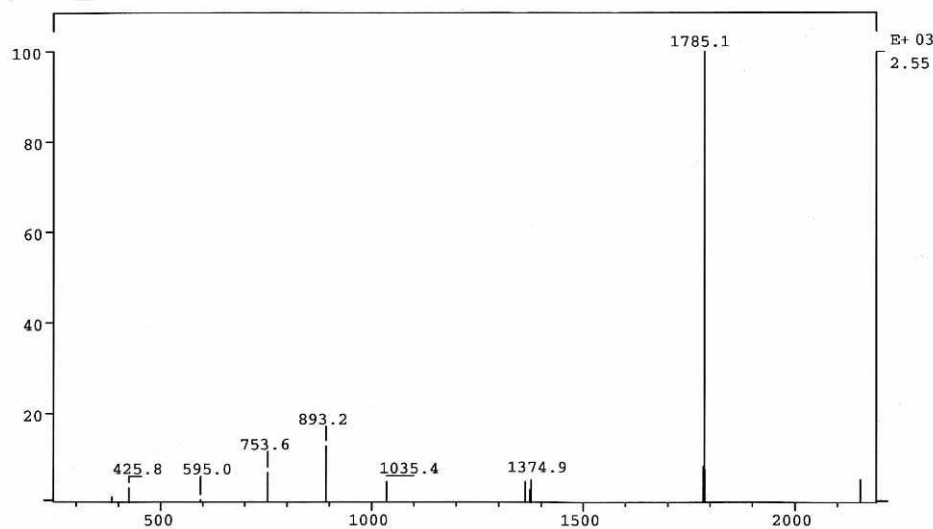


Abbildung 2.25: FD von PSDR1

eines bei 3.89 ppm zu beobachten (3.96/3.93 ppm bzw. 3.99/3.92 ppm, jeweils in Deuteriochloroform). Die Sextetts (Signal *f*) der mittleren Methylenprotonen erscheinen bei 1.78 ppm und 1.70 ppm (1.82/1.76 ppm bzw. 1.84/1.76 ppm), die Triplets (Signal *g*) der Methylgruppen bei 1.03 ppm und 1.02 ppm (1.04/1.02 ppm bzw. 1.06/1.01 ppm).

Die Methylenprotonen des Astramol-Core sind im Vergleich zu **PSDS1** in etwa auf ihren Platz zurückgewandert; die den Stickstoffatomen benachbarten H-Atome erscheinen bei 2.61 ppm, 2.42 ppm und 2.33 ppm (Signal *v,x,y*, im unsubstituierten **DAB-Am-4**, Abbildung 2.14 Seite 26, 2.67/2.39/2.34 ppm bzw. im **PSDS1** 3.61/2.50/2.40 ppm, beides in Deuteriochloroform), die jeweils mittleren Methylenprotonen der Propylen- und Butylenkette bei 1.60 ppm und 1.39 ppm (Signal *w* und *z*, 1.55/1.34 ppm bzw. unter dem des Propoxyrestes/1.40 ppm). Die Verbreiterung des NH-Signals (*m*) bei 2.76 ppm ist auf das elektrische Quadrupolmoment der Stickstoffatome zurückzuführen.

Soweit man aufgrund des notwendigen Lösungsmittelwechsel von Deuteriochloroform zu Deuteroaceton überhaupt Aussagen treffen kann, werden im Vergleich zu den Edukten und zur Schiffschen Base im Dendrimer 1. Generation alle Wasserstoffatome um das reduzierte Imin herum mehr abgeschirmt und erfahren folglich einen Hochfeld-Shift. Am deutlichsten ausgeprägt ist dieser Shift naturgemäß beim ehemals Aldehyd- bzw. Iminproton, das vom Aromaten- in den Aliphatenbereich wandert. In der Peripherie rücken die Signale der Propoxyketten und der Doppelbindung immer dichter zusammen. Die Signale des Astramol-Core sind – mit Ausnahme der zur äußeren Aminogruppe benachbarten Methylengruppe – relativ zum unsubstituierten **DAB-Am-4** auf ihren Platz zurückgekehrt, der Tieffeld-Shift der Schiffschen Base ist völlig aufgehoben.

Im FD-Spektrum (Abbildung 2.25) wird der Massenpeak bei m/z 1785.1 detektiert. Die Abweichung von drei Einheiten von der theoretischen Masse (Maximum der Peakgruppe

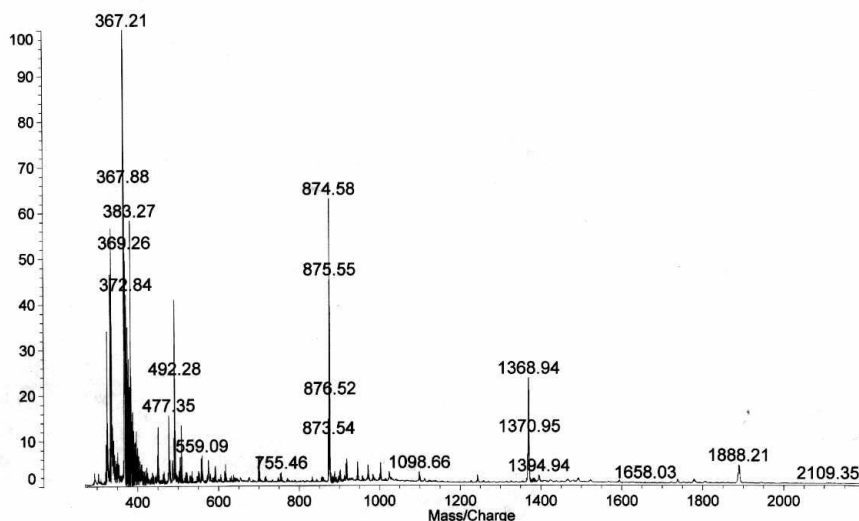


Abbildung 2.26: MALDI-TOF von PSDR1

bei m/z 1782) kann durch mangelnde Eichung des Massenspektrometers erklärt werden.

Für die Aufnahme des MALDI-TOF-Spektrums (Abbildung 2.26) wurde als Matrix Dithranol verwendet, das Mischungsverhältnis Probe:Matrix:Lösungsmittel betrug 10:10:1. Als Salzlösung wurde das Silbersalz der Trifluoressigsäure zugesetzt. Der Peak der höchsten Masse liegt bei $m/z = 1888$. Dies entspricht einer Einheit „Core + 4 Stilbene + Ag^+ “. Die Stilbeneinheit Ar-CH_2- besitzt die Masse $m/z = 367$, **DAB-Am-4** mit vier terminalen NH_2 -Gruppen $m/z = 316$.

$$(316 - 4) + (4 \times 367) + 108 = 1888$$

Die Bruchstücke bei m/z 1369 und m/z 875 lassen sich nicht durch bloßes Abbrechen einzelner Arme erklären. m/z 1369 könnte als Fragment „Core + 3 Stilbene - C_3H_7 “ erklärt werden, m/z 875 als „Core + 2 Stilbene - 3 OC_3H_7 “.

$$(316 - 3) + (3 \times 367) - 43 = 1371$$

$$(316 - 2) + (2 \times 367) - 3 \times 59 = 871$$

PSDR 2. Generation

Das Dendrimer 2. Generation wurde ebenfalls hergestellt. Dazu wurden in analoger Weise **DAB-Am-8** und **PSD** zusammengeschmolzen. Die Schwierigkeit lag darin, eine Umsetzung aller terminalen Aminogruppen zu erzielen. **DAB-Am-8** sollte als Knäuel vorliegen, die Arme zum Teil nach innen gefaltet und somit dem Aldehyd nur bedingt zugänglich. Daher wurde der Überschuss an Aldehyd nochmal erhöht von zwei Molekülen **PSD** auf eine Aminogruppe beim Dendrimer 1. Generation auf 2.5 Moleküle **PSD** auf eine Aminogruppe beim Dendrimer 2. Generation. Daß es auch mit einem wesentlich geringeren

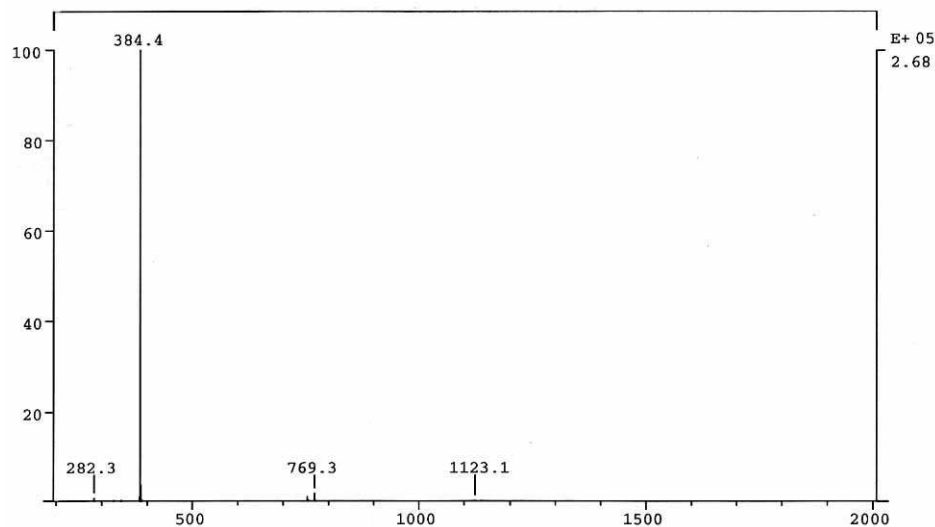


Abbildung 2.27: FD von „PSDR2“

Der Peak bei $m/z = 384$ kann **PSL** zugeordnet werden.

Überschuß Aldehyd eine quantitative Umsetzung gibt, stellte sich dann bei der Umsetzung mit dem um eine Styryleinheit verlängerten Chromophor heraus. Als Säulenmaterial wurde diesmal basisches Aluminiumoxid verwendet, um den im Falle des harnstoffverknüpften Dendrimers problematischen Einsatz von Triethylamin zu vermeiden. Leider ließ sich auf diese Art der aus **PSD** entstandene Alkohol nicht vom Dendrimer trennen. Ein weiterer Syntheserversuch, bei dem an Kieselgel chromatographiert wurde, erbrachte kein Ergebnis.

Das Dendrimer 2. Generation **PSDR2** ließ sich nur – und das auch nur bedingt – massenspektrometrisch nachweisen. Nach Reduktion und Aufarbeitung wurde fast ausschließlich 4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzylalkohol **PSL** erhalten. Dies ist im FD-Massenspektrum (siehe Abbildung 2.27) auch deutlich zu erkennen, man sieht neben der Masse $m/z = 384$ des **PSL** nur noch wenige Peaks mit Intensitäten unter zwei Prozent.

Im ESI (Abbildung 2.28) wird als höchste Masse $m/z = 1528$ detektiert. Dies entspricht einer Einheit „Core + 2 Stilbene + Na^+ “. Die Stilbeneinheit Ar-CH_2- besitzt die Masse $m/z = 367$, **DAB-Am-8** mit acht terminalen NH_2 -Gruppen $m/z = 773$.

$$(773 - 2) + (2 \times 367) + 23 = 1528$$

$m/z = 1160$ entspricht folglich „Core + 1 Stilben + Na^+ “, $m/z = 792$ „Core + Na^+ “. Es wurden bei der Synthese also mindestens zwei Aminogruppen umgesetzt beziehungsweise mindestens zwei Iminogruppen bei Reduktion und Aufarbeitung nicht zerstört.

Zu guter Letzt wurde von dieser Probe noch ein MALDI-TOF aufgenommen. Dabei wurde als Matrix Dithranol verwendet, das Mischungsverhältnis Probe : Matrix : Lösungsmittel betrug 10 : 10 : 1. Als Salzlösung wurde das Silbersalz der Trifluoressigsäure zugesetzt.

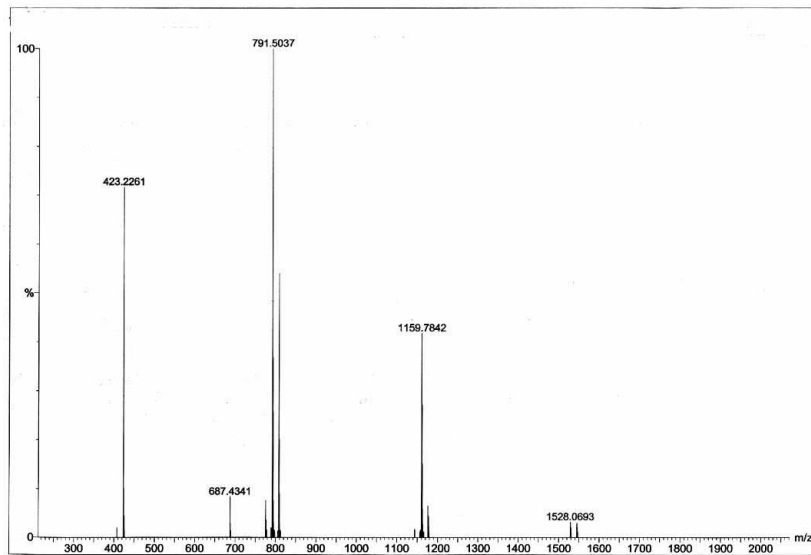


Abbildung 2.28: ESI von PSDR2

Der Peak bei $m/z = 1528$ kann „Core + 2 Stilbene + Na^+ “ zugeordnet werden.

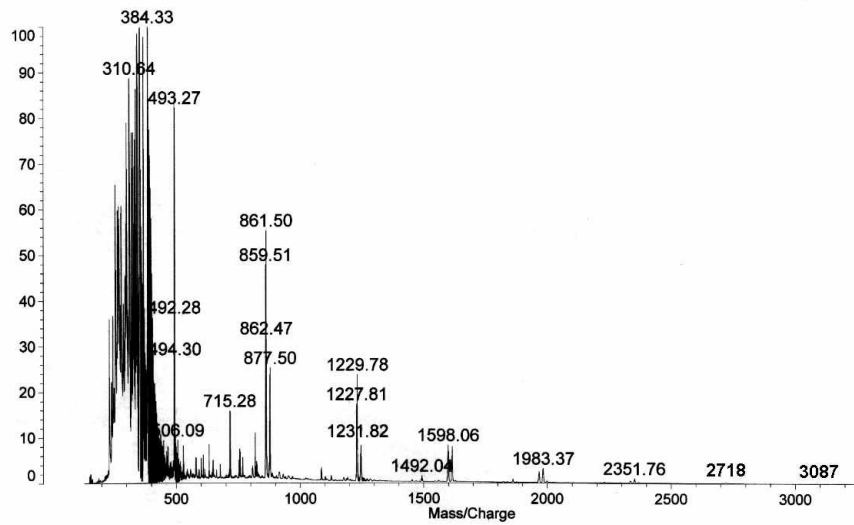


Abbildung 2.29: MALDI-TOF von PSDR2

Der Peak bei $m/z = 3087$ kann „Core + 6 Stilbene + Ag^+ “ zugeordnet werden.

In analoger Weise zur Berechnung beim ESI-Spektrum ergibt die Zuordnung der Peaks im MALDI-TOF (Abbildung 2.29) „Core + 6 Stilbene + Ag⁺“. Der Peak der höchsten Masse liegt hier bei $m/z = 3087$.

$$(773 - 6) + (6 \times 367) + 108 = 3077$$

Dieser Peak ist allerdings schon so klein, daß er kaum aus der Basislinie ragt. Das Spektrum zeigt jeweils Peakgruppen im Abstand von $m/z = 367$; die Stilbeneinheiten brechen aufeinanderfolgend vom Dendrimergerüst ab. Innerhalb einer Peakgruppe differieren die Massen um jeweils $m/z = 16$, was dem Abbrechen oder Verbleib einer NH₂-Gruppe entspricht. Bis $m/z = 2000$ kann man kurz vor dem jeweiligen Peak einen weiteren, wesentlich kleineren Peak erkennen. Dieser liegt um etwa 106 Masseneinheiten vor dem „Core + n Stilbene + Ag⁺“-Signal. Man detektiert also neben diesem noch ein „Core + n Stilbene + H⁺“-Signal.

PQDR 1. Generation

Als weiteres Chromophor wurde das um eine Styryleinheit verlängerte **PQD** eingesetzt. Es wurde zur Synthese des Dendrimer 1. Generation in analoger Weise mit **DAB-Am-4** zusammengesmolzen und reduziert. Zur weiteren Reinigung wurde umkristallisiert, wobei ein Oligomer entstand.

Die Abbildungen 2.30 und 2.31 zeigen das ¹H-NMR von **PQDR1** direkt nach der Reduktion. Der Peak bei 4.66 ppm läßt sich dem aus **PQD** durch die Reduktion entstandenen Benzylalkohol **PQL** zuordnen. Im Aromatenbereich erscheint das AA'BB'-System des inneren Rings (Signal *c*) ziemlich unverändert gegenüber **PSDR1** (Abbildung 2.23 Seite 34, 7.45/7.32 ppm) und hochfeldverschoben gegenüber **PQD** (Abbildung 2.12 Seite 20, 7.84/7.63 ppm) bei etwa 7.45 ppm und 7.27 ppm. Das Signal bei tieferem Feld wird vom AA'BB'-System des mittleren Ring überlagert, das bei 7.44 ppm (Signal *i*, 7.50 ppm im **PQD**) liegt. Die olefinischen Signale (Signal *b,h*) liegen bei 7.03/7.05 ppm und 6.95/6.97 ppm und sind ähnlich eng zusammengerückt wie im **PSDR1** (7.09 ppm). Gegenüber **PQD** erscheinen die Peaks etwas hochfeldverschoben (7.23/7.12/7.03/6.96 ppm). Das Singulett des äußeren Ring (Signal *a*) rutscht von 6.83 ppm bzw. 6.72 ppm auf 6.70 ppm.

Im Aliphatenbereich ist der Unterschied in der Lage der Signale noch geringer. Die Propoxyketten zeigen überlagerte Triplets bei 3.98 ppm und 3.95 ppm (Signal *e*, 3.96/3.98 ppm bei **PSDR1** bzw. 3.97/3.95 ppm bei **PQD**), Sextetts bei 1.83 ppm und 1.74 ppm (Signal *f*, 1.78/1.70 ppm bzw. 1.84/1.74 ppm) und nochmal Triplets bei 1.06 ppm und 1.02 ppm (Signal *g*, 1.03/1.02 ppm bzw. 1.05/1.03 ppm). Die reduzierte Schiffische Base (Signal *d*) erscheint bei 3.73 ppm (3.70 ppm im **PSDR1**).

Die typische Form der Core-Signale findet sich auch beim **PQDR1**. Die den Stickstoffatomen benachbarten Wasserstoffatome (Signal *v,x,y*, 2.61/2.42/2.33 ppm im **PSDR1** bzw.

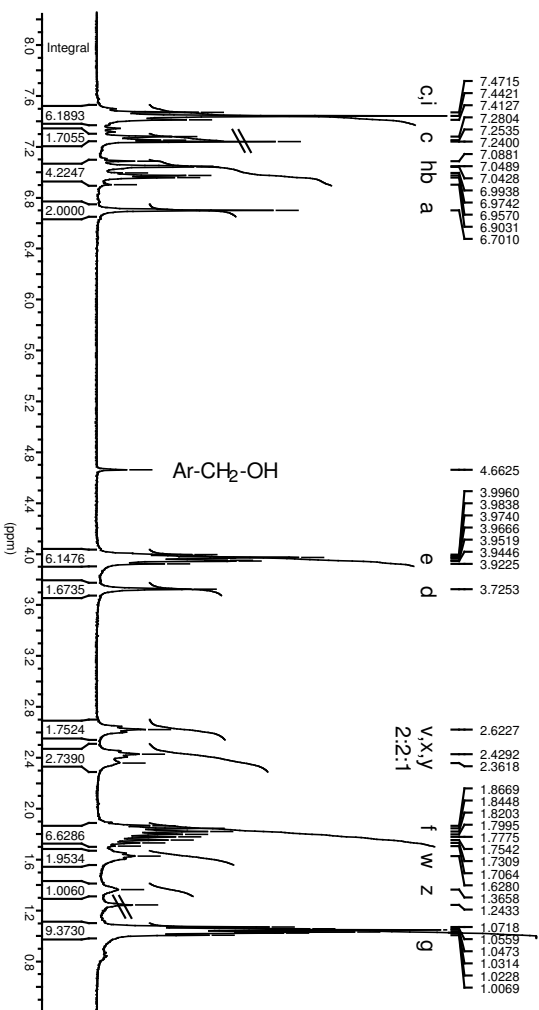
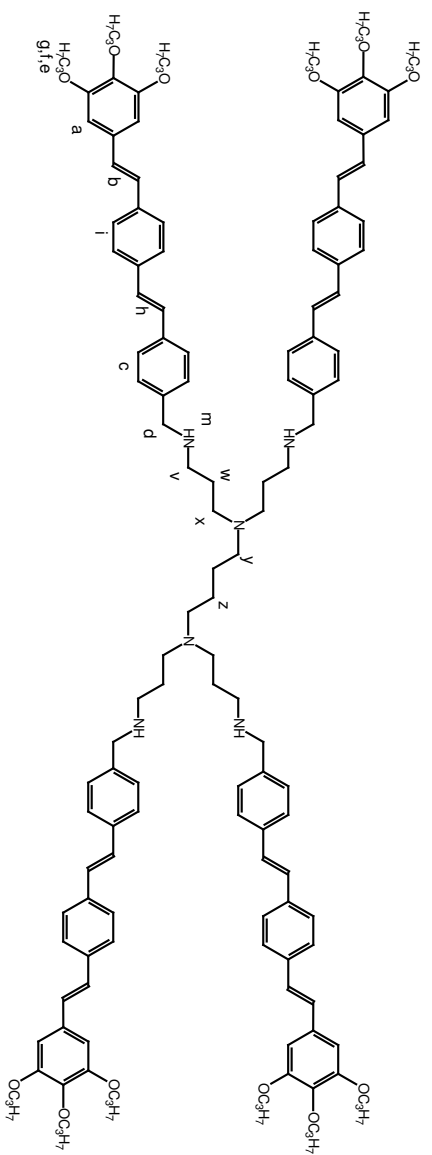
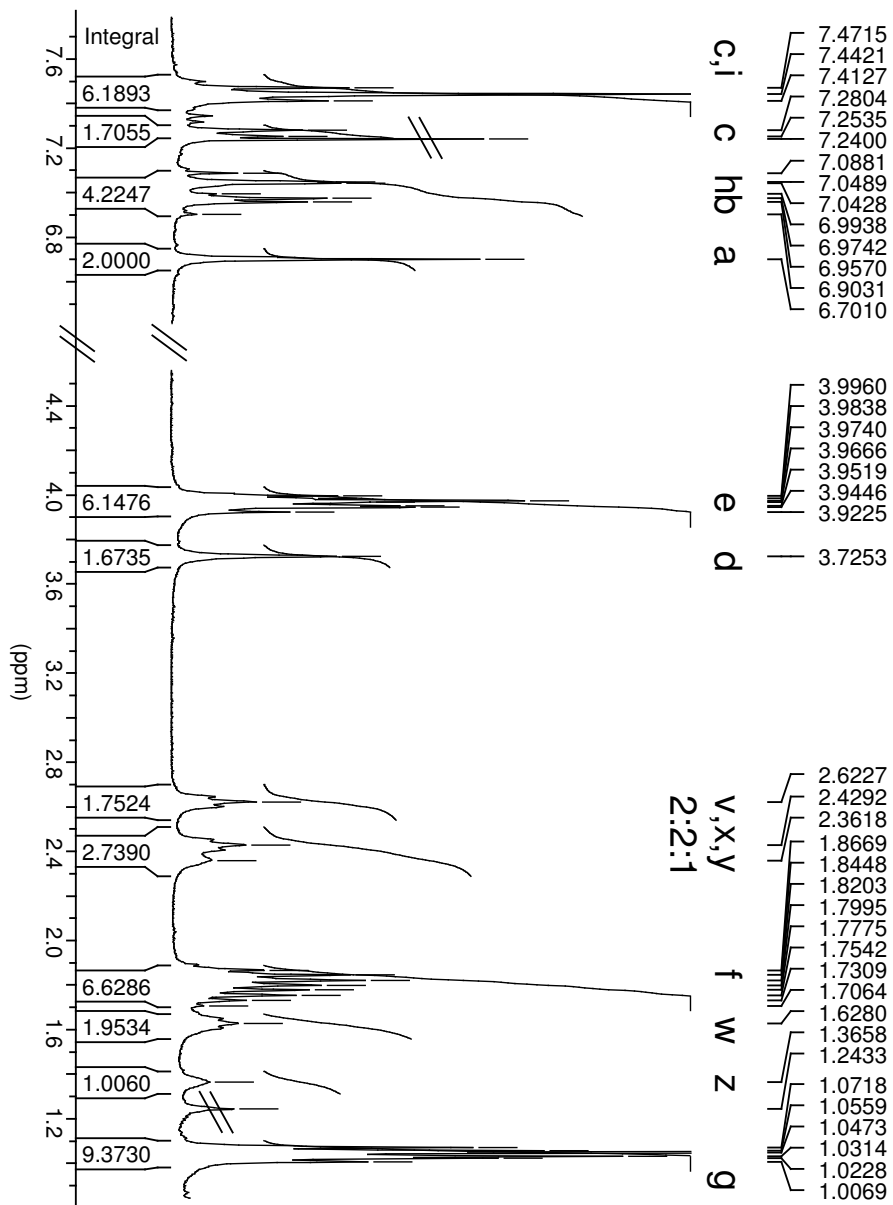


Abbildung 2.30: reduzierte Schiff'sche Base PQDR1 aus PQD und DAB-Am-4

Abbildung 2.31: $^1\text{H-NMR}$ von PQDRI



2.67/2.39/2.34 ppm im unsubstituierten **DAB-Am-4**, Abbildung 2.14 Seite 26) erscheinen bei 2.62 ppm, 2.43 ppm und 2.36 ppm, die inneren Methylenprotonen bei 1.63 ppm und 1.36 ppm (Signal *w* und *z*, 1.60/1.39 ppm bzw. 1.55/1.34 ppm).

Das $^1\text{H-NMR}$ von **PQDR1** zeigt gegenüber dem Spektrum von **PSDR1** lediglich im Aromatenbereich den Unterschied, daß dort ein zusätzliches AA'BB'-Systeme für den mittleren Ring und ein weiteres olefinisches AB-System erscheinen. Im Aliphatenbereich fehlt das Signal *m* des sekundären Amins, das in Deuteroacetone detektiert wird. Unter Berücksichtigung dessen, daß **PSDR1** in Deuteroacetone und **PQDR1** in Deuteriochloroform vermessen wurde, kann man sagen, daß die Dendrimer-Peaks bei Verlängerung des Chromophoren kaum ihre Lage ändern.

Im Vergleich zu **PQD** wandern die Signale weiter Richtung hohes Feld, und zwar umso mehr, je weiter innen im Molekül sich das betrachtete Wasserstoffatom befindet. Relativ zu **DAB-Am-4** bleiben die Signale fast auf ihrem Platz.

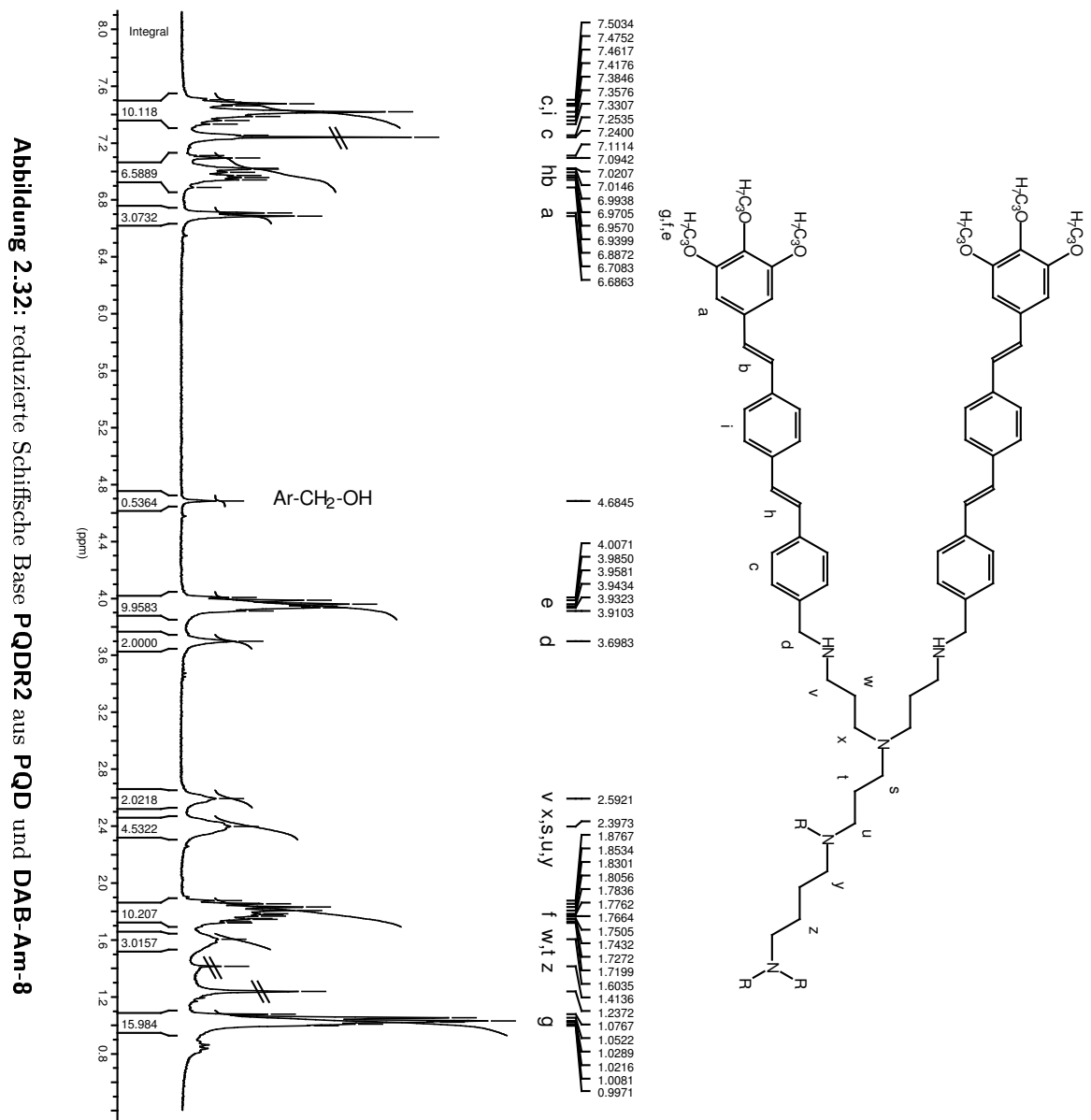
PQDR 2. Generation

Des weiteren wurde **PQD** auch mit **DAB-Am-8** zum Dendrimer 2. Generation umgesetzt. Wie auch bei **PSDR2** stellte sich die Frage, ob alle Aminogruppen des Core reagieren würden. **DAB-Am-8** sollte als Knäuel vorliegen, die Arme zum Teil nach innen gefaltet und somit dem Aldehyd nur bedingt zugänglich. Daher wurde der eingesetzte Überschuß **PQD** von 8 % auf 14 % pro Aminogruppe erhöht.

Im Vergleich zu **PQDR1** (Abbildung 2.30 Seite 41) hat sich das Aussehen des $^1\text{H-NMR}$ von **PQDR2** wenig geändert (Abbildung 2.32 und 2.33). Da auch dieses Spektrum direkt nach der Reduktion aufgenommen wurde, ist dort ebenfalls noch aus **PQD** entstandener Benzylalkohol **PQL** (4.68 ppm) enthalten, wobei der Anteil naturgemäß höher liegt als beim Dendrimer 1. Generation. So zeigt das Singulett des äußeren Ringes (Signal *a*) eine „Doppelspitze“ bei 6.69 ppm (Dendrimer) und 6.71 ppm (Alkohol). Dieses Signal findet sich im **PQDR1** bei 6.70 ppm. Die olefinischen Signale (Signal *b,h*) liegen bei 7.02 ppm und 6.95 ppm (7.04/6.96 ppm im **PQDR1**), das AA'BB'-System des mittleren Rings (Signal *i*) bei 7.42 ppm (7.44 ppm). Die Signale des inneren Rings (Signal *c*) werden von den beiden AA'BB'-Systemen des **PQL** auf der einen Seite und dem Chloroformsignal auf der anderen Seite überlagert.

Im Aliphatenbereich setzt sich der Trend der ganz leichten Hochfeldverschiebung fort. Die Propoxyketten zeigen Triplets bei 3.96 ppm und 3.93 ppm (Signal *e*, 3.98/3.95 ppm), Sextetts bei 1.82 ppm und etwa 1.75 ppm (Signal *f*, 1.83/1.74 ppm) und nochmal Triplets bei 1.05 ppm und etwa 1.01 ppm (Signal *g*, 1.06/1.02 ppm). Durch die Überlagerung mit den Propoxyketten des **PQL** läßt sich die genaue Lage der Signale zum Teil nicht bestimmen. Die reduzierte Schiffsche Base (Signal *d*) erscheint bei 3.70 ppm (3.73 ppm).

