

# Squaraine mit verlängerter Konjugation

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

Ralf Petermann  
geb. in Mainz

Mainz 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1997 bis April 2001 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität angefertigt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Synthese</b>	<b>5</b>
2.1	Übersicht über die bisherigen Synthesen symmetrischer Squaraine . . . . .	5
2.2	Synthese der symmetrischen Squaraine . . . . .	10
2.2.1	Synthese der N,N-Dialkylaniline . . . . .	12
2.2.2	Synthese der N,N-Dialkylaminothiazole . . . . .	14
2.2.3	Synthese der Alkylferrocene . . . . .	15
2.2.4	Vilsmeier-Formylierung . . . . .	16
2.2.5	Synthese des Dendrons von Fréchet-Typ . . . . .	18
2.2.6	Synthese der Styrylverbindungen . . . . .	19
2.2.7	Entschützung . . . . .	29
2.2.8	Kondensationsreaktion . . . . .	31
2.2.9	Charakterisierung der symmetrischen Squaraine . . . . .	34
2.3	Übersicht über die bisherigen Synthesen unsymmetrischer Squaraine . . . . .	45
2.4	Synthese der unsymmetrischen Squaraine . . . . .	49
2.4.1	Darstellung der p-Alkoxybenzaldehyde . . . . .	51
2.4.2	Darstellung der p-Bromstyrylverbindungen . . . . .	51
2.4.3	Synthese der Semiquadratsäureester . . . . .	52
2.4.4	Synthese der Semiquadratsäuren . . . . .	57
2.4.5	Kondensationsreaktion . . . . .	60
2.4.6	Charakterisierung der unsymmetrischen Squaraine . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Eigenschaftsuntersuchungen</b>	<b>68</b>
3.1	Untersuchung der Solvatochromie . . . . .	68
3.2	Untersuchung des Aggregationsverhaltens . . . . .	79
3.2.1	Untersuchung der Aggregation in Lösung . . . . .	79
3.2.2	Festkörperabsorptionsmessungen . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>89</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>95</b>
5.1	Allgemeine Angaben . . . . .	95
5.2	Dihexylmalonsäurediethylester <b>12</b> . . . . .	96
5.3	2-Hexyloctancarbonsäure <b>13</b> . . . . .	96
5.4	LiAlH <sub>4</sub> -Reduktion . . . . .	97
5.4.1	7-Hydroxymethyltridecan <b>14</b> . . . . .	97
5.4.2	3,5-Dimethoxybenzylalkohol <b>46</b> . . . . .	97
5.4.3	3,5-Bis(allyloxy)benzylalkohol <b>47</b> . . . . .	97
5.4.4	3,5-Bis(hexyloxy)benzylalkohol <b>38b</b> . . . . .	98
5.4.5	3,5-Bis[3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy]benzylalkohol <b>41</b> . . . . .	99
5.5	Synthese der Bromalkane . . . . .	99
5.5.1	3-Brommethylheptan <b>11</b> . . . . .	99

5.5.2	7-Brommethyltridecan	<b>15</b>	100
5.5.3	3,5-Dimethoxybenzylbromid	<b>48</b>	100
5.5.4	3,5-Bis(hexyloxy)benzylbromid	<b>39</b>	101
5.5.5	3,5-Bis(3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy)benzylbromid	<b>42</b>	101
5.5.6	3,5-Bis(allyloxy)benzylbromid	<b>49</b>	102
5.6	Arbuzov-Reaktion		103
5.6.1	3,5-Dimethoxybenzylphosphonsäurediethylester	<b>50</b>	103
5.6.2	4-Brombenzylphosphonsäurediethylester	<b>70</b>	103
5.6.3	3,5-Bis(allyoxy)benzylphosphonsäurediethylester	<b>51</b>	103
5.7	Veretherungen		104
5.7.1	3,5-Bis(allyloxy)benzoesäuremethylester	<b>45</b>	104
5.7.2	3,5-Bis(hexyloxy)benzoesäuremethylester	<b>38a</b>	104
5.7.3	4-Propoxybenzaldehyd	<b>74</b>	105
5.7.4	4-[(6-Hydroxyhexyl)oxy]benzaldehyd	<b>75</b>	105
5.7.5	3,5-Bis(3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy)benzoesäuremethylester	<b>40</b>	106
5.7.6	4-[3,5-Bis(3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy)benzyloxy]benzaldehyd	<b>43</b>	107
5.8	Synthese der 2-(Dialkylamino)-1,3-thiazole		108
5.8.1	N,N-Dibutylthioharnstoff	<b>20</b>	108
5.8.2	N,N-Dihexylthioharnstoff	<b>21</b>	108
5.8.3	2-(Dibutylamino)-4-methyl-1,3-thiazol	<b>22</b>	109
5.8.4	2-(Dihexylamino)-1,3-thiazol	<b>23</b>	109
5.9	Synthese des Diaminostilbens		110
5.9.1	( <i>E</i> )-1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)ethen	<b>90</b>	110
5.9.2	( <i>E</i> )-1-(2,4-Diaminophenyl)-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen	<b>91</b>	111
5.9.3	( <i>E</i> )-1-[2,4-Di(N,N-dihexylamino)phenyl]-2-(3,5-dimethoxyphenyl)-ethen	<b>92</b>	112
5.10	Synthese der N,N-Dialkylaniline		113
5.10.1	N,N-Dihexylanilin	<b>16</b>	113
5.10.2	N,N-Bis(2-ethylhexyl)anilin	<b>17</b>	113
5.10.3	N,N-Bis(2-hexyloctyl)anilin	<b>18</b>	113
5.10.4	N,N-Bis(2-hexyloctyl)-3,5-dimethoxyanilin	<b>19</b>	114
5.11	Synthese der Alkylferrocene		115
5.11.1	[(1-Ethyl-1-methyl)pentyl]ferrocen	<b>24</b>	115
5.11.2	1,1'-Didodecanoylferrocen	<b>25</b>	116
5.11.3	1,1'-Didodecanoyl-3,3'-didodecylferrocen	<b>27</b>	117
5.11.4	1,1'-Didodecylferrocen	<b>26</b>	118
5.11.5	1,1',3,3'-Tetradodecylferrocen	<b>28</b>	118
5.12	Vilsmeier-Formylierung mit Dimethylformamid		119
5.12.1	4-(Dihexylamino)benzaldehyd	<b>29</b>	119
5.12.2	2-(Dihexylamino)-1,3-thiazol-5-carbaldehyd	<b>33</b>	120
5.12.3	4-[Bis(2-ethylhexyl)amino]benzaldehyd	<b>30</b>	120
5.12.4	4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]benzaldehyd	<b>31</b>	121
5.12.5	2-(Dibutylamino)-4-methyl-1,3-thiazol-5-carbaldehyd	<b>32</b>	122
5.13	Synthese der Ferrocencarbaldehyde		122
5.13.1	Ferrocencarbaldehyd	<b>34</b>	122

5.13.2	1'-[(1-Ethyl-1-methyl)pentyl]ferrocencarbaldehyd	<b>35</b>	123
5.13.3	3,1'-Didodecylferrocencarbaldehyd	<b>36</b>	124
5.13.4	2,4,1',3'-Tetradodecylferrocencarbaldehyd	<b>37</b>	125
5.14	Horner-Reaktion mit NaH als Base		126
5.14.1	( <i>E</i> )-1-(4-Bromphenyl)-2-(4-propoxyphenyl)ethen	<b>76</b>	126
5.14.2	( <i>E</i> )-1-[4-(Dihexylamino)phenyl]-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen	<b>52</b>	127
5.14.3	( <i>E</i> )-1-{4-[Bis(2-ethylhexyl)amino]phenyl}-2-(3,5-dimethoxyphenyl)-ethen	<b>53</b>	128
5.14.4	( <i>E</i> )-1-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}-2-(3,5-dimethoxyphenyl)-ethen	<b>54</b>	129
5.14.5	( <i>E</i> )-1-[2-(Dibutylamino)-4-methyl-1,3-thiazol-5-yl]-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen	<b>55</b>	130
5.14.6	( <i>E</i> )-1-[3,5-Bis(allyloxy)phenyl]-2-{(3,1'-didodecyl)ferrocenyl}ethen	<b>56</b>	131
5.14.7	( <i>E</i> )-1-[3,5-Bis(allyloxy)phenyl]-2-(2,4,1',3'-tetradodecylferrocenyl)-ethen	<b>57</b>	132
5.14.8	( <i>E</i> )-1-(4-Bromphenyl)-2-[4-(6-hydroxyhexyloxy)phenyl]ethen	<b>77</b>	133
5.15	Horner-Reaktion mit Kalium- <i>tert</i> -butylat als Base		134
5.15.1	( <i>E</i> )-1-[2-(Dihexylamino)-1,3-thiazol-5-yl]-2-(3,5-dimethoxyphenyl)-ethen	<b>58</b>	134
5.15.2	( <i>E</i> )-1-(4-Bromphenyl)-2-ferrocenylethen	<b>79</b>	135
5.15.3	( <i>E</i> )-1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-2-{1'-[(1-ethyl-1-methyl)pentyl]ferrocenyl}ethen	<b>59</b>	136
5.15.4	( <i>E</i> )-1-(4-Bromphenyl)-2-[4-(dihexylamino)phenyl]ethen	<b>78</b>	137
5.16	( <i>E</i> )-1-[3,5-Bis(allyloxy)phenyl]-2-(4-{3,5-bis[3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy]benzyloxy}phenyl)ethen	<b>60</b>	138
5.17	( <i>E</i> )-1-(4-Bromphenyl)-2-{4-[6-(diphenyl- <i>tert</i> -butylsilyloxy)-hexyloxy]phenyl}ethen	<b>80</b>	139
5.18	Methyletherspaltung mit BBr <sub>3</sub>		140
5.18.1	N,N-Bis(2-hexyloctyl)-3,5-dihydroxyanilin	<b>61</b>	140
5.18.2	( <i>E</i> )-1-[4-(Dihexylamino)phenyl]-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen	<b>62</b>	141
5.18.3	( <i>E</i> )-1-{4-[Bis(2-ethylhexyl)amino]phenyl}-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen	<b>63</b>	141
5.18.4	( <i>E</i> )-1-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}-2-(3,5-dihydroxyphenyl)-ethen	<b>64</b>	142
5.18.5	( <i>E</i> )-1-[2-(Dibutylamino)-4-methyl-1,3-thiazol-5-yl]-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen	<b>65</b>	143
5.18.6	( <i>E</i> )-1-[2-(Dihexylamino)-1,3-thiazol-5-yl]-2-(3,5-dihydroxyphenyl)-ethen	<b>66</b>	144
5.19	Spaltung der Allylschutzgruppen		145
5.19.1	( <i>E</i> )-1-(4-{3,5-Bis[3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy]benzyloxy}phenyl)-2-{3,5-dihydroxyphenyl}ethen	<b>44</b>	145
5.19.2	( <i>E</i> )-1-{(3,1'-Didodecyl)ferrocenyl}-2-(3,5-dihydroxyphenyl)-ethen	<b>68</b>	146
5.19.3	( <i>E</i> )-1-(3,5-Dihydroxyphenyl)-2-{2,4,1',3'-tetradodecylferrocenyl}ethen	<b>69</b>	147

5.20	( <i>E</i> )-1-(3,5-Dihydroxyphenyl)-2-{1'-[(1-ethyl-1-methyl)pentyl]-ferrocenyl}ethen <b>67</b> . . . . .	148
5.21	Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Semiquadratsäureester . . . . .	149
5.21.1	( <i>E</i> )-3-Methoxy-4-{4-[2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]phenyl}cyclobuten-1,2-dion <b>81</b> . . . . .	149
5.21.2	3-Ferrocenyl-4-methoxycyclobuten-1,2-dion <b>84</b> . . . . .	150
5.21.3	( <i>E</i> )-3-{4-[2-Ferrocenylethenyl]phenyl}-4-methoxycyclobuten-1,2-dion <b>85</b> . . . . .	151
5.21.4	( <i>E</i> )-3-{4-[2-(4-[6-( <i>t</i> -Butyldiphenylsilyloxy)hexyloxy]phenyl)ethenyl]phenyl}-4-methoxycyclobuten-1,2-dion <b>82</b> . . . . .	152
5.21.5	( <i>E</i> )-3-(4-{2-[4-(Dihexylamino)phenyl]ethenyl}phenyl)-4-methoxy-1,2-cyclobutendion <b>83</b> . . . . .	153
5.22	Synthese der Semiquadratsäuren . . . . .	154
5.22.1	( <i>E</i> )-3-Hydroxy-4-{4-[2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]phenyl}cyclobuten-1,2-dion <b>86</b> . . . . .	154
5.22.2	3-Ferrocenyl-4-hydroxy-1,2-cyclobuten-1,2-dion <b>88</b> . . . . .	155
5.22.3	( <i>E</i> )-3-{4-[2-Ferrocenylethenyl]phenyl}-4-hydroxy-1,2-cyclobuten-dion <b>89</b> . . . . .	156
5.22.4	( <i>E</i> )-3-{4-[2-(4-(6-Hydroxyhexyloxy)phenyl)ethenyl]phenyl}-4-hydroxy-1,2-cyclobutendion <b>87</b> . . . . .	157
5.23	Darstellung der unsymmetrischen Squaraine . . . . .	158
5.23.1	( <i>E, E</i> )-1-{4-[(4- <i>N,N</i> -Dihexylaminophenyl)ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl}-3-{4-[2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]phenyl}squarain <b>71</b> . . . . .	158
5.23.2	( <i>E, E</i> )-1-{4-[[4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl]ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl}-3-{4-[2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]phenyl}squarain <b>72</b> . . . . .	159
5.23.3	( <i>E</i> )-1-{4-[2-(4-(6-Hydroxyhexyloxy)phenyl)ethenyl]phenyl}-3-{4-[bis(2-hexyloctyl)]amino-2,6-dihydroxyphenyl}squarain <b>73</b> . . . . .	160
5.24	Darstellung der symmetrischen Squaraine . . . . .	161
5.24.1	( <i>E, E</i> )-Bis{4-[2-[4-(dihexylamino)phenyl]ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl}squarain <b>2</b> . . . . .	161
5.24.2	( <i>E, E</i> )-Bis(4-[2-{4-[bis(2-ethylhexyl)amino]phenyl}ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl)squarain <b>3</b> . . . . .	162
5.24.3	( <i>E, E</i> )-Bis{4-[2-{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl}squarain <b>4</b> . . . . .	163
5.24.4	( <i>E, E</i> )-Bis{4-[2-[2-(dihexylamino)-1,3-thiazol-5-yl]ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl}squarain <b>6</b> . . . . .	164
5.24.5	( <i>E, E</i> )-Bis{4-[2-[2-(dibutylamino)-4-methyl-1,3-thiazol-5-yl]-ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl}squarain <b>5</b> . . . . .	165
5.24.6	Bis{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]-2,6-dihydroxyphenyl}squarain <b>1</b> . . . . .	166
5.24.7	( <i>E, E</i> )-Bis{4-[2-(4-{3,5-bis[3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy]benzyloxy}phenyl)ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl}squarain <b>10</b> . . . . .	167
5.24.8	( <i>E, E</i> )-Bis{2,6-dihydroxyphenyl-4-(2-{1'-[(1-ethyl-1-methyl)pentyl]-ferrocenyl}ethenyl)}squarain <b>7</b> . . . . .	168
5.24.9	( <i>E, E</i> )-Bis{4-(2-{(3,1'-didodecyl)ferrocenyl}ethenyl)-2,6-dihydroxyphenyl}squarain <b>8</b> . . . . .	169

5.24.10	( <i>E, E</i> )-Bis{2,6-dihydroxyphenyl-4-(2-{2,4,1',3'-tetradodecylferrocenyl}-ethenyl)}squarain <b>9</b> . . . . .	170
5.25	Nebenprodukte . . . . .	171
5.25.1	( <i>E</i> )-1,2-Di{2-(dibutylamino)-5-[( <i>E</i> )-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethenyl]-1,3-thiazol-4-yl}ethen . . . . .	171
<b>6</b>	<b>Anhang</b> . . . . .	<b>172</b>
6.1	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	172
6.2	Synthetisierte Verbindungen . . . . .	173

# 1 Einleitung

Eine Gruppe von Farbstoffen, die vor 35 Jahren entdeckt wurde und in den letzten Jahren besondere Beachtung erfuhr, sind die Squaraine. Als Squaraine bezeichnet man 1,3-disubstituierte Quadratsäurederivate, die eine intensive Absorption im sichtbaren bis in den nahen infraroten Bereich besitzen.

Ausgangspunkt für die Synthese der Squaraine war die Darstellung der Quadratsäure im Jahre 1959 von Cohen, Lacher und Park<sup>[1]</sup>. Im gleichen Jahr wurde die erste Semi-quadratsäure<sup>[2]</sup>, 4-Phenyl-3-hydroxycyclobuten-1,2-dion, synthetisiert.

Die ersten Synthesen von Squarainen gelangen schließlich 1965 Treibs und Jakob durch die Umsetzung elektronenreicher Aromaten, wie den Dimethylpyrrolen, mit Quadratsäure<sup>[3]</sup> (Abbildung 1.1) zu 1,3-Bis(pyrrolyl)squarainen.

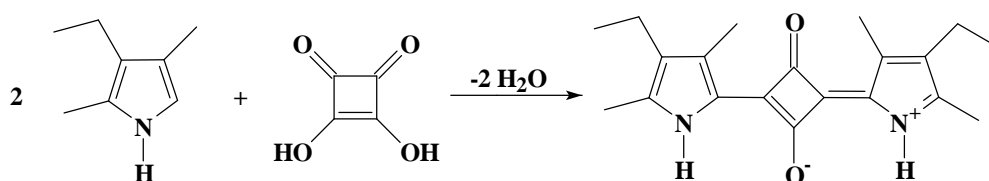


Abb. 1.1: Synthese eines pyrrolsubstituierten Squarains nach Treibs und Jakobs<sup>[3]</sup>

In der Folgezeit wurden zahlreiche elektronenreiche Aromaten, wie Phloroglucin, Resorcin, Azulen, Gujazulen, N,N-Dialkylaniline, Benzothiazole und Benzoselenazole mit Quadratsäure zu symmetrischen Squarainen umgesetzt<sup>[4]–[8]</sup>. Treibs und Jakob gelang 1968 die erste gezielte Synthese von unsymmetrischen Squarainen. Man bezeichnet mit diesem Begriff Quadratsäurederivate, deren Substituenten sich in der 1- und der 3-Position unterscheiden.

Ebenfalls im Jahr 1968 führten Sprenger und Ziegenbein die idealisierte, die delokalisierte Form zur Beschreibung der elektronischen Struktur des Vierrings ein<sup>[5]</sup> (Abbildung 1.2).

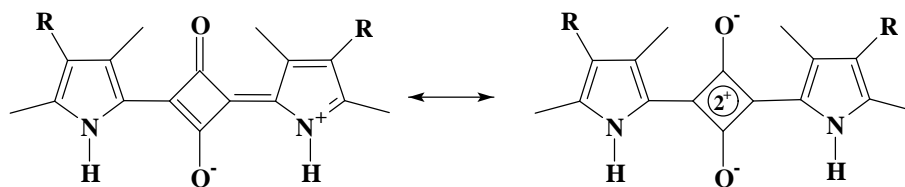


Abb. 1.2: Grenzstrukturen pyrrolsubstituierter Squaraine

Die elektronische Struktur der Squaraine wurde in der Vergangenheit intensiv diskutiert. Die in Abbildung 1.2 angegebene dipolare Cyanin-Struktur entspricht dabei einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton. Die dem Vierring benachbarten Aromaten sollten aufgrund der Delokalisierung der



positiven Ladung einen partiell chinoiden Charakter besitzen. Dies würde eine erhöhte Rotationsbarriere zwischen dem Vierring und dem Aromaten zur Folge haben. Gestützt wird die Cyaninstruktur durch MNDO-Rechnungen der Grundzustandsgeometrie, die einen deutlich chinoiden Charakter der Squaraine zeigen<sup>[6]</sup>. Die Cyaninstruktur läßt sich auch dadurch belegen, daß Rotationsisomere von Squarainen nachgewiesen wurden<sup>[7]</sup>. Hingegen spricht die starke Tieffeldverschiebung aller Vierringkohlenstoffatome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum für eine aromatische Struktur des Vierrings, wie sie die in der Abbildung 1.2 auf der rechten Seite angegebene Formel besitzt<sup>[7]</sup>. Auf diesen Punkt wird im Verlaufe der Arbeit noch näher eingegangen.

Für die hier beschriebene Substanzklasse existierten zunächst verschiedene Bezeichnungen, wie zum Beispiel 3-Oxo-1-cyclobutenolate oder Cyclobutendyliumdiolate<sup>[8]</sup>. Später setzte sich jedoch die von Schmidt gewählte Bezeichnung Squarain<sup>[9]</sup> durch. Diese Bezeichnung setzt sich aus dem englischen Wort Squaric-Acid für Quadratsäure und dem Wort Betain zusammen. Mit Betainen bezeichnet man Moleküle, die sowohl ein positives als auch ein negatives Ladungszentrum aufweisen.

Von besonderem technischen Interesse waren zunächst die Bis-(aminophenyl)squaraine, die eine intensive Absorption in Lösung und im Festkörper zeigen. Im Festkörper reicht sie bis in den nahen Infrarotbereich. Von großer Bedeutung war die Entdeckung der Photoleitfähigkeit dieser Substanzen Mitte der siebziger Jahre. Aufgrund dieser Eigenschaft wurden die ersten Anwendungen der Squaraine auf dem Gebiet der Solartechnik gesucht<sup>[10, 11]</sup>. Später untersuchte man den Einsatz von Squarainen als Photorezeptoren im elektrographischen Prozeß<sup>[12]–[14]</sup> und in der optischen Datenspeicherung<sup>[15]</sup>. Aufgrund des Absorptionsverhaltens im sichtbaren und im NIR-Bereich und der hohen Fluoreszenzquantenausbeuten<sup>[16]</sup> ergaben sich auch Einsatzmöglichkeiten im Bereich der Laserfarbstoffe. Auch das Aggregationsverhalten<sup>[17]–[23]</sup> und die nichtlinearen optischen Eigenschaften<sup>[23]–[30]</sup> der Squaraine wurden intensiv untersucht. Mittels EFISH-, SHG- und THG-Messungen erfolgte die Bestimmung der Polarisierbarkeiten zweiter und dritter Ordnung. Der Einfluß der Aggregation auf diese Parameter war Gegenstand von weiteren Untersuchungen.

In den letzten Jahren gab es schließlich noch eine Reihe von Arbeiten die sich mit der Anwendung dieser Verbindungsklasse im Bereich der Chemosensoren<sup>[31]–[34]</sup> beschäftigten. Hier wurden beispielsweise Bis-(aminophenyl)squaraine untersucht, die Kronenethergruppen als Substituenten besitzen.

Die ersten Bis-(stilbenyl)squaraine wurden 1996 von U. Dullweber synthetisiert. Durch Kombination von Squarain- und Stilbeneinheiten versuchte man Substanzen mit neuartigen Materialeigenschaften zu entwickeln. Das Interesse an Stilbenen besteht vor allem deshalb, weil diese Verbindungsklasse sich durch ihre photochemischen und nichtlinear optischen Eigenschaften auszeichnet. Beispielsweise sind die NLO-Messungen von Donor-Akzeptor-substituierten Stilbenen von großer Bedeutung. Stilbenderivate zeichnen sich auch durch ihr Fluoreszenzverhalten sowie ihre Photoleitfähigkeit aus. Aufgrund ihrer Fluoreszenzeigenschaften finden Stilbene Anwendung als optische Aufheller und als Laserfarbstoffe<sup>[35]</sup>.

Durch die Vergrößerung des Chromophors gelang es das langwellige Absorptionsmaximum bathochrom zu verschieben<sup>[36]</sup>. Für die in Abbildung 1.3 angegebenen p-alkoxysubstituierten Bis-(stilbenyl)squaraine wurden Absorptionsmaxima bis zu 735 nm gemessen. Substanzen die in diesem Bereich Licht absorbieren sind für den xerographischen Prozeß prinzipiell von

Interesse, da die dort eingesetzten GaAs-Diodenlaser im Bereich von 750 - 850 nm emittieren<sup>[14]</sup>.

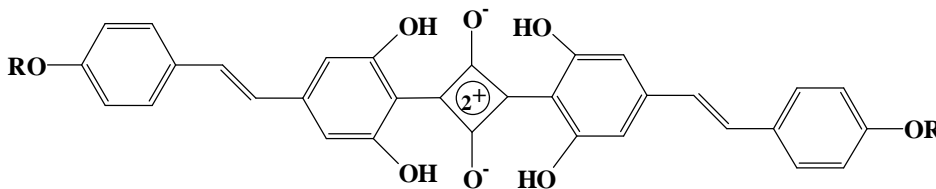


Abb. 1.3: *p*-Alkoxy-substituierte Bis(stilbenyl)squaraine von U.Dullweber

Die von U. Dullweber synthetisierten Bis-(stilbenyl)squaraine besitzen jedoch den Nachteil einer geringen Löslichkeit. Dies mag zwar für den Einsatz als Farbpigment von Vorteil sein, schränkt jedoch die Verarbeitbarkeit stark ein. Beispielsweise ist diese Eigenschaft für die Anwendung im xerographischen Prozeß von Nachteil. Hier werden sehr dünne Filme im Bereich von 15 - 30  $\mu\text{m}$  benötigt, die sich mit schlecht löslichen Substanzen nicht erzeugen lassen. Ein Ziel dieser Arbeit besteht deshalb darin, die Löslichkeit der Squaraine zu verbessern. Dies soll zum Beispiel dadurch geschehen, daß man die Alkylketten **R**, der in Abbildung 1.3 angegebenen Verbindung, durch aus Benzoyloxyeinheiten aufgebaute Dendrimerarme (Abbildung 1.4).

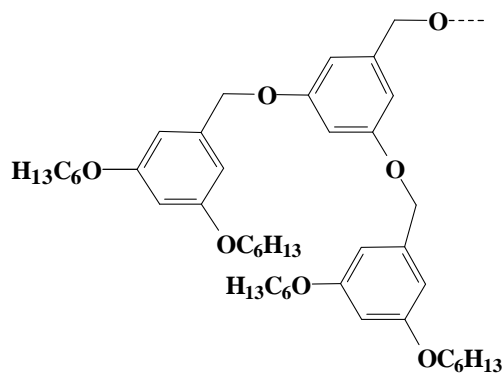


Abb. 1.4: Dendrimer substituent

Ein weiteres Ziel ist die Synthese von Styrylsquarainen die anstelle des Phenolrestes des in Abbildung 1.3 angegebenen Moleküls stärkere Donorsubstituenten wie N,N-Dialkylanilin-, N,N-Dialkylaminothiazol- und Alkylferrocengruppen tragen (Abbildung 1.5, 1.6). Hierdurch soll der Einfluß der Substituenten auf das Absorptionsverhalten untersucht werden, wobei besonderes Interesse auf die Größenordnung des zu erwartenden bathochromen Effektes gelegt wird.

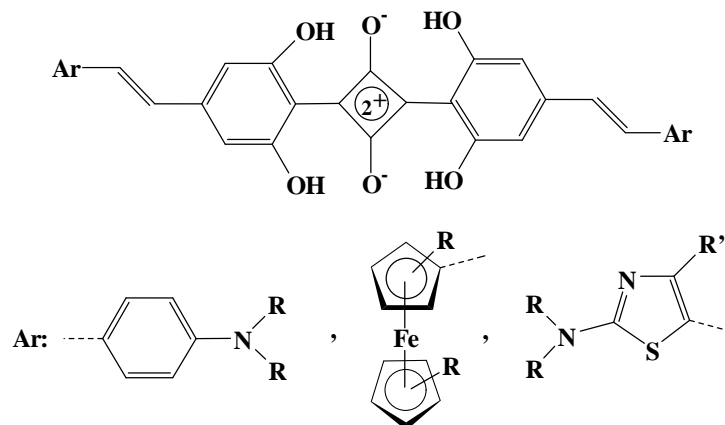


Abb. 1.5: Symmetrische Squaraine

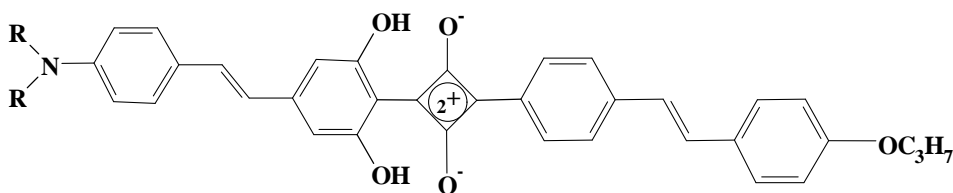


Abb. 1.6: Unsymmetrische Squaraine

Nach den Ergebnissen zweier theoretischer Studien<sup>[29, 6]</sup> sollte der Einfluß der Substituenten nur gering sein. Als zugrundeliegendes Beispiel dieser Studien dienten Berechnungen des  $S_0$ - $S_1$ -Übergangs von Bis-(N,N-dialkylaminophenyl)squarainen. Dieser Übergang soll danach hauptsächlich auf die  $C_2O_4$ -Einheit beschränkt sein. Schon die Absorptionsmessungen von U. Dullweber<sup>[36]</sup> widersprechen jedoch diesen Ergebnissen.

Von den genannten Squarainen wird in dieser Arbeit auch die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsspektren und das Aggregationsverhalten untersucht. Verschiedene Arbeiten zeigen für Bis-(N,N-dialkylaminophenyl)squaraine eine Abhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums von dem Lösungsmittel in dem die Messung erfolgt<sup>[16, 18, 28, 30, 31, 35, 37]</sup>.

Teilweise auftretende große Veränderungen der Absorptionsspektren von Messungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln sind auch auf das Aggregationsverhalten der Squaraine zurückzuführen<sup>[17, 18, 19, 21, 38, 39]</sup>. Im Zusammenhang mit der Aggregatbildung werden auch Absorptionsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen und im Festkörper durchgeführt. Besonders für technische Anwendungen ist die Frage wichtig, ob die Squaraine in der Lage sind J-Aggregate zu bilden, wodurch sich die Absorptions- und die Emissionsbanden bathochrom verschieben. In neuester Zeit wird versucht die gezielte Bildung von J-Aggregaten für technische Zwecke zu nutzen<sup>[22]</sup>.

## 2 Synthese

### 2.1 Übersicht über die bisherigen Synthesen symmetrischer Squaraine

Die Durchführung der ersten Synthesen der symmetrischen Squaraine erfolgten im Jahre 1965<sup>[3]</sup>. Dabei wurden 3-Alkyl-2,4-dimethylpyrrole mit Quadratsäure im Molverhältnis 2:1 in Ethanol zu Bis{2.4-dimethylpyrrol-5-yl}-squarainen umgesetzt. Die Umsetzungen von Azulen, Gujazulen und N,N-Dialkylanilinderivaten mit Quadratsäure von Sprenger und Ziegenbein 1966<sup>[4]</sup> erfolgten in einer Mischung von Butanol und Benzol im Verhältnis von 3:2, wobei das während der Reaktion entstehende Reaktionswasser azeotrop entfernt wurde.

Einen anderen Weg zur Synthese symmetrischer Squaraine bestritt Farnum 1968<sup>[40]</sup>. Die Darstellung erfolgt hier mittels Ketendimerisierung und anschließender Oxidation (Abbildung 2.1).

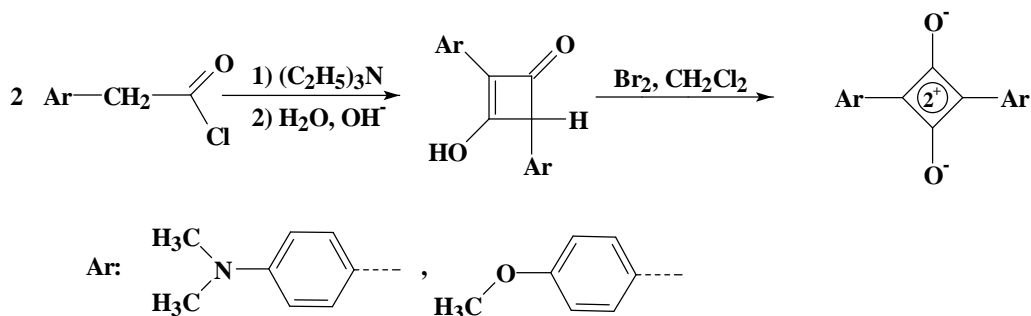


Abb. 2.1: Darstellung von Squarainen nach Farnum

Dieses Verfahren besitzt den Vorteil, daß man auf die recht teure Quadratsäure verzichten kann. Die Ausbeuten liegen im Bereich der von Treibs und Jakob beschriebenen Methode. Als Nachteil ist jedoch die teilweise schwierige Synthese der Arylessigsäurechloride zu nennen. Aus diesem Grund setzte sich diese Methode nicht durch. In der Regel wird die Synthese symmetrischer Squaraine heute auf die von Ziegenbein und Sprenger beschriebene Weise durchgeführt.

In Abbildung 2.2 ist der von Law beschriebene Mechanismus der Kondensationsreaktion zu sehen<sup>[14]</sup>. Die Reaktion, die in n-Butanol durchgeführt wird, läuft über die entsprechende Butylsemiquadratsäure (Abbildung 2.1), so daß es zunächst gleichgültig ist, ob man von der freien Säure (von Law als Säure-Route bezeichnet) oder von einem Quadratsäurediäthylester (Ester-Route) ausgeht. Im allgemeinen wird jedoch die kostengünstigere Quadratsäure eingesetzt. Eine Ausnahme bilden hier die Synthesen von Bis[3-indolyl]squarain bzw. Bis[2-indolylmethyl]squarain. In diesen Fällen läßt sich nur ein Produkt erhalten, falls man anstelle der Quadratsäure den Quadratsäurediethylester einsetzt<sup>[9]</sup>.

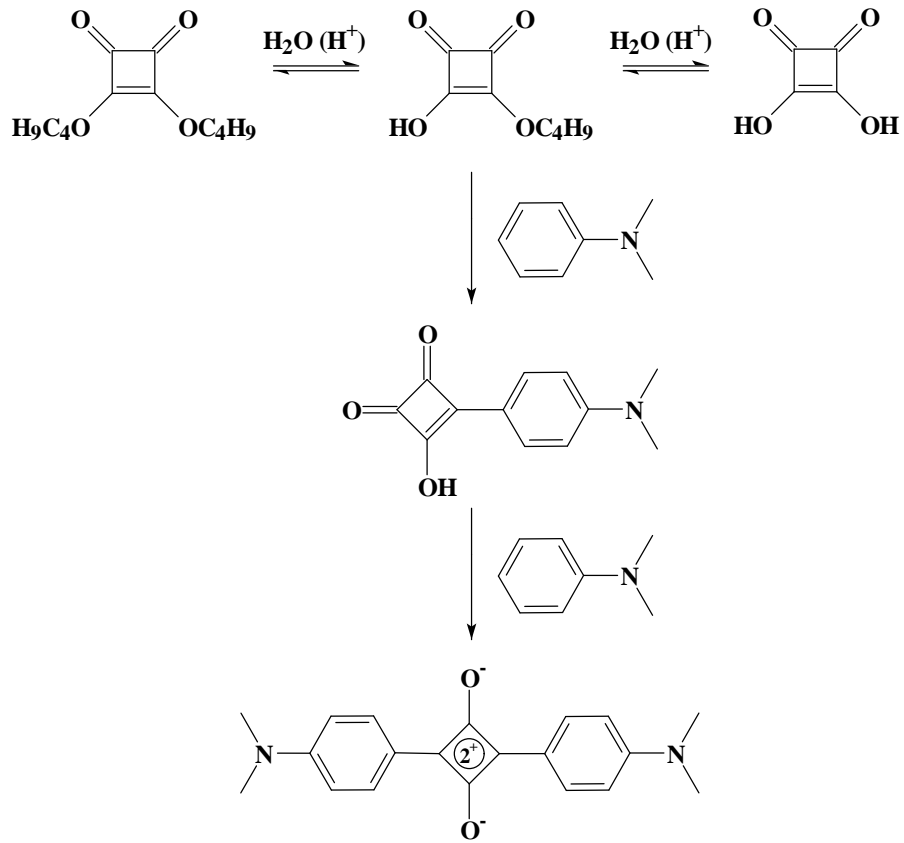


Abb. 2.2: Mechanismus der Kondensationsreaktion<sup>[14]</sup>

In den Jahren nach den ersten Synthesen der Squaraine von Treibs und Jakob wurde diese Farbstoffklasse um eine große Anzahl von Substanzen erweitert. Zu nennen sind hier Squaraine mit Amin-, Indol-, Benzothiazol-, Benzoselenazol-, Chinolin- und Anilinsubstituenten<sup>[9, 41]</sup> (Abbildung 2.3).

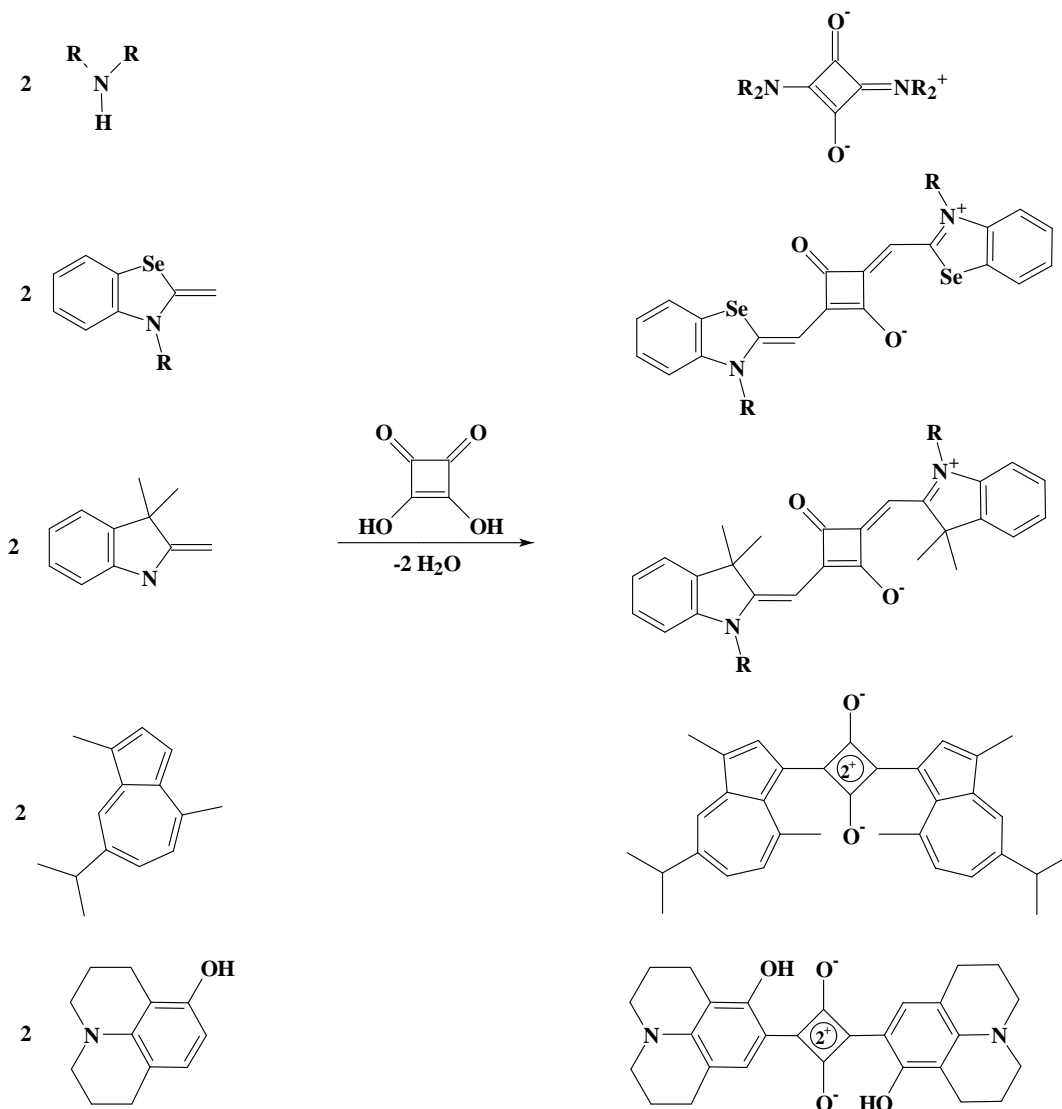


Abb. 2.3: Darstellung symmetrischer Squaraine

Auf der Suche nach neuen Materialien für den xerographischen Prozeß ging man dazu über, N,N-Dialkylaminosquaraine zu synthetisieren, die zusätzlich noch Alkyl-, Hydroxy-, Alkoxy- oder Halogensubstituenten am Phenylring besitzen. An diesen Verbindungen wurden zahlreiche Photoleitfähigkeitsmessungen durchgeführt<sup>[13, 14]</sup>.

In den letzten Jahren wurden neuartige Squaraine mit Aminothiazol-, Aminothiophen- sowie Chalkogenpyrryliumsubstituenten hergestellt<sup>[42, 43]</sup>. Das Absorptionsverhalten dieser Substanzen im NIR-Bereich ist von großem Interesse. Bei den ebenfalls in den letzten Jahren synthetisierten, mit Kronenethergruppen substituierten Bis-(aminophenyl)squarainen<sup>[31, 32, 34]</sup> und den in Abbildung 2.4 angegebenen kationischen Squarylium-Farbstoffen stehen hingegen Anwendungen im Bereich der Chemosensoren im Vordergrund<sup>[33, 44]</sup>.

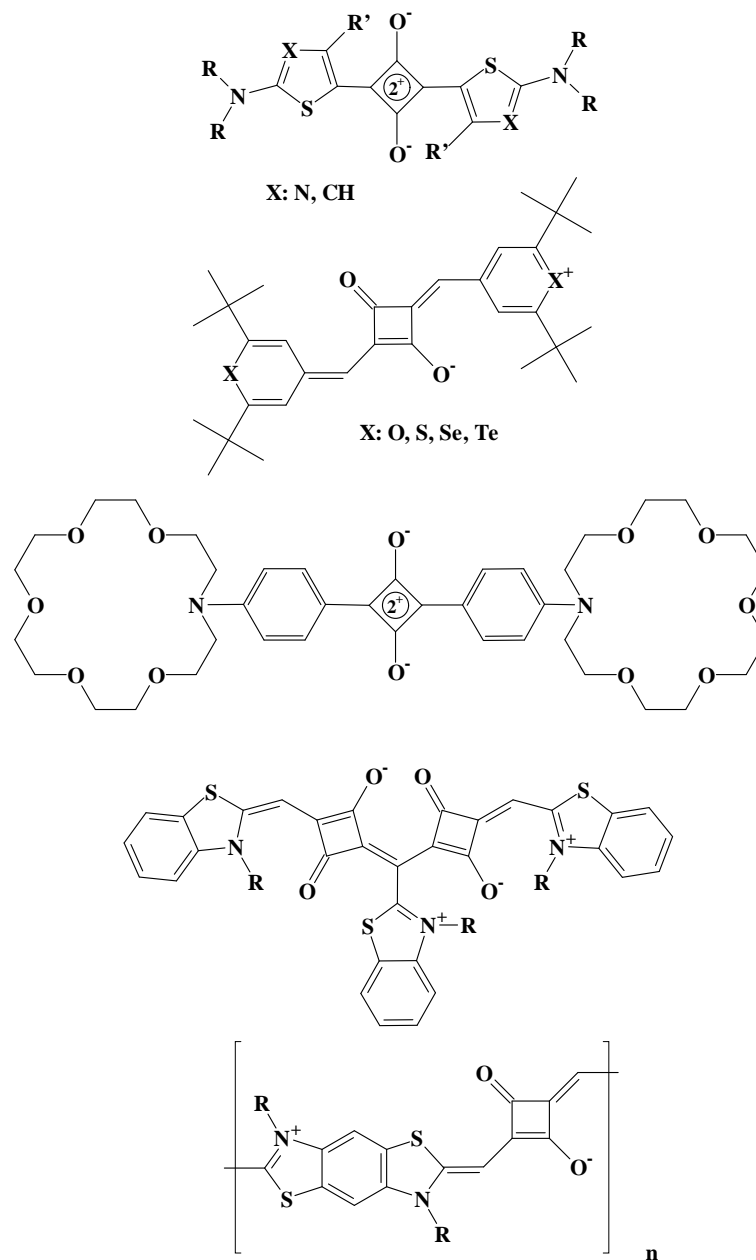


Abb. 2.4: Weitere symmetrische Squaraine

Großes Interesse erlangten in der letzten Zeit auch Polysquaraine. Diese Verbindungen, die relativ kleine Bandlücken (bis zu 0.5 eV) aufweisen, erhält man durch Umsetzung von Quadratsäure mit einem Molekül, das zwei Reaktionszentren besitzt, wie zum Beispiel Benzo(1,2-4,5)di(2-methylthiazol)<sup>[45]</sup>(Abbildung 2.4).

Die ersten Bis-(stilbenyl)squaraine wurden 1996 von U. Dullweber<sup>[46]</sup> durch Reaktion von 3,5-dihydroxysubstituierten Stilbenen mit Quadratsäure hergestellt (Abbildung 2.5). Zunächst unternommene Versuche der Reaktion von Stilbenen, die in 3- und in 5-Position keine freien OH-

Gruppen besitzen, blieben erfolglos. Eine OH-Gruppe in 3-Position reicht ebenfalls nicht aus um eine genügend hohe Elektronendichte zu erzeugen, damit die Reaktion stattfinden kann<sup>[36]</sup>. Für die davor liegende Horner-Reaktion mußten die freien OH-Gruppen geschützt werden, da sonst aufgrund der Deprotonierung durch die verwendeten starken Basen nur schlechte Ausbeuten erhalten werden<sup>[36]</sup>. Der Schutz erfolgte bei diesen Synthesen durch Methylgruppen. Für deren selektive Abspaltung wurde Lithiumdiphenylphosphid als Reagenz eingesetzt. Die Squaraine tragen am peripheren Phenylring längere Alkoxyketten zur Verbesserung der Löslichkeit.

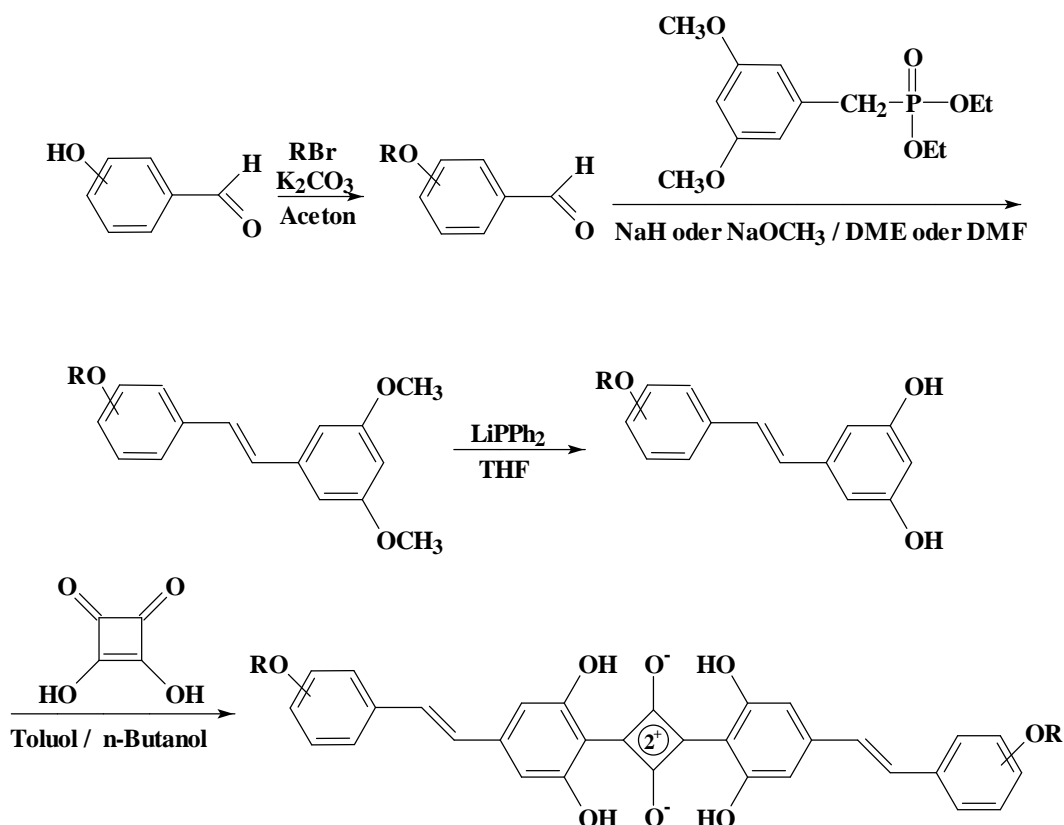


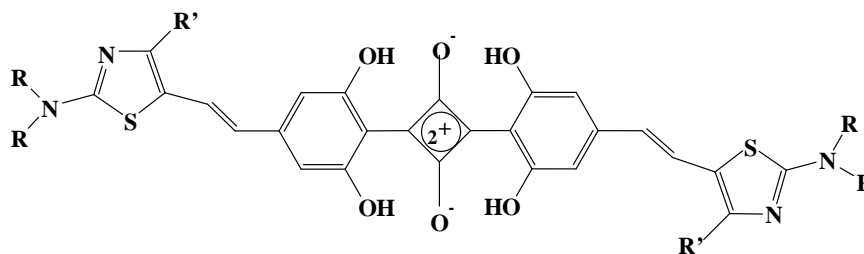
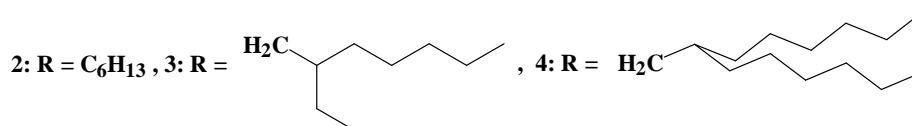
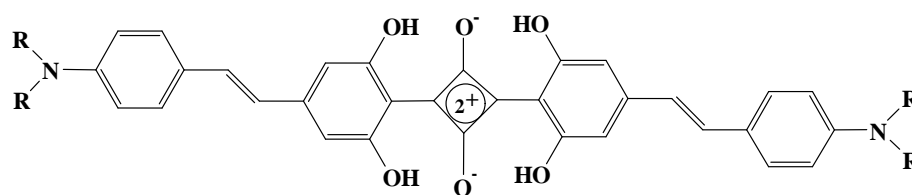
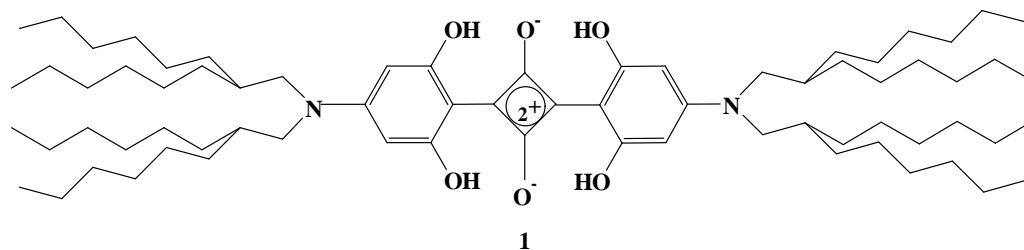
Abb. 2.5: Darstellung der Bis-(stilbenyl)squaraine von U. Dullweber

Die Absorptionsmaxima dieser Verbindungen, die von der Lage der Alkoxyketten am peripheren Benzolring abhängen, liegen zwischen 680 und 735 nm. Die Verlängerung des konjugierten Systems von Diarylsquarainen zu Bis-(stilbenyl)squarainen führt somit zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 200 nm<sup>[36]</sup>. Wie zu Anfang erwähnt, stehen diese Resultate im Widerspruch zu verschiedenen theoretischen Studien<sup>[29, 6]</sup>, wonach der  $S_0$ - $S_1$ -Übergang hauptsächlich auf die  $C_2O_4$ -Einheit beschränkt ist. Nach diesen Berechnungen, die für Bis-(aminophenyl)squaraine durchgeführt wurden, tragen die Aminogruppen nur zu wenigen Prozenten zur Wellenfunktionen von HOMO und LUMO bei<sup>[29]</sup>. Für die Energie des Übergangs sollte es somit kaum eine Rolle spielen, welche Substituenten sich an dem Molekül befinden.

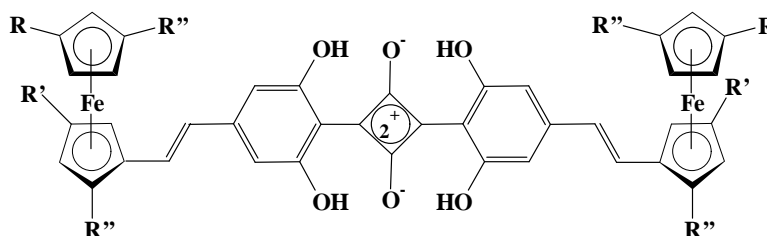


## 2.2 Synthese der symmetrischen Squaraine

Die folgende Abbildung enthält die in dieser Arbeit synthetisierten symmetrischen Squaraine.



5:  $R = C_4H_9$ ,  $R' = CH_3$  6:  $R = C_6H_{13}$ ,  $R' = H$



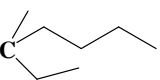
7:  $R'', R' = H$ ,  $R =$   8:  $R, R' = H$ ,  $R'' = C_{12}H_{25}$  9:  $R, R', R'' = C_{12}H_{25}$

Abb. 2.6: In dieser Arbeit synthetisierte symmetrische Squaraine

Ziel der Synthese der Squaraine **1-6** (Abbildung 2.6) war es, die Wirkung der Konjugationsverlängerung auf die Lage des langwelligen Absorptionsmaximums zu untersuchen. Verbindung **1** dient dazu, einen exakten Vergleich mit der Verbindung **4** zu ermöglichen. Die Squaraine **5** und **6** ermöglichen ebenfalls einen Vergleich zu den bekannten Bis-(thiazolyl)squarainen (Abbildung 2.4)<sup>[42]</sup>. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die Verbindungen **5** und **6** noch zusätzlich vier Hydroxygruppen besitzen. Diese tragen zur Planarisierung und zum Elektronenreichtum des Moleküls bei.

Erstmalig sollten mit der Synthese der Verbindungen **7-9** ferrocensubstituierte Squaraine erhalten werden. Durch die Kombination der Squaraineinheit mit dem elektronenreichen Ferrocenylrest und dem damit verbundenen stärkeren Push-Pull-Charakter sollte eine weitere bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums erreicht werden.

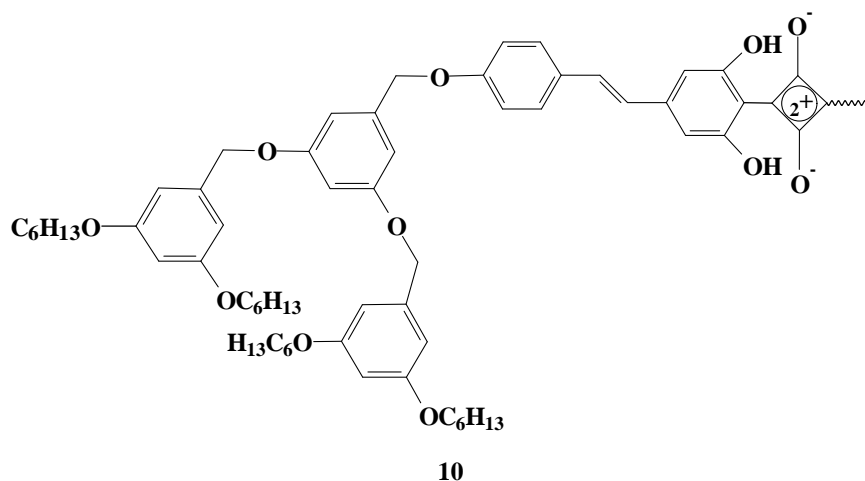


Abb. 2.7: Mit Dendrimerseitengruppen substituiertes Squarain

Die Verbindung **10** gehört grundsätzlich zu den alkoxy-substituierten Bis-(stilbenyl)squarainen, wie sie bereits von U. Dullweber 1996<sup>[35]</sup> synthetisiert wurden. Den positiven Eigenschaften dieser Substanzen, wie die langwellige Absorption ( $\lambda_{max} = 735 \text{ nm}$ ) und die hohe thermische Beständigkeit steht die negative Eigenschaft der schlechten Löslichkeit gegenüber. Durch Einführung der Dendrimerseitengruppen soll die Löslichkeit soweit verbessert werden, daß die Möglichkeit gegeben ist von diesen Substanzen LB-Filme zu entwickeln.

Wie man anhand der Abbildungen 2.6 und 2.7 erkennen kann, unterscheiden sich die Verbindungen **2-10** nur durch ihren Donorsubstituenten. Die ersten Schritte der Synthesen der Squaraine **2-9** beinhalten die Darstellung dieser elektronenreichen Aromaten und Heteroaromaten. Es handelt sich hierbei um alkylsubstituierte Aniline, Ferrocene und Aminothiazole, die längere, teilweise verzweigte Alkylseitenketten zwecks Löslichkeitsvermittlung besitzen. Durch anschließende Vilsmeierformylierung werden diese Aromaten in die entsprechenden Carbaldehyde übergeführt.

Zu Beginn der Synthese von Verbindung **10** steht zunächst die Darstellung des mit der dendritischen Seitengruppe substituierten Benzaldehyds. Der Aufbau des Dendrons erfolgt analog der Methode von Fréchet<sup>[48]</sup>.

Aus den so synthetisierten Aldehyden werden die für die Kondensation mit Quadratsäure benötigten 3,5-Dihydroxystyrylverbindungen hergestellt. Zunächst erfolgt die Darstellung der geschützten 3,5-Dihydroxystyrylverbindungen durch Horner-Reaktion der Aldehyde mit den geschützten 3,5-Dihydroxybenzylphosphonsäureestern. Man verwendet hierbei Methyl- und Allylschutzgruppen. Nach der Entschützung erfolgt die Kondensationsreaktion mit Quadratsäure, was zu symmetrischen Squarainen führt, oder mit einer Semiquadratsäure, wodurch man unsymmetrische Squaraine erhält.

### 2.2.1 Synthese der N,N-Dialkylaniline

Bevor auf die Alkylierung von Anilin eingegangen wird, erfolgt zunächst die Beschreibung der relativ aufwendigen Synthese Alkylierungsreagenzien 3-Brommethylheptan und 7-Brommethyltridecan.

#### - Synthese der verzweigten Seitengruppen

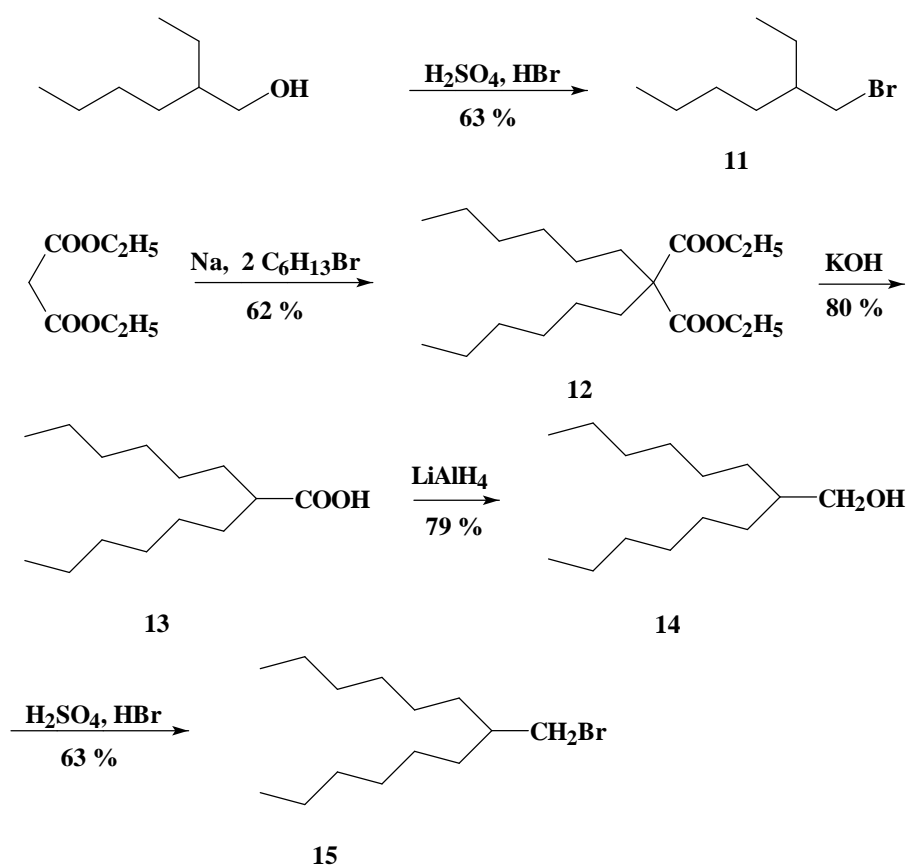


Abb. 2.8: Synthese der verzweigten Reste

Die Alkylierung des Malonsäurediethylesters wird nach Lit.<sup>[49]</sup> durchgeführt. Die Zweifachalkylierung gelingt nicht vollständig. Man erhält einen geringen Anteil an einfach alkyliertem Produkt.

Nach der Esterspaltung in einer wäßrig-ethanolischen KOH-Lösung erfolgt die Decarboxylierung durch Erhitzen im Vakuum. Durch anschließende LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion erhält man schließlich den Alkohol. Die Synthese der Alkylbromide erfolgt durch Umsetzung der Alkohole mit einer Mischung von konzentrierter Schwefel- und Bromwasserstoffsäure.

### - Alkylierungsreaktionen

N,N-Dihexylanilin läßt sich in Gegenwart einer wäßrigen KOH-Lösung als Base aus Anilin und Bromhexan herstellen<sup>[50]</sup>. Für die Alkylierung von Anilin mit verzweigten Bromalkanen sind Temperaturen von 150 °C notwendig, so daß hier K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base eingesetzt wird. Die Ausbeuten für die Alkylierungsreaktionen mit verzweigten Bromalkanen bewegen sich zwischen 13 und 30 %. Eine Erhöhung der Ausbeuten ist weder durch eine Verlängerung der Reaktionszeiten noch durch weitere Zugabe von Bromalkan zu erreichen. Man erhält ca. 50 % an einfach alkyliertem Produkt.

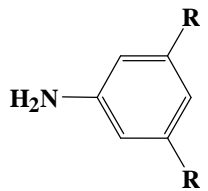
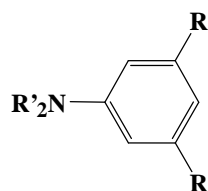
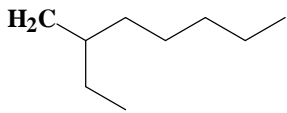
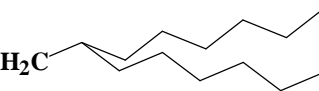
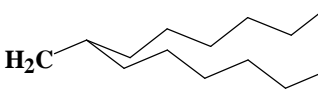
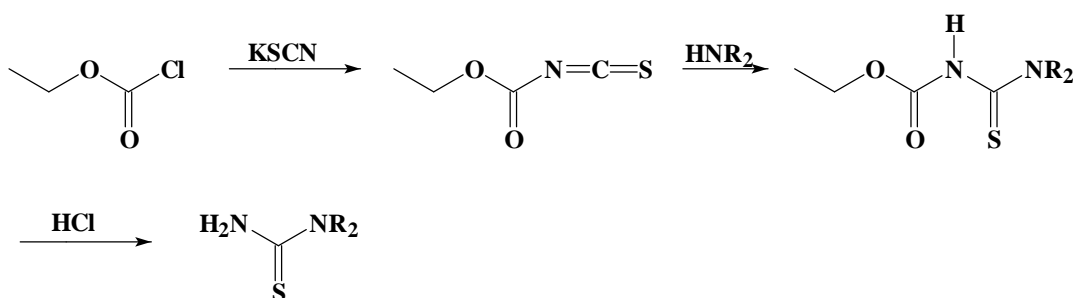
		$\xrightarrow{\text{R}'\text{Br, Base}}$		
	<b>R</b>		<b>R'</b>	<b>Ausbeute %</b>
<b>16</b>	<b>H</b>		<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></b>	<b>63</b>
<b>17</b>	<b>H</b>			<b>20</b>
<b>18</b>	<b>H</b>			<b>13</b>
<b>19</b>	<b>OH</b>			<b>30</b>

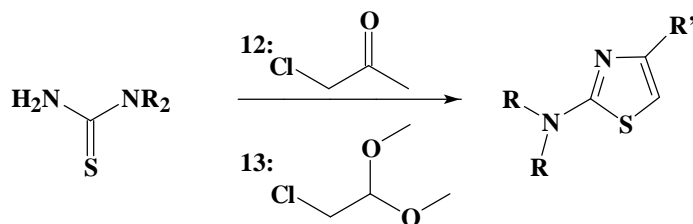
Tabelle 2.1 Alkylierung von Anilin und Dimethoxyanilin

### 2.2.2 Synthese der N,N-Dialkylaminothiazole

Die Synthese der N,N-Dialkylaminothiazole erfolgt über einen Ringschluß wie er von Hantzsch zur Darstellung der substituierten Thiazole durchgeführt wurde<sup>[51]</sup>.



**20** : R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Ausb.: 42 %    **21** : R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, Ausb.: 24 %



**22** : R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, Ausb.: 73 %    **23** : R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R' = H, Ausb.: 75 %

Abb. 2.9: Synthese der Aminothiazole

Die für die Synthese der Verbindungen **22** und **23** benötigten N,N-dialkylsubstituierten Thioharnstoffderivate lassen sich auf zwei Wegen darstellen<sup>[52]</sup>. Zunächst kann dies über eine Umsetzung von dialkylsubstituierten Cyanamiden mit H<sub>2</sub>S erfolgen. Der zweite, hier gewählte Weg ist die Umsetzung von Chlorameisensäureethylester mit Kaliumrhodanid zu dem Ethoxycarbonyl-isothiocyanat. In einem zweiten Schritt erfolgt die Reaktion mit einem Dialkylamin, wie in Abbildung 2.9 beschrieben, zum Thioharnstoffderivat. Das Thioharnstoffderivat wird anschließend mit einem  $\alpha$ -Chlorketon bzw. einem geschützten  $\alpha$ -Chloraldehyd über eine Ringschlußreaktion zum N,N-Dialkylaminothiazol umgesetzt. Die auf diesem Weg hergestellte Verbindung **22** ist literaturbekannt<sup>[53]</sup>. Die Literaturausbeuten betragen 42 bzw. 80 % für die jeweiligen Schritte. Die Umsetzung von **21** zu 2-(Dihexylamino)-1,3-thiazol (**23**) wird analog den in der Literatur<sup>[54]</sup> beschriebenen Synthesen durchgeführt. Anstelle des Chlorformaldehyds wird hier Chlorformaldehyddimethylacetal eingesetzt.

### 2.2.3 Synthese der Alkylferrocene

Alkylferrocene lassen sich auf mehreren Wegen synthetisieren<sup>[55]</sup>. Zunächst gibt es die Möglichkeit ausgehend vom alkylsubstituierten Cyclopentadien und einer starken Base, wie beispielsweise  $\text{LiAlH}_4$  das alkylsubstituierte Lithiumcyclopentadienid herzustellen, das anschließend mit  $\text{FeCl}_2$  zum Alkylferrocen umgesetzt wird<sup>[56]</sup>.

Ein zweiter Weg Alkylferrocene herzustellen besteht in der Friedel-Crafts-Alkylierung. Auf diese Weise erfolgt die Synthese der Verbindung **24**. Die Friedel-Crafts-Alkylierung hat den Vorteil, daß man das Alkylferrocen von Ferrocen ausgehend in einem Reaktionsschritt erhält. Nachteilig sind jedoch die niedrigen Ausbeuten. Friedel-Crafts-Alkylierungen liefern häufig Gemische von verschiedenen substituierten Alkylferrocenen, die schwer voneinander zu trennen sind<sup>[57, 58]</sup>. Die während der Synthese von **24** stattfindende Umlagerung ist literaturbekannt. Sie wird allgemein bei Friedel-Crafts-Alkylierungen mit Chlor- oder Bromalkanen, die in 2-Position einen Alkylsubstituenten besitzen, beobachtet<sup>[59, 60]</sup>.

Die dritte Möglichkeit zur Darstellung von Alkylferrocenen ist die Umsetzung von Ferrocen mit einem Carbonsäurechlorid zum Acylferrocen, das dann zum Alkylferrocen reduziert wird. Für die Darstellung von Ferrocen **26** wird hier, wie von Vogel<sup>[61]</sup> beschrieben, die Clemmensen-Reduktion angewandt. Die Synthese der Verbindung **28** erfolgt analog dieser Vorschrift aus **26**.

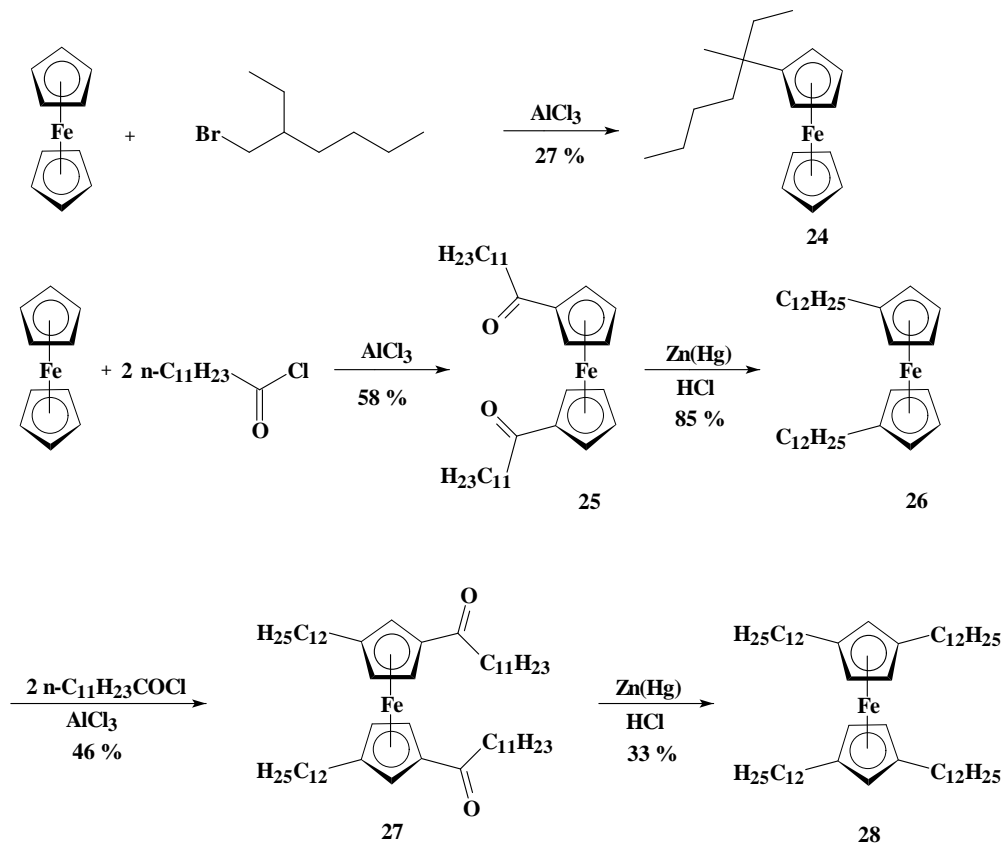

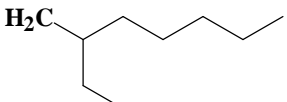
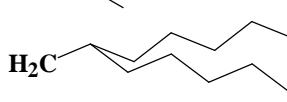


Abb. 2.10: Synthese der Alkylferrocene

## 2.2.4 Vilsmeier-Formylierung

Die Synthese der Aldehyde **29-37** (Tabellen 2.2 und 2.3) erfolgt durch Vilsmeier-Formylierung. Diese Reaktion wird für die Darstellung der Anilin- und Thiazolderivate wie in der Literatur<sup>[62]</sup> beschrieben, mit DMF als Formylierungsreagenz durchgeführt. Für die Synthese der Ferrocencarbaldehyde **34-37** arbeitet man mit N-Methylformanilid als Carbonylkomponente ohne Lösungsmittel.

		
	<b>R</b>	<b>Ausbeute %</b>
<b>29</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></b>	<b>78</b>
<b>30</b>		<b>86</b>
<b>31</b>		<b>90</b>

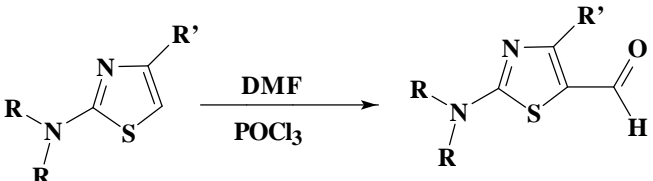
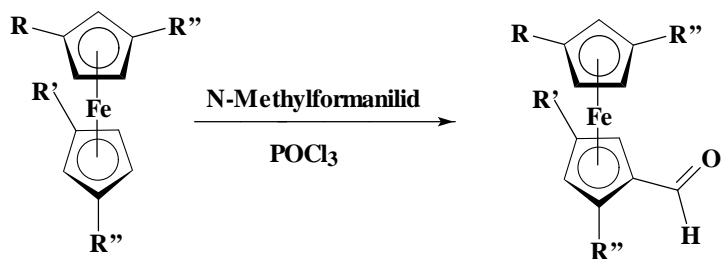
			
	<b>R</b>	<b>R'</b>	<b>Ausbeute %</b>
<b>32</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>63</b>
<b>33</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></b>	<b>H</b>	<b>73</b>

Tabelle 2.2: Darstellung der *p*-Aminobenzaldehyde und der Aminothiazolcarbaldehyde

Während die Formylierung von [(1-Ethyl-1-methyl)pentyl]ferrocen (**24**) das 1,1'-disubstituierte Ferrocen als Nebenprodukt liefert, beobachtet man bei der Formylierung der Alkylferrocene **26** und **28** keine Nebenprodukte.



	R	R'	R''	Ausbeute %
34	H	H	H	80
35		H	H	53
36	H	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	40
37	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	44

Tabelle 2.3: Darstellung der Ferrocencarbaldehyde



## 2.2.5 Synthese des Dendrons von Fréchet-Typ

Wie zu Anfang erwähnt, erfolgt die Synthese des Dendrons in der von Fréchet<sup>[48]</sup> beschriebenen Weise (Abbildung 2.11).

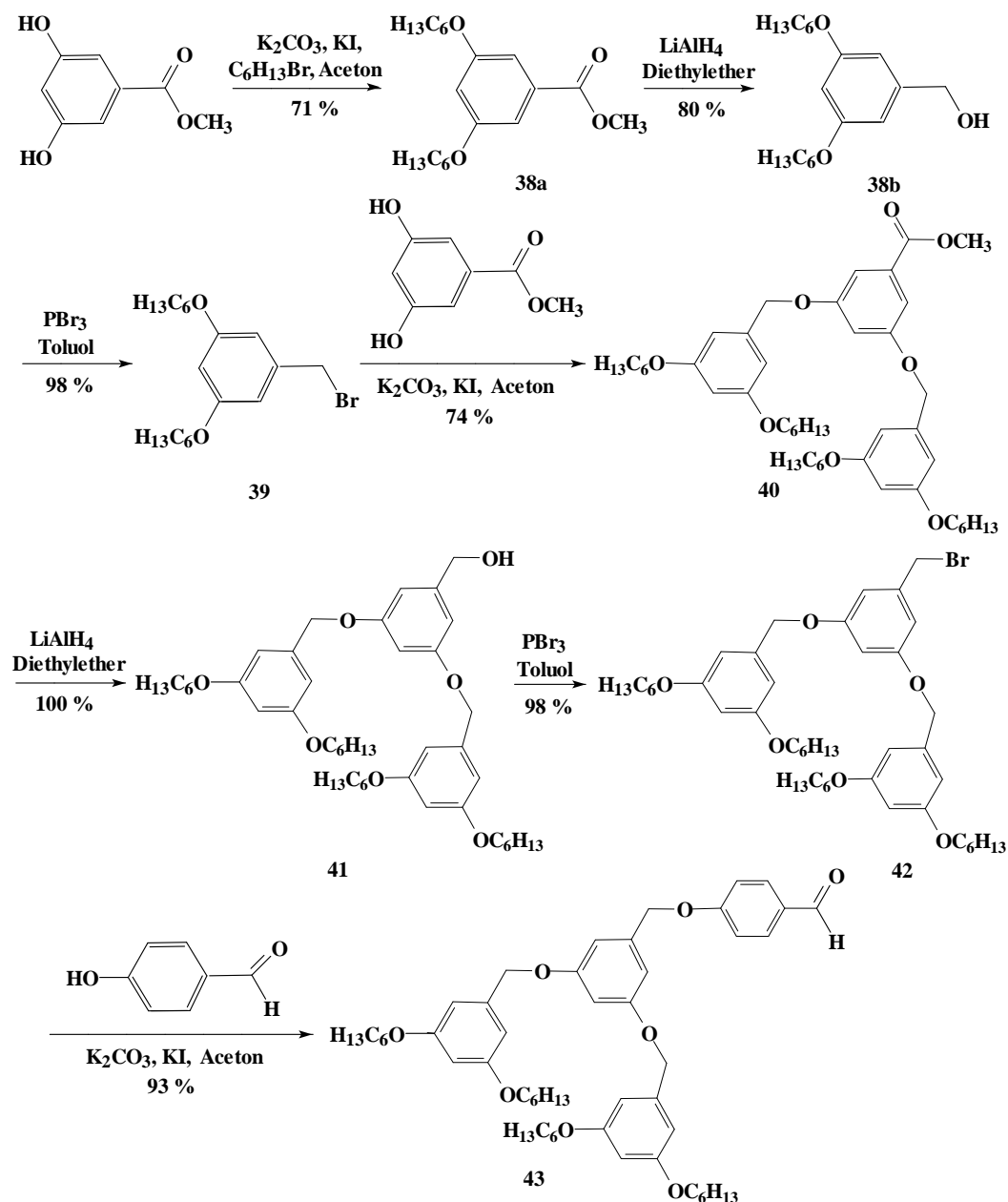


Abb. 2.11: Darstellung des Dendron-Typs 43

Nach der Alkylierung von 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester erhält man die Verbindung **38a**. Diese wird mittels einer Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion in den Alkohol **38b** über-

geführt. Durch Reaktion mit  $\text{PBr}_3$  in Toluol erhält man schließlich das Bromid **39**. Für diese Reaktion kann man auch Brom und weißen Phosphor benutzen. Eine Umsetzung mit konzentrierter Schwefel- und Bromwasserstoffsäure ist ebenfalls möglich.

Setzt man nun 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester mit zwei Mol des Bromids **39** in Aceton mit Kaliumcarbonat als Base um, so gelangt man zur Verbindung **40**. Anschließend wird die gleiche Reaktionsfolge wieder angewandt. Nach Reduktion und Bromierung erhält man das Bromid **42**. Dieses wird schließlich mit p-Hydroxybenzaldehyd in Aceton mit Kaliumcarbonat als Base zum Dendron **43** umgesetzt.

## 2.2.6 Synthese der Styrylverbindungen

### - Methoden der Olefinierung

Stilbene und stilbenanalogue Verbindungen lassen sich auf vielfältige Weise synthetisieren [35, 63]. Man unterscheidet zunächst zwei Arten der Olefinbildung. Eine Möglichkeit diese Verbindungen zu erhalten, besteht darin, zuerst eine Einfachbindung zu erzeugen, aus der dann mittels einer Oxidation, Reduktion oder einer Eliminierung in eine Doppelbindung entsteht. Der zweite, hier gewählte Weg ist die direkte Bildung der Doppelbindung. Von diesem Reaktionstyp sind jene Reaktionen für die Synthese der 3,5-Dihydroxystyrylverbindungen auszuscheiden, mit denen ausschließlich symmetrisch substituierte Olefine erhalten werden. Im Folgenden wird auf einige der in Frage kommenden Reaktionen kurz eingegangen.

- Die Heck-Reaktion<sup>[64]</sup> beschreibt die Umsetzung von Styrolen mit Halogenaromaten. Als Katalysator werden dabei Palladiumkomplexe, häufig mit Triarylphosphan als Ligand, benutzt. Die Reaktion, die unter basischen Bedingungen abläuft, liefert das *E*-Produkt in guten Ausbeuten. Die Umsetzung von Styrolen mit elektronenschiebenden Substituenten begünstigt jedoch Nebenreaktionen. Außerdem ist die Reaktion aufgrund der Palladiumkatalyse für die hier verwendeten Thiazolderivate nicht einsetzbar.

- Eine weitere hochstereoselektive Reaktion ist die Siegrist-Reaktion<sup>[65]</sup>. Eine Reaktionskomponente dieses Reaktionstyps ist ein Azomethin, das durch Umsetzung eines Aldehydes mit Anilin erhalten wird. Dieses Azomethin reagiert unter basischen Bedingungen (Kalium-*tert*-butylat, DMF) mit methylsubstituierten Aromaten zu *E*-Stilbenen in einem Diastereomerenüberschuß von 99%. Die hohe Selektivität geht auf die strikte *trans*-Eliminierung von Anilen zurück. Ein Nachteil dieser Reaktion ist jedoch, dass diese vor allem mit elektronenarmen Methylkomponenten durchführbar ist. Zur Synthese der hier benötigten elektronenreichen Styrylverbindungen ist die Siegrist-Reaktion deshalb ungeeignet.

- Am häufigsten werden Stilbene und stilbenanalogue Verbindungen durch phosphoraktivierte Kondensationsreaktionen hergestellt. Man nutzt hier die große Affinität des Phosphors zum Sauerstoff aus. Sie verlaufen unter milden Reaktionsbedingungen und haben zusätzlich den Vorteil, daß unter basischen Bedingungen stabile Substituenten nicht angegriffen werden. Zu den Reaktionen dieses Typs zählen die Wittig- und die Horner-Reaktion.

Die Wittig-Reaktion geht von Benzylphosphoniumsalzen aus<sup>[66]</sup>. Nach deren Deprotonierung

zu Phosphoniumyriden durch eine Base erfolgt die Reaktion mit Aldehyden zu Olefinen. Man erhält üblicherweise ein Gemisch aus *Z*- und *E*-Isomeren, das jedoch durch Erhitzen in einer iodhaltigen Xylol-Lösung in die thermodynamisch begünstigte *E*-Form übergeführt werden kann.

Eine weitere Methode die hauptsächlich *E*-Produkte liefert, ist die Horner-Reaktion. Die als Edukte eingesetzten Benzylphosphonsäureester sind über eine Michaelis-Arbuzov-Reaktion<sup>[67]</sup> leicht zugänglich. Neben der Stereoselektivität besitzt die Horner-Reaktion noch einen zweiten Vorteil gegenüber der Wittig-Reaktion. Das während der Reaktion entstehende Salz ist wasserlöslich und somit leichter vom Produkt abzutrennen als das Phosphinoxid, das bei der Wittig-Reaktion gebildet wird (Abbildung 2.12). Aus den genannten Gründen werden die Styrylverbindungen in dieser Arbeit über Horner-Reaktionen hergestellt.

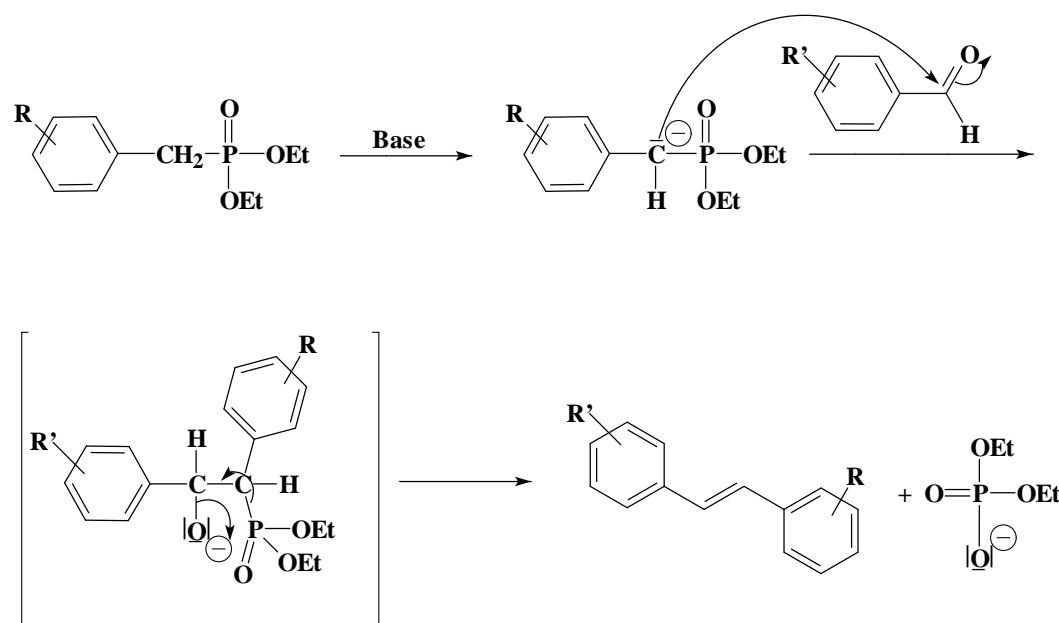


Abb. 2.12: Mechanismus der Horner-Reaktion

### - Wahl der Schutzgruppen

Die Synthese der 3,5-Dihydroxystyrylverbindungen kann nicht auf direktem Weg durch Horner-Reaktion erfolgen. Der Grund hierfür ist, daß phenolische OH-Gruppen durch Basen leicht zu deprotonieren sind. Somit lassen sich keine 3,5-Dihydroxybenzylphosphonsäureester für die Horner-Reaktion einsetzen. Um zu den 3,5-Dihydroxystyrylverbindungen zu gelangen, ist es deshalb notwendig Phosphonsäureester zu verwenden, deren OH-Gruppen geschützt sind. Zum Schutz der OH-Gruppen wurden von U. Dullweber bei den Synthesen der alkoxy-substituierten 3,5-Dihydroxystilbene Methylgruppen verwendet. Die selektive Entschützung erfolgte hier mittels Lithiumdiphenylphosphid (Abbildung 2.5).

Da diese Methode nicht geeignet ist um eine Selektivität bezüglich der Benzylethergruppen des Dendrimerrestes zu erreichen (Abbildung 2.13), erfolgt der Schutz der Hydroxygruppen bei der

Synthese des Stilbens **44** durch Allylschutzgruppen. Die Allyloxygruppen lassen sich in diesem Fall selektiv mit Hilfe von Palladiumkatalysatoren und Natriumborhydrid spalten<sup>[68, 69]</sup>.

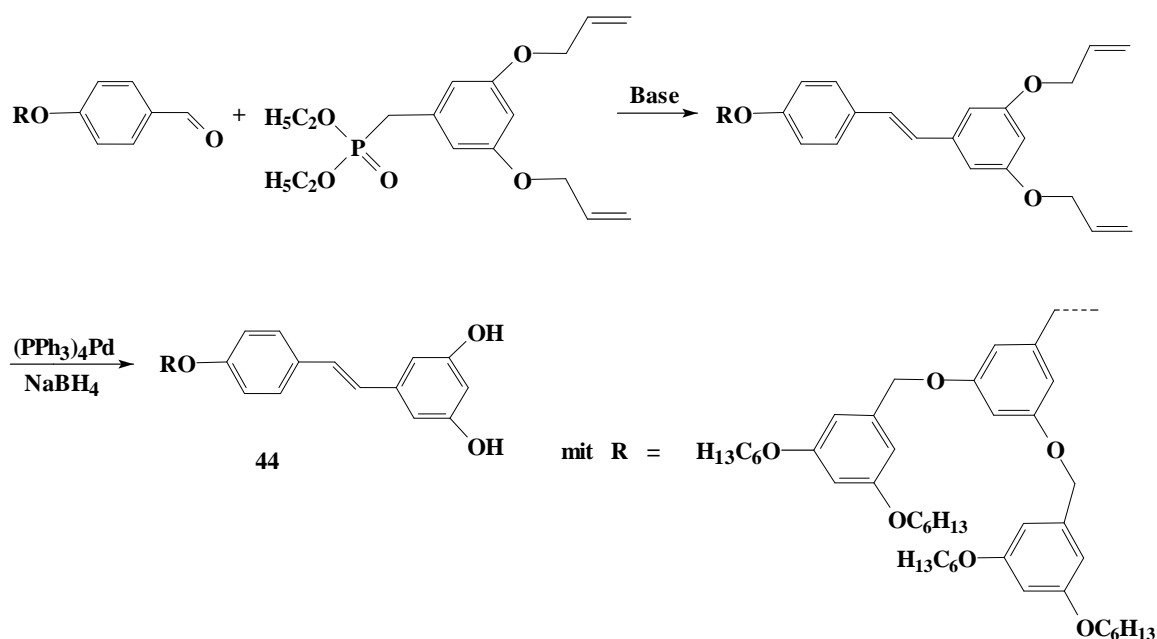


Abb. 2.13: Synthese der Verbindung **44**

Zur Synthese der 3,5-Dihydroxystyrylverbindungen mit Anilin- und Aminothiazolsubstituenten werden Methylschutzgruppen verwendet. Hier steht, im Gegensatz zu den Styrylferrocenen Bortribromid als Entschützungsreagenz zur Verfügung.

Der Schutz der Hydroxygruppen kann für die Styrylferrocene sowohl durch Methylgruppen als auch durch Allylschutzgruppen erfolgen. Setzt man Methylschutzgruppen ein, so muß die Spaltung mittels Lithiumdiphenylphosphid durchgeführt werden. Bei der Synthese des Squarains **7** wurde mit Methylschutzgruppen gearbeitet. Da sich jedoch die Reinigung des Diols nach der Etherspaltung mittels Lithiumdiphenylphosphid als schwierig erwies, wurden für Synthesen der Verbindungen **8** und **9** Allylschutzgruppen verwendet.

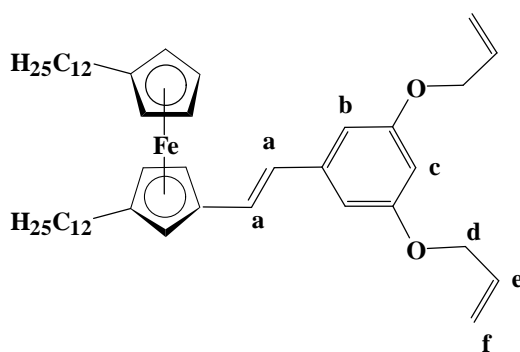
### - Synthese der Phosphonsäureester

Die Darstellung von 3,5-Dimethoxybenzylphosphonsäurediethylester **50** (Abbildung 2.14) geht von 3,5-Dihydroxybenzoesäure aus. Nach  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion folgt die Reaktion des entstandenen Alkohols mit Phosphortribromid zum entsprechenden Benzylbromid **48**. Der Benzylphosphonsäureester wird über eine Michaelis-Arbuzov-Reaktion erhalten.

Ausgangspunkt für die Synthese des Phosphonsäureesters **51** ist 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester. Zunächst erfolgt die Alkylierung mittels Allylbromid. Nach Reduktion zum Alkohol **47** und anschließender Bromierung mittels Phosphortribromid gelangt man ebenfalls über eine Michaelis-Arbuzov-Reaktion zum Phosphonsäureester.



Umlagerungsprodukte lassen sich nicht mehr mit Palladiumkatalysatoren im basischen Medium spalten. Da die Spaltung solcher Ether normalerweise im sauren Medium durchgeführt wird,<sup>[70]</sup> wurden auch dahingehend Versuche unternommen. Diese Versuche scheiterten jedoch an der Instabilität der Styrylferrocene im sauren Medium, weshalb die Umlagerungsprodukte von **56** und **57** für die weitere Synthese ungeeignet sind. Da man bei der Durchführung der Reaktion mit NaH als Base in Dimethoxyethan keine Umlagerungsprodukte beobachtet, erfolgt die Synthese von **56** und **57** schließlich unter diesen Bedingungen.



**56**

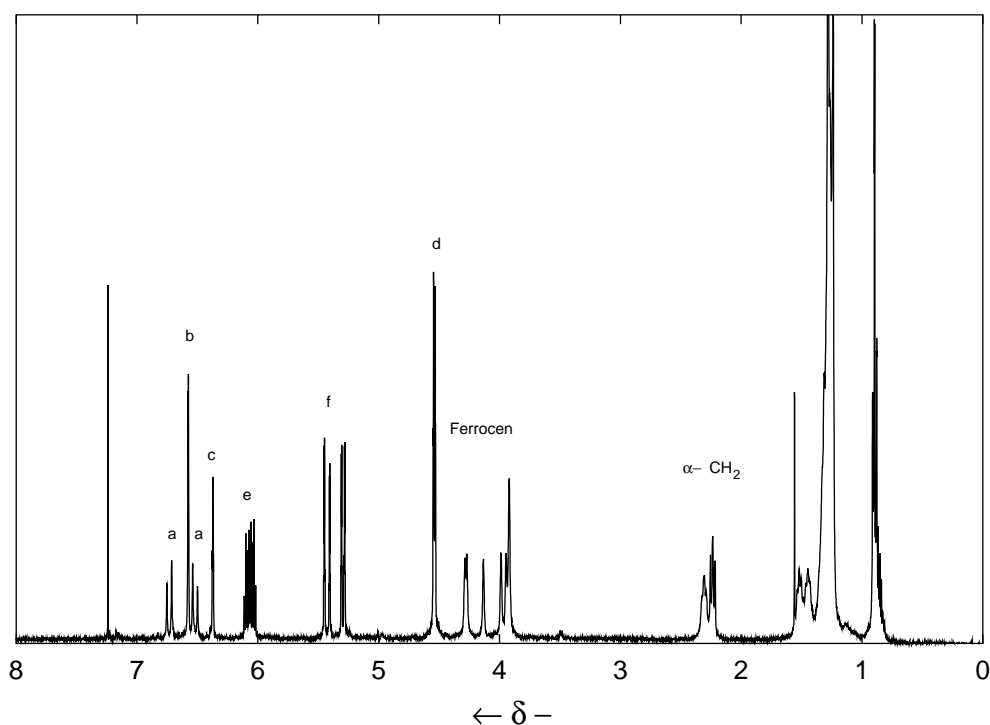


Abb. 2.15 a: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **56** in CDCl<sub>3</sub>

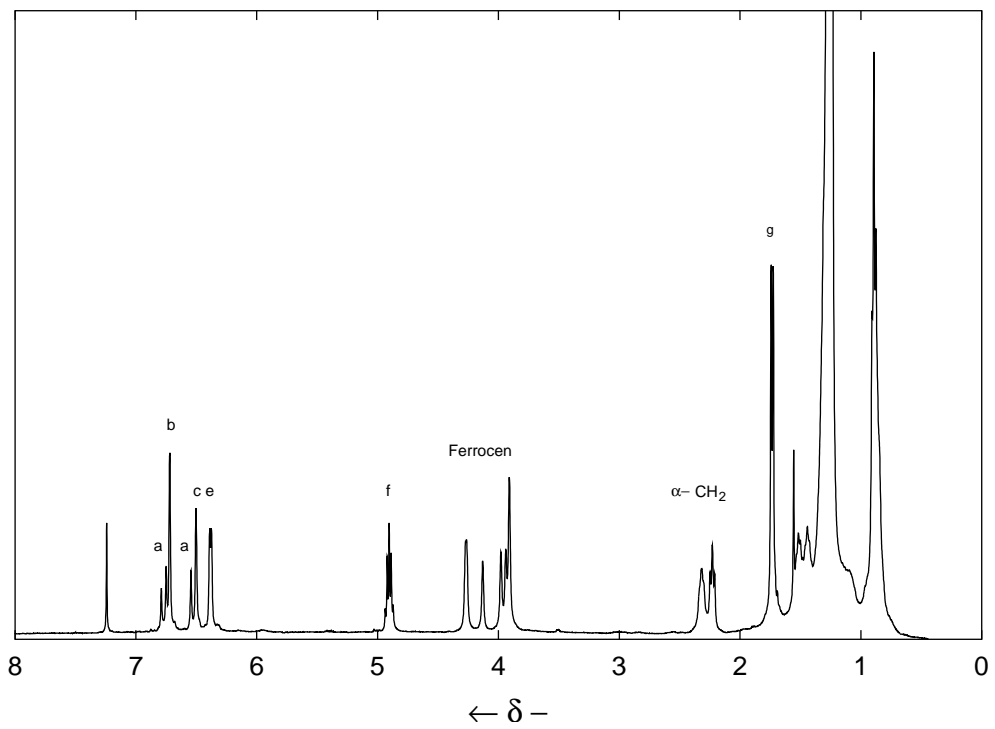
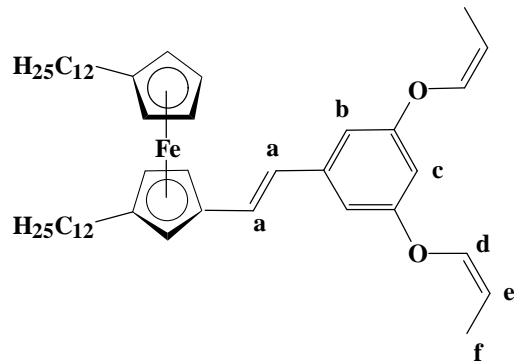


Abb. 2.15 c:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des zweifach umgelagerten Produktes **56** in  $\text{CDCl}_3$

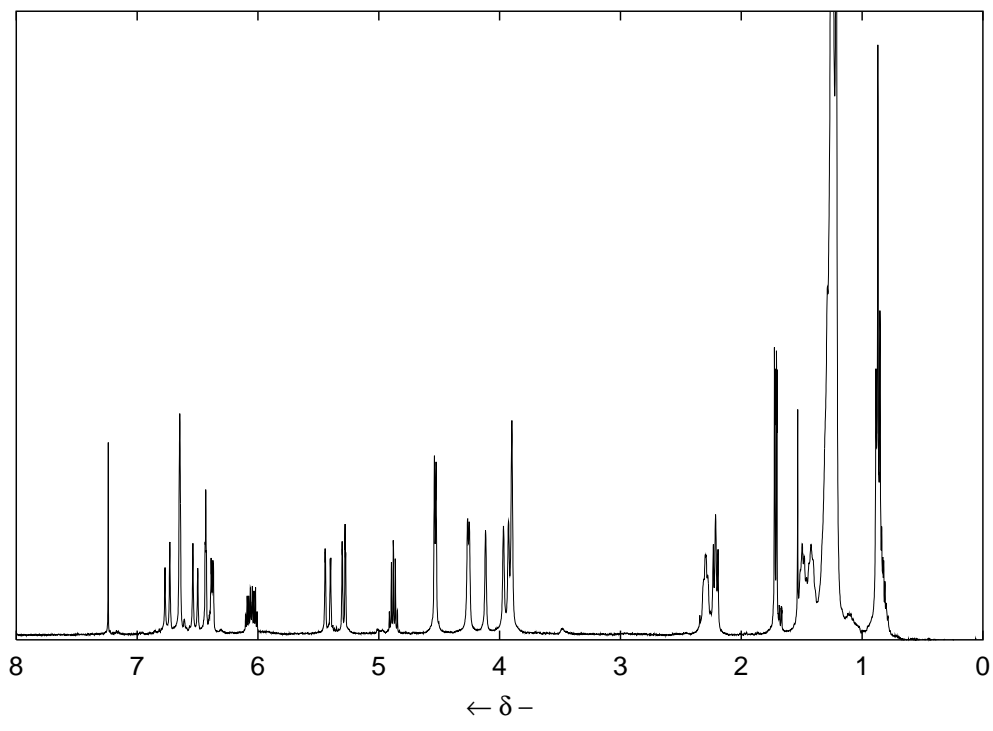


Abb. 2.15 b:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des einfach umgelagerten Produktes **56** in  $\text{CDCl}_3$



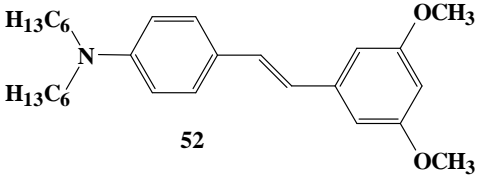
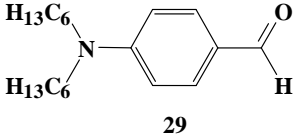
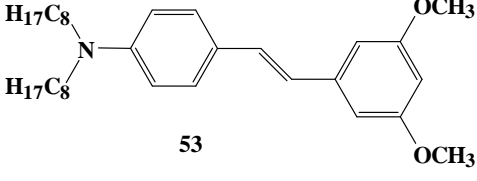
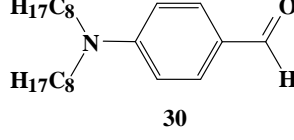
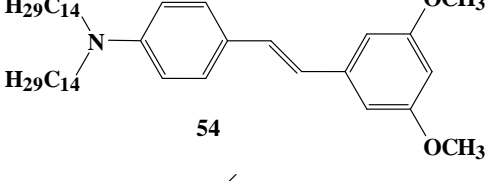
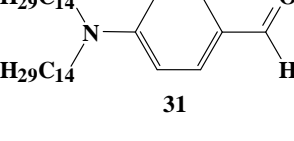
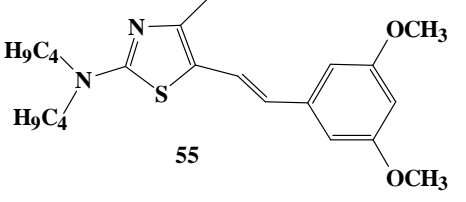
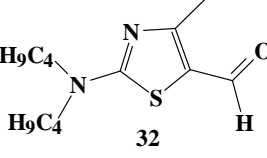
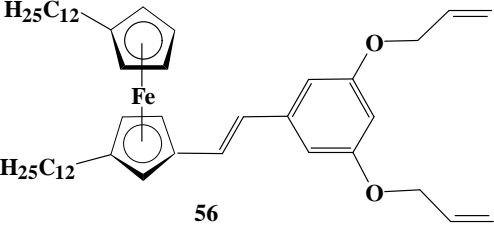
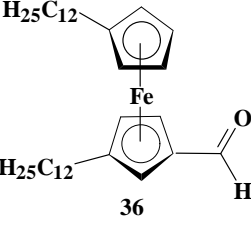
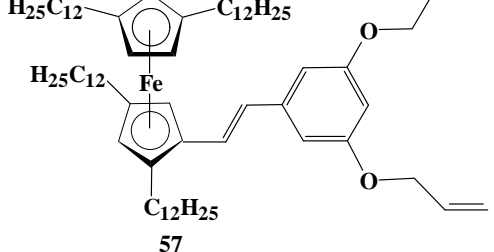
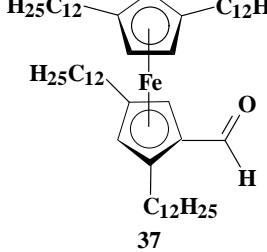
Produkt	Edukte	Ausb. [%]
 <p>52</p>	 <p>29</p>	72
 <p>53</p>	 <p>30</p>	81
 <p>54</p>	 <p>31</p>	87
 <p>55</p>	 <p>32</p>	50
 <p>56</p>	 <p>36</p>	82
 <p>57</p>	 <p>37</p>	64

Tabelle 2.4: Horner-Reaktionen mit NaH in Dimethoxyethan

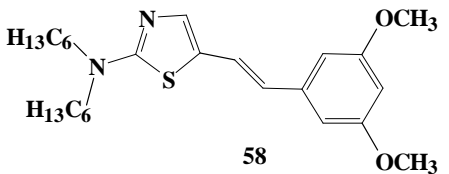
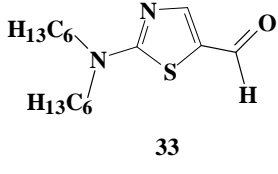
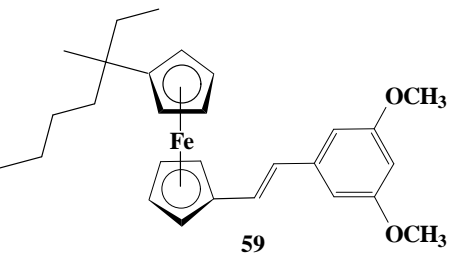
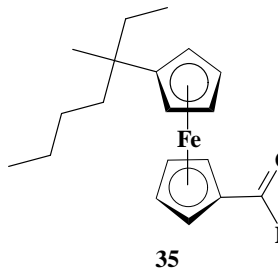
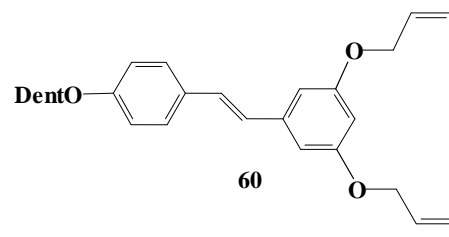
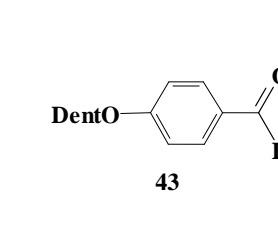
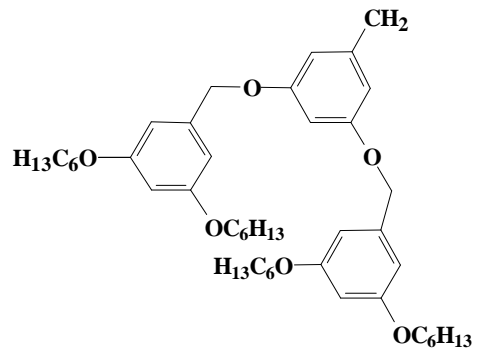
Produkt	Edukte	Base	Ausb. [%]
 <p style="text-align: center;"><b>58</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>33</b></p>	<b>K-O-<i>t</i>-Bu</b>	<b>81</b>
 <p style="text-align: center;"><b>59</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>35</b></p>	<b>K-O-<i>t</i>-Bu</b>	<b>60</b>
 <p style="text-align: center;"><b>60</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>43</b></p>	<b>KOH</b>	<b>80</b>
<b>Dent =</b> 			

Tabelle 2.5: Horner-Reaktionen mit den angegebenen Basen in Dimethylformamid

Die Ausbeuten von **52-60** (s. Tabellen 2.4 und 2.5) liegen in dem für Horner-Reaktionen erwarteten Bereich. Anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren läßt sich erkennen, daß unter den gewählten Bedingungen nicht mehr als 5 % *cis*-Isomere entstehen. Die Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen der Verbindungen **52-60** liegen alle bei 16 Hz.

Die Verbindung **55** wird in eine geringeren Ausbeute erhalten als die übrigen Styrylverbindungen und Stilbene. Hier treten Nebenprodukte auf, die durch die Oxidation der Methylgruppe am Heteroaromaten zu erklären sind. Eines dieser Nebenprodukte (Ausb.: 9

%, Abbildung 2.16) ist vollständig charakterisiert. Neben den NMR-Spektren, die keine Signale der Methylprotonen der Verbindung **55** zeigen, liefert das FD-Massenspektrum einen Hinweis auf das Vorliegen der abgebildeten Verbindung.

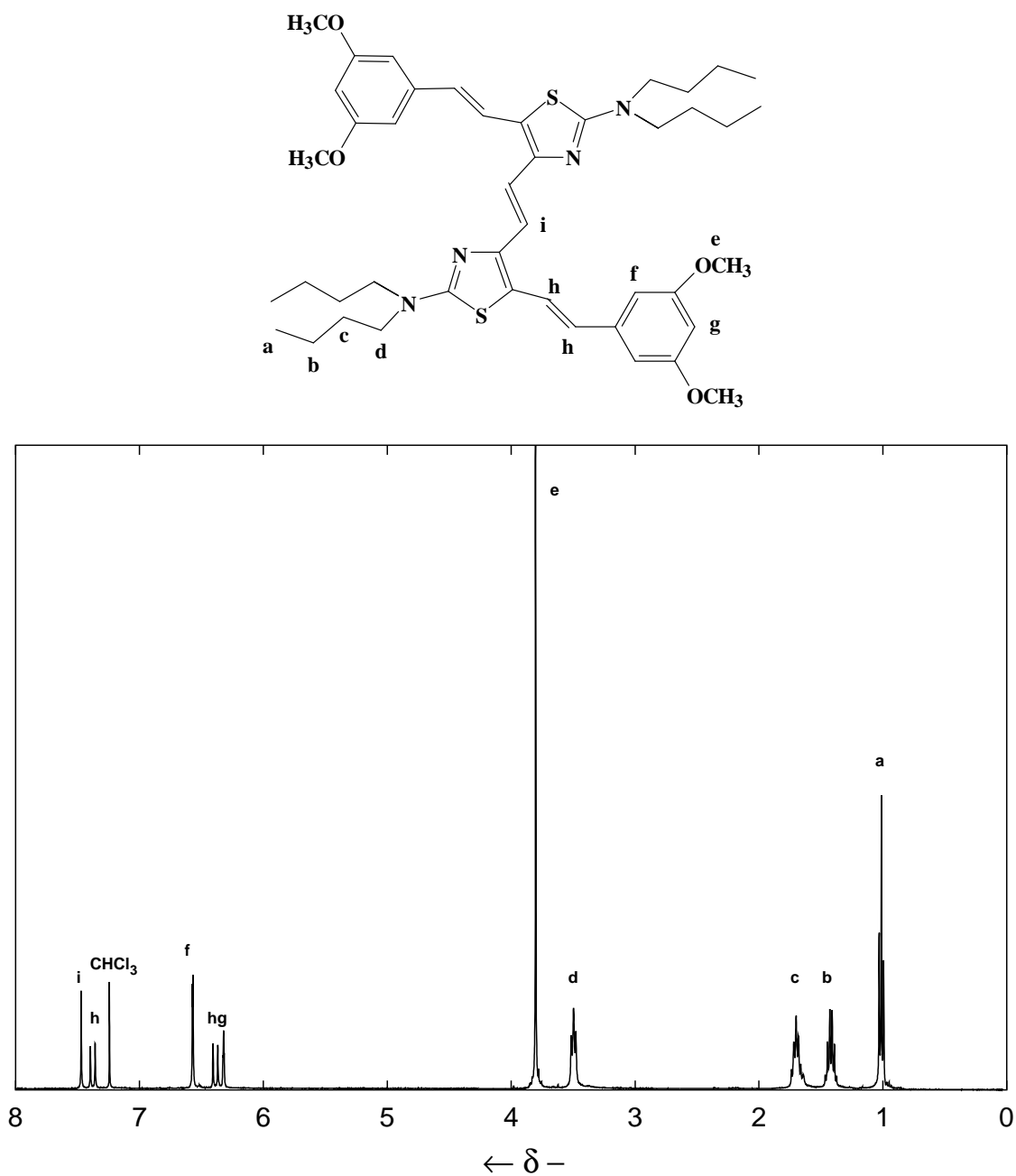


Abb. 2.16: Nebenprodukt von **55** in  $\text{CDCl}_3$

## 2.2.7 Entschützung

Die Abspaltung der Methylschutzgruppen wird entweder mit Bortribromid oder mit Lithiumdiphenylphosphid durchgeführt. Die Spaltung mit Bortribromid findet in Methylenchlorid bei Raumtemperatur statt. Die Durchführung der Spaltung mit  $\text{LiPPh}_2$  erfolgt in THF, wobei unter Rückfluß erhitzt wird. Das für die Reaktion benötigte Diphenylphosphin wird nach Literaturvorschrift<sup>[71]</sup> frisch hergestellt. Lithiumdiphenylphosphid, das man in situ mittels Diphenylphosphin und Butyllithium erzeugt, wird hier im ungefähr zehnfachen Überschuß eingesetzt<sup>[36]</sup>.

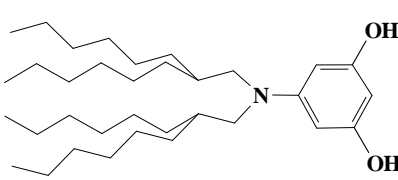
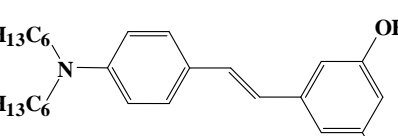
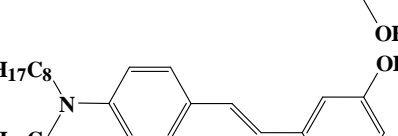
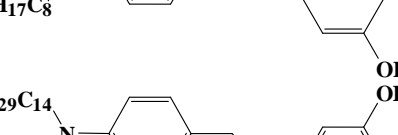
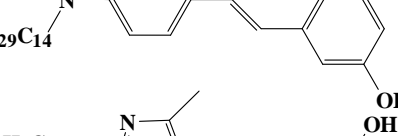
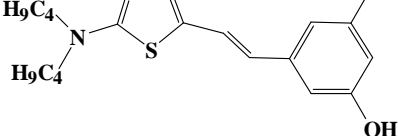
	Produkt	Ausb. [%]
61		55
62		93
63		62
64		63
65		30
66		30

Tabelle 2.6: Produkte der Bortribromidspaltung

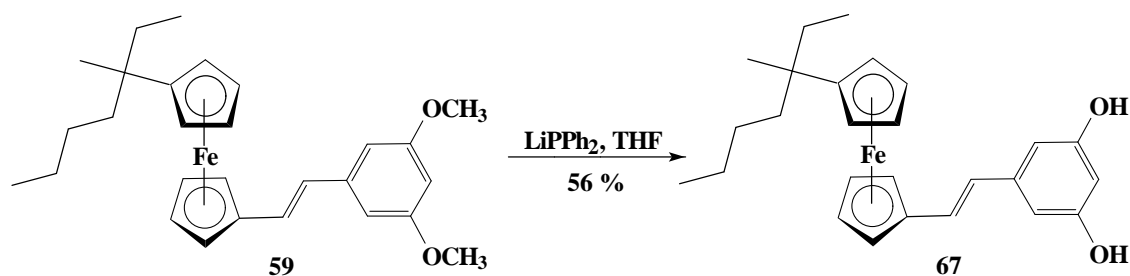


Abb. 2.17: Methyletherspaltung mit Lithiumdiphenylphosphid

Die Spaltung der Allylethergruppen erfolgt mit  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  analog Lit.<sup>[68]</sup>.

Produkt	Ausb. [%]
<p>68</p>	41
<p>69</p>	41
<p>44</p>	92
<p>Dent =</p>	

Tabelle 2.7: Dirole aus der Allyletherspaltung mit Pd-Katalysatoren und Natriumborhydrid

Die Reaktion wird in THF unter Argonatmosphäre ausgeführt. Der Palladiumkatalysator wird dabei in einem Verhältnis von 5 - 10 mol% pro zu spaltender Allyloxygruppe eingesetzt. Die Base setzt man im zwei- bis dreifachen Überschuß ein.

Trotz der etwas niedrigeren Ausbeuten ist diese Methode gegenüber der Spaltung mittels Lithiumdiphenylphosphid vorzuziehen, da sich die Aufarbeitung einfacher gestaltet.

### 2.2.8 Kondensationsreaktion

Die Kondensationsreaktionen nach der Methode von Sprenger und Ziegenbein in einer Mischung aus n-Butanol und Toluol durchgeführt. Das entstehende Reaktionswasser wird mit Hilfe von Natriumsulfat entzogen.

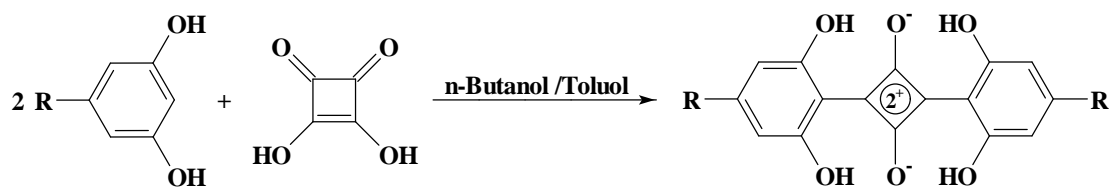
Da sich bei fortschreitender Reaktionsdauer ein Teil des gebildeten Squarains wieder zersetzt, wird der Reaktionsverlauf aller Kondensationsreaktionen UV-spektroskopisch verfolgt. Der Abbruch der Reaktionen erfolgt zu dem Zeitpunkt, an dem die für diese Verbindungen charakteristische Absorptionsbande nicht mehr weiter anwächst. Lange Reaktionszeiten führen aufgrund der Zersetzung der Squaraine zu einem Abklingen der Absorption.

Wegen der guten Löslichkeit unterscheidet sich die Aufarbeitung der hier synthetisierten Squaraine von den bisher hergestellten schlechter löslichen Stilbenylsquarainen<sup>[36]</sup>. Man engt die Reaktionslösung im Vakuum zur bis Trockene ein. Anschließend wird der Rückstand mit polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Aceton gewaschen. Die Squaraine, die verzweigte Seitengruppen oder mehrere Dodecylgruppen besitzen sind so gut löslich, daß die Reinigung auf chromatographischem Weg erfolgen kann. Zum Teil werden die Verbindungen auch durch Umkristallisation gereinigt.

Es werden goldfarbene, grüne oder violette, metallisch glänzende Substanzen erhalten. Je nach Aufarbeitung oder Reinigung sind die Substanzen pulverförmig oder bilden Fasern aus.

Die Ausbeuten der Reaktionen, die in Tabelle 2.5 zu sehen sind, bewegen sich in dem für die Kondensationsreaktionen üblichen Bereich. Wie schon bei den Synthesen der alkoxy-substituierten Bis-(stilbenyl)squaraine<sup>[36]</sup>, ist auch hier die Tendenz zuerkennen, daß die Ausbeuten der besser löslichen Produkte geringer sind. Dies hängt damit zusammen, daß schlecht lösliche Produkte während der Reaktion ausfallen und somit vor Folgereaktionen geschützt sind.

Die Einführung von verzweigten Ketten führt nicht nur zu einer Erniedrigung der Schmelzpunkte (Tabelle 2.5), auch die Löslichkeit verbessert sich in erheblichem Maße. Dies bewirkt, daß sich von allen hier synthetisierten Squarainen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren messen lassen. Von drei Ausnahmen abgesehen (Verbindung **2**, **5** und **7**) ist es sogar möglich <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu erhalten. Von allen Squarainen lassen sich FD-Massenspektren aufnehmen. Schließlich bewirkt die gute Löslichkeit, daß Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen werden können und man somit die Solvatochromie untersuchen kann. Die gut löslichen Substanzen bieten zusätzlich Vorteile für die Präparierung von Filmen.



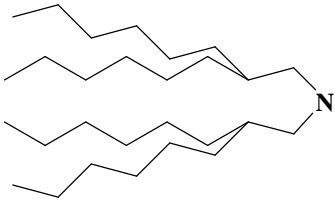
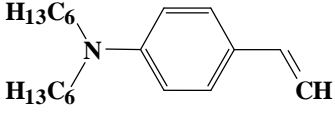
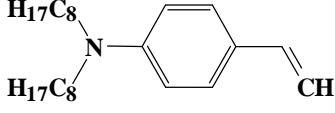
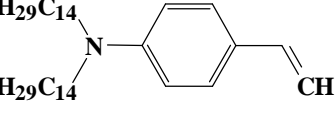
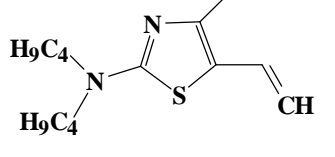
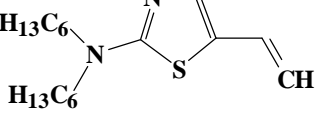
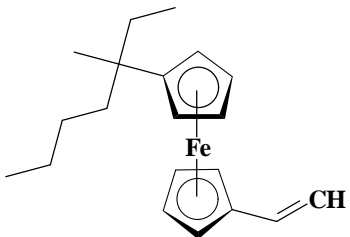
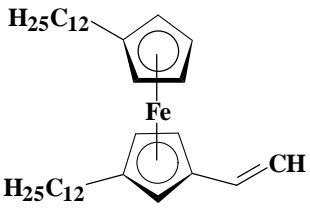
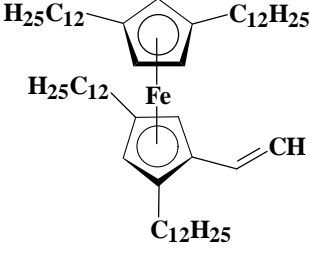
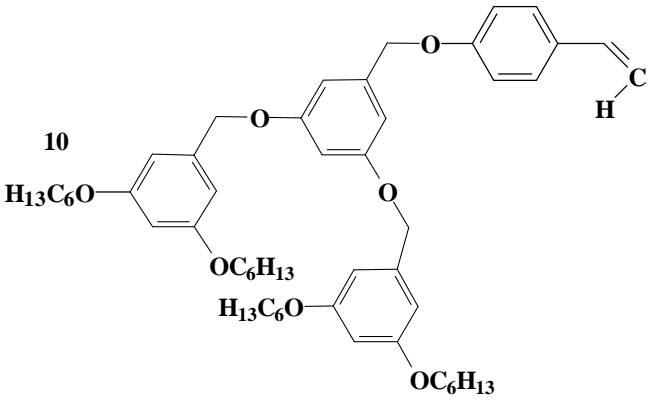
	R	Ausb. [%]	Smp. [°C]
1		36	108
2		13	220
3		10	175
4		13	169
5		27	250
6		27	240

Tabelle 2.8: Darstellung der symmetrischen Squaraine

Table 2.8 Fortsetzung

R	Ausb. [%]	Smp. [°C]
<p>7</p> 	11	220
<p>8</p> 	20	135
<p>9</p> 	15	60
<p>10</p> 	8	137



### 2.2.9 Charakterisierung der symmetrischen Squaraine

Die Charakterisierung der Squaraine erfolgt durch IR-, NMR-, UV/Vis/NIR-Spektroskopie, FD-Massenspektrometrie und durch die Elementaranalyse.

#### - IR-Spektroskopie

Charakteristisch für die Substanzklassen der Squaraine sind die in den IR-Spektren auftretenden Banden zwischen  $\tilde{\nu} = 1600$  und  $1640 \text{ cm}^{-1}$ . Die Banden liegen damit in einem Bereich, in dem auch die asymmetrischen Streckschwingungen des Carboxylatanions ( $\tilde{\nu} = 1610 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden. Typische Carbonylbanden wie man sie zum Beispiel von 1,2-Disubstitutionsprodukten der Quadratsäure erhält<sup>[41]</sup> treten hier nicht auf. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Bindungseigenschaften der CO-Bindung der Squaraine sich von anderen Carbonylverbindungen unterscheiden.

Die Abbildungen 2.18 und 2.19 zeigen die IR-Spektren der Squaraine **2** und **9**. In beiden Fällen erkennt man die Absorption der CO-Streckschwingung. Diese liegt für Verbindung **2** bei  $1632 \text{ cm}^{-1}$  und für Verbindung **9** bei  $1635 \text{ cm}^{-1}$ . Die Intensitäten der Banden sind verglichen mit gewöhnlichen Carbonylschwingungen relativ gering. Man erkennt zum Beispiel, daß die benachbarten Banden der Schwingungen des aromatischen Rings höhere Intensitäten aufweisen.