Wie auch bei **PQDR1** besitzen die Core-Signale die typische Form eines angedeuteten Triplets. Die den Stickstoffatomen benachbarten Wasserstoffatome (Signal *v* und *x,s,u,y*,



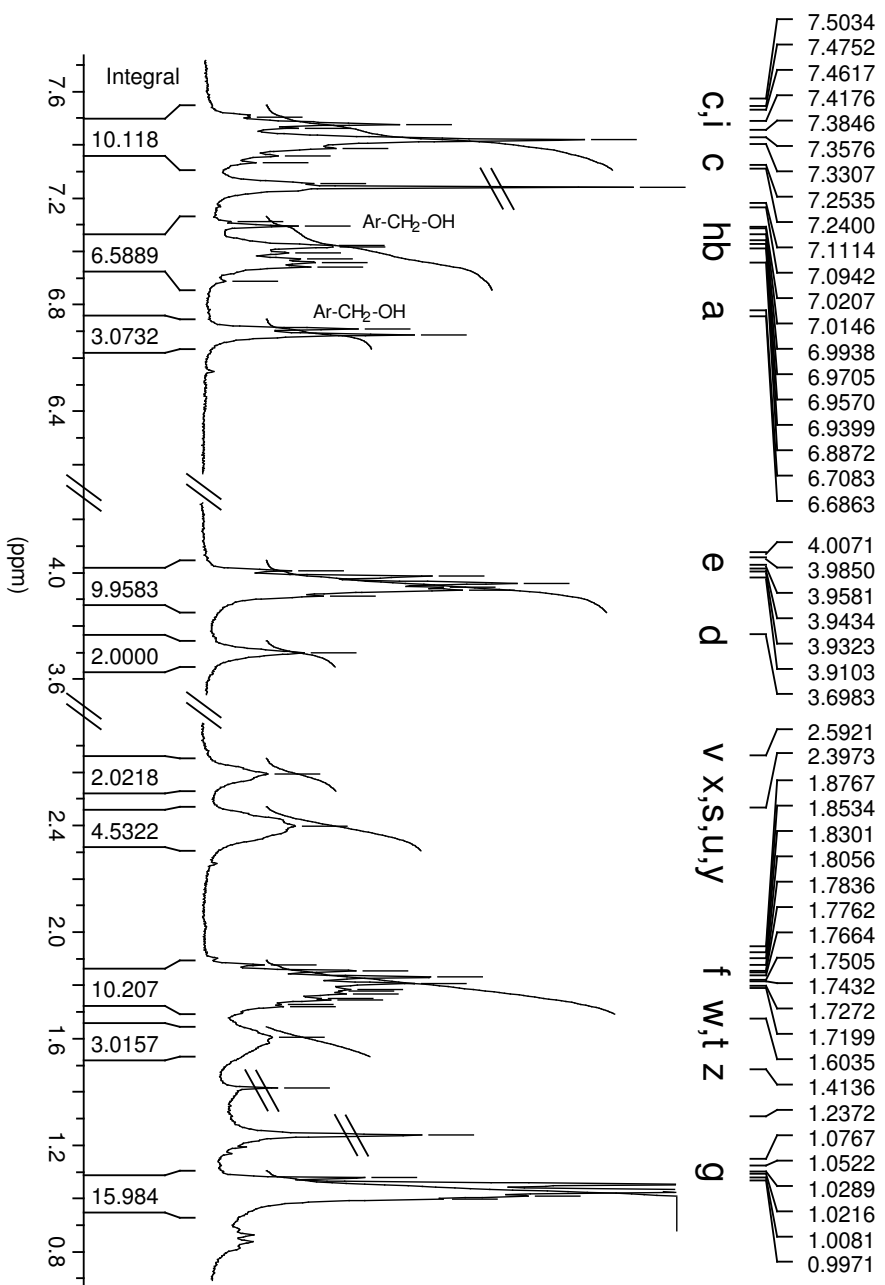


Abbildung 2.33: ¹H-NMR von PQDR2

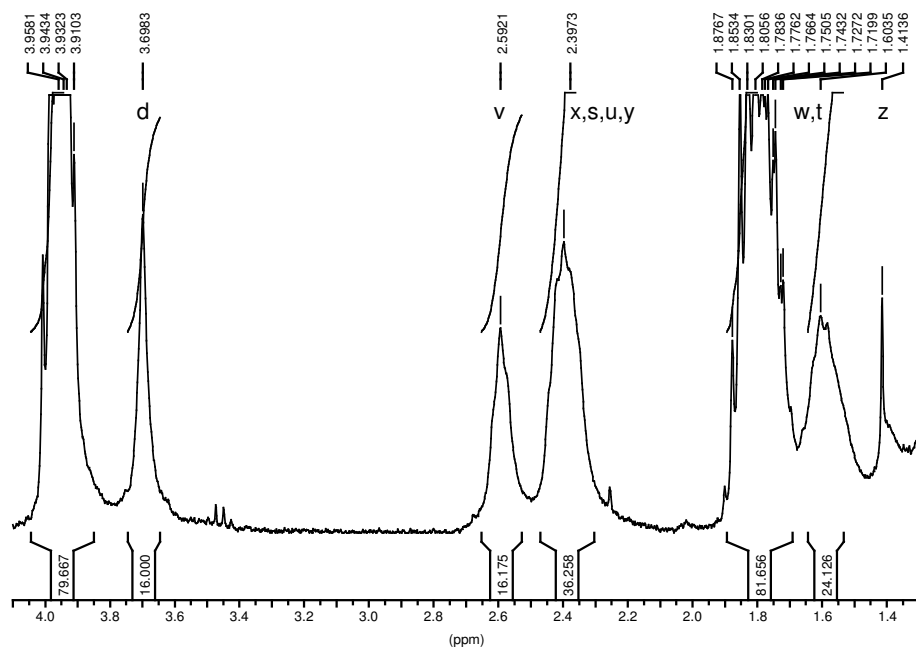


Abbildung 2.34: ¹H-NMR von PQDR2

Die Umsetzung erfolgte an allen acht Aminogruppen, wie die Integration der den Stickstoffatomen benachbarten H-Atome zeigt.

2.62/2.43/2.36 ppm im **PQDR1** und 2.68/2.39 ppm im **DAB-Am-8**, Abbildung 2.15 Seite 26) erscheinen bei 2.59 ppm und 2.40 ppm, die inneren Methylenprotonen bei 1.60 ppm und unter dem Wasserpeak bei 1.41 ppm (Signal *w* und *z*, 1.63/1.36 ppm und 1.55/1.31 ppm). Anhand der Integration der Signale *d*, *v* und *x,s,u,y* (Abbildung 2.34) kann man die Umsetzung überprüfen: bei vollständiger Umsetzung muß die Integration 16, 16 und 36 Wasserstoffatome ergeben. Dies trifft in ausgezeichneter Weise zu. Die Synthese lieferte also ein vollständig umgesetztes Produkt ohne Fehlstellen im Molekül.

Auch im ¹H-NMR von **PQDR2** ändern die Peaks im Vergleich zu **PQDR1** und damit auch **PSDR1** ihre Lage so gut wie nicht. Sie erscheinen ein klein wenig hochfeldverschoben, maximal um 0.3 ppm. Die Core-Signale sind gegenüber unsubstituiertem **DAB-Am-8** tieffeldverschoben. Dies unterscheidet **PQDR1** und **PQDR2**: offensichtlich wirkt sich die terminale Umsetzung auf den verlängerten Dendrimerkern als erhöhte Abschirmung aus.

Das ESI der unaufgearbeiteten Reaktionsmischung zeigt den 100%-Peak bei $m/z = 1069$ und die höchste Masse bei $m/z = 1595$. Dies läßt sich vielleicht Bruchstücken zuordnen, ist aber nicht aussagefähig. Es werden keine „Core + n Stilbene + Kation⁺“- Signale detektiert.

Bei der weiteren Aufarbeitung konnte der schon bei **PQDR1** beobachtete Prozeß in verstärktem Maße wieder beobachtet werden: die Auflösung des ¹H-NMR-Spektrum wurde trotz gleicher Meßbedingungen schlechter, der Untergrund nahm zu. Dies deutet auf eine

Zunahme an Radikalen in der Substanz hin. Als die Substanz endlich sauber war, das NMR keinen Alkohol mehr zeigte, war ein Oligomer entstanden.

2.2.5 Harnstoffverknüpfte Dendrimere

Eine weitere Idee, ein dendritisches Amin zu funktionalisieren, war die Umsetzung mit einem Isocyanat zum Harnstoff **PSDH**. Zur Herstellung des Isocyanates wurde Triphosgen verwendet^[39]. Dieses ist als Feststoff wesentlich leichter zu handhaben als gasförmiges Phosgen oder auch das flüssige Diphosgen. Mittels Base wird aus dem Bis(trichlormethyl)carbonat in situ Phosgen^[38] freigesetzt, wobei auch das eingesetzte Nucleophil als Base wirken kann. Allerdings mußte zur vollständigen Umsetzung des eingesetzten substituierten Anilin ein leichter Überschuß Triphosgen eingesetzt werden, der vor der Umsetzung mit dem Astramol-Core durch Destillation im Ölpumpenvakuum entfernt wurde. Das entstandene Phosgen wurde in eine Kühlfalle mit Propanol (dessen Schmelzpunkt liegt mit -127 °C nur ein Grad höher als der von Phosgen) ausgetrieben. Beim Auftauen konnte das Phosgen sofort abreagieren. Andererseits ist der benötigte Überschuß mit Triphosgen wesentlich geringer als beim Einsatz von Phosgen.

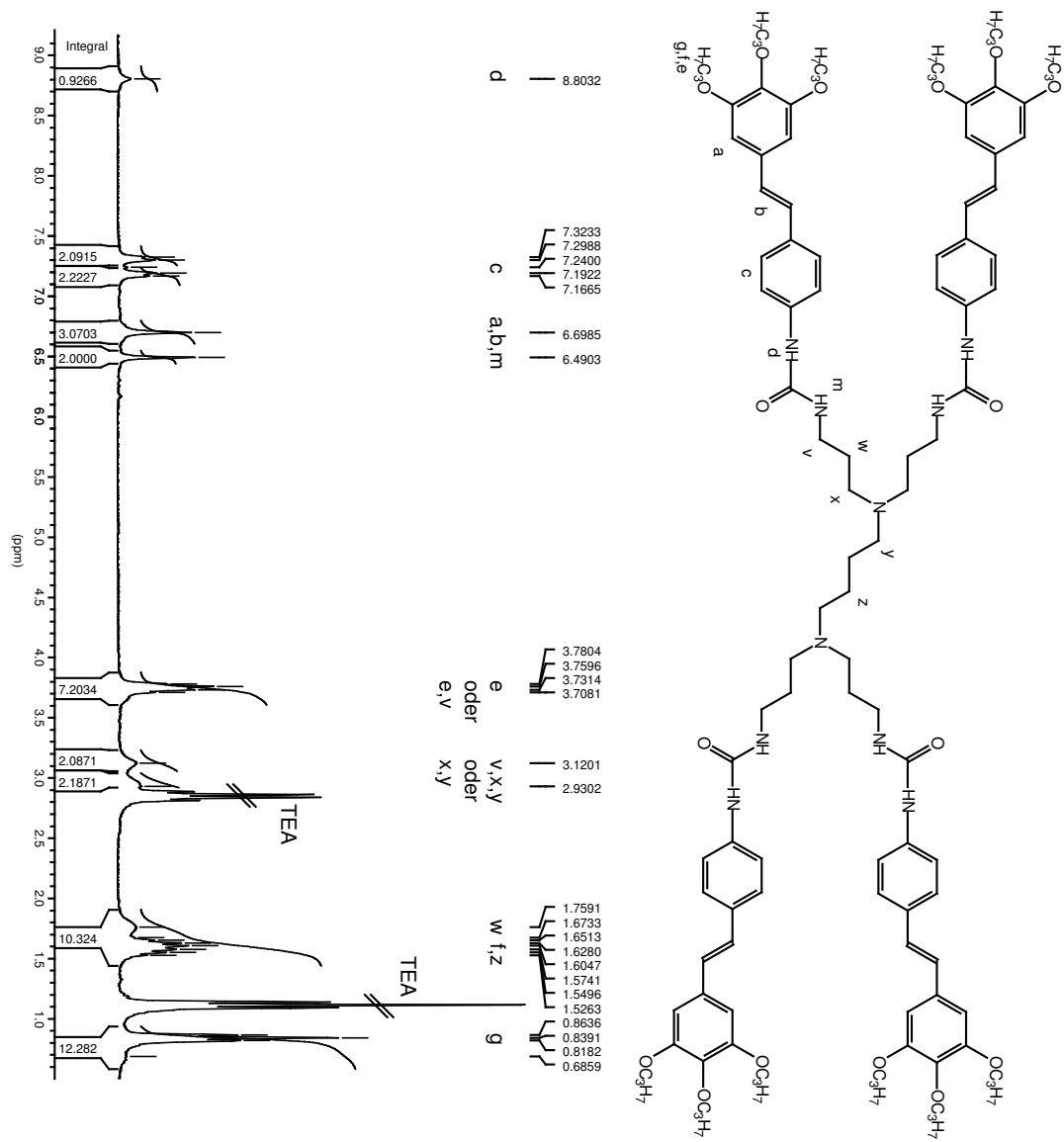
Die Harnstoffe zeigen sehr gute Guest-Host-Eigenschaften, zumindest Triethylamin gegenüber. Nicht einmal mehrfache Säulenchromatographie, Ansäuern und Umkristallisieren erbrachte ein sauberes Produkt. Langsames Abdampfen des Triethylamins führt zu einer partiellen Oligomerisierung der Substanz (vgl. Abbildung 2.36).

PSDH 1. Generation

Im ¹H-NMR erscheinen die Signale des AA'BB'-Systems im Dendrimer 1. Generation **PSDH1** nochmals hochfeldverschoben gegenüber **PSDS1** (Abbildung 2.21 Seite 31, 7.66/ 7.49 ppm) und **PSDR1** (Abbildung 2.23 Seite 34, 7.45/7.32 ppm, allerdings in Deuteroacetone, nicht in Deuteriochloroform) bei 7.31 ppm und 7.18 ppm (Abbildung 2.35, Signal *c*). Im Vergleich zu **PSM** (Abbildung 2.13 Seite 22, 7.31/6.73 ppm) sind diese Signale weniger weit voneinander entfernt, das Stilben wird immer „symmetrischer“. Die Doppelbindung (H-Atome *b*) zeigt nur noch ein Singulett bei 6.70 ppm oder 6.49 ppm (Signale *a, b, m*, 7.02/6.95 ppm im **PSDS1** bzw. 7.09 ppm im **PSDR1**). Schon im Amin **PSM** waren die Dubletts der Doppelbindung (6.86/6.82 ppm) näher zusammen als im Aldehyd **PSD** (7.14/6.99 ppm). Das zweite Signal ist dem einzelnen Wasserstoffatom des äußeren Rings (H-Atom *a*, 6.69 ppm im **PSDS1** bzw. 6.83 ppm im **PSDR1** bzw. 6.66 ppm im **PSM**) zuzuordnen. Das Signal bei 6.70 ppm überlagert das Core-seitige NH-Signal (H-Atom *m*) des Harnstoffes. Das Stilben-seitige NH-Proton (Signal *d*) erscheint bei 8.80 ppm (bei **PSM** in Deuteriochloroform nicht detektierbar).

Die Propoxyketten (Signale *e, f* und *g*, 3.76/3.73 ppm, 1.62/1.56 ppm und 0.84 ppm) erscheinen ebenfalls hochfeldverschoben gegenüber **PSM** (3.97/3.93 ppm, 1.83/1.75 ppm, 1.04/1.00 ppm), **PSDS1** (3.99/3.92 ppm, 1.84/1.76 ppm, 1.06/1.01 ppm) und **PSDR1**

Abbildung 2.35: Harnstoff PSDH1 aus PSM und DAB-Am-4



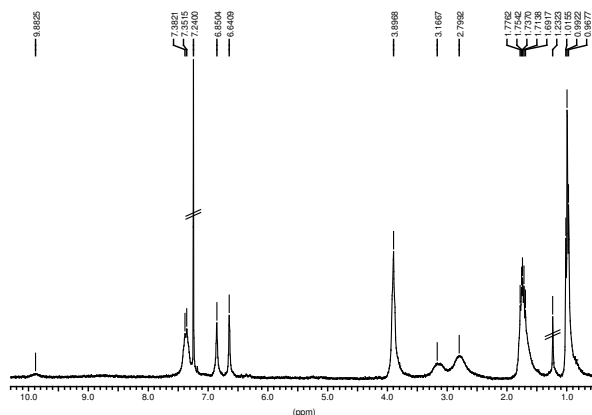


Abbildung 2.36: Harnstoff **PSDH1** aus **PSM** und **DAB-Am-4** etliche Wochen nach diversen Reinigungsversuchen

(3.96/3.89 ppm, 1.78/1.70 ppm, 1.03/1.02 ppm). Auch hier ist zu beobachten, daß das Stilben „symmetrischer“ wird, die Signale der Methylgruppe für die beiden äußeren und die innere Kette fallen sogar zusammen.

Von den Core-Protonen sind nicht alle Signale zu sehen. Bei 3.12 ppm und 2.93 ppm erscheinen die Signale der den Stickstoffatomen benachbarten Methylengruppen (Signal *v,x,y*, im unsubstituierten **DAB-Am-4**, Abbildung 2.14 Seite 26, 2.67/2.39/2.34 ppm). Das fehlende dritte Signal fällt vermutlich mit dem bei 2.93 ppm zusammen oder wird entweder vom Triethylamin (TEA) oder aber von der OCH_2 -Gruppe verdeckt. Das Signal bei 1.76 ppm läßt sich der mittleren Methylengruppe (Signal *w*, 1.55 ppm) des Propylenaminarmes zuordnen. Das Signal der mittleren Methylengruppe des Butadien-core (Signal *z*, 1.34 ppm) ist vermutlich durch eines der benachbarten Triplets oder am wahrscheinlichsten das Sextett verdeckt (schließlich sucht man hier vier Wasserstoffatome neben mindestens 24). Insgesamt sind die Signale des Astramol-Core teils noch mehr als im **PSDS1** (3.61/2.50/2.40/zwischen 1.87 und 1.69 unter $-\text{CH}_2-$ /1.40 ppm) tiefelfverschoben gegenüber **PSDR1** (2.61/2.42/2.33/1.60/1.39 ppm) und unsubstituiertem **DAB-Am-4**.

Die Verifizierung der Zuordnung mittels HMBC und HMQC scheiterte leider, es ließen sich keine verwertbaren Spektren messen.

Als Trend kann man feststellen, daß die Harnstoffverknüpfung das Stilben stärker „symmetrisiert“, die Signale rücken enger zusammen. Außerdem erfahren die Stilbenprotonen einen Hochfeld-Shift, die Astramol-Protonen hingegen einen Tieffeld-Shift. Wie bei **PQDR1** und **PQD** erfahren die Signale auch gegenüber **PSM** einen umso größeren Hochfeld-Shift, je weiter innen im Molekül sie sich befinden.

3 UV/VIS-Spektroskopie und Photochemie der Dendrimere

3.1 UV/VIS-Spektroskopie und Photochemie stilbenoide Verbindungen

Stilben und stilbenoide Verbindungen gehören zu den am besten untersuchten organischen Molekülen im Bereich der Photochemie und Photophysik^[12]. In den letzten zwei Jahrzehnten rückten dabei vor allem die materialwissenschaftlichen Aspekte in den Vordergrund der Untersuchungen an stilbenoiden Systemen. Sie finden Anwendung als optische Aufheller, Laserfarbstoffe, NLO-Systeme und Szintillatoren und werden intensiv im Hinblick auf die Anwendung als Photoleiter und Photoresistmaterialien untersucht^[11].

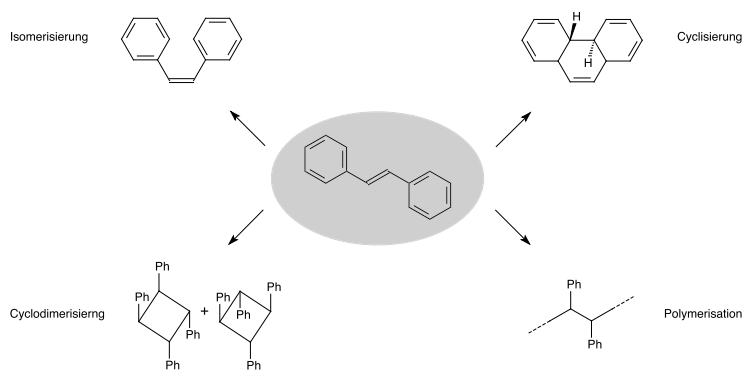


Abbildung 3.1: Stilbenphotochemie

Das Absorptionsspektrum des *trans*-Stilben in n-Hexan zeigt ein langwelliges Maximum bei 297 nm, das man der Anregung des gesamten π -Systems zuordnet, und ein kurzwelliges bei 230 nm, das als lokale Anregung der Benzolringe diskutiert wird^[3]. Bei der Anregung von *trans*-Stilben mit Licht im langwelligeren Maximum beobachtet man neben physikalischen Deaktivierungsprozessen vier konkurrierende photochemische Reaktionen (siehe Abbildung 3.1). In verdünnten Lösungen führt eine *trans/cis*-Isomerisierung zu einem photostationären Gleichgewicht, dessen Verhältnis *trans* : *cis* vom eingestrahlenen Licht bestimmt wird. Die Energiebarriere E_a für die *trans/cis*-Isomerisierung ist im

Grundzustand S_0 mit etwa $180 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ hoch; sie erfolgt aus dem angeregten S_1 -Zustand. Ein Blick auf die S_1 -Energiehyperfläche (siehe Abbildung 3.2) zeigt, daß nach Anregung die Moleküle in einer Energiemulde landen, von der aus durch einen „Funnel“ der Grundzustand S_0 erreicht wird. Bei dieser nichtadiabatischen Photoreaktion ist die Rotationsrelaxation zur *trans*-Seite ungefähr genauso wahrscheinlich wie zur *cis*-Seite^[12].

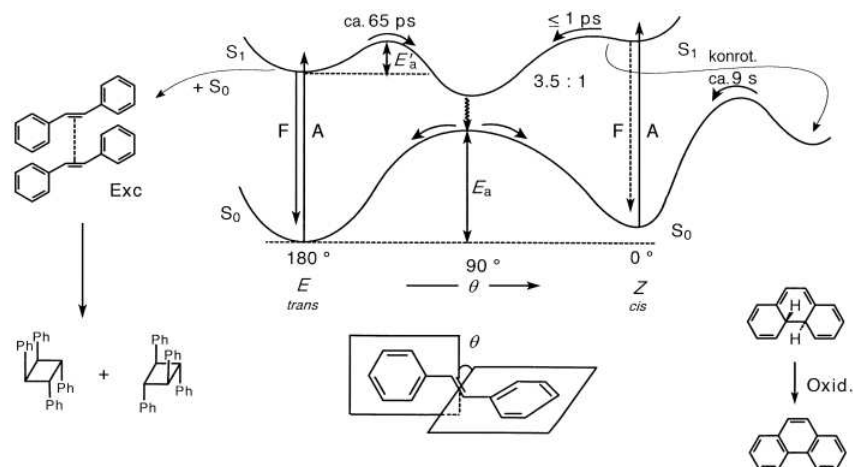


Abbildung 3.2: Die *trans/cis*-Isomerisierung von Stilben und ihre Konkurrenzprozesse
F = Fluoreszenz, A = Absorption, Exc = Excimer^[12]

Als Konkurrenzreaktionen zur *trans/cis*-Isomerisierung sind Fluoreszenz, Ringschluß zum Dihydrophenanthren und Cyclodimerisierung zu nennen. Auf der *cis*-Seite spielt die Deaktivierung durch Fluoreszenz nur eine ganz untergeordnete Rolle, da die Aktivierungsbarriere in Richtung Energiemulde nur sehr klein ist. Die konrotatorische elektrocyclische Reaktion zu 4a,4b-Dihydrophenanthren ist in Abwesenheit von Oxidationsmitteln thermisch und photochemisch reversibel. Durch Oxidation mit z. B. Iod (und Säurefänger) oder mit Iod und Sauerstoff gelangt man zum Phenanthren. Daher wird diese Reaktion als Zugang zu unterschiedlich substituierten Phenanthrenen^[4, 6, 11] und Helicen^[7] genutzt. Auf der *trans*-Seite existiert eine Aktivierungsbarriere E'_a in Richtung Energiemulde, so daß die Fluoreszenz bei sehr tiefen Temperaturen zur Hauptdeaktivierung wird. Oberhalb von Konzentrationen von $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ oder bei Belichtung in alkoholischen oder wässrigen Lösungen, in denen die Stilbene aggregieren, tritt vorwiegend stereoselektive Dimerisierung ein. Ausgehend vom Singulettzustand S_1 bilden sich (diffusionskontrolliert) nichtfluoreszierende Excimere, die über eine stereospezifische $[\pi^2s + \pi^2s]$ -Cycloaddition zu Cyclobutanringen dimerisieren. Bei weiterer Belichtung insbesondere mit kurzwelligem UV-Licht polymerisieren die Moleküle von Stilben zu Stilben vernetzend.

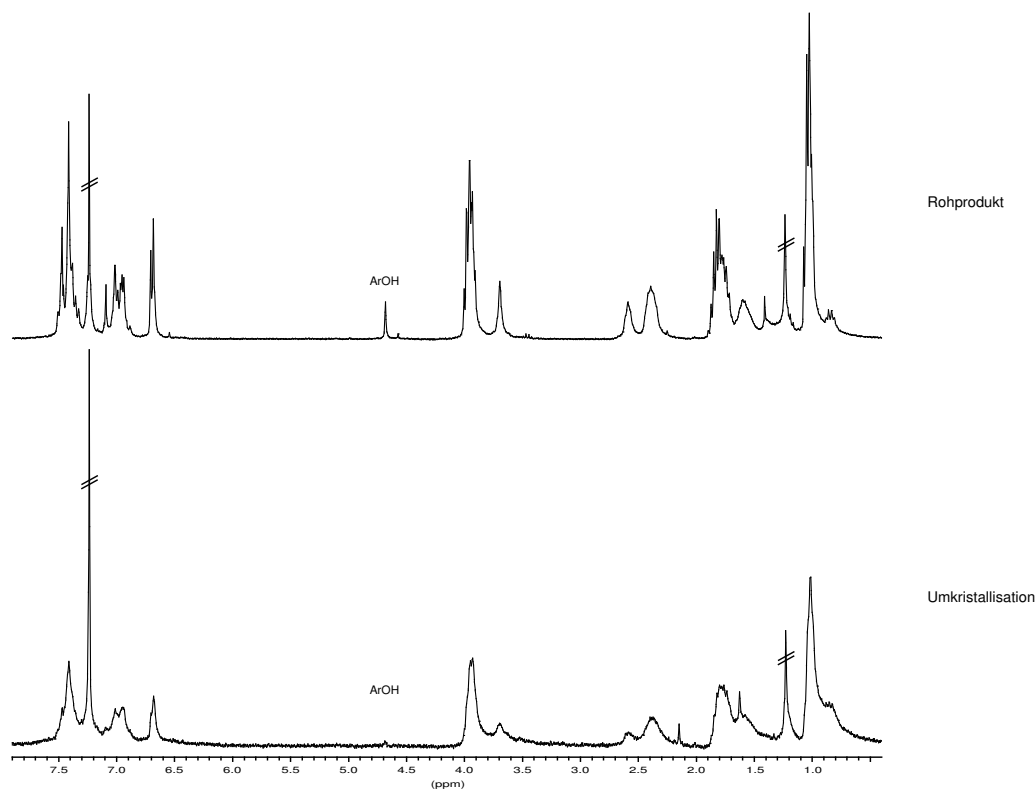


Abbildung 3.3: Oligomerisierung von **PQDR2** durch die Aufarbeitung

3.2 UV/VIS-Spektroskopie und Photochemie der Poly(propylenimin)dendrimere mit terminalen Stilbenchromophoren

Durch die Bindung der Stilbenchromophore an das Astramol–Core resultieren oftmals Vernetzungsprodukte statt Monomer (siehe Kapitel 2.2, Abbildung 2.16 Seite 27, Abbildung 2.18 Seite 28 und Abbildung 2.20 Seite 30). Sehr deutlich zeigte sich dieses bei der Herstellung von **PQDR1** und **PQDR2**. Um den durch die Reduktion entstandenen Anteil an Benzylalkohol zu entfernen, wurde nach der Aufarbeitung umkristallisiert. Bedingt durch den wachsenden Anteil an Radikalen und Folgeprodukten erscheint trotz identischer Meßbedingungen das ^1H -NMR–Spektrum „unschärfer“ (siehe Abbildung 3.3), die Auflösung wird schlechter und der Untergrund nimmt zu. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation wird trotz Abdunklung mit Aluminiumfolie ein Oligomer erhalten. Im unteren Spektrum ist dies deutlich zu sehen, es zeigt verbreiterte Resonanzen.

Andererseits erwies sich die Schiffsche Base **PSDS1** als recht stabil, solange sie nicht in Lösung gehandhabt wurde. In Abbildung 3.4 kann man sehen, daß trotz Aufbewahrung in einer offenen Kristallisierschale ohne irgendwelche Schutzmaßnahmen nach mehr als

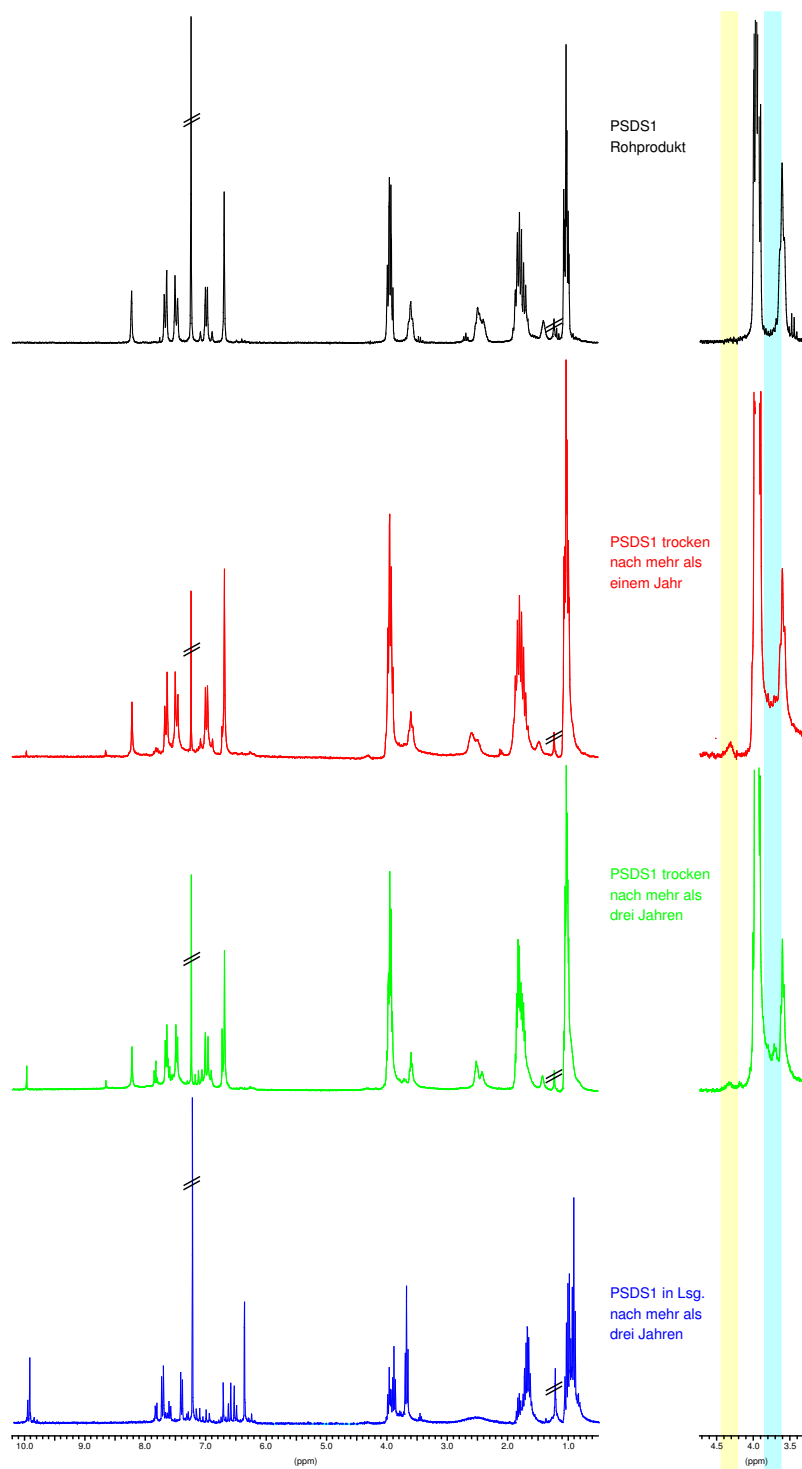


Abbildung 3.4: PSDS1 vor (oben), nach mehr als einem Jahr (Mitte) in der offenen Kristallisierschale auf der Laborbank und nach mehr als drei Jahren (unten) trocken in der Kristallisierschale bzw. in Chloroform gelöst

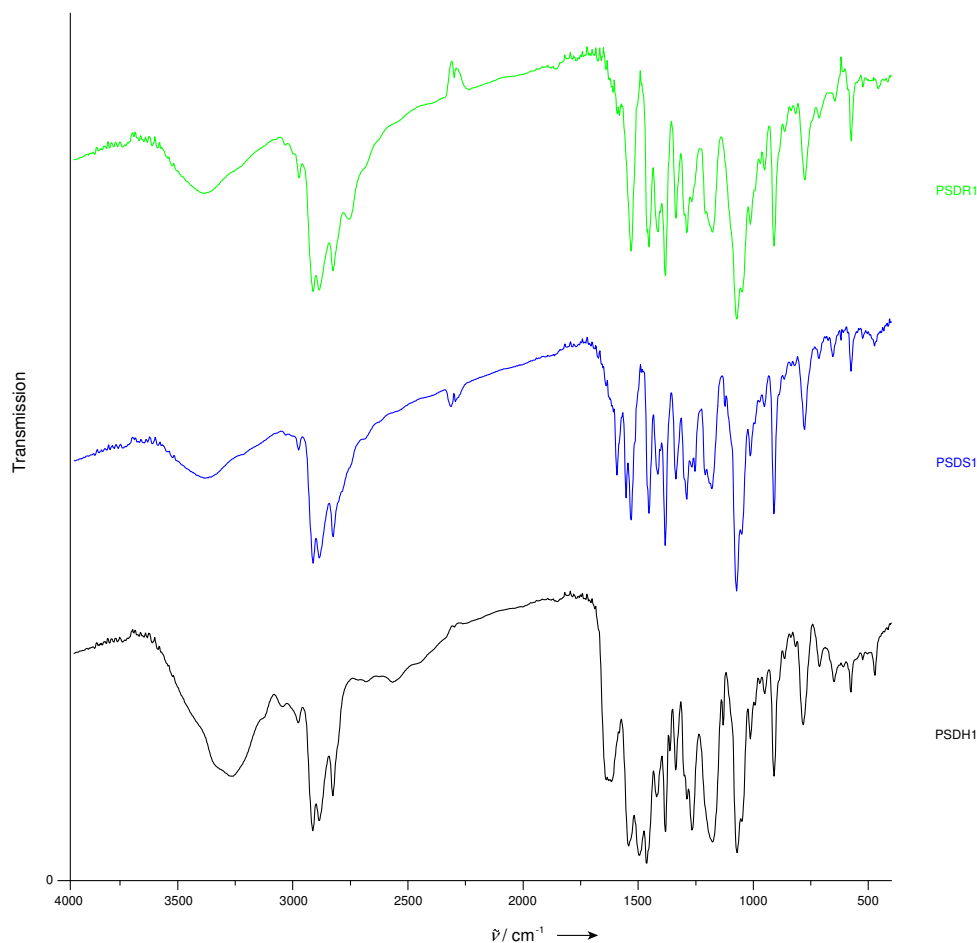


Abbildung 3.5: IR-Spektren von **PSDS1**, **PSDR1** und **PSDH1** (Messung in KBr)

einem Jahr kaum Hydrolyse eingetreten ist. Allerdings scheint eine Photoreaktion eingetreten zu sein: die neu entstandenen Peaks bei 4.31 ppm und 3.71 ppm deuten auf die Bildung von Cyclobutanringen hin. Im FD-Massenspektrum der mehr als drei Jahre belichteten Substanz liegt der höchste Peak bei m/z 3077; dies ist für ein Dimer aus zwei Dendrimern zu niedrig. Die Intensität der Peaks der „hohen“ Massen mit maximal 1.3% läßt andererseits keinen Rückschluß auf ein Nichtvorhandensein eines entsprechenden Dimers zu. Außerdem kann das Dimer auch überwiegend doppelt geladen auftreten und mit dem Monomerpeak zusammenfallen. In Lösung erhält man im Tageslicht bereits nach etwa einer Stunde eine Mischung aus *cis*- und *trans*-Stilbenen als Hydrolyseprodukte.

3.2.1 IR-Spektren

Bei 3400 cm^{-1} bis 3300 cm^{-1} zeigen – wie in Abbildung 3.5 zu erkennen – alle Verbindungen einen „Wasserbauch“, der Harnstoff den größten. Die aromatische und aliphatische

sche (C-H)-Valenzschwingung erscheint bei etwa 3025 cm^{-1} , 2965 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} und 2875 cm^{-1} . Lediglich **PSDR1** weist eine zusätzliche Bande bei 2804 cm^{-1} auf. Im „Carbonylbereich“ unterscheiden sich die Spektren: **PSDH1** zeigt bei 1677 cm^{-1} eine breite Bande für die Schwingung des Harnstoffes und **PSDS1** eine Bande bei 1641 cm^{-1} für die (C=N)-Schwingung. Die typischen Banden des Stilbens sind auch bei den Dendrimern zu erkennen, mit Ausnahme der Valenzschwingung der *trans*-Doppelbindung, die bei etwa 1625 cm^{-1} zu sehen sein sollte: **PSDR1** zeigt in diesem Bereich mehrere kleine Banden, bei **PSDH1** liegt hier die Carbonylbande des Harnstoffes, die alles überlagert und **PSDS1** besitzt lediglich eine Schulter an der (C=N)-Schwingung. Die Schwingung bei 1602 cm^{-1} gehört vermutlich zur Valenzschwingung der aromatischen Doppelbindung zusammen mit den Banden bei 1581 cm^{-1} und 1503 cm^{-1} ; **PSDH1** besitzt drei starke Banden bei 1593 cm^{-1} , 1543 cm^{-1} und 1515 cm^{-1} , **PSDR1** lediglich zwei Banden bei 1585 cm^{-1} und 1506 cm^{-1} . Im Bereich zwischen 1470 cm^{-1} und 960 cm^{-1} erscheinen die Spektren fast identisch mit Banden bei ungefähr 1465 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} und 1338 cm^{-1} , die dem Dendrimergerüst und den Propoxyketten zuzuordnen sind. Die Etherbanden sind bei 1230 cm^{-1} und 1120 cm^{-1} zu sehen. Bei 960 cm^{-1} liegt die (C-H)-„out-of-plane“-Deformationsschwingung der *trans*-Doppelbindung, bei etwa 830 cm^{-1} die der 1,4-Substitution.

3.2.2 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren

In Abbildung 3.6 sind die normierten Absorptionsspektren der vermessenen Dendrimere und der einzelnen Chromophore aufgetragen. Das Absorptionsmaximum des reduzierten Dendrimers **PSDR1** (328 nm) ähnelt von der Lage dem des Benzylalkohols **PSL** (330 nm). Dann folgen der Harnstoff **PSDH1** (342 nm) und die Schiffsbasis **PSDS1** (345 nm). Der Benzaldehyd **PSD** liegt rotverschoben bei 358 nm . Ein ähnlicher Unterschied zwischen reduziertem Dendrimer und Aldehyd läßt sich auch bei der styrylstilbensubstituierten Verbindung beobachten: das Maximum des Dendrimers **PQDR1** liegt bei 366 nm , das des Aldehyds **PQD** bei 386 nm . Allerdings muß man dabei die Einschränkung beachten, daß in der Styrylstilbenreihe nur ein Photoprodukt vermessen werden konnte (siehe Seite 53). Die hypsochrome Verschiebung von Aldehyd zu reduziertem Dendrimer beträgt in der Stilbenreihe 30 nm , bei den Styrylstilbenen mit zirka 20 nm etwas weniger. Durch die Verlängerung der Konjugation wird die Blauverschiebung des Dendrimers in Relation zum einzelnen Chromophor also etwas verringert. Andererseits bedingt die Verlängerung des Chromophors eine beträchtliche Rotverschiebung (38 nm) innerhalb der Dendrimergeneration.

Die Lage der Emissionsmaxima der stilbenderivatisierten Dendrimere 1. Generation mit Iminverknüpfung **PSDS1**, mit Aminverknüpfung **PSDR1** und mit Harnstoffverknüpfung **PSDH1** differiert stärker als die Lage der Absorptionsmaxima (siehe Abbildung 3.7). Den geringsten Stokes-Shift mit 57 nm weist der Harnstoff auf, dann folgt das reduzierte Dendrimer mit 84 nm . Die Schiffsbasis zeigt eine Rotverschiebung von 155 nm zwischen Absorption und Emission. Dies weist auf unterschiedliche S_1 -Geometrien hin.

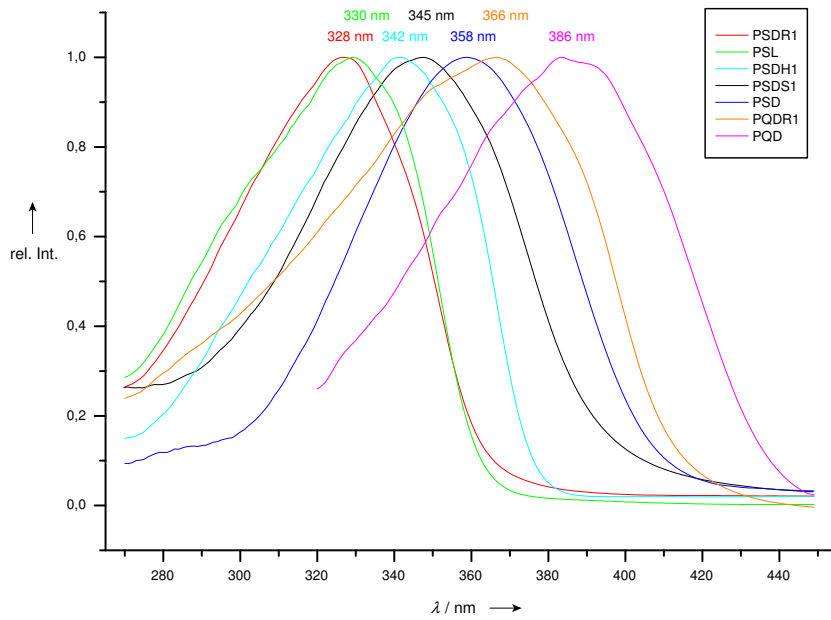


Abbildung 3.6: Absorption (normiert) von PSDS1, PSDR1, PSDH1, PQDR1, PSL, PSD und PQD (Messung in CHCl_3)

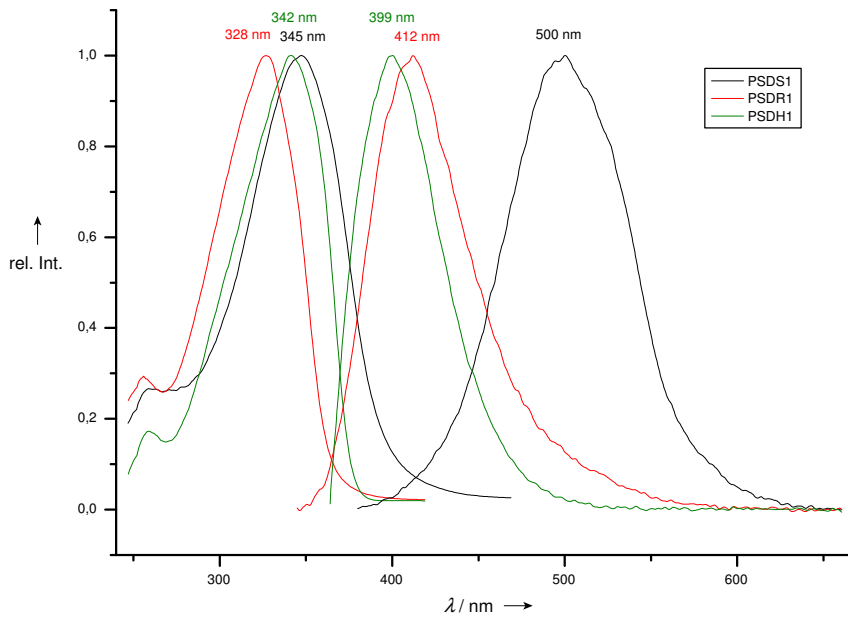


Abbildung 3.7: Absorption und Emission (normiert) von PSDS1, PSDR1 und PSDH1 (Messung in CHCl_3)

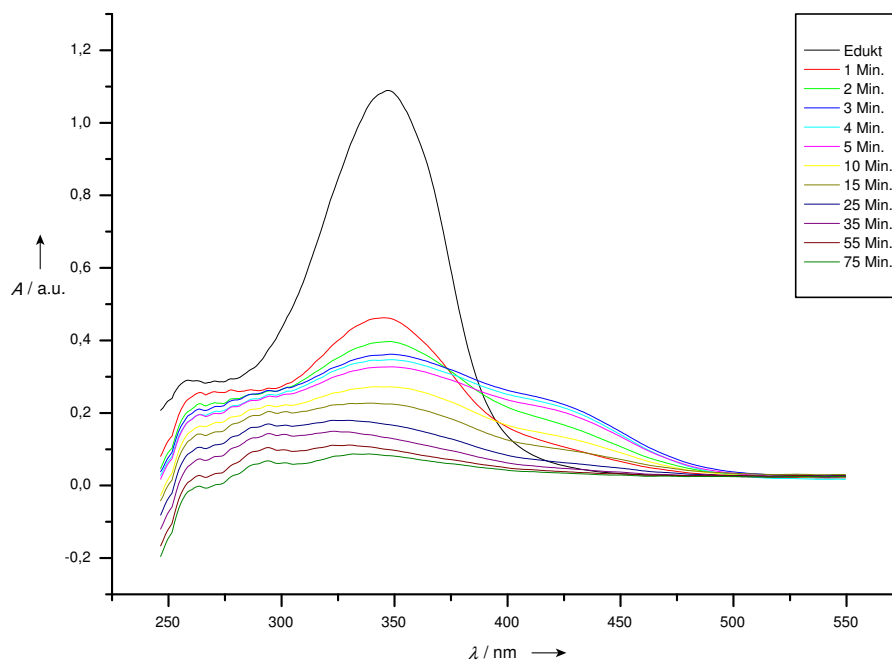


Abbildung 3.8: Belichtung von **PSDS1** an der optischen Bank (10^{-5} mol/L, Belichtung in CHCl_3)

Wie die Schwierigkeiten bei der Reinigung der Dendrimere zeigen, erzeugt die Verknüpfung des stilbenoiden Chromophoren mit dem Astramol-Core eine hochpotente Verbindung. Die hohe Lichtempfindlichkeit der hergestellten Verbindungen schied naturgemäß einen Teil davon für die materialwissenschaftliche Untersuchung aus. Bei den styrylstilbenderivatisierten Dendrimeren wurde daher nur qualitativ der völlige Photoabbau verfolgt.

Gezielt wurden die drei Dendrimere 1. Generation mit Stilben als Chromophor belichtet. Schon bei der qualitativen Betrachtung der UV-Spektren der Edukte bei einer Konzentration von 10^{-5} mol/L fällt auf, daß Harnstoff und Schiffische Base einen ungefähr gleich starken Chromophor besitzen (Absorptionsmaximum bei $y(\text{PSDH1}) = 1.209$ und $y(\text{PSDS1}) = 1.087$), wohingegen das sekundäre Amin nur etwa den halben Wert erreicht ($y(\text{PSDR1}) = 0.633$).

3.2.3 Belichtung von PSDS

Es wurde eine Lösung von 2 mg **PSDS1** in 100 mL Chloroform (1.1×10^{-5} mol/L) an der optischen Bank mit der Xenonlampe ohne Filter belichtet. Das Edukt besitzt ein Maximum bei 345 nm. Durch Belichtung wird dieses sehr schnell abgebaut und ein neues Maximum mit geringer Intensität ($y = 0.21$) entsteht bei etwa 430 nm (siehe Abbildung 3.8). Dies kann durch Oxidation entstandenem Chinon^[13] zugeordnet werden.

Das Absorptionsmaximum des **PSD** liegt bei 358 nm; die Lösung des durch Stehenlassen zersetzten **PSDS1** ($^1\text{H-NMR}$ siehe Abbildung 3.4 unten) zeigt ein Maximum bei 273 nm und eines bei 349 nm. Der vollständige Photoabbau der Verbindung erfolgt innerhalb einer Stunde; das ist im Vergleich zu den anderen Dendrimern langsam.

Der Extinktionskoeffizient des Dendrimers liegt bei $10.13 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Unter der Voraussetzung, daß sich der Extinktionskoeffizient des gesamten Dendrimers additiv aus den Anteilen der einzelnen Chromophore ergibt, ergibt sich als Extinktionskoeffizient pro Stilbeneinheit $2.53 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht einem normalen Wert für diese Art chromophorer Gruppe^[8]. Der Extinktionskoeffizient der jahrealten Substanz aus der Kristallisierschale errechnet sich zu $9.64 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; trotz Hydrolyse und Photoreaktion differiert die Absorption in Stärke und Lage nicht wesentlich von der frisch hergestellten Verbindung.

3.2.4 Belichtung von PSDR

Es wurden zwei ($1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) und fünf ($4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) mg **PSDR1** in je 0.7 mL CD_2Cl_2 für zehn Minuten mit einer Quecksilberlampe belichtet. Die Belichtung wurde in einem Quarz-NMR-Röhrchen unter Verwendung eines Pyrex-Filters ($\lambda > 300 \text{ nm}$) vorgenommen. Bei beiden Versuchen (Abbildung 3.9) wird eine – erwartete – Verbreiterung der NMR-Peaks beobachtet. Des weiteren bildet sich *cis*-Stilben, welches im Bereich von 6.4 ppm zu sehen ist. Außerdem läßt sich bei 4.3 ppm ein Peak beobachten, der von inter- oder intramolekularer Vierringbildung herrührt. Weitere mögliche Cyclobutansignale werden von den benachbarten Propoxygruppen verdeckt. Zwar ergeben MOPAC- und Kraftfeldrechnung, daß die Doppelbindungen für die Cyclobutanbildung zu weit von einander entfernt seien. Andererseits kann im photochemisch angeregten Zustand eine Geometrie vorherrschen, die diese Reaktion ermöglicht. Die massenspektrometrischen Untersuchungen der Belichtungsprodukte (siehe Abbildungen 3.10 und 3.11) waren leider auch nicht aufschlußreich. Als höchste Masse wird sowohl im FD (Spektrum der unbelichteten Substanz siehe Kapitel 2.2.4 Abbildung 2.25 Seite 36) als auch im ESI lediglich das Monomer detektiert. Allerdings kann dadurch nicht auf eine rein intramolekulare Reaktion geschlossen werden, sei es, daß größere Massen überhaupt nicht detektiert werden, sei es, daß das Dimer nur doppelt geladen fliegt und daher bei halber Masse, also der Monomermasse, erscheint.

Außerdem wurden nochmal 257 mg Substanz in 100 mL Chloroform ($1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) zehn Minuten belichtet (siehe Abbildung 3.12). Von diesem Belichtungsprodukt wurde ein MALDI-TOF aufgenommen (Dithranol/AgTFA). Der höchste Peak (siehe Abbildung 3.13) erscheint bei knapp m/z 1900, was $[\text{M} + \text{Ag}]^+$ entspricht. Auch hier ließ sich der massenspektrometrische Nachweis des intermolekularen Cyclobutanproduktes nicht führen. Im Vergleich zum MALDI-TOF-Spektrum des Eduktes (Kapitel 2.2.4 Abbildung 2.26 Seite 37) zeigt das Spektrum der belichteten Substanz von Anzahl und Intensität her weniger Peaks, was mit der teilweisen Oligomerisierung der Substanz konform geht.

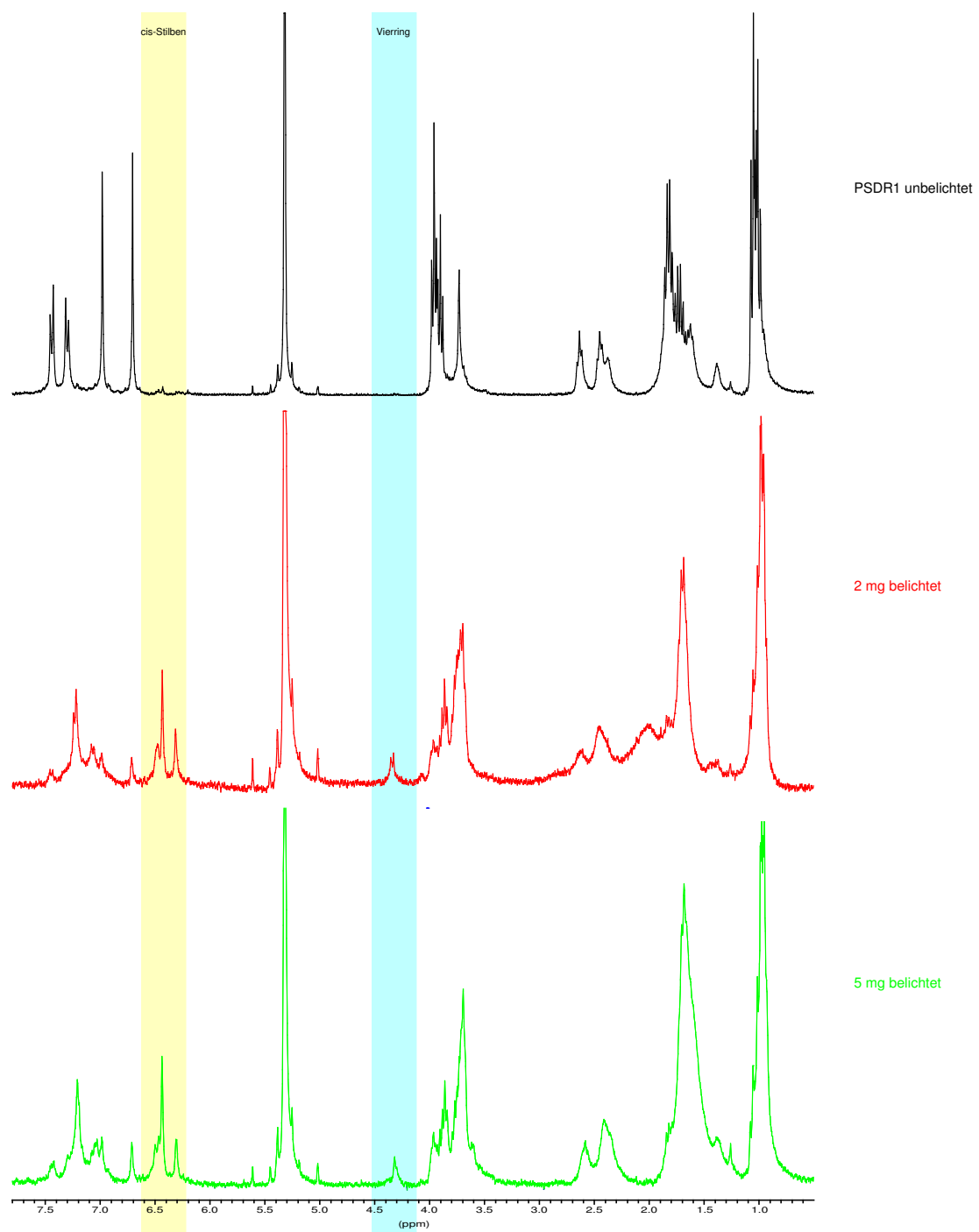


Abbildung 3.9: Belichtung von PSDR1 im NMR-Röhrchen (10^{-4} mol/L, Messung in CD₂Cl₂)

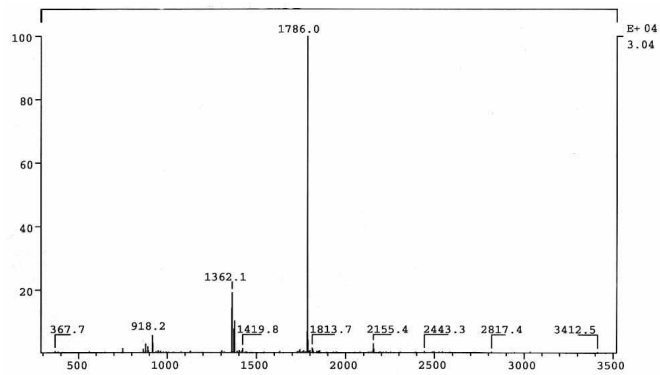


Abbildung 3.10: FD-Spektrum von **PSDR1** nach Belichtung im NMR-Röhrchen (10^{-4} mol/L)

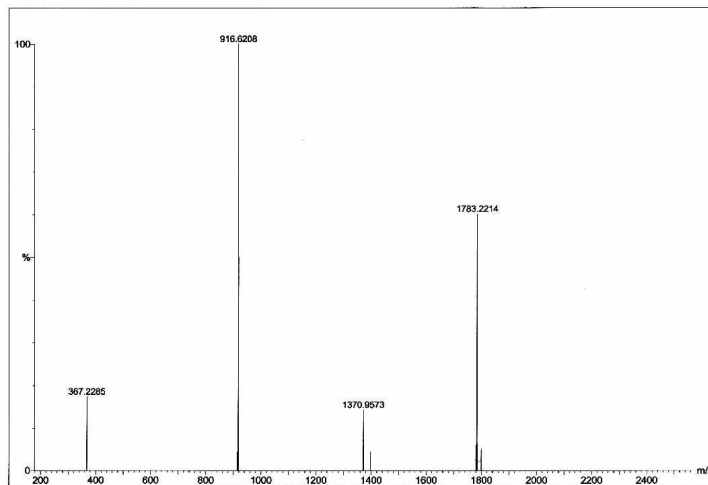


Abbildung 3.11: ESI-Spektrum von **PSDR1** nach Belichtung im NMR-Röhrchen (10^{-4} mol/L)

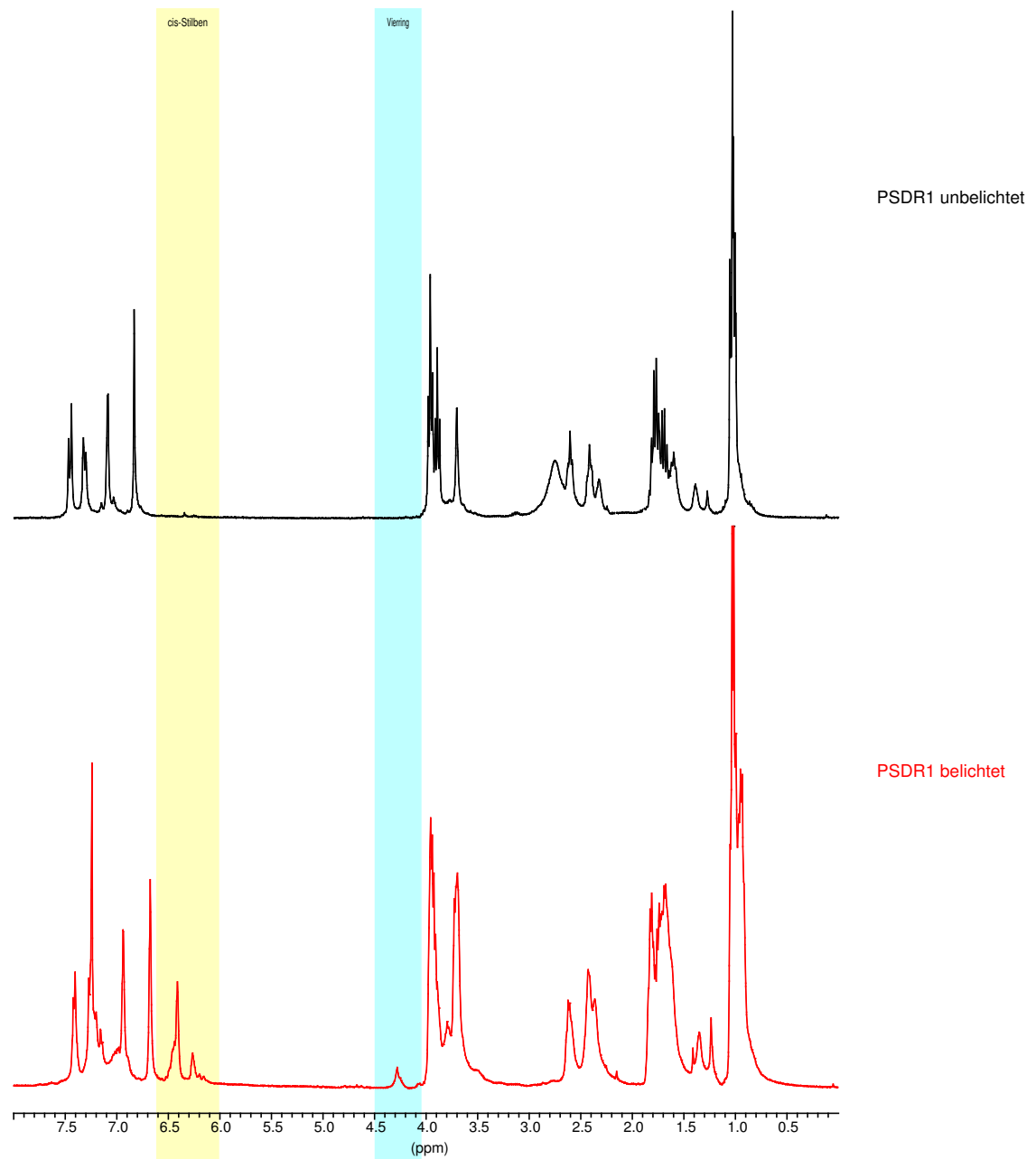


Abbildung 3.12: ¹H-NMR der präparativen Belichtung von **PSDR1** (10^{-3} mol/L, Belichtung in CHCl_3)

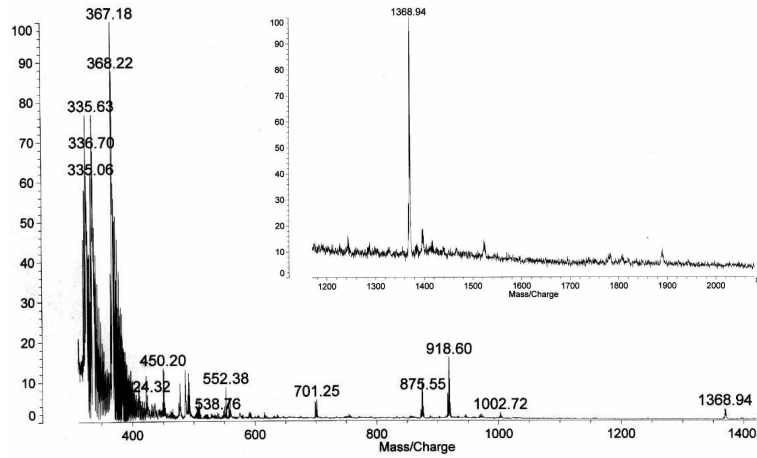


Abbildung 3.13: MALDI-TOF der präparativen Belichtung von **PSDR1** (10^{-3} mol/L)

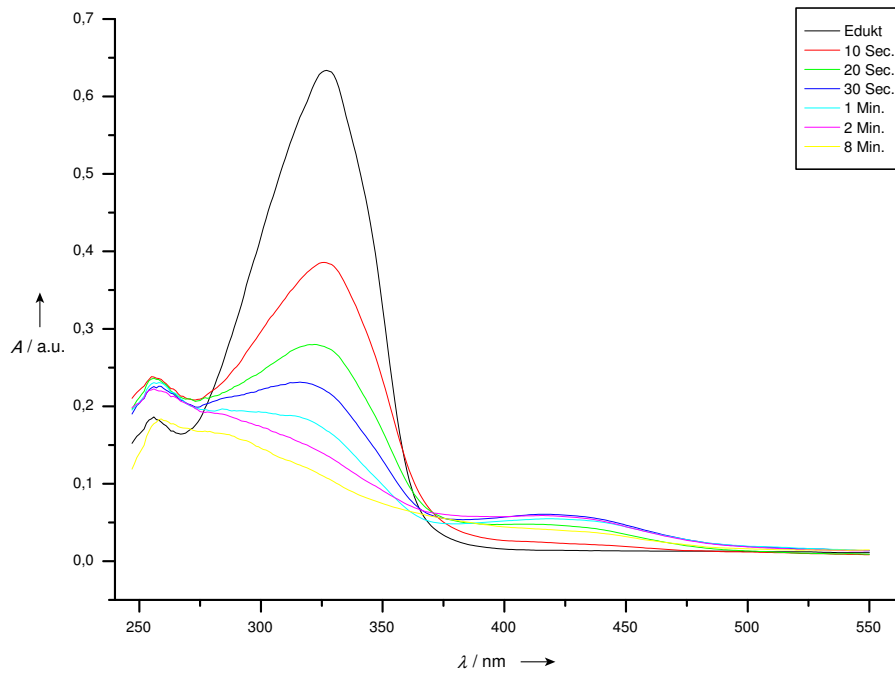


Abbildung 3.14: Belichtung von **PSDR1** an der optischen Bank (10^{-5} mol/L, Belichtung in CHCl_3)

Um die Reaktion an der optischen Bank zu verfolgen, mußte verdünnt werden. So wurde eine Lösung von 2 mg Substanz in 100 mL Chloroform (1.1×10^{-5} mol/L) mit der Xenonlampe ohne Filter belichtet. Das Edukt besitzt ein Maximum bei 328 nm. Durch Belichtung wird dieses sehr schnell abgebaut und ein neues Maximum geringer Intensität ($y = 0.06$) entsteht bei 420 nm (siehe Abbildung 3.14). Das läßt ebenso wie bei **PSDS1** auf die Bildung eines chinoiden Systems als Zwischenprodukt des Photoabbaus schließen. Dafür spricht ebenso, daß dieses neue Maximum bei der Belichtung in Methanol nicht auftritt, welches im Gegensatz zu Chloroform unter Lichteinfluß keine Radikale bildet. Bei Verlangsamung des Abbauprozesses durch Verwendung eines 340 nm-Interferenzfilters, mit dem direkt neben das Absorptionsmaximum des Dendrimers (328 nm) eingestrahlt wird, wächst das neue Maximum nicht mehr so hoch an wie ohne Filter ($y = 0.03$). Ohne Filter erfolgt der Photoabbau innerhalb von 20 Minuten; aber auch mit Interferenzfilter ist nach dieser Zeit der Großteil des Dendrimers abgebaut.