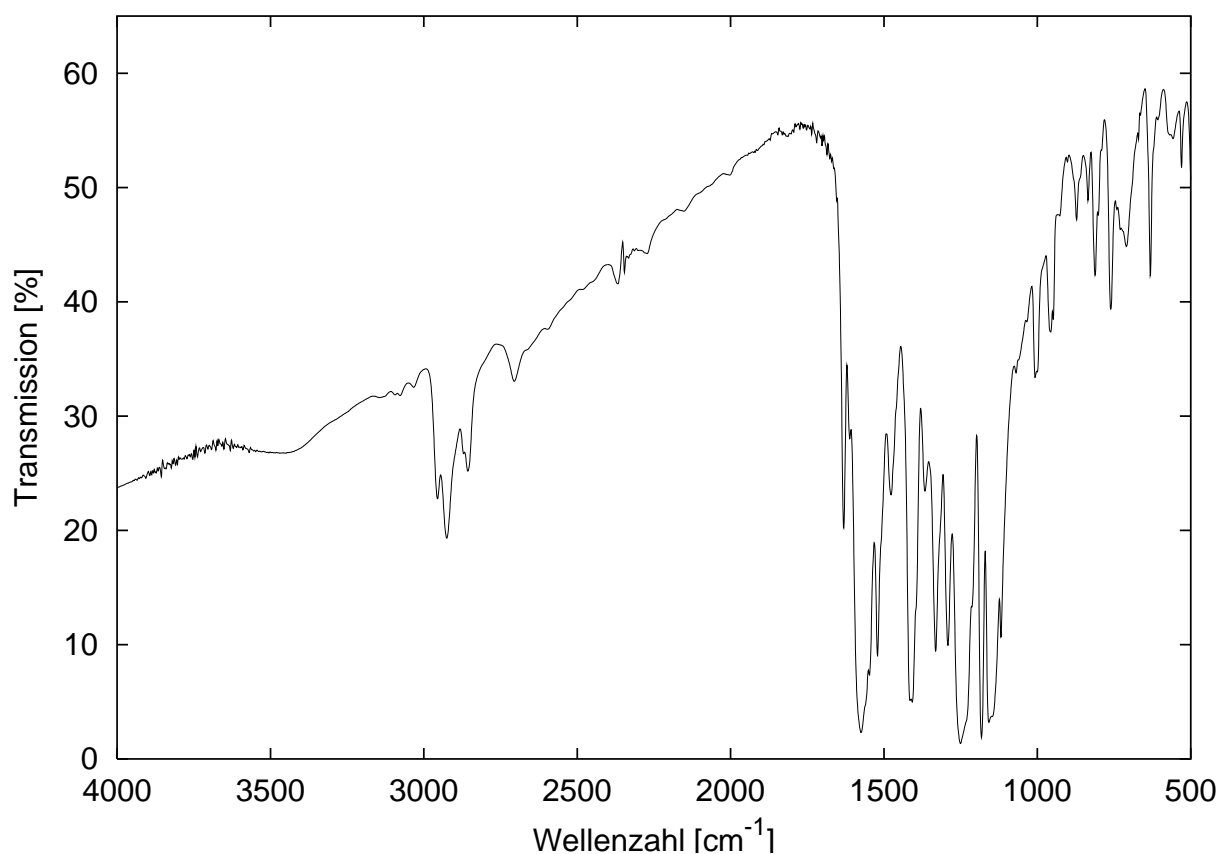


Abb. 2.18: IR-Spektrum von **2**, gemessen in NaCl

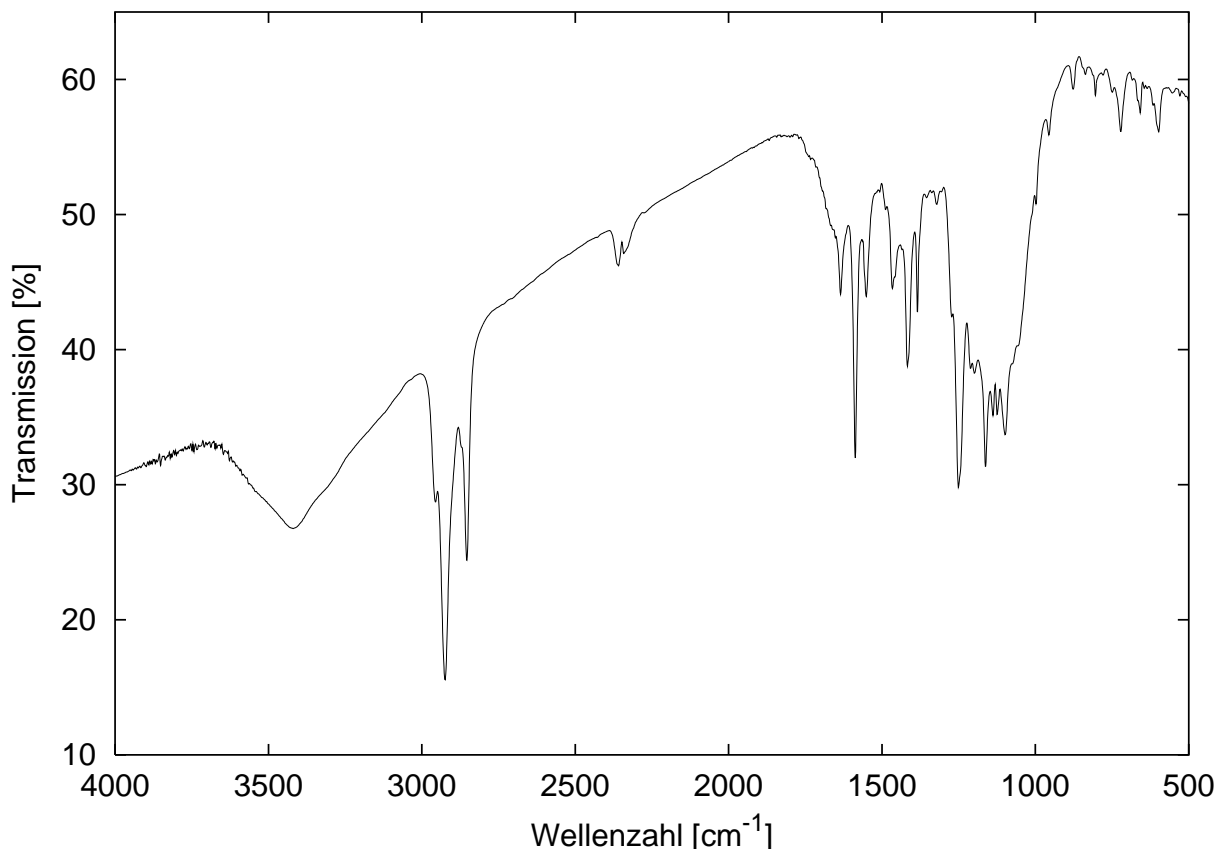
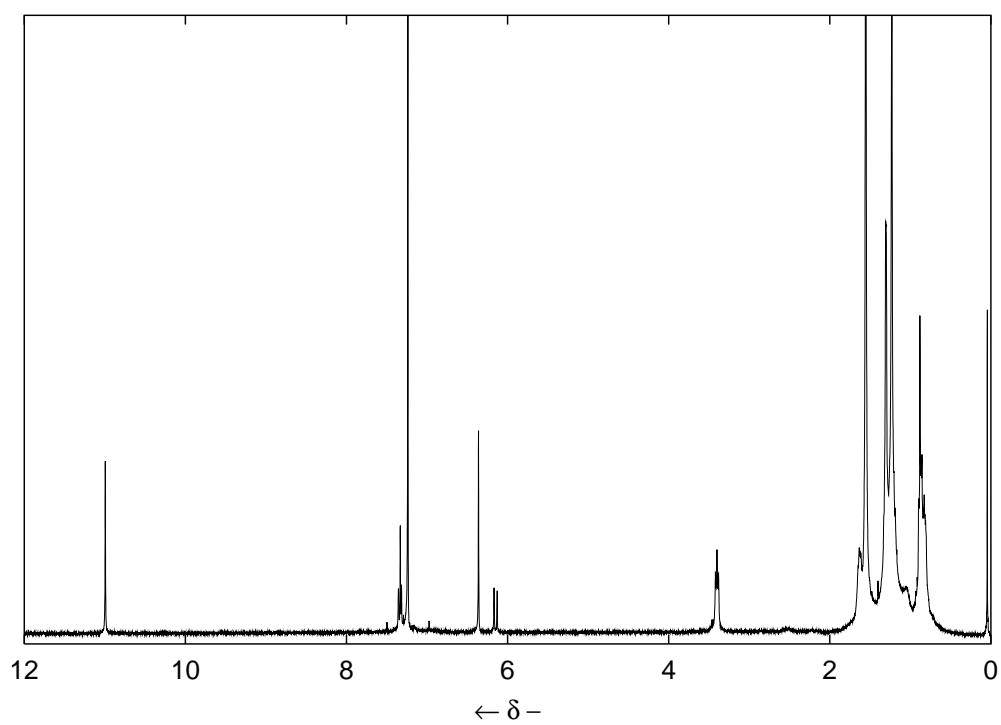


Abb. 2.19: IR-Spektrum von **9**, gemessen in NaCl

## - NMR-Spektroskopie

Von allen hier synthetisierten Squarainen sind  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen worden. Charakteristisch für Squaraine, die in ortho-Position zur  $\text{C}_2\text{O}_4$ -Einheit OH-Gruppen tragen, sind die auch in Chloroform auftretenden scharfen Signale der Hydroxygruppen. Diese Signale, die auf starke Wasserstoffbrückenbindungen hindeuten, liegen für symmetrische Squaraine bei ungefähr 11 ppm. Die Abbildung 2.20a zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des thiazolsubstituierten Squarains **6**. Man erkennt das scharfe Singulettsignal bei 10.97 ppm der OH-Protonen. Zwischen 6.0 und 7.3 ppm liegen die Signale der aromatischen und olefinischen Protonen, wobei das Thiazolproton bei 6.10 ppm zu finden ist. Die Kopplung der olefinischen Protonen beträgt 16.6 Hz. Im Bereich von 3.4 ppm tritt das Triplettsignal der Protonen der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen auf. Die Signale der übrigen aliphatischen Protonen liegen zwischen 0.8 und 2 ppm. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des ferrocensubstituierten Squarains **9** (Abbildung 2.20 b) zeigt bei 11.07 ppm ebenfalls ein scharfes Singulettsignal. Die Signale der Protonen des sehr elektronenreichen Ferrocenylrestes liegen zwischen 3.6 und 4.3 ppm. Zwischen 6.3 und 7.3 ppm sind die Signale des olefinischen AB-Systems und des aromatischen Singuletts zu finden. Die Kopplung der trans-ständigen olefinischen Protonen beträgt 15.6 Hz. Die Signale der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen liegen im Bereich von 2.0 und 2.4 ppm.

a)



b)

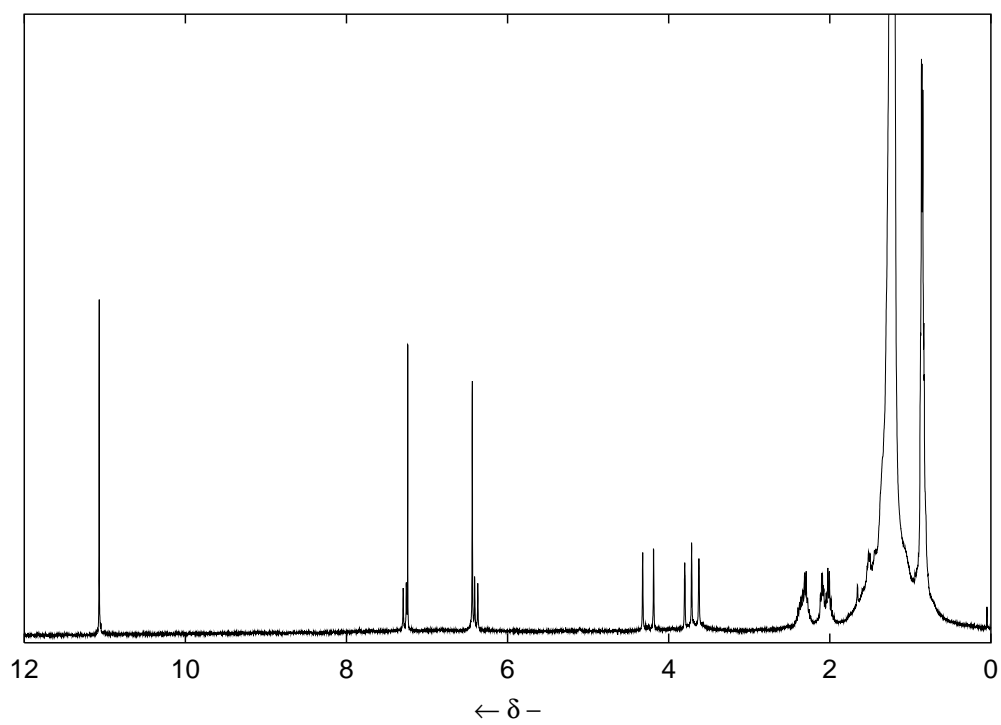


Abb. 2.20:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Squaraine **6** (a) und **9** (b) gemessen in  $\text{CDCl}_3$

In Abbildung 2.21 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des anilinsubstituierten Squarains **4** zu sehen. Hier liegt das OH-Sigulett bei 11.01 ppm. Die Signale der aromatischen und olefinischen Protonen ( $^3J = 15.9$  Hz) liegen zwischen 6.3 und 7.4 ppm, wobei das AA'BB'-System des aminosubstituierten Phenylrestes bei 7.39 und 6.61 ppm zu sehen ist. Im Bereich von 0.9 bis 1.8 ppm erkennt man schließlich noch die Signale der aliphatischen Protonen.

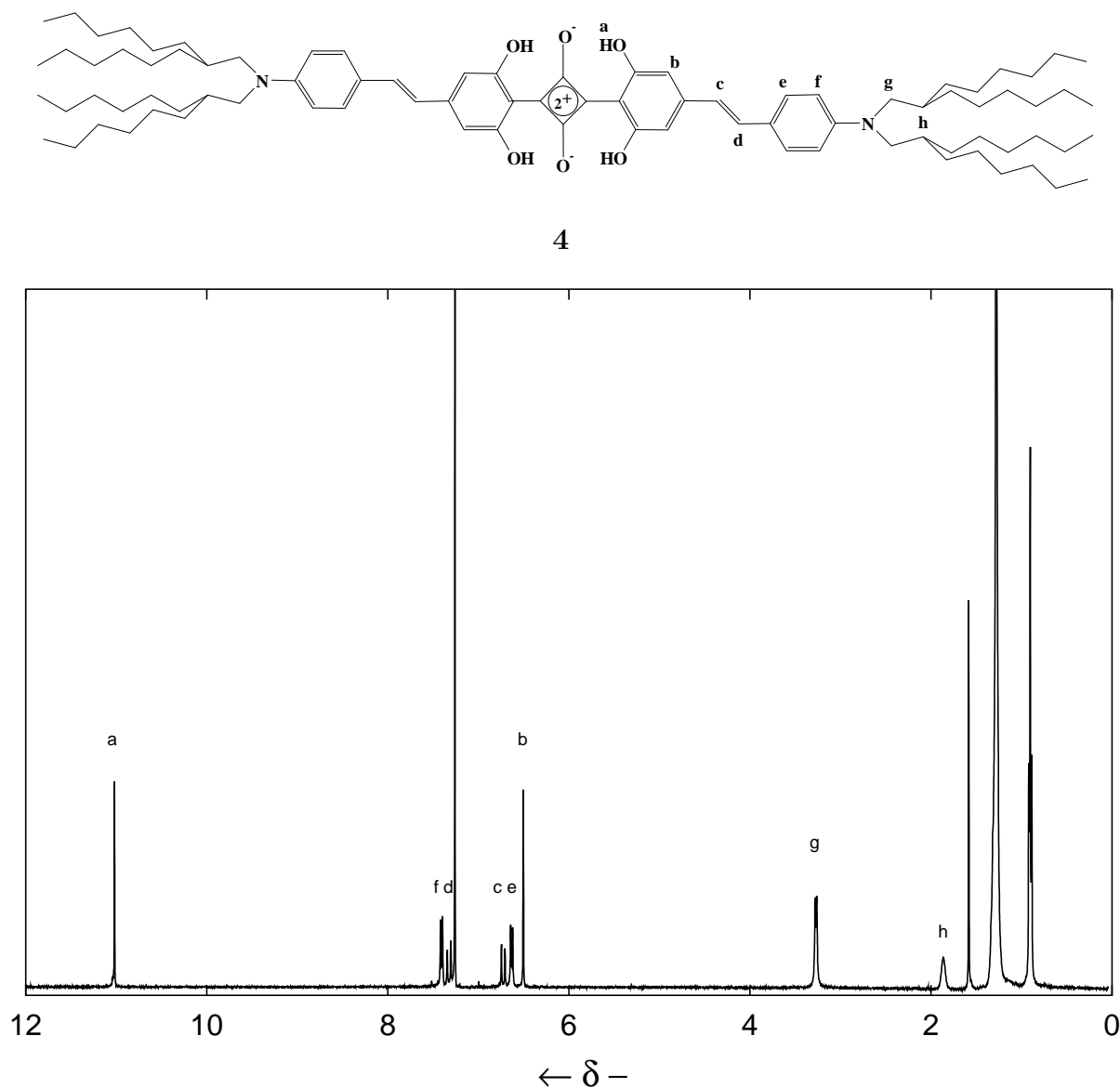


Abb. 2.21:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4**, in  $\text{CDCl}_3$

Von einigen der hier synthetisierten Squaraine konnten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden. Die Zuordnung der Signale erfolgt aufgrund der in den nächsten Abbildungen angegebenen  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationspektren der Verbindung **4**. In Abbildung 2.22 erkennt man die direkten

$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen und kann so die protonenträgenden Kohlenstoffatome zuordnen. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise die Signale der olefinischen Protonen bestimmen. Diese liegen bei 121.9 (c) und 137.9 ppm (d). Die genaue Zuordnung der Protonensignale erfolgt im vorliegenden Fall durch NOE-Experimente.

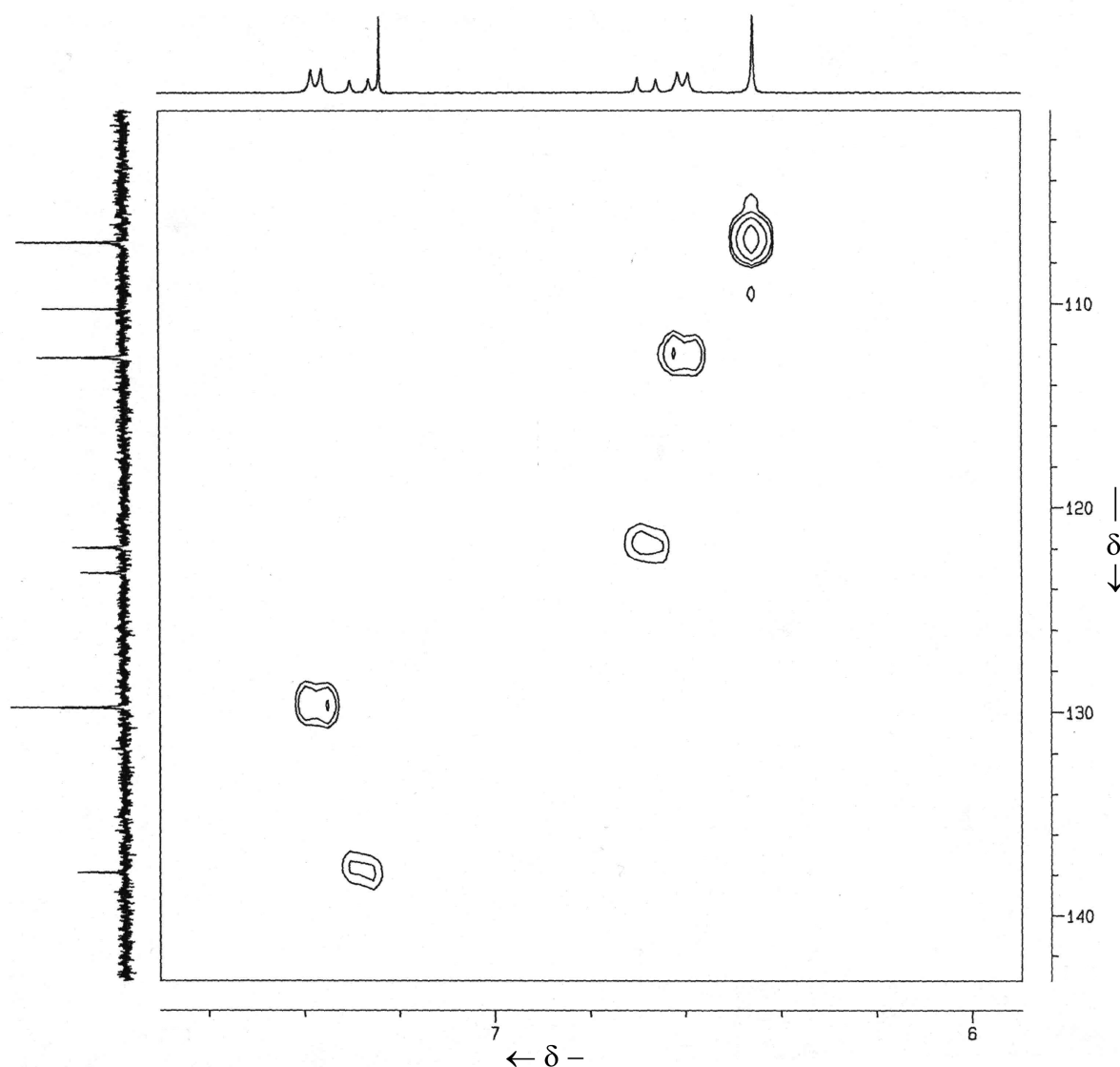


Abb. 2.22: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-Spektrum von **4** in  $\text{CDCl}_3$

Informationen über die Lage der Signale der quartären Kohlenstoffatome erhält man durch das in Abbildung 2.23 abgebildete Long-Range-COSY-Spektrum. Die Auswertung des Spektrums ergibt zum Beispiel für das C-Atom in *para*-Position zur  $\text{C}_2\text{O}_4$ -Einheit eine chemische Ver-

schiebung von 154 ppm. Dieses bei tiefem Feld liegende Signal ist charakteristisch für styryl- und stilbenylsubstituierte Squaraine.

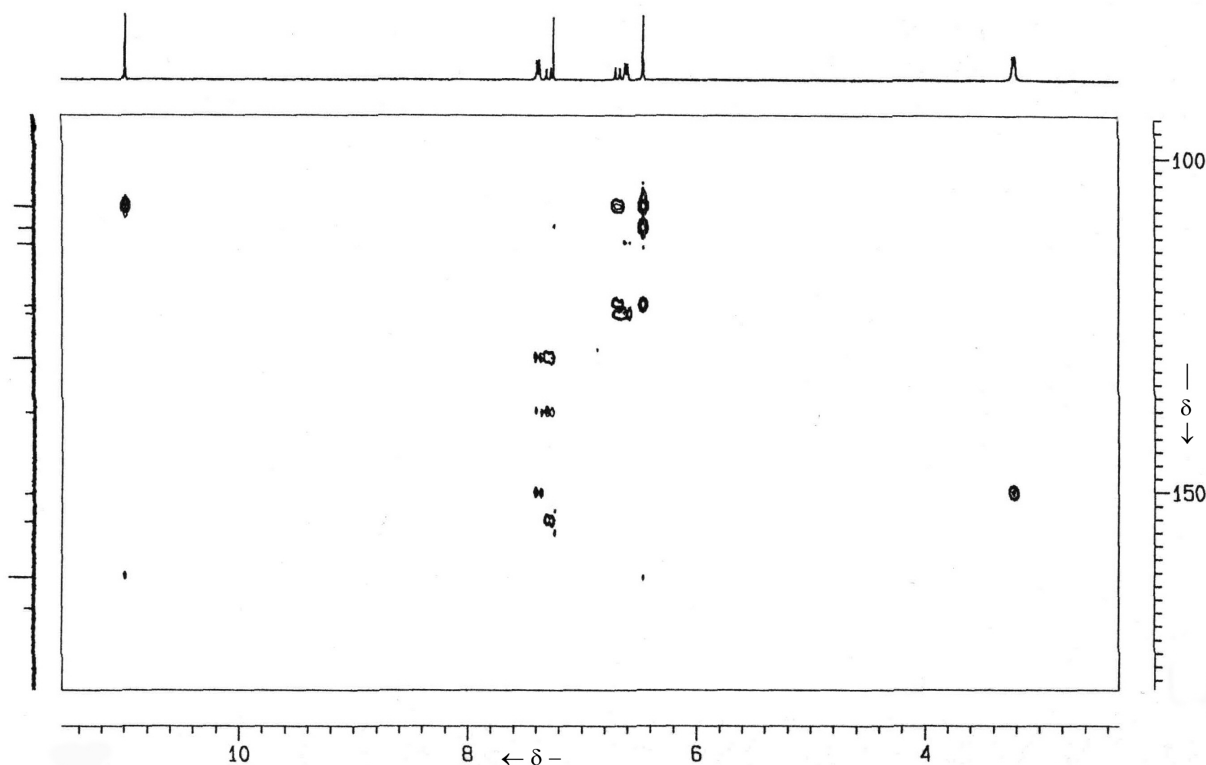


Abb. 2.23: Long-Range-Spektrum von **4** in  $CDCl_3$

Mit Hilfe der COSY-Spektren lassen sich allerdings keine Vierringkohlenstoffatome zuordnen. Betrachtet man hierzu die Abbildung 2.24, die das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum der Verbindung **9** zeigt, so erkennt, daß man im Tieffeldbereich zwei Signale auftreten. Das bei 168.7 ppm gelegene Signal weist eine geringere Intensität auf als das, das sich bei 183.1 ppm befindet. Da von den sauerstofftragenden Kohlenstoffatomen des Vierrings aufgrund der Lage seitlich der Molekülachse eine höhere Intensität zu erwarten ist, kann man das Signal bei tiefsten Feld diesen C-Atomen zuordnen.

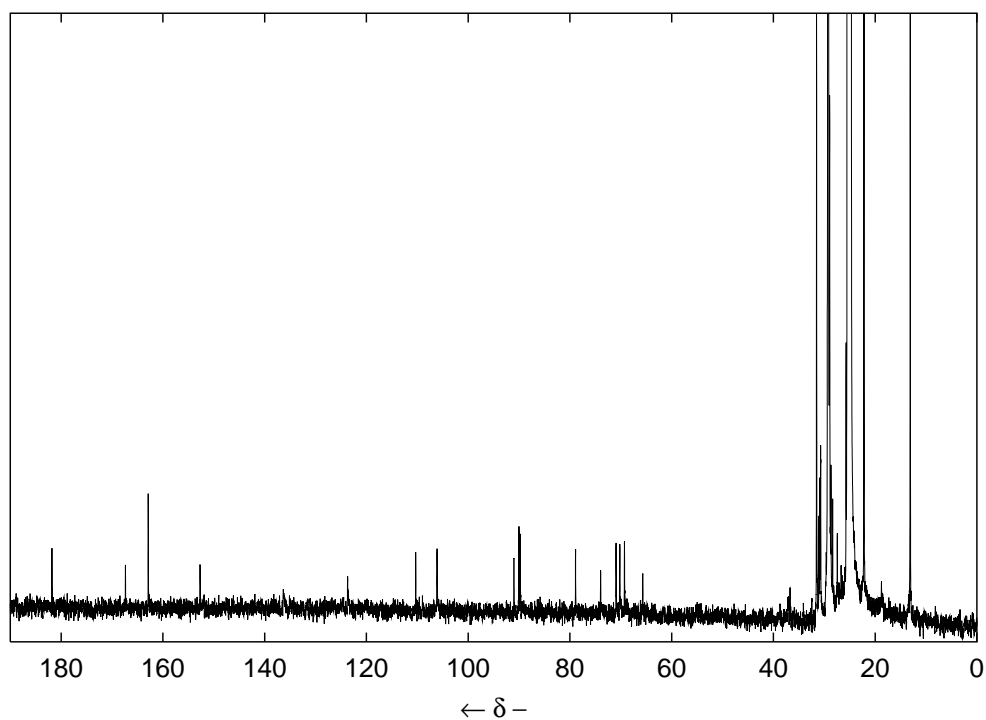
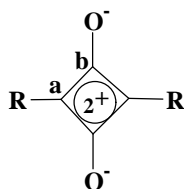


Abb.: 2.24:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Squarain **9**



Verbindung	a	b
<b>1</b>	162.5	181.4
<b>3</b>	167.1	181.9
<b>4</b>	167.1	182.0
<b>6</b>	169.6	181.9
<b>8</b>	167.4	182.3
<b>9*</b>	168.7	183.1
<b>10</b>	170.7	181.4

\* Messung in Cyclohexan- $\text{d}_{12}$

Tabelle 2.9:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Vierringkohlenstoffatome

In der Tabelle 2.9 sind die Lagen der Signale der Vierringkohlenstoffatome aller Squaraine aufgelistet, von denen es möglich war  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu erhalten. Die Messungen wurden, von einer Ausnahme abgesehen, in  $\text{CDCl}_3$  durchgeführt. Die Signale der nicht sauerstofftragenden

Kohlenstoffatome **a** liegen bei erstaunlich tiefem Feld. Diese Tieffeldverschiebung ist ein Indiz für das Vorliegen einer delokalisierten Form (Abbildung 1.2). Auch die geringe Differenz der Signallagen der Kohlenstoffatome **a** und **b**, die für die styrylsubstituierten Squaraine zwischen 11 und 14 ppm liegt, kann hier als Hinweis dienen. Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung sind für styrylsubstituierte Squaraine umso größer, je längerwellig die Substanzen absorbieren.

### - Massenspektrometrie

Aufgrund der hohen Molmasse der symmetrischen Squaraine konnten nur FD-Massenspektren aufgenommen werden. Als charakteristische Signale wurden der  $M^{+*}$ - und der  $M^{2+}$ -Peak detektiert. Die Spektren der Verbindungen **9** und **10** zeigen Ionen mit einer höheren Masse als die des Molekülions. Es werden Massenpeaks von Ionen wie  $[M^{+*} + H]$  beobachtet. Dieses Phänomen ist bereits von Law beschrieben worden<sup>[81]</sup>. Es wird auf die Übertragung von Molekülfragmenten innerhalb von Aggregaten zurückgeführt.

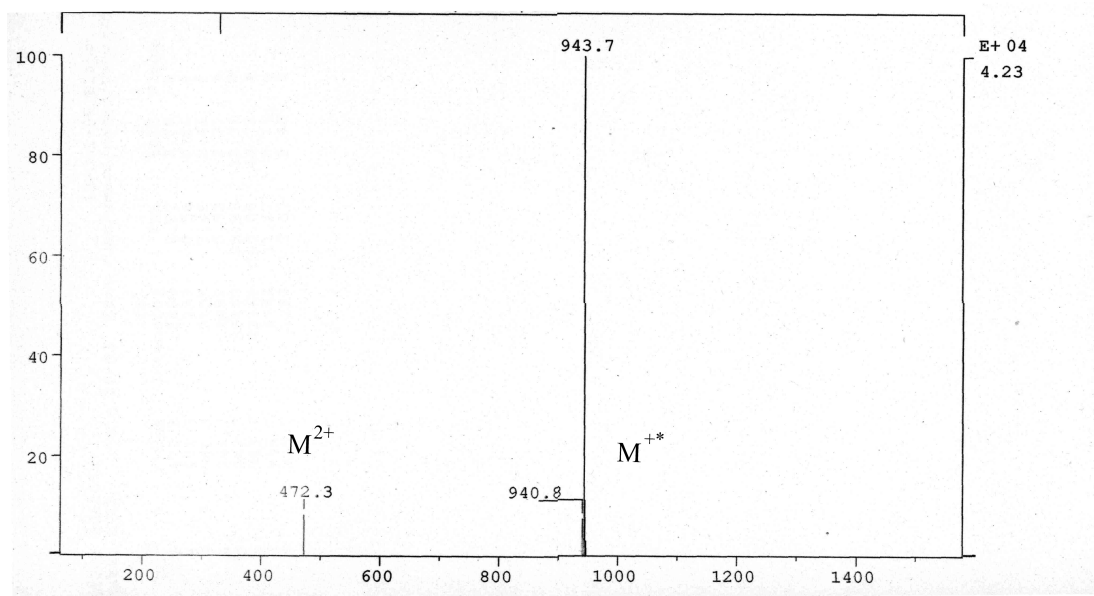


Abb. 2.25: FD-Massenspektrum von Verbindung **7**

### - UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung der Squaraine ist die UV/Vis/NIR-Spektroskopie. Aufgrund dessen, daß Squaraine in einem Bereich ab 550 nm eine intensive Absorption zeigen, lassen sich schon während der Kondensationsreaktion Spuren dieser Verbindungen nachweisen. Deshalb wurde der Reaktionsverlauf dieser Reaktionen UV-spektroskopisch verfolgt. Das langwellige Absorptionsmaximum der hier synthetisierten Squaraine liegt wegen der Konjugationsverlängerung in einem Bereich von 720 bis 1050 nm. Die Lage des Maximums ist dabei, abgesehen von Verbindung **10**, vom Lösungsmittel abhängig. Auch die Breite



der Banden zeigt eine Lösungsmittelabhängigkeit. Führt man die Messungen in Lösungsmitteln durch, die diese Verbindungen nur noch schlecht lösen, so beobachtet man infolge von Aggregationseffekten eine deutliche, meist hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und eine erhebliche Verbreiterung der Absorptionsbanden. Das gleiche gilt auch für Messungen im Festkörper. Einzelheiten zu diesen Themen werden in den nächsten Kapiteln behandelt.

In Tabelle 2.10 sind die Absorptionsmaxima der in dieser Arbeit synthetisierten symmetrischen Squaraine aufgelistet. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden jeweils nur Werte von Messungen in Chloroform angegeben. Die Extinktionskoeffizienten konnten nur von den besser löslichen Squarainen bestimmt werden.

Verbindung	$\lambda_{max}$ [nm]	$\epsilon$ [ $10^5 \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]
<b>1</b>	655	4.04
<b>2</b>	891	2.07
<b>3</b>	894	2.03
<b>4</b>	902	2.01
<b>5</b>	892	
<b>6</b>	851	
<b>7</b>	641	0.79
	921	0.45
<b>8</b>	649	0.92
	953	0.51
<b>9</b>	672	
	1053	
<b>10</b>	718	

Tabelle 2.10: Absorptionsmaxima der Verbindungen **1-10** ( $\text{CDCl}_3$ )

Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums durch Konjugationsverlängerung, die sich aufgrund des Vergleichs der Werte der Verbindungen **1** und **4** ermitteln läßt, beträgt 247 nm. Die übrigen hier synthetisierten Squaraine besitzen keine direkte Vergleichskomponente, da entsprechende Verbindungen, deren mesomeres System um zwei Styryleinheiten verkürzt ist, noch nicht synthetisiert wurden. Für die Verbindungen **5** und **6** läßt sich jedoch die bathochrome Verschiebung durch Vergleich mit den von Keil und Hartmann synthetisierten Bis(2-amino-4-methylthiazolyl)squarainen abschätzen. Diese Substanzen besitzen ein Absorptionsmaximum das bei 630 nm liegt<sup>[42]</sup>. In Gegensatz zu den Verbindungen **5** und **6** sind jedoch keine Hydroxygruppen vorhanden, die neben der Planarisierung des Moleküls auch eine Verstärkung des Push-Pull-Charakters bewirken. Sie tragen bei Bis-(aminophenyl)squarainen zu einem geringen bathochromen Shift des Absorptionsmaximums von ca. 30 nm bei.

Insgesamt läßt sich sagen, daß die Konjugationsverlängerung zu einem deutlichen bathochromen Shift des Absorptionsmaximums führt. Dies steht im Widerspruch zu den zu Anfang dieses

Kapitels beschriebenen theoretischen Arbeiten, die den  $S_0$ - $S_1$ -Übergang hauptsächlich auf die  $C_2O_4$ -Einheit beschränkt sehen<sup>[29, 6]</sup>.

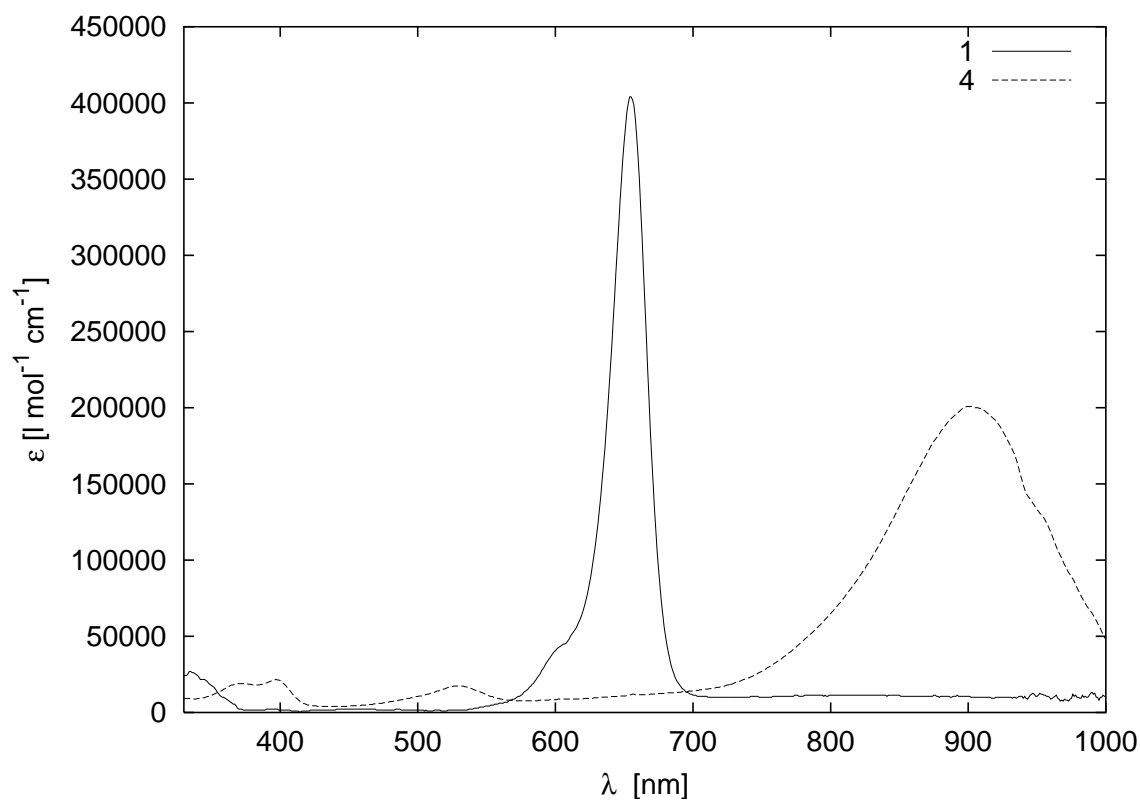
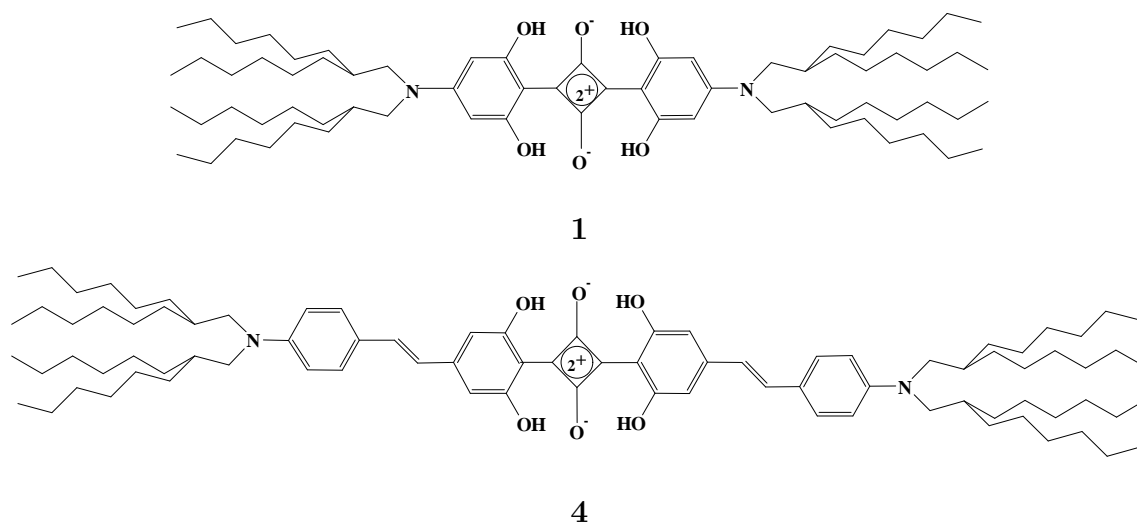


Abb. 2.26: Vergleich der UV/Vis/NIR-Spektren von **1** und **4** ( $CHCl_3$ )

Betrachtet man die Abbildung 2.26, so fällt auf, daß sich durch die Konjugationsverlängerung nicht nur das Absorptionsmaximum verschiebt, sondern sich auch die Absorptionsbande stark

verbreitert. Solche breiten Absorptionsbanden traten bei den bisher synthetisierten Squarainen nur im Falle von Aggregatbildung auf. Aufgrund der in  $\text{CDCl}_3$  gemessenen NMR-Spektren, die keinen Hinweis auf Aggregate liefern, ist hier davon auszugehen, daß sich in dem Konzentrationsbereich in dem die Messungen durchgeführt wurden, keine Aggregate bilden. Starke Bandenverbreiterungen liefern auch die Messungen der ferrocensubstituierten Squaraine **7** bis **9**. Abbildung 2.27 zeigt das Spektrum der Verbindung **8**.

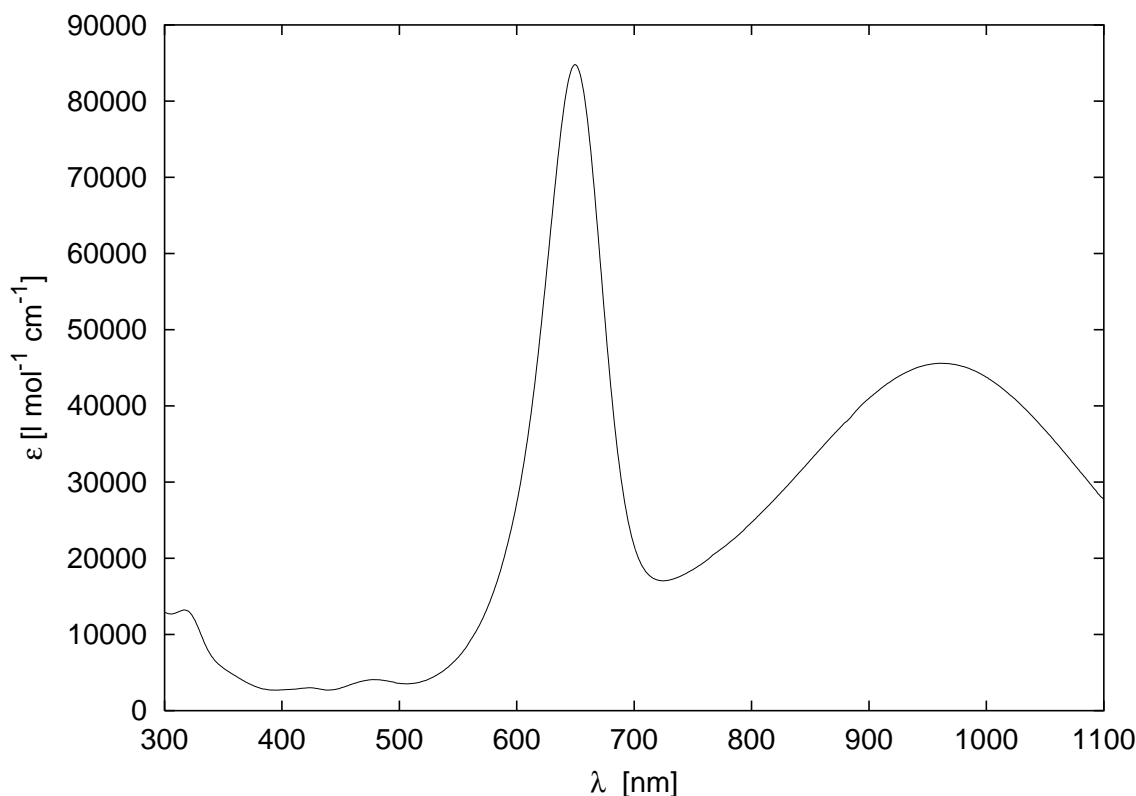


Abb. 2.27: Absorptionsspektrum von Verbindung **8** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Die zwei Übergänge die im Spektrum 2.27 zu sehen sind, findet man auch in den UV/Vis/NIR-Spektren der p-Nitrostyrylferrocene. Dort wird ebenfalls eine schmale Bande, die bei kleineren Wellenlängen auftritt, und eine breite, langwelligere Bande beobachtet. Es ist somit davon auszugehen, daß bei den ferrocensubstituierten Squarainen und den p-Nitrostyrylferrocenen ähnliche elektronische Übergänge stattfinden. Berechnungen der Energieniveaus der p-Nitrostyrylferrocene<sup>[73, 74]</sup> führen zu dem Ergebnis, daß die höherenergetische Bande den bei Donor-Akzeptor-Stilbenen üblichen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang darstellt. Der niederenergetische Übergang beschreibt eine elektronische Anregung vom  $d_z^2$ -Orbital des Eisens zu einem  $\pi^*$ -Orbital des Liganden.

## 2.3 Übersicht über die bisherigen Synthesen unsymmetrischer Squaraine

Als unsymmetrische Squaraine bezeichnet man 1,3-Dikondensationsprodukte der Quadratsäure, die zwei unterschiedliche Substituenten an der C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Einheit besitzen.

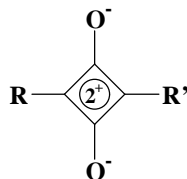


Abb. 2.28: Unsymmetrische Squaraine ( $R, R' = \text{Aryl, Alkyl}$ )

Unsymmetrische Squaraine lassen sich gezielt durch Kondensationsreaktionen von Nucleophilen mit Arylsemiquadratsäuren (3-Aryl-4-hydroxycyclobuten-1,2-dionen) synthetisieren. Ungezielte Synthesen, wie etwa die Umsetzung von Quadratsäure mit zwei verschiedenen Nucleophilen, besitzen keine Bedeutung. Es werden hier bestenfalls Produktgemische von symmetrischen und unsymmetrischen Squarainen erhalten.

Erstmals wurde 1959 eine arylsubstituierte Semiquadratsäure synthetisiert. Die Phenylsemiquadratsäure (4-Phenyl-3-hydroxycyclobuten-1,2-dion, Abbildung 2.29), konnte in einer mehrstufigen Synthese aus Phenylacetylen hergestellt werden<sup>[2]</sup>.

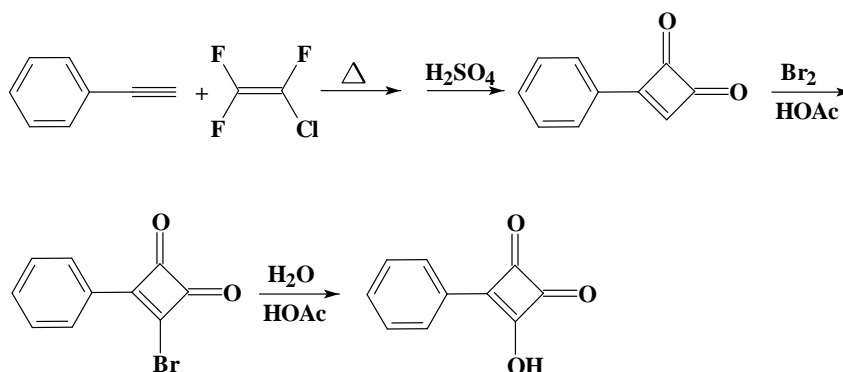


Abb. 2.29: Synthese der Phenylsemiquadratsäure

Aus der Semiquadratsäure (3-Hydroxycyclobuten-1,2-dion) lassen sich auch durch Meerwein-arylierung mit Aryldiazoniumsalzen entsprechende Arylsemiquadratsäuren herstellen<sup>[47]</sup>.

Weitere thermische [2 + 2]-Cycloadditionen zur Darstellung von arylsubstituierten Semiquadratsäuren sind in der Literatur beschrieben<sup>[75]</sup>. Eine dieser Reaktionen zur Darstellung arylsubstituierter Semiquadratsäuren wurde von Bellus entwickelt<sup>[76]</sup>. Als Ausgangssubstanzen dienen Arylessigsäurechloride und Tetraethoxy- oder Tetramethoxyethen (Abbildung 2.30). Die Synthese, die über mehrere in situ auftretende cyclische Ketone als Zwischenstufen abläuft, liefert in der Regel hohe Ausbeuten<sup>[76]</sup>.

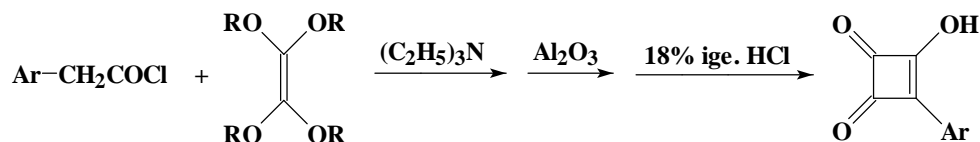


Abb. 2.30: Darstellung von Semiquadratsäuren nach Bellus<sup>[76]</sup>

Die Synthese von Semiquadratsäuren kann auch über die entsprechenden Ester erfolgen. Hier bietet sich die Möglichkeit an, Alkyl- oder Aryllithiumverbindungen mit Quadratsäuredialkylestern umzusetzen<sup>[77, 78]</sup>. Das zunächst entstandene cyclische Keton kann entweder mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure in Methylenchlorid oder mit Trifluoressigsäureanhydrid in Diethylether hydrolysiert werden. Die Synthesen, die über Lithiumalkyl- oder Lithiumarylverbindungen ablaufen, haben den Vorteil, daß diese sich auf ein sehr breites Spektrum von Substanzen anwenden lassen. Neben der Lithiierung von elektronenreichen Arenen ist es zum Beispiel auch möglich halogenierte Arene zu lithiieren. Ein weiterer Vorteil sind die hohen Ausbeuten der in der Literatur beschriebenen Reaktionen. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß bei höheren Temperaturen Nebenreaktionen auftreten können, wie die Ringerweiterung zum Sechsring<sup>[78]</sup>.

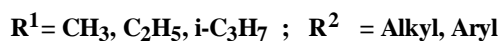
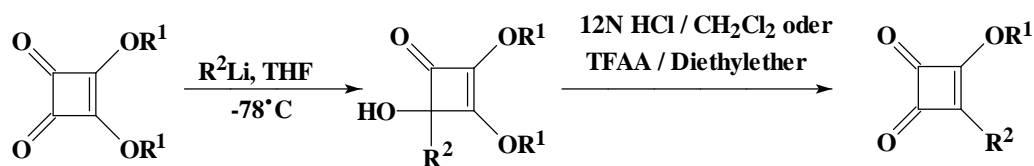


Abb. 2.31: Darstellung von Semiquadratsäureestern mit Organolithiumverbindungen

Eine weitere Synthesemethode für Semiquadratsäuren, ist die direkte Kondensation eines Pyrrolderivats mit der Quadratsäure oder mit einem Quadratsäuredialkylester. Diesen Weg nutzten Treibs und Jakob 1968 zu den ersten gezielten Synthesen von unsymmetrischen Squarainen<sup>[5]</sup>. Durch Umsetzung von Quadratsäurediethylester mit 2,4-Dimethylpyrrol im gleichen

Molverhältnis wird hierbei der entsprechende Semiquadratsäureester erhalten. Die nach der Verseifung des Esters erhaltene Semiquadratsäure läßt sich mit einem elektronenreichen Aromaten zum unsymmetrischen Squarain umsetzen (Abbildung 2.32).

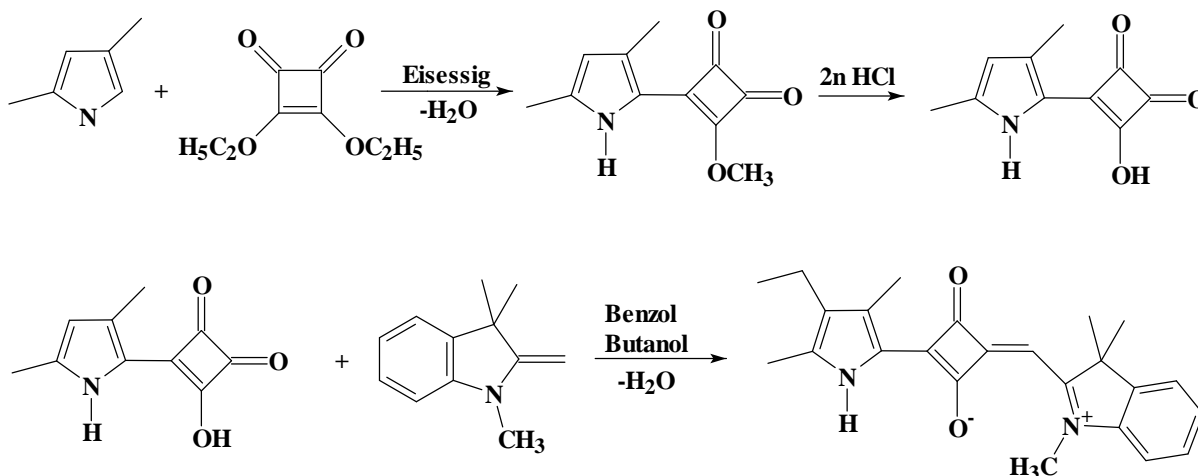


Abb. 2.32: Darstellung eines unsymmetrischen Squarains nach Treibs und Jakob<sup>[5]</sup>

Die von Bellus entwickelte Methode zur Darstellung von arylsubstituierten Semiquadratsäuren nutzten vor allem Law und Bailey zur Synthese unsymmetrischer Squaraine<sup>[79]</sup>. Dabei werden methoxysubstituierte Arylsemiquadratsäuren mit hydroxy-, methoxy-, methyl- oder fluorsubstituierten N,N-Dialkylanilinen in verschiedenen Lösungsmitteln und mit Tributylorthoformiat als wasserentziehendem Mittel umgesetzt. Es konnte gezeigt werden, daß in 2-Propanol die höchsten Ausbeuten erzielt werden können. Eine Vorgehensweise wie bei der Synthese symmetrischer Squaraine ist aus Gründen der schlechten Löslichkeit der Semiquadratsäuren in unpolaren Medien nicht möglich. Es werden deshalb für die Synthese unsymmetrischer Squaraine in dieser Arbeit die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt wie sie von Law und Bailey<sup>[79]</sup> beschrieben sind.

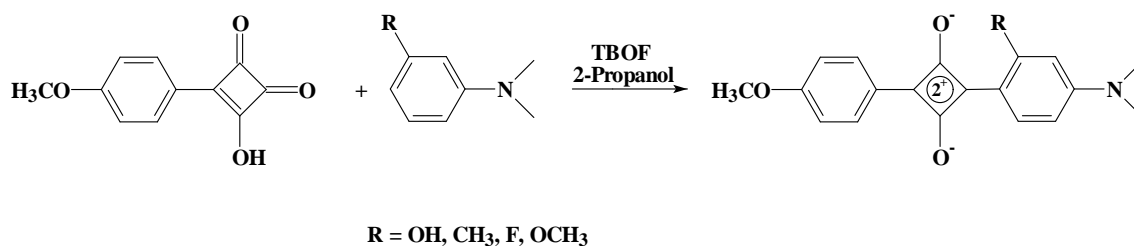


Abb. 2.33: Synthese unsymmetrischer Squaraine von Law und Bailey<sup>[79]</sup>

Law bestimmte von den genannten unsymmetrischen Squarainen die Photoleitfähigkeit<sup>[14]</sup>. Außerdem sind von einigen dieser Verbindungen SHG-Messungen zur Bestimmung der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung ( $\beta$ ) durchgeführt worden<sup>[21, 25]</sup>. Aufgrund dessen, daß unsymmetrische Squaraine keine Zentrosymmetrie besitzen, sollten die Werte von  $\beta$  ungleich Null

sein. Beispielweise beträgt  $\beta = 4.81 \cdot 10^{-28}$  esu für das in Abbildung 2.34 dargestellte unsymmetrische Monostilbenylsquarain.

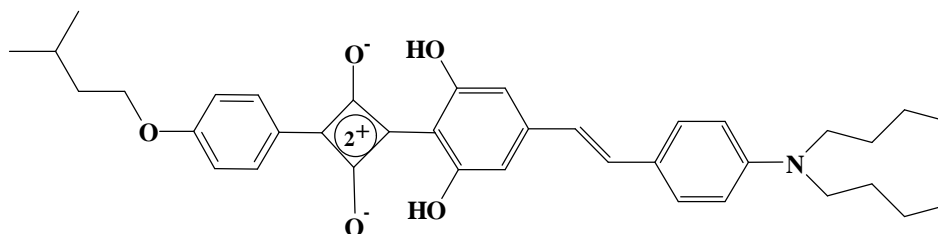


Abb. 2.34: Unsymmetrisches stilbensubstituiertes Squarain von Cheng, Marder und Chen<sup>[25]</sup>

Zeitgleich wurden von U.Dullweber weitere unsymmetrische stilbenylsubstituierte Squaraine synthetisiert<sup>[46]</sup>. Für diese Synthesen mußten die vorher noch nicht bekannten stilbenylsubstituierten Semiquadratsäuren hergestellt werden. Versuche einer [2+2]-Cycloaddition von Stilbenylessigsäurechloriden und Tetraethoxyethan scheiterten. Die Darstellung der Semiquadratsäuren gelang schließlich durch Lithiierung von Bromstilbenen und anschließender Reaktion mit Quadratsäuredimethylester (Abbildung 2.35).

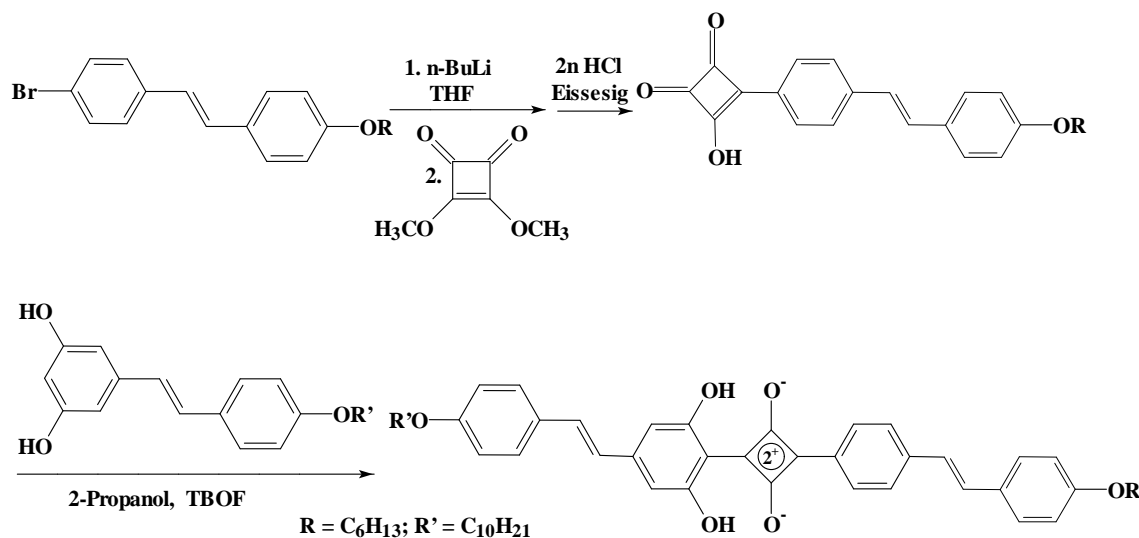


Abb. 2.35: Beispiel einer Synthese eines unsymmetrischen Squarains von U. Dullweber<sup>[46]</sup>

## 2.4 Synthese der unsymmetrischen Squaraine

In Abbildung 2.36 sind die in dieser Arbeit synthetisierten unsymmetrischen Squaraine zu sehen.

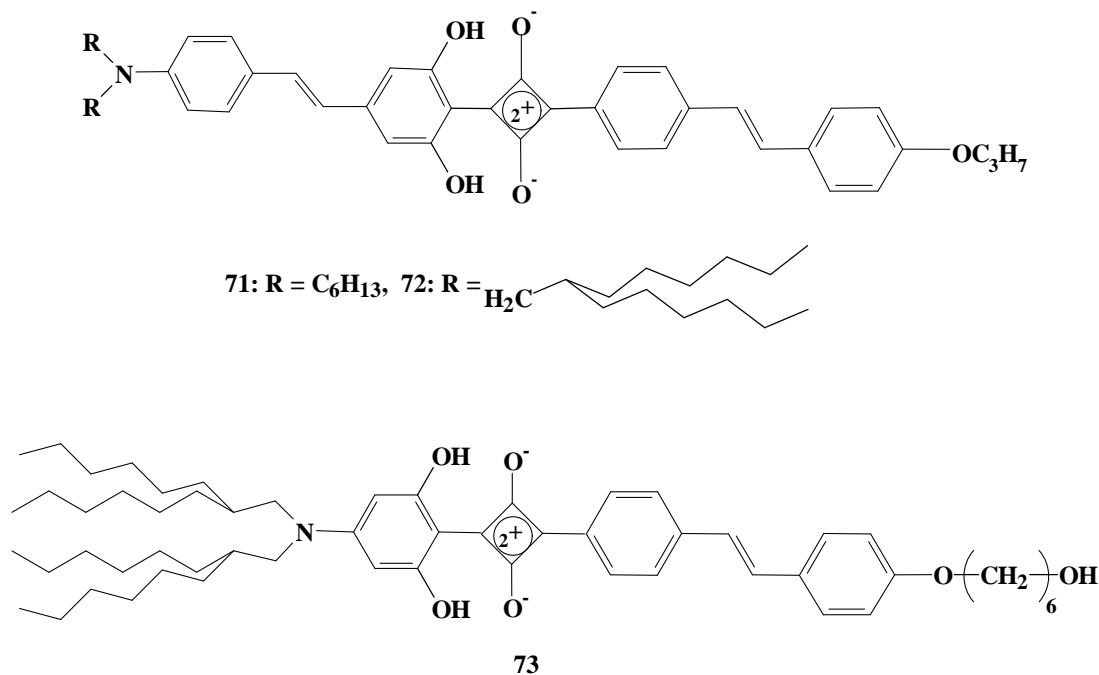


Abb. 2.36: Unsymmetrische Squaraine

Ziel der Synthese der Verbindungen **71** und **72** war es, festzustellen wie sich die Verlängerung des mesomeren Systems bei unsymmetrischen Squarainen auf die Lage des Absorptionsmaximums auswirkt. Das konjugierte System dieser Verbindungen ist um zwei Styryleinheiten verlängert gegenüber den von Law und Bailey synthetisierten unsymmetrischen Dialkylaminophenyl-alkoxyphenylsquarainen<sup>[80]</sup> (s. Abbildung 2.33). Ein Vergleich der Substanzen ist jedoch nicht exakt möglich, da die von Law und Bailey synthetisierten Verbindungen nur eine OH-Gruppe in Nachbarschaft zur Squaraineinheit besitzen. Bessere Vergleichsmöglichkeiten ergeben sich zwischen den Verbindungen **71** bzw. **72** zu dem Squarain, das in Abbildung 2.34 zu sehen ist. Auch ein Vergleich zu Verbindung **73** ist möglich. In diesen Fällen ist das konjugierte System jeweils um eine Styryleinheit verkürzt.

Mit der Verbindung **73** sollte ein Squarain synthetisiert werden, das endständig eine OH-Funktion besitzt. Verbindungen dieser Art lassen sich an Polymere anbinden, wie zum Beispiel Methacrylsäure. Auch ein Einsatz in der DNA-Sequenzanalyse als Fluoreszenzfarbstoff erscheint möglich.



In Abbildung 2.37 ist das hier verwendete Syntheschema zur Herstellung unsymmetrischer Squaraine angegeben.

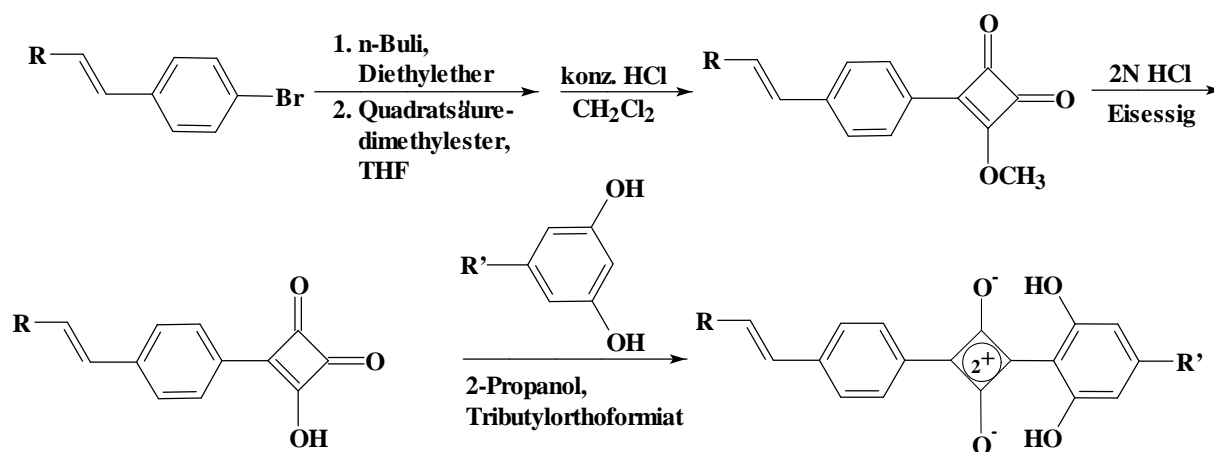


Abb. 2.37: Darstellung unsymmetrischer Squaraine

Ausgangspunkt für die Synthese der unsymmetrischen Squaraine sind die p-Bromstyrylverbindungen. Die Lithiierung dieser Verbindungen und die anschließende Reaktion mit Quadratsäuredimethylester führt zu Semiquadratsäureestern. Durch Hydrolyse der Semiquadratsäureester in einer Mischung aus 2 M Salzsäure und Eisessig werden die Semiquadratsäuren erhalten. Setzt man diese Substanzen in n-Butanol mit einem 3,5-dihydroxysubstituierten Aromaten und Tributylorthoformiat als wasserentziehendem Mittel um, so gelangt man zu den unsymmetrischen Squarainen.

Die Bromstyrylverbindungen werden über eine Horner-Reaktion aus entsprechenden Aldehyden und p-Brombenzylphosphonsäureester erhalten. Die Synthese dieser Substanzen wird zunächst beschrieben.

### 2.4.1 Darstellung der p-Alkoxybenzaldehyde

Die zur Darstellung der alkoxysubstituierten Bromstilbene benötigten p-Alkoxybenzaldehyde werden durch Alkylierung von p-Hydroxybenzaldehyd hergestellt.

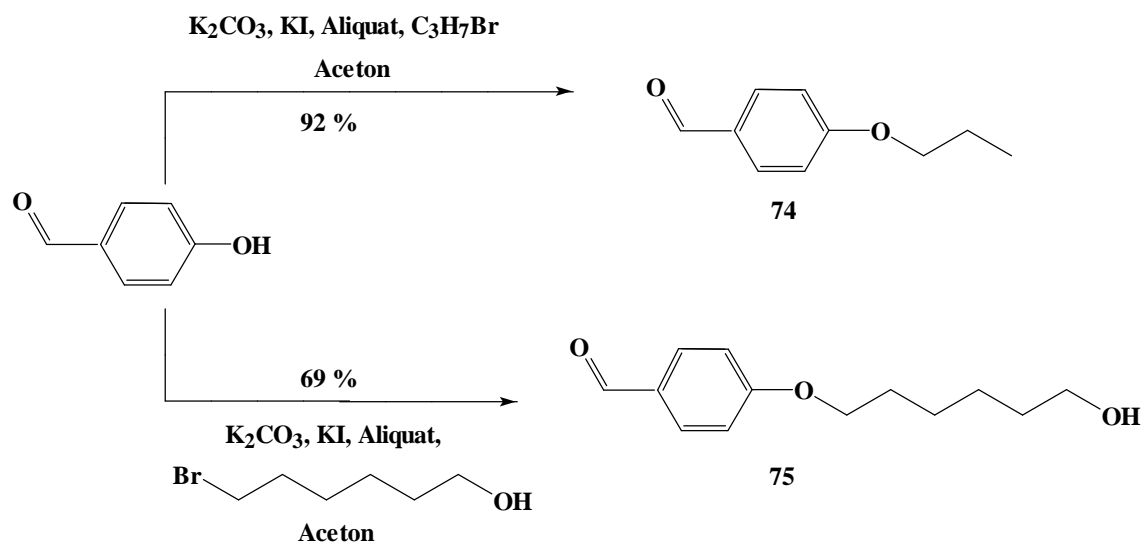
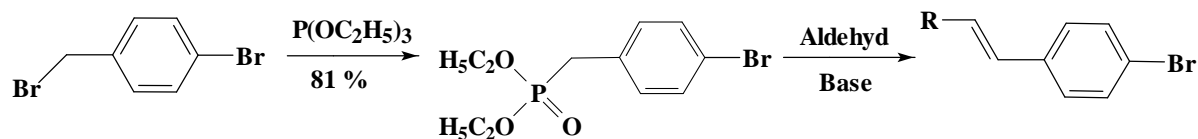


Abb. 2.38: Darstellung der p-Hydroxybenzaldehyde

### 2.4.2 Darstellung der p-Bromstyrylverbindungen

Die Synthese der p-Bromstyrylverbindungen erfolgt durch Horner-Reaktion. Die Gründe warum die Horner-Reaktion zum Aufbau der Styrylverbindungen eingesetzt wurde sind bereits in Kapitel 2.2.6 dargelegt. Der für diese Reaktionen benötigte p-Brombenzylphosphonsäureester wird über eine Michaelis-Arbuzov-Reaktion aus p-Brombenzylbromid und Triethylphosphit erhalten. Durchgeführt werden die Reaktionen entweder mit Kalium-*tert*-butylat als Base in DMF, oder mit NaH als Base in Dimethoxyethan (DME). Bei Verwendung von Kalium-*tert*-butylat als Base wird fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Wird NaH als Base eingesetzt, so rührt man drei Stunden unter Rückfluß. Die Ausbeuten der Horner-Reaktionen sind in Tabelle 2.11 zu sehen. Es werden ausschließlich *trans*-Produkte erhalten.