Der Extinktionskoeffizient des Dendrimers beträgt 5.64×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹, entsprechend 1.41×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹ pro Stilbeneinheit. Das sind bei gleicher Konzentration 4.5×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹ für das gesamte Dendrimer und 1.1×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹ pro Stilbeneinheit weniger als bei **PSDS1**, bedingt durch Verkürzung des Chromophoren durch Reduktion der CH=N-Gruppe.

3.2.5 Belichtung von PSDH

Auch hier wurden 2 mg Substanz auf 100 mL Chloroform (1.1×10^{-5} mol/L) mit der Xenonlampe ohne Filter belichtet. Das Maximum bei 342 nm wird abgebaut und gleichzeitig werden zwei neue Maxima aufgebaut. Der sehr kleine „Hügel“ bei 463 nm verschwindet fast in den Grundlinien, da er nach 20 Sekunden seine größte Absorption von lediglich $y = 0.03$ erreicht. Das Maximum bei 614 nm ($y = 0.24$) ist in etwa so hoch wie das (schwer zu bestimmende) Maximum der Schiffschen Base bei 430 nm. Der vollständige Photoabbau erfolgt beim Harnstoff am schnellsten; innerhalb von zehn Minuten war die Substanz abgebaut.

Der Extinktionskoeffizient des Dendrimers beträgt 11.48×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹, entsprechend 2.87×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹ pro Stilbeneinheit. Das sind bei gleicher Konzentration 1.4×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹ für das gesamte Dendrimer und 0.3×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹ pro Stilbeneinheit mehr als bei **PSDS1**. Gegenüber **PSDR1** hat sich der Wert mit einer Differenz von 5.84×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹ für das gesamte Dendrimer mehr als verdoppelt.

3.2.6 Belichtung von PQDR

Die Handhabung der styrylstilbenderivatisierten Dendrimere erwies sich als ungleich schwieriger als die der Dendrimere mit Stilbeneinheiten als Chromophor. Die Styrylstilbene oligomerisieren wesentlich leichter als die Stilbene, da sie einen größeren Anteil des Tageslichtes absorbieren und außerdem temperaturempfindlicher sind.

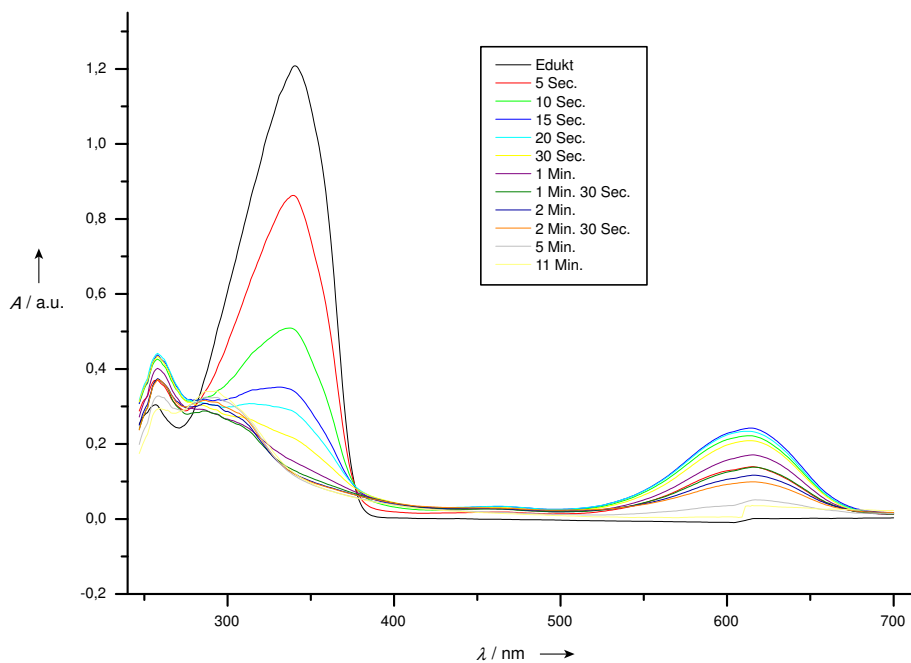


Abbildung 3.15: Belichtung von **PSDH1** an der optischen Bank (10^{-5} mol/L, Belichtung in CHCl_3)

Die Vernetzungsprodukte von **PQDR** 1. und 2. Generation wurden nochmal belichtet (Abbildungen 3.16 und 3.17), einmal mit einer Xenonlampe mit einem 366 nm-Interferenzfilter und einmal mit einer Quecksilberlampe mit Duran-Filter ($\lambda > 300 \text{ nm}$). Das Oligomer erwies sich dabei als photostabil. Erst bei Belichtung mit hoher Intensität tritt weitere Polymerisation ein. Dabei ist im Bereich zwischen 6.3 und 6.4 ppm ein wachsender *cis*-Anteil zu beobachten. Dies ist auf eine *trans-cis*-Isomerisierung der äußeren Doppelbindung zurückzuführen. Diese kann erst eintreten, nachdem die innere Doppelbindung reagiert hat, da erst dann die Quantenausbeute der *trans-cis*-Isomerisierung auf einen ausreichend hohen Wert steigt.

Dieses Ergebnis konnte auch mittels der optischen Bank verifiziert werden. Der Abbau von **PQDR1** fand ohne Filter mit einer Xenonlampe innerhalb von zwanzig Minuten statt (siehe Abbildung 3.18). Die bei den Stilben-Dendrimern beobachtete langwellige Verschiebung des Maximums durch Bildung von Chinonstrukturen tritt nicht auf.

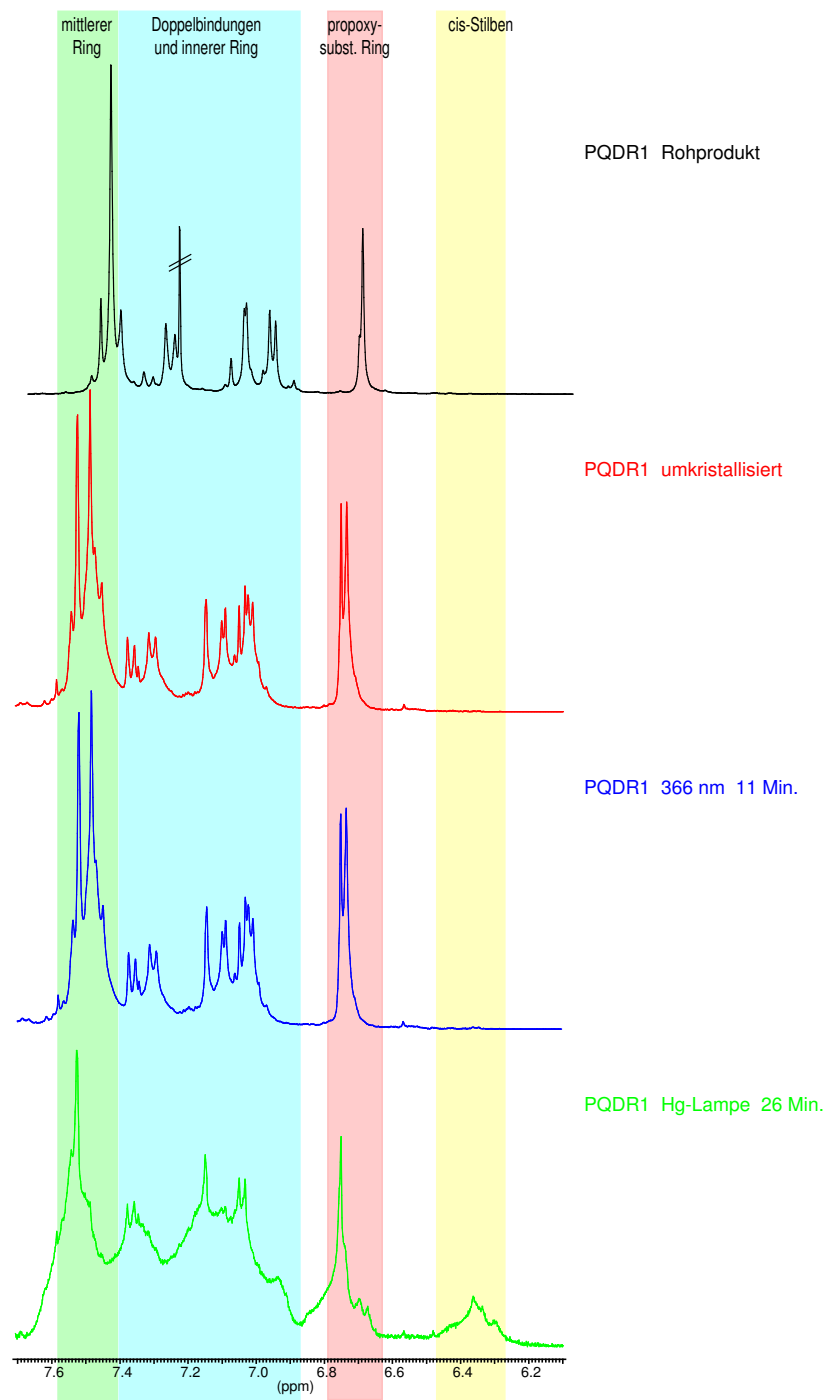


Abbildung 3.16: Belichtung von PQDR 1. Generation, Aromatenteil

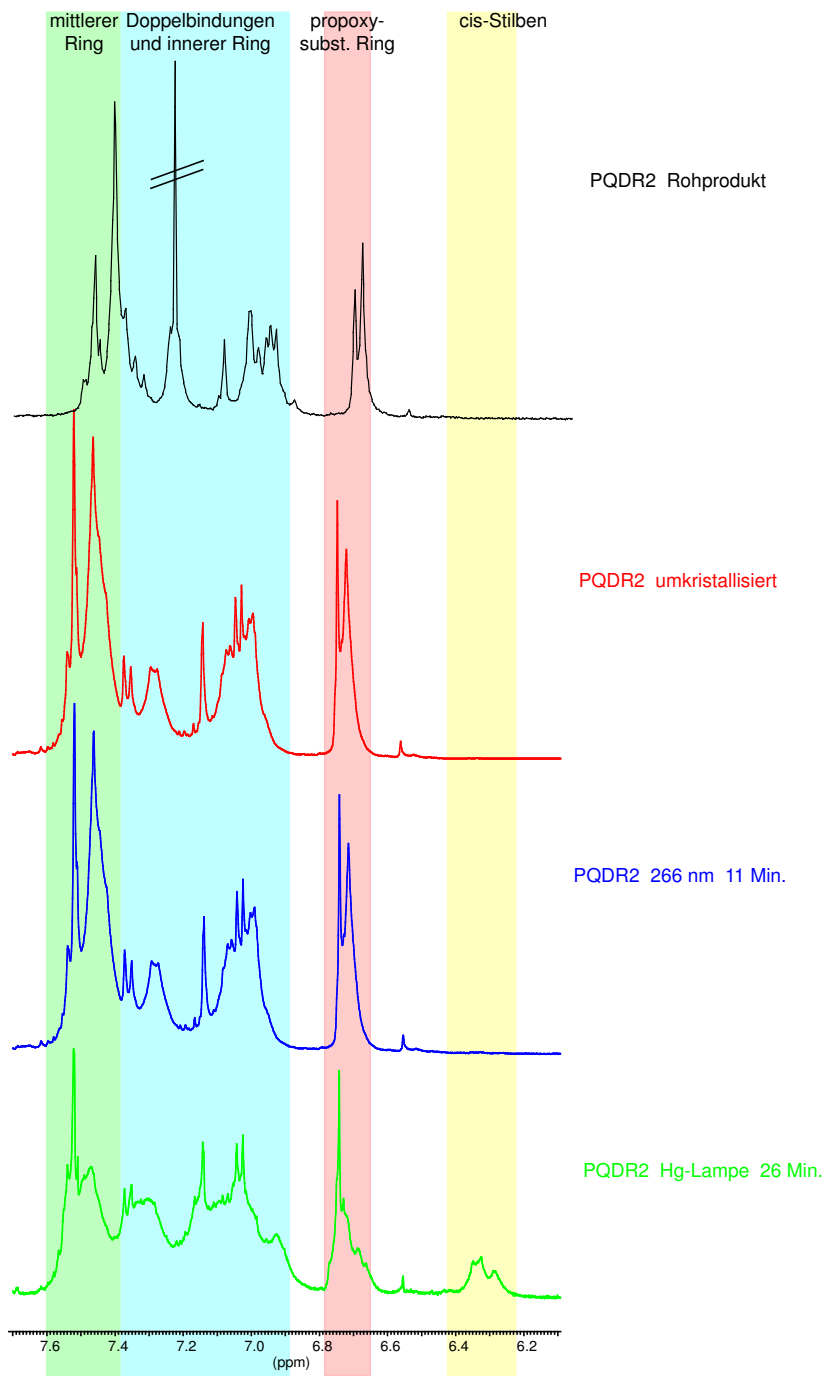


Abbildung 3.17: Belichtung von PQDR 2. Generation, Aromatenteil

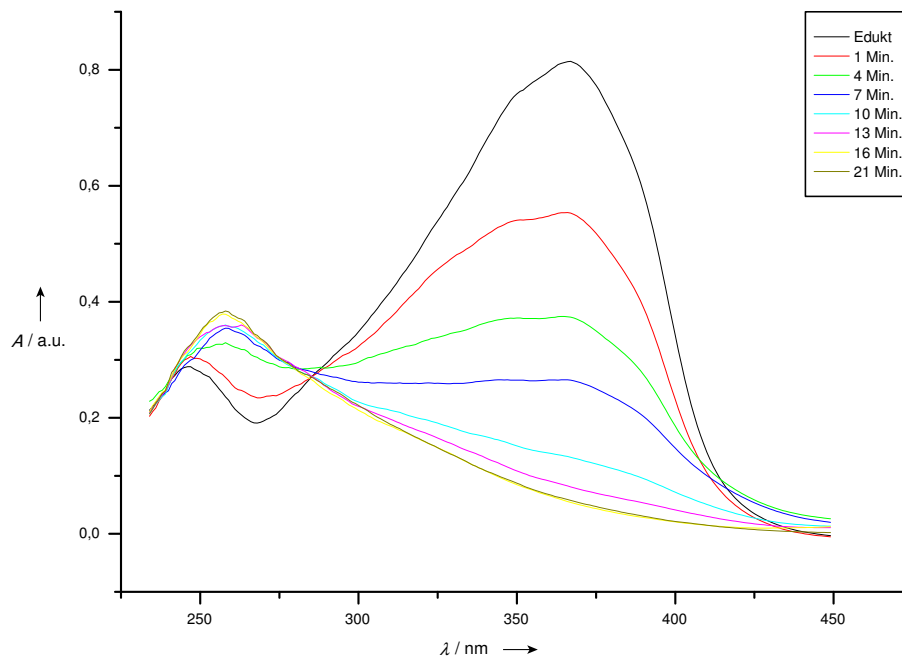


Abbildung 3.18: Belichtung von PQDR 1. Generation an der optischen Bank (Belichtung in CHCl_3)

3.3 Semiempirische Quantenmechanik und Kraftfeldrechnungen

3.3.1 Semiempirische Quantenmechanik

Die Grundlage für die semiempirische Quantenmechanik ist die Schrödinger-Gleichung für ein Atom oder Molekül mit mehreren Elektronen.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

Der Hamilton-Operator \hat{H} setzt sich aus der kinetischen Energie der Kerne $\hat{T}_N(\mathbf{R})$, der kinetischen Energie der Elektronen $\hat{T}_e(r)$, der Wechselwirkungsenergie der Kerne untereinander $\hat{V}_{NN}(\mathbf{R})$ und der Wechselwirkung der Kerne mit den Elektronen $\hat{V}_{Ne}(\mathbf{R}, r)$ zusammen. $\hat{V}_{ee}(r)$ schließlich beschreibt die Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander, wobei Spin-Bahn- und Spin-Spin-Wechselwirkung vernachlässigt werden.

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{Ne}(\mathbf{R}, r) + \hat{V}_{ee}(r)$$

Für Moleküle mit mehreren Elektronen ist die Schrödinger-Gleichung nicht exakt lösbar. Betrachtet man die Bewegung der Kerne als stationär und damit unabhängig von der Bewegung der Elektronen (Born-Oppenheimer-Näherung), so läßt sich eine elektronische

Schrödinger-Gleichung formulieren:

$$\hat{H}_{el.}|\Psi_{el.}\rangle = E_{el.}|\Psi_{el.}\rangle \quad (3.2)$$

mit dem Hamilton-Operator, bestehend aus einem Eielektronenanteil, einem Zweielektronenanteil und einem Anteil, der von der Anordnung der Atomkerne abhängt:

$$\hat{H}_{el.} = \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{Ne}(R, r) + \hat{V}_{ee}(r) = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i<j} \hat{g}_{ij} + \Omega$$

Die Gesamtenergie eines Moleküls ergibt sich somit aus der elektronischen Energie und der Coulomb-Abstoßung der Kerne.

$$E = E_{el.} + \hat{V}_{NN}(R)$$

Um die elektronische Schrödinger-Gleichung 3.2 lösen zu können, müssen allerdings noch weitere Näherungen gemacht werden. Die Hartree-Fock-Näherung beschreibt die Mehr-elektronenwellenfunktion $\Psi_{el}(1, 2, \dots, N)$ als antisymmetrisiertes Produkt aus N orthogonalen Eielektronenwellenfunktionen φ_i .

$$\Psi_{el} \approx \Phi_{el} = \hat{A}_N \prod_i \varphi_i \quad (3.3)$$

Der elektronische Hamilton-Operator setzt sich aus Ein- und Zweielektronentermen sowie dem Kernabstoßungsterm Ω zusammen (siehe Gleichung 3.2). Damit erhält man als Erwartungswert für die Energie ebenfalls eine Summe aus Ein- und Zweielektronenintegralen und Ω .

$$E\langle\Phi_{el}|\Phi_{el}\rangle = \sum_i \langle\varphi_i|\hat{h}|\varphi_i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\langle\varphi_i\varphi_j|\hat{g}_{12}|\varphi_i\varphi_j\rangle - \langle\varphi_i\varphi_j|\hat{g}_{12}|\varphi_j\varphi_i\rangle \right) + \Omega$$

Diese Gleichung soll den stationären Zustand wiedergeben, also ihre erste Ableitung sei Null. Nach Einführung der Lagrange-Multiplikatoren ϵ_{ij} erhält man:

$$\sum_i \left(\langle\delta\varphi_i|\hat{F}|\varphi_i\rangle + \langle\varphi_i|\hat{F}|\delta\varphi_i\rangle \right) = \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left(\langle\delta\varphi_i|\varphi_j\rangle + \langle\varphi_i|\delta\varphi_j\rangle \right)$$

Diese Gleichung ist chemisch sinnvoll nur erfüllt, wenn die Lagrange-Matrix eine Diagonalmatrix ist und somit gilt:

$$\hat{F}|\varphi_i\rangle = e_i|\varphi_i\rangle \quad (3.4)$$

Das nennt man Hartree-Fock-Gleichung. Sie enthält die Fock-Matrix F und die „Orbitalenergien“ $e_i = \epsilon_{ii}$. Da der Fock-Operator von den Orbitalen φ_i abhängt, ist Gleichung 3.4 eine nicht-lineare Eigenwertgleichung und muß iterativ gelöst werden.

Mit Hilfe der LCAO-Näherung (Linear Combination of Atomic Orbitals) werden die Eielektronenwellenfunktionen – also die Wellenfunktionen φ_i der Molekülorbitale – als Linearkombination aus Wellenfunktionen χ_ν der Atomorbitale gebildet.

$$|\varphi_i\rangle = \sum_\nu c_{\nu i}|\chi_\nu\rangle \quad (3.5)$$

Die Molekülorbitalkoeffizienten $c_{\nu i}$ kann man als Gewichtungsfaktoren der Atomorbitale betrachten. Die Wellenfunktionen χ_ν der Atomorbitale – die Basisfunktionen – werden durch Slater–Orbitale angenähert. Ein Antisymmetrisierungsoperator stellt sicher, daß das Pauli–Prinzip erfüllt ist.

Damit wurde der Hartree–Fock–Ansatz zur Roothaan–Hall–Gleichung erweitert. Das ist eine Matrixgleichung aus der Fock–Matrix F , den MO–Koeffizienten C , dem Überlappungsintegral S und der Energie E . F und S sind symmetrische Matrizen, E muß eine Diagonalmatrix sein. Aus Gleichung 3.5 erhält man die Roothaan–Hall–Gleichung und die Definition der Matrizen F und S .

$$\sum_{\nu} \langle \chi_{\mu} | \hat{F} | \chi_{\nu} \rangle c_{\nu i} = e_i \sum_{\nu} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle c_{\nu i}$$

also $FC = ESC$ (3.6)

mit $F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{F} | \chi_{\nu} \rangle$

$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$

$F_{\mu\nu}$ ist das Matrixelement der Atomorbitale χ_{μ} und χ_{ν} , $c_{\nu i}$ der MO–Koeffizient des Molekülorbitals φ_i , $S_{\mu\nu}$ das Überlappungsintegral der Atomorbitale χ_{μ} und χ_{ν} und e_i die Energie des Molekülorbitals φ_i .

Im Gegensatz zu quantenmechanischen ab initio–Rechnungen werden bei den semiempirischen Verfahren nur die Valenzorbitale berücksichtigt. Für Kohlenstoff sind das die $2s$ –, $2p_x$ –, $2p_y$ – und $2p_z$ –Orbitale. Einen kompletten Satz solcher Valenzorbitale bezeichnet man als Basissatz. Ab initio–Rechnungen lösen die Hartree–Fock–Gleichung vollständig, semiempirische Rechnungen setzen zur weiteren Vereinfachung häufig das Überlappungsintegral S unterschiedlicher Atomorbitale gleich Null. Diese ZDO–Approximation (Zero Differential Overlap) vereinfacht die Roothaan–Hall–Gleichung zu Gleichung 3.7, welche nach dem Variationsprinzip gelöst wird.

$$FC = CE \tag{3.7}$$

Man berechnet nun z. B. mit der Hückel–Methode die MO–Koeffizienten C und die Orbitalenergien E . Daraus ergibt sich ein ungefährender Wert für die Fock–Matrix F . F wird daraufhin diagonalisiert, wodurch man C und E neu berechnen kann. Aus den verbesserten Koeffizienten C wird wiederum F berechnet, was noch genauere Werte für C liefert. Man wiederholt diese Schritte so lange, bis die Werte für die Orbitalkoeffizienten konvergieren.

Die Hückel–Methode impliziert, daß σ – und π –Bindungen separiert werden können. In ausgedehnten konjugierten planaren π –Systemen besitzen die π –Bindungen andere Symmetrieeigenschaften als die σ –Bindungen und können daher unabhängig voneinander betrachtet werden. Die π –Molekülorbitale werden als Linearkombination der Atomorbitale dargestellt, die Lösung der Säkulargleichung in Form der Säkulardeterminante wird durch

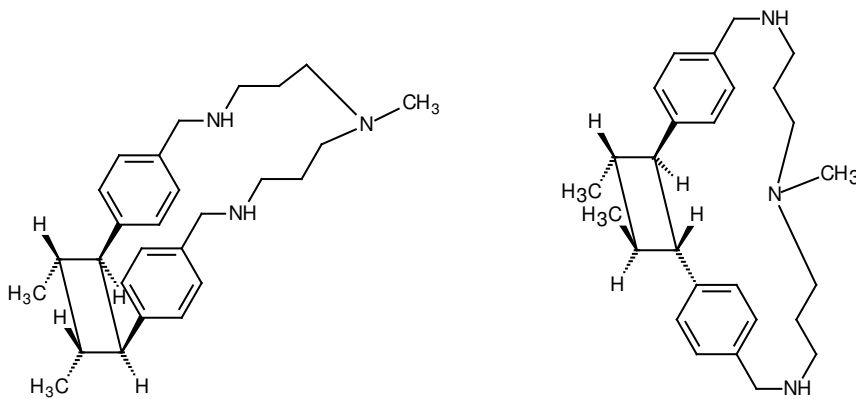


Abbildung 3.19: *cis*- und *trans*-Cyclobutan-Modellsystem

einige drastische Vereinfachungen ermöglicht.

$$\sum_i c_i (H_{ij} - ES_{ij}) = 0$$

also $\det |H_{ij} - ES_{ij}| = 0$

mit $S_{ii} = 1 \quad S_{ij} = 0$ (3.8)

$H_{ii} = \alpha$ (Coulomb-Integral)

$H_{ij} = \beta$ für benachbarte Atome (Resonanz-Integral)

$H_{ij} = 0$ für alle anderen Atome

Das Ausmaß der Vernachlässigung des Überlappungsintegrals spiegelt sich in den Namen der entsprechenden Verfahren wider:

- **NDDO** neglect of diatomic differential overlap model^[46]
- **CNDO** complete neglect of differential overlap^[46]
- **INDO** intermediate neglect of differential overlap model^[46]
- **MNDO** modified neglect of diatomic overlap^[47]
- **AM1** Austin Model 1^[48], basierend auf MNDO
- **PM3** third parameterization of MNDO^[49]

3.3.2 MOPAC-Rechnung einer Modellverbindung

Eines der bekanntesten Programme für semiempirische Rechnungen ist MOPAC, welches in dieser Arbeit zum Einsatz kam. Damit wurde ein vereinfachtes Modellsystem berech-

net. Die Vereinfachung war aufgrund der beschränkten „Kapazität“ des Programms in Hinblick auf die maximal mögliche Anzahl an Atomen in der Berechnung nötig. Daher wurden der äußere Benzolring der Stilbene und das Dendrimercore durch Methylgruppen ersetzt. Dann wurde einmal die Bildungsenthalpie für ein Cyclobutan mit *cis*- und für ein Cyclobutan mit *trans*-ständigen Benzolringen berechnet. Die Modellmoleküle sind in Abbildung 3.19 gezeigt. Sie entsprechen den von *trans*-Stilben abgeleiteten Erwartungen für eine intramolekulare $[\pi^2s + \pi^2s]$ -Cycloaddition von den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Dendrimeren mit terminalen Stilbenchromophoren.

Die errechnete Bildungsenthalpie ΔH_f ist die Differenz der Energie der Atome im optimierten Molekül zur Energie der Elemente im Standardzustand. Für das *trans*-Cyclobutansystem beträgt ΔH_f 43.2 kcal/mol bzw. 180.9 kJ/mol, für das *cis*-Cyclobutansystem 46.4 kcal/mol bzw. 194.3 kJ/mol. Das *trans*-Cyclobutansystem ist also 3.2 kcal bzw. 13.4 kJ pro Mol in der Bildung energetisch günstiger als das *cis*-Cyclobutansystem.

3.3.3 Kraftfeldrechnungen

Bei Kraftfeldrechnungen werden die chemischen Bindungen als Felder betrachtet, deren jeweilige Stärke durch verschiedene Parameter berücksichtigt wird. Zwischen gebundenen Atomen wirken Bindungskräfte, zwischen ungebundenen van der Waals-Kräfte. Bei Deformation werden diese Bindungen Spannungskräften ausgesetzt, die in eine Summe von Modellkräften zerlegt und mittels der klassischen Mechanik (Molecular Mechanics MM) beschrieben werden. Als „Kraftfeld“ (Force Field FF) wird dabei die algebraische Formulierung dieser Kräfte als Funktion der Kernkoordinaten bezeichnet.

Im Jahre 2003 stellte Allinger^[50] die neueste Version MM4 vor. Auch sein Vorgänger MM3 beschreibt die sterische Energie E_{steric} als Summe von Energiebeiträgen, die die Abweichung von einer „idealen“ Struktur darstellen.

$$\begin{aligned}
 E_{steric} = & \sum E_S + \sum E_B + \sum E_T + \sum E_{vdW} + \sum E_\mu \\
 & + \sum E_{OOP} + \sum E_{SB} + \sum E_{BB} + \sum E_{TS} \\
 & + \sum E_Q + \sum E_{Q_\mu}
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Die Summen laufen über alle Bindungen, Bindungswinkel, Torsionswinkel und alle nichtbindenden Wechselwirkungen. Wichtige Terme für ein FF beschreiben folgende Energien:

- E_S : Bindungslängenänderung
- E_B : Bindungswinkeländerung
- E_T : Torsion
- E_{vdW} : nichtbindende van der Waals- sowie Wasserstoffbrückenbindungen
- E_μ : Dipolwechselwirkungen

Kreuzterme beschreiben die Wechselwirkungsenergien zwischen Bindungen und Winkeln bzw. Torsionen und untereinander:

- E_{OOP} : „out of plane“-Bewegung eines Atoms
- E_{SB} : Kreuzterm aus Bindungsdehnung und Bindungswinkeländerung
- E_{BB} : Kreuzterm aus zwei Bindungswinkeln
- E_{TS} : Kreuzterm aus Torsion und Bindungsdehnung

Gegebenenfalls müssen noch Terme für Ionen berücksichtigt werden:

- E_Q : elektrostatische Wechselwirkung zwischen Ionen
- $E_{Q\mu}$: Wechselwirkung zwischen Ionen und Dipolen

3.3.4 Kraftfeld-Rechnung einer Modellverbindung

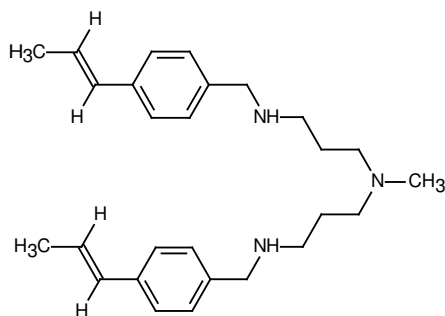


Abbildung 3.20: Modellsystem für die Kraftfeldrechnung

Für die Modellverbindung in Abbildung 3.20 wurde außerdem eine Kraftfeldrechnung (MMX) durchgeführt. Die erhaltenen Minima haben folgende Standardenthalpiewerte $\Delta H_f = 52.1$ kcal/mol, 47.8 kcal/mol und 46.6 kcal/mol. Das ergibt für die sterische Energie $E_{steric} = 31.1$ kcal/mol, 28.9 kcal/mol und 26.1 kcal/mol. Größe und Flexibilität des Moleküls lassen viele energetisch benachbarte Minima erwarten. Das Molekül kann zueinander ähnliche Konformationen einnehmen, die sich jeweils als Energieminimum beschreiben lassen. Als weiteres Ergebnis der Kraftfeldrechnung wurde Lage und Abstand der Ringe und der Doppelbindungen zueinander erhalten. Die Ringe erscheinen leicht gegeneinander gekippt (siehe Abbildung 3.21) mit einem Abstand von ca. 4.1 Å, die Doppelbindungen in einer Ebene mit der Ringebene. Der Chromophor ist also weitgehend eben. Der Abstand Olefin-Olefin beträgt ca. 4.3 Å. Dieser Abstand ist knapp jenseits der Grenze für eine effiziente intramolekulare Reaktion. Wenn man die *trans*-ständige Methylgruppe an der Doppelbindung in der Modellverbindung durch

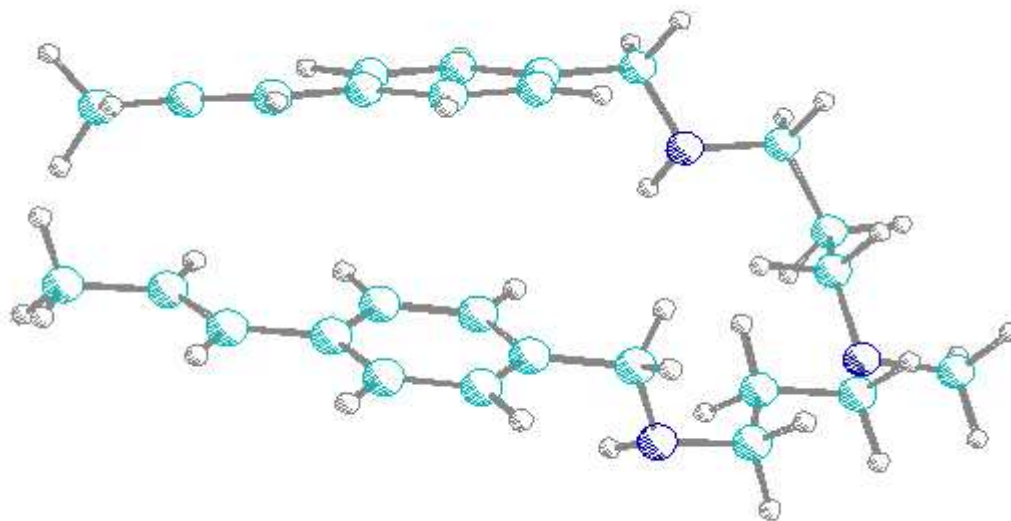


Abbildung 3.21: Ergebnis der Kraftfeldrechnung

einen Phenylrest ersetzt, ist ein noch größerer Abstand zu erwarten. Die hauptsächliche Abbaureaktion der Chromophore bei Belichtung sollte daher nicht die intramolekulare $[\pi^2s + \pi^2s]$ -Cycloaddition sein, sondern die radikalische intermolekulare Polymerisation.

4 Zusammenfassung

Dendrimere spielen als strukturtreue Nanopartikel eine herausragende Rolle. Ziel dieser Arbeit war, Dendrimere mit einer hohen Dichte an photoaktiven Chromophoren herzustellen und zu untersuchen. Dazu wurden die terminalen Aminogruppen von Poly(propylenimin)dendrimeren 1. und 2. Generation, Astramol **DAB-Am-4^R** und **DAB-Am-8^R**, mit stilbenoiden Chromophoren verknüpft. Mittels Wittig–Horner– und Heck–Reaktion wurden (*E*)–Stilbene aufgebaut, die auf der einen Seite drei Propoxygruppen zur Verbesserung der Löslichkeit und auf der anderen Seite eine passende Funktionalität zur Verknüpfung mit dem dendritischen Core tragen. Ohne Alkoxygruppen oder auch mit nur einer Methoxygruppe in *para*–Position wurden die Zielverbindungen sehr schnell problematisch aufgrund mangelnder Löslichkeit. Zur Verknüpfung mit dem Dendrimer wurden styrylsubstituierte Benzoesäuren zur Herstellung von Amiden **PSDA**, Benzaldehyde zur Herstellung von Schiffchen Basen **PSDS** und Aniline zur Herstellung von Harnstoffen **PSDH** als funktionelle Gruppen getestet. Die Schiffchen Basen wurden außerdem zur Erhöhung der Hydrolysestabilität reduziert (**PSDR** und **PQDR**).

Durch die Verknüpfung mit dem Core werden die stilbenoiden Chromophore sehr stark photoaktiviert. Das trifft in besonderem Maß für die styrylstilbenderivatisierten Verbindungen **PQDR** zu, die bereits im Tageslicht photopolymerisieren. Die weitere Vernetzung erfordert dann allerdings hohe Lichtintensitäten/lange Belichtungszeiten. Der 4-Styrylstilben–Chromophor hat einen erheblichen Teil seiner Absorption bereits im UV–Anteil des Tageslichtes. Die hohe Lichtempfindlichkeit der Dendrimere mit stilbenoiden Chromophoren hat allerdings eine besondere Ursache, nämlich den Singulett–Energietransfer (Förster–Mechanismus) von Chromophor zu Chromophor. Dieser Prozeß konkurriert zu den Deaktivierungsprozessen, verlängert die mittlere S_1 –Lebensdauer und erhöht somit die Chancen der Photochemie.

Für die Empfindlichkeit gegenüber der thermischen Oligomerisierung spielt auch die Verknüpfung des Chromophoren an das Core eine große Rolle. Sowohl die Umsetzung von G_1 oder G_2 mit Säurechlorid (bei der sehr viel Reaktionswärme frei wird) als auch die Umsetzung mit Carbonsäure in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid (Lösungsmittel DMF) erbrachten lediglich Oligomere. Erfolgreich waren Methoden, die bei der Umsetzung Temperaturen bis maximal 67 °C (THF) erforderten. Vor allem bei den Dendrimeren 2. Generation stellte sich die Frage nach der vollständigen, d. h. achtfachen Umsetzung; **DAB-Am-8** sollte als Knäuel vorliegen, die Arme zum Teil nach innen gefaltet und somit dem Reaktand nur bedingt zugänglich. Auch dort konnten unter optimierten Reaktionsbedingungen alle Aminogruppen umgesetzt werden. Analytisch und spektroskopisch (UV, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS) einwandfrei charakterisiert wurden folgende

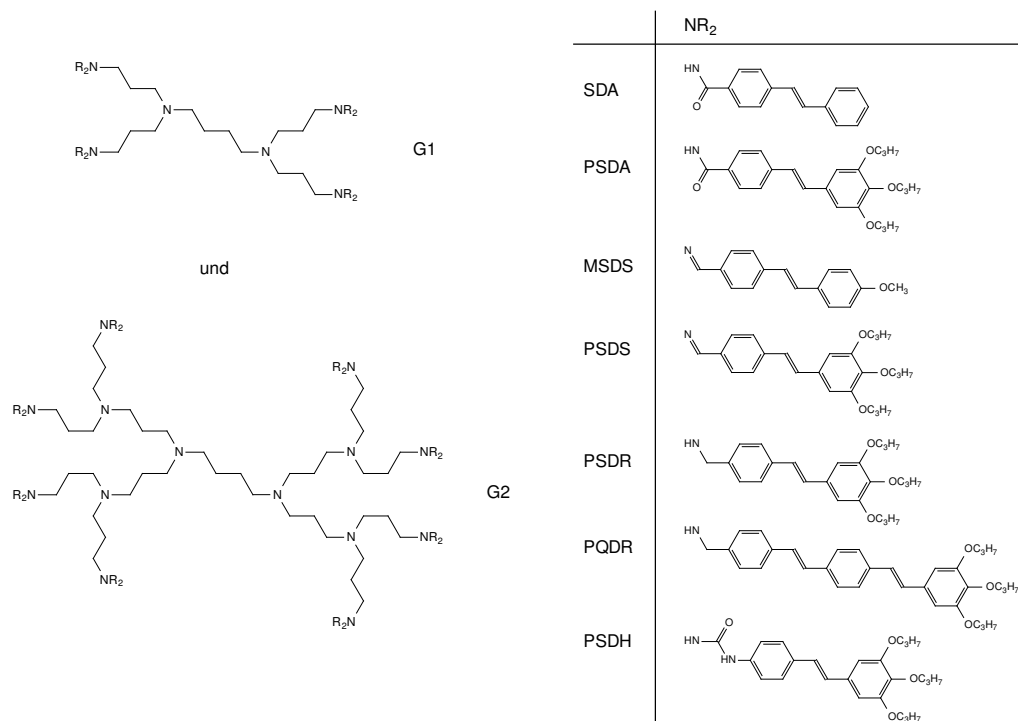


Abbildung 4.1: Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Dendrimere

funktionalisierten Dendrimere:

G1 – PSDS	: PSDS1	
G1 – PSDR	: PSDR1	G2 – PSDR : PSDR2
G1 – PQDR	: PQDR1	G2 – PQDR : PQDR2
G1 – PSDH	: PSDH1	

Von der Schiffschen Base über das sekundäre Amin zum Harnstoff werden die Stilbenbausteine durch die Bindung an das Core symmetrischer, d.h. weniger polarisiert. Die ¹H-NMR-Signale rücken in Aromat und Peripherie enger zusammen. Im sekundären Amin ist z. B. das AB-System der Doppelbindung kaum, im Harnstoff gar nicht mehr aufgespalten. In allen Dendrimern erfahren die ¹H-NMR-Signale gegenüber den Edukten einen umso größeren Hochfeld-Shift, je weiter innen im Molekül sich die betreffenden Protonen befinden. Die Core-Protonen zeigen in Relation zum unsubstituierten Astramol-Dendrimer in Schiffscher Base- und Harnstoffderivat einen Tieffeld-Shift, in den sekundären Aminen dagegen nicht. Typisch für alle hergestellten, funktionalisierten Dendrimere ist eine erhebliche Signalverbreiterung für die ¹H- und ¹³C-Kerne im Corebereich. Der Einfluß auf die Relaxationszeiten rührt dabei nicht nur vom elektrischen Quadrupolmoment der N-Atome her, sondern vor allem von der sterischen Behinderung der Beweglichkeit der Molekülsegmente.

Die Massenspektren der Dendrimere zeigen ein uneinheitliches Bild: die Stilbene brechen offensichtlich Arm für Arm ab, die Styrylstilbene nicht. In den FD-MS-Spektren aller Dendrimere 1. Generation wird der Molekülpeak detektiert, und auch die MALDI-TOF-Aufnahme von **PSDR1** zeigt eine $[\text{Core} + 4 \text{ Stilbene} + \text{Ag}^+]$ -Einheit.

Bei den Absorptionsspektren der Dendrimere 1. Generation ändert sich die Lage der Maxima je nach Art der Verknüpfung der Chromophore mit dem Core. Bei etwa 330 nm liegen die Maxima von sekundärem Amin **PSDR1** und 4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzylalkohol **PSL**, etwa 15 nm bathochrom verschoben die von Harnstoff **PSDH1** und Schiffischer Base **PSDS1**, nochmal etwa 15 nm weiter rotverschoben das Maximum von 4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzaldehyd **PSD**. Die Verlängerung des Chromophors um eine Styryleinheit zu **PQDR1** bedingt eine beträchtliche Rotverschiebung von etwa 38 nm gegenüber **PSDR1**.

Die Lage der Emissionsmaxima differiert stärker als die Lage der Absorptionsmaxima. Den geringsten Stokes-Shift mit 57 nm weist der Harnstoff auf, dann folgt das sekundäre Amin mit 84 nm, dann die Schiffische Base mit 155 nm. Dies weist auf unterschiedlich relaxierte S_1 -Geometrien hin.

Die Verbindungen **PSDS1**, **PSDR1** und **PSDH1** aus 3,4,5-Tripropoxystilbeneinheit und Astramol-Core 1. Generation **DAB-Am-4** wurden in einer Konzentration von 10^{-5} mol/L belichtet. Der vollständige Photoabbau durch Belichtung in Chloroform mit einer Xenonlampe erfolgte ohne jegliche Filter innerhalb von zehn Minuten (**PSDH1**), 20 Minuten (**PSDR1**) und einer Stunde (**PSDS1**). Allen drei Verbindungen gemeinsam ist das Entstehen eines intermediären neuen Maximums geringer Intensität, das um etwa 100 nm bathochrom verschoben ist. Das Harnstoffsystem weist außerdem ein weiteres intermediäres Maximum bei 614 nm auf. Diese Maxima können (laut früherer Untersuchungen) durch Oxidation entstandenen chinoiden Strukturen zugeordnet werden, deren Lebensdauer (im Sekundenbereich) zu kurz für eine NMR-Charakterisierung ist.

PSDR1 wurde außerdem bei höheren Konzentrationen (10^{-4} und 10^{-3} mol/L) mit einer Quecksilberlampe mit Pyrex-Filter ($\lambda > 300 \text{ nm}$) belichtet. Dabei wird, wie erwartet, eine Verbreiterung der NMR-Signale beobachtet. Es bildet sich zunächst *cis*-Stilben. Außerdem läßt sich bei 4.3 ppm ein Signal beobachten, das von inter- oder intramolekular gebildeten Methinprotonen herrührt. Auch wenn laut MOPAC- und Kraftfeldrechnung die Doppelbindungen ungünstig für eine $[\pi^2s + \pi^2s]$ -Cyclodimerisierung zueinander stehen, kann im photochemisch angeregten Zustand eine Geometrie vorherrschen, die die intramolekulare Kopf-Kopf-Cyclobutanbildung ermöglicht. Die massenspektrometrischen Untersuchungen der Belichtungsprodukte (FD, ESI, MALDI-TOF) zeigen als höchste Masse lediglich das Monomer. Allerdings kann dadurch nicht auf eine rein intramolekulare Reaktion geschlossen werden. Die fortschreitende statistische CC-Verknüpfung kann schnell zu vernetzten Nanopartikeln führen, die im Massenspektrometer nicht fliegen. Die NMR-Spektren der mit zunehmender Vernetzung immer schlechter löslich werdenden Teilchen belegen die Oligomerisierung.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

IR-Spektren	Beckmann Acculab 4, als KBr-Preßling oder in reiner Phase zwischen NaCl-Platten Perkin-Elmer Spektrum GX/200 Series, FTIR-Spektrometer, als KBr-Preßling oder in reiner Phase zwischen NaCl-Platten
NMR-Spektren	Bruker AC 200, AC 300 und AMX 400 mit CDCl ₃ , DMSO-d ₆ , C ₆ D ₆ oder Aceton-d ₆ als Lösungsmittel
FD-Massenspektren	Finnigen MAT 95, Emitterheizrate 10 mA/min, Saugspannung 3 bzw. 4 kV, Beschleunigungsspannung 5 kV
EI-Massenspektren	Varian MAT 311 A, 70 eV Ionisierungsenergie, Direkteinlaß
ESI-Massenspektren	Micromass/Waters QTOF Ultima 3, NaI/CsI-Standardlösung
MALDI-TOF-Spektren	Shimadzu AXIMA-CFR, Matrix Dithranol, 10 µl AgTFA (10 mg/10 ml MeOH)
UV/VIS-Spektren	Zeiss MCS 320/340 Diodenarray-Spektrometer, CHCl ₃ (Uvasol) als Lösungsmittel
Fluoreszenz-Spektren	Perkin-Elmer LS 50B-Spektrometer, CHCl ₃ (Uvasol) als Lösungsmittel

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

Die Schmelzpunkte wurden an einer elektrisch beheizten Büchi-Schmelzpunktapparatur bzw. einem Stuart Scientific SMP3 durchgeführt und sind unkorrigiert.

Für die säulenchromatographischen Trennungen wurde Kieselgel der Firma Merck (60, 70 – 230 mesh ASTM) und Aluminiumoxid (basisch, Brockmann-Aktivität 1) der Firma Marchery-Nagel verwendet. Die Laufmittelmischungen werden stets in Volumenverhältnissen angegeben. Die für die Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittel wurden destilliert. Für die dünnschichtchromatographische Detektion wurden DC-Fertigfolien vom Typ ALUGRAM SIL G bzw. POLYGRAM ALOX N mit Fluoreszenzindikator der Firma Marchery-Nagel verwendet.

Zum Trocknen der Lösungsmittel wurden literaturbekannte^[51] Verfahren verwendet.

Zur Herstellung der Dendrimere wurde Astramol DAB-Am-4^R und DAB-Am-8^R der Firma Aldrich verwendet.

Die Numerierung der Atome erfolgt nach der IUPAC-Nomenklatur. Wird aufgrund der Übersichtlichkeit davon abgewichen, beziehen sich die Daten auf die Numerierung der abgebildeten Strukturformel. Die Beschreibung der Abkürzungen siehe Kapitel 1.1.1 Seite 4.

Die Substitutionsmuster des Aromaten im Fingerprintbereich des IR werden folgendermaßen beschrieben:

X ₁	monosubstituierter Aromat, 5 H
X _{1,2}	1,2-disubstituierter Aromat, 4 H
X _{1,3}	1,3-disubstituierter Aromat, isoliertes H
X _{1,4}	1,4-disubstituierter Aromat, 2 H

Die Abkürzungen in den EI-MS entsprechen folgenden ionischen Bruchstücken:

SD	Styrylbenzaldehyd + H
MS	Methylstilben, ev. + H
SF	<i>N</i> -Stilbenylphthalimid
S	Stilben, je nachdem + H / - H / - 2H
X1	[C ₁₃ H ₉] ⁺ -Ion
X2	[C ₁₂ H ₈] ⁺ -Ion

5.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

5.2.1 Michaelis–Arbuzov–Reaktion

Die Michaelis-Arbuzov-Reaktion wird laut Organikum^[51] mit inversem Phosphit/Bromid-Verhältnis durchgeführt. Auf die abschließende Produktdestillation wird gegebenenfalls aufgrund der hohen Siedepunkte der Phosphonate verzichtet. Stattdessen wird der Überschuß Triethylphosphit im Ölpumpenvakuum abgezogen. Das resultierende Produkt ist i. A. für die weitere Verwendung rein genug.

5.2.2 Wittig–Horner–Reaktion

Kalium-*tert*-butylat wird in THF vorgelegt, entgast und auf 0 °C gekühlt. Dazu wird unter Schutzgas eine Mischung aus Phosphonat und Aldehyd in THF – ebenfalls entgast – langsam zugetropft^[8]. Das Entstehen des Ylids ist durch die intensiv gelbe, orange oder rote Färbung sehr gut zu erkennen. Dann wird auf 25 °C erwärmt, zwölf Stunden unter Schutzgas gerührt und anschließend noch eine Stunde zum Rückfluß erhitzt.

1. Wenn das Stilben gut kristallisiert, wird auf Eis gegeben, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

2. Wenn das Stilben schlecht kristallisiert, wird die Reaktion mit Wasser abgebrochen, das organische Lösungsmittel im Vakuum entfernt und, die wässrige Lösung des Rohproduktes direkt der Acetalspaltung 5.2.3 unterworfen. Anschließend wird umkristallisiert.

5.2.3 Acetalspaltung

Zur Acetalspaltung^[8] wird in Chloroform gelöst und mit derselben Menge verdünnter Salzsäure versetzt. Nach drei Stunden Rühren bei 25 °C werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

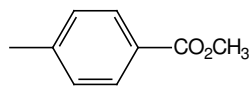
5.2.4 Heck–Reaktion

Frisch destilliertes oder frisch hergestelltes alkoxy-substituiertes Styrol und Halogenbenzol werden in trockenem DMF gelöst^[34]. Dazu werden Palladiumacetat, Tris(*o*-tolyl)phosphin und Triethylamin gegeben. Es wird entgast und zwölf Stunden bei 80 °C gerührt.

1. Entweder wird nach dem Abkühlen filtriert, mit Ether gewaschen, eingengt und nochmal filtriert. Das Lösungsmittel dieses Filtrates wird im Vakuum entfernt, und der Rückstand umkristallisiert.
2. Oder das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

5.3 Synthese der Vorstufen

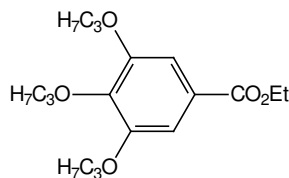
5.3.1 Toluylsäuremethylester TE



Die Substanz wird laut Organikum^[51] aus 136.2 g (1 mol) Toluylsäure hergestellt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, 13 x 15 cm, Petrolether) resultieren 107 g (71%, Lit.^[51]: 80%) leicht bräunlicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 43 °C (Lit.^[51]: 33 °C).

5.3.2 3,4,5-Tripropoxybenzoesäureethylester PBE



29.7 g (0.15 mol) Gallussäureethylester, 45 mL (61.2 g, 0.50 mol, 10% Überschuß) Brompropan, 74.9 g (0.54 mol, 20% Überschuß) Kaliumcarbonat, zwei Spatelspitzen Kaliumiodid und zehn Tropfen Aliquat werden in 840 mL trockenem Aceton eine Woche zum Rückfluß erhitzt^[5]. Es wird heiß abgesaugt und mit heißem Lösungsmittel gewaschen. Danach wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

Es resultieren 47.5 g (98%, Lit.^[5, 8]: 81% bzw. 50%) schwachgelbes Öl mit einem Siedepunkt von 134 °C/0.006 Torr (Lit.^[5, 8]: 133 °C/0.005 Torr bzw. 143 °C/0.015 Torr).

C₁₈H₂₈O₅ [324.41 g/mol]

gef. [%]	C 66.38	H 8.88
ber. [%]	C 66.64	H 8.70

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 1.12/1.09/0.85 (t, 12 H, CH₃) 1.80/1.56 (sx, 6 H, CH₂) 4.11/3.63 (t, 6 H, OCH₂) 4.25 (q, 2 H, OCH₂) 7.64 (s, 2 H)

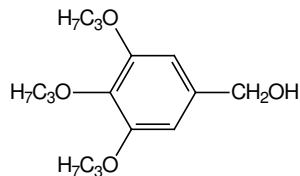
¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 10.7/10.9/14.5 (CH₃) 23.0/24.1 (CH₂) 61.0/70.7/75.1 (OCH₂) 108.8 (ar. C_t) 125.7/143.3/153.6 (ar. C_q) 166.6 (CO₂Et)

FD-MS:

m/z (%) = 324.5 (100) [M⁺] 649.0 (10)

5.3.3 3,4,5-Tripropoxybenzylalkohol PBL



Zu 4.8 g (130 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 mL trockenem THF werden 47.5 g (146 mmol) **PBE** in 80 mL THF langsam unter Eiskühlung getropft^[5, 8]. Danach wird drei Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird durch portionsweise Zugabe von 150 mL Wasser abgebrochen und mit 10%iger Salzsäure neutralisiert. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, die wässrige ausgeethert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 41.0 g (99%, Lit.^[5, 8]: 99% bzw. 46%) gelbes Öl.

$C_{16}H_{26}O_4$ [282.38 g/mol]

gef. [%]	C 68.65	H 9.57
ber. [%]	C 68.06	H 9.28

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 1.01/1.02 (t, 9 H, CH_3) 1.70/1.80 (sx, 6 H, CH_2) 3.90/3.93 (t, 6 H, OCH_2)
4.58 (s, 2 H, CH_2OH) 6.55 (s, 2 H)

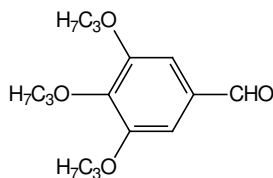
^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 10.6 (CH_3) 23.1 (CH_2) 65.6 (CH_2OH) 70.6/75.0 (OCH_2) 105.4 (ar. C_t)
136.1/137.5/153.2 (ar. C_q)

FD-MS:

m/z (%) = 282.4 (100) [M^{+}] 564.8 (51) 847.0 (19)

5.3.4 3,4,5-Tripropoxybenzaldehyd PBD

**Swern-Oxidation**

Die Swern-Oxidation wird getreu Organikum^[51] mit 2.82 g (10 mmol) **PBL** durchgeführt.

Ausbeute: 2.57 g (92%) gelbe Flüssigkeit.

Oxidation mit DDQ

Zur Oxidation mit DDQ^[5, 8] werden 9.27 g (33 mmol) **PBL** und 7.98 g (35 mmol) DDQ in 120 mL Dioxan 48 Std. bei 25 °C gerührt. Dann wird filtriert, der Filterkuchen mit wenig Dioxan gewaschen, und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Die säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, 8 x 15 cm, CH₂Cl₂) ergibt 8.41 g (91%, Lit.^[5, 8]: 81% bzw. 90%).

C₁₆H₂₄O₄ [280.36 g/mol]

gef. [%]	C 68.55	H 8.69
ber. [%]	C 68.55	H 8.63

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 0.99/1.03 (t, 9 H, CH₃) 1.74/1.82 (sx, 6 H, CH₂) 3.97/4.00 (t, 6 H, OCH₂)
7.05 (s, 2 H) 9.79 (s, 1 H, CHO)

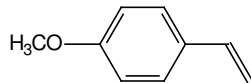
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 10.5 (CH₃) 22.5/23.5 (CH₂) 70.7/75.1 (OCH₂) 107.8 (ar. C_t) 131.4/143.8/153.5 (ar. C_q) 191.2 (CHO)

FD-MS:

m/z (%) = 280.5 (100) [M⁺] 560.9 (3) 841.2 (0.6)

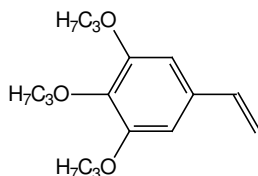
5.3.5 4-Methoxystyrol MBV



7.33 g (60 mmol) Kalium-*tert*-butylat werden in einer ausgeheizten Apparatur in 90 mL trockenem THF bei 0 °C unter Rühren vorgelegt^[6]. Dazu werden portionsweise 21.37 g (60 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid gegeben. Die intensiv gelbe (Ylid-) Lösung wird entgast. Dazu werden 5.45 g (40 mmol) *p*-Anisaldehyd in 60 mL THF (ebenfalls entgast) unter Eiskühlung getropft. Nach beendeter Zugabe rührt man zwölf Stunden bei 25 °C und gibt anschließend auf 200 mL Wasser und 50 mL Methylenchlorid. Die wässrige Phase wird mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, 13 x 3 cm, CH₂Cl₂) werden 4.30 g (80%, Lit.^[52]: 82%) gelbe Flüssigkeit erhalten.

5.3.6 3,4,5-Tripropoxystyrol PBV



In Analogie zu Verbindung 5.3.5 **MBV** erhält man aus 4.95 g (44 mmol) Kalium-*tert*-butylat, 15.75 g (44 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 8.24 g (29 mmol) **PBD** und 120 mL THF und anschließender säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, 13 x 10 cm, CH₂Cl₂) 6.29 g (77%) hellgelbe Flüssigkeit.

C ₁₇ H ₂₆ O ₃ [278.39 g/mol]	gef. [%]	C 72.76	H 10.01
	ber. [%]	C 73.35	H 9.41

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 0.99/1.03 (t, 9 H, CH₃) 1.75/1.82 (sx, 6 H, CH₂) 3.91/3.94 (t, 6 H, OCH₂) 5.16 (d, 2 H, ³J_{cis} = 10.7 Hz, Db.) 5.60 (d, 2 H, ³J_{trans} = 17.6 Hz, Db.) 6.55/6.63 (dd, 1 H, ³J_{cis} = 10.7 Hz, ³J_{trans} = 17.6 Hz, Db.) 6.60 (s, 2 H)

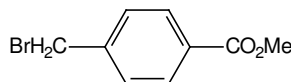
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 10.6 (CH_3) 22.7/23.5 (CH_2) 70.7/75.1 (OCH_2) 112.7 (Db.- C_s) 138.4 (Db.- C_t)
105.0 (ar. C_t) 132.8/138.4/153.2 (ar. C_q)

FD-MS:

m/z (%) = 278.6 (100) [M^+]

5.3.7 4-(Brommethyl)benzoesäuremethylester BTE



Bromierung mit molekularem Brom

Die Bromierung wird laut Organikum^[51] mit 75.1 g (0.50 mol) **TE** und 26 mL (40.9 g, 0.51 mol) Brom durchgeführt. Zur Aufarbeitung wird ausgeschüttelt.

Ausbeute: 57.81 g (50%, Lit.^[53]: 49%) hellbraune Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 54 °C.

Bromierung mit NBS

31.9 g (0.21 mol) **TE** werden laut Literatur^[9, 51] mit 37.8 g (0.21 mol) N-Bromsuccinimid umgesetzt.

Ausbeute: 26.39 g

(55%, Lit.^[54]: 77%) hellbraune Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 54 °C (Lit.^[54]: 54 °C).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$ [229.07 g/mol]

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 3.89 (s, 3 H, OCH_3) 4.48 (s, 2 H, CH_2Br) 7.44/7.99 (d, 4 H, AA'BB'-System)

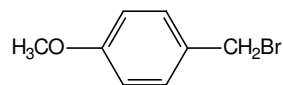
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 52.2 (OCH_3) 32.2 (CH_2Br) 129.0/130.0 (ar. C_t) 126.6/142.6 (ar. C_q) 166.5 (CO_2Me)

FD-MS:

m/z (%) = 228.0/230.0 (100) [M^+] mit Br-Isotopenmuster

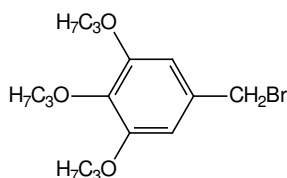
5.3.8 4-Methoxybenzylbromid MBB



11.45 g (83 mmol) Anisalkohol werden in 750 mL Toluol auf 0 °C gekühlt^[8]. Dazu werden langsam 11.16 g (3.9 mL, 41 mmol) Phosphortribromid getropft. Es wird eine halbe Stunde bei 0 °C und zwei Stunden bei 25 °C gerührt, wobei sich phosphorige Säure absetzt. Die Reaktion wird mit 150 mL Wasser abgebrochen, die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 15.43 g (92%) bräunliches Öl aufgrund von Zersetzung.

5.3.9 3,4,5-Tripropoxybenzylbromid PBB



40.0 g (142 mmol) **PBL** werden in einem Liter Toluol auf 0 °C gekühlt^[8]. Dazu werden langsam 19,2 g (71 mmol) Phosphortribromid getropft. Es wird eine halbe Stunde bei 0 °C und zwei Stunden bei 25 °C gerührt, wobei sich phosphorige Säure absetzt. Die Reaktion wird mit 200 mL Wasser abgebrochen, die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 46.2 g (95%) bräunliches Öl aufgrund von Zersetzung.

$C_{16}H_{25}BrO_3$ [345.27 g/mol]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

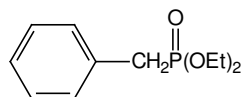
δ [ppm] = 1.01/1.02 (t, 9 H, CH₃) 1.73/1.80 (sx, 6 H, CH₂) 3.91 (t, 6 H, OCH₂) 4.41 (s, 2 H, CH₂Br) 6.56 (s, 2 H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 10.56 (CH₃) 23.01 (CH₂) 70.62/74.98 (OCH₂) 34.56 (CH₂Br) 107.55 (ar. C_t)

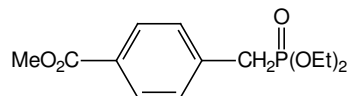
132.55/138.38/153.11 (ar. C_q)**FD-MS:**

m/z (%) = 344.4/346.4 (79) $[M^{+\cdot}]$ 608.8/610.8 (91) $[2M^{+\cdot}-Br]$ 688.8/690.8/692.7 (100)
953.1/955.0/957.1 (40) $[3M^{+\cdot}-Br]$, jeweils mit Br-Isotopenmuster

5.3.10 Benzylphosphonsäurediethylester BP

44.6 g (31 mL, 261 mmol) frisch destilliertes Benzylbromid und 44.6 g (46 mL, 350 mmol) Triethylphosphit werden in einer Michaelis–Arbuzov–Reaktion nach 5.2.1 umgesetzt.

Ausbeute: 57.7 g (97%, Lit.^[51]: 90%) farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 105 °C/0.006 Torr (Lit.^[51]: 167 - 171 °C/25 Torr).

5.3.11 (4-Methoxycarbonyl)benzylphosphonsäurediethylester EBP

25.5 g (111 mmol) **BTE** und 20.4 g (21 mL, 123 mmol) Triethylphosphit werden in einer Michaelis–Arbuzov–Reaktion nach 5.2.1 umgesetzt^[9].

Nach der Destillation im Ölpumpenvakuum resultieren 27.4 g (86%, Lit.^[55]: 95%) farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 144 °C/0.005 Torr.

$C_{13}H_{19}O_5P$ [286.27 g/mol]

gef. [%]	C 53.95	H 6.61
ber. [%]	C 54.54	H 6.69

 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

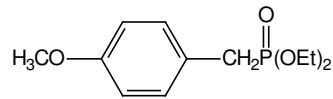
δ [ppm] = 3.78 (s, 3 H, OCH_3) 1.13 (t, 6 H, CH_3) 3.89/3.91 (dq, 4 H, $^3J_{P,H} = ^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, $POCH_2$) 3.09 (d, 2 H, CH_2P) 7.26/7.87 (d, 4 H, AA'BB'-System)

 ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 51.9 (OCH_3) 16.2/16.3 (CH_3) 62.1/62.2 ($POCH_2$) 32.9/34.8 (CH_2P) 129.7/129.8/137.0/137.2 (ar. C_t) 126.5/128.6/128.7 (ar. C_q) 166.7 (CO_2Me)

FD-MS:

m/z (%) = 286.6 (100) [M^+]

5.3.12 4-Methoxybenzylphosphonsäurediethylester MBP

15.17 g (76 mmol) **MBP** und 13.8 g (14.2 mL, 83 mmol) Triethylphosphit werden in einer Michaelis–Arbuzov–Reaktion nach 5.2.1 umgesetzt.

Ausbeute: 15.43 g (96%) hellgelbes Öl.

$C_{12}H_{19}O_4P$ [258.25 g/mol]

gef. [%]	C 55.80	H 7.42
ber. [%]	C 55.81	H 7.42

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

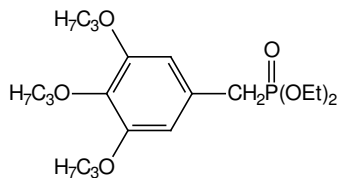
δ [ppm] = 3.73 (s, 3 H, OCH_3) 1.21 (t, 6 H, CH_3) 3.94/3.97 (dq, 4 H, $^3J_{P,H} = ^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, $POCH_2$) 3.05 (d, 2 H, CH_2P) 6.81/7.18 (m, 4 H, AA'BB'-System)

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

δ [ppm] = 55.2 (OCH_3) 16.4 (CH_3) 62.1 ($POCH_2$) 31.4 (CH_2P) 113.9/130.8 (ar. C_t) 129.7/158.6 (ar. C_q)

FD-MS:

m/z (%) = 258.5 (100) [M^+] 517.1 (1)

5.3.13 3,4,5-Tripropoxybenzylphosphonsäurediethylester PBP

42.4 g (123 mmol) **PBP** und 22.6 g (136 mmol) Triethylphosphit werden in einer Michaelis–Arbuzov–Reaktion nach 5.2.1 umgesetzt.