Produkt	R=	Aldehyd	Base, Lösungsm.	Ausb. [%]
			NaH, DME	72
			NaH, DME	67
			K- <i>tert</i> -Butylat, DMF	71
			K- <i>tert</i> -Butylat, DMF	79

Tabelle 2.11: Darstellung der Verbindungen 76-79

### 2.4.3 Synthese der Semiquadratsäureester

Die Synthese der Semiquadratsäureester erfolgt durch Umsetzung der durch Lithiierung der Bromarylverbindungen erhaltenen Aryllithiumverbindungen mit Quadratsäuredimethylester.<sup>[77, 78, 46]</sup>

Für die Lithiierung muß die Hydroxygruppe des Bromstilbens **77** zunächst geschützt werden. Als Schutzgruppe wird hier die im basischen Milieu beständige, im sauren dagegen leicht abzusplittende *tert*-Butyl-diphenylsilylgruppe eingesetzt. Die Einführung der Silylgruppe erfolgt durch Umsetzung des Alkohols mit dem Silylchlorid in DMF und mit Imidazol als Base.

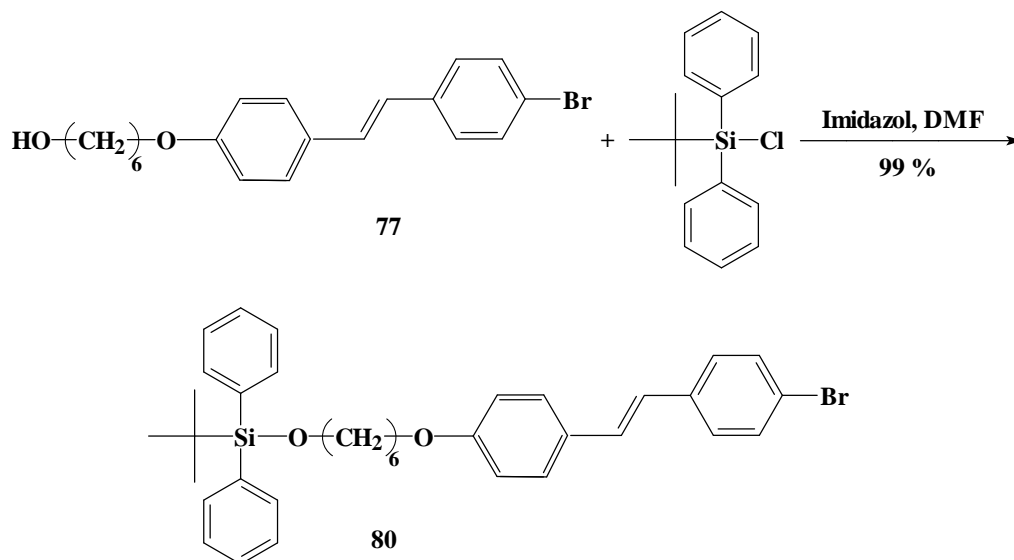
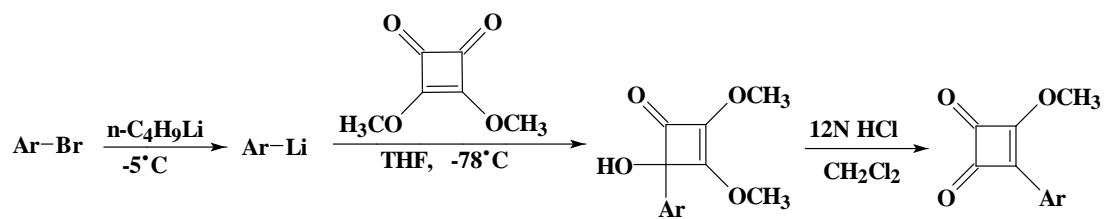


Abb. 2.39: Schutz der OH-Gruppe von **77**

Die Arylbromide werden zunächst in THF oder Diethylether lithiiert. Die Lithiierung in THF hat den Vorteil, daß die Arylbromide in diesem Lösungsmittel besser löslich sind. Bei manchen Lithierungen kommt es in THF jedoch zur Bildung von Nebenprodukten. In diesem Fall muß die Reaktion in Diethylether durchgeführt werden. Die anschließende Umsetzung der Aryllithiumverbindungen mit Quadratsäuredimethylester findet in THF statt, da die Löslichkeit des Monomethylesters in Diethylether bei den gegebenen Reaktionsbedingungen zu gering ist. Die Verbindungen **81** und **82** sind in ihren Eigenschaften vergleichbar mit den von U. Dullweber synthetisierten Verbindungen<sup>[46]</sup>. Hingegen stellen die Semiquadratsäureester **83-85** völlig neuartige Push-Pull-Systeme dar, so daß hier kurz auf deren Eigenschaften eingegangen wird. Die Verbindungen **80-83** bilden gelb bis orangefarbene Kristalle, die in Lösung stark fluoreszieren. Die Verbindungen **84-85**, deren Kristalle rot-violett sind, zeigen keine sichtbare Fluoreszenz. Die Absorptionsmaxima der Semiquadratsäureester sind in Tabelle 2.12 angegeben. Die Absorptionsmessungen wurden alle in Chloroform durchgeführt. Die Abbildungen 2.41 und 2.42 zeigen die Spektren der Verbindungen **83** und **85**.



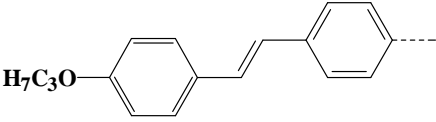
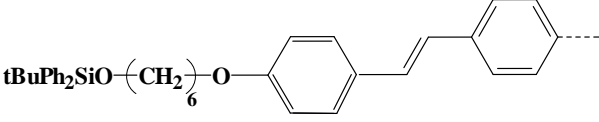
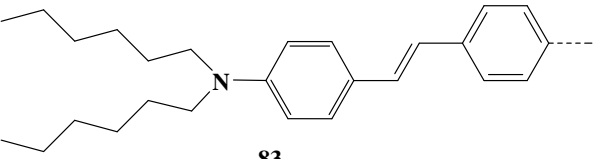
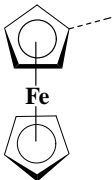
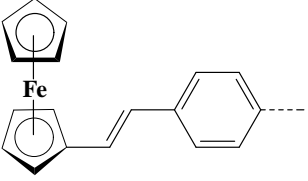
Produkt Ar =	Ausbeute[%]	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]
 <p>81</p>	27	393
 <p>82</p>	19	393
 <p>83</p>	50	461
 <p>84</p>	14	502
 <p>85</p>	14	505

Tabelle 2.12: Darstellung der Semiquadratsäureester

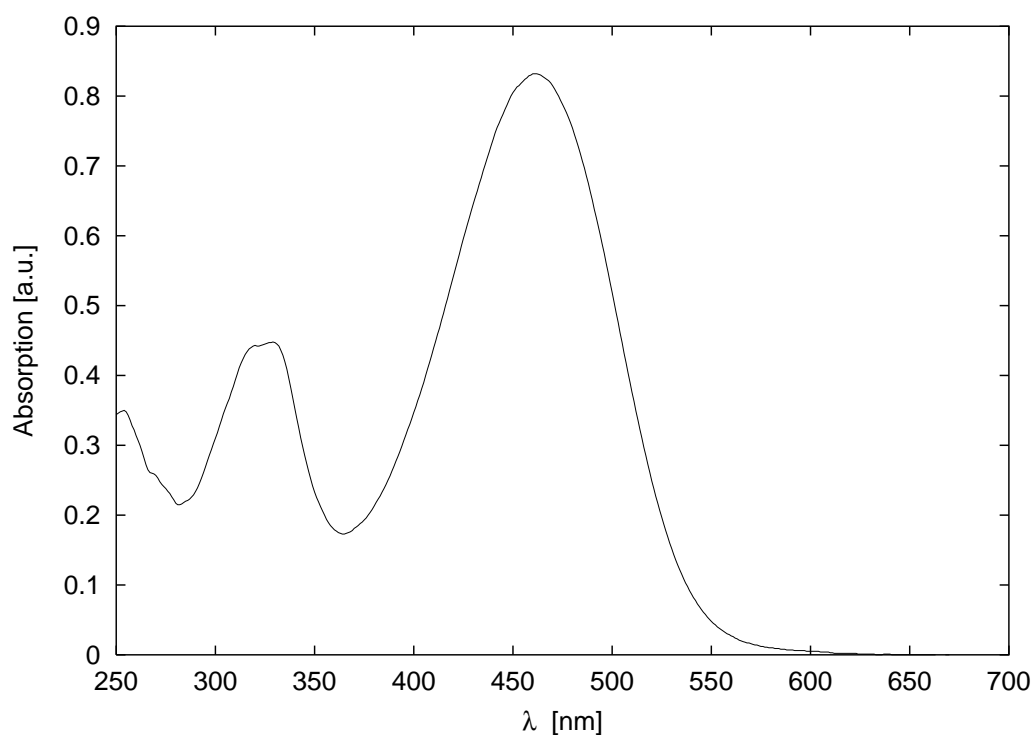


Abb. 2.40: UV-Vis-Spektrum von **83** in Chloroform

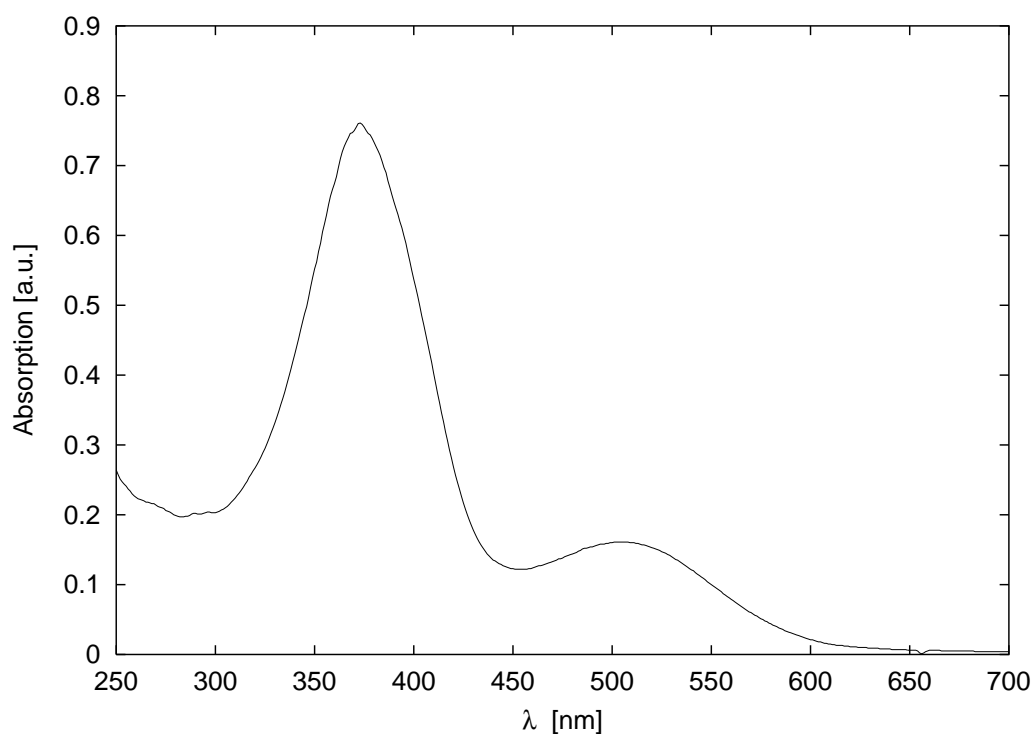


Abb. 2.41: UV-Vis-Spektrum von **85** in Chloroform

Neben den UV-Vis-Spektren sind auch die NMR-Spektren der Semiquadratsäureester charakteristisch für diese Verbindungsklasse. In Abbildung 2.42 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **83** zu sehen. Man erkennt das Singulettsignal der Methoxygruppe, das bei 4.58 ppm liegt. Die Tieffeldverschiebung der aromatischen Protonen, die sich in Nachbarschaft zum Vierring befinden, ist ebenfalls für solche Verbindungen typisch. Das AA'BB'-System liegt bei 7.53 und 7.97 ppm.

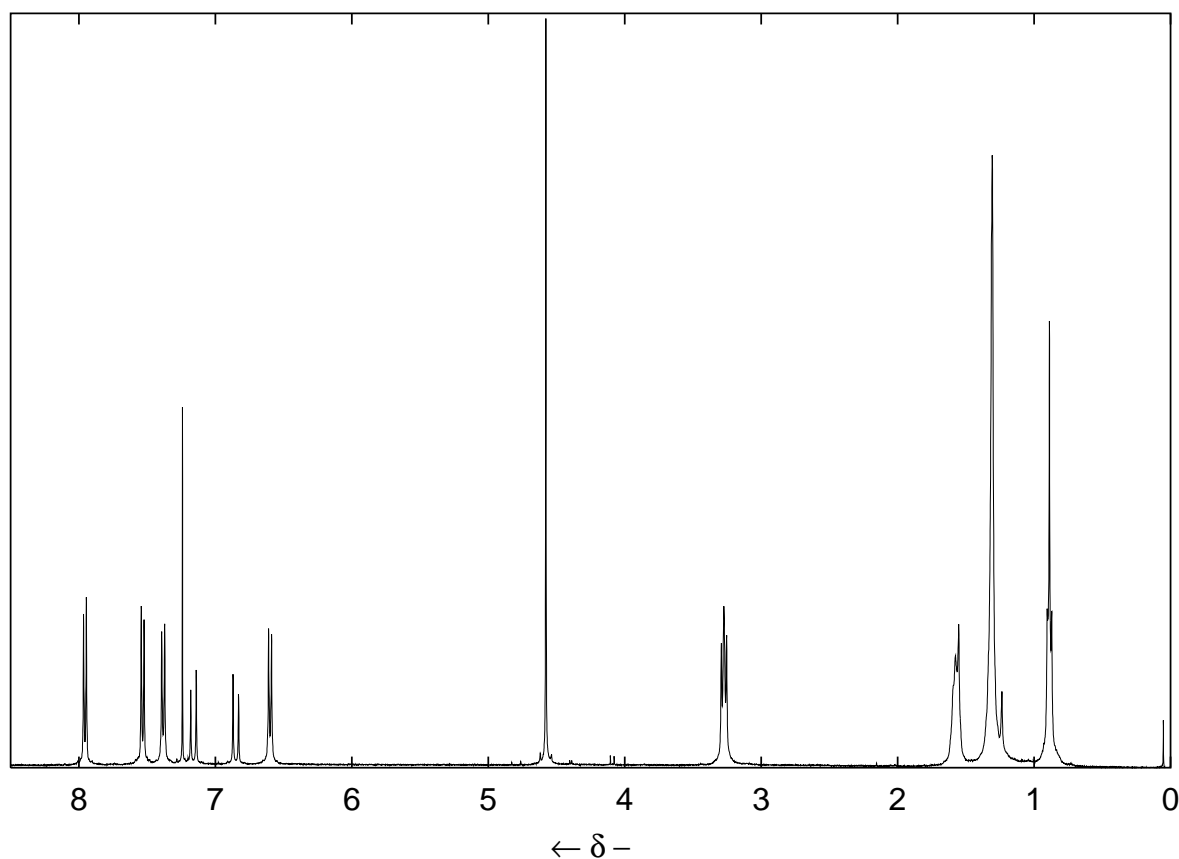
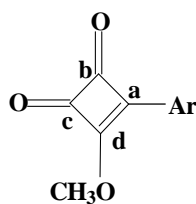


Abb. 2.42:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **83** in  $\text{CDCl}_3$

Die in  $\text{CDCl}_3$  gemessenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen im Tieffeldbereich vier Signale die den Vierringkohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Die Werte der chemischen Verschiebung sind in Tabelle 2.13 zusammengefaßt. Die Zuordnung erfolgt anhand der in der Literatur<sup>[46]</sup> angegebenen Daten.

Die IR-Spektren der Semiquadratsäureester zeigen zwei Signale, die durch die  $\text{C}=\text{O}$  - Streck-schwingung hervorgerufen werden. Eines dieser Signale liegt in einem Bereich von  $1780$  bis  $1770\text{ cm}^{-1}$ , das andere zwischen  $1745$  bis  $1730\text{ cm}^{-1}$ .



Verbindung	a	b	c	d
<b>81</b>	173.4	192.8	194.2	192.0
<b>82</b>	173.3	192.8	194.1	191.9
<b>83</b>	173.5	193.0	193.9	191.8
<b>84</b>	180.2	192.2	194.4	191.2
<b>85</b>	173.4	192.9	194.0	191.9

Tabelle 2.13:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Vierringkohlenstoffatome

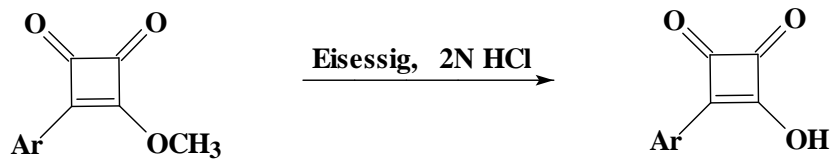
#### 2.4.4 Synthese der Semiquadratsäuren

Die Semiquadratsäuren lassen sich durch Verseifung der entsprechenden Methylester herstellen. Dabei werden die Methylester in einer Mischung aus 2N HCl und Eisessig unter Rückfluß erhitzt.

Die nach der Verseifung von **83** erhaltene Substanz zersetzte sich beim Umkristallisieren in einer DMSO-Wasser-Mischung. Möglicherweise liegt das Produkt in polaren Lösungsmitteln aufgrund der Selbstprotonierung als Betain vor. Anionen der Semiquadratsäure spalten jedoch sehr leicht unter Ringverengung Kohlenmonoxid ab<sup>[75]</sup>.

Die Ausbeuten der Esterspaltungen sind in Tabelle 2.14 aufgeführt. Die niedrige Ausbeute von **89** ist durch die oben angesprochenen Schwierigkeiten bei der Reinigung zu erklären.





Produkt Ar =	Ausbeute[%]
<p style="text-align: center;"><b>86</b></p>	<b>87</b>
<p style="text-align: center;"><b>87</b></p>	<b>64</b>
<p style="text-align: center;"><b>88</b></p>	<b>70</b>
<p style="text-align: center;"><b>89</b></p>	<b>30</b>

*Tabelle 2.14: Darstellung der Semiquadratsäuren*

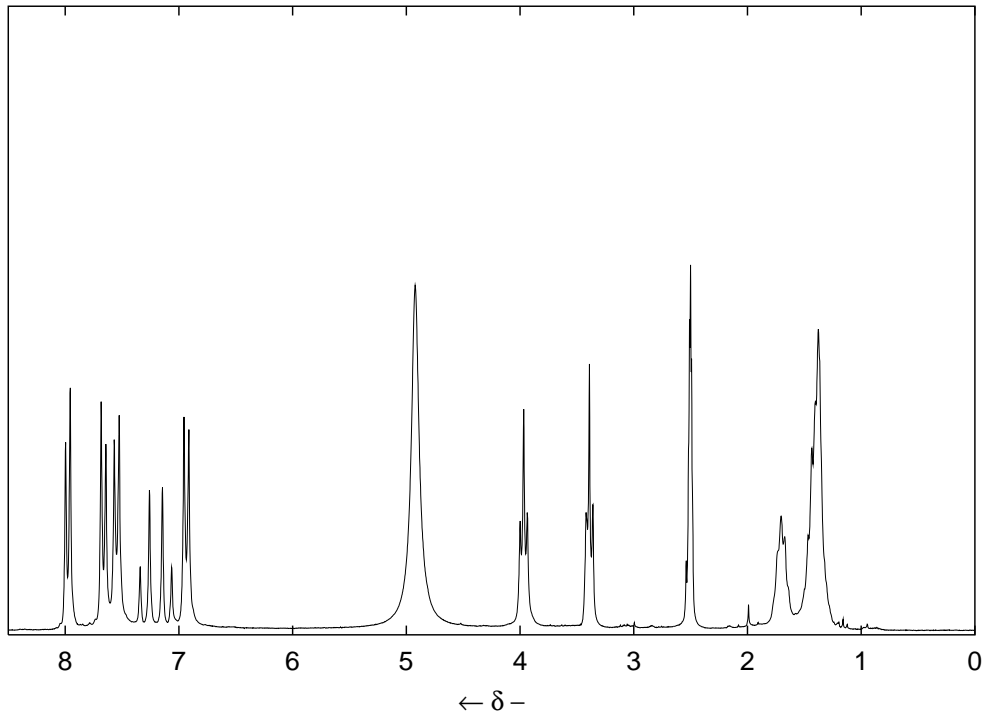


Abb. 2.43:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **87** in  $\text{DMSO-d}_6$

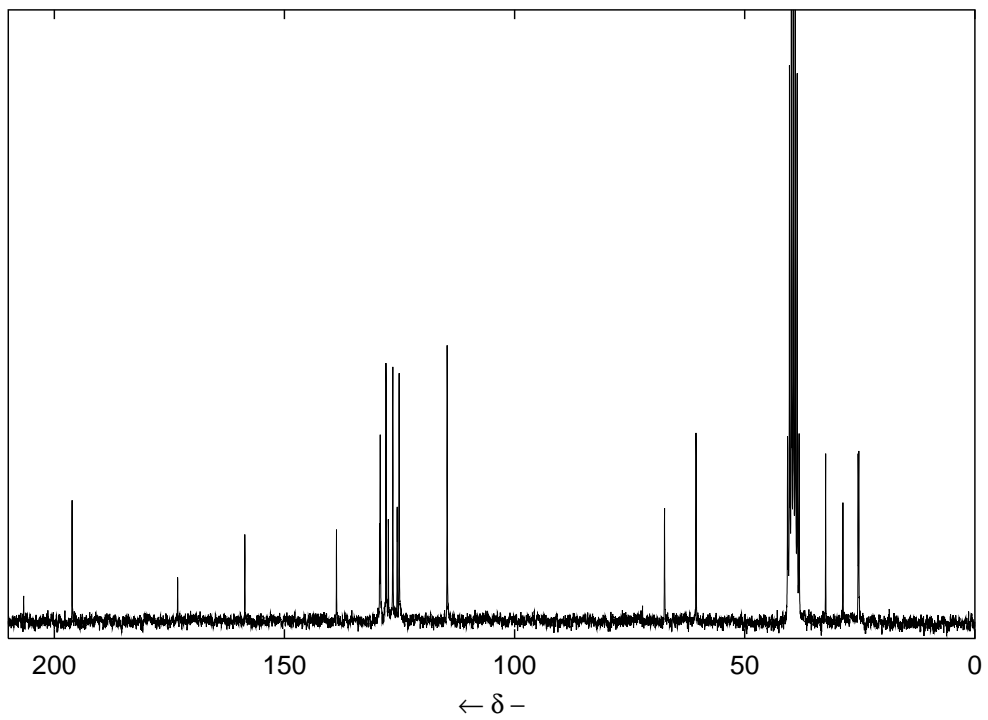


Abb. 2.44:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **87** in  $\text{DMSO-d}_6$

Semiquadratsäuren gehören wie die Semiquadratsäureester zu den "Semioxocarbonen"<sup>[75]</sup>. Aryl-substituierte Semiquadratsäuren zeichnen sich durch ihre hohe Acidität aus. Für 3-Hydroxy-4-phenylcyclobutendion findet man beispielsweise in der Literatur pK<sub>a</sub>-Werte, die zwischen -0.22 und 0.37 liegen<sup>[75]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Signal des Säureprotons, dessen Auftreten vom Lösungsmittel abhängt, ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **87** als breites Singulettsignal bei 5 ppm zu sehen, da es mit Wasser austauscht. Die Abbildungen 2.43 und 2.44 zeigen die NMR-Spektren dieser Verbindung. Beide Messungen wurden in DMSO-d<sub>6</sub> durchgeführt. Anhand der Spektren kann man erkennen, daß sowohl die Methoxy- als auch die Silyloxygruppe vollständig gespalten wurden.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liegen die Signale der Vierringkohlenstoffatome bei 173.2, 196.1 und 206.6 ppm. Das bei 196.1 ppm liegende Signal weist dabei eine wesentlich höhere Intensität auf als die beiden übrigen, weshalb von einem Protonenaustausch zwischen den zwei gegenüberliegenden Sauerstoffatomen auszugehen ist.

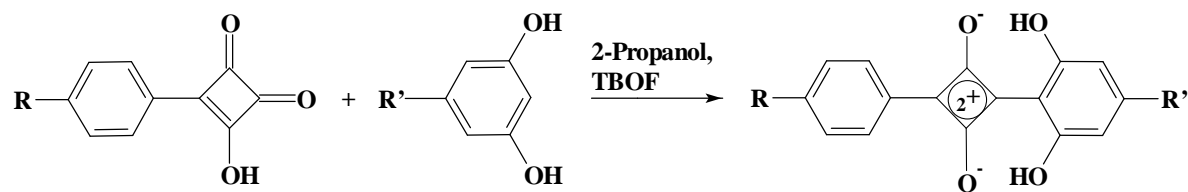
Die IR-Spektren der Semiquadratsäuren unterscheiden sich kaum von denen der Ester. Der einzige Unterschied ist das Auftreten der breiten OH-Schwingungsbande bei 3400 cm<sup>-1</sup>. Auch hier sind die charakteristischen Banden der C=O-Streckschwingung zwischen 1780 und 1730 cm<sup>-1</sup> zu finden.

Die UV-Spektren zeigen einen geringen hypsochromen Shift von 5 bis 10 nm gegenüber den entsprechenden Spektren der Semiquadratsäureester.

#### 2.4.5 Kondensationsreaktion

Die Darstellung der unsymmetrischen Squaraine erfolgt unter den Bedingungen wie von Law und Bailey beschrieben<sup>[80]</sup>. Es wird hierbei je nach Löslichkeit der verwendeten Edukte entweder eine halbe Stunde unter Rückfluß oder drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Als Lösungsmittel verwendet man Isopropanol. Um das bei der Reaktion entstehende Wasser zu entfernen wird Tributylorthoformiat zugesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Waschen mit polaren organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeuten, die in Tabelle 2.15 zu sehen sind, bewegen sich im Bereich der Ausbeuten, wie sie für die symmetrischen Squaraine erhalten wurden.

Die Semiquadratsäuren **88** und **89** lassen sich nicht mit 3,5-Dihydroxystyrylverbindungen umsetzen. Bei verschiedenen Versuchen verfärbte sich zwar die Reaktionslösung, ein Produkt ließ sich jedoch nicht isolieren. Auch veränderte Reaktionsbedingungen führten nicht zum Erfolg. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die geringe Reaktivität der Semiquadratsäuren aufgrund der elektronenreichen Substituenten.



	R	R'	Ausb. [%]	Smp. [°C]
71			25	210
72			10	200
73			10	150 (Zers.)

Tabelle 2.15: Darstellung der unsymmetrischen Squaraine

#### 2.4.6 Charakterisierung der unsymmetrischen Squaraine

Die Verbindungen **71** und **72** wurden vollständig charakterisiert. Von Verbindung **72** gelang es sogar aufgrund der guten Löslichkeit ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufzunehmen. Die Charakterisierung von **73** konnte wegen der geringen Substanzmenge nur durch  $^1\text{H}$ -NMR-, Massen- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie erfolgen.

Die IR-Spektren der unsymmetrischen Squaraine sind mit denen der symmetrischen weitgehend identisch, so daß die Aussagen von Kapitel 2.2.9 auch hier gelten. Die charakteristische Absorption der CO-Streckschwingung liegt hier für die Verbindung **71** bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  und für **72** bei  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

Von allen drei Verbindungen konnten aufgrund der hohen Masse nur Felddesorptionsspektren aufgenommen werden. Das Spektrum der Substanz **73** zeigt das  $M^{+*}$ -Signal. Die Spektren der Verbindungen **71** und **72** zeigen hingegen die Signale der Ionen  $[M^{+*} + 2H]$  und  $[M_2^{+*} + 4H]$ . Dieses Phänomen, die Anlagerung von Wasserstoff und Molekülfragmenten von Alkanen, ist in der Literatur beschrieben<sup>[81]</sup>.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren der drei Verbindungen zeigen als charakteristisches Signal das des HO-Protons. Durch die starke Wasserstoffbrückenbindung ist dieses Signal zu sehr tiefem Feld verschoben. Es liegt zwischen 12.8 und 13.0 ppm. Offensichtlich ist hier die Wasserstoffbrückenbindung stärker als bei den symmetrischen Squarainen. Abbildung 2.45 zeigt das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **73**.

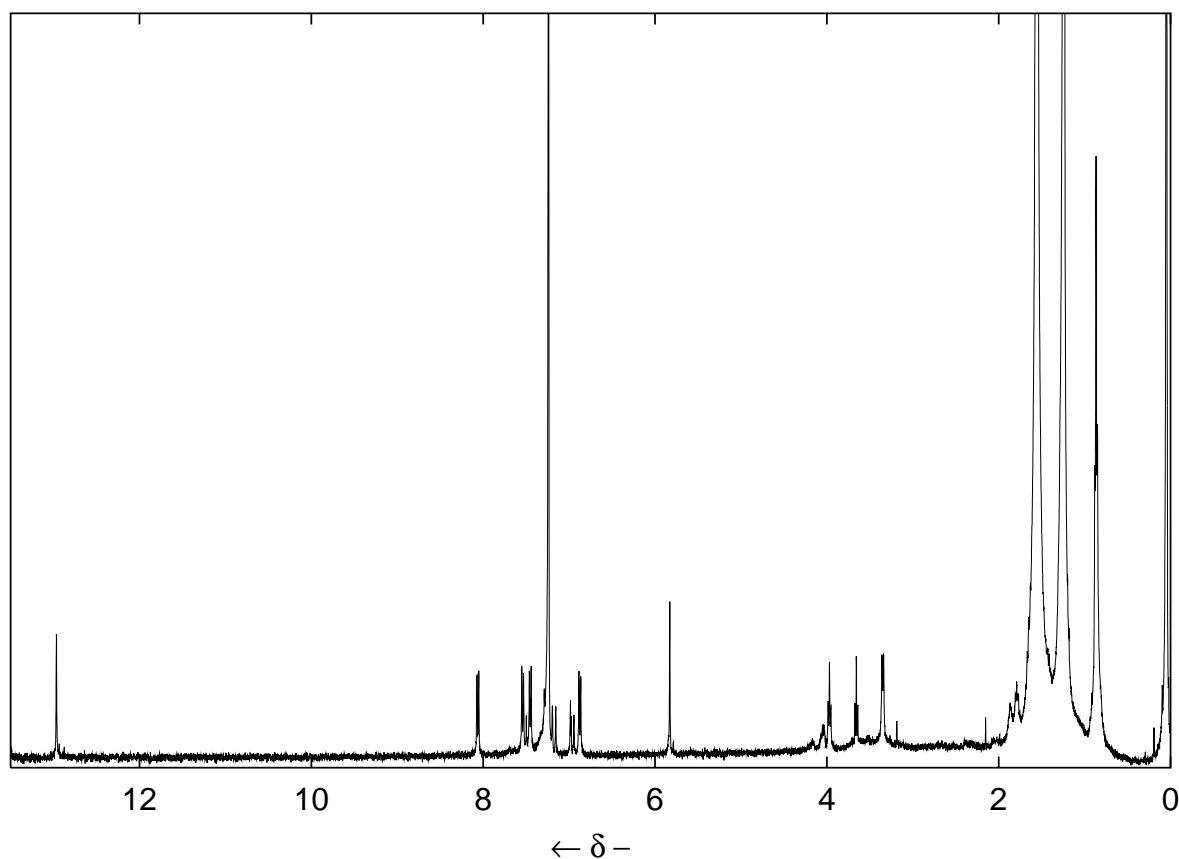


Abb. 2.45:  $^1H$ -NMR-Spektrum von **73** in  $CDCl_3$

Wie bei den Semiquadratsäuren und deren Estern liegt auch hier das AA'BB'-System des dem Vierring benachbarten Benzolrings bei tiefem Feld. Für Verbindung **73** betragen die chemischen Verschiebungen 7.54 und 8.06 ppm. Die Zuordnung der Signale des  $^1H$ -NMR-Spektrums von **72** erfolgt durch Zuhilfenahme des  $^1H, ^1H$ -COSY-NMR-Spektrums, das in Abbildung 2.46 zu sehen ist.

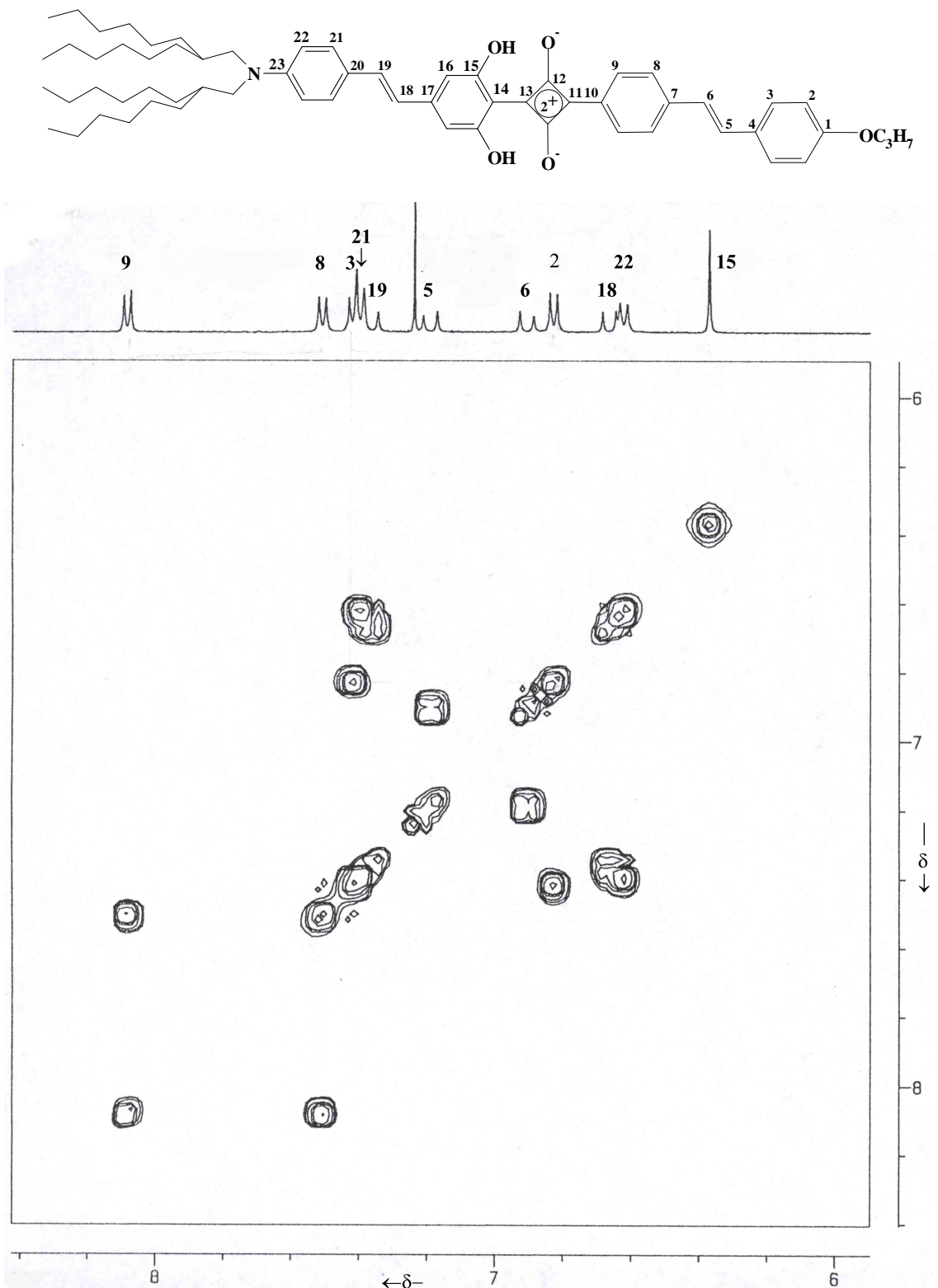


Abb. 2.46: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von **72** in  $\text{CDCl}_3$

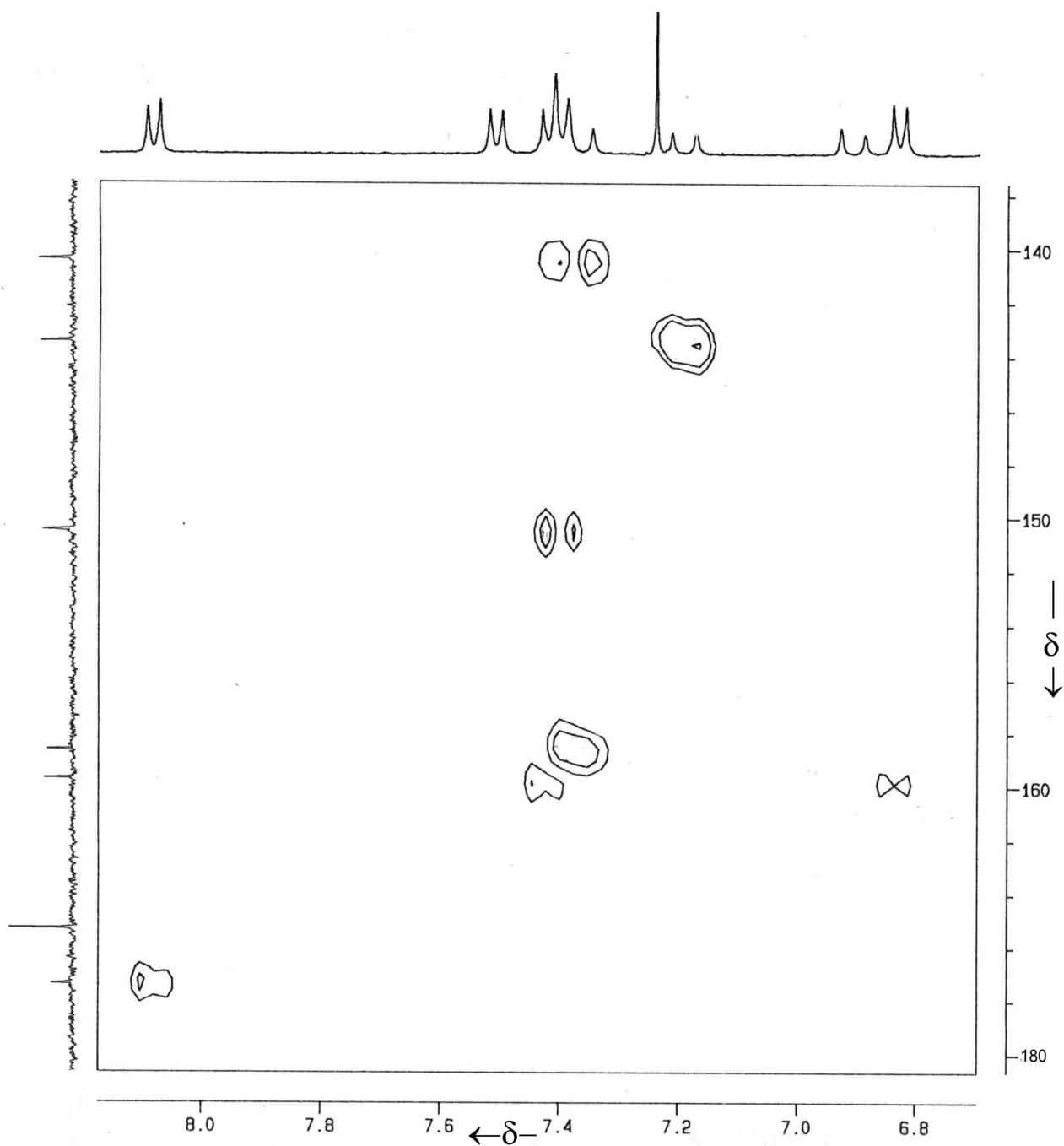


Abb. 2.46:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Spektrum von **72** in  $\text{CDCl}_3$

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **72** lassen sich mit Hilfe von heterokorrelierten  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zuordnen. Abbildung 2.46 zeigt den Tieffeldbereich eines solchen Spektrums. Dieses Spektrum zeigt die  $^3\text{J}$ -Kopplung des Protons 9, dessen Signal bei 8.09 ppm liegt, zu dem Kohlenstoffatom 11. Für dieses Kohlenstoffatom ergibt sich eine chemische Verschiebung von 167.7 ppm. Aufgrund der höheren Intensität sind dem Signal bei 182.8 ppm die sauerstofftragenden Koh-

lenstoffatome 12 zuzuordnen. Das Kohlenstoffatom 13 erscheint bei 187.8 ppm. Dies widerspricht den Erwartungen, nach denen die sauerstofftragenden Kohlenstoffatome bei tiefstem Feld erscheinen sollten, wie es bei zum Beispiel bei den Semiquadratsäuren der Fall ist. Erklären läßt sich dieses Ergebnis dadurch, daß die von Sprenger und Ziegenbein vorgeschlagene delokalisierte Form des Vierrings (Abbildung 1.2) hier vorliegt. In Abbildung 2.47, die das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **72** zeigt, ist die Zuordnung der Signale im Tieffeldbereich angegeben.

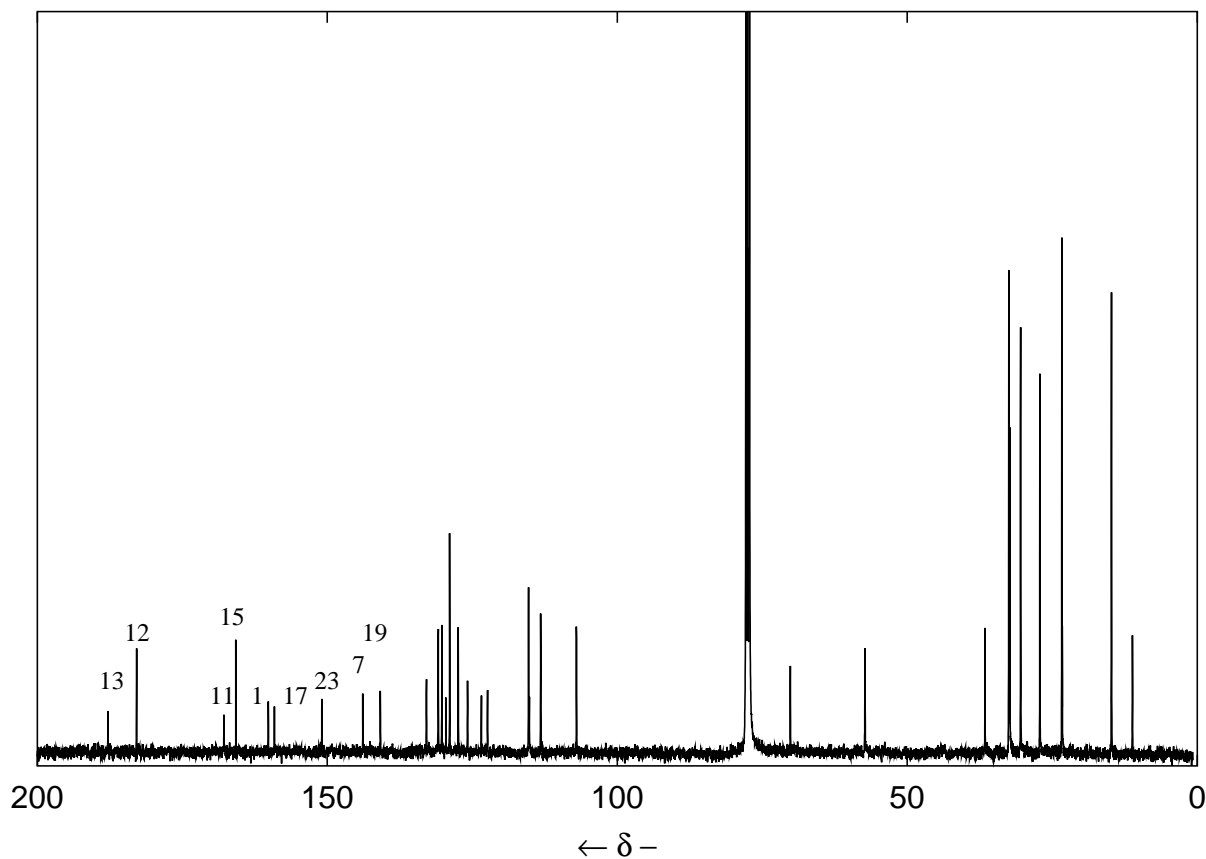


Abb. 2.47:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **72** in  $\text{CDCl}_3$



Die unsymmetrischen Squaraine lassen sich wie die symmetrischen durch ihre Absorptionsspektren im UV/Vis/NIR-Bereich charakterisieren. Auch bei diesen Substanzen beobachtet man eine intensive Absorption bei Wellenlängen oberhalb 500 nm. Die Abbildungen 2.48 und 2.49 zeigen die UV/Vis/NIR-Spektren der Verbindungen **72** und **73**. Beide Spektren wurden in Chloroform gemessen. Da die beiden Moleküle sich neben der zusätzlichen Styryleinheit von **72** nur durch die unterschiedlichen Alkoxyketten unterscheiden, kann man durch Vergleich der beiden Spektren die Wirkung der Konjugationsverlängerung auf das Absorptionsverhalten untersuchen.

Das Absorptionsmaximum von **73** beträgt 591 nm, das von Verbindung **72** 791 nm. Für die Differenz ergibt sich somit ein Wert von 200 nm. Dies ist etwas niedriger als der Wert, der für den bathochromen Shift durch Konjugationsverlängerung bei symmetrischen Squarainen bestimmt wurde. Der Vergleich lieferte dort 247 nm. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß das mesomere System von **72** nur um eine Styryleinheit vergrößert ist, gegenüber dem von **73**.

Als Fazit kann man auch hier feststellen, daß sich die energetischen Niveaus von zumindest einem der beiden Grenzorbitale der Verbindungen **72** und **73** unterscheiden müssen, da die Absorptionsmaxima so stark voneinander differieren. Folglich ist auszuschließen, daß die zentrale C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Einheit hauptsächlich zur Wellenfunktion von HOMO und LUMO beiträgt, wie dies die Ergebnisse der Berechnungen von Brédas nahelegen<sup>[29]</sup>.

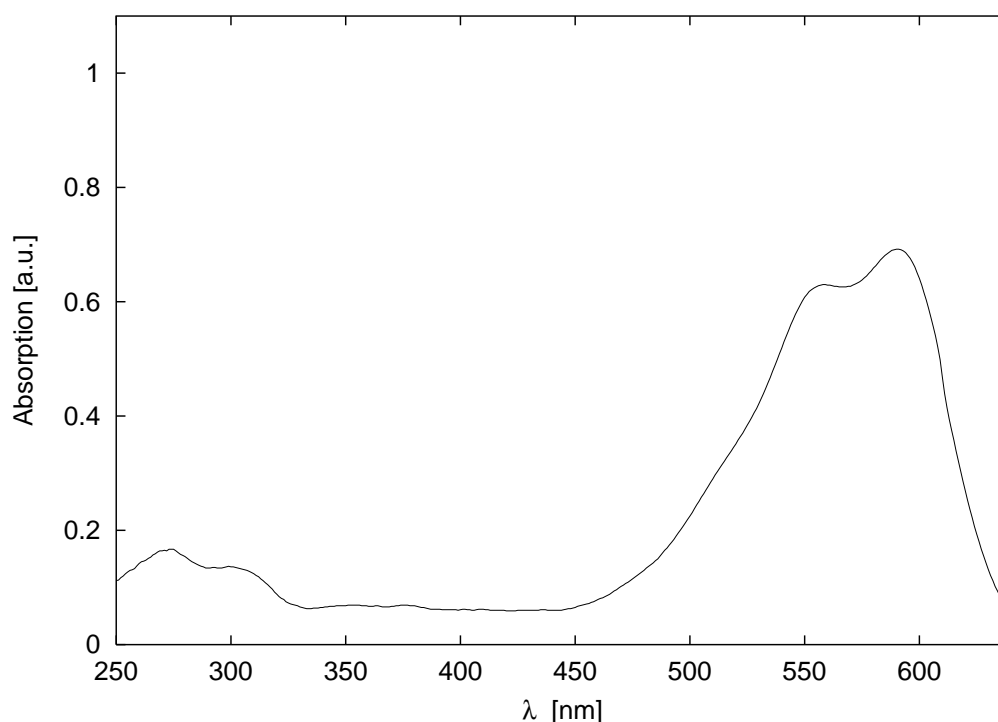
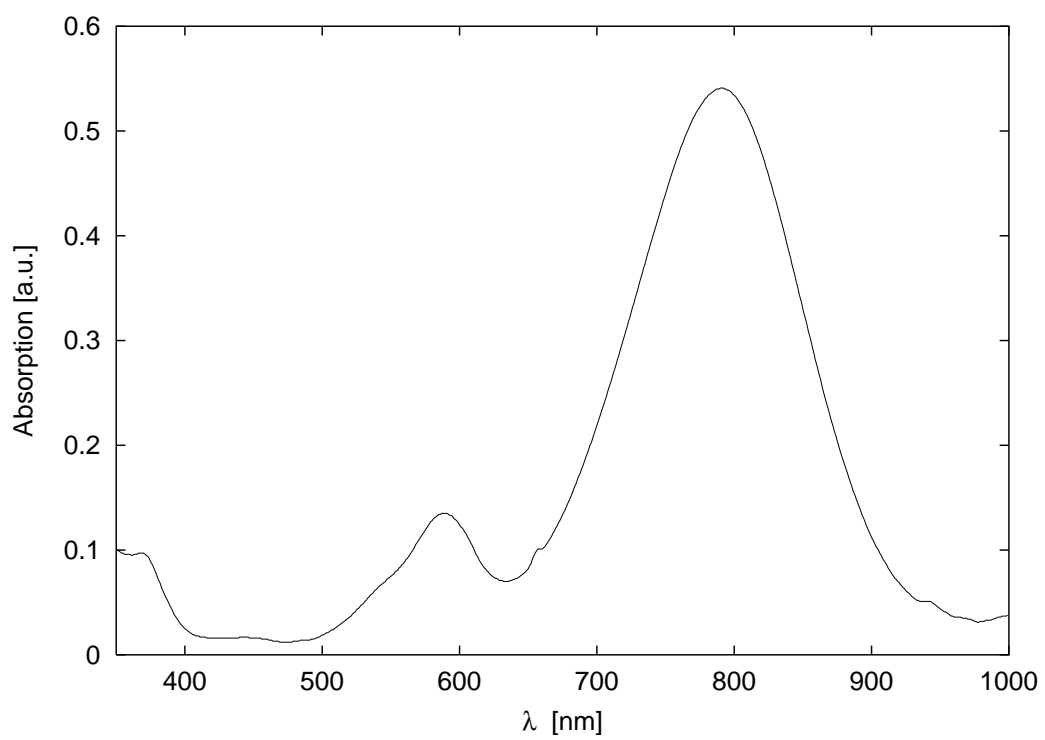


Abb. 2.48: UV/Vis-Spektrum von **73** in Chloroform



*Abb. 2.49: UV/Vis/NIR-Spektrum von 72 in Chloroform*

### 3 Eigenschaftsuntersuchungen

#### 3.1 Untersuchung der Solvatochromie

Der Begriff Solvatochromie beschreibt die Änderung der Lage der UV/Vis/NIR-Absorptionsbande beim Wechsel der Lösungsmittelpolarität. Wird bei Zunahme der Lösungsmittelpolarität die Absorptionsbande zu kleineren Wellenlängen hin verschoben (hypsochrome Verschiebung), so spricht man von negativer Solvatochromie, bei einer bathochromen Verschiebung von positiver Solvatochromie.

Es hat sich gezeigt, daß Substanzen mit einem  $\pi$ -Elektronensystem Solvatochromieeffekte zeigen, falls diese im elektronischen Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand eine unterschiedliche Ladungsverteilung aufweisen und daraus folgend ein unterschiedliches Dipolmoment besitzen. Wegen des unterschiedlichen Dipolmoments wird das energetische Niveau des  $S_0$ - und des  $S_1$ -Zustands beim Wechsel zu Lösungsmitteln mit anderer Polarität in jeweils unterschiedlicher Weise verändert. Dies läßt sich am Beispiel des in Abbildung 3.1 gezeigten *p*-Nitro-aminostilbens verdeutlichen. Auf der linken Seite in Abbildung 3.1 ist das Molekül zu erkennen, wie es im Grundzustand vorliegt. Im ersten elektronisch angeregten Zustand weist das Molekül einen chinoiden Charakter auf, wie die Grenzstruktur auf der rechten Seite in Abbildung 3.1. Da die chinoide Struktur ein höheres Dipolmoment besitzt als die benzoide, ist das Dipolmoment des  $S_1$ -Zustands ebenfalls höher als im  $S_0$ -Zustand. Erhöht man nun die Polarität des Lösungsmittels, so wird die Energie des angeregten Zustands stärker abgesenkt als die des Grundzustands, woraus eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande folgt.

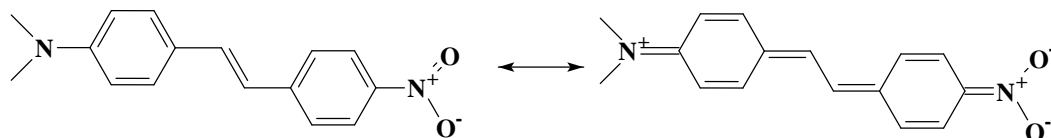


Abb. 3.1: Grenzstrukturen des *p*-Dimethylamino-*p'*-nitrostilbens

Das Absorptionsmaximum des in Abbildung 3.1 dargestellten Moleküls liegt beispielsweise in Cyclohexan bei  $24100\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $414\text{ nm}$  und in Methanol bei  $23500\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $426\text{ nm}$ .

Weitere Farbstoffe, die eine positive Solvatochromie zeigen, sind zum Beispiel Indigo, Phenolblau und Cyaninfarbstoffe die nicht als Betain vorliegen.

Betaine, Moleküle die im Grundzustand sowohl ein positives als auch ein negatives Ladungszentrum aufweisen, verhalten sich genau umgekehrt. Sie besitzen im  $S_1$ -Zustand ein geringeres Dipolmoment als im  $S_0$ -Zustand. Hieraus folgt, daß die Energie des Grundzustandes beim Wechsel zu polarerer Lösungsmitteln stärker abgesenkt wird als die des angeregten Zustandes. Abbildung 3.2 zeigt eine Substanz mit einer negativen Solvatochromie. Der elektronisch angeregte Zustand dieses Moleküls besitzt ebenfalls einen chinoiden Charakter. In diesem Fall ist jedoch das Dipolmoment der chinoiden Form kleiner als das der Betainform. Die Energie-

niveaus verhalten sich somit umgekehrt zu dem ersten Fall. Für den Farbstoff, der in Abbildung 3.2 zu sehen ist, beträgt das Absorptionsmaximum in Chloroform  $16130\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $620\text{ nm}$ , in Wasser hingegen  $22620\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $442\text{ nm}$ .

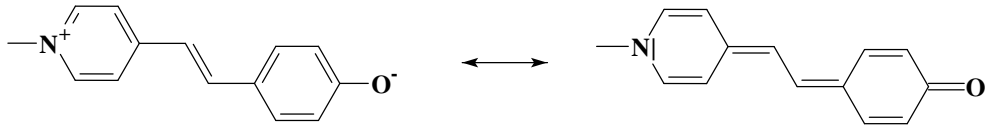


Abb. 3.2: Grenzstrukturen eines Betains

Eine Substanz mit einer sehr großen negativen Solvatochromie ist das Pyridiniumbetain, das in Abbildung 3.3 zu sehen ist. Das Absorptionsmaximum dieser Verbindung liegt in Diphenylether bei  $810\text{ nm}$ , in Wasser bei  $453\text{ nm}$ . Auf Basis der Absorptionsmessungen dieser Substanz wurde die empirische  $E_T(30)$ -Polaritätskala eingeführt<sup>[82]</sup>.

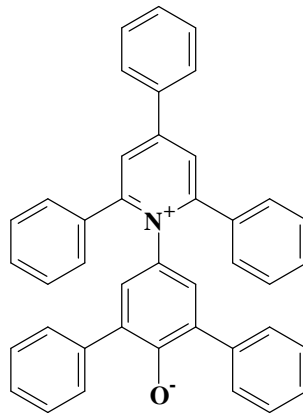


Abb. 3.3: Pyridiniumbetain zur Bestimmung des  $E_T(30)$ -Parameters

$E_T(30)$  ist eine von Reichardt<sup>[82]</sup> gewählte Bezeichnung für die molare Energie des Übergangs vom Grund- in den ersten elektronisch angeregten Zustand für das in Abbildung 3.3 angegebene Betain. Der  $E_T(30)$ -Parameter wird nach folgender Formel berechnet<sup>[83]</sup>:

$$E_T(30)/(kcal/mol) = hc\tilde{\nu}N_A = 2.85910^{-3} \tilde{\nu}/cm^{-1} \quad (1)$$

Für Diphenylether ergibt sich, wenn man für  $\tilde{\nu}$  das oben angegebene Absorptionsmaximum einsetzt ein  $E_T(30)$ -Wert von  $35.3$ , für Wasser ein Wert von  $63.1$ . In der folgenden Tabelle<sup>[83]</sup> sind einige  $E_T(30)$ -Parameter von Lösungsmitteln aufgelistet, in denen die Absorptionsmessungen der in dieser Arbeit synthetisierten Squaraine durchgeführt wurden.

Lösungsmittel	$E_T30$ -Parameter
Cyclohexan	30.9*
n-Heptan	31.3*
Toluol	33.9
1,4-Dioxan	36.0
THF	37.4
1,1,1-Trichlorethan	36.2
Chloroform	39.1
1,1,2,2-Tetrachlorethan	39.4
Methylenchlorid	40.7
Aceton	42.2
Sulfolan	44.0
Acetonitril	46.6

\*: Diese Werte wurden mit Hilfe des penta-*tert*-butylsubstituierten Pyridiniumbetains bestimmt, das in unpolaren Medien besser löslich ist.

*Tabelle 3.1:  $E_T30$ -Parameter einiger Lösungsmittel*

Einen anderen Weg zur Bestimmung von Parametern, die Lösungsmittelpolarität ausdrücken verfolgten Kamlet, Taft und Abboud<sup>[84, 85]</sup>. Sie verglichen die in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Absorptionsmaxima von 45 Nitroarylverbindungen. Diese Verbindungen besitzen alle eine positive Solvatochromie, im Gegensatz zu den Pyridiniumbetainen, die zur Bestimmung der  $E_T(30)$ -Parameter dienen. Durch Regressionsanalyse wurde für verschiedene Lösungsmittel der sogenannte  $\pi^*$ -Parameter bestimmt. Dieser Parameter ist wie der  $E_T(30)$ -Parameter ein Maß für die Polarität des Lösungsmittels. In Tabelle 3.2 sind einige  $\pi^*$ -Parameter angegeben.

Lösungsmittel	$\pi^*$
Cyclohexan	0.000
n-Heptan	-0.081
Toluol	0.535
1,4-Dioxan	0.553
THF	0.576
1,1,1-Trichlorethan	0.490
Chloroform	0.760
1,1,2,2-Tetrachlorethan	0.948
Methylenchlorid	0.802
Aceton	0.683
Sulfolan	0.997
Acetonitril	0.713

Tabelle 3.2:  $\pi^*$ -Parameter einiger Lösungsmittel

Untersuchungen des Solvatochromieverhaltens der Bis-(aminophenyl)squaraine ergaben eine relativ gute Übereinstimmung der Lösungsmittelabhängigkeit des Absorptionsmaximums mit den von Kamlet und Taft bestimmten  $\pi^*$ -Parametern<sup>[86, 30, 87]</sup>. Die Squaraine zeigen dabei eine positive Solvatochromie, d. h. bei steigendem  $\pi^*$ -Wert kommt es zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Auch die  $E_T(30)$ -Parameter wurden zu einem Vergleich mit den Absorptionsmaxima der Bis-(aminophenyl)squaraine herangezogen<sup>[30]</sup>.

Um die Frage zu beantworten, ob die hier synthetisierten stilbenyl- und styrylsubstituierten Squaraine ein ähnliches Solvatochromieverhalten zeigen, wurden die Absorptionsspektren dieser Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Die Messungen zeigten, daß sich nicht nur das Absorptionsmaximum in unterschiedlich polaren Medien verschiebt (Tabelle 3.3), sondern daß sich die Bandenform ebenfalls ändert. Wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist, werden die Banden bei zunehmender Polarität des Lösungsmittels breiter, die Extinktion verringert sich. In Abbildung 3.5 sind Absorptionsspektren der Verbindung **9** in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. In den polaren Lösungsmitteln ist die Löslichkeit der Substanz so gering, daß keine exakten Extinktionskoeffizienten bestimmt werden konnten.

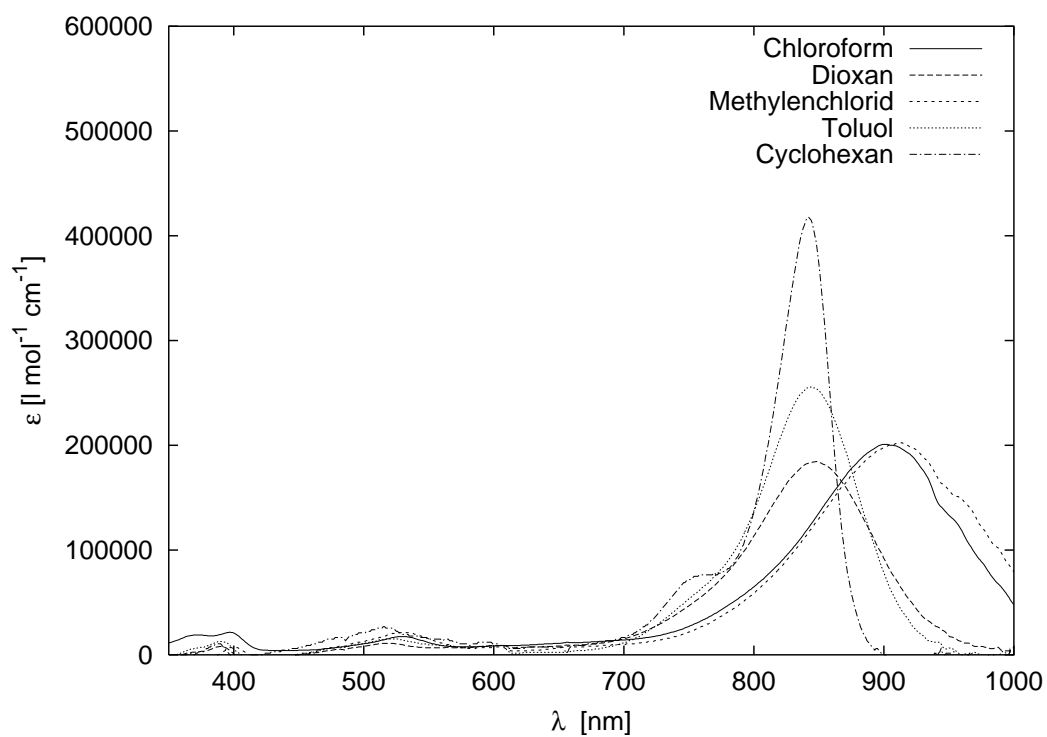


Abb. 3.4: Absorptionsmessungen von **4** in verschiedenen Lösungsmitteln

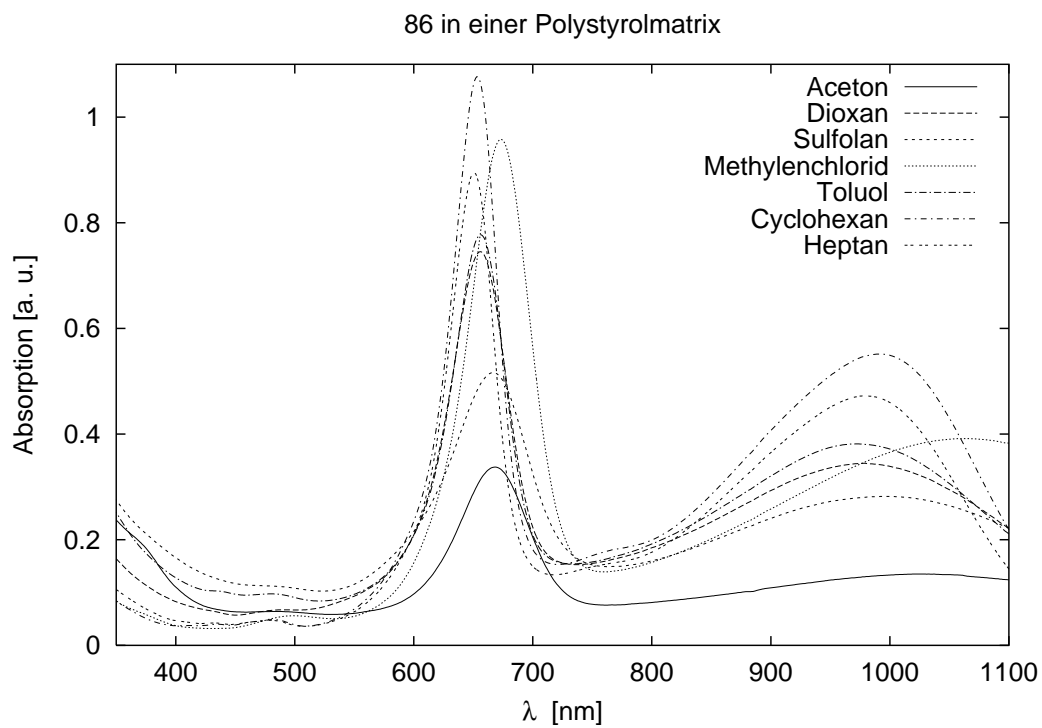


Abb. 3.5: Absorptionsmessungen von **9** in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel \ Squarain	$\lambda_{\max}$ [nm]				
	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Heptan	835	813 / 750		898 / 631	979 / 651
Cyclohexan	843	820	870 / 626	909 / 632	991 / 653
Toluol	846	825	883 / 633	900 / 638	972 / 656
1,4-Dioxan	848	820		899 / 634	979 / 656
THF	879	843		920 / 643	
1,1,1-Trichlorethan	894	852	909 / 640	935 / 640	1046 / 668
Chloroform	901	851	922 / 641	951 / 648	1053 / 672
Methylenchlorid	909	861	928 / 642	961 / 650	1061 / 673
Aceton	890	841	906 / 636	929 / 645	1025 / 668
Acetonitril		828	883 / 637		
Sulfolan					997 / 667

*Tabelle 3.3: Absorptionsmaxima der Squaraine in verschiedenen Lösungsmitteln*

In den Abbildungen 3.6 - 3.9 sind Auftragungen der Absorptionsmaxima der Verbindungen **4**, **6** und **9** gegen die  $E_T(30)$ - und  $\pi^*$ -Parameter zu sehen. Für Verbindung **9** sind die Absorptionsmaxima der Absorptionsbanden bei 1000 und bei 660 nm berücksichtigt.



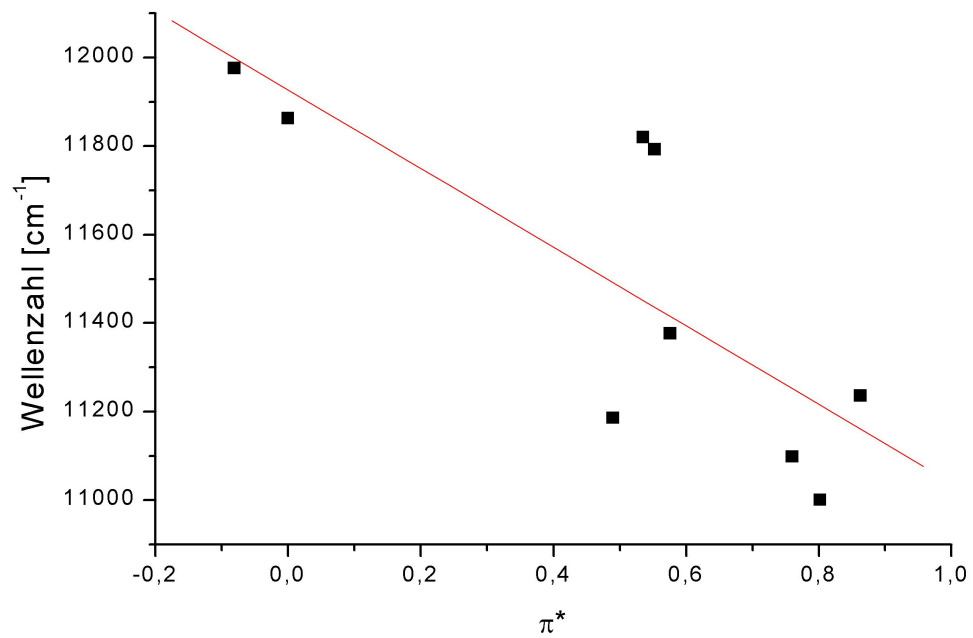
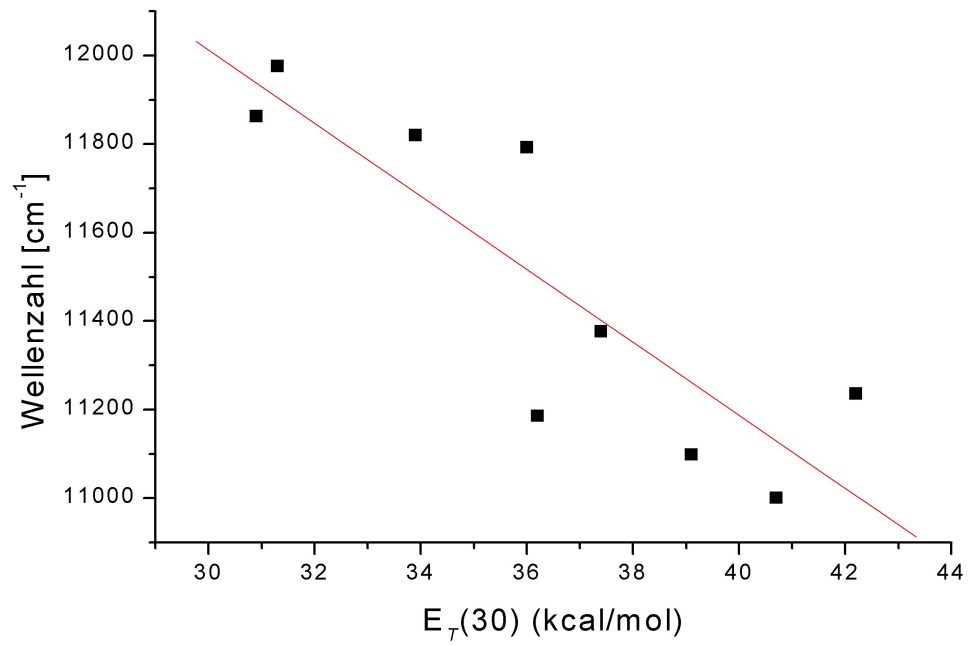


Abb. 3.6: Auftragung der Solvatochromieparameter gegen die Absorptionsmaxima von Verbindung 4

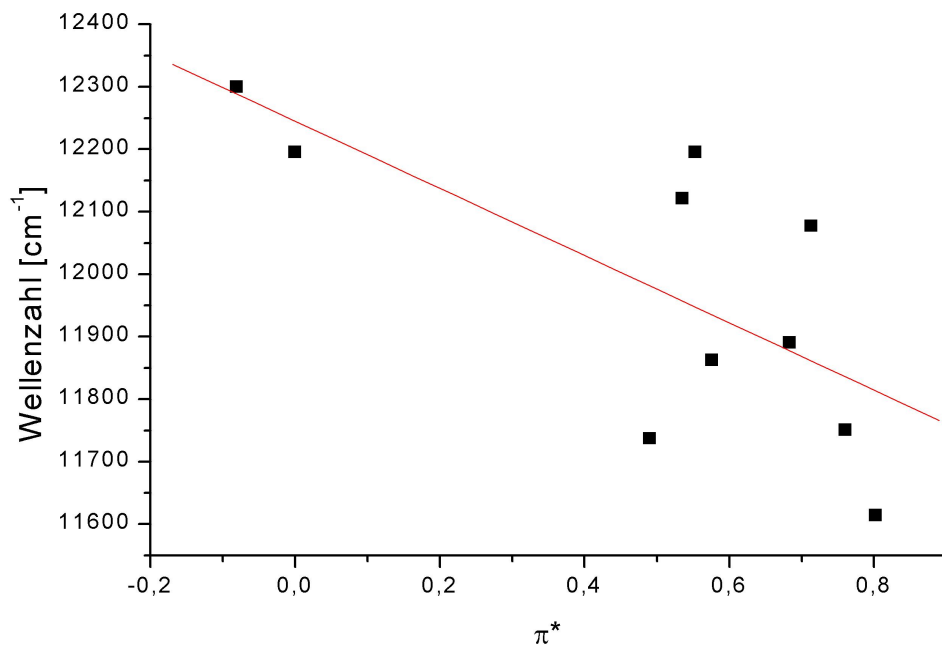
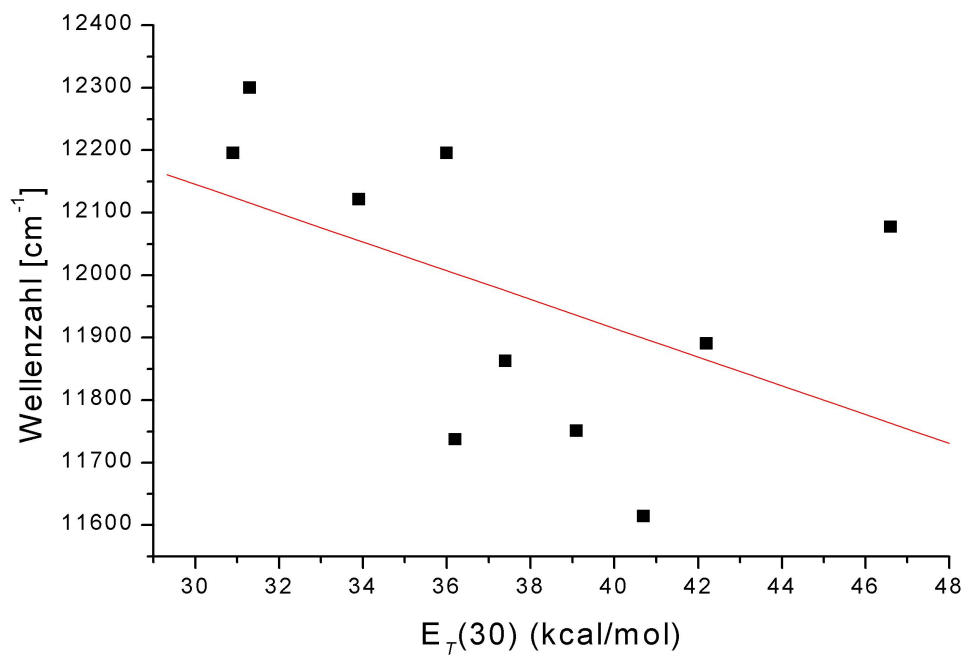


Abb. 3.7: Auftragung der Solvatochromieparameter gegen die Absorptionsmaxima von Verbindung **6**

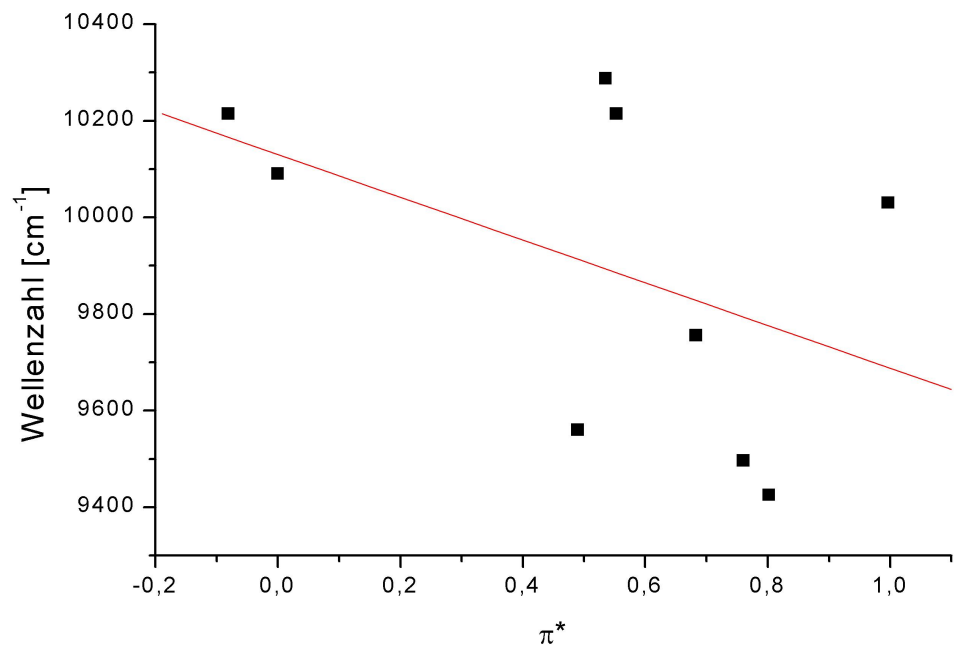
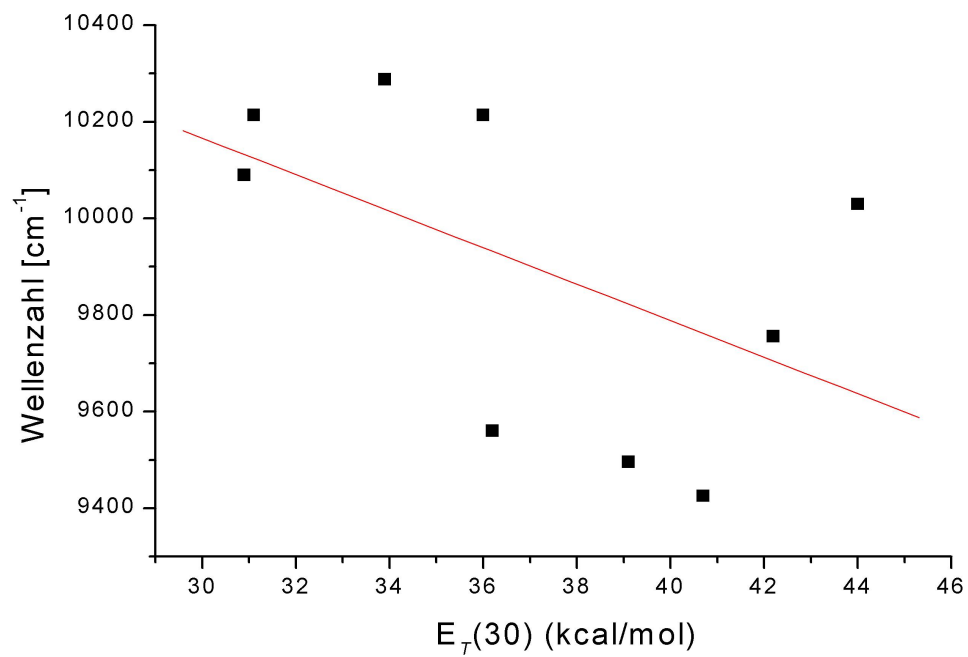


Abb. 3.8: Auftragung der Solvatochromieparameter gegen die Absorptionsmaxima von Verbindung **9**, Absorptionsbande bei 1000 nm

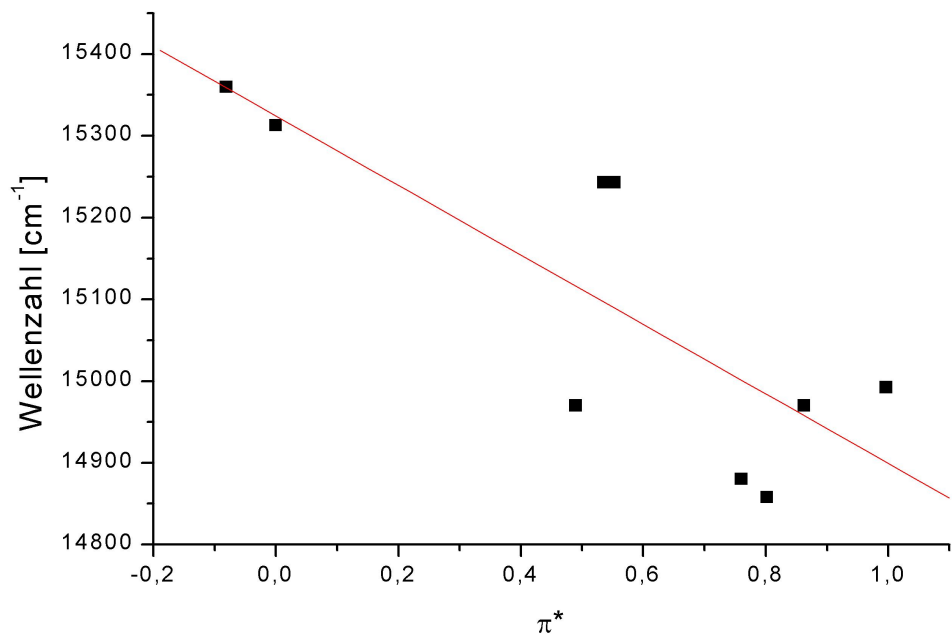
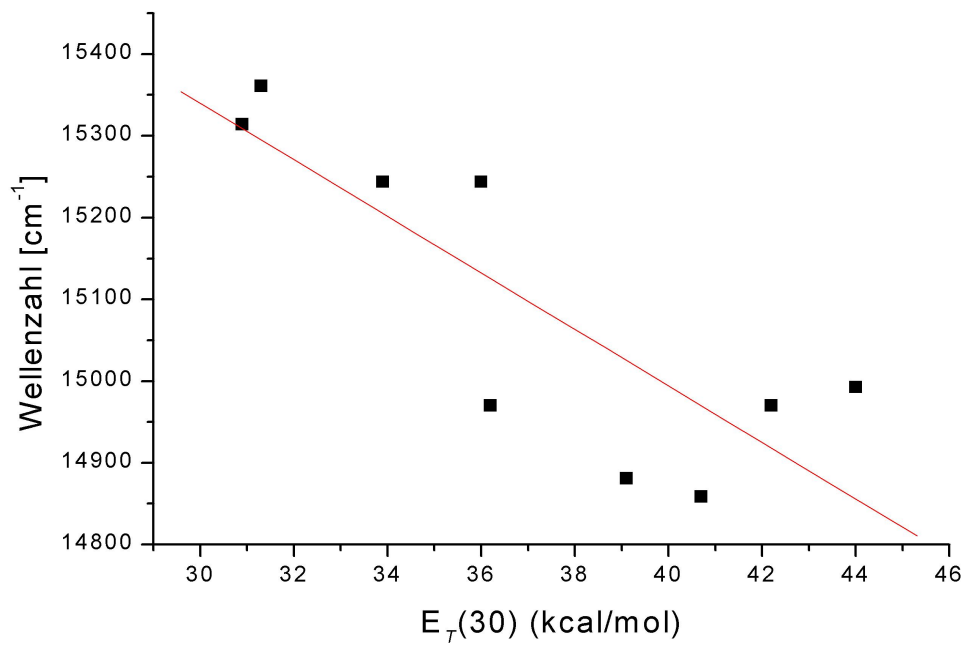


Abb. 3.9: Auftragung der Solvatochromieparameter gegen die Absorptionsmaxima von Verbindung **9**, Absorptionsbande bei 660 nm

Wie die Auftragungen der Absorptionsmaxima gegen die beiden Parameter zeigen, läßt sich das Solvatochromieverhalten der hier synthetisierten Squaraine weder durch die  $E_T(30)$ - noch durch die  $\pi^*$ -Polaritätsskala gut beschreiben. Es läßt sich lediglich eine grobe Tendenz erkennen. Man muß jedoch bedenken, daß aufgrund mangelnder Löslichkeit nur wenige Lösungsmittel zur Verfügung standen.

Ein weiteres Phänomen, das in polar protischen Lösungsmittel auftritt, ist der völlige Abbau der Absorptionsbande der Squaraine. Dieser Prozeß ist reversibel. Das heißt, bei Zugabe eines unpolaren Lösungsmittels tritt die gewohnte Absorption wieder auf. Abbildung 3.10 zeigt als Beispiel eine Lösung der Verbindung **6** in Chloroform. Bei Zugabe von Ethanol baut sich eine Bande bei 390 nm auf. Die ersten Vermutungen, das es sich hierbei um eine Zersetzung des Squarains handelt, bestätigten sich nicht. Gibt man wieder Chloroform hinzu, so baut sich die Bande bei 390 nm vollständig ab, während die Absorptionsbande bei 850 nm wieder anwächst. Vermutlich hängt dieses Verhalten der Squaraine in protischen Lösungsmitteln mit dem Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen zusammen.

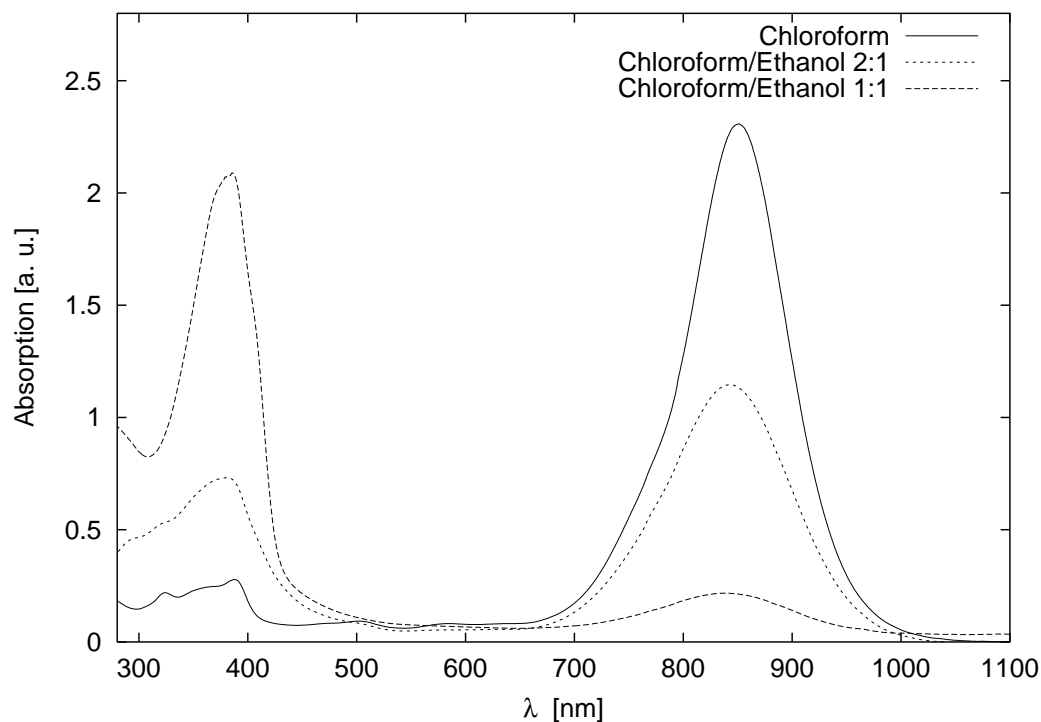


Abb. 3.10: Absorptionmessungen von **6** in Chloroform-Ethanol-Mischungen

## 3.2 Untersuchung des Aggregationsverhaltens

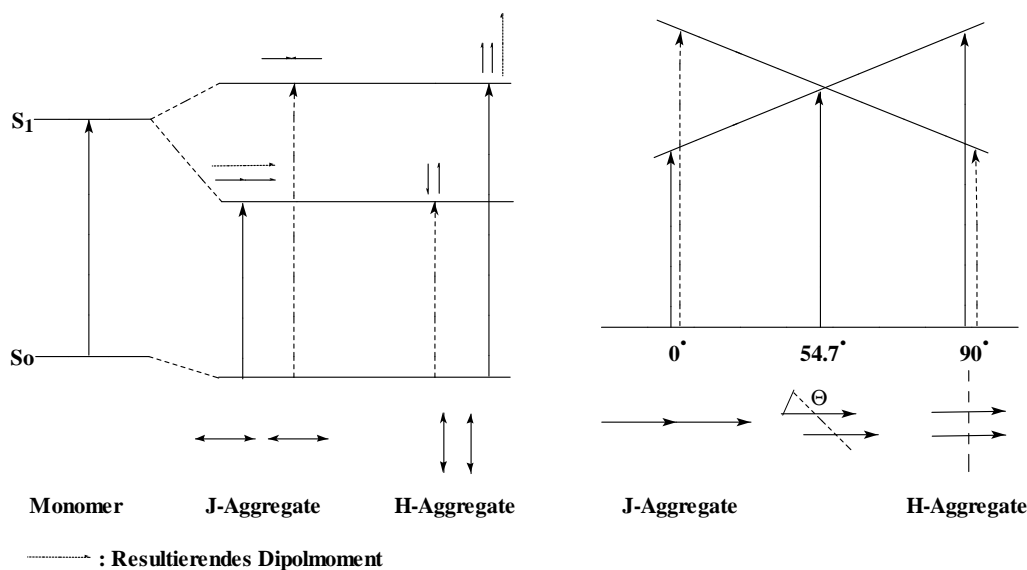
### 3.2.1 Untersuchung der Aggregation in Lösung

Betrachtet man die Absorptionsspektren von Squarainen sowohl in Medien, in denen diese Substanzen eine geringe Löslichkeit besitzen als auch im Festkörper, so treten erhebliche Verschiebungen der Absorptionsbanden auf, die durch die Aggregation der Moleküle bedingt sind<sup>[21, 88, 18]</sup>. Im Falle der hypsochromen Verschiebung beobachtet man eine starke Verbreiterung der Banden. Bei einer bathochromen Verschiebung werden teilweise schmale Absorptionsbanden beobachtet. Welches dieser beiden Phänomene auftritt hängt von der Lage ab, in der sich die Moleküle zueinander befinden. Es kann entweder zu einer parallelen Anordnung der Moleküle, man spricht hier von H-Aggregaten, oder zu einer Kopf-Schwanz-Anordnung der Moleküle (J-Aggregate) kommen.

Nach einem Model von Kasha<sup>[89]</sup> wird der erste elektronisch angeregte Zustand durch die Aggregation in zwei Zustände unterschiedlicher Energie aufgespalten (Abbildung 3.11 a)). Für die H-Aggregate ist der Übergang zu dem energetisch niedriger liegenden Zustand verboten, da hier das Dipolübergangsmoment Null wird. Für die J-Aggregate gilt das umgekehrte. Die Absorption der H-Aggregate erscheint somit kürzerwellig als die des Monomers, die der J-Aggregate ist hingegen bathochrom verschoben. Wie man anhand von Abbildung 3.11 a) erkennen kann, existieren auch Aggregate, die man weder als reine H- noch als J-Aggregaten beschreiben kann. Das Ausmaß der Verschiebung der Absorptionsbande hängt bei diesen Aggregaten von Winkel, in dem sich die Aggregate zueinander befinden, ab.

Abbildung 3.11 b) zeigt den Fall, bei dem die Moleküle in einem Winkel  $\alpha$  schräg zueinander angeordnet sind. Hier sind sowohl der kürzerwellige, als auch der längerwellige Übergänge erlaubt, da das resultierende Übergangsdipolmoment in beiden Fällen ungleich Null ist.

a)



b)

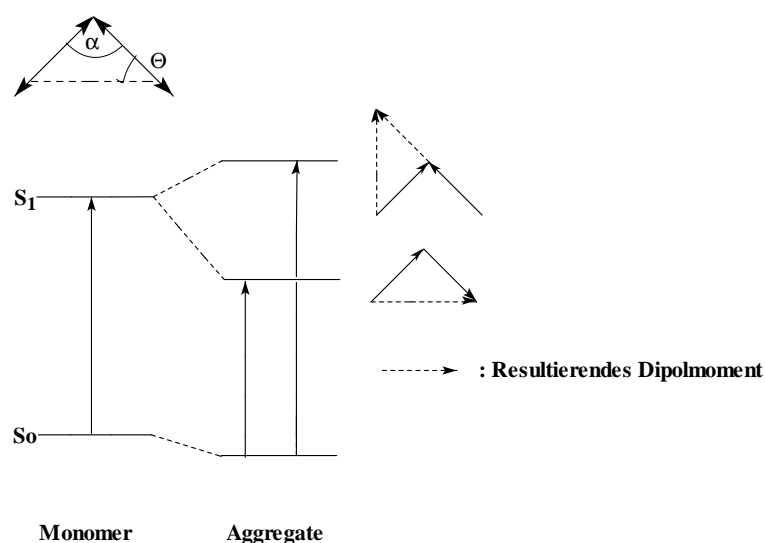


Abb. 3.11: Modell von Kasha; a) Moleküle liegen in einer Richtung; b) Moleküle liegen in einem Winkel  $\alpha$  zueinander.<sup>[89]</sup>

Die Aggregationsuntersuchungen der hier synthetisierten Squaraine wurden sowohl in Lösung als auch im Festkörper durchgeführt. Zunächst wird auf das Aggregationsverhalten in Lösung eingegangen. Hierzu werden Vis/NIR-Absorptionsspektren und NMR-Spektren herangezogen. Abbildung 3.12 zeigt Absorptionmessungen von Verbindung **2** in einer Mischung von Heptan und Methylenchlorid im Verhältnis von 2:1 sowie in reinem Heptan. Da die Unterschiede in der Polarität der beiden Lösungen nicht so groß sind, so daß das unterschiedliche Absorptionsverhalten darauf zurückzuführen wäre, sind die Veränderungen die in reinem Heptan auftreten, ausschließlich mit der Aggregation zubezugen. Betrachtet man das Spektrum, das in reinem Heptan aufgenommen wurde, so fällt auf, daß zwei zusätzliche Banden entstanden sind. Eine dieser Banden ist im Vergleich zur ursprünglichen Bande stark hypsochrom verschoben. Die andere Bande, die etwa um 100 nm bathochrom verschoben ist, weist eine schwächere Intensität auf als die zuerst genannte. Das Auftreten der beiden Banden läßt sich mit dem oben beschriebenen Fall, der schrägen Anordnung der Moleküle zueinander (Abbildung 3.11 b)), begründen.

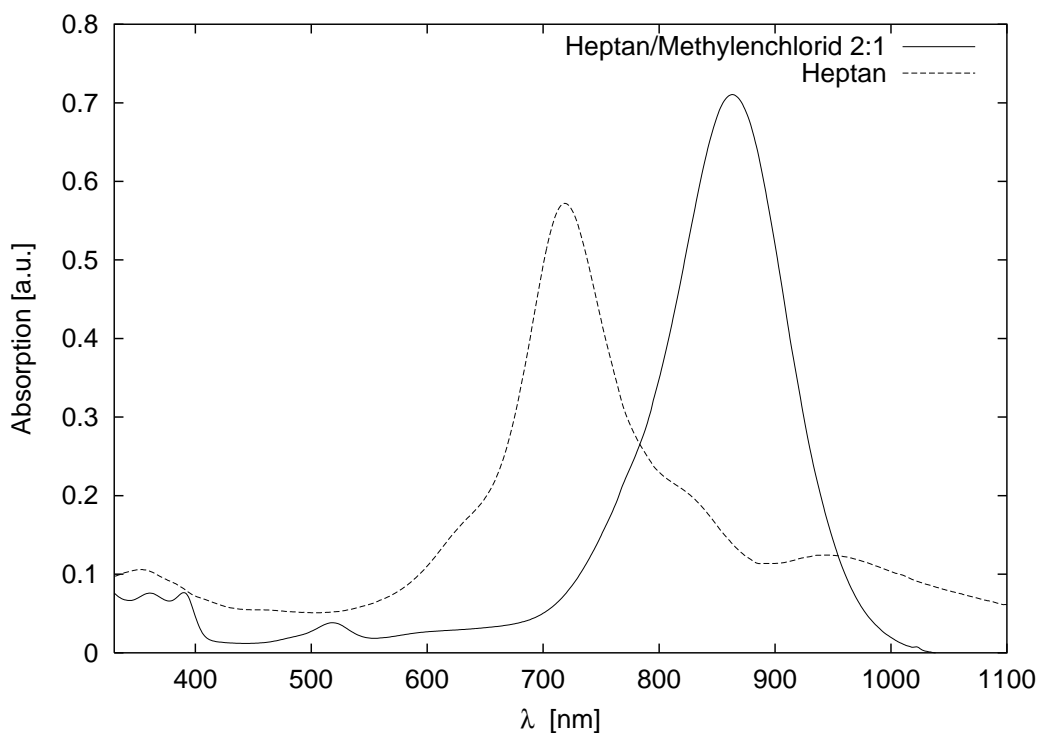


Abb. 3.12: Absorptionsspektren von **2**

Abbildung 3.13 zeigt die Absorption von Verbindung **2** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen. Die Lösung wurde zunächst auf 80 °C erhitzt und dann langsam abkühlt. Beim Abkühlen der Lösung verringert sich die Absorption im Bereich von 850 nm deutlich, während die Absorption zwischen 900 und 1000 nm beziehungsweise unterhalb 700 nm zunimmt. Dieser Prozeß ist reversibel. Bei Erwärmung baut sich die Absorptionsbande des Monomers wieder auf.

Auch Verbindung **7** zeigt ein ähnliches Verhalten. Abbildung 3.14 zeigt eine auf 80 °C erhitzte Lösung dieser Substanz in Acetonitril, die man im Gegensatz zum vorigen Beispiel rasch Abkühlen ließ. Während dieses Abkühlvorgangs wurden mehrere Spektren aufgenommen. Auch hier zeigt sich, dass zwei zusätzliche Banden auftreten, die man auf die Absorption von Aggregaten zurückführen kann, bei denen die Moleküle schräg zueinander angeordnet sind.



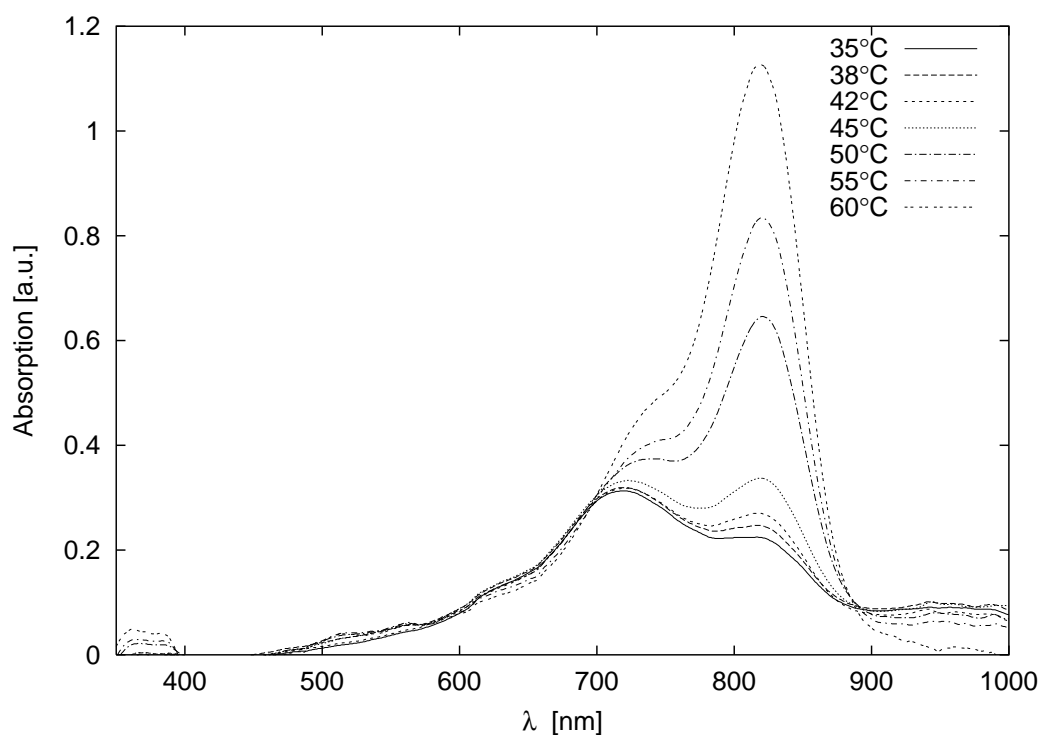


Abb. 3.13: Absorptionsspektrum von **2** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen

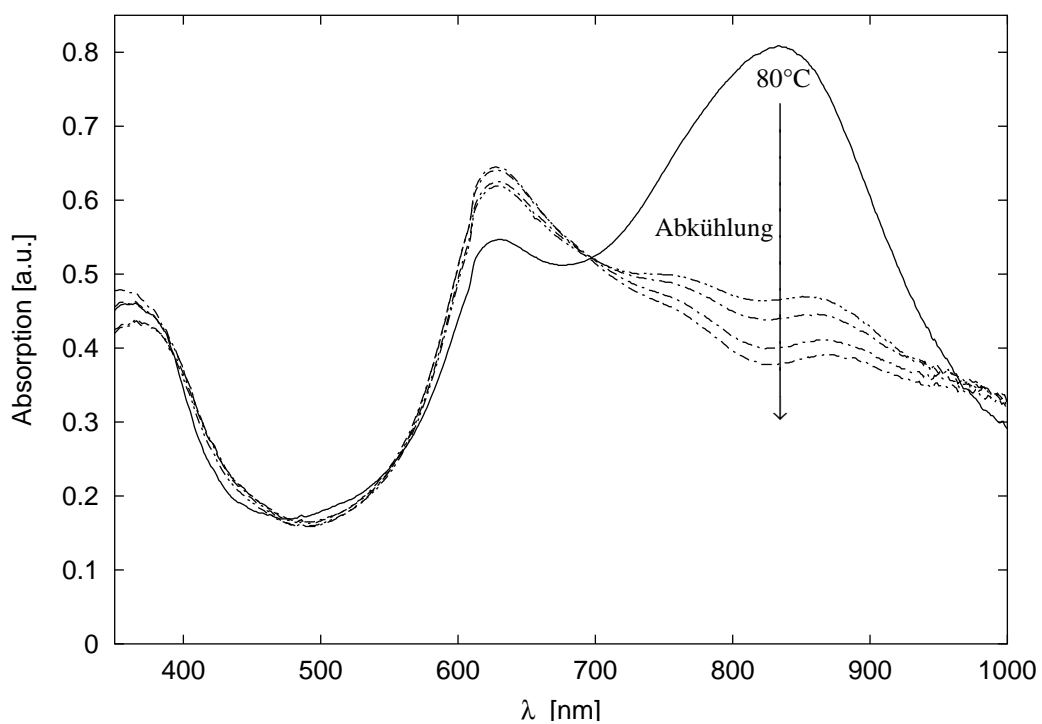


Abb. 3.14: Schnelles Abkühlen einer Lösung von **7** in Acetonitril

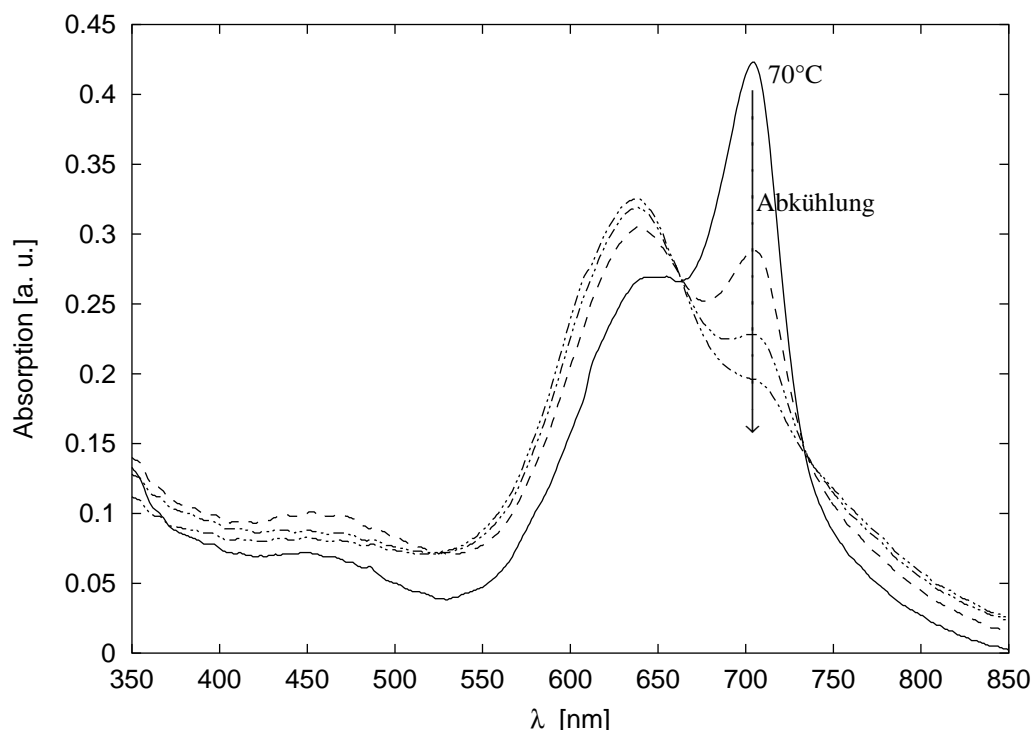


Abb. 3.15: Schnelles Abkühlen einer Lösung von **10** in Heptan

In Abbildung 3.15 sind Absorptionsspektren der in Heptan gelösten Verbindung **10** zu sehen. Zunächst wurde die Lösung auf 70 °C erwärmt. Während des anschließenden Abkühlvorgangs nahm man mehrere Spektren auf. Anhand dieser Spektren wird deutlich, daß während des Abkühlvorgangs die bei 720 nm liegende Absorptionbande des Monomers abbaut wird. Die Absorptionbande der Aggregate erscheint bei ca. 640 nm. Im Unterschied zu den ersten beiden Beispielen bildet sich keine bathochrom verschobene Bande.

Die Aggregation der Squaraine wird normalerweise nur in den Lösungsmitteln beobachtet, in denen die Löslichkeit dieser Substanzen gering ist. Aus diesem Grund ist es nicht möglich das Aggregationsverhalten dieser Verbindungen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zu beobachten. Die Verbindung **10** bildet hier eine Ausnahme. Wie man in Abbildung 3.16 erkennen kann, sind bei Raumtemperatur die Signale des in  $\text{CDCl}_3$  gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von Verbindung **10** verbreitert. Erst bei höheren Temperaturen werden besser aufgelöste Spektren erhalten. Die Konzentration der Verbindung **10** betrug während dieser Messungen ca.  $8.6 \cdot 10^{-5}$  mol/l. Die Abbildungen 3.17 zeigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, die in  $\text{CDCl}_3$ , in Benzol- $\text{d}_6$  und in Cyclohexan- $\text{d}_{12}$  gemessen wurden. Aufgrund der Signalverbreiterungen in den unpolareeren Lösungsmitteln kann man schließen, daß sich dort die Aggregation noch verstärkt.

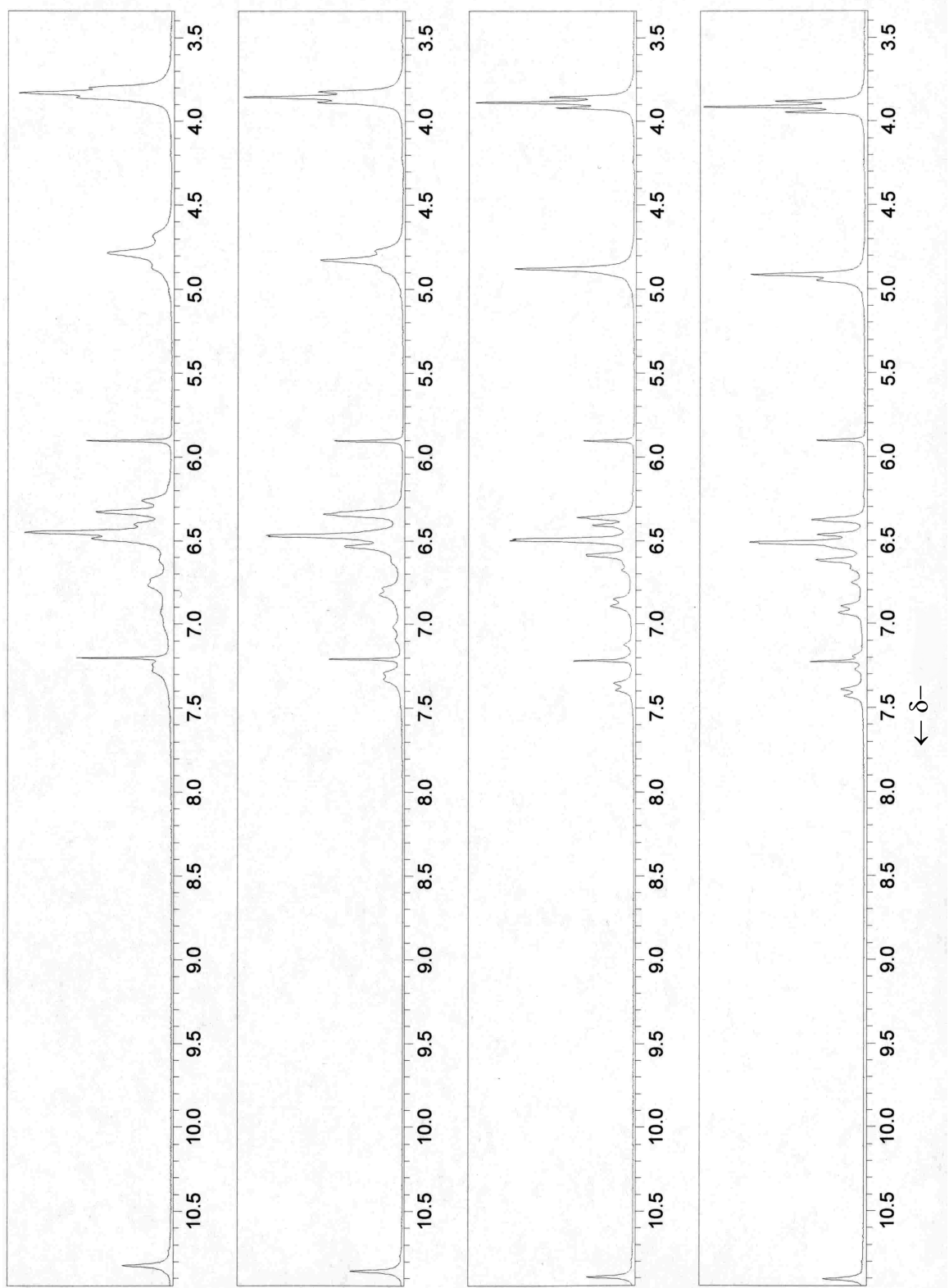
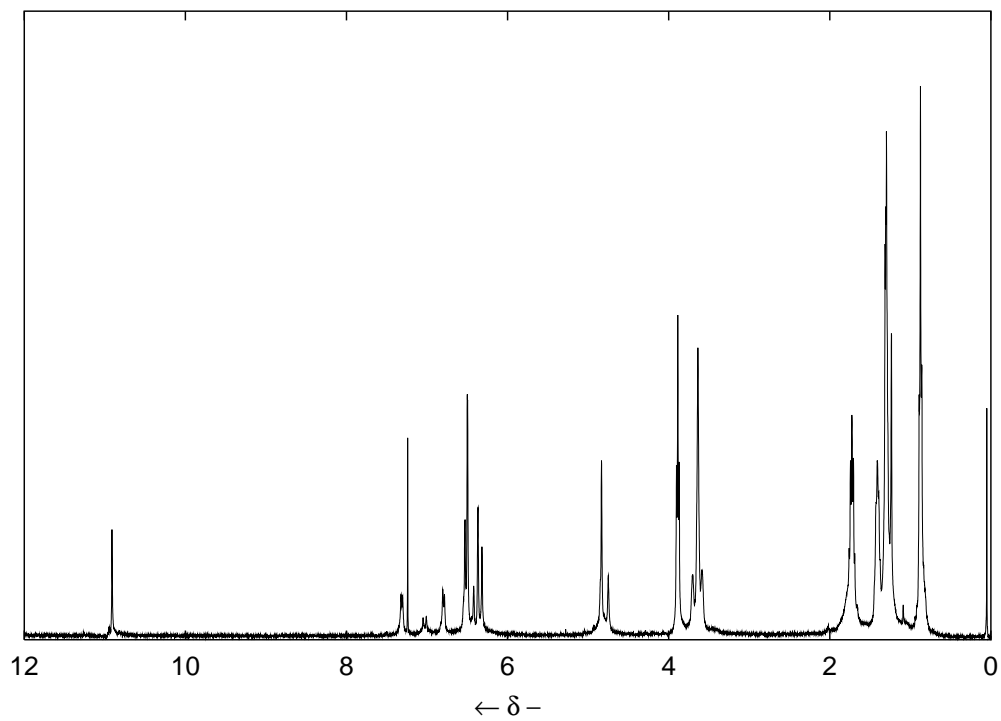
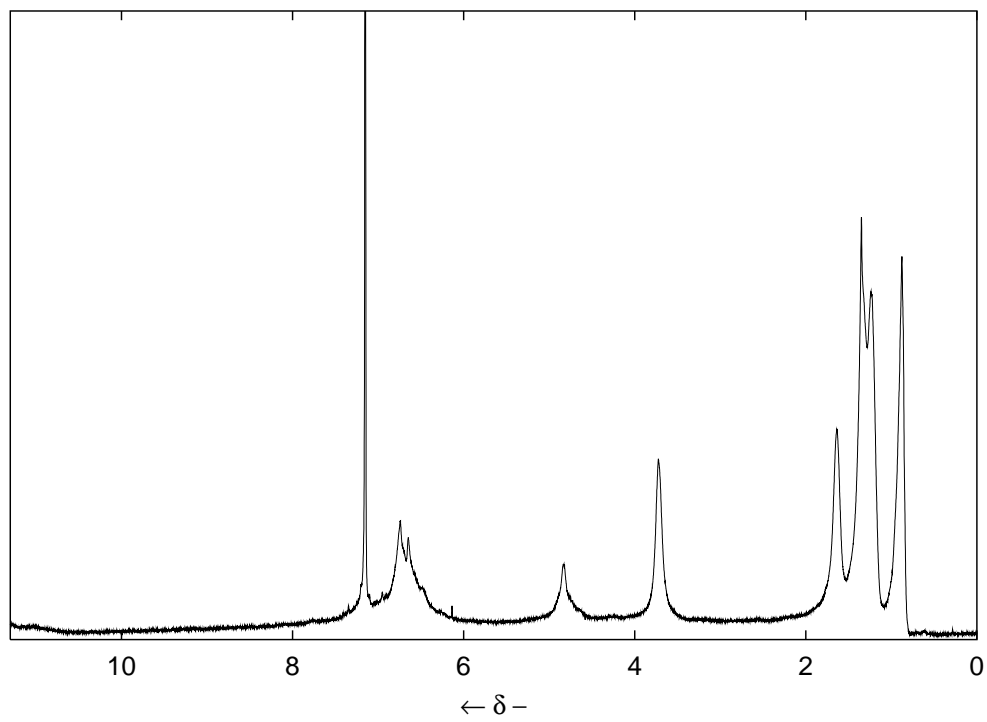


Abb. 3.16:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **10** bei 279 K, 315 K, 345 K und 375 K (von oben nach unten)

a)



b)



c)

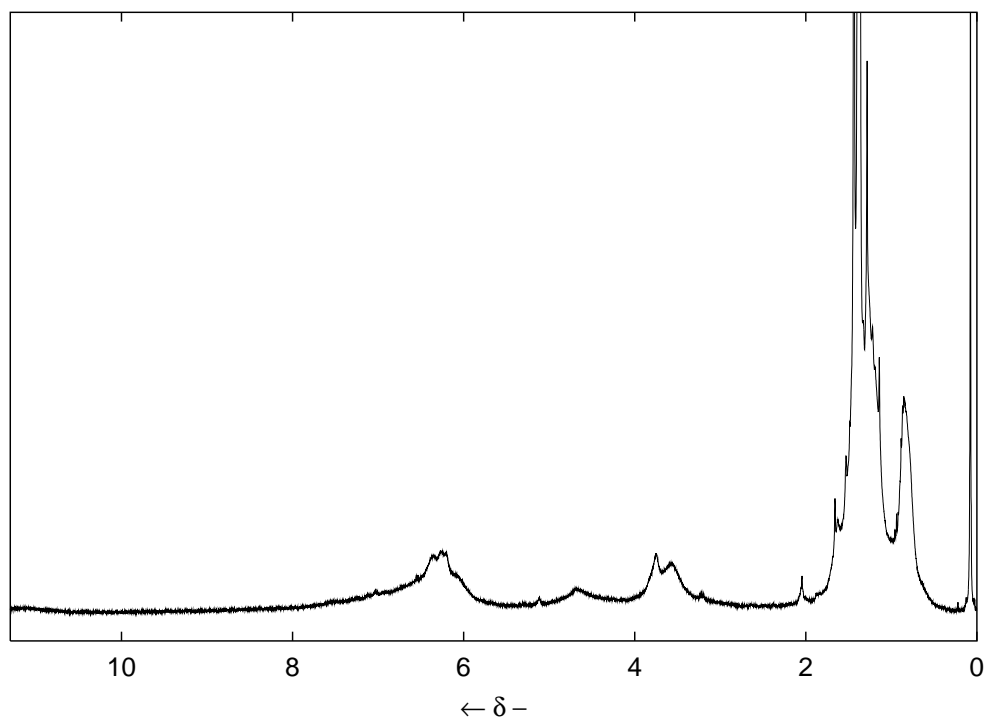
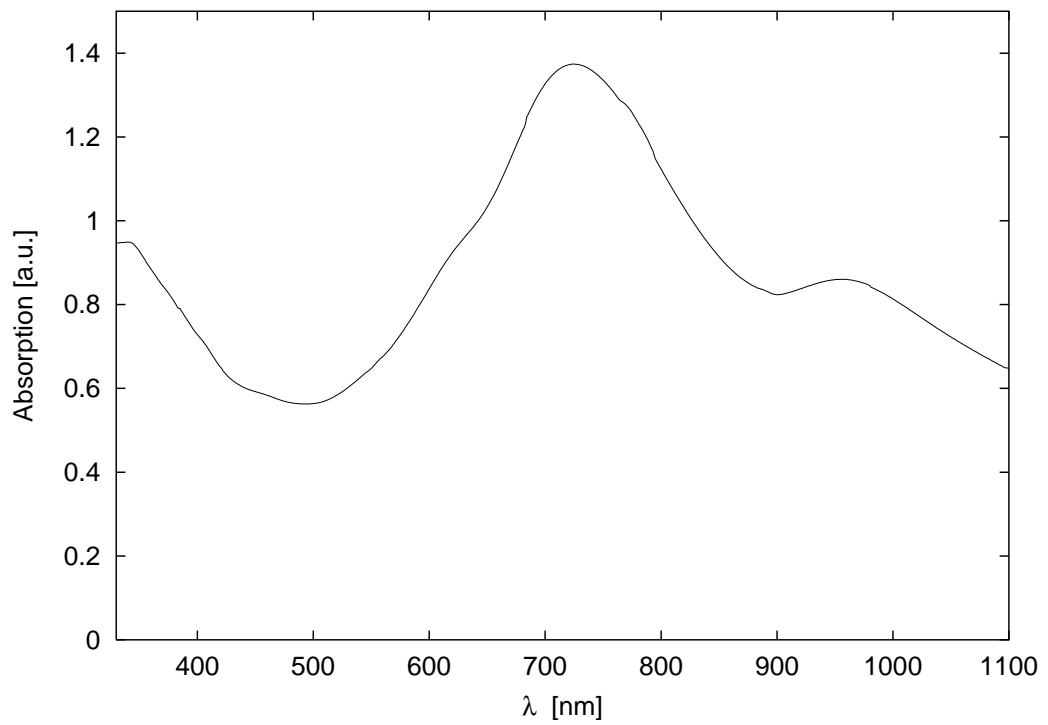


Abb. 3.17:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **10** bei  $25^\circ\text{C}$  in a)  $\text{CDCl}_3$ ; b)  $\text{Benzol-d}_6$ ; c)  $\text{Cyclohexan-d}_{12}$

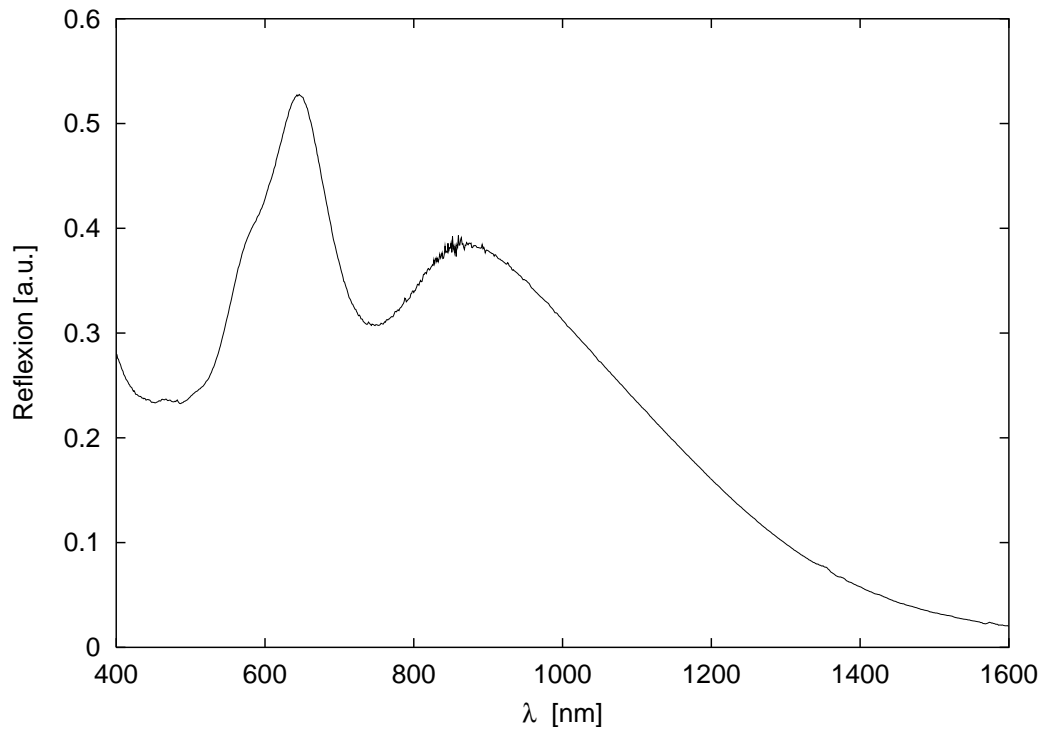
### 3.2.2 Festkörperabsorptionmessungen

In Abbildung 3.18 ist das Festkörperabsorptionsspektrum von **2** zu sehen. Die Messung erfolgte in einer Polystyrolmatrix. Es zeigt sich eine deutliche Ähnlichkeit zwischen dem Festkörperabsorptionsspektrum dieser Verbindung und dem in Abbildung 3.6 gezeigten Lösungsspektrum, das in Heptan gemessen wurde. Man erkennt hier ebenfalls eine breite, hypsochrom verschobene Bande, die bei 725 nm liegt. Außerdem tritt eine bathochrom verschobene Bande auf, die bei ca. 955 nm liegt. Das Auftreten dieser beiden Banden läßt sich wieder auf die schräge Anordnung der Moleküle innerhalb eines Aggregates zurückführen.

Abbildung 3.19 zeigt das Reflexionsspektrum von **8** in einer PMMA-Matrix. Während die Lage der Absorptionsmaxima in Vergleich zu den Lösungsspektren kaum verändert ist (860 bzw. 643 nm), sind die Banden verglichen mit dem in Lösung aufgenommenen Spektren stark verbreitert. Sie reichen bis weit in den IR-Bereich hinein. Das gleiche gilt auch für das Reflexionsspektrum von Verbindung **9** in einer Polystyrolmatrix. Die Absorptionsmaxima liegen hier bei 1041 bzw. 674 nm. In Abbildung 3.21 ist schließlich das Reflexionsspektrum von reinem **10** dargestellt. Die Messung erfolgte in diesem Fall in Substanz. Da durch die Flügelgruppen dieser Verbindung die Kristallisationstendenz stark herabgesetzt ist, ist es möglich durch Eindunsten von Lösungen Filme zu erhalten. Das in Substanz gemessene Spektrum weist wiederum zwei Banden auf. Eine dieser Banden liegt bei 600 nm, die andere bei 800 nm. Die letztgenannte Bande ist sehr breit, so daß es möglich ist, daß hier eine Überlagerung zweier Banden vorliegt.