Ausbeute: 48.9 g (99%, Lit.^[8]: 44%) hellgelbe Flüssigkeit.

C ₂₀ H ₃₅ O ₆ P [402.46 g/mol]	gef. [%]	C 59.90	H 8.76
	ber. [%]	C 59.69	H 8.77

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 1.00 (t, 9 H, CH₃) 1.71/1.76 (sx, 6 H, CH₂) 3.88/3.90 (t, 6 H, OCH₂) 1.22 (t, 6 H, CH₃) 3.99 (m, 4 H, POCH₂) 3.03 (d, 2 H, CH₂P) 6.47 (d, 2 H)

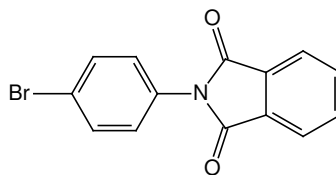
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 10.5 (CH₃) 22.7/23.4/23.5 (CH₂) 70.6/74.9/75.0 (OCH₂) 16.3/16.4 (CH₃) 62.0/62.1 (POCH₂) 33.8 (CH₂P) 108.4/108.5 (ar. C_t) 106.9/126.3/126.4/152.9/153.0 (ar. C_q)

FD-MS:

m/z (%) = 402.6 (100) [M⁺]

5.3.14 N-(4-Bromphenyl)phthalimid BPF



6.8 g (58 mmol) Phthalsäureanhydrid werden im 220 °C heißen Ölbad geschmolzen. Dazu werden auf einmal 5.0 g (29 mmol) 4-Bromanilin gegeben. Nach einer halben Stunde wird abgekühlt und in wenig Toluol gelöst.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, 10 x 10 cm, Toluol) resultieren 8.77 g (quant.) hellbeiger Feststoff mit einem Sublimationspunkt von 198 °C (Lit.^[36]: 203 - 204 °C).

C ₁₄ H ₈ BrNO ₂ [302.12 g/mol]	gef. [%]	C 54.57	H 2.99	N 4.60
	ber. [%]	C 55.66	H 2.67	N 4.64

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 7.34/7.62 (d, 4 H, AA'BB'-System) 7.80/7.93 (m, 4 H, Phthalimid)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3):

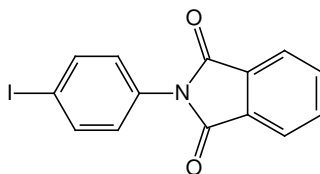
δ [ppm] = 121.8 ($\text{C}_q - \text{Br}$) 123.9/127.9/132.3/134.6 (ar. C_t) 131.6/166.9 (ar. C_q) 212.1 ($\text{C}=\text{O}$)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3040 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1775 ($\nu_{\text{O=C-N-C=O}}$) 1730 1695 ($\nu_{\text{O=C-N-C=O}}$) 1580 1475 1115 1075 1065 (C-Br -Gerüstschwingung) 1005 880 845 830 ($\gamma_{\text{C-H}} \text{X}_{1,4}$) 785 710 ($\gamma_{\text{C-H}} \text{X}_{1,2}$)

FD-MS:

m/z (%) = 301.5/303.5 (100) [M^+], Br-Isotopenmuster

5.3.15 *N*-(4-Iodphenyl)phthalimid IPF

10 g (68 mmol) Phthalsäureanhydrid werden geschmolzen. Dazu werden auf einmal 4.38 g (20 mmol) 4-Iodanilin gegeben. Nach einer halben Stunde wird abgekühlt, in 200 mL Toluol gelöst und mit 300 mL gesättigter Hydrogencarbonatlösung vier Stunden ausgekocht. Dann wird neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Es resultieren 6.24 g (89%) hellbeiger Feststoff mit einem Sublimationspunkt von 232 °C (Lit.^[36]: 227 - 228 °C).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{INO}_2$ [349.12 g/mol]

gef. [%]	C 48.26	H 2.29	N 3.98
ber. [%]	C 48.46	H 2.31	N 4.01

 ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3):

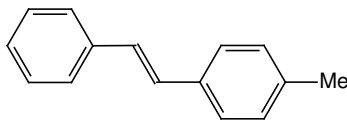
δ [ppm] = 7.21/7.81 (d, 4 H, AA'BB'-System) 7.78/7.93 (m, 4 H, Phthalimid)

 ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO-d_6):

δ [ppm] = 94.1 ($\text{C}_q - \text{I}$) 123.6/129.5/134.9/137.8 (ar. C_t) 131.6/313.8 (ar. C_q) 166.8 ($\text{C}=\text{O}$)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2910 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1770 ($\nu_{\text{O=C-N-C=O}}$) 1730 1700 ($\nu_{\text{O=C-N-C=O}}$) 1480 1380 1120 1105 1095 1080 1055 (C-I -Gerüstschwingung) 1005 880 850 810 ($\gamma_{\text{C-H}} \text{X}_{1,4}$) 720 ($\gamma_{\text{C-H}} \text{X}_{1,2}$)

FD-MS:m/z (%) = 348.9 (100) [M⁺]**5.4 Synthese der (E)-Stilbene****5.4.1 (E)-4-Methylstilben MS**

5 g (125 mmol) KOH werden fein gemörsert in 40 mL DMF und 4 Tropfen Aliquat 336 suspendiert^[8]. Die Lösung wird entgast. Dazu werden unter Schutzgas 5.75 g (25.2 mmol) **BP** und 3.0 g (25.0 mmol) *p*-Toluylaldehyd in 12 mL DMF (ebenfalls entgast) innerhalb einer halben Stunde unter Eiskühlung zugetropft. Die Lösung färbt sich dabei orangerot. Es wird auf 25 °C erwärmt und zwölf Stunden unter Schutzgas gerührt. Zur Aufarbeitung wird auf Eis gegeben, mit 50 mL Toluol extrahiert, mit 25 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rötliche Rückstand wird aus 30 mL Ethanol umkristallisiert.

Es resultieren 2.51 g (52%) schildpattfarbene Plättchen mit einem Schmelzpunkt von 117 °C (Lit.^[56]: 117 °C).

C₁₅H₁₄ [194.27 g/mol]

gef. [%]	C 92.77	H 7.38
ber. [%]	C 92.74	H 7.26

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 2.38 (s, 3 H, CH₃) 7.09/7.10 (d, 2 H, ³J = 16.5 Hz, Db.) 7.52 (d, 2 H, o-H) 7.37 (t, 2 H, m-H) 7.26 (t, 1 H, p-H) 7.19/7.43 (d, 8 H, AA'BB'-System)

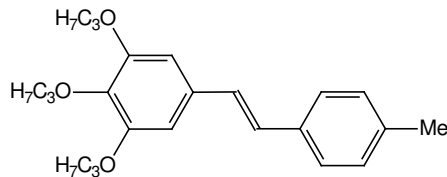
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 21.3 (CH₃) 126.4/126.5/127.4/128.6/128.7/129.4 (ar. und Db.-C_t) 127.7/134.6/137.5 (ar. C_q)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3010/2900/2840 (ν_{C-H}) 1585/1570/1500 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1480 1440 ($\delta_{as,C-H}$ CH₃) 1370 ($\delta_{s,C-H}$ CH₃) 1295 1250 1205 1170 965 (γ_{CH} trans-Db.) 810 (γ_{C-H} X_{1,4}) 745/700 oder 690 (γ_{C-H} X₁)

EI-MS: m/z (%) = 194.1 (100) [M⁺] 179.2 (96) [S-1] 178.0 (46) [S-2] 165.1 (6) [X1] 152.0 (8) [X2]

5.4.2 (*E*)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)toluol PMS

Die Wittig–Horner–Reaktion nach 5.2.2.1 wird mit 2.36 g (21 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 75 mL THF und 5.81 g (14 mmol) **PBP** und 1.80 g (15 mmol) *p*-Toluylaldehyd in 45 mL THF durchgeführt. Anschließend wird aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 4.04 g (78%) hellgelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 69 °C.

$C_{24}H_{32}O_3$ [368.51 g/mol]

gef. [%]	C 77.72	H 8.39
ber. [%]	C 78.22	H 8.75

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 1.03/1.04 (t, 9 H, CH_3) 1.76/1.83 (sx, 6 H, CH_2) 2.34 (s, 3 H, CH_3) 3.92/3.98 (t, 6 H, OCH_2) 6.93 (2d, 2 H, $^3J_{trans} = 16.5$ Hz, Db.) 6.69 (s, 2 H) 7.14/7.37 (d, 4 H, AA'BB'-System)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 10.6/21.2 (CH_3) 227/23.5 (CH_2) 70.7/75.1 (OCH_2) 105.2/126.3/127.6/129.4/132.7 (ar. und Db.- C_t) 130.2/134.6/137.3/138.2/153.2 (ar. C_q)

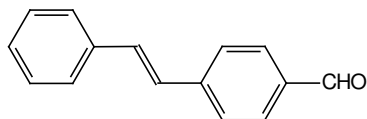
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3010/2965/2878 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1580/1503 ($\nu_{\text{C=C}}$ Ar.) 1472/1432 ($\delta_{\text{C-H}}$) 1386 ($\delta_{\text{s,CH}_3}$) 1338 1318 1238/1122 ($\nu_{\text{C-O}}$ Ar-O-R) 1063 998 960 (γ_{CH} trans-Db.) 825 ($\gamma_{\text{C-H}}$ $\text{X}_{1,4}$) 801 ($\gamma_{\text{C-H}}$ $\text{X}_{1,3}$) 748 710 (ρ_{CH_2}) 690 666 625 508 445 432

EI-MS:

m/z (%) = 368.1 (100) [M^+] 326.1 (59) [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6$] 241.2 (9) 194.9 (35) [MS] 180.8 (4) [S+1] 177.8 (4) [S-2] 164.8 (8) [X1] 151.8 (13) [X2]

5.4.3 (E)-4-Styrylbenzaldehyd SD



Die Wittig–Horner–Reaktion nach 5.2.2.1 wird mit 3.65 g (33 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 75 mL THF und 3.06 g (13.4 mmol) **BP** und 2.99 g (14.4 mmol) Terephthaldialdehydmonodiethylacetal in 45 mL THF durchgeführt. Die Acetalspaltung 5.2.3 wird in 300 mL Chloroform durchgeführt.

Ausbeute: 2.74 g (98%) gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 112 °C (Lit.^[57]: 110 - 112 °C).

C₁₅H₁₂O [208.25 g/mol]

gef. [%]	C 86.51	H 5.82
ber. [%]	C 86.51	H 5.81

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 7.13/7.24 (d, 2 H, ³*J* = 16.4 Hz, Db.) 7.53 (d, 2 H, o-H) 7.38 (t, 2 H, m-H) 7.32 (t, 1 H, p-H) 7.62/7.85 (d, 8 H, AA'BB'-System) 9.97 (s, 1 H, CHO)

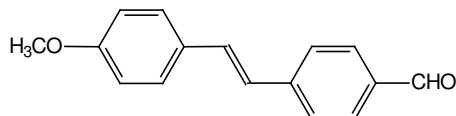
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 126.9/127.3/128.5/128.8/130.2/132.2 (ar. und Db.-C_t) 135.3/136.5/143.4 (ar. C_q) 191.6 (CHO)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3020/2820/2730 (ν_{C-H}) 1690 ($\nu_{C=O}$) 1615 ($\nu_{C=C}$ Db.) 1590/1550/1535 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1480 1390 1200 1160 970 (γ_{CH} trans-Db.) 950 870 830 820 (γ_{C-H} X_{1,4}) 800 760/710 oder 690 (γ_{C-H} X₁)

EI-MS: m/z (%) = 208.1 (74) [M⁺] 194.0 (90) [MS] 179.0 (48) [S-1] 177.8 (100) [S-2] 164.8 (4) [X1] 151.9 (6) [X2]

5.4.4 (*E*)-4-(4-Methoxystyryl)benzaldehyd MSD

Die Wittig–Horner–Reaktion nach 5.2.2.1 wird mit 3.99 g (35 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 70 mL THF und 3.62 g (14 mmol) **MBP** und 3.22 g (15 mmol) Terephthaldialdehydmonodiethylacetal in 45 mL THF durchgeführt. Die Acetalspaltung 5.2.3 wird in 300 mL Chloroform durchgeführt; falls *cis*-Stilben isoliert wird, wird anschließend aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 2.38 g (88%) gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 140 °C (Lit.^[58]: 146 - 148 °C).

C₁₆H₁₄O₂ [238.28 g/mol]

gef. [%]	C 80.64	H 5.89
ber. [%]	C 80.65	H 5.92

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 3.82 (s, 3 H, OCH₃) 6.99/7.19 (d, 2 H, ³*J* = 16.6 Hz, Db.) 6.90/7.47/7.60/7.83 (d, 8 H, AA'BB'-Systeme) 9.96 (s, 1 H, CHO)

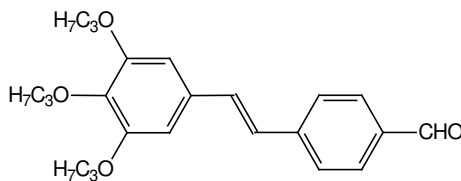
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 55.4 (OCH₃) 114.3/125.2/126.6/128.3/130.2/131.8 (ar. und Db.-C_t) 129.4/135.0/143.9/160.0 (ar. C_q) 191.6 (CHO)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2990/2880/2810 (ν_{C-H}) 1625 ($\nu_{C=O}$) 1585/1560/1500 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1450 oder 1425 ($\delta_{as,CH-3}$) 1405 (δ_{s,CH_3}) 1290 1240/1170 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1100 1025 955 (γ_{CH} trans-Db.) 825 (γ_{C-H} X_{1,4}) 755 725

EI-MS: m/z (%) = 238.1 (100) [M^{+·}] 209.0 (10) [SD] 195.0 (10) [MS] 179.1 (13) [S-1] 178.0 (18) [S-2] 165.0 (71) [X1] 151.9 (26) [X2]

5.4.5 (*E*)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzaldehyd PSD

Die Wittig–Horner–Reaktion nach 5.2.2.2 wird mit 3.87 g (34 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 75 mL THF und 5.81 g (14 mmol) **PBP** und 3.19 g (15 mmol) Terephthaldialdehydmonodiethylacetal in 45 mL THF durchgeführt. Die Acetalspaltung 5.2.3 wird in 300 mL Chloroform durchgeführt, anschließend wird aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 4.48 g (84%, Lit.^[8]: 66%) gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 61 °C (Lit.^[8]: 62 °C).

C₂₄H₃₃O₄ [382.49 g/mol]

gef. [%]	C 75.32	H 7.84
ber. [%]	C 75.36	H 7.91

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 1.01/1.06 (t, 9 H, CH₃) 1.76/1.84 (sx, 6 H, CH₂) 3.92/3.99 (t, 6 H, OCH₂) 6.99/7.14 (d, 2 H, ³J_{trans} = 16.2 Hz, Db.) 6.73 (s, 2 H) 7.62/7.83 (d, 4 H, AA'BB'-System) 9.97 (s, 1 H, CHO)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 10.6 (CH₃) 23.1 (CH₂) 70.9/75.1 (OCH₂) 105.7/126.3/126.7/130.2/132.4 (ar. und Db.-C_t) 131.7/135.1/139.1/143.5/153.4 (ar. C_q) 191.5 (CHO)

IR (KBr):

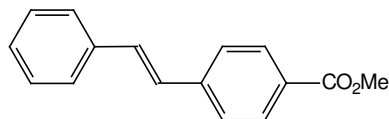
$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2940/2900/2850 (ν_{C-H}) 1685 ($\nu_{C=O}$) 1590/1570/1495 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1465/1425 (δ_{C-H}) 1380 (δ_{s,CH_3}) 1340 1295/1100 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1155 955 (γ_{CH} trans-Db.) 860 oder 835 (γ_{C-H} X_{1,3}) 810 (γ_{C-H} X_{1,4}) 705 (ρ_{CH_2})

FD-MS:

m/z (%) = 382.8 (100) [M⁺]

EI-MS:

m/z (%) = 382.2 (100) [M⁺] 340.3 (99) [M-C₃H₆] 256.3 (53) 209.2 (39) [SD] 180.9 (32) [S+1] 178.8 (6) [S-1] 164.9 (10) [X1] 151.9 (24) [X2]

5.4.6 (*E*)-4-Styrylbenzoesäuremethylester SE

3.75 g (163 mmol) Natrium werden vorsichtig in 30 mL Methanol gelöst; diese Lösung wird entgast. Dazu werden unter Eiskühlung und Schutzgas (ebenfalls entgast) 30.4 g (133 mmol) **BP** und dann 21.2 g (129 mmol) 4-Formylbenzoesäuremethylester in 100 mL DMF getropft. Die Lösung wird auf 25 °C erwärmt und zwölf Stunden unter Schutzgas gerührt. Anschließend wird auf Eis gegeben, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Nach dem Umkristallisieren aus Dioxan/Wasser oder wenig Ethanol resultieren 20.5 g (67%) farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 158 °C (Lit.^[37]: 159.5 - 160 °C).

Wird die Reaktion analog Literatur^[37] durchgeführt mit Benzaldehyd und **EBP**, so ist die Ausbeute mit 60% (Lit.^[37]: 37%) etwas niedriger.

C₁₇H₁₆O₃ [238.29 g/mol]

gef. [%]	C 80.62	H 6.08
ber. [%]	C 80.65	H 5.92

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 3.91 (s, 3 H, CO₂CH₃) 7.12/7.19 (d, 2 H, ³J = 16.4 Hz, Db.) 7.53 (d, 2 H, o-H) 7.38 (t, 2 H, m-H) 7.32 (t, 1 H, p-H) 7.55/8.01 (d, 4 H, AA'BB'-System)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 52.1 (OCH₃) 126.3/126.7/127.5/128.2/128.8/128.9/130.0/131.2 (ar. und Db.-C_t) 128.9/136.7/141.8 (ar. C_q) 166.9 (CO₂R)

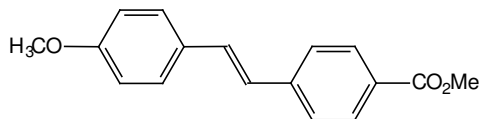
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2980/2930 (ν_{C-H}) 1710 ($\nu_{C=O}$ Ar-CO₂R) 1595 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1445 1430 1405 1280 1190 1180 1165 ($\nu_{as,C-O}$ CO₂CH₃) 1110 1010 975 oder 960 (γ_{CH} trans-Db.) 875 835 (γ_{C-H} X_{1,4}) 775/700 (γ_{C-H} X₁)

EI-MS:

m/z (%) = 238.1 (100) [M⁺] 207.1 (42) [SD] 178.8 (88) [S-1] 177.8 (70) [S-2] 164.9 (1) [X1] 150.8 (7) [X2]

5.4.7 (E)-4-(4-Methoxystyryl)benzoesäuremethylester MSE



7.15 g (25 mmol) **EBP** und 3.75 g (27 mmol) *p*-Anisaldehyd werden mit 5.6 g (50 mmol) Kalium-*tert*-butylat in insgesamt 150 mL abs. THF in einer Wittig-Horner-Reaktion nach 5.2.2.1 umgesetzt.

Ausbeute: 4.97 g (74%) hellgelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 198 °C (Lit.^[59]: 201 - 202 °C).

C₁₇H₁₆O₃ [268.31 g/mol]

gef. [%]	C 76.33	H 5.91
ber. [%]	C 76.10	H 6.01

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 3.82/3.89 (s, 6 H, OCH₃ und CO₂CH₃) 6.98/7.13 (d, 2 H, ³J = 16.4 Hz, Db.) 6.89/7.45/7.51/7.98 (d, 8 H, AA'BB'-Systeme)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

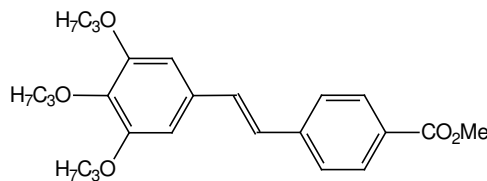
δ [ppm] = 52.0/55.3 (OCH₃) 114.2/125.4/126.0/128.1/130.0/130.8 (ar. und Db.-C_t) 128.5/129.5/142.2/159.8 (ar. C_q) 166.9 (CO₂R)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3000/2940 (ν_{C-H}) 1710 ($\nu_{C=O}$) 1595/1570/1510 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1430 (δ_{C-H}) 1410 1285 1250 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1195 1180 ($\nu_{as,C-O}$ CO₂CH₃) 1115 1030 1015 965 (γ_{CH} trans-Db.) 880 850 830 815 (γ_{C-H} X_{1,4}) 800 770 720 (ρ_{CH_2}) 700

EI-MS:

m/z (%) = 268.1 (100) [M^{+·}] 209.1 (7) [SD] 178.8 (2) [S-1] 165.0 (19) [X1] 151.9 (1) [X2]

5.4.8 (*E*)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzoesäuremethylester PSE

11.26 g (28 mmol) **PBP** und 4.92 g (30 mmol) 4-Formylbenzoesäuremethylester werden mit 4.8 g (43 mmol) Kalium-*tert*-butylat in insgesamt 150 mL abs. THF in einer Wittig-Horner-Reaktion nach 5.2.2.1 umgesetzt. Es wird aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 5.04 g (43%) hellgelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 96 °C.

$C_{25}H_{32}O_5$ [412.52 g/mol]

gef. [%]	C 72.67	H 7.69
ber. [%]	C 72.79	H 7.82

 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 1.03/1.05 (t, 9 H, CH_3) 1.76/1.84 (sx, 6 H, CH_2) 3.95/3.98 (t, 6 H, OCH_2) 3.89 (s, 3 H, CO_2CH_3) 6.98/7.09 (d, 2 H, $^3J = 16.4$ Hz, Db.) 6.72 (s, 2 H, Ar.) 7.52/7.99 (d, 4 H, AA'BB'-System)

 ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 10.5/10.6 (CH_3) 22.7/23.5 (CH_2) 52.0 (OCH_3) 70.8/75.1 (OCH_2) 105.5/126.1/126.5/129.9/131.4 (ar. und Db.- C_t) 128.7/131.9/138.8/141.9/153.3 (ar. C_q) 166.9 (CO_2R)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2930/2850 (ν_{C-H}) 1695 ($\nu_{C=O}$) 1610 ($\nu_{C=C}$ Db.) 1590/1570/1490 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1460/1420 (δ_{C-H}) 1380 (δ_{s,CH_3}) 1335 1280 1250/1235 oder 1220/1125 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1180 1170 oder 1155 ($\nu_{as,C-O}$ CO_2CH_3) 1050 965 oder 955 (γ_{CH} trans-Db.) 900 870 840 830 805 (γ_{C-H} $X_{1,4}$) 760 710 (ρ_{CH_2}) 690

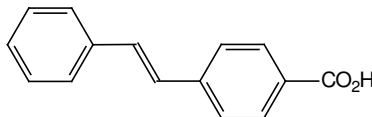
FD-MS:

m/z (%) = 412.5 (100) [$M^{+\cdot}$]

EI-MS:

m/z (%) = 412.4 (100) [$M^{+\cdot}$] 370.2 (45) [$M-C_3H_6$] 286.2 (10) 209.1 (30) [SD] 180.8 (32) [S+1] 179.8 (13) [S] 164.9 (10) [X1] 151.9 (10) [X2]

5.4.9 (E)-4-Styrylbenzoesäure SS



2.39 g (10 mmol) **SE** werden in 35 mL Dioxan gelöst und mit 0.52 g (13 mmol) NaOH in 10 mL Wasser versetzt^[51]. Es wird eine Stunde zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure auf pH 1 eingestellt und am nächsten Tag abgesaugt.

Nach Waschen mit heißem Wasser und Trocknen resultieren 2.26 g (quant.) beiger Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 257 °C (Lit.^[60]: 245 °C).

Wird vor dem Ansäuern abgesaugt, erhält man 1.95 g (79%) **SS** als farbloses Natriumsalz, aus dem Filtrat nach Ansäuern nochmal 0.48 g (21%) freie Säure.

C₁₆H₁₄O₃ [224.26 g/mol]

gef. [%]	C 80.35	H 5.37
ber. [%]	C 80.34	H 5.39

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

δ [ppm] = 7.33/7.39 (d, 2 H, ³J = 16.6 Hz, Db.) 7.63 (d, 2 H, o-H) 7.39 (t, 3 H, m-H) 7.29 (t, 1 H, p-H) 7.70/7.93 (d, 4 H, AA'BB'-System) 12.92 (s, 1 H, CO₂H, fehlt im Na-Salz genauso wie der DMSO-Wasser-Peak)

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆):

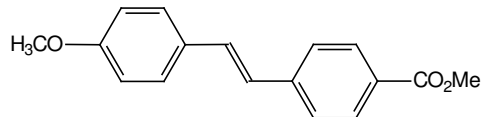
δ [ppm] = 126.6/126.9/127.4/128.4/128.9/129.9/131.1 (ar. und Db.-C_t) 129.4/ 136.6/141.5 (ar. C_q) 167.4 (CO₂H)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3000 (ν_{OH}) 2700 - 2300 (Ober- und Kombinationsschwingungen) 1670 ($\nu_{C=O}$) 1590/1560 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1475 1435 1415 1310 1280 (δ_{OH}) 1175 955 (γ_{CH} trans-Db.) 870 830 770/690 (γ_{C-H} X₁)

EI-MS:

m/z (%) = 224.1 (51) [M⁺] 178.7 (100) [S-1] 177.8 (46) [S-2] 164.8 (3) [X1] 151.7 (13) [X2]

5.4.10 (*E*)-4-(4-Methoxystyryl)benzoesäure MSS

In Analogie zu 5.4.9 werden 9.90 g (37 mmol) **MSE** in 120 mL Dioxan gelöst und mit 1.84 g (46 mmol) NaOH in 40 mL Wasser versetzt. Es wird zwei Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure auf pH 1 eingestellt und am nächsten Tag abgesaugt.

Nach Waschen mit heißem Wasser und Trocknen resultieren 8.77 g (94%) hellgelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 270 °C (Lit.^[61]: 250 - 255 °C).

C ₁₆ H ₁₄ O ₃ [254.28 g/mol]	gef. [%]	C 75.60	H 5.54
	ber. [%]	C 75.57	H 5.55

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆):

δ [ppm] = 3.77 (s, 3 H, OCH₃) 7.16/7.33 (d, 2 H, ³J = 16.5 Hz, Db.) 6.95/7.57/7.66/7.90 (d, 8 H, AA'BB'-Systeme) 12.90 (s, 1 H, CO₂H)

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆):

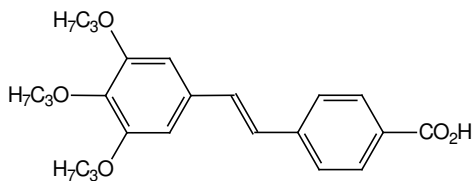
δ [ppm] = 55.3 (OCH₃) 114.4/125.2/126.2/128.3/129.9/130.8 (ar. und Db.-C_t) 129.1/129.4/141.9/159.5 (ar. C_q) 167.2 (CO₂H)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2900 (ν_{OH}) 2700 - 2300 (Ober- und Kombinationsschwingungen) 1670 ($\nu_{C=O}$) 1590/1560/1505 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1455 1435 1415 1310 1280 (δ_{OH}) 1245 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1180 970 oder 960 (γ_{CH} trans-Db.) 875 845 (γ_{C-H} X_{1,4}) 820 790 770 715 (ρ_{CH_2}) 690 650

EI-MS:

m/z (%) = 254.3 (100) [M⁺] 209.3 (7) [SD] 194.0 (26) [MS] 178.9 (17) [S-1] 177.9 (21) [S-2] 165.8 (11) 151.0 (2)

5.4.11 (*E*)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzoesäure PSS

In Analogie zu 5.4.9 werden 1.84 g (4.5 mmol) **PSE** in 40 mL Dioxan gelöst und mit 0.5 g (12.5 mmol) NaOH in 4 mL Wasser versetzt. Es wird zwei Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure auf pH 1 eingestellt und am nächsten Tag abgesaugt.

Nach Waschen mit heißem Wasser und Trocknen resultieren 1.72 g (96%) hellgelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 129 °C.

$C_{24}H_{30}O_5$ [398.49 g/mol]

gef. [%] C 71.88 H 7.79

ber. [%] C 72.34 H 7.59

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 1.03/1.05 (t, 9 H, CH_3) 1.74/1.82 (sx, 6 H, CH_2) 3.95/3.99 (t, 6 H, OCH_2) 6.99/7.12 (d, 2 H, $^3J = 16.2$ Hz, Db.) 6.73 (s, 2 H, Ar.) 7.56/8.07 (d, 4 H, AA'BB'-System)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

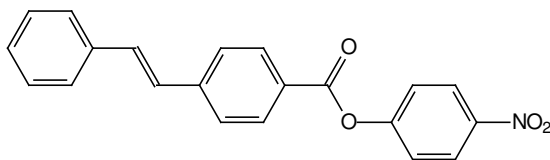
δ [ppm] = 10.6/10.7 (CH_3) 22.4/23.2 (CH_2) 70.0/74.2 (OCH_2) 105.4/126.3/126.5/129.9/131.4 (ar. und Db.- C_t) 129.3/132.1/137.6/141.8/152.8 (ar. C_q) 167.2 (CO_2H)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2940/2860 (ν_{OH} und ν_{CH}) 2700-2300 (Ober- und Kombinationsschwingungen) 1670 ($\nu_{C=O}$) 1600/1570/1495 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1465 1425 1380 1340 1310 1280 (δ_{OH}) 1255 oder 1235/1115 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1180 1060 955 (γ_{CH} trans-Db.) 840 (γ_{C-H} $X_{1,4}$) 810 770 710 (ρ_{CH_2}) 695

EI-MS:

m/z (%) = 398.2 (100) [$M^{+\cdot}$] 356.0 (70) [$M-C_3H_6$] 271.3 (24) 209.1 (9) [SD] 195.4 (8) [MS] 180.8 (12) [S+1] 179.9 (2) [S] 164.8 (4) [X1] 152.3 (23) [X2]

5.4.12 (*E*)-4-Styrylbenzoesäure-(4-nitrophenyl)ester AEN

1.12 g (5 mmol) **SS** werden in einer trockenen Apparatur mit 7 mL Thionylchlorid versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß eine Stunde zum Rückfluß erhitzt. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid im Ölpumpenvakuum abgezogen.

Das rohe Säurechlorid wird sofort in 1.8 mL frisch über KOH destilliertem Pyridin suspendiert und unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß zu 0.83 g (6 mmol, aus Toluol umkristallisiertem) 4-Nitrophenol in 3.5 mL Pyridin getropft^[51]. Es wird zehn Minuten gerührt und zwölf Stunden stehen gelassen. Dann wird auf Eis gegeben, mit konz. Salzsäure angesäuert, mit Wasser neutral gewaschen und abgesaugt.

Es resultieren 1.49 g (86%) farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 191 °C.

C₂₁H₁₅NO₄ [345.45 g/mol]

gef. [%]	C 72.16	H 4.48	N 4.10
ber. [%]	C 73.04	H 4.38	N 4.06

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 7.17/7.25 (d, 2 H, ³J = 16.6 Hz, Db.) 7.54 (d, 2 H, o-H) 7.34 (m, 3 H, m- und p-H) 7.41/7.64/8.16/8.31 (d, 8 H, AA'BB'-Systeme)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

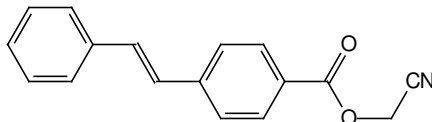
δ [ppm] = 122.6/125.3/126.6/126.9/127.2/128.5/128.8/130.8/132.2 (ar. und Db.-C_t) 127.1/136.5/143.2/145.4/155.8 (ar. C_q) 163.9 (CO₂R)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1730 ($\nu_{C=O}$) 1605 ($\nu_{C=C}$ Db.) 1590/1490 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1520 ($\nu_{s,N=O}$) 1350 ($\nu_{as,N=O}$) 1270 ($\delta_{s,C-O}$ CO₂R) 1210 ($\delta_{as,C-O}$ CO₂R) 1180 1165 1110 1070 1015 965 (γ_{CH} trans-Db.) 895 870 775/700 (γ_{C-H} X₁)

EI-MS:

m/z (%) = 345.1 (5) [M⁺] 209.3 (2) [SD] 207.2 (100) 179.0 (9) [S-1] 178.0 (29) [S-2] 152.1 (4) [X2] 139.0 (5) [HO-C₆H₄-NO₂]

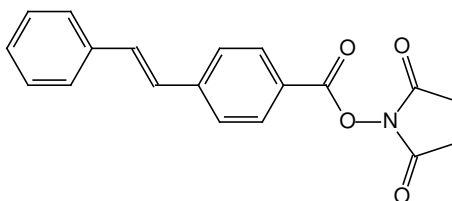
5.4.13 (*E*)-4-Styrylbenzoesäurecyanomethylester AEC

Zu 2.27 g (10 mmol) **SS** und 3.8 mL (14 mmol) frisch über KOH destilliertem Triethylamin in 25 mL siedendem absolutem Essigsäureethylester werden unter Schutzgas 1.06 g (0.9 mL, 14 mmol) Chloracetonitril in 15 mL Essigester getropft^[1]. Es wird zwölf Stunden zum Rückfluß erwärmt. Dann wird in 50 mL Methanol suspendiert, abgesaugt und mit eiskaltem Methanol und Wasser gewaschen.