*Abb. 3.18: Absorptionsspektrum von 2 in Polystyrol*



*Abb. 3.19: Reflexionsspektrum von 8 in PMMA*

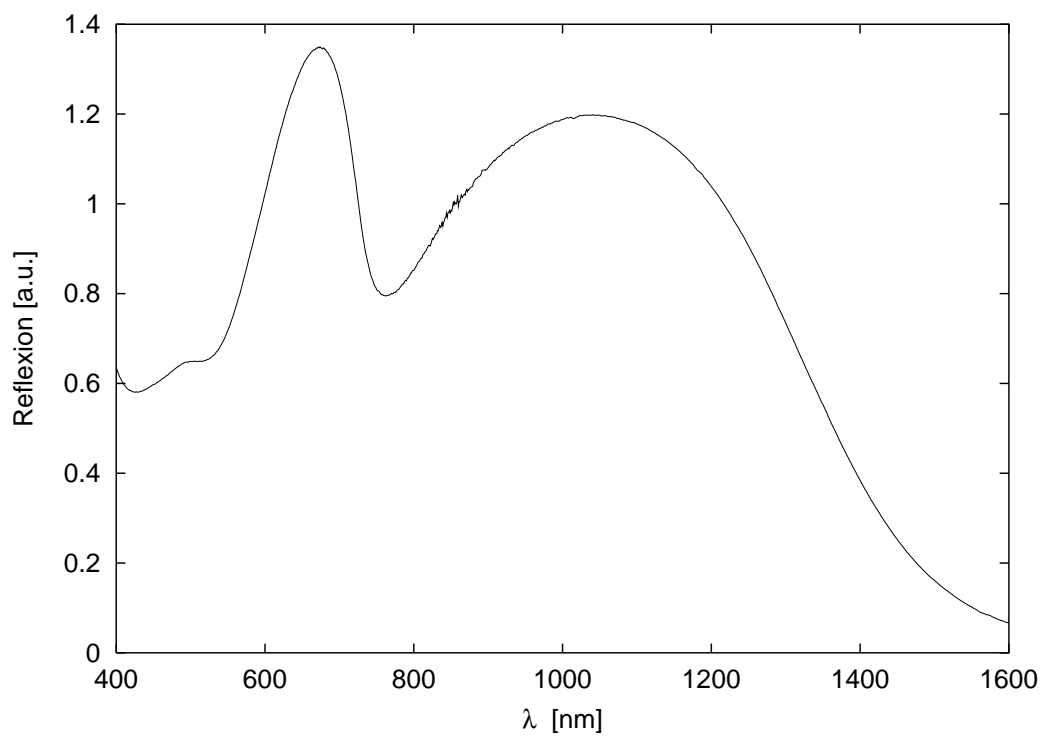


Abb. 3.20: Reflexionsspektrum von **9** in Polystyrol

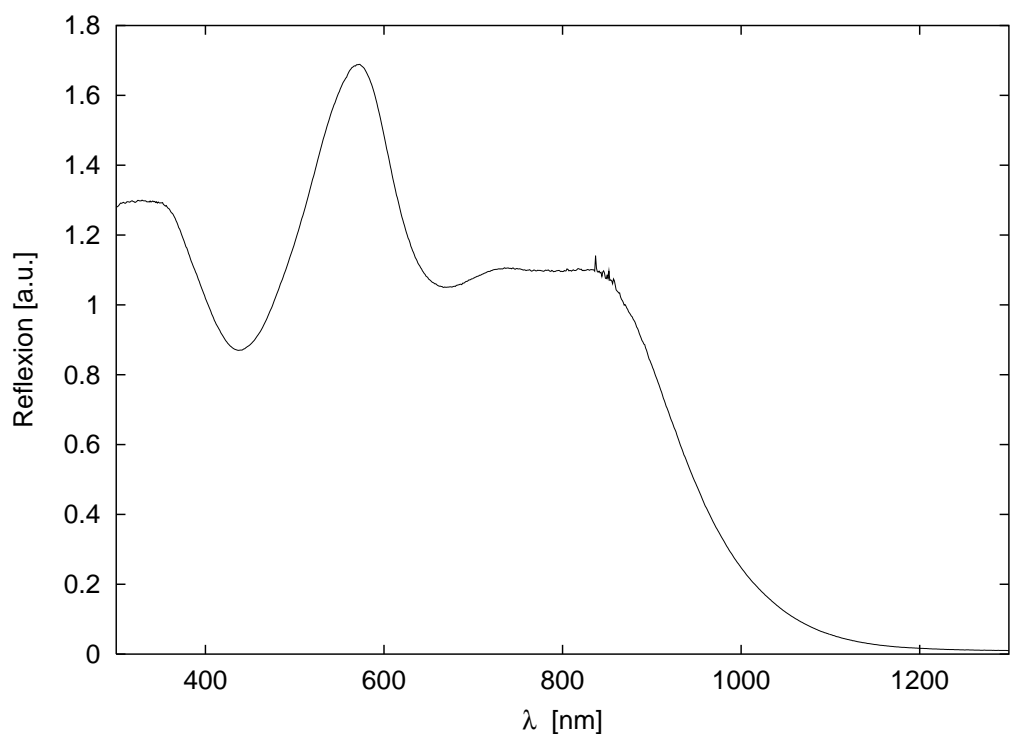
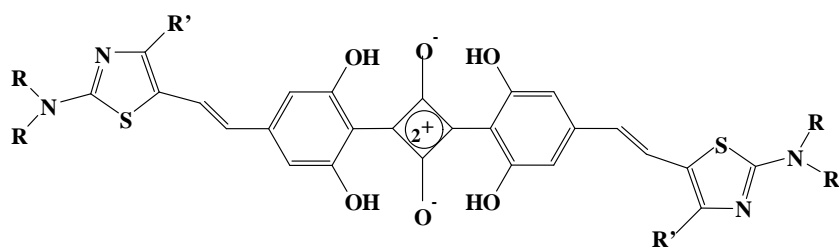
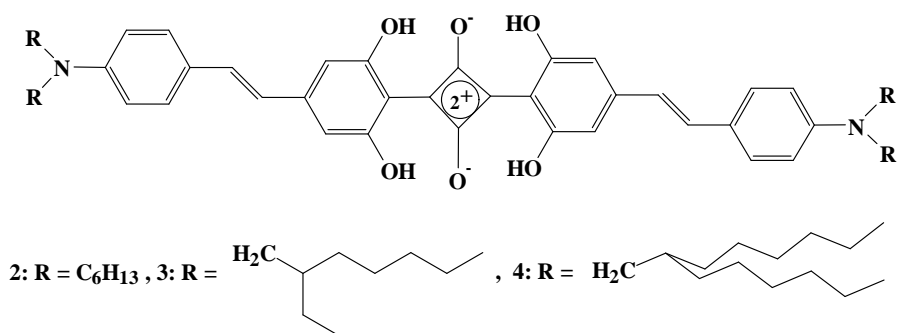
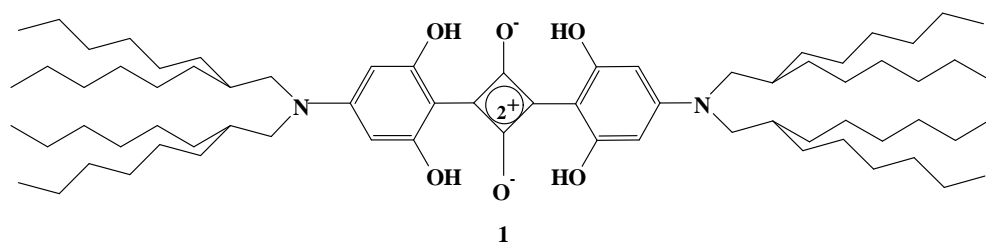


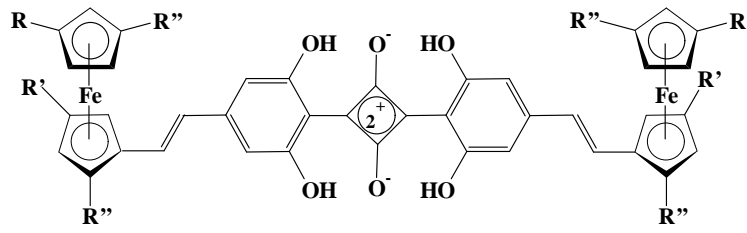
Abb. 3.21: Reflexionsspektrum von **10** in Substanz

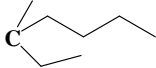
## 4 Zusammenfassung

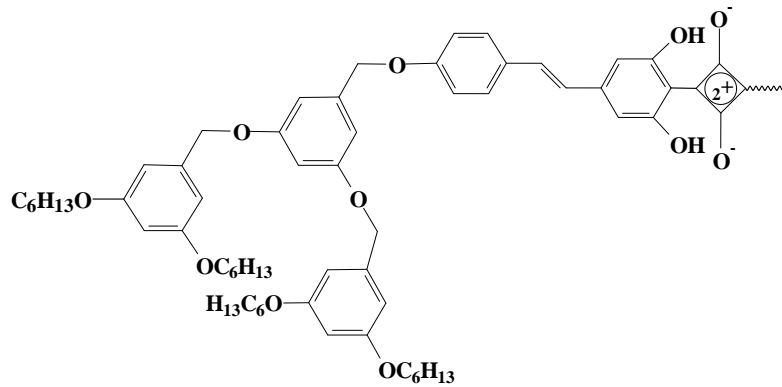
Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Untersuchung symmetrischer und unsymmetrischer Squaraine mit verlängerter Konjugation. Da die bisher synthetisierten stilbenylsubstituierten Squaraine nur eine geringe Löslichkeit besitzen<sup>[36]</sup>, sollte durch Einführung verzweigter Seitengruppen die Löslichkeit verbessert werden. Dies gelang insbesondere durch verzweigte Dialkylaminogruppen oder durch dendritische Reste vom Benzyloxy-Typ. Auch die ferrocenylsubstituierten Squaraine, die mehrere Dodecylketten tragen, besitzen eine gute Löslichkeit. Die Abbildungen 4.1 und 4.2 geben einen Überblick über die synthetisierten Squaraine.





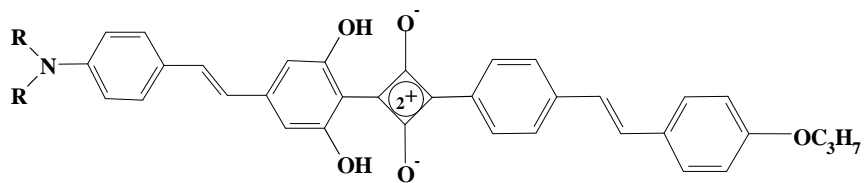


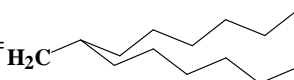
7: R'', R' = H, R =  8: R, R' = H, R'' = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 9: R, R', R'' = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

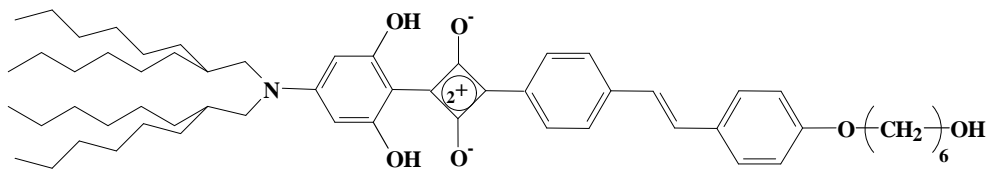


10

Abb. 4.1: Synthetisierte symmetrische Squaraine



71: R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, 72: R = 



73

Abb. 4.2: Synthetisierte unsymmetrische Squaraine

Ein allgemeines Syntheschema für die symmetrischen Squaraine ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Der Aufbau der Styryl- und Stilbenyeinheiten erfolgt mittels Horner-Reaktion. Die zur Kondensation mit Quadratsäure benötigten Hydroxygruppen müssen hierbei geschützt werden. Für die mit Anilin- und Amino-thiazolgruppen substituierten Verbindungen erfolgt der Schutz durch Methylgruppen. Diese lassen sich mit Bortribromid wieder abspalten.

Für die Synthese der Verbindung **10** mußten die OH-Gruppen selektiv entschützt werden. Der Schutz erfolgt hier mittels Allylgruppen, die selektive Entschützung durch NaBH<sub>4</sub> in Gegenwart von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>Pd als Katalysator.

Zum Schutz der HO-Gruppen bei der Synthese der Styrylferrocene wurden zunächst Methylgruppen eingesetzt. Die Entschützung muß jedoch hier mit LiPPh<sub>2</sub> erfolgen. Aufgrund der einfacheren präparativen Durchführbarkeit wurden später auch hierbei Allylschutzgruppen verwendet.

Bei der Verwendung von Allylschutzgruppen kann für die Horner-Reaktion Kalium-*tert*-butylat als Base nicht eingesetzt werden, da mit dieser Base erfolgt eine Umlagerung der Doppelbindung der Allylgruppe erfolgt. Diese umgelagerten Gruppen lassen sich nur noch unter sauren Bedingungen spalten, unter denen die ferrocenylsubstituierten Verbindungen nicht mehr stabil sind.

Die auf diese Weise erhaltenen Dihydroxystyrylverbindungen und Dihydroxystilbene lassen sich mit Quadratsäure zu symmetrischen Squarainen koppeln.

Ausgangspunkt für die zur Synthese der unsymmetrischen Squaraine benötigten Semiquadratsäuren sind Bromstilbene (Abbildung 4.4). Diese Verbindungen werden ebenfalls durch Horner-Reaktion erhalten. Nach der Lithiierung der Bromverbindungen und der anschließenden Reaktion mit Quadratsäuredimethylester erhält man die Semiquadratsäuremethylester. Diese lassen sich im sauren Milieu zu Semiquadratsäuren verseifen. Durch Umsetzung der Semiquadratsäuren mit den oben beschriebenen Dihydroxystilbenen und Dihydroxystyrylverbindungen lassen sich die unsymmetrischen Squaraine synthetisieren.

Aufgrund der guten Löslichkeit ist man in der Lage von allen hier synthetisierten Squarainen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufzunehmen. Charakteristisch sind die in diesen Spektren auftretenden Signale der OH-Protonen auf. Aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindung liegen sie bei tiefem Feld. Man beobachtet die OH-Protonensignale der symmetrischen Squaraine bei ca. 11 ppm, die der unsymmetrischen Squaraine bei ca. 13 ppm. Von einigen Squarainen gelingt es außerdem <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu erhalten. Von Interesse ist hier vor allem die Lage der Signale der Vierringkohlenstoffatome. Diese liegen sowohl bei den symmetrischen als auch bei den unsymmetrischen Squarainen zwischen 165 und 185 ppm. Die geringen Unterschiede in der chemischen Verschiebung der sauerstofftragenden Kohlenstoffatome zu den beiden anderen C-Atome des Vierrings deuten dabei auf das Vorliegen der delokalisierten Form des Vierrings mit einer geringen Elektronendichte hin. Ebenfalls bemerkenswert sind die zu tiefem Feld verschobenen Signale der quaternären Kohlenstoffatome in *para*-Position zur Squaraineinheit. Sie liegen in der Regel bei ca. 154 ppm. Die positiven Ladungen sind somit nicht im Vierring lokalisiert, sondern werden teilweise an die Stilbeneinheiten weitergegeben.

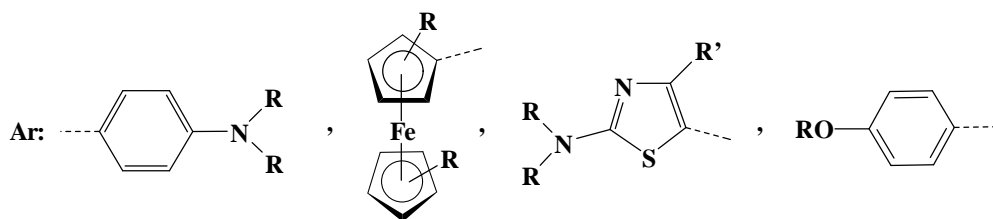
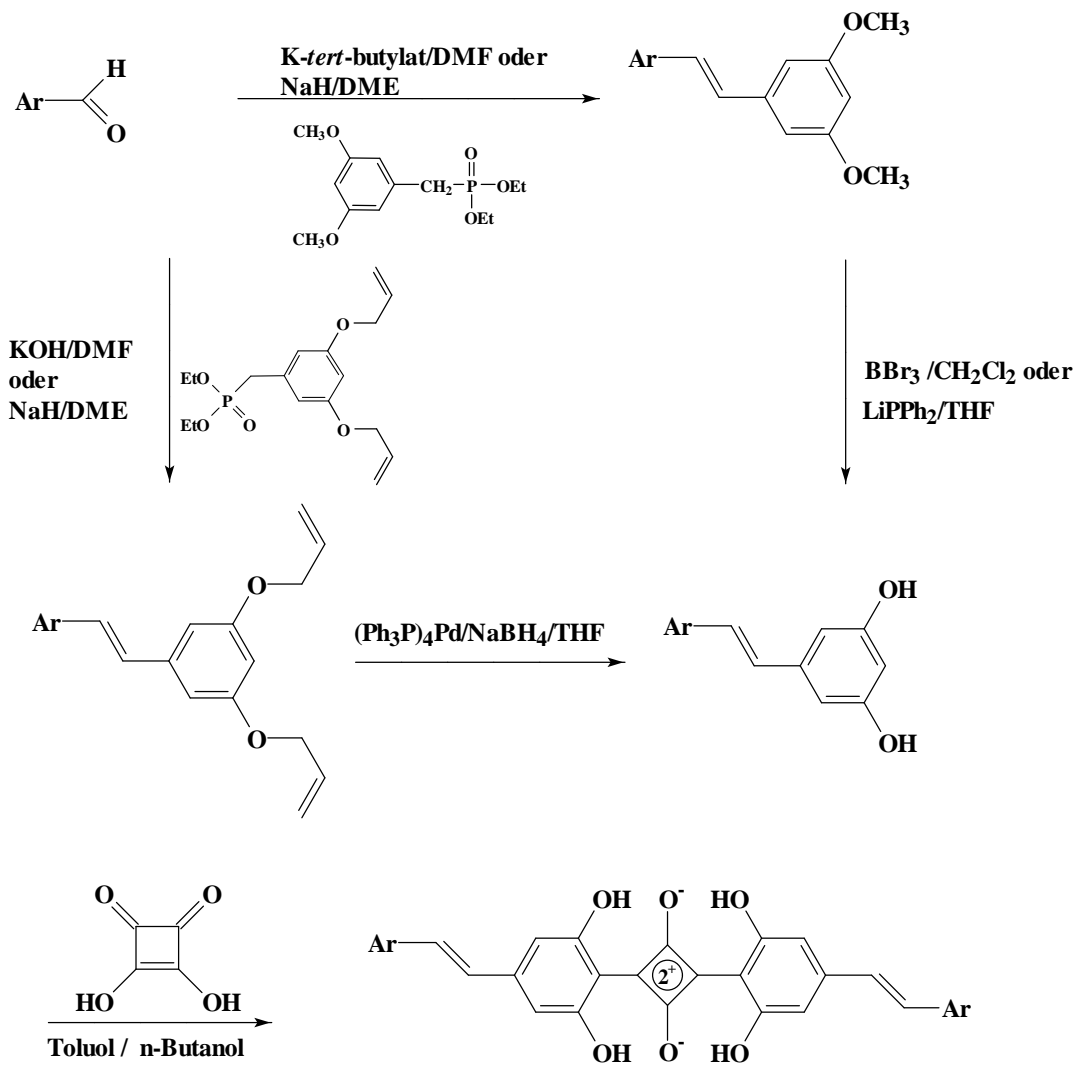


Abb. 4.3: Synthese der symmetrischen Squaraine

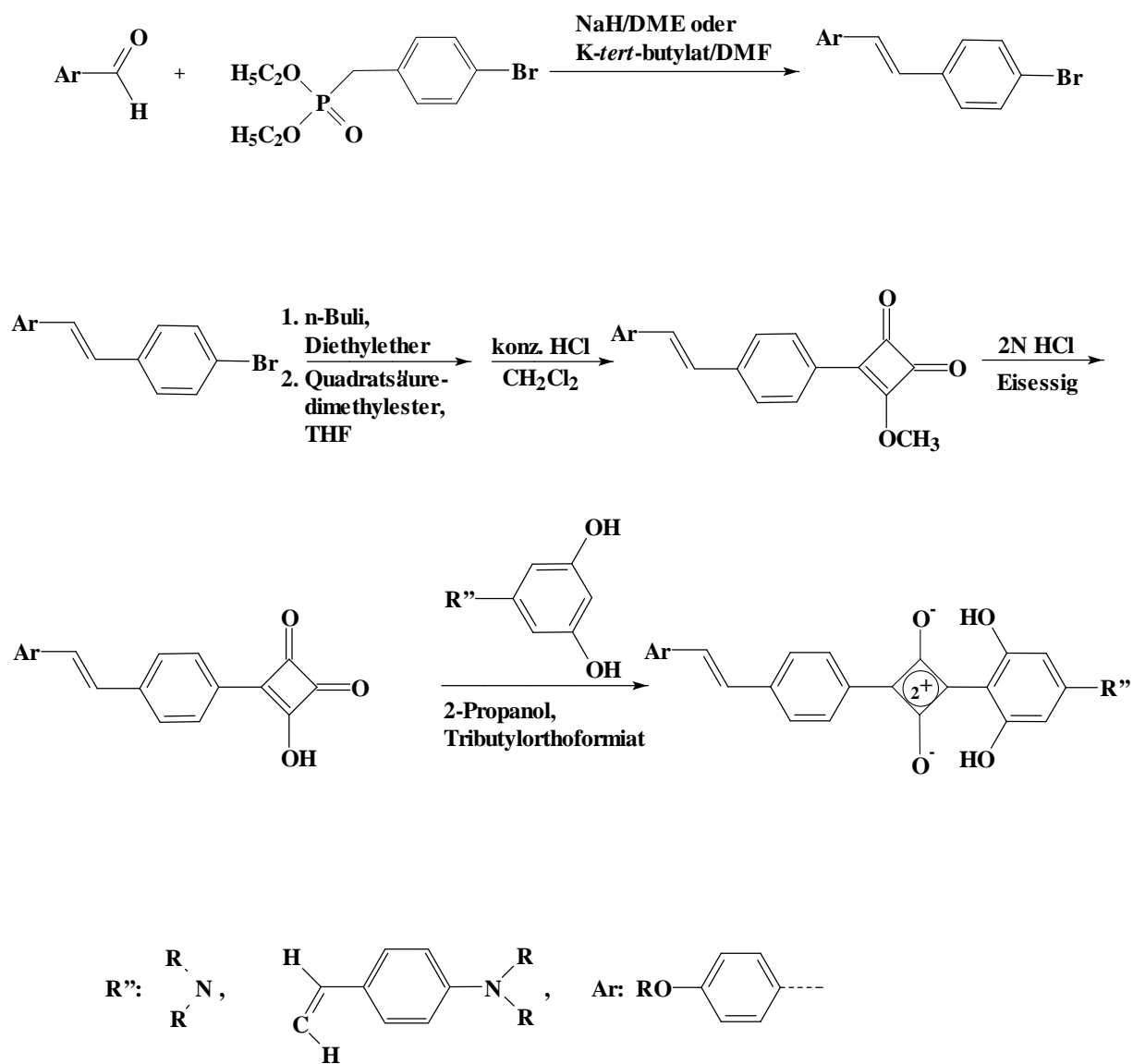


Abb. 4.4: Synthese der unsymmetrischen Squaraine

Besonders charakteristisch für die Substanzklasse der Squaraine ist deren intensive Absorption im sichtbaren und im NIR-Bereich. Die Absorptionsmaxima der bisher synthetisierten Squaraine liegen in der Regel zwischen 500 und 800 nm. Durch Verlängerung des konjugierten Systems und durch die Einführung starker Elektronendonorsubstituenten sollte eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden erreicht werden. Dies gelang zum Beispiel durch die Einführung von alkylsubstituierten Ferrocenylgruppen. Die in Chloroform gemessenen Absorptionsmaxima der symmetrischen Squaraine **2** - **9** liegen zwischen 850 und 1050 nm. Die Maxima der unsymmetrischen Bis(stilbenyl)squaraine liegen bei 790 nm. Durch die Ergebnisse der Absorptionmessungen konnten bisherige Theorien<sup>[6, 29]</sup> widerlegt werden, nach denen der Übergang vom  $S_0$ - in den  $S_1$ -Zustand hauptsächlich auf die zentrale  $C_2O_4$ -Einheit beschränkt ist. Nach diesen Theorien sollte der Länge des konjugierten Systems des Substituenten der  $C_2O_4$ -Einheit keine große Bedeutung zukommen. Für die Konjugationsverlängerung um zwei Styryleinheiten ergibt sich jedoch durch Vergleich der Verbindungen **1** und **4** eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von 247 nm.

Aufgrund der guten Löslichkeit der Verbindungen gelang es Absorptionsspektren in verschiedenen, unterschiedlich polaren Lösungsmitteln aufzunehmen, so daß die Solvatochromie dieser Substanzen untersucht werden konnte. Alle Squaraine zeigen hierbei in Methylenchlorid die langwelligste, in Heptan die kurzwelligste Absorption. Der Unterschied der Absorptionsmaxima beträgt bis zu 90 nm. Ein Bezug zu den zur Erklärung der Polarität der Lösungsmittel häufig verwendeten  $E_T(30)$ - und  $\pi^*$ -Parameter zeigt, daß diese zur Erklärung des Solvatochromieverhaltens der hier synthetisierten Squaraine nicht gut geeignet sind. Sie können bestenfalls einen Trend wiedergeben.

Von einigen der Squaraine gelang es auch Festkörperabsorptionsspektren aufzunehmen. Bei den meisten Verbindungen wurden dabei breite, im Vergleich zu den Lösungsspektren, hypsochrom verschobene Banden beobachtet, die sich auf H-Aggregate zurückführen lassen. Die Squaraine **2** und **10** zeigen neben den hypsochrom jedoch auch bathochrom verschobene Banden. Der Grund hierfür dürfte sein, daß eine schrägversetzte Anordnung der Moleküle innerhalb der Aggregate vorliegt.

Die in den Festkörperspektren der ferrocenylsubstituierten Squaraine auftretenden sehr breiten Absorptionsbanden reichen weit in den NIR-Bereich hinein, nämlich bis ca. 1600 nm.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Angaben

An folgenden Apparaturen wurden die spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt:

**IR-Spektren:** Beckman Acculab4; KBr-Presslinge oder in reiner Phase zwischen NaCl-Platten.

**<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C- NMR:** AC-200 und AM-400 der Firma Bruker. Als Lösungsmittel dienen CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub>, Aceton-d<sub>6</sub>, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, Cyclohexan-d<sub>12</sub> oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

**EI-Massenspektren:** MAT CH7A der Firma Varian (70 eV Ionisierungsenergie, Direkteinlaß.

**FD-Massenspektren:** MAT95 der Firma Finnigan (Saugspannung 3 bzw. 4 kV, Beschleunigungsspannung 5 kV).

**UV-Spektren:** MCS224/MCS-Diodenarray UV/Vis/NIR-Spektrometer der Firma Zeiss oder Lamda 20 UV/Vis/NIR Spektrometer der Firma Perkin-Elmer.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mittels einer Büchi-Schmelzpunktapparatur. Die Werte sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen führte das mikroanalytische Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz durch. Für die säulenchromatographische Trennung wurde Kieselgel 60 (70-230 mesh) benutzt, für die analytische Dünnschichtchromatographie DC-Kieselgelfolien 60/F 254 der Firma Merck.

Die hier verwendete Numerierung der Atome weicht aus Gründen der Übersichtlichkeit von der UPAC-Nomenklatur ab.

## 5.2 Dihexylmalonsäurediethylester 12

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Trockenrohr, KPG-Rührer und Tropftrichter werden 48 g (2 mol) Natrium vorgelegt. Anschließend wird 1 l wasserfreier Ethanol langsam hinzugegeben. Die Ethanolatlösung wird, nachdem sich das Natrium aufgelöst hat, zu einer Lösung von 160.2 g (1 mol) Malonsäurediethylester und 330 g (2 mol) Bromhexan hinzugegeben. Nachdem über Nacht gerührt wurde wird der Rückstand abfiltriert. Anschließend wird mit Essigsäureethylester extrahiert. Die Reinigung erfolgt mittels Vakuumdestillation (100-110 °C bei 0.0015 Torr). Ausb.: 203 g (61.6 %)

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2960, 2900, 2840, 1710, 1450, 1350, 1260, 1220, 1180, 1120, 1020, 850.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.84 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.2 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (t, 6H, Ethyl-CH<sub>3</sub>), 4.14 (m, 4H, Ethyl-CH<sub>2</sub>).

C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	Ber. [%]	C: 69.47	H: 11.05
(328.5)	Gef. [%]	C: 69.36	H: 11.12

## 5.3 2-Hexyloctancarbonsäure 13

196.8 g (0.6 mol) Dihexylmalonsäurediethylester werden in 300 ml Ethanol und 150 ml Wasser suspendiert. Unter Rühren werden 118 g (2.1 mol) KOH portionsweise hinzugegeben, wobei gekühlt werden muß. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt und anschließend die Hauptmenge des Ethanols abdestilliert. Danach bringt man die Lösung durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure auf pH = 1 und extrahiert zweimal mit Ether. Die Etherphase wird mit gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Es verbleiben 156 g beige Kristalle. Die Substanz wird in einer Vakuumdestillationsapparatur auf 170 °C erhitzt wobei CO<sub>2</sub>-Entwicklung eintritt. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation (130-135 °C bei 1 Torr). Ausbeute: 109 g (80 % ) farbloses Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2900, 2840, 1700, 1460, 1280, 1220, 940, 720.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.33 (m, 1H, CH).

C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	Ber. [%]	C: 73.63	H: 12.36
(228.4)	Gef. [%]	C: 73.51	H: 12.45

## 5.4 LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion

-Allgemeine Vorschrift

Zu einer Suspension von LiAlH<sub>4</sub> in wasserfreiem Diethylether oder wasserfreiem THF wird die Carbonylverbindung in Substanz oder gelöst in wasserfreiem THF oder wasserfreiem Diethylether hinzugegossen (bei zu starker Wasserstoffentwicklung muß mit einem Eisbad gekühlt werden). Nachdem fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde, wird die Lösung auf Eis gegossen und mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert. Man extrahiert zweimal mit Diethylether und trocknet die organische Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Anschließend wird im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt.

### 5.4.1 7-Hydroxymethyltridecan 14

Ansatz: 11.4 g (0.3 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 500 ml Diethylether, 91.3 g (0.4 mol) Dihexylelessigsäure in 300 ml Diethylether. Eine weitere Reinigung der Substanz ist nicht erforderlich. Man erhält 78.8 g (92 %) farbloses Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 2950, 2920, 2840, 1700, 1455, 1360, 1280, 1220, 940, 720.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 1H, CH), 3.51 (d, 2H, CH<sub>2</sub>).

C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O	Ber. [%]	C: 78.43	H: 14.10
(214.4)	Gef. [%]	C: 78.29	H: 14.17.

### 5.4.2 3,5-Dimethoxybenzylalkohol [90] 46

Ansatz: 13.7 g (0.36 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 400 ml wasserfreiem THF, 79.7 g (0.44 mol) 3,5-Dimethoxybenzoesäure in 400 ml wasserfreiem THF.

Eine weitere Reinigung der Substanz ist nicht erforderlich. Man erhält 67.5 g (91.8 %) (Lit. [90]: 75.5 %) hellbraune Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.70 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>), 4.41 (d, 2H, benzyl.-CH<sub>2</sub>), 5.71 (t, 1H, OH), 6.32 (t, 1H, arom. H), 6.46 (d, 2H, arom. H).

### 5.4.3 3,5-Bis(allyloxy)benzylalkohol 47

Ansatz: 130 g (0.52 mol) 3,5-Bis(allyloxy)benzoesäuremethylester, 25 g (0.66 mol) LiAlH<sub>4</sub>, 300 ml Diethylether.

Eine weitere Reinigung der farblosen Kristalle ist nicht erforderlich. Ausb.: 107 g (88 %).



IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3060, 2970, 2900, 2850, 1580, 1450, 1410, 1350, 1280, 1150, 1030, 830.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 4.49 (dd, 4H, CH<sub>2</sub>, Allyloxy), 4.59 (s, 2H, benzyl. H), 5.25 (m, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz, Allyloxy), 5.39 (m, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 17.6 Hz, Allyloxy), 6.03 (m, 2H, olefin. H, Allyloxy), 6.40 (t, 1H, arom. H), 6.51 (d, 2H, arom. H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 65.1 (1C, benzyl.-OCH<sub>2</sub>), 68.9 (2C, OCH<sub>2</sub>, Allyloxy), 101.2, 105.6 (3C, arom. CH), 117.6 (2C, CH<sub>2</sub>, Allyloxy), 133.3 (2C, CH, Allyloxy), 143.5, 160.5 (3C, arom. C<sub>q</sub>).

FD-MS: m/z (%) = 220(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	Ber. [%]	C: 70.89	H: 7.32
(220.7)	Gef. [%]	C: 70.96	H: 7.50

#### 5.4.4 3,5-Bis(hexyloxy)benzylalkohol [36] 38b

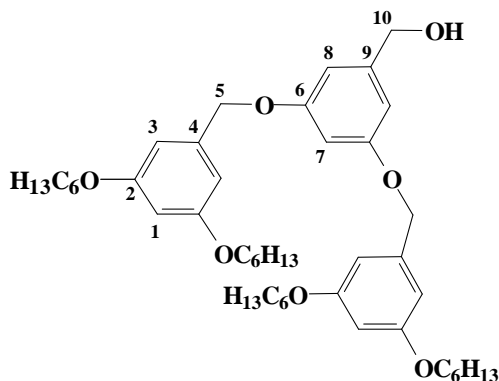
Ansatz: 100 g (0.3 mol) 3,5-Bis(hexyloxy)benzoesäuremethylester, 15 g (0.4 mol) LiAlH<sub>4</sub>, 1 l Diethylether.

Eine weitere Reinigung der farblosen Kristalle ist nicht erforderlich. Ausb.: 81.6 g (89 % , Lit.: 80 % ).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.88 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.91 (t, 4H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 4.60 (s, 2H, benzyl. H), 6.36 (t, 1H, arom. H), 6.48 (d, 2H, arom. H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.0 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.6, 25.7, 29.2, 31.6 (8C, CH<sub>2</sub>), 65.5 (1C, benzyl. C), 68.2 (2C, OCH<sub>2</sub>), 100.7, 105.2 (3C, arom. CH), 143.3, 160.7 (3C, arom. C<sub>q</sub>).

### 5.4.5 3,5-Bis[3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy]benzylalkohol 41



Ansatz: 27.5 g (36.7 mmol) 3,5-Bis(3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy)benzoesäuremethylester in 200 ml wasserfreiem Diethylether, 3 g LiAlH<sub>4</sub> (79 mmol) in 200 ml Diethylether.

Eine weitere Reinigung des gelben Öls ist nicht erforderlich. Ausb.: 26.3 g (100 %).

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3400, 2960, 2910, 2850, 1580, 1500, 1450, 1380, 1160, 1050, 830.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.88 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.74 (m, 8H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.92 (t, 8H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 4.61 (s, 2H, 10), 4.93 (s, 4H, 5), 6.39 (t, 1H, 1), 6.53 (m, 5H, 3, 7) 6.59 (d, 2H, 8).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 (4C, CH<sub>3</sub>), 22.6, 25.7, 29.2, 31.6 (16C, CH<sub>2</sub>), 65.5 (1C, 10), 68.2 (4C, OCH<sub>2</sub>), 70.2 (2C, 5), 101.0 (2C, 1), 101.5 (1C, 7), 105.8 (6C, 3, 8), 138.8 (2C, 4), 149.7 (1C, 9), 160.1 (2C, 6), 160.6 (4C, 2).

FD-MS: m/z (%) = 720(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>45</sub> H <sub>68</sub> O <sub>7</sub>	Ber. [%]	C: 74.96	H: 9.51
(721.0)	Gef. [%]	C: 74.88	H: 9.31

## 5.5 Synthese der Bromalkane

### 5.5.1 3-Brommethylheptan 11

41.6 g (0.32 mol) 2-Ethylhexanol, 31.2 g (0.32 mol) Ammoniumbromid, 13 ml konz. Schwefelsäure und 55 ml konz. HBr werden sechs Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert, zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert und die organische

Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation (Sdp. 30 °C/ 0.005 Torr, Lit.: 73-76 °C/15 Torr). Ausb.: 38.8 g (63 %);

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2961, 2920, 2860, 1459, 1380, 1254, 1227, 165, 727.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.5 (m, 9H, CH<sub>2</sub>), 3.43 (d, 2H, CH<sub>2</sub>Br).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 10.8 13.9 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.8, 25.2, 28.8, 31.9 (4C, CH<sub>2</sub>), 38.8, 40.1 (2C).

FD-MS: m/z(%) = 192(100), 194(98)[M<sup>+</sup>, Br-Isotopenmuster].

C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br	Ber. [%]	C: 49.75	H: 8.87
(193.12)	Gef. [%]	C: 50.16	H: 8.96.

### 5.5.2 7-Brommethyltridecan 15

Zu 85.8 g (0.40 mol) 7-Hydroxymethyltridecan werden 39.1 g (0.40 mol) Ammoniumbromid, 11.1 ml konz. Schwefelsäure und 45 ml konz. HBr gegeben und sechs Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation (Sdp.: 76 °C/0.002 Torr). Ausb.: 93.2 g (84 %) farblose Flüssigkeit.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2910, 2850, 1460, 1375, 1255, 1230, 720.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.87 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (m, 1H, CH), 3.43 (d, 2H, CH<sub>2</sub>Br).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.1 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.5, 29.5, 31.8, 32.6 (10C, CH<sub>2</sub>), 39.5, 39.7 (2C, CH<sub>2</sub>Br, CH).

C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> Br	Ber. [%]	C: 60.64	H: 10.53	Br: 28.82
(277.3)	Gef. [%]	C: 60.45	H: 10.55	Br: 29.01.

### 5.5.3 3,5-Dimethoxybenzylbromid [90] 48

67.5 g (0.4 mol) 3,5-Dimethoxybenzylalkohol werden in 600 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Anschließend werden 42.1 g (0.12 mol) frisch destilliertes PBr<sub>3</sub> in Substanz zugetropft. Nachdem fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde, gießt man die Reaktionsmischung auf Eis. Es wird mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert und zweimal mit 300 ml Essigsäure extrahiert. Anschließend trocknet man mit MgSO<sub>4</sub>, engt die Lösung am Rotationsverdampfer ein und trocknet die Substanz unter Vakuum. Man erhält 74.3 g (80.1 %) (Lit. <sup>[90]</sup>: 86.3 %) weinrote Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.77 (s, 6H, O-CH<sub>2</sub>), 4.40 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Br), 6.37 (t, 1H, arom. H), 6.51 (d, 2H, arom. H).

### 5.5.4 3,5-Bis(hexyloxy)benzylbromid 39

81.6 g (0.26 mol) 3,5-Bis(hexyloxy)benzylalkohol werden in 500 ml wasserfreiem Toluol gelöst und innerhalb von 40 min. zu einer Lösung von 38 g (0.14 mol) frisch destilliertem PBr<sub>3</sub> in 100 ml wasserfreiem Toluol hinzuge tropft. Nachdem 15 min. weiter gerührt wurde, läßt man 2.5 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Danach wird die Lösung mit Wasser und mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, erfolgt die Reinigung durch Säulenfiltration an Kieselgel (12 × 20 cm) mit einer Mischung aus Petrolether (40-70 °C)/Essigsäureethylester (10 : 1). Ausbeute: 102 g (97.6 % ) gelbes Öl.

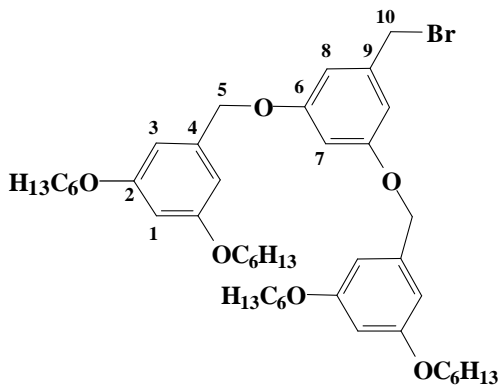
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2970, 2910, 2850, 1580, 1430, 1310, 1140, 1030, 805, 700, 670.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.89 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.74 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.91 (t, 4H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 4.39 (s, 3H, benzyl. H), 6.36 (t, 1H, arom. H), 6.48 (d, 2H, arom. H).

EI-MS: m/z (%) = 370(17), 372(19)[M<sup>+</sup>, Br-Isotopenmuster], 291(38) [M<sup>+</sup> - Br], 153(100), 123(45).

C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> Br	Ber. [%]	C: 61.45	H: 8.41	Br: 21.52
(371.4)	Gef. [%]	C: 62.09	H: 8.73	Br: 20.77

### 5.5.5 3,5-Bis(3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy)benzylbromid 42



24.5 g (33 mmol) 3,5-Bis(3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy)benzylalkohol werden in 200 ml wasserfreiem Toluol gelöst und innerhalb von 40 min. zu einer Lösung von 5.4 g (20 mmol) frisch destilliertem PBr<sub>3</sub> in 40 ml wasserfreiem Toluol hinzuge tropft. Nachdem 15 min. weiter gerührt wurde, läßt man 2.5 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Danach wird mit Wasser und mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt die Reinigung durch Säulenfiltration an Kieselgel (12×20 cm) mit einer Mischung

aus Petrolether (40-70 °C)/Essigsäurethylester (20 : 1). Ausb.: 17 g (63.8 % ) roter Feststoff; Smp.: 77 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2960, 2930, 2850, 1602, 1465, 1310, 1162, 1064, 827, 700.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.91 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 8H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.93 (t, 8H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 4.40 (s, 2H, 10), 4.94 (s, 4H, 5), 6.40 (t, 2H, 1), 6.54 (m, 5H, 3 + 7), 6.62 (d, 2H, 8).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 (4C, CH<sub>3</sub>), 22.6, 25.7, 29.2, 31.6 (16C, CH<sub>2</sub>), 33.5 (1C, 10), 68.1 (4C, OCH<sub>2</sub>), 70.2 (2C, 5), 101.0 (2C, 1), 102.3 (1C, 7), 105.8 (4C, 3), 108.2 (2C, 8), 139.1 (2C, 4), 143.5 (1C, 9), 160.3 (2C, 6), 160.6 (4C, 2).

FD-MS: m/z (%) = 782(98), 784(100)[M<sup>+</sup>, Br-Isotopenmuster].

C <sub>45</sub> H <sub>67</sub> O <sub>6</sub> Br	Ber. [%]	C: 68.95	H: 8.61	Br 10.19
(783.9)	Gef. [%]	C: 69.23	H: 8.71	Br: 9.80

### 5.5.6 3,5-Bis(allyloxy)benzylbromid 49

Die Reaktion erfolgt analog der Darstellung von 3,5-Di-(3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy)benzylbromid mit 101 g (0.44 mol) 3,5-Diallyloxybenzylalkohol in 500 ml wasserfreiem Toluol und 42 g (0.16 mol) frisch destilliertem PBr<sub>3</sub> in 100 ml wasserfreiem Toluol. Die Reinigung erfolgt durch Säulenfiltration an Kieselgel (12×20 cm) mit einer Mischung aus Petrolether (40-70 °C)/Essigsäurethylester (10 : 1). Ausbeute: 80 g (65 % ) gelbes Öl.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3060, 2970, 2900, 2850, 1580, 1450, 1410, 1310, 1280, 1210, 1150, 1050, 990, 920, 830.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 4.39 (s, 2H, benzyl. H), 4.50 (dd, 4H, OCH<sub>2</sub>), 5.27 (m, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz, Allyloxy), 5.38 (m, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 17.1 Hz, Allyloxy), 6.03 (m, 2H, olefin. H, Allyloxy), 6.42 (t, 1H, arom. H), 6.54 (d, 2H, arom. H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 33.5 (1C, CH<sub>2</sub>Br), 69.0 (2C, OCH<sub>2</sub>, Allyloxy), 102.1, 108.0 (3C, arom. CH), 117.7 (2C, CH<sub>2</sub>, Allyloxy), 133.1 (2C, CH, Allyloxy), 139.7, 159.9 (3C, arom. C<sub>q</sub>).

FD-MS: m/z (%) = 283(100), 285(98)[M<sup>+</sup>, Br-Isotopenmuster].

C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> Br	Ber. [%]	C: 53.95	H: 5.67
(284.2)	Gef. [%]	C: 53.90	H: 5.64

## 5.6 Arbuzov-Reaktion

### 5.6.1 3,5-Dimethoxybenzylphosphonsäurediethylester [36] 50

74.5 g (0.32 mol) 3,5-Dimethoxybenzylbromid und 52.9 g (0.30 mol) Triethylphosphit werden zweieinhalb Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das dabei entstehende Bromethan wird über eine Liebigapparatur abdestilliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Vakuumdestillation. Ausb.: 72 g (77.8 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 125°C/ 0.005 Torr.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2985, 2920, 2895, 1590, 1450, 1420, 1320, 1250, 1200, 1150, 1050, 950, 780.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.22 (t, 6H, Ethyl-CH<sub>3</sub>), 3.05 (d, 2H, CH<sub>2</sub>-P, <sup>2</sup>J(H, P) = 21.5 Hz), 3.74 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.00 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.31 (t, 1H, arom. H), 6.41 (d, 2H, arom. H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 16.3, 16.4 (2C, Ethyl-CH<sub>3</sub>), 34.0 (1C, CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J(C, P) = 38.1 Hz), 55.1 (2C, OCH<sub>3</sub>), 62.0, 62.2 (2C, OCH<sub>2</sub>), 99.1 (1C, 4), 107.8 (2C, 2), 133.6 (1C, 1) 159.7 (2C, 3).

EI-MS: m/z (%) = 288(100)[M<sup>+</sup>], 273(100)[M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 165(42), 151(74), 111(88).

C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>5</sub> P	Ber. [%]	C: 54.16	H: 7.34
(288.1)	Gef. [%]	C: 54.21	H: 7.31.

### 5.6.2 4-Brombenzylphosphonsäurediethylester [36] 70

75.0 g (0.30 mol) 4-Brombenzylbromid und 49.8 g (0.30 mol) Triethylphosphit werden zweieinhalb Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das dabei entstehende Bromethan wird über eine Liebigapparatur abdestilliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Vakuumdestillation. Ausb.: 74.6 g (80.9 %) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 120 °C/0.04 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.19 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.03 (d, 2H, CH<sub>2</sub>-P, <sup>2</sup>J(H, P) = 21.5 Hz), 3.96 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.11, 7.37 (AA'BB', 4H, arom. H).

C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> BrO <sub>3</sub> P	Ber. [%]	C: 43.02	H: 5.25	P: 10.08	Br: 26.02
(307.1)	Gef. [%]	C: 42.87	H: 5.22	P: 10.33	Br: 25.92.

### 5.6.3 3,5-Bis(allyloxy)benzylphosphonsäurediethylester 51

Die Reaktion erfolgt wie für 4-Brombenzylphosphonsäurediethylester beschrieben. Ansatz: 50 g (0.176 mol) 3,5-Diallyloxybenzylbromid, 31 g (0.19 mol) Triethylphosphit. Nach dem Ent-

fernen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum bedarf das Produkt keiner weiteren Reinigung mehr. Ausb.: 55 g (95 %) gelbes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3080, 2980, 2920, 2860, 1680, 1590, 1450, 1250, 1160, 1050, 950, 860, 790.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 1.21 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.03 (d, 2H, CH<sub>2</sub>-P, <sup>2</sup>J(H, P) = 21.7 Hz), 3.98 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.45 (dd, 4H, OCH<sub>2</sub>, Allyloxy), 5.22 (m, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz, Allyloxy), 5.35 (m, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 17.1 Hz, Allyloxy), 5.99 (m, 2H, olefin. H, Allyloxy), 6.35 (t, 1H, arom. H), 6.44 (d, 2H, arom. H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 16.3 (2C, CH<sub>3</sub>), 33.5 (1C, CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J(C, P) = 38.1 Hz), 62.1 (2C, OCH<sub>2</sub>), 69.0 (2C, OCH<sub>2</sub>, Allyloxy), 100.7, 108.8 (3C, arom. CH), 117.5 (2C, CH<sub>2</sub>, Allyloxy), 133.1 (2C, CH, Allyloxy), 133.6, 159.7 (3C, arom. C<sub>q</sub>).

FD-MS: m/z (%) = 340(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> O <sub>5</sub> P	Ber. [%]	C: 62.95	H: 7.77	P: 9.55
(340.3)	Gef. [%]	C: 61.18	H: 7.61	P: 9.73

## 5.7 Veretherungen

### 5.7.1 3,5-Bis(allyloxy)benzoesäuremethylester [36] 45

93.1 g (0.63 mol) 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester werden zusammen mit einem Liter Aceton, 150 g (1.5 mol) Allylbromid und 240 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und einer Spatelspitze KI einen Tag gerührt. Danach wird abfiltriert und das Aceton im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenfiltration an Kieselgel (16×20 cm) mit Methylenchlorid als Laufmittel. Ausb.: 132 g (84.6 %, Lit.<sup>[36]</sup>: 73 %) farbloses Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.52 (dd, 4H, OCH<sub>2</sub>, Allyloxy), 5.27 (m, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 10.6 Hz, Allyloxy), 5.39 (m, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 17.4 Hz, Allyloxy), 6.02 (m, 2H, CH, Allyloxy), 6.66 (t, 1H, arom. H), 7.17 (d, 2H, arom. H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 52.1 (1C, OCH<sub>3</sub>), 69.1 (2C, OCH<sub>2</sub>, Allyloxy), 107.2, 108.2 (3C, arom. CH), 117.8 (2C, CH<sub>2</sub>, Allyloxy), 132.0, 159.6 (3C, arom. C<sub>q</sub>), 132.8, (2C, CH, Allyloxy), 166.7 (1C, C=O).

### 5.7.2 3,5-Bis(hexyloxy)benzoesäuremethylester [36] 38a

56 g (0.33 mol) 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester werden zusammen mit 500 ml Aceton und 100 ml Hexylbromid, 120 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und einer Spatelspitze Kaliumiodid drei Tage gerührt.

Danach wird abfiltriert und das Aceton im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenfiltration mit einer Mischung aus Petrolether (40-70 °C)/ Essigsäureethylester(10 : 1) an Kieselgel (16×20 cm). Ausb.: 100.8 g (90 %, Lit.: 71 %) farbloses Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.87 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.73 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.85 (m, 7H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 6.60 (t, 1H, arom. H), 7.12 (d, 2H, arom. H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.0 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.6, 25.7, 29.1, 31.5 (8C, CH<sub>2</sub>), 52.0 (1C, OCH<sub>3</sub>), 68.2 (2C,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 106.4, 107.5 (3C, arom. CH), 131.7, 160.1 (3C, arom. C<sub>q</sub>), 166.8 (1C, C=O).

### 5.7.3 4-Propoxybenzaldehyd [91] 74

Zu 16.2 g (0.132 mol) 4-Hydroxybenzaldehyd (0.132 mol) in 300 ml Aceton werden 23.0 g (0.17 mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 20.0 g (0.15 mol) Propylbromid, eine Spatelspitze Kaliumiodid und drei Tropfen Aliquat 336 gegeben. Nachdem ein Tag unter Rückfluß erhitzt wurde, filtriert man heiß ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Vakuumdestillation. Man erhält 19.9 g (91.6 %, Lit.: 90%) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 93 °C bei 0.3 Torr (Lit.: 92 °C bei 0.2 Torr).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.04 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.82 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.98 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.97, 7.80 (AA'BB', 4H, arom. H), 9.85 (s, 1H, CHO),

### 5.7.4 4-[(6-Hydroxyhexyl)oxy]benzaldehyd 75

Zu 40.0 g (0.328 mol) 4-Hydroxybenzaldehyd in 250 ml Dioxan werden 55.3 g (0.4 mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 45.0 g (0.33 mol) 6-Chlorhexanol, eine Spatelspitze Kaliumiodid und drei Tropfen Aliquat 336 gegeben. Nachdem zwei Tage unter Rückfluß erhitzt wurde, filtriert man heiß ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Säulenfiltration an Kieselgel mit einer Mischung von Toluol/Essigsäureethylester (1 : 1). Man erhält 50.0 g (69 %) einer farblosen Flüssigkeit.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3380, 2960, 2920, 2870, 1680, 1590, 1560, 1500, 1300, 1250, 1200, 1150, 1000, 820.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>4</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.60 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.65 (t, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> alkohol.), 4.02 (t, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> Ether), 6.92, 7.80 (AA'BB', 4H, arom. H), 9.85 (s, CHO).

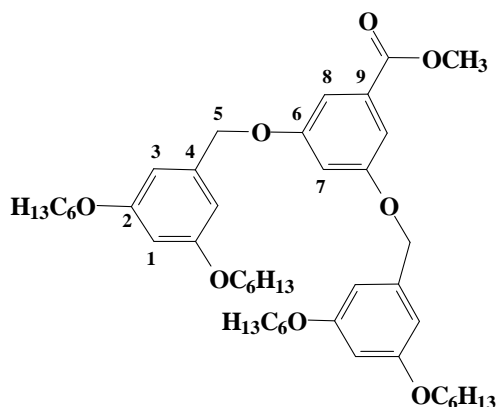
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 25.3, 25.6, 28.8, 32.4 (4C, CH<sub>2</sub>), 62.4 (1C,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> alkohol.), 68.1 (1C,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> Ether), 114.6, 131.5 (4C, arom. CH), 129.5, 164.1 (2C, arom. C<sub>q</sub>), 190.8 (1C, C=O).



FD-MS:  $m/z$  (%) = 222(100) [ $M^{+*}$ ].

$C_{13}H_{18}O_3$  Ber. [%] C: 70.24 H: 8.16  
(222.3) Gef. [%] C: 70.11 H: 8.20.

### 5.7.5 3,5-Bis(3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy)benzoesäuremethylester 40



Zu 22.4 g (60 mmol) 3,5-Bis(hexyloxy)benzylbromid in 200 ml wasserfreiem Aceton werden 5 g (30 mmol) 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester und eine Spatelspitze KI gegeben. Nachdem ein Tag unter Rückfluß erhitzt wurde, wird der Rückstand abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenfiltration an Kieselgel (12×10 cm) mit Methylenchlorid als Laufmittel. Ausb.: 16.3 g (74.4 %) farbloses Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2960, 2931, 2870, 1724, 1599, 1455, 1299, 1168, 1057, 833, 682.

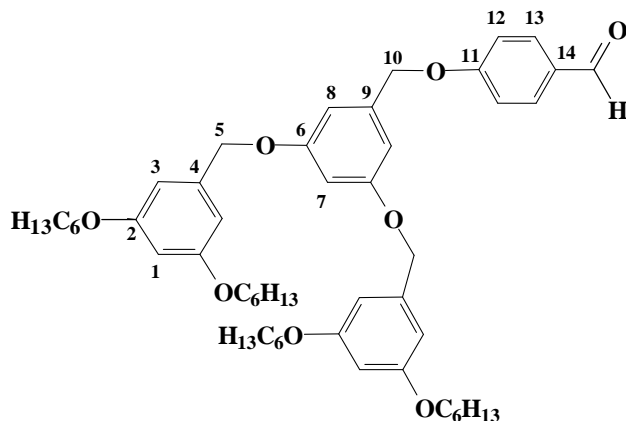
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.89 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 (m, 8H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.88 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.92 (t, 8H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 4.96 (s, 4H, 5), 6.39 (t, 2H, 1), 6.54 (d, 4H, 3), 6.77 (t, 1H, 7), 7.26 (d, 2H, 8).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 13.9 (4C,  $\text{CH}_3$ ), 22.5, 25.7, 29.2, 31.5 (16C,  $\text{CH}_2$ ), 52.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 68.1 (4C,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 70.3 (2C, 5), 101.0 (2C, 1), 105.7 (4C, 3), 107.2 (1C, 7), 108.4 (2C, 8), 132.0 (1C, 9), 138.6 (2C, 4), 159.8 (2C, 6), 160.6 (4C, 2), 166.3 (1C,  $\text{C=O}$ ).

FD-MS:  $m/z$  (%) = 749(100)[ $M^{+*}$ ].

$C_{46}H_{68}O_8$  Ber. [%] C: 73.98 H: 10.46  
(749.0) Gef. [%] C: 73.66 H: 10.68

5.7.6 4-[3,5-Bis(3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy)benzyloxy]benzaldehyd 43



67 g (86 mmol) 3,5-Bis(3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy)benzylbromid und 12 g (98 mmol) p-Hydroxybenzaldehyd werden in Dioxan gelöst, mit 60 g  $K_2CO_3$ , einer Spatelspitze KI und einigen Tropfen Aliquat versetzt und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Rückstandes wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren in Aceton. Ausbeute: 66 g (93 %) farblose Kristalle; Smp.: 46 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2960, 2920, 2840, 1680, 1590, 1450, 1360, 1180, 1060, 840.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.89 (s, 12H,  $CH_3$ ), 1.40 (m, 24H,  $CH_2$ ), 1.75 (m, 8H,  $\beta$ - $CH_2$ ), 3.92 (t, 8H,  $\alpha$ - $CH_2$ ), 4.94 (s, 4H, 5), 5.05 (s, 2H, 10), 6.39 (t, 2H, 1), 6.53 (d, 4H, 3), 6.57 (t, 1H, 7), 6.64 (d, 2H, 8), 7.03, 7.81 (AA'BB', 4H, 12, 13), 9.86 (s, 1H, CHO).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 (4C,  $CH_3$ ), 22.6, 25.7, 29.2, 31.6 (16C,  $CH_2$ ), 68.1 (4C,  $OCH_2$ ), 70.1 (1C, 10), 70.2 (2C, 5), 100.9 (2C, 1), 101.9 (1C, 7), 105.8 (4C, 3), 106.4 (2C, 8), 115.2 (2C, 12), 130.2 (1C, 14), 131.9 (2C, 13), 138.4 (1C, 9), 138.9 (2C, 4), 160.3 (2C, 6), 160.6 (4C, 2), 163.1 (1C, 11), 190.6 (1C, C=O).

FD-MS:  $m/z$  (%) = 825(100)[ $M^{+*}$ ].

$C_{52}H_{72}O_8$	Ber. [%]	C: 75.69	H: 8.80
(825.1)	Gef. [%]	C: 75.47	H: 8.58

## 5.8 Synthese der 2-(Dialkylamino)-1,3-thiazole

### 5.8.1 N,N-Dibutylthioharnstoff [52] 20

In der Hitze werden zu einer Suspension von 19.4 g (0.2 mol) KSCN in 100 ml wasserfreiem Aceton 21.7 g (0.2 mol) Chlorameisensäureethylester zugetropft. Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß, erfolgt die Zugabe von 32.3 g (0.2 mol) Dibutylamin. Nach dem Abkühlen gibt man 200 ml 5N HCl hinzu und extrahiert zweimal mit je 200 ml Essigsäureethylester. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend werden 100 ml konzentrierte Salzsäure zugetropft und drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man neutralisiert danach mit 200 ml halbkonzentrierter Ammoniaklösung. Die Lösung wird zweimal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Nach einer Stunde beginnt die Substanz auszukristallisieren. Die Kristallisation ist nach einem Tag vollständig. Man wäscht die Kristalle mit Wasser und Petrolether und trocknet die Substanz in Vakuum. Es werden 18.3 g (49 %, Lit.<sup>[52]</sup>: 42% ) farblose Kristalle erhalten. Smp.: 58°C (Lit.<sup>[52]</sup>: 57-58°C).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  = 0.85 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (m, 4H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.53 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.46 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 5.97 (s, breit, 2H, NH<sub>2</sub>).

### 5.8.2 N,N-Dihexylthioharnstoff 21

Ansatz: 48.6 g (0.5 mol) KSCN, 115 g (0.6 mol) Dihexylamin, 54.5 g (0.5 mol) Chlorameisensäureethylester, 400 ml Aceton (wasserfrei), 50 ml 5n HCl und 50 ml konz. HCl.

Die Darstellung erfolgt analog N,N-Dibutylthioharnstoff. Nach Zugabe des Amins wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur und nach Zugabe der konzentrierten HCl-Lösung acht Stunden bei 80 °C gerührt. Ausbeute: 30.1 g (24.4 %), farbloses Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3270, 3170, 2910, 1600, 1500, 1455, 1355, 1300, 985.

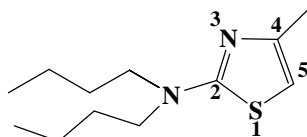
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.85 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.45 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 7.10 (s, 2H, NH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 13.8 (2C, CH<sub>3</sub>), 21.9, 25.7, 26.9 (6C, CH<sub>2</sub>), 30.9 (2C,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 50.0 (4C, NCH<sub>2</sub>), 180.5 (1C, C=S).

FD-MS: m/z (%) = 732(3)[M<sub>3</sub>], 488(7)[M<sub>2</sub>], 244(100)[M<sup>+</sup>\*].

C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. [%]	C: 63.88	H: 11.55	N: 11.46	S: 13.21
(244.2)	Gef. [%]	C: 63.61	H: 11.75	N: 11.43	S: 13.18.

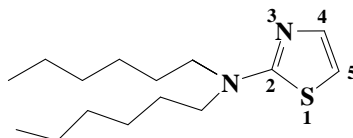
### 5.8.3 2-N,N-Dibutylamino-4-methyl-1,3-thiazol [53] 22



18.3 g (97 mmol) N,N-Dibutylthioharnstoff werden in 50 ml Ethanol gelöst. Anschließend tropft man unter Rühren eine Lösung von 9.0 g (97 mmol) Chloraceton in 50 ml Ethanol hinzu. Nach zweieinhalbstündigen Erhitzen unter Rückfluß werden 50 ml Wasser hinzugegossen. Man neutralisiert mit konzentrierter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und extrahiert zweimal mit je 200 ml Petrolether (40-70°C). Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation. Ausb.: 16.1 g (73 %, Lit.<sup>[53]</sup>: 80 %); Sdp.(0.01 Torr): 75 °C (Lit.<sup>[53]</sup>: 163 °C bei 23 Torr).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 0.92$  (t, 6H, Butyl- $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 4H,  $\gamma$ - $\text{CH}_2$ ), 1.57 (m, 4H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 2.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.36 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.95 (s, 1H, arom. H).

### 5.8.4 2-(Dihexylamino)-1,3-thiazol 23



24.4 g (0.1 mol) N,N-Dihexylthioharnstoff und 15 g (0.12 mol) Chloracetaldehyddimethylacetal in 60 ml Wasser werden 18 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach Zugabe von weiteren 200 ml Wasser und Neutralisieren mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wird zweimal mit 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (8×25 cm) mit einer Mischung von Petrolether (40-70 °C)/Essigsäureethylester (20 : 1). Ausbeute: 20.5 g (75.3 %).

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3076, 2955, 2928, 2858, 1627, 1536, 1464, 1377, 1318, 1129, 1054, 860.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 0.86$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59 (m, 4H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 3.36 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.39, 7.11 (AB, 2H, arom. H).

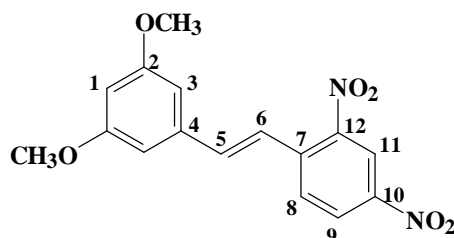
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 14.0$  (2C,  $\text{CH}_3$ ), 22.6, 26.6, 27.4 (6C,  $\text{CH}_2$ ), 31.6 (2C,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 51.7 (2C,  $\text{NCH}_2$ ), 105.1 (1C, 5), 139.1 (1C, 4), 170.9 (1C, 2).

EI-MS:  $m/z$  (%) = 268(17)[ $\text{M}^{+*}$ ], 197(20), 127(69), 113(80), 41(100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}$	Ber. [%]	C: 67.10	H: 10.51	N: 10.43	S: 11.95
(268.5)	Gef. [%]	C: 67.33	H: 10.85	N: 10.11	S: 10.68.

## 5.9 Synthese des Diaminostilbens

### 5.9.1 (*E*)-1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)ethen 90



Bei 90 °C werden 3.32 g (20 mmol) 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3.64 g (20 mmol) 2,4-Dinitrotoluol mit 0.1 ml Piperidin versetzt und zwei Stunden gerührt. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser und Diethylether gewaschen. Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich. Ausb.: 6 g (91%), gelbe Kristalle.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3050, 2900, 2800, 1580, 1500, 1410, 1330, 1240, 1050, 820.

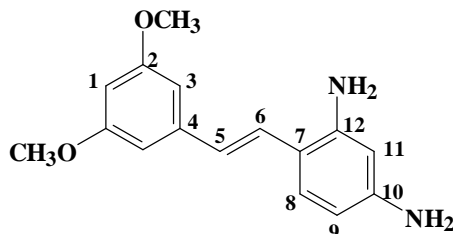
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 200 MHz):  $\delta = 3.85$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6.55 (t, 1H, 1), 6.84 (d, 2H, 3), 7.41, 7.61 (AB, 2H, 5, 6,  $^3J = 16.1$  Hz), 8.18, 8.45 (AB, 2H, 8, 9,  $^3J = 8.5$  Hz), 8.79 (d, 1H, 11).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ , 100 MHz):  $\delta = 55.3$  (2C,  $\text{CH}_3$ ), 101.5 (1C, 1), 105.6 (2C, 3), 120.2 (1C, 11), 122.0 (1C, 8), 127.2 (1C, 7), 129.4 (1C, 9), 137.2 (1C, 4), 137.7, 137.8 (2C, 5, 6), 146.0 (1C, 10), 147.4 (1C, 12), 160.8 (2C, 2).

EI-MS:  $m/z$  (%) = 330(58)[ $\text{M}^{+*}$ ], 330(58)[ $\text{M}^{+*} - \text{NO}_2$ ], 238(31)[ $\text{M}^{+*} - 2\text{NO}_2$ ], 166(100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$	Ber. [%]	C: 58.68	H: 4.27	N: 8.48
(330.3)	Gef. [%]	C: 58.31	H: 4.25	N: 8.54.

5.9.2 (*E*)-1-(2,4-Diaminophenyl)-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen 91



Zu 1.50 g (4.5 mmol) (*E*)-1-(2,4-Dinitrophenyl)-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen und 1.90 g (16 mmol) Zinn in 15 ml Methanol werden unter Eiskühlung und starkem Rühren 15 ml konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt anschließend solange unter Rückfluß (3.5 Stunden) bis die gesamte Substanz in Lösung gegangen ist. Nach dem Abkühlen wird mit Kaliumcarbonat neutralisiert und dreimal mit 500 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 1.1 g (90%) violette Kristalle erhalten.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3400, 3300, 2900, 2800, 1580, 1500, 1450, 1320, 1290, 1200, 1150, 1050, 820.

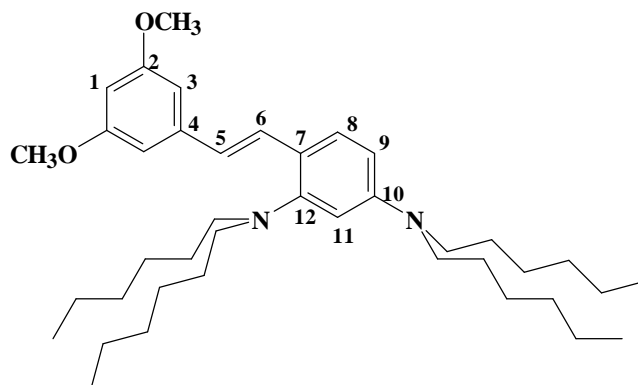
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 3.80 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.01 (d, 1H, 11), 6.15, 7.20 (AB, 2H, 8, 9, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 6.34 (t, 1H, 1), 6.69 (d, 2H, 3), 6.74, 7.04 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 55.6 (2C, CH<sub>3</sub>), 99.3 (1C, 1), 102.3 (1C, 11), 104.2 (2C, 3), 107.0 (1C, 9), 114.8 (1C, 7), 124.8 (1C, 5), 126.6 (1C, 8), 128.5 (1C, 6), 140.3 (1C, 4), 145.3 (1C, 12), 147.4 (1C, 10), 161.0 (2C, 2).

EI-MS: m/z (%) = 270(100)[M<sup>+</sup>], 255(23)[M -CH<sub>3</sub>], 240(7)[M -2CH<sub>3</sub>], 135 (18), 108 (14).

C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ber. [%]	C: 71.09	H: 6.71	N: 10.36
(270.3)	Gef. [%]	C: 70.82	H: 6.73	N: 10.19.

5.9.3 (*E*)-1-[2,4-Di(N,N-dihexylamino)phenyl]-2-(3,5-dimethoxyphenyl)-ethen 92



500 mg (1.85 mmol) (*E*)-1-(2,4-Diaminophenyl)-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen werden mit 8.52 g (51.6 mmol) 1-Bromhexan und 1.5 g  $K_2CO_3$  versetzt. Man rührt zwei Tage unter Argonatmosphäre bei 120-160 °C. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit Wasser und  $CH_2Cl_2$  versetzt. Man trennt die organische Phase ab, trocknet mit  $Mg_2SO_4$  und engt die Lösung am Rotationsverdampfer ein. Die Reinigung erfolgt durch Säulenfiltration an Kieselgel (5×8 cm) mit Toluol und anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (4×20 cm) mit einer Mischung aus Petrol- ether (40-70 °C)/ Essigsäureethylester (80 : 1). Es werden 80 mg (7.1 %) orangefarbenes Öl erhalten.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2950, 2900, 1580, 1500, 1460, 1360, 1290, 1200, 1150, 860.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.87 (m, 12H,  $CH_3$ ), 1.27 (m, 24H,  $CH_2$ ), 1.47 (m, 4H,  $\beta$ - $CH_2$ ), 1.57 (m, 4H,  $\beta$ - $CH_2$ ), 2.95 (t, 4H,  $NCH_2$ ), 3.25 (t, 4H,  $NCH_2$ ), 3.81 (s, 6H,  $OCH_3$ ), 6.31 (d, 1H, 11), 6.32 (t, 1H, 1), 6.36, 7.45 (AB, 2H, 8, 9,  $^3J$  = 8.6 Hz), 6.65 (d, 2H, 3), 6.75, 7.47 (AB, 2H, 5, 6,  $^3J$  = 16.6 Hz).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 50 MHz):  $\delta$  = 13.9 (4C,  $CH_3$ ), 22.7, 26.9, 27.1, 27.2, 27.5, 31.8 (16C,  $CH_2$ ), 51.2, 54.1 (4C,  $NCH_2$ ), 55.2 (2C,  $OCH_3$ ), 98.6 (1C, 1), 104.1 (2C, 3), 105.1 (1C, 11), 107.2 (1C, 9), 120.9 (1C, 7), 123.0 (1C, 5), 127.1 (1C, 8), 127.4 (1C, 6), 141.4 (1C, 4), 148.3 (1C, 12), 151.4 (1C, 10), 160.8 (2C, 2).

FD-MS:  $m/z$  (%) = 607(100)[ $M^{+*}$ ].

$C_{40}H_{66}N_2O_2$	Ber. [%]	C: 79.15	H: 10.96	N: 4.61
(607.0)	Gef. [%]	C: 79.25	H: 11.14	N: 4.44.

## 5.10 Synthese der N,N-Dialkylaniline

### 5.10.1 N,N-Dihexylanilin [50] 16

Die Synthese erfolgt wie in<sup>[50]</sup> beschrieben. Ausb.: 63 % (Lit.<sup>[50]</sup>: 55 %), farbloses Öl; Sdp.: 109 °C bei 0.03 Torr (Lit.<sup>[50]</sup>: 138 °C/5 Torr).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.93 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.27 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 6.64 (m, 3H, 2, 4, 6), 7.22 (m, 2H, 3, 5).

### 5.10.2 N,N-Bis(2-ethylhexyl)anilin 17

75 g (0.39 mol) 3-Brommethylheptan, 18.07 g (0.194 mol) Anilin und 20 g (0.36 mol) KOH (gepulvert) werden fünf Tage unter Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit Wasser versetzt und mit Petrolether (40-70 °C) extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Überschüssiges 3-Brommethylheptan wird im Vakuum abdestilliert. Nach der Reinigung durch Säulenfiltration an Kieselgel (11x20 cm) werden 12.5 g (39.3 mmol, 20%) einer hellgelben Flüssigkeit erhalten.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2910, 2850, 1590, 1500, 1450, 740.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.97 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.21 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 6.63 (m, 3H, 2, 4, 6), 7.13 (m, 2H, 3, 5).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.1, 10.7 (4C, CH<sub>3</sub>), 23.2, 24.0, 28.7, 30.7 (8C, CH<sub>2</sub>), 36.7 (2C, CH), 56.4 (2C, NCH<sub>2</sub>), 112.8 (2C, 2, 6), 115.0 (1C, 4), 129.0 (2C, 3, 5), 148.4 (1C, 1).

EI-MS: m/z (%) = 317(4)[M<sup>++</sup>], 218(60)[M<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 57(100).

C <sub>22</sub> H <sub>39</sub> N	Ber. [%]	C: 83.21	H: 12.38	N: 4.31
(317.6)	Gef. [%]	C: 83.11	H: 12.37	N: 4.54.

### 5.10.3 N,N-Bis(2-hexyloctyl)anilin 18

31.0 g (112 mmol) 7-Brommethyltridecan, 5.2 g (56.0 mmol) Anilin und 10.0 g KOH werden 5 Tage bei 170 °C unter Argonatmosphäre erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit Petrolether (40-70 °C) versetzt und filtriert. Die Reinigung erfolgt durch Säulenfiltration an Kieselgel (11x15 cm) mit einer Mischung aus Petrolether/Toluol im Verhältnis (20 : 1). Ausb.: 3.53 g (13 %) farblose Flüssigkeit.



IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2910, 2840, 1590, 1500, 1440, 740.

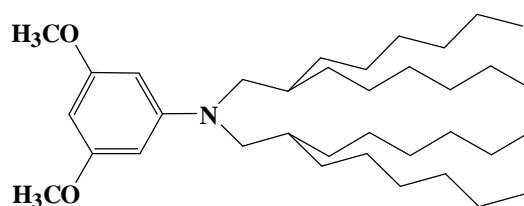
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.87 (t, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.17 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 6.63 (m, 3H, 2, 4, 6), 7.17 (m, 2H, 3, 5).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.1 (4C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.5, 29.9, 31.7, 31.9 (20C teilweise überlagert, CH<sub>2</sub>), 35.4 (2C, CH), 56.9 (2C, NCH<sub>2</sub>), 112.9 (2C, 2, 6), 115.1 (1C, 4), 128.9 (2C, 3, 5), 148.6 (1C, 1).

EI-MS: m/z (%) = 485(4)[M<sup>+</sup>], 302(100)[M - C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>], 120(30)[M - 2C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>].

C <sub>34</sub> H <sub>63</sub> N	Ber. [%]	C: 84.13	H: 13.08	N: 2.88
(485.4)	Gef. [%]	C: 83.95	H: 13.26	N: 2.99.

#### 5.10.4 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-3,5-dimethoxyanilin 19



13.8 g (50 mmol) 7-Brommethyltridecan, 3.8 g (25 mmol) 3,5-Dimethoxyanilin und 6.9 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden 5 Tage bei 170 °C unter Argonatmosphäre erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 2N HCl neutralisiert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (11x15 cm) mit einer Mischung aus Petrolether (40-70 °C)/Essigsäureethylester (25 : 1).

Ausb.: 4.13 g. (30.5 %) farblose Flüssigkeit.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2960, 2920, 1610, 1560, 1490, 1460, 1375, 1200, 1155, 1070, 810.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.87 (t, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.15 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.75 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 5.82 (m, 3H, 2, 4, 6).

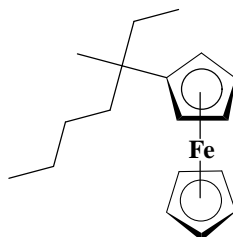
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.1 (4C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.5, 29.9, 31.7, 31.9 (20C, CH<sub>2</sub>), 35.7 (2C, CH), 55.0 (2C, OCH<sub>3</sub>), 56.9 (2C, NCH<sub>2</sub>), 87.7 (1C, 4), 92.1 (2C, 2, 6), 150.3 (1C, 1), 161.5 (2C, 3, 5).

EI-MS: m/z (%) = 545(15)[M<sup>+</sup>], 362(100)[M - C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>], 180(22)[M - 2C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>].

C<sub>34</sub>H<sub>63</sub>NO<sub>2</sub> Ber. [%] C: 79.21 H: 13.37 N: 2.57  
 (545.9) Gef. [%] C: 79.24 H: 13.41 N: 2.59.

## 5.11 Synthese der Alkylferrocene

### 5.11.1 [(1-Ethyl-1-methyl)pentyl]ferrocen 24



In einem Dreihalskolben mit Trockenrohr, Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter werden 18.6 g (0.1 mol) Ferrocen, 13.3 g AlCl<sub>3</sub> und 60 ml C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> auf 0 °C gekühlt. Unter kräftigem Rühren werden anschließend 25 g (0.13 mol) 3-Brommethylheptan langsam zugetropft. Nachdem ein Tag bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird mit 5%iger Natriumbicarbonat-Lösung neutralisiert und zweimal mit 150 ml Petrolether (40 -70 °C) extrahiert. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (8×20 cm) mit Petrolether (40-70 °C). Ausb.: 8.1 g (27.2 % ) rotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3080, 2960, 2910, 2850, 1630, 1470, 1380, 1100, 1060, 1025, 1000, 810.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.76 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.4 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (m, 2H), 4.07 (m, 2H), 4.13 (s, 5H, unsubstituierter Ring).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 8.7, 14.3, 25.4 (3C, CH<sub>3</sub>), 23.6, 26.3, 33.0, 40.0 (4C, CH<sub>2</sub>), 35.8 (1C, C<sub>q</sub>, alkyl), 65.9, 66.0, 66.5 (5C, alkylsubstituierter Fünfring), 68.3 (5C, unsubstituierter Fünfring), 100.7 (1C, C<sub>q</sub>, Ferrocen).

FD-MS: m/z(%) = 298(100)[M<sup>++</sup>].

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>Fe Ber. [%] C: 72.48 H: 8.78  
 (298.3) Gef. [%] C: 72.32 H: 8.74

### 5.11.2 1,1'-Didodecanoylferrocen [61, 93] 25

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter mit KPG-Rührer und Rückflußkühler mit Trockenrohr werden unter Eiskühlung 45.5 g (0.21 mol) Laurylsäurechlorid zu einer Suspension von 32 g (0.4 mol)  $\text{AlCl}_3$  in 40 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan getropft. Anschließend wird eine Lösung von 18.61 g (0.1 mol) Ferrocen in 60 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan so zutropft, daß die Innentemperatur nicht über 20 °C steigt. Es wird noch ein Tag bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird auf 100 ml Eis gegossen. Nachdem die organische Phase abgetrennt wurde wird noch dreimal mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kaliumcarbonat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenfiltration an Kieselgel (10×16 cm) mit Toluol als Laufmittel und anschließend durch Umkristallisieren aus 2-Propanol. Ausb.: 32 g (58 %, Lit.: 44 %) orangefarbene Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 76 °C (Lit.<sup>[61]</sup>: 76.6-77.1 °C).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3070, 2940, 2890, 2830, 1660, 1460, 1370, 1250, 1210, 1060, 1020, 820.

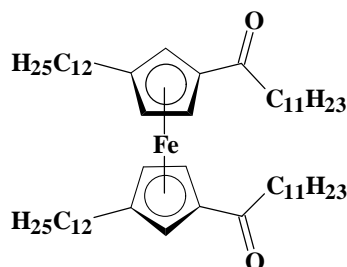
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (m, 4H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.62 (t, 4H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 4.45, 4.75 (AA'BB', 8H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 22.6, 24.3, 29.3, 29.5, 29.6, 31.9, 40.0 (20C,  $\text{CH}_2$ , teilweise überlagert), 70.5, 73.2 (8C, CH Ferrocen), 80.5 (2C,  $\text{C}_q$ , Ferrocen), 203.6 (2C, C=O).

FD-MS:  $m/z$  (%) = 1100[( $\text{M}^+$ )<sub>2</sub>], 550(100)[ $\text{M}^{+*}$ ].

$\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{Fe}$	Ber. [%]	C: 74.16	H: 9.88
(550.7)	Gef. [%]	C: 73.95	H: 9.84.

### 5.11.3 1,1'-Didodecanoyl-3,3'-didodecylferrocen 27



In einem 100 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Trockenrohr und Tropftrichter werden unter Eiskühlung 8 g (36.5 mmol) Laurylsäurechlorid zu einer Suspension von 5.5 g (41.2 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 20 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan zugetropft. Anschließend wird eine Lösung von 9.6 g (18.4 mmol) 1,1'-Didodecylferrocen in 40 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über 20 °C steigt. Es wird noch ein Tag bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird auf 50 ml Eis gegossen. Nachdem die organische Phase abgetrennt wurde, wird noch dreimal mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kaliumcarbonat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenfiltration an Kieselgel (8×16 cm) mit einer Mischung aus Petrolether (40-70 °C)/ Essigsäureethylester (25 : 1). Ausb.: 7.5 g (46 %) dunkelrotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2956, 2919, 2850, 1664, 1466, 1375, 1252, 1220, 1150, 723.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (m, 68H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44 (m, 4H,  $\beta\text{-CH}_2$  alkyl.), 1.64 (m, 4H,  $\beta\text{-CH}_2$  acyl.), 2.25 (m, 4H,  $\alpha\text{-CH}_2$  alkyl), 2.28 (m, 4H,  $\alpha\text{-CH}_2$  acyl.), 4.21 (m, 2H, Ferrocen), 4.46 (m, 2H, Ferrocen), 4.54 (m, 2H, Ferrocen).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 (4C,  $\text{CH}_3$ ), 22.6, 24.3, 28.7, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 31.3, 31.9, 40.0 (42C,  $\text{CH}_2$ , teilweise überlagert), 70.3, 70.6, 70.8, 71.0, 73.9, 74.0 (6C, CH Ferrocen), 79.9, 94.9 (4C,  $\text{C}_q$ , Ferrocen), 204.0 (2C, C=O).

FD-MS:  $m/z$  (%) = 887(100)[ $\text{M}^{+*}$ ].

$\text{C}_{58}\text{H}_{102}\text{O}_2\text{Fe}$	Ber. [%]	C: 78.51	H: 11.58
(887.3)	Gef. [%]	C: 78.81	H: 11.89.

#### 5.11.4 1,1'-Didodecylferrocen [61] 26

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer werden 100 g Zink und 7.5 g HgCl<sub>2</sub> mit 5 ml konz. HCl und 125 ml Wasser versetzt und fünf Minuten gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung abpipetiert. Es werden 50 ml Wasser, 100 ml konz. HCl, 27.3 g (50 mmol) 1,1'-Didodecanoylferrocen und 100 ml Toluol hinzugegeben. Im Verlauf von 20 Stunden werden unter starkem Rühren weitere 30 ml konz. HCl hinzugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kaliumcarbonat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenfiltration an Kieselgel (12×16 cm) mit Petrolether (40-70 °C). Ausb.: 22 g (85 %, keine Literaturangabe) rotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3090, 2940, 2890, 2850, 1630, 1460, 1370, 1220, 1040, 1030, 820, 800.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.87 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.28 (t, 4H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.96 (m, 8H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.6, 29.3, 29.4, 29.5, 31.2, 31.9 (22C, CH<sub>2</sub>, teilweise überlagert), 67.8, 68.7 (8C, CH Ferrocen), 89.6 (2C, C<sub>q</sub>, Ferrocen).

FD-MS: m/z (%) = 522(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> Fe	Ber. [%]	C: 78.14	H: 11.18
(522.6)	Gef. [%]	C: 78.70	H: 11.05.

#### 5.11.5 1,1',3,3'-Tetradodecylferrocen 28

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer werden 16 g Zink und 1.2 g HgCl<sub>2</sub> mit 0.6 ml konz. HCl und 20 ml Wasser versetzt und fünf Minuten gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung abpipetiert. Es werden 8 ml Wasser, 16 ml konz. HCl, 7.1 g (8 mmol) 1,1'-Didodecanoyl-3,3'-didodecylferrocen und 16 ml Toluol hinzugegeben. Im Verlauf von 20 Stunden werden unter starkem Rühren weitere 10 ml konz. HCl hinzugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Petrolether (40-70 °C) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kaliumcarbonat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5×15 cm) mit Petrolether (40-70 °C) Ausb.: 2.3 g (33 %) rotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3050, 2950, 2900, 2840, 1450, 1420, 1370, 1020, 830, 710.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (m, 8H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>),

2.23 (t, 8H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.65 (m, 2H, Ferrocen), 3.71 (m, 4H, Ferrocen).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 (4C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 31.3, 31.9 (44C, CH<sub>2</sub>, teilweise überlagert), 68.2 (4C, CH Ferrocen), 70.0 (2C, CH Ferrocen), 88.6 (4C, C<sub>q</sub>, Ferrocen).

FD-MS: m/z (%) = 859(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>58</sub> H <sub>106</sub> Fe	Ber. [%]	C: 81.07	H: 12.43
(859.3)	Gef. [%]	C: 81.32	H: 12.69.

## 5.12 Vilsmeier-Formylierung mit Dimethylformamid

- Allgemeine Vorschrift (vgl. [62])

Eine Lösung des entsprechenden aromatischenamins in wasserfreiem DMF wird unter Feuchtigkeitsausschluß auf 0 °C gekühlt. Die Zugabe von POCl<sub>3</sub> erfolgt so, daß die Temperatur nicht über 20 °C steigt. Anschließend wird eine Stunde bei Raumtemperatur und drei Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abbruch der Reaktion mit Wasser wird die Lösung durch Zugabe von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert und dreimal mit 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt.

### 5.12.1 4-(Dihexylamino)benzaldehyd 29

Ansatz: 10.4 g (40 mmol) N,N-Dihexylanilin, 20 ml (17.5 g, 240 mmol) DMF, 6.65 g (43.8 mmol) POCl<sub>3</sub>. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (8×12 cm) mit einer Mischung aus Toluol/Essigsäureethylester (20 : 1). Ausb.: 8.9 g (78 %) gelbe Flüssigkeit.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2940, 2900, 2840, 1670, 1580, 1520, 1310, 1160, 810.

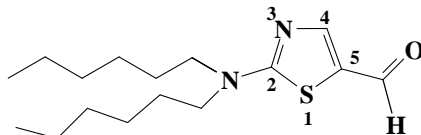
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.94 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 3.30 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 6.60, 7.66 (AA'BB', 4H, arom. H), 9.66 (s, 1H, CHO).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.0 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.7, 27.1, 31.6 (8C, CH<sub>2</sub>), 51.1 (2C, NCH<sub>2</sub>), 110.7 (2C, 3, 5), 124.5 (1C, 1), 132.2 (2C, 2, 6), 152.4 (1C, 4), 189.9 (1C, CHO).

EI-MS: m/z (%) = 289(4)[M<sup>+</sup>], 217(100)[M-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 83(98).

C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> NO	Ber. [%]	C: 78.83	H: 10.79	N: 4.85
(289.5)	Gef. [%]	C: 78.91	H: 10.83	N: 4.83.

### 5.12.2 2-(Dihexylamino)-1,3-thiazol-5-carbaldehyd 33



Ansatz: 19.2 g (71.5 mmol) 2-(Dihexylamino)-1,3-thiazol, 80 ml (70 g, 0.96 mol) DMF, 14 g (91 mmol) POCl<sub>3</sub>. Die Reinigung erfolgt durch Säulenfiltration an Kieselgel (10×16 cm) zunächst mit Toluol dann mit einer Mischung aus Toluol/Essigsäureethylester (10 : 1). Ausb.: 13 g (61 %) gelbes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2956, 2930, 2858, 1652, 1543, 1515, 1462, 1381, 1336, 1222, 887, 780.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.85 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.44 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 7.81 (s, 1H, arom. H), 9.62 (s, 1H, CHO).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.0 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.5, 26.5, 27.0, 31.5 (2C, CH<sub>2</sub>), 52.1 (2C, NCH<sub>2</sub>), 127.9 (1C, 5), 153.9 (1C, 4), 175.2 (1C, 2), 180.3 (1C, CHO).

EI-MS: m/z (%) = 296(25)[M<sup>+</sup>], 155(74), 141(59), 42(100).

C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> OS	Ber. [%]	C: 64.81	H: 9.52	N: 9.44	S: 10.82
(296.5)	Gef. [%]	C: 64.55	H: 9.60	N: 9.81	S: 10.42.

### 5.12.3 4-[Bis(2-ethylhexyl)amino]benzaldehyd 30

Ansatz: 10 g (31.5 mmol) N,N-Bis(2-ethylhexyl)anilin, 7.9 ml (6.9 g, 94.5 mmol) DMF, 4.9 g (31.5 mmol) POCl<sub>3</sub>. Das Rohprodukt wird durch Säulenfiltration an Kieselgel (9×10 cm) mit einer Mischung aus Petrolether (40-70 °C)/Essigsäureethylester (10 : 1) gereinigt. Ausb.: 9.27 g (86 %) gelbes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2940, 2900, 2830, 2700, 1670, 1580, 1510, 1350, 1220, 1160, 810.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.87 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH), 3.29 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 6.67, 7.68 (AA'BB', 4H), 9.69 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 10.7, 14.0$  (4C,  $\text{CH}_3$ ), 23.1, 23.9, 28.6, 30.6 (8C,  $\text{CH}_2$ ), 36.8 (2C, CH), 56.7 (2C,  $\text{NCH}_2$ ), 112.3 (2C, 3, 5), 125.1 (1C, 1), 131.9 (2C, 2, 6), 152.3 (1C, 4), 190.0 (1C, CHO).

$\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{NO}$	Ber. [%]	C: 79.94	H: 11.38	N: 4.05
(345.5)	Gef. [%]	C: 79.90	H: 11.34	N: 4.09.

### 5.12.4 4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]benzaldehyd 31

Ansatz: 7.28 g (15 mmol) N,N-Bis(2-hexyloctyl)anilin, 15 ml (17 g, 180 mmol) DMF, 2.6 ml (2.3 g, 15 mmol)  $\text{POCl}_3$ . Die Reinigung erfolgt durch Filtration an Kieselgel (9×10 cm) mit einer Mischung aus Petrolether (40-70 °C)/Essigsäureethylester (10 : 1). Ausb.: 7 g (90 %) hellgelbes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2950, 2920, 2840, 1675, 1590, 1510, 1460, 1220, 1165.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 0.85$  (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (m, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 1.56 (m, 2H, CH), 3.27 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.64, 7.67 (AA'BB', 4H), 9.68 (1H, CHO).

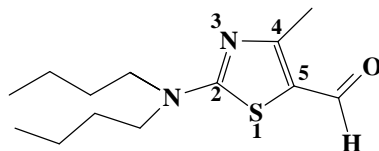
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 14.1$  (4C,  $\text{CH}_3$ ), 22.7, 26.4, 29.8, 31.5, 31.8 (20C,  $\text{CH}_2$ ), 35.6 (2C, CH), 56.7 (2C,  $\text{NCH}_2$ ), 111.6 (2C, 3, 5), 124.5 (1C, 1), 131.9 (2C, 2, 6), 152.9 (1C, 4), 190.0 (1C, CHO).

EI-MS:  $m/z$  (%) = 513(4)[ $\text{M}^{+*}$ ], 330(100)[ $\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 83(100).

$\text{C}_{35}\text{H}_{63}\text{NO}$	Ber. [%]	C: 81.81	H: 12.36	N: 2.73
(513.8)	Gef. [%]	C: 81.51	H: 12.32	N: 2.73.



### 5.12.5 2-(Dibutylamino)-4-methyl-1,3-thiazol-5-carbaldehyd 32



Ansatz: 16 g (70.6 mmol) 2-N,N-Dibutylamino-4-methylthiazol, 70 ml (61.3 g, 0.84 mol) DMF, 10.8 g (70 mmol) POCl<sub>3</sub>. Die Reinigung erfolgt durch Filtration an Kieselgel (10×16 cm) mit Toluol/Essigsäureethylester (10 : 1). Ausb.: 13.1 g (73 %) gelbe Flüssigkeit.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2940, 2910, 2850, 1640, 1530, 1430, 1370, 1320, 1215, 910.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.88 (t, 6H, Butyl-CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 4H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.41 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 9.67 (s, 1H, CHO).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 13.8 (2C, CH<sub>3</sub>), 16.2 (1C, CH<sub>3</sub>), 22.0 (2C,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 29.1 (2C,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 51.4 (2C, NCH<sub>2</sub>), 122.1 (1C, 5), 164.2 (1C, 4), 173.5 (1C, 2), 179.4 (1C, CHO).

FD-MS: m/z (%) = 254(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> OS	Ber. [%]	C: 61.37	H: 8.72	N: 11.01	S: 12.61
(254.4)	Gef. [%]	C: 61.54	H: 8.94	N: 11.14	S: 12.90.

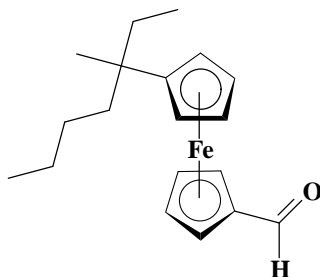
## 5.13 Synthese der Ferrocencarbaldehyde

### 5.13.1 Ferrocencarbaldehyd [94] 34

15.3 g (0.1 mol) POCl<sub>3</sub> und 13.5 g (0.1 mol) N-Methylformanilid werden zusammengegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Man gibt nun 9.3 g (0.05 mol) Ferrocen mittels eines Pulverdosierrichters hinzu und läßt 20 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktion wird durch Zutropfen von Wasser unter Eiskühlung beendet. Anschließend wird zweimal je mit 200 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenfiltration an Kieselgel (8×10 cm) mit Toluol/Essigsäureethylester (4 : 1). Ausb.: 8.1 g (75.7 %, Lit.<sup>[94]</sup>: 80 %) tiefrote Kristalle; Smp.: 122 °C (Lit.<sup>[94]</sup>: 122-123 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 4.24 (s, 5H, unsubst. Fünfring), 4.57, 4.76 (AA'BB', 4H), 9.92 (s, 1H, CHO).

### 5.13.2 1'-[(1-Ethyl-1-methyl)pentyl]ferrocencarbaldehyd 35



3.07 g  $\text{POCl}_3$  (20 mmol) und 2.7 g (20 mmol) N-Methylformanilid werden zusammengegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Man tropft nun 5 g (16.7 mmol) (1-Ethyl-1-methyl)pentylferrocen zu und läßt drei Stunden bei 50 °C rühren. Die Reaktion wird mit Wasser unter Eiskühlung abgebrochen. Anschließend neutralisiert man mit Kaliumcarbonat und extrahiert dreimal mit 50 ml Methylenchlorid und trocknet mit  $\text{MgSO}_4$ . Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt die Reinigung durch Säulenfiltration an Kieselgel (8×16 cm) mit Toluol. Ausb.: 2.9 g (53 %) rotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3093, 2961, 2840, 2872, 1682, 1456, 1371, 1245, 1036, 830, 743.

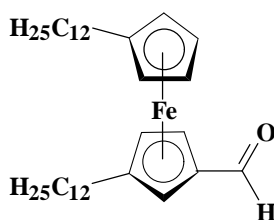
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 0.72 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.85 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.16 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 4.08 (m, 2H, Ferrocen) 4.20 (m, 2H, Ferrocen), 4.57 (m, 2H, Ferrocen), 4.74 (m, 2H, Ferrocen), 9.92 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  = 8.5, 14.1, 25.2 (3C,  $\text{CH}_3$ ), 23.4, 26.2, 32.8, 39.8 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 35.6 (1C,  $\text{C}_q$ , alkyl), 67.5, 68.3, 69.9, 73.7 (8C, Ferrocen C-H), 79.2, 103.0 (2C, Ferrocen  $\text{C}_q$ ), 193.2 (1C, C=O).

FD-MS:  $m/z$  (%) = 326(100)[ $\text{M}^{+*}$ ].

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{OFe}$	Ber. [%]	C: 69.94	H: 8.03
(326.3)	Gef. [%]	C: 69.70	H: 8.31.

### 5.13.3 3,1'-Didodecyferrocencarbaldehyd 36



5 g (32.6 mmol)  $\text{POCl}_3$  und 4.4 g (32.5 mmol) N-Methylformanilid werden zusammengegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Man tropft nun 7.0 g (13.4 mmol) 1,1'-Didodecylferrocen zu und rührt eine halbe Stunde bei Raumtemperatur und drei Stunden bei 60 °C. Die Reaktion wird mit Wasser unter Eiskühlung abgebrochen. Anschließend neutralisiert man mit Kaliumcarbonat, extrahiert dreimal mit 100 ml Methylencchlorid und trocknet mit  $\text{MgSO}_4$ . Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt die Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (8×20 cm) mit Toluol. Ausb.: 3.0 g (40 %) rotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3070, 2950, 2890, 2830, 1660, 1460, 1420, 1370, 1260, 1130, 1040, 1030, 820, 740.

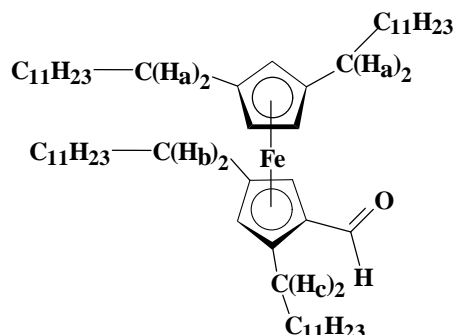
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40 (m, 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.50 (m, 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.20 (t, 2H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 2.33 (t, 2H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 4.04 (m, 4H, Ferrocen), 4.40 (m, 1H, Ferrocen), 4.56 (m, 1H, Ferrocen), 4.59 (m, 1H, Ferrocen), 9.84 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 22.6, 28.8, 29.3, 29.4, 29.6, 31.2, 31.8 (22C,  $\text{CH}_2$ , teilweise überlagert), 69.3, 69.4, 69.6, 69.7, 70.2 (7C, Ferrocen C-H), 78.8, 91.5, 95.1 (3C, Ferrocen  $\text{C}_q$ ), 193.6 (1C, C=O).

FD-MS:  $m/z$  (%) = 550(100)[ $\text{M}^{+*}$ ].

$\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{FeO}$	Ber. [%]	C: 76.34	H: 10.61
(550.7)	Gef. [%]	C: 76.43	H: 10.81.

### 5.13.4 2,4,1',3'-Tetradodecylferrocencarbaldehyd 37



790 mg (5.1 mmol)  $\text{POCl}_3$  und 690 mg (5.12 mmol) N-Methylformanilid werden zusammengegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Man tropft nun 2.2 g (2.65 mmol) 1,3,1',3'-Tetradodecylferrocen in 5 ml Chlorbenzol gelöst hinzu und läßt einen Tag bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktion wird mit Wasser unter Eiskühlung abgebrochen. Anschließend neutralisiert man mit Kaliumcarbonat, extrahiert dreimal mit 50 ml Chloroform und trocknet mit  $\text{MgSO}_4$ . Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt die Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel ( $4 \times 20$  cm) mit einer Mischung aus Petrolether (40-70 °C)/Essigsäureethylester (20 : 1). Ausb.: 1.0 g (44 %) rotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3080, 2960, 2920, 2830, 1675, 1465, 1420, 1380, 850, 720.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m, 72H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38 (m, 4H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.47 (m, 4H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.14 (m, 4H,  $\text{H}_a$ ), 2.30 (m, 2H,  $\text{H}_b$ ), 2.37 (m, 1H,  $\text{H}_c$ ), 2.65 (m, 1H,  $\text{H}_c$ ), 3.79 (m, 3H, Ferrocen), 4.13 (m, 1H, Ferrocen), 4.34 (m, 1H, Ferrocen), 9.92 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 14.1 (4C,  $\text{CH}_3$ ), 22.7, 27.0, 27.7, 28.8, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.1, 31.3, 31.4, 31.9 (44C,  $\text{CH}_2$ ), 69.9, 70.0, 71.0, 75.9 (5C, Ferrocen C-H), 76.8, 90.5, 90.7, 91.7, 93.2 (5C, Ferrocen  $\text{C}_q$ ), 193.9 (1C, C=O).

FD-MS:  $m/z$  (%) = 887(100)[ $\text{M}^{+*}$ ].

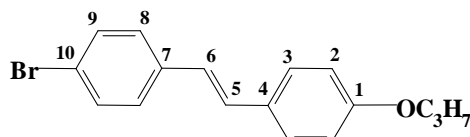
$\text{C}_{59}\text{H}_{106}\text{FeO}$	Ber. [%]	C: 79.86	H: 12.04
(887.3)	Gef. [%]	C: 79.57	H: 12.21.

## 5.14 Horner-Reaktion mit NaH als Base

- Allgemeine Vorschrift

Zu einer Suspension von NaH (60% in Hexan) in wasserfreiem DME wird eine Lösung des entsprechenden Phosphonsäureesters in DME hinzugegeben. Nach 10 Minuten erfolgt die Zugabe einer Lösung des entsprechenden Benzaldehyds in DME. Das Reaktionsgemisch wird drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Durch Zugabe von Wasser wird die Reaktion abgebrochen.

### 5.14.1 (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-(4-propoxyphenyl)ethen 76



Ansatz: 5.0 g (125 mmol) NaH in 150 ml DME, 15.0 g (48.8 mmol) 4-Brombenzylphosphonsäurediethylester in 30 ml DME, 7.9 g (48.1 mmol) 4-Propoxybenzaldehyd in 30 ml DME. Durch Zugabe eines Methanol-Wasser-Gemisches (1 : 2) fällt das Stilben aus. Man saugt das Produkt unter Waschen mit Wasser ab. Die Reinigung erfolgt durch zweimaliges Umkristallisieren - zunächst aus Toluol, dann aus Toluol/Petrolether (80-100 °C) (1 : 1).

Ausb.: 10.9 g ( 72 % ) farblose Nadeln; Smp.: 184 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2910, 2860, 1590, 1500, 1480, 1260, 1170, 1070, 970, 830.

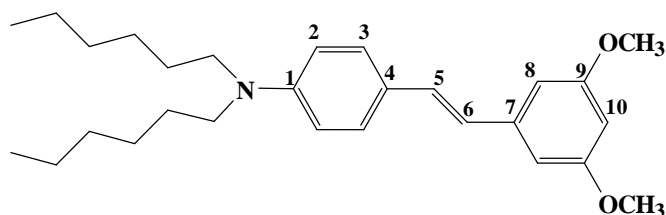
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.05 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.82 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.94 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.87, 7.04 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz), 6.89, 7.42 (AA'BB', 4H, 2, 3), 7.33, 7.46 (AA'BB', 4H, 8, 9).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 10.5 (1C, CH<sub>3</sub>), 22.5 (1C,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 69.5 (1C, OCH<sub>2</sub>), 114.7 (2C, 2), 120.7 (1C, 10), 125.0 (1C, 6), 127.6 (2C, 3), 127.7 (2C, 8), 129.0 (1C, 5), 129.4 (1C, 4), 131.6 (2C, 9), 136.6 (1C, 7), 159.1 (1C, 1).

EI-MS: m/z (%) = 318(100)[M<sup>+</sup>(<sup>81</sup>Br)], 316(99)[M<sup>+</sup>(<sup>79</sup>Br)], 276(91)[M(<sup>81</sup>Br) -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 194(37)[M -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> -Br].

C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> OBr	Ber. [%]	C: 64.36	H: 5.40	Br: 25.18
(317.2)	Gef. [%]	C: 64.57	H: 5.35	Br: 25.18.

5.14.2 (*E*)-1-[4-(Dihexylamino)phenyl]-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen 52



Ansatz: 2.6 g (65 mmol) NaH in 60 ml DME, 5.77 g (20.8 mmol) 3,5-Dimethoxybenzylphosphonsäurediethylester in 15 ml DME, 5.55 g (19.2 mmol) 4-(Dihexylamino)benzaldehyd in 20 ml DME. Nach Zugabe von Wasser wird zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert, die Etherphase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Petrolether (80-100 °C). Ausb.: 5.8 g (72 % ) hellgelbe Kristalle; Smp.: 54 °C.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2960, 2910, 2850, 1600, 1570, 1510, 1460, 1360, 1190, 1150, 960, 820.

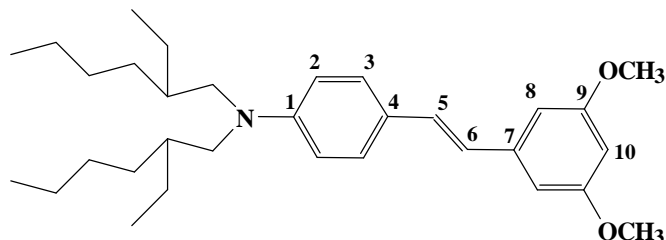
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 4H, CH<sub>2</sub>) 3.26 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.81 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.32 (t, 1H, 10), 6.60 (d, 2H, 8), 6.60, 7.35 (AA'BB', 4H, 2, 3), 6.79, 7.00 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.6 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.1 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.8, 26.9, 27.3, 31.7 (8C, CH<sub>2</sub>), 51.1 (2C, NCH<sub>2</sub>), 55.4 (2C, OCH<sub>3</sub>), 99.0 (1C, 10), 104.0 (2C, 8), 111.6 (2C, 2), 123.5, 129.5 (2C, 5, 6), 124.2 (1C, 4), 127.9 (2C, 3), 140.5 (1C, 7), 147.5 (1C, 1), 161.1 (2C, 9).

EI-MS: m/z (%) = 423(100)[M<sup>+</sup>], 352(84)[M - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 282(31)[M - 2C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>].

C <sub>28</sub> H <sub>41</sub> NO <sub>2</sub>	Ber. [%]	C: 79.38	H: 9.75	N: 3.30
(423.7)	Gef. [%]	C: 79.38	H: 9.75	N: 3.32.

5.14.3 (*E*)-1-{4-[Bis(2-ethylhexyl)amino]phenyl}-2-(3,5-dimethoxyphenyl)-  
ethen 53



Ansatz: 3.2 g (80 mmol) NaH in 74 ml DME, 7.5 g (26 mmol) 3,5-Dimethoxybenzylphosphonsäurediethylester in 19 ml DME, 9.1 g (26 mmol) 4-[Bis(2-ethylhexyl)amino]benzaldehyd in 27 ml DME. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (8×20 cm) mit Petroläther (40-70 °C)/Essigsäureethylester (25 : 1) gereinigt. Ausb.: 10.1 g (81 %) orangefarbenes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2910, 2850, 1580, 1510, 1450, 1350, 1200, 1150, 960, 820.

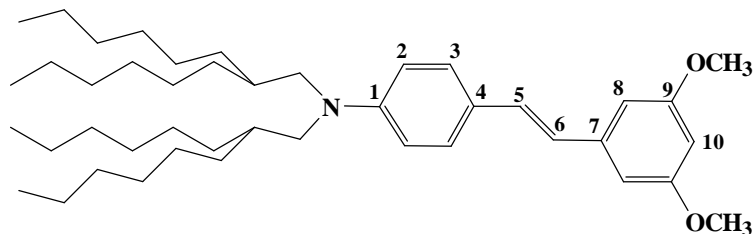
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.92 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 2H, CH), 3.24 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.82 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.34 (t, 1H, 10), 6.64 (d, 2H, 8), 6.65, 7.36 (AA'BB', 4H, 2, 3), 6.82, 7.02 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 10.8, 14.1 (4C, CH<sub>3</sub>), 23.3, 23.9, 28.8, 30.7 (8C, CH<sub>2</sub>), 36.9 (2C, CH), 55.3 (2C, OCH<sub>3</sub>), 56.4 (2C, NCH<sub>2</sub>), 99.0 (1C, 10), 104.0 (2C, 8), 112.6 (2C, 2), 123.7, 129.5 (2C, 5, 6), 124.2 (1C, 4), 127.7 (2C, 3), 140.5 (1C, 7), 148.1 (1C, 1), 161.0 (2C, 9).

EI-MS: m/z (%) = 479(37)[M<sup>++</sup>], 380(100)[M - C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>], 282(30)[M - 2C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>].

C <sub>32</sub> H <sub>49</sub> NO <sub>2</sub>	Ber. [%]	C: 80.12	H: 10.29	N: 2.92
(479.5)	Gef. [%]	C: 80.24	H: 10.28	N: 3.09.

5.14.4 (*E*)-1-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}-2-(3,5-dimethoxyphenyl)-ethen 54



Ansatz: 3.3 g (83 mmol) NaH in 50 ml DME, 3.46 g (12 mmol) 3,5-Dimethoxybenzylphosphonsäurediethylester in 20 ml DME, 6.18 g (12 mmol) 4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]benzaldehyd in 20 ml DME. Nach Zugabe von Wasser wird zweimal mit je 100 ml Petrolether (40-70 °C) extrahiert, die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (8×20 cm) mit Petrolether (40-70°C)/Essigsäureethylester (25 : 1). Ausb.: 6.8 g (87 %) orangefarbenes Öl.

IR (NaCl, in Substanz)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2930, 2900, 2830, 1580, 1500, 1440, 1140, 950, 810.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.87 (t, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 2H, CH), 3.21 (d, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.81 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.32 (t, 1H, 10), 6.61 (d, 2H, 8), 6.62, 7.34 (AA'BB', 4H, 3, 2), 6.79, 7.00 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz).

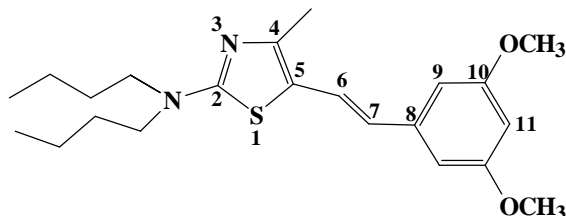
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.1 (4C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.5, 29.3, 31.6, 31.9 (20C, CH<sub>2</sub>), 35.6 (2C, CH), 55.4 (2C, OCH<sub>3</sub>), 56.8 (2C, NCH<sub>2</sub>), 99.0 (1C, 10), 104.0 (2C, 8), 112.6 (2C, 2), 123.6, 129.5 (2C, 5, 6), 124.1 (1C, 4), 127.6 (2C, 3), 140.5 (1C, 7), 148.1 (1C, 1), 160.9 (2C, 9).

FD-MS: m/z (%) = 648(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>44</sub> H <sub>73</sub> NO <sub>2</sub>	Ber. [%]	C: 81.54	H: 11.35	N: 2.12
(648.1)	Gef. [%]	C: 81.75	H: 11.24	N: 2.10.



5.14.5 (*E*)-1-[2-(Dibutylamino)-4-methyl-1,3-thiazol-5-yl]-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen 55



Ansatz: 3.3 g (83 mmol) NaH in 60 ml DME, 5.79 g (20 mmol) 3,5-Dimethoxybenzylphosphonsäurediethylester in 20ml DME, 5.08 g (20 mmol) 2-(Dibutylamino)-4-methylthiazol-5-carbaldehyd in 20 ml DME. Nachdem mit Wasser abgebrochen wurde, wird zweimal mit 250 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (6×25 cm) mit Toluol/Essigsäureethylester (25 : 1). Ausb.: 50 % gelbes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2910, 2860, 1580, 1570, 1450, 1360, 1320, 1200, 1150, 1050, 960, 810.

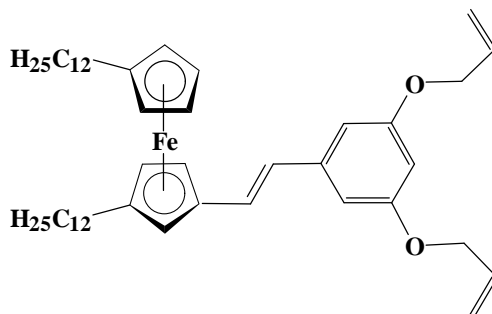
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.94 (t, 6H, Butyl-CH<sub>3</sub>), 1.34 (m, 4H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.34 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.79 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.26, 7.06 (AB, 2H, 6, 7, <sup>3</sup>J = 16.6 Hz), 6.31 (t, 1H, 11), 6.54 (d, 2H, 9).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 13.9 (2C, CH<sub>3</sub>), 15.7 (1C, CH<sub>3</sub>), 20.2 (2C,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 29.5 (2C,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 50.8 (2C, NCH<sub>2</sub>), 55.3 (2C, OCH<sub>3</sub>), 98.9 (1C, 11), 103.7 (2C, 9), 118.3 (1C, 5), 120.3, 123.9 (2C, 6, 7), 140.1 (1C, 8), 149.2 (1C, 4), 160.9 (2C, 10), 167.2 (1C, 2).

FD-MS: m/z (%) = 388(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Ber. [%]	C: 68.00	H: 8.30	N: 7.21	S: 8.26
(388.6)	Gef. [%]	C: 68.40	H: 8.01	N: 7.23	S: 8.50.

5.14.6 (*E*)-1-[3,5-Bis(allyloxy)phenyl]-2-[(3,1'-didodecyl)ferrocenyl]ethen 56



Ansatz: 1.1 g (2.0 mmol) 3,1'-Didodecylferrocencarbaldehyd, 0.8 g (2.3 mmol) 3,5-Bis(allyloxy)-benzylphosphonsäurediethylester und 260 mg (6.5 mmol) NaH in jeweils 10 ml DME gelöst. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (4×20 cm) mit Petrolether (40-70 °C) als Laufmittel. Ausb.: 1.2 g (82 %) rotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3070, 2950, 2900, 2850, 1580, 1460, 1170, 1050, 920, 810.

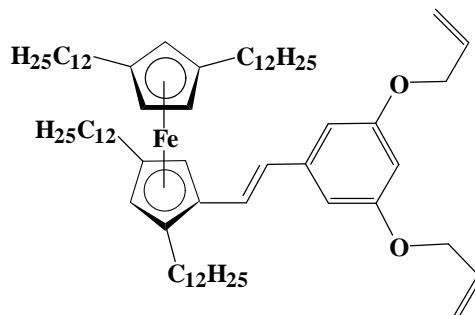
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.87 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.42 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.48 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.22 (t, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.30 (m, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.92 (m, 4H, Ferrocen), 4.10 (m, 1H, Ferrocen), 4.25 (m, 2H, Ferrocen), 4.52 (dd, 4H, OCH<sub>2</sub>), 5.29 (m, 2H, olefin. H., <sup>3</sup>J = 10.6 Hz, Allyloxy), 5.42 (m, 2H, olefin. H., <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, Allyloxy), 6.05 (m, 2H, olefin. H., Allyloxy), 6.37 (t, 1H, arom. H), 6.52, 6.74 (AB, 2H, olefin. H., <sup>3</sup>J = 15.9 Hz), 6.52 (d, 2H, arom. H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.6, 28.8, 29.3, 29.6, 29.6, 29.7, 31.2, 31.9 (22C, CH<sub>2</sub>, teilweise überlagert), 66.7, 67.7, 68.8, 69.3, 69.8, 70.0 (7C, Ferrocen C-H), 68.9 (2C, OCH<sub>2</sub>), 82.4, 90.4, 91.0 (3C, Ferrocen C<sub>q</sub>), 100.5, 105.0 (3C, arom. C-H), 117.5 (2C, CH<sub>2</sub>, Allyloxy), 125.4, 128.0 (2C, olefin. C), 133.4 (2C, CH, Allyloxy), 140.2, 160.0 (3C, arom. C<sub>q</sub>).

FD-MS: m/z (%) = 737(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>48</sub> H <sub>72</sub> O <sub>2</sub> Fe	Ber. [%]	C: 78.44	H: 9.59
(736.9)	Gef. [%]	C: 78.09	H: 9.91.

5.14.7 (*E*)-1-[3,5-Bis(allyloxy)phenyl]-2-(2,4,1',3'-tetradecylferrocenyl)-  
ethen 57



Ansatz: 450 mg (0.51 mmol) 2,4,1',3'-Tetradecylferrocencarbaldehyd, 200 mg (0.58 mmol) 3,5-Bis(allyloxy)benzylphosphonsäurediethylester und 100 mg (2.5 mmol) NaH in jeweils 5 ml DME gelöst. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (4×12 cm) mit Petrolether (40-70 °C) als Laufmittel. Ausb.: 350 mg (64 %) rotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3080, 2960, 2924, 2853, 1588, 1465, 1377, 1168, 1058, 923, 822, 721.

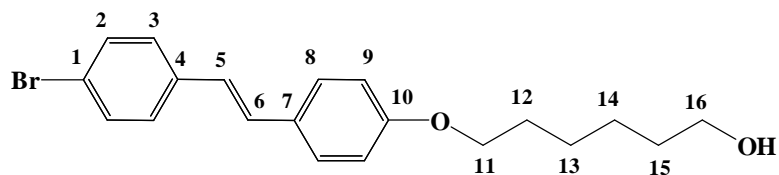
<sup>1</sup>H-NMR (Cyclohexan-d<sub>12</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.88 (t, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 2.20 (m, 6H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.35 (m, 1H, H<sub>a</sub>), 2.51 (m, 1H, H<sub>a</sub>), 3.60 (m, 3H, Ferrocen), 3.78 (m, 1H, Ferrocen), 4.13 (m, 1H, Ferrocen), 4.44 (dd, 4H, allyl. OCH<sub>2</sub>), 5.16 (m, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 10.6 Hz, Allyloxy), 5.34 (m, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, Allyloxy), 5.98 (m, 2H, olefin. H, Allyloxy), 6.27 (t, 1H, arom. H), 6.47, 6.75 (AB, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz), 6.65 (d, 2H, arom. H).

<sup>13</sup>C-NMR (Cyclohexan-d<sub>12</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 15.0 (4C, CH<sub>3</sub>), 24.1, 27.1, 27.6, 29.5, 30.4, 30.7, 30.7, 30.8, 30.9, 31.0, 31.1, 32.7, 32.8, 33.0, 33.0, 33.4 (44C, CH<sub>2</sub>), 66.7, 70.3, 71.3, 71.8, 73.1 (5C, CH, Ferrocen), 68.9 (2C, OCH<sub>2</sub>), 81.9, 88.9, 89.8, 90.4, 90.5 (5C, C<sub>q</sub> Ferrocen), 101.2, 106.2 (3C, arom. C-H), 117.1 (2C, CH<sub>2</sub>, Allyloxy), 127.0, 127.3 (2C, olefin. C), 135.2 (2C, CH, Allyloxy), 141.8, 161.5 (3C, arom. C<sub>q</sub>).

FD-MS: m/z (%) = 1073(100)[M<sup>++</sup>].

C <sub>72</sub> H <sub>120</sub> O <sub>2</sub> Fe	Ber. [%]	C: 80.56	H: 11.27
(1073.5)	Gef. [%]	C: 80.31	H: 11.12.

5.14.8 (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-[4-(6-hydroxyhexyloxy)phenyl]ethen 77



Ansatz: 12.0 g (0.30 mol) NaH in 250 ml DME, 31.4 g (102.2 mmol) 4-Brombenzylphosphon-säurediethylester in 70 ml DME, 22.1 g (96.3 mmol) 4-(6-Hydroxyhexyl)benzaldehyd in 80 ml DME. Durch Zugabe von Wasser fällt das Stilben aus. Man zentrifugiert das Rohprodukt ab. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Toluol. Ausb.: 25 g (67 %) farblose Nadeln; Smp.: 168 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3372, 2935, 1606, 1512, 1397, 1254, 1178, 1075, 1008, 969.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 1.40 (m, 4H, 13, 14), 1.59 (m, 2H, 15), 1.78 (m, 2H, 12), 3.65 (t, 2H, 16), 3.96 (t, 2H, 11), 6.86, 7.40 (AA'BB', 4H, 8, 9), 6.87, 7.02 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz), 7.32, 7.44 (AA'BB', 4H, 2, 3).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 25.6, 25.9 (2C, 13, 14), 29.2 (1C, 15), 32.7 (1C, 12), 62.9 (1C, 16), 68.0 (1C, 11), 114.8 (2C, 9), 120.8 (1C, 1), 125.2 (1C, 5), 127.7 (2C, 8), 127.8 (2C, 3), 129.1 (1C, 6), 129.7 (1C, 7), 131.7 (2C, 2), 136.7 (1C, 4), 159.1 (1C, 10).

EL-MS: m/z (%) = 376(21)[M<sup>+</sup>(<sup>81</sup>Br)], 374(22)[M<sup>+</sup>(<sup>79</sup>Br)], 276(97)[M(<sup>81</sup>Br) -C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>OH], 274(100)[M(<sup>79</sup>Br) -C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>OH].

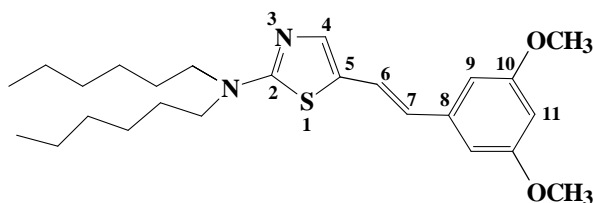
C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> Br	Ber. [%]	C: 64.01	H: 6.18	Br: 21.29
(375.3)	Gef. [%]	C: 64.35	H: 6.18	Br: 20.01.

## 5.15 Horner-Reaktion mit Kalium-*tert*-butylat als Base

-Allgemeine Vorschrift

Das entsprechende Phosphonat wird in wasserfreiem DMF gelöst und mit Kalium-*tert*-butylat versetzt. Man kühlt auf 0 °C und fügt den entsprechenden Aldehyd hinzu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen.

### 5.15.1 (*E*)-1-[2-(Dihexylamino)-1,3-thiazol-5-yl]-2-(3,5-dimethoxyphenyl)-ethen 58



Ansatz: 11.2 g (100 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 100 ml DMF, 6.1 g (21.1 mmol) 3,5-Dimethoxybenzylphosphonsäurediethylester in 50 ml DMF, 6.25 g (21.1 mmol) 4-(Dihexylamino)thiazol-5-carbaldehyd in 20 ml DMF Die Reinigung erfolgt durch Säulenfiltration an Kieselgel (6×10 cm) mit Petrolether (40-70°C) als Laufmittel. Ausb.: 7.3 g (81%) gelbes Öl.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2960, 2929, 2857, 1591, 1539, 1458, 1371, 1293, 1204, 1153, 1129, 1062, 940, 844.

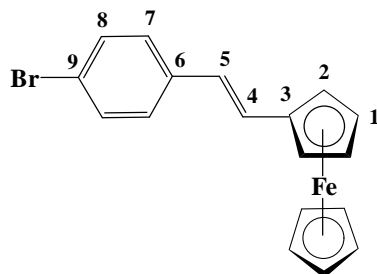
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.64 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.39 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.78 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.30 (t, 1H, 11), 6.35, 7.05 (AB, 2H, 6, 7, <sup>3</sup>J = 16.6 Hz), 6.53 (d, 2H, 9), 7.12 (s, 1H, 4).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.0 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.6, 26.7, 27.3, 31.6 (8C, CH<sub>2</sub>), 51.6 (2C, NCH<sub>2</sub>), 55.3 (2C, OCH<sub>3</sub>), 99.3 (1C, 11), 103.8 (2C, 9), 120.5 (1C, 5), 125.2 (2C, 6, 7), 139.7 (1C, 8), 140.4 (1C, 4), 161.0 (2C, 10), 169.1 (1C, 2).

EI-MS: m/z (%) = 430(100)[M<sup>+</sup>], 289 (21), 275 (23), 127 (22), 113 (23), 42 (80).

C <sub>25</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Ber. [%]	C: 69.72	H: 8.89	N: 6.50	S: 7.44
(430.7)	Gef. [%]	C: 70.07	H: 8.78	N: 6.53	S: 7.81.

### 5.15.2 (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-ferrocenylethen 79



Ansatz: 11.2 g (100 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 100 ml DMF, 6.14 g (20 mmol) 4-Brombenzylphosphonsäurediethylester in 50 ml DMF, 4.26 g (20 mmol) Ferrocencarbaldehyd in 50 ml DMF. Durch Zugabe von Wasser fällt die Substanz aus. Man saugt das Produkt unter Waschen mit Wasser ab. Die Reinigung erfolgt durch Säulenfiltration an Kieselgel (8×16 cm) mit Toluol. Ausb.: 5.8 g (79 % ) orangefarbene Kristalle; Smp.: 138 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1600, 1470, 1380, 1320, 1100, 1060, 1000, 960, 810.

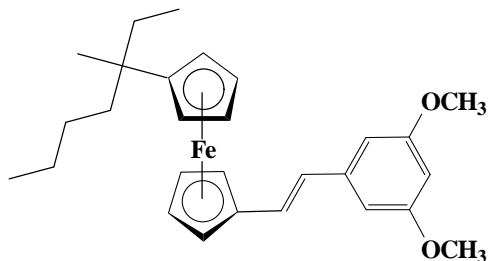
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 4.14 (s, 5H, unsubst. Fünfring), 4.57, 4.76 (AA'BB', 4H, 1, 2), 6.61, 6.87 (AB, 2H, 4, 5, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz), 7.28, 7.43 (AA'BB', 4H, 7, 8).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 67.0 (2C, Ferrocen), 69.3 (7C, Ferrocen), 82.9 (1C, 3), 120.3 (1C, 9), 124.7, 127.9 (2C, 4, 5), 127.2 (2C, 7), 131.7 (2C, 8), 136.6 (1C, 6).

FD-MS: m/z (%) = 368(96)[M<sup>+</sup>(<sup>81</sup>Br)], 366(100)[M<sup>+</sup>(<sup>79</sup>Br)].

C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> BrFe	Ber. [%]	C: 58.90	H: 4.12
(367.1)	Gef. [%]	C: 59.12	H: 4.17.

5.15.3 (*E*)-1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-2-{1'-[(1-ethyl-1-methyl)pentyl]ferrocenyl}ethen 59



Ansatz: 3.6 g (32 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 40 ml DMF, 1.86 g (6.52 mmol) 3,5-Dimethoxybenzylphosphonsäurediethylester in 20 ml DMF, 2.1 g (6.43 mmol) 1'-[(1-Ethyl-1-methyl)pentyl]ferrocencarbaldehyd in 20ml DMF. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (6×20 cm) mit Petrolether (40-70 °C)/Essigsäureethylester (20 : 1). Ausb.: 1.8 g (60%) rotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3070, 2950, 2890, 2830, 1580, 1410, 1240, 1150, 950, 810.

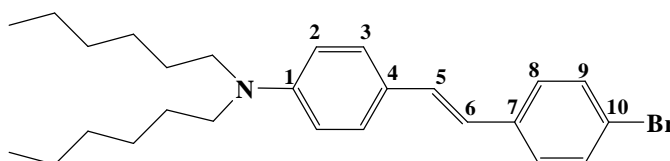
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.72 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.85 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.5 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.81 (t, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.93, 4.04 (2m, 4H, alkylsubst. Fünfring), 4.25 (m, 2H, Ferrocen), 4.41 (m, 2H, Ferrocen), 6.34 (t, 1H, arom. H), 6.57 (d, 2H, arom. H), 6.58, 6.83 (AB, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 16.6 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 8.6, 14.2, 25.3 (3C, CH<sub>3</sub>), 23.6, 26.3, 33.0, 39.9 (4C, CH<sub>2</sub>), 35.7 (1C, C<sub>q</sub>), 55.3 (2C, OCH<sub>3</sub>), 67.1, 67.3, 68.2, 69.7 (8C, CH Ferrocen), 82.8, 99.1 (2C, C<sub>q</sub> Ferrocen), 101.5, 103.9 (3C, arom. CH), 125.7, 127.8 (2C, olefin.), 140.1, 161.0 (3C, arom. C<sub>q</sub>).

FD-MS: m/z (%) = 460(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> Fe	Ber. [%]	C: 73.04	H: 7.88
(460.4)	Gef. [%]	C: 73.03	H: 7.90.

### 5.15.4 (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-[4-(dihexylamino)phenyl]ethen 78



Ansatz: 9.0 g (80 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 75 ml DMF, 4.61 g (15 mmol) 4-Brombenzylphosphonsäurediethylester in 40 ml DMF, 4.33 g (15 mmol) 4-(Dihexylamino)benzaldehyd in 40 ml DMF. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol. Ausb.: 4.7 g (71 %) gelbe Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 78 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2960, 2930, 2840, 1600, 1580, 1510, 1455, 1370, 1180, 1075, 960, 905, 810.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.89 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.57 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.26 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 6.59, 7.34 (AA'BB', 4H, 2, 3), 6.77, 6.99 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz), 7.30, 7.41 (AA'BB', 4H, 8, 9).

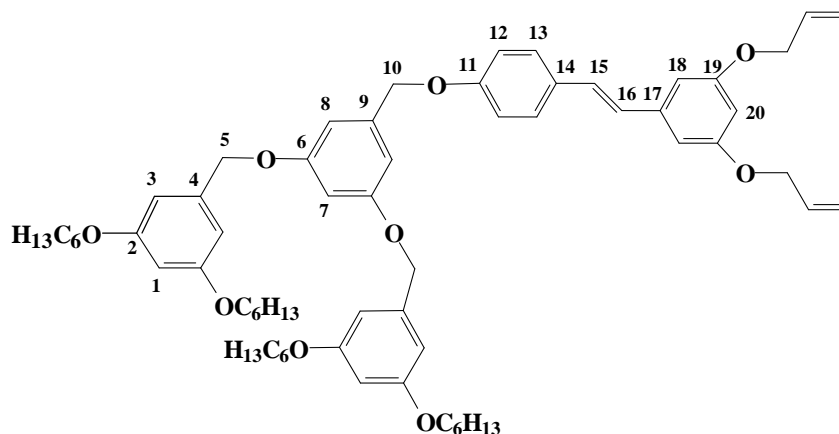
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.1 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.9, 27.3, 31.7 (8C, CH<sub>2</sub>), 51.1 (2C, NCH<sub>2</sub>), 111.6 (2C, 2), 119.9 (1C, 10), 122.2 (1C, 6), 124.0 (1C, 4), 127.4 (2C, 8), 127.9 (2C, 3), 129.7 (1C, 5), 131.6 (2C, 9), 137.4 (1C, 7), 148.0 (1C, 1).

FD-MS: m/z (%) = 441(87)[M<sup>+</sup>(<sup>81</sup>Br)], 443(100)[M<sup>+</sup>(<sup>79</sup>Br)].

C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> NBr	Ber. [%]	C: 70.58	H: 8.20	N: 3.17
(442.5)	Gef. [%]	C: 70.62	H: 8.13	N: 3.15.