Das Rohprodukt wird aus 200 mL Toluol umkristallisiert, das Filtrat bis auf ca. 20 mL eingengt und mit PE (40-70) gefällt. Es resultieren 2.17 g (82%) farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 140 °C (unter Zersetzung).

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

δ [ppm] = 5.22 (s, 2 H, CH₂CN) 7.36/7.44 (d, 2 H, ³J = 16.6 Hz, Db.) 7.65 (d, 2 H, o-H) 7.34 (m, 3 H, m- und p-H) 7.77/7.98 (d, 4 H, AA'BB'-System)

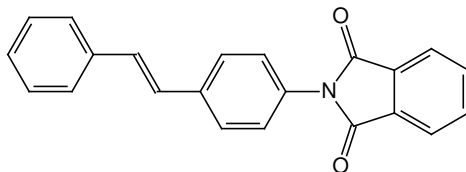
5.4.14 (*E*)-4-Styrylbenzoesäure-[1-(2,5-dioxo)pyrolidinyl]ester AES

0.16 g (0.7 mmol) **SS** werden analog 5.4.12 mit Thionylchlorid ins Säurechlorid überführt. Das rohe Säurechlorid wird in 4 mL Dioxan gelöst und auf 0 °C gekühlt^[35]. Es werden 0.09 g (0.8 mmol) N-Hydroxysuccinimid und 0.07 mL (0.9 mmol) Pyridin zugegeben. Es wird auf 25 °C erwärmt und weitere zwei Stunden gerührt. Nach Destillation wird der gelbe Rückstand in Essigester aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Es resultieren 0.07 g (29%) hellgelber Feststoff.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 3.91 (s, 4 H, CH₂) 7.13/7.19 (d, 2 H, ³J = 16.6 Hz, Db.) 7.53 (d, 2 H, o-H) 7.37 (t, 2 H, m-H) 7.31 (t, 1 H, p-H) 7.55/8.01 (d, 4 H, AA'BB'-System)

5.4.15 (E)-N-[(4-Styryl)phenyl]phthalimid SF

Die Heck-Reaktion nach 5.2.4.1 wird mit 2.6 g (25 mmol) Styrol und 6.04 g (20 mmol) **BPF** in 30 mL DMF, 47 mg (0.2 mmol) Palladiumacetat, 240 mg (0.8 mmol) Tris(*o*-tolyl)phosphin und 2.8 mL (20 mmol) Triethylamin durchgeführt. Der Rückstand des zweiten Filtrates wird aus Chloroform umkristallisiert.

Es resultieren 4.58 g (70%) hellgelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 296 °C.

C₂₂H₁₅NO₂ [325.36 g/mol]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 7.13 (s, 2 H, Db.) 7.61/7.65 (2 H, o-H) 7.29/7.32/7.36 (3 H, m- und p-H) 7.43/7.63 (d, 4 H, AA'BB'-System) 7.79/7.94 (m, 4 H, Phthalimid)

IR (KBr):

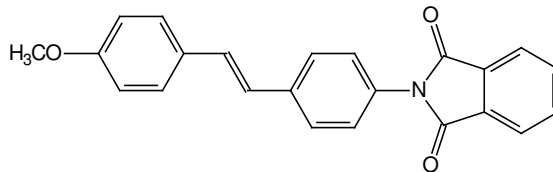
$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1780/1700 ($\nu_{C=O}$) 1600/1510 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1390 1120 1110 1095 1080 965 (γ_{CH} trans-Db.) 885 870 825 (γ_{C-H} X_{1,4}) 755/700 (γ_{C-H} X₁) 725 oder 715 (γ_{C-H} X_{1,2}) 690

FD-MS:

m/z (%) = 325.6 (100) [M⁺]

EI-MS:

m/z (%) = 325.2 (100) [M⁺] 306.0 (19) [M-H₃O] 179.0 (9) [S-1] 177.9 (46) [S-2] 162.3 (4) 150.9 (3)

5.4.16 (*E*)-*N*-[4-(4-Methoxystyryl)phenyl]phthalimid MSF

Die Heck–Reaktion nach 5.2.4.1 wird mit 1.74 g (13 mmol) **MBV** und 3.49 g (10 mmol) **IPF** in 15 mL DMF, 22.5 mg (0.1 mmol) Palladiumacetat, 121.7 mg (0.4 mmol) Tris(*o*-toly)phosphin und 1.4 mL (10 mmol) Triethylamin durchgeführt. Der Rückstand des zweiten Filtrates wird aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 2.18 g (61%) hellgelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 279 °C.

$C_{23}H_{17}NO_3$ [355.39 g/mol]

gef. [%]	C 77.79	H 4.75	N 4.06
ber. [%]	C 77.73	H 4.82	N 3.94

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

δ [ppm] = 3.82 (s, 3 H, OCH_3) 6.99/7.08 (d, 2 H, $^3J_{trans} = 16.6$ Hz, Db.) 6.89/7.42/7.46/7.60 (d, 8 H, AA'BB'-Systeme) 7.79/7.94 (m, 4 H, Phthalimid)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 55.4 (OCH_3) 114.2/123.8/125.6/126.6/126.8/127.9/129.4/134.4 (ar. und Db.- C_t) 129.9/130.4/131.8/137.6 (ar. C_q) 159.5/167.3 (ar. $C_q - O$)

IR (KBr):

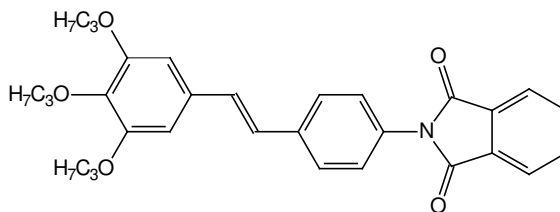
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1775/1710 ($\nu_{C=O}$) 1600/1510 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1385 1250/1040 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1180 1120 1080 965 (γ_{CH} trans-Db.) 885 835 (γ_{C-H} $X_{1,4}$) 820 720 (γ_{C-H} $X_{1,2}$)

FD-MS:

m/z (%) = 355.1 (100) [M^+]

EI-MS:

m/z (%) = 355.1 (100) [M^+] 322.1 (18) [$M-H_2O-CH_3$] 193.0 (6) [SM] 177.5 (8) [S-2] 163.9 (4)

5.4.17 (*E*)-*N*-[4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)phenyl]phthalimid PSF

Die Heck-Reaktion nach 5.2.4.2 wird mit 4.14 g (15 mmol) **PBV** und 4.14 g (12 mmol) **IPF** in 16 mL DMF, 25 mg (0.1 mmol) Palladiumacetat, 123 mg (0.4 mmol) Tris(*o*-tolyl)phosphin und 1.7 mL (12 mmol) Triethylamin durchgeführt. Es wird mehrmals säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 8 x 20 cm, CH₂Cl₂).

Ausbeute: 3.17 g (53%) hellgelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 134 °C.

C₂₃H₁₇NO₃ [499.60 g/mol]

gef. [%]	C 74.57	H 6.63	N 2.88
ber. [%]	C 74.53	H 6.66	N 2.80

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 1.01/1.05 (t, 9 H, CH₃) 1.76/1.84 (sx, 6 H, CH₂) 3.95/3.99 (t, 6 H, OCH₂) 6.98/7.03 (d, 2 H, ³J_{trans} = 16.2 Hz, Db.) 6.72 (s, 2 H, ar. C_t) 7.42/7.48 (d, 4 H, AA'BB'-System) 7.78/7.94 (m, 4 H, Phthalimid)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 10.6 (CH₃) 22.8/23.5 (CH₂) 70.8/75.1 (OCH₂) 105.4/123.7/126.5/126.6/126.9/129.9/134.4 (ar. und Db.-C_t) 130.6/131.8/132.2/137.3 (ar. C_q) 138.5/159.5/167.3 (ar. C_q-O)

IR (KBr):

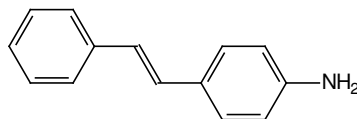
$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2950/2920/2860 (ν_{C-H}) 1760/1710 ($\nu_{C=O}$) 1575/1500 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1465/1425 (δ_{C-H}) 1365 (δ_{s,CH_3}) 1330 1310 1300 1250 oder 1320/1115 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1150 1095 1070 1050 1000 950 (γ_{CH} trans-Db.) 880 865 855 845 825 (γ_{C-H} X_{1,4}) 810 800 790 780 710 (γ_{C-H} X_{1,2}) 695 680

FD-MS:

m/z (%) = 499.7 (28) [M⁺] 331.4 (100)

EI-MS:

m/z (%) = 499.2 (100) [M⁺] 457.2 (45) [M-C₃H₆] 354.1 (21) 325.0 (25) [SF] 177.9 (1) [S-2]

5.4.18 (*E*)-4-Styrylanilin SM**Heck-Reaktion mit 4-Bromanilin**

Die Heck-Reaktion nach 5.2.4.1 wird mit 2.6 g (25 mmol) Styrol und 3.44 g (20 mmol) **BPF** in 30 mL DMF, 47 mg (0.2 mmol) Palladiumacetat, 240 mg (0.8 mmol) Tris(*o*-tolyl)phosphin und 2.8 mL (20 mmol) Triethylamin durchgeführt. Der Rückstand des zweiten Filtrates wird aus Chloroform umkristallisiert.

Es resultieren 1.46 g (37%, Lit.^[34]: 45%) farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 155 °C (Lit.^[62]: 151 °C), der sich beim Stehen an der Luft rot verfärbt.

Hydrazinolyse von SF

1.5 g (4.6 mmol) **SF** in 50 mL Ethanol werden unter Argon mit 4 mL (4.12 g, 80 mmol) Hydrazinhydrat versetzt. Es wird eine Stunde zum Rückfluß erhitzt. Die Mutterlauge wird auf ca. 1/10 eingeeengt und mit derselben Menge Wasser versetzt. In der Kälte fallen schildpattartige Kristalle von **SM**, die abgesaugt und mit eiskaltem Ethanol und Wasser gewaschen werden.

Zum Entfernen restlichen Hydrazins wird aus Ethanol umkristallisiert. Es resultieren 0.46 g (51%) farblose Kristalle.

C₁₄H₁₃N [195.26 g/mol]

gef. [%]	C 85.84	H 7.05	N 7.15
ber. [%]	C 86.12	H 6.71	N 7.17

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

δ [ppm] = 3.72 (s, 2 H, NH₂) 6.93/7.00 (d, 2 H, ³J = 16.4 Hz, Db.) 7.46 (d, 2 H, *o*-H) 7.29 (t, 2 H, *m*-H) 7.20 (t, 1 H, *p*-H) 6.66/7.33 (d, 4 H, AA'BB'-System)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 115.2/125.1/126.1/126.9/127.8/128.6/128.7 (ar. und Db.-C_t) 128.3/137.9/146.1 (ar. C_q)

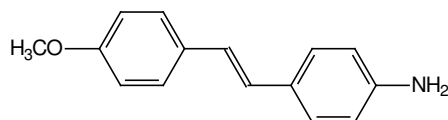
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3430/3350 (ν_{N-H}) 3010 (ν_{C-H}) 1610/1580/1510 ($\nu_{C=C}$ Ar. und δ_{N-H} RNH₂) 1490 1285 1265 1180 970 (γ_{CH} trans-Db.) 825 (γ_{C-H} X_{1,4}) 760/690 (γ_{C-H} X₁)

EI-MS:

m/z (%) = 195.0 (52) [M⁺] 179.0 (3) [S-1] 177.9 (6) [S-2] 164.9 (6) [X1] 151.9 (3) [X2]

106.2 (100)

5.4.19 (E)-4-(4-Methoxystyryl)anilin MSM

Die gelbgrüne Emulsion von 3.0 g (8.44 mmol) **MSF** in 100 mL Ethanol wird unter Argon mit 8 mL (8.24 g, 0.16 mol) Hydrazinhydrat versetzt. Es wird eine Stunde zum Rückfluß erhitzt, wobei ein dicker hellgrauer Niederschlag fällt. Nach dem Abkühlen wird mit Methylenchlorid versetzt und filtriert. Der Filtrerrückstand wird mit Methylenchlorid gewaschen, das Filtrat auf ca. 50 mL eingengt. In der Kälte fällt **MSM**, das abgesaugt und mit eiskaltem Ethanol und Wasser gewaschen wird.

Es resultieren 0.95 g (50%) zartgelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 165 °C (Lit.^[63]: 173 - 174 °C), der sich beim Stehen an der Luft rot verfärbt.

C ₁₅ H ₁₅ NO [225.29 g/mol]	gef. [%]	C 79.80	H 6.73	N 6.31
	ber. [%]	C 79.97	H 6.71	N 6.22

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆):

δ [ppm] = 3.73 (s, 3 H, OCH₃) 5.23 (s, 2 H, NH₂) 6.82/6.88 (d, 2 H, ³J = 16.2 Hz, Db.) 6.54/7.22/6.89/7.41 (d, 8 H, AA'BB'-Systeme)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

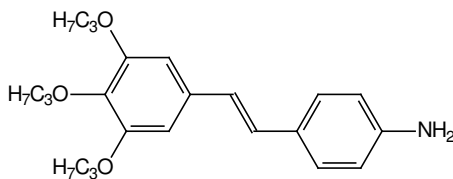
δ [ppm] = 55.3 (OCH₃) 114.1/115.2/124.7/126.7/127.2/127.4 (ar. und Db.-C_t) 128.4/130.8/145.8/158.8 (ar. C_q)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3320 (ν_{N-H}) 2980 (ν_{C-H}) 2810 (ν_{C-H} OCH₃) 1590/1500 ($\nu_{C=C}$ Ar. und δ_{N-H} RNH₂) 1450 1425 1290 1260 1245/1025 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1170 960 (γ_{CH} trans-Db.) 825 (γ_{C-H} X_{1,4}) 745

FD-MS:

m/z (%) = 225.2 (100) [M⁺]

5.4.20 (*E*)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)anilin PSM

3.17 g (6.3 mmol) **PSF** werden in 70 mL Ethanol in der Wärme gelöst und unter Argon mit 8 mL (8.24 g, 0.16 mol) Hydrazinhydrat versetzt. Es wird eine Stunde zum Rückfluß erhitzt, wobei ein dicker hellgrauer Niederschlag fällt. Es wird heiß filtriert, das Filtrat sofort nochmals filtriert. Aus diesem Filtrat kristallisiert in der Kälte sauberes **PSM**.

Es resultieren 1.42 g (61%) hellgelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 122 °C, der sich beim Stehen an der Luft rot verfärbt.

$C_{23}H_{31}NO_3$ [369.50 g/mol]	gef. [%]	C 74.98	H 8.49	N 3.91
	ber. [%]	C 74.76	H 8.46	N 3.79

 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 1.00/1.04 (t, 9 H, CH_3) 1.75/1.83 (sx, 6 H, CH_2) 3.93/3.97 (t, 6 H, OCH_2) 6.82/6.86 (d, 2 H, $^3J = 16.2$ Hz, Db.) 6.66 (s, 2 H, Ar.) 6.73/7.31 (d, 4 H, AA'BB'-System)

 ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

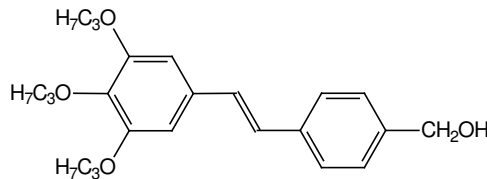
δ [ppm] = 10.6 (CH_3) 22.8/23.5 (CH_2) 70.7/75.1 (OCH_2) 104.9/115.6/125.6/127.6/127.7 (ar. und Db.- C_t) 128.6/133.1/137.8/145.1/153.2 (ar. C_q)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3420/3320 (ν_{N-H}) 3010/2970/2860 (ν_{C-H}) 1615 ($\nu_{C=C}$ Db.) 1595/1580/1505 ($\nu_{C=C}$ Ar. und δ_{N-H} RNH_2) 1465 1430 1385 1340 1315 1285 1255/1240 oder 1210/1120 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1170 1155 1055 995 960 oder 950 (γ_{CH} trans-Db.) 910 830 (γ_{C-H} $X_{1,4}$) 815 800 890 970 725 (ρ_{CH_2}) 700

FD-MS:

m/z (%) = 369.2 (100) [M^+]

5.4.21 (*E*)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzylalkohol PSL

5.01 g (12.1 mmol) **PSE** in 25 mL THF werden mit 413 mg (10.9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter Eiskühlung versetzt. Danach wird drei Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird mit 10 mL Wasser abgebrochen und mit 10%iger Salzsäure neutralisiert. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, die wässrige ausgeethert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, 8 x 20 cm, CH₂Cl₂) resultieren 3.87 g (83%) beiger Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 90 °C.

C ₂₄ H ₃₂ O ₄ [384.51 g/mol]	gef. [%]	C 74.81	H 8.38
	ber. [%]	C 74.97	H 8.39

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 1.02/1.05 (t, 9 H, CH₃) 1.76/1.83 (sx, 6 H, CH₂) 3.94/3.97 (t, 6 H, OCH₂) 4.67 (s, 2 H, CH₂OH) 6.95/6.98 (d, 2 H, ³J = 16.4 Hz, Db.) 6.70 (s, 2 H, Ar.) 7.32/7.46 (d, 4 H, AA'BB'-System)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

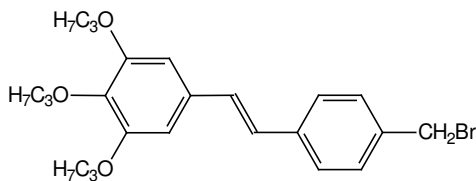
δ [ppm] = 10.6 (CH₃) 22.7/23.5 (CH₂) 70.8/75.1 (OCH₂) 65.1 (CH₂OH) 105.3/126.5/127.3/127.4/128.9 (ar. und Db.-C_t) 132.5/136.8/138.3/140.1/153.3 (ar. C_q)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3200 (ν_{O-H}) 2960/2860 (ν_{C-H}) 1580/1505 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1470/1430 (δ_{C-H}) 1385 (δ_{s,CH_3}) 1345 1260 1240 1225 1125 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1060 965 (γ_{CH} trans-Db.) 840 820 (γ_{C-H} X_{1,4}) 770 700

EI-MS:

m/z (%) = 384.2 (100) [M^{+·}] 342.0 (71) [M-C₃H₆] 240.1 (26) 223.2 (25) 209.0 (62) [SD] 193.9 (13) [MS] 180.7 (44) [S+1] 164.8 (42) [X1] 151.9 (60) [X2]

5.4.22 (*E*)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzylbromid PSB

3.78 g (9.8 mmol) **PSL** werden in 60 mL Toluol auf 0 °C gekühlt. Dazu werden langsam 1.5 g (5.6 mmol) Phosphortribromid getropft. Es wird eine halbe Stunde bei 0 °C und zwei Stunden bei 25 °C gerührt, wobei sich phosphorige Säure absetzt. Die Reaktion wird mit 15 mL Wasser abgebrochen, die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 3.82 g (87%) gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 81 °C.

$C_{24}H_{31}BrO_3$ [447.41 g/mol]

gef. [%] C 64.45 H 7.02

ber. [%] C 64.43 H 6.98

 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 1.03/1.06 (t, 9 H, CH_3) 1.75/1.85 (sx, 6 H, CH_2) 3.96/3.99 (t, 6 H, OCH_2) 4.50 (s, 2 H, CH_2Br) 6.95/7.01 (d, 2 H, $^3J = 16.2$ Hz, Db.) 6.71 (s, 2 H, Ar.) 7.36/7.45 (d, 4 H, AA'BB'-System)

 ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 10.6 (CH_3) 22.8/23.5 (CH_2) 70.8/75.1 (OCH_2) 33.6 (CH_2Br) 126.9/129.7 (Db.- C_t) 105.4/126.7/129.4 (ar. C_t) 129.0/132.3/136.8/137.7/153.3 (ar. C_q)

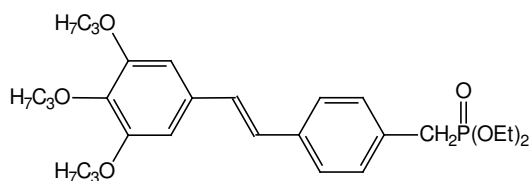
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2930/2860 (ν_{C-H}) 1580/1500 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1470/1430 (δ_{C-H}) 1385 (δ_{s,CH_3}) 1345 1315 1260 1230/1110 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1190 1060 1005 965 (γ_{CH} trans-Db.) 945 835 (γ_{C-H} $X_{1,4}$) 820 (γ_{C-H} $X_{1,3}$) 700 625 ($R-Br$ -Gerüstschwingungen)

FD-MS:

m/z (%) = 446.8/448.8 (100) [M^+] 813.7/815.7 (6) [$2M^+-Br$] 895.7/897.7 (6) [$2M^+$], jeweils mit Br-Isotopenmuster

5.4.23 (*E*)-4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzylphosphonsäurediethylester PSP



3.82 g (8.5 mmol) **PSB** und 20 g (120 mmol) Triethylphosphit werden in einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion 5.2.1 umgesetzt.

Ausbeute: 4.28 g (quant.) sehr zähes gelbgrünes Öl.

$C_{28}H_{41}O_6P$ [504.60 g/mol]

gef. [%]	C 66.71	H 8.17
ber. [%]	C 66.65	H 8.19

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 1.01/1.04/1.22 (t, 9 H, CH_3) 1.75/1.82 (sx, 6 H, CH_2) 3.97 (m, 6 H, $^3J_{P,H} = ^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, OCH_2 und $POCH_2$) 3.12 (d, 2 H, CH_2P) 6.92/6.95 (d, 2 H, $^3J = 16.4$ Hz, Db.) 6.68 (s, 2 H, Ar.) 7.26/7.41 (m, 4 H, AA'BB'-System)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

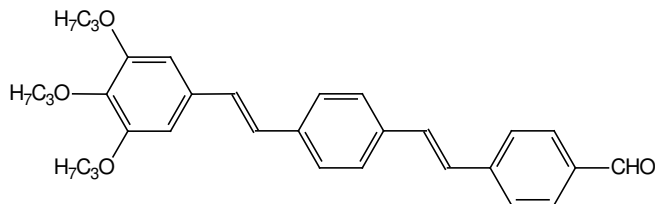
δ [ppm] = 10.5/10.6 (CH_3) 22.7/23.5 (CH_2) 70.7/75.1 (OCH_2) 16.3/16.4 (CH_3) 62.1/62.2 ($POCH_2$) 32.6/34.5 (CH_2P) 105.3/126.4/126.5/127.2/128.8/130.0/130.1 (ar. und Db.- C_t) 130.7/130.8/132.5/136.1/138.3/153.3 (ar. C_q)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3010/2960/2870 (ν_{C-H}) 1570/1500 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1465/1425 (δ_{C-H}) 1380 (δ_{s,CH_3}) 1345 1330 1315 1235 (ν_{C-O} Ar-O-R und $\nu_{P=O}$) 1120 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1050/1020 (ν_{P-O} und ν_{C-O} P-O-R) 955 (γ_{CH} trans-Db.) 850 (γ_{C-H} $X_{1,4}$) 810 (γ_{C-H} $X_{1,3}$) 760 730 (ρ_{CH_2}) 685 620

FD-MS:

m/z (%) = 505.1 (100) [M^{+}] 1010.4 (5)

5.4.24 (*E,E*)-4-[4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)styryl]benzaldehyd PQD

Die Wittig-Horner-Reaktion 5.2.2.2 wird mit 1.38 g (12.3 mmol) Kalium-*tert*-butylat, 1.84 g (8.8 mmol) Terephthalaldehydmonodiethylacetal und 4.15 g (8.2 mmol) **PSP** in insgesamt 60 mL THF durchgeführt. Das Acetal wird nach 5.2.3 in 150 mL Chloroform gespalten.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, 12 x 7 cm, erst Toluol, dann Et₂O) und anschließendem Umkristallisieren aus Cyclohexan resultieren 1.86 g (47%) orangegelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 154 °C.

C₃₂H₃₆O₄ [484.63 g/mol]

gef. [%]	C 79.33	H 7.58
ber. [%]	C 79.31	H 7.49

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 1.03/1.05 (t, 9 H, CH₃) 1.74/1.84 (sx, 6 H, CH₂) 3.95/3.97 (t, 6 H, OCH₂) 6.96/7.03/7.12/7.23 (d, 2 H, ³J = 16.2 Hz, Db.) 6.72 (s, 2 H, Ar.) 7.50 (d, 4 H, AA'BB'-System, mittlerer Ring) 7.63/7.84 (d, 4 H, AA'BB'-System, Ar-CHO) 9.97 (s, 2 H, CHO)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

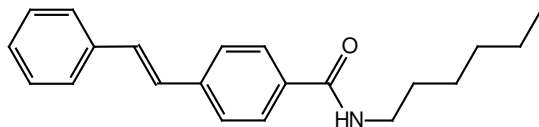
δ [ppm] = 10.5/10.6 (CH₃) 22.7/23.5 (CH₂) 70.7/75.1 (OCH₂) 126.9/127.0/129.4/131.7 (Db.-C_t) 105.3/126.7/126.8/127.3/130.2 (ar. C_t) 132.3/135.2/135.6/137.6/138.5/143.4/153.3 (ar. C_q) 191.5 (CHO)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3010/2963/2934/2876 (ν_{C-H}) 1699 ($\nu_{C=O}$) 1584/1507 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1470/1433 (δ_{C-H}) 1389 (δ_{s,CH_3}) 1344 1330 1244/1124 (ν_{C-O} Ar-O-R) 1167 1062 960 (γ_{CH} trans-Db.) 824 (γ_{C-H} X_{1,4}) 810 (γ_{C-H} X_{1,3}) 720 (ρ_{CH_2}) 623 536

FD-MS:

m/z (%) = 485.0 (100) [M⁺]

5.4.25 *N*-Hexyl-4-[(*E*)-styryl]benzamid SMA-H

0.87 g (3.9 mmol) **SS**, 0.33 g (3.3 mmol) Hexylamin und 0.76 g (6.6 mmol) *N*-Hydroxysuccinimid werden in einer trockenen Apparatur in 30 mL DMF gelöst und entgast. Dazu werden langsam unter Stickstoffatmosphäre 0.68 g (3.3 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 10 mL DMF (ebenfalls entgast) getropft. Nach etwa zwei Stunden beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoff zwölf Stunden bei 25 °C gerührt. Dann wird von entstandenem Dicyclohexylharnstoff filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum auf etwa ein Viertel eingengt. Mit Wasser wird eine Mischung aus **SMA-H** und **SS** gefällt, die säulenchromatographisch (Kieselgel, 10 x 10 cm, erst Toluol : Essigester 1 : 1, dann Aceton) getrennt wird.

Es resultieren 1.0 g (98%) farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 161 °C.

$C_{21}H_{25}NO$ [307.43 g/mol]

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

δ [ppm] = 0.88 (t, 3 H, CH_3) 1.32 (m, 6 H, CH_2) 1.60 (quintett, 2 H, CH_2) 3.43 (q, 2 H, NCH_2) 6.17 (s, 1 H, NH) 7.10/7.14 (d, 2 H, $^3J = 16.6$ Hz, Db.) 7.27 (d, 1 H, p-H) 7.35 (t, 2 H, m-H) 7.50 (t, 2 H, o-H) 7.51/7.54 (d, 6 H, AA'BB'-System)

 ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 14.0/22.6/26.7/29.7/31.5/40.1 (Hexylrest) 126.5/126.7/127.3/127.5/128.1/128.7/130.5 (ar. und Db.- C_t) 133.5/136.8/140.3 (ar. C_q) 167.1 (CONH)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3341 (ν_{N-H}) 3017/2954/2927/2851 (ν_{C-H}) 1629/1533/1503 ($\nu_{C=O}/\nu_{C=C}$ Ar.) 1468/1448 (δ_{C-H}) 1311 1275 1186 1149 1108 1074 963 (γ_{CH} trans-Db.) 953 873 831 (γ_{C-H} $X_{1,4}$) 768/691 (γ_{C-H} X_1) 742 725 (ρ_{CH_2})

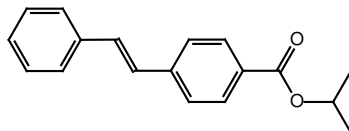
FD-MS:

m/z (%) = 307.3 (100) [M^+]

HR-ESI-MS:

m/z = 330.1820 [$M + Na$] $^+$; Abweichung: 4.2 ppm

Referenz: NaI/CsI-Standardlösung; Referenzpeak: m/z = 322.7782

5.4.26 (*E*)-4-Styrylbenzoesäureisopropylester SMA-P

Es ist ein farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 69 °C.

C₁₈H₁₈O₂ [266.33 g/mol]

gef. [%] C 79.20 H 6.77

ber. [%] C 81.17 H 6.81

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

δ [ppm] = 1.35/1.37 (d, 6 H, CH₃) 5.24 (septett, 1 H, CH) 7.12/7.18 (d, 2 H, ³J = 16.6 Hz, Db.) 7.27 (t, 1 H, p-H) 7.36 (t, 2 H, m-H) 7.52 (d, 2 H, o-H) 7.54/8.01 (d, 4 H, AA'BB'-System)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 21.9 (CH₃) 68.3 (CH) 126.2/126.8/127.6/128.2/128.8/129.9/131.0 (ar. und Db.-C_t) 129.7/136.8/141.6 (ar. C_q) 167.1 (CO₂R)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3440 (ν_{O-H}) 3028/2983/2938/2872 (ν_{C-H}) 1706 ($\nu_{C=O}$) 1602 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1412 (δ_{C-H}) 1347 (δ_{s,CH_3}) 1275/1105 (δ_{C-O} CO₂R) 1174 ($\nu_{as,C-O}$) 958 (γ_{CH} trans-Db.) 874 774/695 (γ_{C-H} X₁) 742 (ρ_{CH_2})

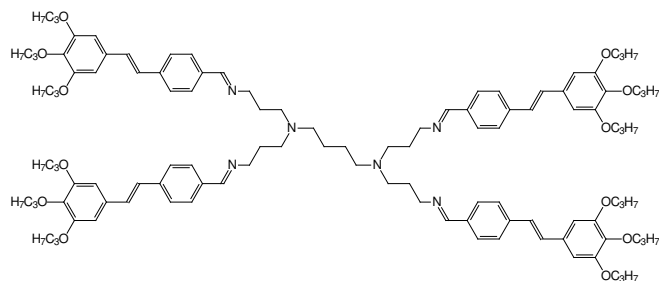
FD-MS:

m/z (%) = 266.3 (100) [M⁺]

5.5 Synthese der Dendrimere

5.5.1 all-(*E*)-N,N,N',N'-[3-(4-[3,4,5-Tripropoxystyryl]benzylimino)propyl]-butan-1,4-diamin PSDS1

12 – Cascade : [1,6-diazahehexan] : [4-(2-azopentyliden)-1-phenylen-(5-((*E*)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen)] : 4-oxabutan



1.530 g (4 mmol) **PSD** und 0.316 g (1 mmol) Astramol **DAB-Am-4** werden in wenig trockenem Lösungsmittel gelöst. Dieses wird am Rotationsverdampfer entfernt und das entstandene Dendrimer anschließend noch mindestens eine halbe Stunde unter reduziertem Druck weiter erwärmt. Das gelbliche, zähe Öl wird aus Ethanol umkristallisiert.

Es resultieren 1.15 g (65%) hellgelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 92 °C.

$C_{112}H_{152}N_6O_{12}$ [1774.47 g/mol]

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 1.02/1.04 (t, 36 H, CH_3) 1.76/1.82 (sx, 24 H, CH_2) 3.93/3.96 (t, 24 H, OCH_2) 1.40/2.40 (je 4 H) 2.50/3.61 (je 8 H) 6.95/7.02 (d, 8 H, $^3J = 16$ Hz, Db.) 6.69 (s, 8 H, Ar.) 7.49/7.66 (d, 16 H, AA'BB'-System) 8.23 (s, 8 H, $CH=N$)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 10.5 (CH_3) 22.7/23.5 (CH_2) 70.7/75.1 (OCH_2) 25.1/28.3/51.6/53.9/59.8 (CH_2CH_2N) 105.4/126.5/126.9/128.4/132.2 (ar. und Db.- C_t) 130.1/135.3/138.5/139.5/153.3 (ar. C_q) 160.7 ($CH=N$)

IR (KBr):

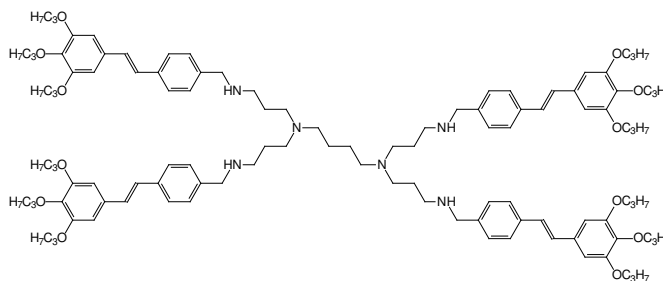
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3430 (Wasser) 3024/2962/2935/2873 (ν_{C-H}) 1641 ($\nu_{C=C}$ Db.) 1602/1581/1503 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1463 1433 (δ_{C-H}) 1387 1338 1230/1121 (ν_{C-O} Ar-O-R) 959 (γ_{CH} trans-Db.) 825 (γ_{C-H} $X_{1,4}$)

FD-MS:

m/z (%) = 1775.2 (75) $[M^{+\cdot}]$ 1353.0 (25) $[RHNC_4H_8NR_2]$ 914.7 (100) $[R_2NC_4H_8]$ 860.7 (44) $[R_2NH]$ 760.5 (23) 550.4 (45) 491.3 (75) $[RHNC_4H_8]$ 421.3 (56) 398.2 (26) 382.2 (98) $[ArCH=NH]$; R = ArCH=NC₃H₆

**5.5.2 all-(E)-N,N,N',N'-[3-(4-[3,4,5-Tripropoxystyryl]benzylamino)propyl]butan-1,4-diamin
PSDR1**

12 – Cascade : [1,6-diazahexan] : [4-(2-azapentyliden)-1-phenylen-(5-((E)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen)] : 4-oxabutan



2.45 g (6.4 mmol) **PSD** und 253.5 mg (0.8 mmol) Astramol **DAB-Am-4** werden in wenig trockenem Lösungsmittel gelöst. Dieses wird am Rotationsverdampfer entfernt und das entstandene Dendrimer anschließend noch mindestens eine halbe Stunde unter reduziertem Druck weiter erwärmt.

Zur Reduktion wird die erhaltene Schiffsche Base in 15 mL trockenem Tetrahydrofuran (THF) gelöst, vorsichtig unter Eiskühlung mit 228 mg (6.0 mmol) LiAlH₄ versetzt und acht Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird durch langsame Zugabe von 10 mL Wasser abgebrochen. Wenn der Lithiumkomplex vollständig abreagiert hat, wird in eine Soxhlet-Hülse überführt und mit 250 mL Diethylether acht Stunden extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird säulenchromatographisch (Kieselgel, 8 x 8 cm, 1. CH₂Cl₂, 2. Aceton, 3. MeOH : Et₃N 10 : 1) gereinigt.

Es resultieren 0.75 g (53%) sehr zähes, hellgelbes Öl.

C₁₁₂H₁₆₀N₆O₁₂ [1782.53 g/mol]

¹H-NMR (300 MHz, (CD₃)₂C=O):

δ [ppm] = 1.02/1.03 (t, 36 H, CH₃) 1.70/1.78 (sx, 24 H, CH₂) 3.89/3.96 (t, 24 H, OCH₂)

1.39/2.33 (je 4 H) 1.60/2.42/2.61 (je 8 H) 2.76 (s, H₂O und NH) 3.70 (s, 8 H, CH₂-NH)
7.09 (d, 8 H, ³J = 16 Hz, Db.) 6.83 (s, 8 H, Ar.) 7.32/7.45 (d, 16 H, AA'BB'-System)

¹³C-NMR (75 MHz, (CD₃)₂C=O):

δ [ppm] = 10.8 (CH₃) 23.4/24.1 (CH₂) 70.9/75.1 (OCH₂) 25.9/28.3/48.5/53.1/54.1/54.8
(CH₂CH₂N) 105.9/126.9/128.2/128.9/129.1 (ar. und Db.-C_t) 129.0/133.6/136.7/138.8/
154.0 (ar. C_q)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3435 (Wasser) 3020/2963/2936/2875/2804 (ν_{C-H}) 1585/1506 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1461
1436 (δ_{C-H}) 1382 1338 1233/1118 (ν_{C-O} Ar-O-R) 961 (γ_{CH} trans-Db.) 829 (γ_{C-H} X_{1,4})

FD-MS:

m/z (%) = 1785.1 (100) [M⁺] 893.2 (13) [M²⁺]

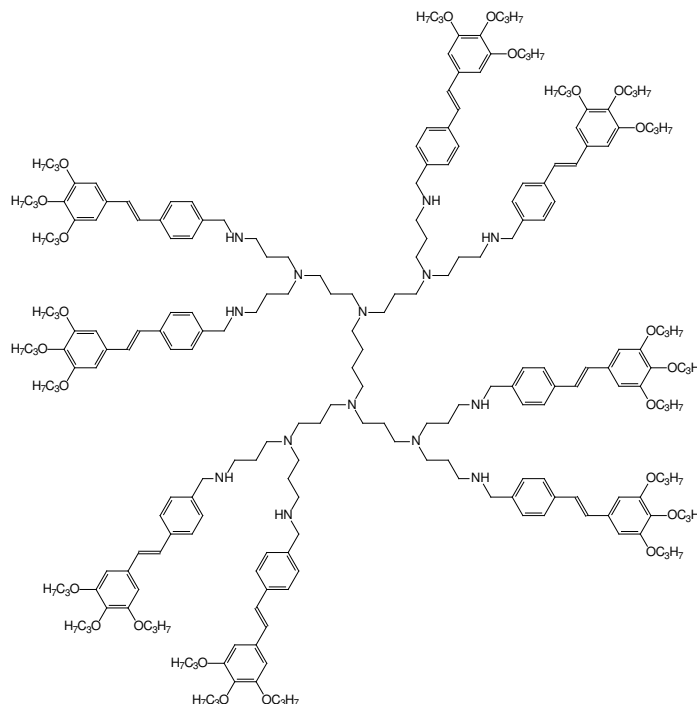
MALDI-TOF (Dithranol, AgTFA):

m/z = 1888.2 [M + Ag]⁺ 1368.9 874.6 491.2 367.2 [ArCH₂]

Probe:Matrix:Lösungsmittel = 10:10:1

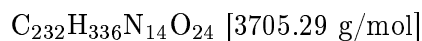
5.5.3 all-(*E*)-N,N,N',N'-[3-bis-(3-[4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)benzylamino]aminopropyl)propyl]butan-1,4-diamin PSDR2

24 – Cascade : [1,6-diazahehexan] : [1-azabutyliden] : [4-(2-azapentyliden)-1-phenylen-(5-((*E*)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen)] : 4-oxabutan



2.11 g (5.5 mmol) **PSD** und 213.3 mg (0.28 mmol) Astramol **DAB-Am-8** werden in wenig Lösungsmittel gelöst. Dieses wird am Rotationsverdampfer entfernt und das entstandene Dendrimer anschließend noch mindestens eine halbe Stunde unter reduziertem Druck weiter erwärmt.

Zur Reduktion wird die erhaltene Schiffsche Base in 15 mL trockenem Tetrahydrofuran (THF) gelöst, vorsichtig unter Eiskühlung mit 186 mg (4.9 mmol) LiAlH_4 versetzt und acht Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird durch langsame Zugabe von 10 mL Wasser abgebrochen. Wenn der Lithiumkomplex vollständig abreagiert hat, wird in eine Soxhlet-Hülse überführt und mit 250 mL Diethylether acht Stunden extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, dann wird säulenchromatographisch gereinigt.



FD-MS:

m/z (%) = 384.1 (100) [$M^{+\cdot}$ von PSL]

ESI-TOF:

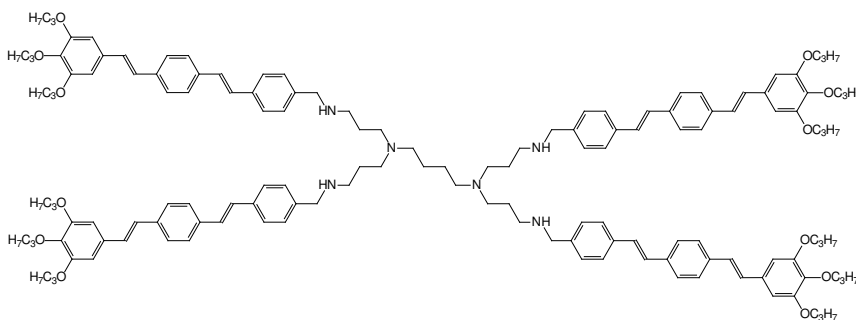
m/z (%) = 423.2 (72) [PSL + K^+] 791.5 (100) [Core + Na^+] 1159.8 (42) [Core + Stilben + Na^+] 1528.1 (3) [Core + 2 Stilbene + Na^+]

MALDI-TOF:

m/z (%) = 384.3 [$M^{+\cdot}$ von PSL] 493.3 [PSL + Ag^+] 861.5 [Core + Ag^+ - NH_2] 1229.8 [Core + 1 Stilben + Ag^+ - NH_2] 1492.0 [Core + 2 Stilbene + H^+ - NH_2] 1598.1 [Core + 2 Stilbene + Ag^+ - NH_2] 1861.4 [Core + 3 Stilbene + H^+ - NH_2] 1983.4 [Core + 3 Stilbene + Ag^+] 2351.8 [Core + 4 Stilbene + Ag^+] 2718.5 [Core + 5 Stilbene + Ag^+] 3087.7 [Core + 6 Stilbene + Ag^+]

**5.5.4 all-(E)-N,N,N',N'-[3-(4-[4-(3,4,5-Tripropoxystyryl)styryl]benzylamino)propyl]butan-1,4-diamin
PQDR1**

12 – Cascade : [1,6-diazahehexan] : [4-(2-azaheptyliden)-1-phenylen-(4-((E)-1-ethenyl)-1-phenylen-(5-((E)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen))]: 4-oxabutan



726.0 mg (1.5 mmol) **PQD** und 110.0 mg (0.35 mmol) Astramol **DAB-Am-4** werden in wenig Lösungsmittel gelöst. Dieses wird am Rotationsverdampfer entfernt und das entstandene Dendrimer anschließend noch mindestens eine halbe Stunde unter reduziertem Druck weiter erwärmt.

Zur Reduktion wird die erhaltene Schiffsche Base in 15 mL trockenem Tetrahydrofuran (THF) gelöst, vorsichtig unter Eiskühlung mit 76 mg (2 mmol) $LiAlH_4$ versetzt und acht Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird durch langsame Zugabe von 10 mL Wasser abgebrochen. Nach Phasentrennung und Entfernen des Lösungsmittels wird umkristallisiert.

C₁₄₄H₁₈₄N₆O₁₂ [2191.07 g/mol]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 1.02/1.06 (t, 36 H, CH₃) 1.74/1.83 (sx, 24 H, CH₂) 3.95/3.98 (t, 24 H, OCH₂)
1.36/2.36 (je 4 H) 1.63/2.43/2.62 (je 8 H) 3.73 (s, 8 H, CH₂-NH) 6.95/6.97/7.03/7.05
(d, 16 H, ³J = 15.8/16.2 Hz, Db.) 6.70 (s, 8 H, Ar.) 7.27/7.44/7.45 (d, 32 H, AA'BB'-
Systeme)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

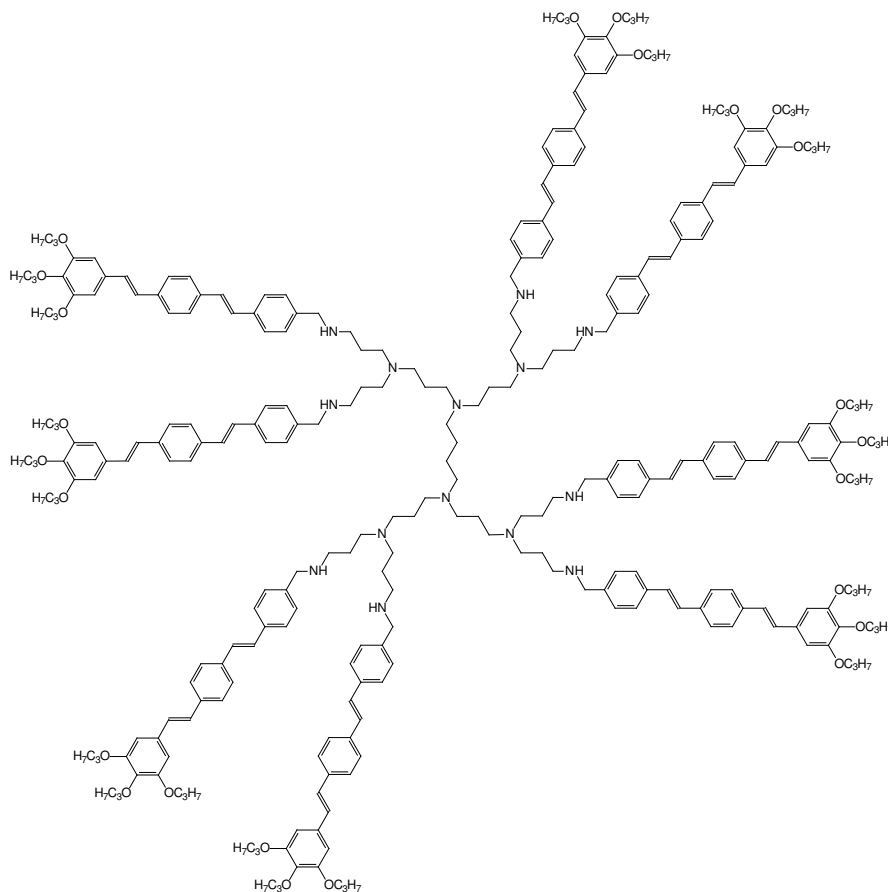
δ [ppm] = 10.6 (CH₃) 22.8/23.5 (CH₂) 70.7/75.1 (OCH₂) 25.1/27.5/48.2/52.4/ 53.9/54.1
(CH₂CH₂N) 105.3/126.5/126.7/126.8/127.3/127.8/128.2/128.5/128.7 (ar. und Db.-C_t)
132.5/135.9/136.5/136.7/138.4/140.1/153.3 (ar. C_q)

FD-MS:

m/z (%) = 2195.3 (100) [M⁺] 1098.3 (92) [M²⁺]

5.5.5 all-(*E*)-N,N,N',N'-[3-bis-(3-[4-(4-[3,4,5-Tripropoxystyryl]styryl)benzylamino]aminopropyl)propyl]butan-1,4-diamin PQDR2

24 – Cascade : [1,6-diazahehexan] : [1-azabutyliden] : [4-(2-azapentyliden)-1-phenylen-(4-((*E*)-1-ethenyl)-1-phenylen-(5-((*E*)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen))] : 4-oxabutan



659.2 mg (1.3 mmol) **PQD** und 109.8 mg (0.14 mmol) Astramol **DAB-Am-8** werden in wenig Lösungsmittel gelöst. Dieses wird am Rotationsverdampfer entfernt und das entstandene Dendrimer anschließend noch mindestens eine halbe Stunde unter reduziertem Druck weiter erwärmt.

Zur Reduktion wird die erhaltene Schiffsche Base in 15 mL trockenem Tetrahydrofuran (THF) gelöst, vorsichtig unter Eiskühlung mit 76 mg (2 mmol) LiAlH_4 versetzt und acht Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird durch langsame Zugabe von 10 mL Wasser abgebrochen. Nach Phasentrennung und Entfernen des Lösungsmittels wird um-

kristallisiert.

$C_{296}H_{384}N_{14}O_{24}$ [4522.38 g/mol]

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 1.01 (t, 72 H, CH_3) 1.75/1.82 (sx, 48 H, CH_2) 3.93/3.96 (t, 48 H, OCH_2) 1.41 (4 H) 1.60 (24 H) 2.40 (36 H) 2.59 (16 H) 3.70 (s, 16 H, CH_2-NH) 6.95/7.02 (m, 32 H, $^3J = 15.8$ Hz, Db.) 6.69 (s, 16 H, Ar.) 7.25/7.42/7.43 (d, 64 H, AA'BB'-Systeme)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

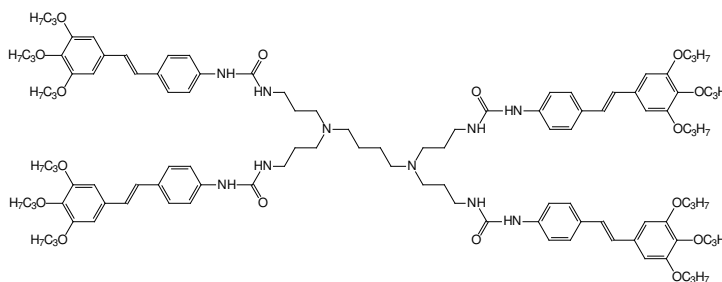
δ [ppm] = 10.6 (CH_3) 22.8/23.5 (CH_2) 70.7/75.1 (OCH_2) 27.5/29.7/48.2/52.3/53.9/56.1/77.2 (CH_2CH_2N) 105.3/126.5/126.7/126.8/127.3/127.8/128.2/128.4/128.7 (ar. und Db.- C_t) 132.5/135.9/136.5/136.7/138.4/153.3 (ar. C_q)

ESI-MS:

m/z (%) = 1595.1 (2) 1068.7 (100) 1011.7 (5) 822.6 (4) 720.5 (3) 469.3 (19) 427.3 (4)

5.5.6 all-(*E*)-N,N,N',N'-[3-(4-[3,4,5-Tripropoxystyryl]toluidinocarbonyl)-aminopropyl]butan-1,4-diamin PSDH1

12 – Cascade : [1,6-diazahehexan] : [4-(1,3-aza-2-oxohexyliden)-1-phenylen-(5-((*E*)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen)] : 4-oxabutan



418.2 mg (1.4 mmol, 10% Überschuss bezogen auf **PSM**) Bis(trichlormethyl)carbonat (Triphosgen) werden in 7 mL trockenem Methylenchlorid vorgelegt und mit Eis gekühlt^[39]. Dazu werden unter Schutzgas aus einem Feindosiertropftrichter innerhalb von drei Stunden 1.42 g (3.8 mmol, 20% Überschuss bezogen auf **DAB-Am-4**) **PSM** und 0.59 mL (4.2 mmol) Triethylamin in 24 mL Methylenchlorid getropft. Nach anschließender Lösungsmitteldestillation wird überschüssiges Triethylamin und ev. noch vorhandener Überschuss Phosgen im Ölpumpenvakuum abgezogen. Dabei werden zwei mit Propanol

bestückte Kühlfallen zwischen Apparatur und Pumpe geschaltet, damit beim Auftauen das Phosgen sofort abreagieren kann.

Der dunkelrote Feststoff wird sofort in 5 mL trockenem Methylenchlorid gelöst und unter Schutzgas mit 243.3 mg (0.8 mmol) Astramol **DAB-Am-4** in 10 mL Methylenchlorid versetzt. Es wird zwölf Stunden bei 25 °C gerührt. Zum Entfernen des Überschusses Isocyanat wird dann mit 4 mL Methanol versetzt und nochmal einen Tag gerührt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, 4.5 x 8 cm, 1. Essigester, 2. Methanol : Triethylamin = 10 : 1) und anschließendem langsamen Abdampfen des Triethylamins resultiert ein beiger Feststoff (1.3 g, 93%) mit einem Schmelzpunkt von 137 °C.

$C_{112}H_{156}N_{10}O_{16}$ [1898.52 g/mol]

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 0.84 (t, 36 H, CH_3) 1.56/1.62 (sx, 24 H, CH_2) 3.73/3.76 (t, 24 H, OCH_2) 1.76/3.12 (je 8 H) 2.93 (12 H) 6.49 (s, 8 H, Db. oder Ar.) 6.70 (s, 12 H, Ar. oder Db. und NH) 7.18/7.31 (d, 16 H, AA'BB'-System) 8.80 (8 H, NH)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 10.5 (CH_3) 22.7/23.4 (CH_2) 70.6/75.0 (OCH_2) 21.3/24.3/36.7/50.7/52.2 (CH_2CH_2N) 104.9/118.7/126.9/127.1 (ar. und Db.- C_t) 131.4/132.7/137.9/139.1/153.2/156.5 (ar. C_q)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3320 (ν_{N-H} /Wasser) 3028/2967/2939/2875 (ν_{C-H}) 1677/1543 ($\nu_{C=O}$ CONH) 1593/1515 ($\nu_{C=C}$ Ar.) 1469 1430 (δ_{C-H}) 1386 1318 1226/1121 (ν_{C-O} Ar-O-R) 958 (γ_{CH} trans-Db.) 831 (γ_{C-H} $X_{1,4}$)

FD-MS:

m/z (%) = 1903.8 (68) [M^+] 1506.4 (13) 978.7 (20) 951.5 (31) 924.5 (38) 395.8 (100) [Ar-NH-CO]

6 Literaturverzeichnis

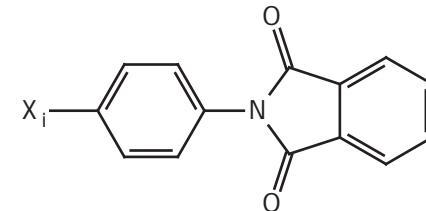
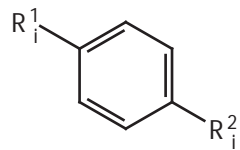
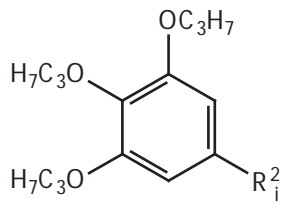
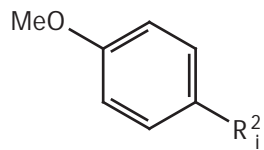
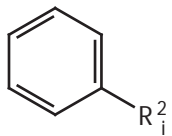
- [1] Th. Lifka, Diplomarbeit, Mainz **1990**
- [2] H. Kretschmann, Dissertation, Mainz **1992**
- [3] A. Tompert, Diplomarbeit, Tübingen **1993**
- [4] K. Müller, Dissertation, Mainz **1995**
- [5] R. Petermann, Diplomarbeit, Mainz **1997**
- [6] M. Fetten, Dissertation, Mainz **1998**
- [7] M. Schwertel, Dissertation, Mainz **1998**
- [8] M. Lehmann, Dissertation, Mainz **1999**
- [9] H. Detert, Habilitation, Mainz **2001**
- [10] M. Schäfer, Dissertation, Berlin **2002**
- [11] H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425
- [12] H. Meier, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1903 und zit. Lit.
- [13] (a) H. Meier, H. Kretschmann, M. Lang, *J. prakt. Chem* **1994**, *336*, 297
(b) M. Lehmann, B. Schartel, M. Hennecke, H. Meier, *Tetrahedron* **1999**, *55* 13377
- [14] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155
- [15] C. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010
- [16] E. M. M. de Brabander–van den Berg, E. W. Meijer *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1370
- [17] C. Wörner, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1367
- [18] G. R. Newkome, G. R. Baker, J. K. Young, J. G. Traynham, *J. Polym. Sci. A* **1993**, *31*, 641
- [19] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications*, VCH, Weinheim, New York **2001**
- [20] S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 76
- [21] J. S. Rutt, *Dendrimers and Nanotechnology: a Patent Explosion* National Nanotechnology Initiative Conference, Washington D.C., 29.04.**2002**

- [22] K.-H. Haas, F. Hutter, P. Warnke, J. Wengel, *Produktion von und mit Nanomaterialien* (Hrsg.: Fraunhofer–Institut für Silicatforschung und Fraunhofer–Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung im Auftrag des BMBF) **2003**
- [23] H. Eickenbusch, A. Hoffknecht, D. Holtmannspötter, V. Wagner, A. Zweck, *Ansätze zur technischen Nutzung der Selbstorganisation* (Hrsg.: VDI–Technologiezentrum im Auftrag des BMBF) **2003**, 48
- [24] B. Bruchmann, *Baummoleküle im Nanomaßstab: Dendrimere für neue Drucksysteme und Autolacke* http://www.colour-europe.de/pf_812_forschung_nano-4.htm, Verlag Phänomen Farbe, **2003**
- [25] V. Wagner, D. Wechsler, *Nanobiotechnologie II: Anwendungen in der Medizin und Pharmazie* (Hrsg.: VDI–Technologiezentrum GmbH im Auftrag des BMBF) **2004**, 50
- [26] S. J. Wang, M. Brechbiel, E. C. Wiener, *Investigative Radiology* **2003**, 38, 662
- [27] K. Hittmair in *Fortbildung Orthopädie: die ASG-Kurse der DGOT* (Hrsg.: A. B. Imhoff) **2001**, 5, 3
- [28] C. U. Herborn, M. Schmidt, O. Bruder, E. Nagel, K. Shamsi, J. Barkhausen, *Radiology* **2004**, 233, 567
- [29] (a) G. Wittig, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 505
(b) G. Wittig, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 671
- [30] (a) L. Horner, H. Hoffmann, A. G. Wippel, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 61
(b) L. Horner, H. Hoffmann, A. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2499
- [31] (a) J. E. McMurry, M. P. Flemming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4708
(b) T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041
(c) S. Tyrlik, I. Wolchowicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2147
(d) A. Fürstner, A. Hupperts, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4468
- [32] (a) A. E. Siegrist, *Helv.* **1967**, 50, 906
(b) A. E. Siegrist, H. R. Meyer, *Helv.* **1969**, 52, 1282
(c) A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer, K. Weber, *Helv.* **1969**, 52, 2521
- [33] (a) H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1133
(b) R. F. Heck, *Org. Reakt.* **1982**, 27, 345
- [34] C. B. Ziegler, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2941
- [35] F. Vögtle, L. De Cola, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 699
- [36] S. Gabriel, *Chem. Ber.* **1878**, 11, 2260
- [37] D. H. Wadsworth, O. E. Schupp, E. J. Seus, J. A. Ford, Jr., *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 680
- [38] H. Eckert, B. Forster, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 922

- [39] V. Penicaud, C. Maillet, P. Janvier, M. Pipelier, B. Bujoli, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1745
- [40] R. A. W. Johnstone, B. J. Millard, *Z. Naturforschg.* **1966**, *21a*, 604
- [41] R. A. W. Johnstone, S. D. Ward, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 1805
- [42] M. J. Bishop, I. Flemming, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1712
- [43] F. W. McLafferty, R. Kornfeld, W. F. Haddon, K. Levsen, I. Sakai, P. F. Bente III, S. Tsai, H. D. R. Schuddemage, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3886
- [44] H. Güsten, L. Klasinc, V. Kramer, J. Marsel, *Org. Mass Spectrom* **1974**, *8*, 323
- [45] G. Holzmann, J. K. Terlouw, C. E. C. A. Hop, P. C. Burgers, *Org. Mass Spectrom* **1985**, *21*, 105
- [46] J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, MacGraw–Hill, New York, **1970**
- [47] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899 und 4907
- [48] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902
- [49] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209 und 221
- [50] N. L. Allinger <http://europa.chem.uga.edu>
- [51] Organikum 20. Auflage **1996**
- [52] T. Okamoto, K. Kobayashi, S. Oka, S. Tamimoto, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4897
- [53] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1993**, 1287
- [54] F. Picard, E. Baston, W. Reichert, R. W. Hartmann, *Bioorg. Med. Chem.* **2000**, *8*, 1479
- [55] A. C. Freydank, M. G. Humphrey, R. W. Friedrich, B. Luther–Davies, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1425
- [56] (a) P. Warner, R. Sutherland, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6294
(b) W. J. Ward, Jr., W. E. Mc Ewen, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 493
- [57] J. Castells et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1979**, 1
- [58] G. Manecke, S. Lüttke, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 700
- [59] G. P. Schiemenz, M. Finzenhagen, *Liebigs Ann.* **1981**, 1476
- [60] F. Bell, D. H. Warning, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1024
- [61] S. Vaday, H. C. Geiger, B. Cleary, J. Perlstein, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 321

[62] P. Pfeiffer, S. Sergiewskaja, *Chem. Ber.* **1911**, *44*, 1107

[63] P. Pfeiffer, *Chem. Ber.* **1915**, *48*, 1777



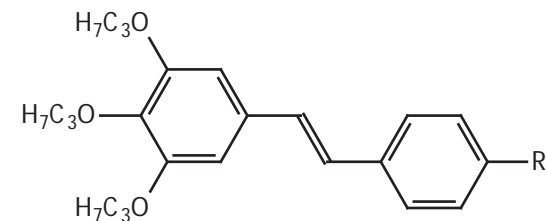
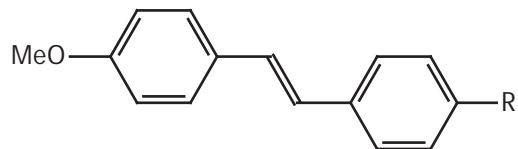
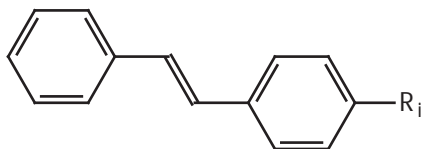
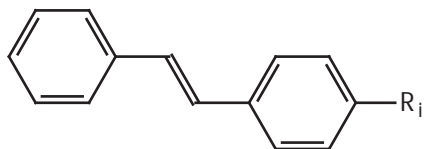
	R _i ²
BP	CH ₂ PO ₃ E _t ₂

	R _i ²
MBB	CH ₂ Br
MBP	CH ₂ PO ₃ E _t ₂

	R _i ²
PBE	CO ₂ Et
PBL	CH ₂ OH
PBD	CHO
PBV	CH=CH ₂
PBB	CH ₂ Br
PBP	CH ₂ PO ₃ E _t ₂

	R _i ¹	R _i ²
TE	Me	CO ₂ Me
BTE	CH ₂ Br	CO ₂ Me
EBP	CO ₂ Me	CH ₂ PO ₃ E _t ₂

	X _i
BPF	Br
IPF	I

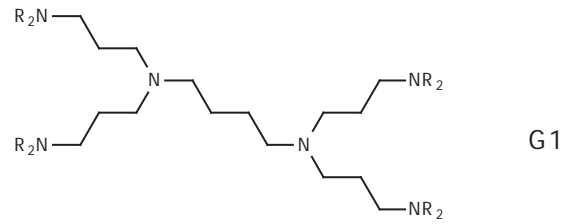
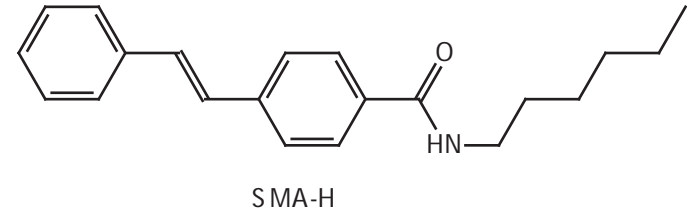
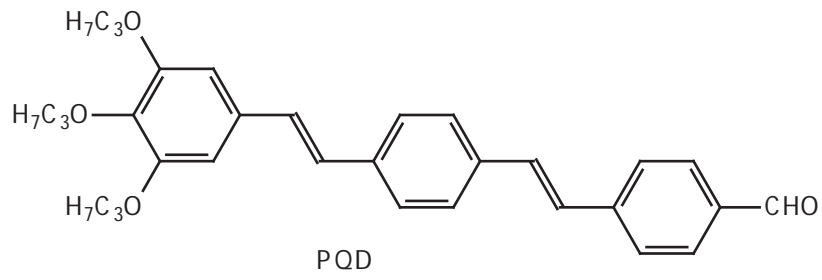


	R _i
MS	Me
SE	CO ₂ Et
SS	CO ₂ H
SD	CHO
SM	NH ₂
SF	

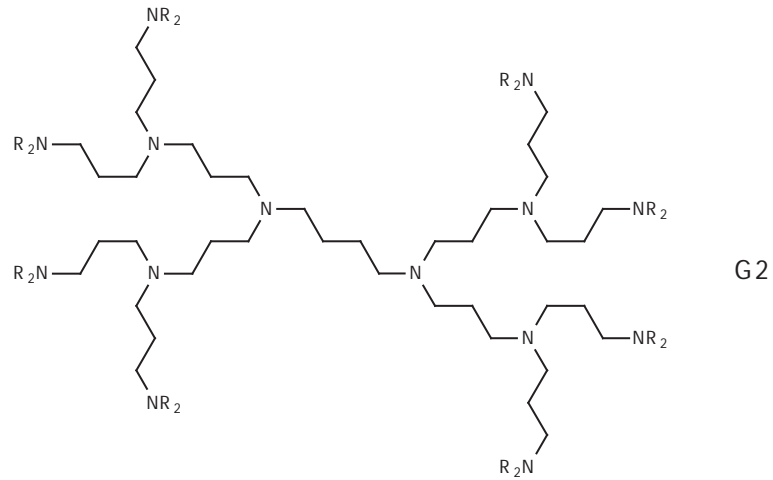
	R _i
AEC	
AES	
AEN	

	R _i
MSE	CO ₂ Et
MSS	CO ₂ H
MSD	CHO
MSM	NH ₂
MSF	

	R _i
PMS	Me
PSE	CO ₂ Et
PSL	CH ₂ OH
PSB	CH ₂ Br
PSP	CH ₂ PO ₃ E _t ₂
PSS	CO ₂ H
PSD	CHO
PSM	NH ₂
PSF	



und



	NR_2
SDA	
PSDA	
MSDS	
PSDS	
PSDR	
PQDR	
PSDH	