5.16 (*E*)-1-[3,5-Bis(allyloxy)phenyl]-2-(4-{3,5-bis[3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy]benzyloxy}phenyl)ethen 60



Zunächst werden 15.0 g (45.2 mmol) 3,5-Bis(allyloxy)benzylphosphonsäurediethylester in 300 ml wasserfreiem DMF gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von 21.0 g (0.37 mol) pulverförmigen Kaliumhydroxid. Nach 15 Minuten wird eine Lösung von 33.4 g (40.5 mmol) 4-[3,5-Bis(3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy)benzyloxy]benzaldehyd in 100 ml DMF zugetropft. Nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird Wasser dazugegeben und mit 2N HCl angesäuert. Der ausgefallenen Niederschlag wird abgesaugt und mit Chloroform aufgenommen. Nach dem Trocknen der Lösung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt die Reinigung durch Säulenfiltration an Kieselgel (12×20 cm) mit Petrolether (40-70 °C)/Methylenchlorid (1 : 1). Ausb.: 32.8 g (80 %) gelbes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2910, 1580, 1500, 1450, 1370, 1280, 1150, 830.

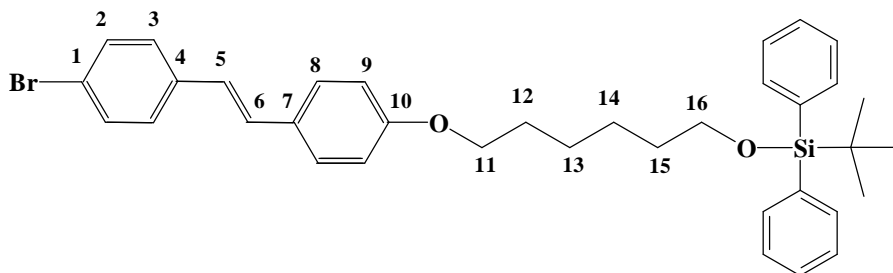
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.89 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (m, 8H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 8H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.92 (t, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.45 (dd, 4H, allyl. OCH<sub>2</sub>), 4.94 (s, 4H, 5), 5.00 (s, 2H, 10), 5.28 (m, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 10.6 Hz, Allyloxy), 5.42 (m, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 17.1 Hz, Allyloxy), 6.06 (m, 2H, olefin. H, Allyoxy), 6.38 (t, 1H, 20), 6.39 (t, 2H, 1), 6.53 (d, 4H, 3), 6.55 (t, 1H, 7), 6.65 (d, 2H, 18), 6.65 (d, 2H, 8), 6.87, 7.00 (AB, 2H, 15, 16, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz), 7.03, 7.41 (AA'BB', 4H, 12, 13, <sup>3</sup>J = 8.66 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 (4C, CH<sub>3</sub>), 22.6, 25.7, 29.2, 31.6 (16C, CH<sub>2</sub>), 68.5 (4C, OCH<sub>2</sub>), 68.9 (2C, allyl. OCH<sub>2</sub>), 70.1 (1C, 10), 70.3 (2C, 5), 101.0 (2C, 1), 101.2 (1C, 20), 101.8 (1C, 7), 105.5 (2C, 18), 105.9 (4C, 3), 106.4 (2C, 8), 115.2 (2C, 12), 117.6 (2C, CH<sub>2</sub>, Allyloxy), 126.8, 128.8 (2C, 15, 16), 127.8 (2C, 13), 129.8 (1C, 14), 133.4 (2C, CH, Allyloxy), 139.1 (2C, 4), 139.4 (1C, 9), 139.8 (1C, 17), 158.6 (1C, 11), 160.1 (2C, 19), 160.3 (2C, 6), 160.6 (4C, 2).

FD-MS: m/z (%) = 1011(100)[M<sup>+</sup>].

C<sub>65</sub>H<sub>86</sub>O<sub>9</sub> Ber. [%] C: 77.19 H: 8.57  
 (1011.4) Gef. [%] C: 77.02 H: 8.75.

**5.17** (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-{4-[6-(diphenyl-*tert*-butylsilyloxy)-hexyloxy]phenyl}ethen **80**



In einem mit Argon belüfteten und mehrmals ausgeheizten Kolben werden 5.69 g (15.1 mmol) (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-[4-(6-Hydroxyhexyloxy)phenyl]ethen und 3.4 g (49.9 mmol) Imidazol in 250 ml wasserfreiem DMF vorgelegt. Anschließend tropft man 13.7 g (50.1 mmol) *tert*-Butylchloro-diphenylsilan in 50 ml wasserfreiem DMF hinzu. Nach 15 Stunden wird die Reaktion durch eingießen in Wasser abgebrochen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Das Produkt bedarf keiner weiteren Reinigung mehr. Ausb.: 9.2 g (99 %) farblose Kristalle; Smp.: 120 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2910, 2840, 1595, 1500, 1420, 1250, 1230, 1105, 830, 730, 700.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 1.04 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (m, 4H, 13, 14), 1.59 (m, 2H, 15), 1.76 (m, 2H, 12), 3.67 (t, 2H, 16), 3.94 (t, 2H, 11), 6.87, 7.41 (AA'BB', 4H, 8, 9), 6.78, 7.03 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.4 Hz), 7.33, 7.44 (AA'BB', 4H, 2, 3), 7.37 (m, 6H, Si-Phenyl), 7.66 (m, 4H, Si-Phenyl).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 19.3 (1C, C<sub>q</sub>, *tert*-Butyl), 25.6, 25.8 (2C, 13, 14), 27.0 (3C, CH<sub>3</sub>), 29.3 (1C, 15), 32.5 (1C, 12), 63.9 (1C, 16), 68.1 (1C, 11), 114.9 (2C, 9), 120.8 (1C, 1), 125.3 (1C, 5), 127.6 (2C, 8), 127.8, 134.3, 134.9, 135.7 (12C, Si-Phenyl), 127.9 (2C, 3), 129.2 (1C, 6), 129.6 (1C, 7), 131.8 (2C, 2), 136.8 (1C, 4), 159.3 (1C, 10).

FD-MS: m/z (%) = 615(97)[M<sup>+</sup>(<sup>81</sup>Br)], 613(100)[M<sup>+</sup>(<sup>79</sup>Br)].

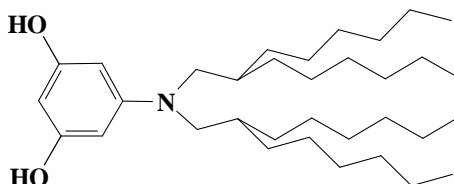
C<sub>36</sub>H<sub>41</sub>O<sub>2</sub>BrSi Ber. [%] C: 70.46 H: 6.73 Br: 13.02  
 (613.7) Gef. [%] C: 70.61 H: 6.80 Br: 12.71.

## 5.18 Methyletherspaltung mit $\text{BBr}_3$

- Allgemeine Vorschrift

Die Dimethoxyverbindung wird unter Argonatmosphäre in wasserfreiem Dichlormethan gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit  $\text{BBr}_3$  (1M Lösung in Hexan) versetzt. Danach rührt man 4 Stunden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und 18 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird mit Wasser gequench und mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  neutralisiert. Die wäßrige Phase extrahiert man zweimal mit je 100 ml Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

### 5.18.1 N,N-Bis(2-hexyloctyl)-3,5-dihydroxyanilin 61



Ansatz: 3.27 g (6 mmol) N,N-Di(2-hexyloctyl)-3,5-dimethoxyanilin in 200 ml Methylenchlorid, 24 ml (24 mmol)  $\text{BBr}_3$ -Lösung. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (6x30 cm) mit Toluol/Essigsäureethylester (4 : 1). Ausb.: 1.7 g (55 %) hellgelbes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3383, 2950, 2927, 2855, 1622, 1579, 1499, 1457, 1377, 1168, 1074, 806, 723.

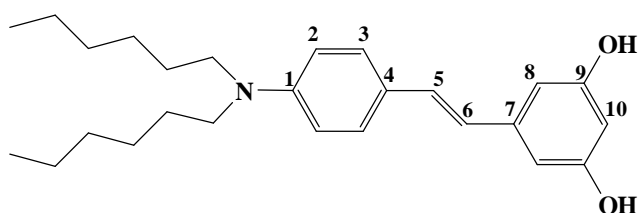
$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{d}_6$ , 200 MHz):  $\delta$  = 0.88 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (m, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 1.90 (m, 2H, CH), 2.98 (s, 1H, OH), 3.17 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.70 (t, 1H, 4), 5.79 (d, 2H, 2, 6), 7.79 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{d}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  = 14.3 (4C,  $\text{CH}_3$ ), 22.3, 27.2, 30.2, 32.4, 32.6 (20C,  $\text{CH}_2$ ), 36.5 (2C, CH), 57.5 (2C,  $\text{NCH}_2$ ), 92.3 (1C, 4), 93.8 (2C, 2, 6), 151.8 (1C, 1), 159.8 (2C, 3, 5).

FD-MS:  $m/z$  (%) = 517(100)[ $\text{M}^{+*}$ ].

$\text{C}_{34}\text{H}_{63}\text{NO}_2$	Ber. [%]	C: 78.70	H: 12.23	N: 2.70
(517.9)	Gef. [%]	C: 78.50	H: 12.38	N: 2.65.

5.18.2 (*E*)-1-[4-(Dihexylamino)phenyl]-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen 62



Ansatz: 3.0 g (7.1 mmol) (*E*)-1-[4-(Dihexylamino)phenyl]-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen in 150 ml Methylenchlorid, 27 ml (27 mmol) BBr<sub>3</sub>-Lösung. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Petrolether (80-100 °C). Ausb.: 2.61 g (93 %) hellgelbes Pulver; Smp.: 112 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 2980, 2950, 2860, 1600, 1530, 1380, 1200, 1150, 840.

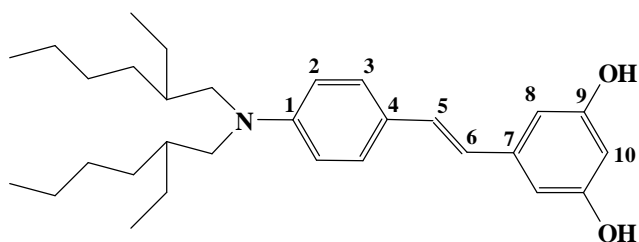
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.25 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 6.09 (t, 1H, 10), 6.35 (d, 2H, 8), 6.69, 6.87 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.6 Hz), 7.33, 6.58 (AA'BB', 4H, 2, 3), 9.19 (s, 2H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.1 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.9, 27.3, 31.7 (8C, CH<sub>2</sub>), 51.1 (2C, NCH<sub>2</sub>), 101.4 (1C, 10), 105.7 (2C, 8), 111.8 (2C, 2), 123.0, 129.8 (2C, 5, 6), 124.2 (1C, 4), 128.0 (2C, 3), 141.1 (1C, 7), 147.9 (1C, 1), 156.8 (2C, 9).

EI-MS: m/z (%) = 395(86)[M<sup>+</sup>], 325(100)[M - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 254(44)[M - 2 C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>].

C <sub>26</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>2</sub>	Ber. [%]	C: 78.93	H: 9.43	N: 3.45
(395.6)	Gef. [%]	C: 79.18	H: 9.65	N: 3.46.

5.18.3 (*E*)-1-{4-[Bis(2-ethylhexyl)amino]phenyl}-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen 63



Ansatz: 1.3 g (2.7 mmol) (*E*)-1-{4-[Bis(2-ethylhexyl)amino]phenyl}-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen in 70 ml Methylenchlorid, 7 ml (7 mmol) BBr<sub>3</sub>-Lösung. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (6×30 cm) mit Petrolether (40-70 °C)/Essigsäureethylester (2 : 1) gereinigt. Ausb.: 0.76 g (62 %) rotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3350, 2950, 2900, 2840, 1580, 1500, 1450, 1350, 1180, 1150, 960, 820.

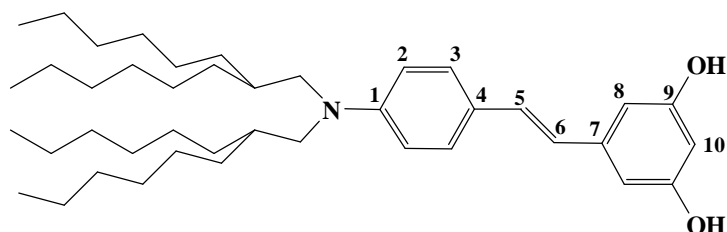
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.88 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH), 3.21 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 6.24 (t, 1H, 10), 6.53 (d, 2H, 8), 6.61, 7.32 (AA'BB', 4H, 2, 3), 6.71, 6.94 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 10.7, 14.1 (4C, CH<sub>3</sub>), 23.2, 24.0, 28.7, 30.7 (8C, CH<sub>2</sub>), 36.8 (2C, CH), 56.4 (2C, NCH<sub>2</sub>), 101.3 (1C, 10), 105.6 (2C, 8), 112.6 (2C, 2), 123.0, 129.7 (2C, 5, 6), 124.0 (1C, 4), 127.7 (2C, 3), 141.1 (1C, 7), 148.1 (1C, 1), 156.8 (2C, 9).

EI-MS: m/z (%) = 451(37)[M<sup>+</sup>], 352(100)[M - C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>], 254(30)[M - 2C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>].

C <sub>30</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>2</sub>	Ber. [%]	C: 79.79	H: 10.04	N: 3.11
(451.7)	Gef. [%]	C: 79.91	H: 10.33	N: 3.02.

#### 5.18.4 (*E*)-1-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}-2-(3,5-dihydroxyphenyl)-ethen 64



Ansatz: 3.24 g (5 mmol) (*E*)-1-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}-2-(3,5-dimethoxyphenyl)-ethen in 150 ml Methylenchlorid, 20 ml (20 mmol) BBr<sub>3</sub>-Lösung. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (6x30 cm) mit Petrolether (40-70 °C)/Essigsäureethylester (3 : 1). Ausb.: 1.94 g (63 %) orangefarbenes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3350, 2950, 2900, 1590, 1500, 1450, 1150, 940, 810.

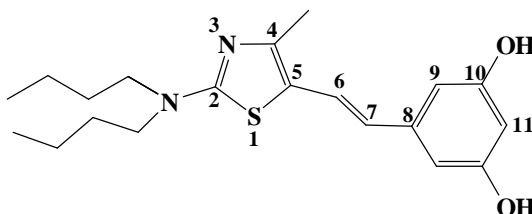
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 1.90 (m, 2H, CH), 3.19 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 6.07 (t, 1H, 10), 6.34 (d, 2H, 8), 6.71, 6.87 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz), 6.62, 7.33 (AA'BB', 4H, 2, 3), 9.16 (s, 2H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.1 (4C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.5, 29.9, 31.7, 31.9 (20C, CH<sub>2</sub>), 35.6 (2C, CH), 56.8 (2C, NCH<sub>2</sub>), 101.4 (1C, 10), 105.7 (2C, 8), 112.6 (2C, 2), 123.0, 129.8 (2C, 5, 6), 124.1 (1C, 4), 127.7 (2C, 3), 141.2 (1C, 7), 148.1 (1C, 1), 156.8 (2C, 9).

EI-MS:  $m/z$  (%) = 620(67)[ $M^{+*} + H$ ], 436(100)[ $M^+ - C_{13}H_{27}$ ], 83(100).

$C_{42}H_{69}NO_2$	Ber. [%]	C: 81.36	H: 11.22	N: 2.27
(620.1)	Gef. [%]	C: 81.13	H: 11.36	N: 2.10.

### 5.18.5 (*E*)-1-[2-(Dibutylamino)-4-methyl-1,3-thiazol-5-yl]-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen 65



Ansatz: 1.94 g (5 mmol) (*E*)-1-[2-(Dibutylamino)-4-methyl-1,3-thiazol-5-yl]-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen in 150 ml Methylenchlorid, 20 ml (20 mmol)  $BBr_3$ -Lösung. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Petrolether (80-110 °C)/Chloroform (3 : 1). Ausb.: 440 mg (30 %) hellbraunes Pulver; Smp.: 105 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3300, 2940, 2910, 2840, 1590, 1560, 1450, 1430, 1320, 1100, 1010, 940.

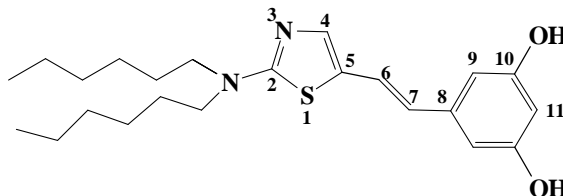
$^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ , 200 MHz):  $\delta$  = 0.90 (t, 6H, Butyl- $CH_3$ ), 1.28 (m, 4H,  $\gamma$ - $CH_2$ ), 1.56 (m, 4H,  $\beta$ - $CH_2$ ), 2.20 (s, 3H,  $CH_3$ ), 3.37 (t, 4H,  $NCH_2$ ), 6.06 (t, 1H, 11), 6.09, 7.03 (AB, 2H, 6, 7,  $^3J$  = 16.6 Hz), 6.30 (d, 2H, 9), 9.14 (s, 2H, OH).

$^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_3$ , 50 MHz):  $\delta$  = 13.5 (2C, Butyl- $CH_3$ ), 15.2 (1C,  $CH_3$ ), 19.4 (2C,  $\gamma$ - $CH_2$ ), 28.9 (2C,  $\beta$ - $CH_2$ ), 50.1 (2C,  $NCH_2$ ), 101.4 (1C, 11), 103.7 (2C, 9), 117.8 (1C, 5), 119.0, 124.0 (2C, 6, 7), 149.1 (1C, 8), 148.3 (1C, 4), 165.9 (2C, 10), 168.3 (1C, 2).

FD-MS:  $m/z$  (%) = 360(100)[ $M^{+*}$ ].

$C_{20}H_{28}N_2O_2S$	Ber. [%]	C: 66.62	H: 7.83	N: 7.77	S: 9.01
(360.5)	Gef. [%]	C: 66.59	H: 7.91	N: 7.91	S: 9.18.

5.18.6 (*E*)-1-[2-(Dihexylamino)-1,3-thiazol-5-yl]-2-(3,5-dihydroxyphenyl)-  
ethen 66



Ansatz: 4.3 g (10 mmol) (*E*)-1-[2-(Dihexylamino)-1,3-thiazol-5-yl]-2-(3,5-dimethoxyphenyl)-ethen in 300 ml Methylenchlorid, 55 ml (55 mmol) BBr<sub>3</sub>-Lösung. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Petrolether (80-110 °C)/Toluol (1 : 1). Ausb.: 1.2 g (30 %) hellbraune, glasartige Substanz; Smp.: 80 °C (Zersetzung).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3400, 2940, 2920, 2850, 1610, 1580, 1540, 1460, 1440, 1360, 1300, 1150, 1010, 990, 940, 840.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.46 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 6.21 (t, 1H, 11), 6.30, 7.11 (AB, 2H, 7, 6, <sup>3</sup>J = 16.6 Hz), 6.44 (d, 2H, 9), 7.12 (s, 1H, 4).

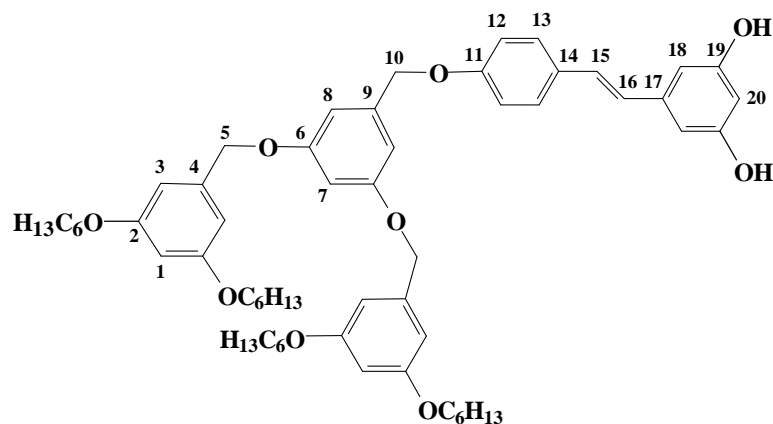
<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.2 (2C, CH<sub>3</sub>), 23.2, 26.2, 28.0, 32.3 (8C, CH<sub>2</sub>), 52.1 (2C, NCH<sub>2</sub>), 102.6 (1C, 11), 105.3 (2C, 9), 120.8 (1C, 5), 126.3 (2C, 6, 7), 140.6 (1C, 8), 141.3 (1C, 4), 159.7 (2C, 10), 169.6 (1C, 2).

EI-MS: m/z (%) = 402(100)[M<sup>++</sup>], 261 (32), 245 (30), 127 (21), 114 (43), 42 (80).

C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Ber. [%]	C: 68.61	H: 8.51	N: 7.43	S: 7.70
(402.6)	Gef. [%]	C: 68.43	H: 8.48	N: 7.23	S: 7.50.

## 5.19 Spaltung der Allylschutzgruppen

### 5.19.1 (*E*)-1-(4-{3,5-Bis[3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy]benzyloxy}phenyl)-2-{3,5-dihydroxyphenyl}ethen 44



2.59 g (2.56 mmol) (*E*)-1-[3,5-Bis(allyloxy)phenyl]-2-{4-[3,5-bis(3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy)benzyloxy]phenyl}ethen werden unter Stickstoffatmosphäre in 30 ml wasserfreiem THF gelöst und mit 255 mg (0.242 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> versetzt. Nach fünf Minuten werden 191 mg (5.12 mmol) NaBH<sub>4</sub> hinzugegeben. Anschließend wird fünfzehn Stunden bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre gerührt, wobei der Reaktionsablauf mittels DC-Kontrolle verfolgt wird. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch Zugabe von 5 ml 1N HCl. Die Lösung wird dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Methanol. Ausb.: 2.2 g (92 %) glasartige, hellbraune Substanz.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3350, 2940, 2910, 2830, 1595, 1500, 1450, 1370, 1295, 1150, 1060, 830.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.88 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (m, 8H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.74 (m, 8H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.91 (t, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.93 (s, 4H, 5), 4.98 (s, 2H, 10), 6.21 (t, 1H, 20), 6.39 (t, 2H, 1), 6.51 (d, 2H, 18), 6.53 (d, 4H, 3), 6.54 (t, 1H, 7), 6.65 (d, 2H, 8), 6.79, 6.95 (AB, 2H, 15, 16, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz), 6.93, 7.38 (AA'BB', 4H, 12, 13, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz).

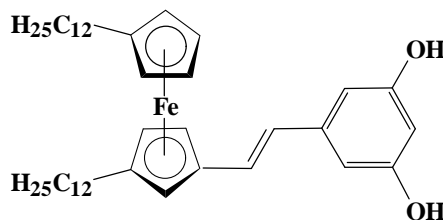
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 (4C, CH<sub>3</sub>), 22.6, 25.7, 29.2, 31.6 (16C, CH<sub>2</sub>), 68.3 (4C, OCH<sub>2</sub>), 70.1 (1C, 10), 70.3 (2C, 5), 101.2 (2C, 1), 101.8 (1C, 7), 102.1 (1C, 20), 106.0 (6C, 3, 18), 106.6 (2C, 8), 115.2 (2C, 12), 126.3, 129.0 (2C, 15, 16), 127.9 (2C, 13), 130.3 (1C, 14), 139.1 (2C, 4), 139.4 (1C, 9), 140.6 (1C, 17), 157.1 (2C, 19), 158.5 (1C, 11), 160.3 (2C, 6), 160.6 (4C, 2).

FD-MS: m/z (%) = 931(100)[M<sup>+</sup>].



C<sub>59</sub>H<sub>78</sub>O<sub>9</sub> Ber. [%] C: 76.09 H: 8.44  
 (931.3) Gef. [%] C: 76.21 H: 8.53.

**5.19.2** (*E*)-1-{(3,1'-Didodecyl)ferrocenyl}-2-(3,5-dihydroxyphenyl)-  
 ethen 68



590 mg (0.80 mmol) (*E*)-1-[3,5-Bis(allyloxy)phenyl]-2-[(3,1'-didodecyl)ferrocenbenzyl]ethen werden unter Stickstoffatmosphäre in 10 ml wasserfreiem THF gelöst und mit 180 mg (0.155 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> versetzt. Nach fünf Minuten werden 90 mg (2.37 mmol) NaBH<sub>4</sub> hinzugegeben. Anschließend wird 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Reaktionsablauf mittels DC-Kontrolle verfolgt wird. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch Zugabe von 5 ml 1 N HCl. Die Lösung wird dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (3×15 cm) mit Petrolether/Essigsäureethylester (25 : 1). Ausb.: 220 mg (41 %) rotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3300, 3070, 2960, 2900, 2840, 1600, 1580, 1450, 1320, 1160, 1000, 900, 820, 730.

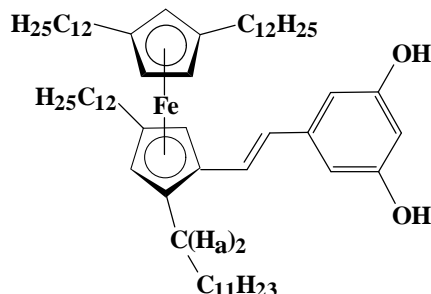
<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.54 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.28 (t, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.35 (m, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.93 (m, 4H, Ferrocen), 4.12 (m, 1H, Ferrocen), 4.32 (m, 2H, Ferrocen), 6.25 (t, 1H, arom. H), 6.47 (d, 2H, arom. H), 6.55, 6.75 (AB, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz), 8.09 (s, 1H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 14.1 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 29.3, 29.7, 31.2, 31.9 (22C, CH<sub>2</sub>, teilweise überlagert), 66.7, 67.7, 68.9, 69.3, 69.9 (7C, CH Ferrocen), 82.1, 90.3, 91.0 (3C, C<sub>q</sub>, Ferrocen), 101.3, 105.3 (3C, arom. C-H), 124.6, 128.4 (2C, olefin. C), 140.8, 156.8 (3C, arom. C<sub>q</sub>).

FD-MS: m/z (%) = 656(100)[M<sup>+</sup>].

C<sub>42</sub>H<sub>64</sub>O<sub>2</sub>Fe Ber. [%] C: 76.80 H: 9.82  
 (656.8) Gef. [%] C: 76.60 H: 9.68.

5.19.3 (*E*)-1-(3,5-Dihydroxyphenyl)-2-{2,4,1',3'-tetradodecylferrocenyl}ethen 69



320 mg (0.30 mmol) (*E*)-1-[3,5-Bis(allyloxy)phenyl]-2-[(2,4,1',3'-tetradodecyl)ferrocenyl]ethen werden unter Stickstoffatmosphäre in 5 ml wasserfreiem THF gelöst und mit 70 mg (0.06 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> versetzt. Nach fünf Minuten werden 34 mg (0.90 mmol) NaBH<sub>4</sub> hinzugegeben. Anschließend wird 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Reaktionsablauf mittels DC-Kontrolle verfolgt wird. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch Zugabe von 5 ml 1 N HCl. Die Lösung wird dreimal mit je 50 ml Petrolether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (3×15 cm) mit Petrolether/Essigsäureethylester (100 : 1). Ausb.: 120 mg (41 %) rotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3350, 2950, 2900, 2830, 1450, 1370, 1150, 1000, 940, 820.

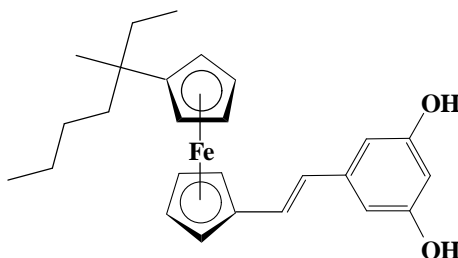
<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.87 (t, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 2.26 (m, 6H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.44 (m, 1H, H<sub>a1</sub>), 2.57 (m, 1H, H<sub>a2</sub>), 3.70 (m, 3H, Ferrocen), 3.93 (m, 1H, Ferrocen), 4.28 (m, 1H, Ferrocen), 6.24 (t, 1H, arom. H), 6.49 (d, 2H, arom. H), 6.53, 6.85 (AB, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz), 8.15 (s, 1H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 (4C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 28.0, 28.9, 29.1, 20.3, 29.4, 29.6, 29.7, 31.2, 31.3, 31.5, 31.9 (44C, CH<sub>2</sub>), 65.6, 69.2, 69.9, 70.7, 72.1 (5C, CH, Ferrocen), 79.8, 88.0, 89.1, 89.4, 89.4 (5C, C<sub>q</sub> Ferrocen), 101.1, 105.2 (3C, arom. C-H), 124.4, 127.2 (2C, olefin C), 141.4, 157.1 (3C, arom. C<sub>q</sub>).

FD-MS: m/z (%) = 993(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>66</sub> H <sub>112</sub> O <sub>2</sub> Fe	Ber. [%]	C: 79.79	H: 11.36
(993.5)	Gef. [%]	C: 79.50	H: 11.66.

## 5.20 (*E*)-1-(3,5-Dihydroxyphenyl)-2-{1'-[(1-ethyl-1-methyl)pentyl]-ferrocenyl}ethen 67



Zu einer Lösung von 930 mg (5 mmol) Diphenylphosphin in 4 ml wasserfreiem THF werden bei 0 °C unter Argonatmosphäre 1.8 ml (4.86 mmol) einer 2.7 molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan zugetropft. Innerhalb von 30 Minuten läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und tropft eine Lösung von 230 mg (0.5 mmol) (*E*)-1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-2-{1'[(1-ethyl-1-methyl)pentyl]ferrocenyl}ethen in 2 ml THF zu. Anschließend wird sechs Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Nachdem mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert wurde, wird mit 20 ml Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (3×25 cm) mit einer Mischung aus Petrolether (40-70 °C)/Essigsäureethylester (10 : 1). Ausb.: 150 mg (56 %) rotes Öl.

IR (NaCl, in Substanz):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3350, 3070, 2950, 2910, 2850, 1580, 1450, 1410, 1240, 1150, 1010, 950, 820.

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.72 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.84 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.4 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (m, 2H, Ferrocen), 4.06 (m, 2H, Ferrocen), 4.25 (m, 2H, Ferrocen), 4.47 (m, 2H, Ferrocen), 6.24 (t, 1H, arom. H), 6.45 (d, 2H, arom. H), 6.58, 6.83 (AB, 2H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 8.9, 14.4, 25.6 (3C, CH<sub>3</sub>), 24.1, 26.9, 33.6, 40.6 (4C, CH<sub>2</sub>), 36.4 (1C, C<sub>q</sub>, alkyl), 67.7, 67.8, 68.0, 68.8, 70.1 (8C, CH Ferrocen), 84.1, 101.8 (2C, C<sub>q</sub>, Ferrocen), 102.2, 105.1 (3C, arom. C-H), 127.0, 127.6 (2C, olefin. C), 140.9, 159.5 (3C, arom. C<sub>q</sub>).

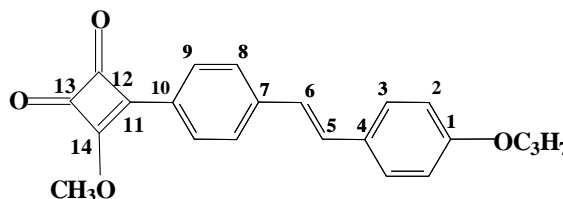
FD-MS: m/z (%) = 432(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Fe	Ber. [%]	C: 72.22	H: 7.46
(432.4)	Gef. [%]	C: 72.29	H: 7.27.

## 5.21 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Semiquadratsäureester

Zu einer Lösung der zu lithiierenden Verbindung in wasserfreiem Diethylether oder wasserfreiem THF wird unter Argonatmosphäre in einer zuvor ausgeheizten Apparatur bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  n-Butyllithium (2.7 M in Hexan) zugetropft. Hierbei tritt eine Rotfärbung auf. Man rührt 30 Minuten, wobei die Temperatur des Kältebades nicht über  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  steigt. Anschließend führt man die Lösung in einen Kolben über, in dem sich eine auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von Dimethoxycyclobutendion in wasserfreiem THF befinden. Die Lösung, die sofort eine tiefrote Farbe annimmt, wird innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Danach bricht man die Reaktion mit 15 ml 5 %iger Ammoniumchlorid-Lösung ab, extrahiert zweimal mit je 250 ml Diethylether, wäscht mit gesättigter NaCl-Lösung und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Anschließend nimmt man den roten Rückstand mit 50 ml Dichlormethan auf und gibt einige Tropfen konz. HCl hinzu. Die Lösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt.

### 5.21.1 (*E*)-3-Methoxy-4-{4-[2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]phenyl}cyclobuten-1,2-dion 81



Ansatz: 1.22 g (3.83 mmol) (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-(4-propoxyphenyl)ethen in 290 ml Diethylether, 0.71 g (5 mmol) Dimethoxycyclobutendion in 130 ml THF, 2.5 ml n-Butyllithium-Lösung (6.75 mmol). Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (8×32 cm) mit Toluol/Essigsäureethylester (19 : 1) und anschließender Umkristallisation aus Petrolether (80-110  $^{\circ}\text{C}$ ) werden gelbe Kristalle erhalten. Ausb.: 362 mg (27 %); Smp.:  $216\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2950, 2850, 1780, 1745, 1580, 1500, 1375, 1250, 1050, 960, 835.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 1.03 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.83 (m, 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.93 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.57 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.17, 6.94 (AB, 2H, 5, 6,  $^3\text{J} = 15.9\text{ Hz}$ ), 6.89, 7.44 (AA'BB', 2H, 2, 3), 7.55, 7.96 (AA'BB', 4H, 8, 9).

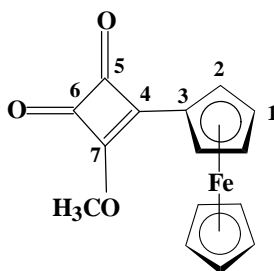
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  = 10.8 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6 ( $\beta\text{-CH}_2$ ), 61.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 69.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 114.8 (2C, 2), 125.1 (1C, 5), 126.1 (1C, 10), 126.8 (2C, 8), 128.3 (4C, 9, 3), 129.3 (1C, 4), 131.6 (1C, 6), 142.7 (1C, 7), 159.7 (1C, 1), 173.4 (1C, 11), 192.0 (1C, 14), 192.8 (1C, C=O), 194.2 (1C, C=O).

EI-MS:  $m/z$  (%) = 348(100)[ $M^{+*}$ ], 292(78)[ $M - 2CO$ ], 277(40)[ $M - 2CO - 2C_3H_7$ ].

$C_{22}H_{20}O_4$  Ber. [%] C: 75.83 H: 6.07  
(348.5) Gef. [%] C: 75.85 H: 6.03.

UV ( $CHCl_3$ ,  $1.44 \cdot 10^{-5}$  M, 1 cm Küvette):  
 $\lambda_{max} = 393$  nm,  $\epsilon = 3.63 \cdot 10^4$  l/(mol·cm).

### 5.21.2 3-Ferrocenyl-4-methoxycyclobuten-1,2-dion 84



Ansatz: 372 mg (2 mmol) Ferrocen in 20 ml THF, 269 mg (5 mmol) Dimethoxycyclobutendion in 60 ml THF, 2.2 ml n-Butyllithium-Lösung (3.74 mmol). Nach Säulenfiltration an Kieselgel (8×12 cm) mit Toluol/Essigsäureethylester (20 : 1) werden dunkelrote Kristalle erhalten. Ausb.: 80 mg (14 %); Smp.: 180 °C (Zersetzung).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 1780, 1740, 1720, 1610, 1595, 1480, 1370, 1350, 1330, 1040, 1010, 905, 805.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta = 4.17$  (s, 5H, unsubst. Fünfring), 4.50 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 4.64, 4.92 (AA'BB', 4H, 1, 2).

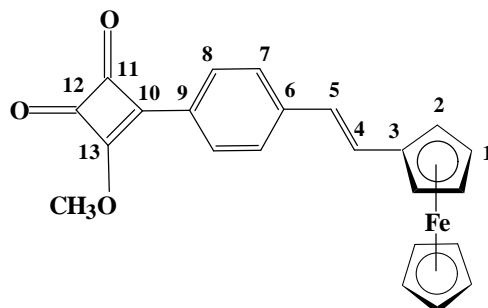
$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 50 MHz):  $\delta = 61.2$  (1C,  $OCH_3$ ), 67.2 (1C, 3), 68.9, 73.0 (4C, 1, 2), 70.5 (5C, unsubst. Fünfring), 180.2 (1C, 4), 191.2 (1C, 7), 192.2 (1C, C=O), 194.4 (1C, C=O).

FD-MS:  $m/z$  (%) = 296(100)[ $M^{+*}$ ].

$C_{15}H_{12}O_3Fe$  Ber. [%] C: 60.84 H: 4.08  
(296.1) Gef. [%] C: 60.77 H: 4.28.

UV ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 502$  nm.

5.21.3 (*E*)-3-{4-[2-Ferrocenylethenyl]phenyl}-4-methoxycyclobuten-1,2-dion 85



Ansatz: 3.67 g (10.0 mmol) (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-ferrocenylethen in 150 ml THF, 1.8 g (12.6 mmol) Dimethoxycyclobutendion in 500 ml THF, 6.6 ml *n*-Butyllithium-Lösung (17.8 mmol). Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (6×20 cm) mit Toluol/Essigsäureethylester (15 : 1) und anschließendem Waschen mit Petrolether (40-70 °C) werden rotbraune Kristalle erhalten. Ausb.: 550 mg (14 %); Smp.: 214 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1770, 1730, 1610, 1580, 1440, 1350, 1030, 1010, 810.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 4.14 (s, 5H, unsubst. Fünfring), 4.34, 4.48 (AA'BB', 4H, 1, 2), 4.58 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.67, 7.04 (AB, 2H, 4, 5, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz), 7.50, 7.96 (AA'BB', 4H, 7, 8).

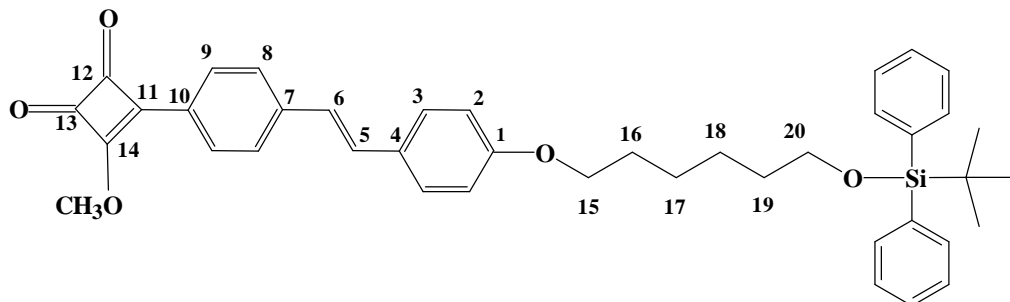
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 61.7 (1C, OCH<sub>3</sub>), 67.4, 69.8 (4C, 1, 2), 70.5 (5C, unsubstituierter Fünfring), 82.3 (1C, 3), 124.7 (1C, 4), 125.6 (1C, 9), 126.2 (2C, 7), 128.3 (2C, 8), 131.2 (1C, 5), 142.7 (1C, 6), 173.4 (1C, 10), 191.9 (1C, 13), 192.9 (1C, C=O), 194.0 (1C, C=O).

FD-MS: m/z (%) = 398(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Fe	Ber. [%]	C: 69.37	H: 4.55
(398.2)	Gef. [%]	C: 69.29	H: 4.50.

UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 505 nm.

5.21.4 (*E*)-3-{4-[2-(4-[6-(*t*-Butyldiphenylsilyloxy)hexyloxy]phenyl)ethenyl]-phenyl}-4-methoxycyclobuten-1,2-dion 82



Ansatz: 3.07 g (5 mmol) (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-{4-[6-(diphenyl-*t*-butylsilyloxy)hexyloxy]-phenyl}ethen in 300 ml Diethylether, 0.86 g (6 mmol) Dimethoxycyclobutendion in 120 ml THF, 3.2 ml *n*-Butyllithium-Lösung (8.64 mmol). Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (8×10 cm) mit Toluol/Essigsäureethylester (19 : 1) und anschließender Umkristallisation aus Petrolether (80-110 °C) werden 610 mg einer gelben kristallinen Substanz erhalten. Ausb.: 19 %; Smp.: 216 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 1920, 1775, 1740, 1580, 1500, 1430, 1375, 1250, 1100, 1090, 1020, 830.

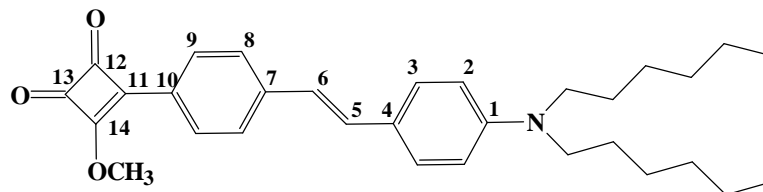
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.03 (s, 9H, *tert*-Butyl CH<sub>3</sub>), 1.43 (m, 4H, 17, 18), 1.57 (m, 2H, 19), 1.77 (m, 2H, 16), 3.66 (t, 2H, 20), 3.95 (t, 2H, 15), 4.58 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.88, 7.45 (AA'BB', 4H, 2, 3), 6.95, 7.19 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz), 7.36 (m, 6H, Si-Phenyl), 7.56, 7.98 (AA'BB', 4H, 8, 9), 7.66 (m, 4H, Si-Phenyl).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 19.2 (C<sub>q</sub>, *tert*-Butyl), 25.5, 25.8 (2C, 17, 18), 26.9 (3C, CH<sub>3</sub>), 29.7 (1C, 19), 32.4 (1C, 16), 61.7 (1C, OCH<sub>3</sub>), 63.8 (1C, 20), 68.0 (1C, 15), 114.8 (2C, 2), 125.1 (1C, 5), 126.0 (1C, 10), 126.7 (2C, 8), 127.5, 134.1, 134.8, 135.5 (12C, Phenylreste), 128.2 (4C, 9, 3), 129.3 (1C, 4), 131.4 (1C, 6), 142.3 (1C, 7), 159.6 (1C, 1), 173.3 (1C, 11), 191.9 (1C, 14), 192.8 (1C, C=O), 194.1 (1C, C=O).

FD-MS: m/z (%) = 644(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>41</sub> H <sub>44</sub> O <sub>5</sub> Si	Ber. [%]	C: 76.36	H: 6.88
(644.9)	Gef. [%]	C: 76.40	H: 6.91.

5.21.5 (*E*)-3-(4-{2-[4-(Dihexylamino)phenyl]ethenyl}phenyl)-4-methoxy-1,2-cyclobutendion 83



Ansatz: 0.5 g (1.1 mmol) (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-[4-(dihexylamino)phenyl]ethen in 20 ml Diethylether, 160 mg (1.12 mmol) Dimethoxycyclobutendion in 20 ml THF, 0.6 ml n-Butyllithium-Lösung (1.62 mmol). Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (4x30 cm) mit Toluol werden orangefarbene Kristalle erhalten. Ausb.: 270 mg (50 %); Smp.: 137 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3400, 2950, 2900, 2840, 1760, 1735, 1580, 1510, 1445, 1375, 1175, 1010.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.89 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.27 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 4.58 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.60, 7.38 (AA'BB', 4H, 2, 3), 6.85, 7.16 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz), 7.53, 7.97 (AA'BB', 4H, 8, 9).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.1 (2C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.8, 27.3, 31.7 (8C, CH<sub>2</sub>), 51.1 (2C, NCH<sub>2</sub>), 61.6 (1C, OCH<sub>3</sub>) 111.5 (2C, 2), 122.1 (1C, 5), 123.6 (1C, 4), 125.3 (1C, 10), 126.3 (2C, 8), 128.3, 128.4 (4C, 9, 3), 132.3 (1C, 6), 143.2 (1C, 7), 148.5 (1C, 1), 173.5 (1C, 11), 191.8 (1C, 14), 193.0 (1C, C=O), 193.9 (1C, C=O).

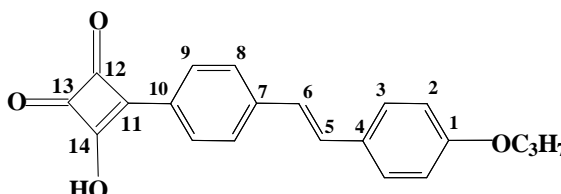
FD-MS: m/z (%) = 473(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>31</sub> H <sub>39</sub> NO <sub>3</sub>	Ber. [%]	C: 78.61	H: 8.30	N: 2.96
(473.7)	Gef. [%]	C: 78.85	H: 8.33	N: 2.94.



## 5.22 Synthese der Semiquadratsäuren

### 5.22.1 (*E*)-3-Hydroxy-4-{4-[2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]phenyl}cyclobuten-1,2-dion 86



200 mg (0.57 mmol) (*E*)-3-Methoxy-4-{4-[2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]phenyl}cyclobuten-1,2-dion werden mit 2.6 ml 2 N HCl und 8 ml Eisessig versetzt und 30 min. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend erfolgt die Zugabe von wenigen Tropfen Wasser. Die beim langsamen Abkühlen ausfallenden Kristalle werden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb.: 160 mg ( 87 %) gelbe Kristalle; Smp.: 235 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3400, 2950, 2920, 2850, 1780, 1730, 1590, 1500, 1400, 1250, 1070, 970, 840.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.96 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.71 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.93 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.17 (s, breit, OH + H<sub>2</sub>O), 7.10, 7.30 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz), 6.89, 7.54 (AA'BB', 4H, 2, 3), 7.66, 7.96 (AA'BB', 4H, 8, 9).

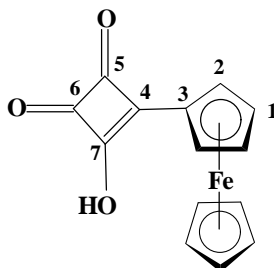
<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 10.8 (1C, CH<sub>3</sub>), 22.0 (1C,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 69.0 (1C, OCH<sub>2</sub>), 114.7 (2C, 2), 125.3 (2C, 8), 125.6 (1C, 6), 126.5 (2C, 9), 128.0 (2C, 3), 129.1 (1C, 4), 129.3 (1C, 5), 129.4 (1C, 10), 138.9 (1C, 7), 158.7 (1C, 1), 173.1 (1C, 11), 196.2 (2C, 12, 14), 205.7 (1C, 13).

EI-MS: m/z (%) = 334(88)[M<sup>+</sup>], 278(36)[M - 2CO], 236(31)[M - 2CO - 2C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 43(100)[C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]

C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Ber. [%]	C: 75.43	H: 5.43
(334.4)	Gef. [%]	C: 75.16	H: 5.46.

UV (CHCl<sub>3</sub>, 2.00·10<sup>-5</sup> M, 1 cm Küvette):  
 $\lambda_{max}$  = 388 nm,  $\epsilon$  = 2.42·10<sup>4</sup> l/(mol·cm).

### 5.22.2 3-Ferrocenyl-4-hydroxy-1,2-cyclobuten-1,2-dion 88



60 mg (0.20 mmol) 3-Ferrocenyl-4-methoxycyclobuten-1,2-dion werden 1.5 ml 2 N HCl und 4 ml Eisessig 30 min. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend erfolgt die Zugabe von wenigen Tropfen Wasser. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man eine dunkelrote kristalline Substanz. Ausb.: 40 mg (70 %); Smp.: 230 °C (Zersetzung).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3350, 1780, 1700, 1500, 1390, 1260, 1140, 1100, 930, 820.

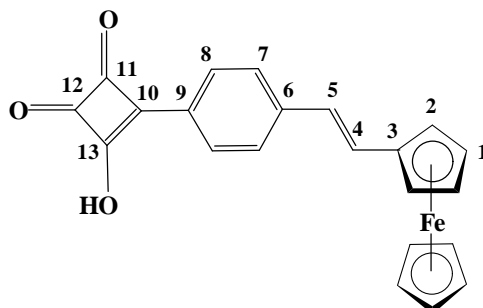
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 4.09 (s, breit, OH+ H<sub>2</sub>O), 4.15 (s, 5H, unsubst. Fünfring), 4.56, 4.83 (AA'BB', 4H, 1, 2).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 64.1 (1C, 3), 69.1, 72.9 (4C, 1, 2), 71.0 (5C, unsubst. Fünfring), 179.5 (1C, 4), 194.3 (3C, 5, 6, 7).

FD-MS: m/z (%) = 282(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Fe	Ber. [%]	C: 59.61	H: 3.57
(282.1)	Gef. [%]	C: 59.55	H: 3.42.

5.22.3 (*E*)-3-{4-[2-Ferrocenylethenyl]phenyl}-4-hydroxy-1,2-cyclobuten-  
dion 89



100 mg (0.5 mmol) (*E*)-3-{4-[2-Ferrocenylethenyl]phenyl}-3-methoxycyclobuten-1,2-dion werden mit 2 ml 2 N HCl und 6 ml Eisessig versetzt und 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Anschließend erfolgt die Zugabe von wenigen Tropfen Wasser. Nach dem Absaugen des ausgefallenen Niederschlages wird aus Toluol umkristallisiert. Ausb.: 50 mg (30 %) weinrote Kristalle die sich ab 200 °C zersetzen.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3400, 1770, 1730, 1570, 1500, 1440, 1350, 1250, 1050, 830.

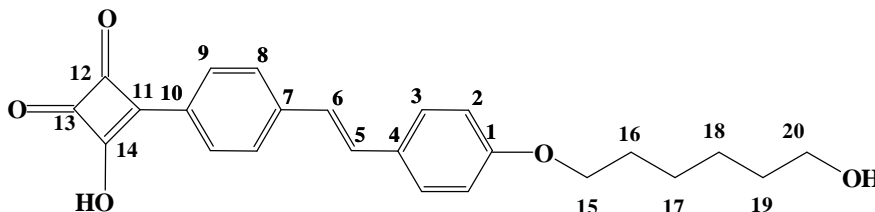
<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 4.13 (s, 5H, unsubst. Ring), 4.30, 4.56 (AA'BB', 4H, 1, 2), 7.05, 6.79 (AB, 2H, 4, 5, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz), 7.14, 7.51 (AA'BB', 4H, 8, 7).

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 67.4, 69.8 (4C, 1, 2), 70.5 (5C, unsubst. Fünfring), 69.8 (1C, 3), 125.3 (2C, 7), 126.5, 126.7 (2C, 4, 5), 128.1 (2C, 8), 132.1 (1C, 9), 138.7 (1C, 6), 176.3 (1C, 10), 198.6 (3C, 11, 12, 13).

FD-MS: m/z (%) = 384(100)[M<sup>+</sup>].

C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> Fe	Ber. [%]	C: 66.78	H: 4.20
(384.2)	Gef. [%]	C: 66.61	H: 4.33.

5.22.4 (*E*)-3-{4-[2-(4-(6-Hydroxyhexyloxy)phenyl)ethenyl]phenyl}-4-hydroxy-1,2-cyclobutendion 87



410 mg (0.64 mmol) (*E*)-3-{4-[2-(4-[6-(Diphenyl-*t*-tert-Butyl),butylsilyoxy]hexyloxy]phenyl)ethenyl]-

phenyl}-4-methoxycyclobuten-1,2-dion werden mit 2 ml 2 N HCl und 6 ml Eisessig versetzt und 40 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 3 ml Wasser. Die Lösung wird mit Methanol versetzt und filtriert. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Ausb.: 160 mg (64 %) gelbe Kristalle die sich ab 200 °C zersetzen.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3400, 2920, 2850, 1780, 1730, 1590, 1500, 1400, 1260, 1075, 1020, 840.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.40 (m, 6H, 17, 18, 19), 1.70 (m, 2H, 16), 3.39 (t, 2H, 20), 3.97 (t, 2H, 15), 4.92 (s, breit, OH + H<sub>2</sub>O), 6.93, 7.54 (AA'BB', 4H, 2, 3), 7.10, 7.30 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz), 7.66, 7.97 (AA'BB', 4H, 8, 9).

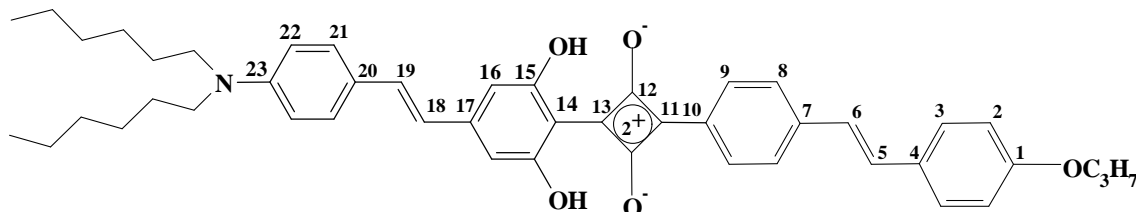
<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 25.3 (2C, 17, 18), 28.7 (1C, 19), 32.4 (1C, 16), 60.6 (1C, 20), 67.4 (1C, 11), 114.7 (2C, 2), 125.1 (2C, 8), 125.5 (1C, 6), 126.4 (2C, 9), 127.4 (1C, 4), 128.0 (2C, 3), 129.2 (1C, 5), 129.3 (1C, 10), 138.7 (1C, 7), 158.6 (1C, 1), 173.2 (1C, 11), 196.1 (2C, 12, 14), 206.6 (1C, 13).

FD-MS: m/z (%) = 749(100)[M<sub>2</sub> - 2 H<sub>2</sub>O], 374(13)[M - H<sub>2</sub>O].

C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	Ber. [%]	C: 73.45	H: 6.16
(392.5)	Gef. [%]	C: 74.08	H: 6.30.

## 5.23 Darstellung der unsymmetrischen Squaraine

### 5.23.1 (*E, E*)-1-{4-[(4-*N,N*-Dihexylaminophenyl)ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl}-3-{4-[2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]phenyl}squarain 71



67 mg (0.20 mmol) (*E*)-3-{4-[2-(4-Propoxyphenyl)ethenyl]phenyl}-4-hydroxycyclobuten-1,2-dion **86** werden mit 79 mg (0.20 mmol) (*E*)-1-(4-*N,N*-Dihexylaminophenyl)-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen **72**, 3 ml 2-Propanol und 0.7 ml Tributylorthoformiat versetzt und 25 min unter Rückfluß erhitzt. Der nach langsamen Abkühlen ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und aus 1,4-Dioxan umkristallisiert. Ausb.: 36 mg (25 %) grünes, metallisch glänzendes Pulver; Smp.: 210 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2920, 2860, 1640, 1580, 1470, 1410, 1300, 1190, 1150, 840.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.30 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.92 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.43 (s, 2H, 16), 6.60, 7.44 (AA'BB', 4H, 21, 22), 6.72, 7.42 (AB, 2H, 18, 19, <sup>3</sup>J = 15.8 Hz), 6.89, 7.47 (AA'BB', 4H, 2, 3), 6.98, 7.26 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz), 7.58, 8.16 (AA'BB', 4H, 8, 9), 12.87 (s, 2H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR-Messung aufgrund mangelnder Löslichkeit nicht möglich.

FD-MS: m/z (%) = 714(100)[M<sup>+</sup> + 2H].

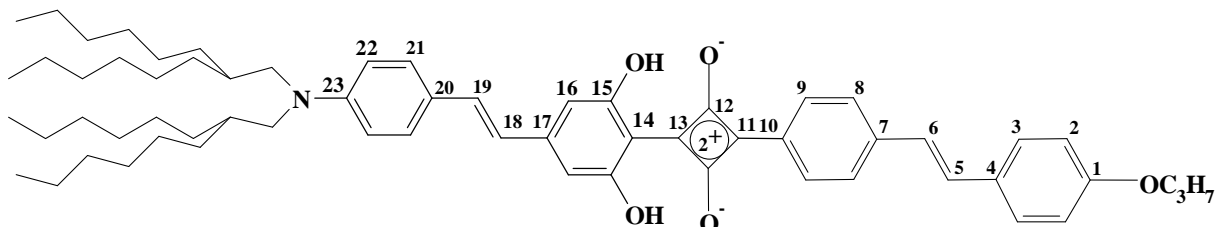
C <sub>47</sub> H <sub>53</sub> NO <sub>5</sub>	Ber. [%]	C: 79.28	H: 7.79	N: 1.96
(711.9)	Ber. [%]	C: 78.28	H: 7.80	N: 1.94 (1% H <sub>2</sub> O)vgl. [72]
	Gef. [%]	C: 78.38	H: 7.90	N: 1.85.

UV/Vis/NIR :

CHCl<sub>3</sub> :  $\lambda_{max}$  = 781 nm,

Cyclohexan :  $\lambda_{max}$  = 738 nm.

5.23.2 (*E, E*)-1-{{4-[4-Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}ethenyl}-2,6-dihydroxyphenyl}-3-{4-[2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]phenyl}squarain 72



50 mg (0.15 mmol) (*E*)-3-{4-[2-(4-Propoxyphenyl)ethenyl]phenyl}-4-hydroxycyclobuten-1,2-dion **86** werden mit 94 mg (0.15 mmol) (*E*)-1-{{4-[N,N-Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}-2-(3,5-dihydroxy-phenyl)ethen **64**, 2.5 ml 2-Propanol und 0.5 ml Tributylorthoformiat versetzt und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit Aceton gewaschen. Ausb.: 14 mg (10 %) grünes, metallisch glänzendes Pulver; Smp.: 200 °C (Zersetzung).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2900, 2840, 1630, 1570, 1500, 1470, 1410, 1320, 1290, 1180, 1130, 830.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.87 (m, 15H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.27 (d, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.84 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.36 (s, 2H, 16), 6.61, 7.40 (AA'BB', 4H, 21, 22), 6.66, 7.36 (AB, 2H, 18, 19, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz), 7.42, 6.82 (AA'BB', 4H, 2, 3), 6.90, 7.19 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz), 7.50, 8.07 (AA'BB', 4H, 8, 9), 12.82 (s, 2H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 10.4, 14.1 (5C, CH<sub>3</sub>), 22.6, 22.7, 26.5, 29.8, 31.7, 31.8 (21C, CH<sub>2</sub>), 36.0 (2C, CH), 56.7 (2C, NCH<sub>2</sub>), 69.6 (1C, OCH<sub>2</sub>), 106.7 (2C, 16), 112.9 (2C, 22), 114.8 (1C, 14), 115.0 (2C, 2), 122.1 (1C, 18), 123.1 (1C, 20), 125.5 (1C, 6), 127.1 (2C, 8), 128.6 (3C, 3, 10), 129.3 (1C, 4), 130.0 (2C, 9), 130.6 (2C, 21), 132.6 (1C, 5), 140.7 (1C, 19), 143.7 (1C, 7), 150.7 (1C, 23), 158.7 (1C, 17), 160.7 (1C, 1), 165.6 (2C, 15), 167.9 (1C, 11), 182.8 (2C, 12), 187.8 (1C, 13).

FD-MS: m/z (%) = 1876(2)[M<sub>2</sub><sup>+</sup> + 4H], 938(100)[M<sup>+</sup> + 2H].

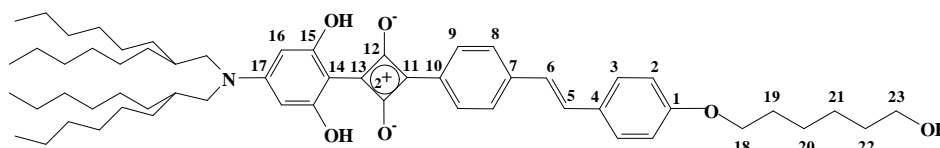
C <sub>63</sub> H <sub>85</sub> NO <sub>5</sub>	Ber. [%]	C: 80.80	H: 9.15	N: 1.50
(936.4)	Ber. [%]	C: 80.00	H: 9.17	N: 1.48 (1% H <sub>2</sub> O)
	Gef. [%]	C: 79.86	H: 9.15	N: 1.46.

UV/Vis/NIR :

CHCl<sub>3</sub> :  $\lambda_{max}$  = 791 nm.

Cyclohexan :  $\lambda_{max}$  = 744 nm.

**5.23.3** (*E*)-1-{4-[2-(4-(6-Hydroxyhexyloxy)phenyl)ethenyl]phenyl}-3-{4-[bis(2-hexyloctyl)]amino-2,6-dihydroxyphenyl}squarain **73**



4 mg (0.01 mmol) (*E*)-3-{4-[2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}-4-hydroxycyclobuten-1,2-dion **87** werden in 2.5 ml 2-Propanol aufgenommen. Anschließend gibt man 5 mg ( $9.6 \cdot 10^{-6}$  mol) N,N-Bis(2-hexyloctyl)-3,5-dihydroxyanilin **61** und 0.5 ml Tributylorthoformiat hinzu und erhitzt 45 min unter Rückfluß. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit Methanol gewaschen. Ausb.: 1 mg (10 %) grünes, metallisch glänzendes Pulver.

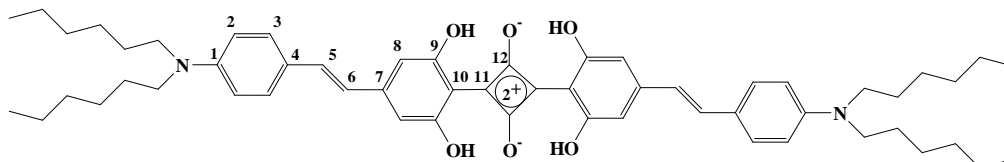
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.50 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 2H, CH), 3.35 (d, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.65 (t, 2H, 23), 3.97 (t, 2H, 18), 5.83 (s, 2H, 16), 6.87, 7.45 (AA'BB', 4H, 2, 3), 6.96, 7.18 (AB, 2H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz), 7.54, 8.06 (AA'BB', 4H, 8, 9), 12.97 (s, 2H, OH).

FD-MS: m/z (%) = 892(100)[M<sup>+</sup>\*]

C<sub>58</sub>H<sub>85</sub>NO<sub>6</sub> (892.3).

## 5.24 Darstellung der symmetrischen Squaraine

### 5.24.1 (*E, E*)-Bis{4-{2-[4-(dihexylamino)phenyl]ethenyl}-2,6-dihydroxyphenyl}squarain **2**



0.5 g (1.26 mmol) (*E*)-1-[4-(Dihexylamino)phenyl]-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen **62** und 145 mg (1.27 mmol) Quadratsäure, 6 ml Toluol und 1.5 ml n-Butanol werden 3.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des entstehenden Reaktionswassers wird ein Filterpapier mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwischen Rundkolben und Rückflußkühler angebracht. Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wäscht man den anfallenden Feststoff mit Methanol, Aceton und Petrolether. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan. Ausb.: 70 mg (13 %) goldfarbenes Pulver; Smp.: 220 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2940, 2900, 2830, 1610, 1560, 1500, 1400, 1320, 1240, 1170, 1150, 1000, 940, 800.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.83 (t, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 8H, CH<sub>2</sub>) 3.22 (t, 8H, NCH<sub>2</sub>), 6.45 (s, 4H, 8), 6.54, 7.36 (AA'BB', 8H, 2, 3), 6.65, 7.26 (AB, 4H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 16.8 Hz), 10.93 (s, 4H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR aufgrund mangelnder Löslichkeit nicht möglich.

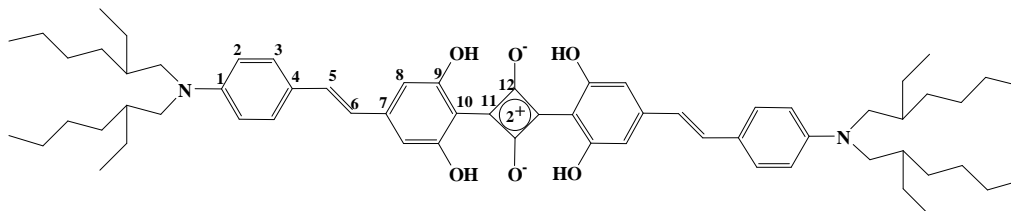
FD-MS: m/z (%) = 869(100)[M<sup>+</sup>], 435(27)[M<sup>2+</sup>].

C <sub>56</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ber. [%]	C: 77.38	H: 8.35	N: 3.22
(869.2)	Ber. [%]	C: 76.61	H: 8.38	N: 3.19 (1% H <sub>2</sub> O)
	Gef. [%]	C: 76.01	H: 8.38	N: 3.30.

UV/Vis/NIR (CHCl<sub>3</sub>, 1.68·10<sup>-5</sup> M, 1 mm Küvette):  
 $\lambda_{max}$  = 891 nm,  $\epsilon$  = 2.07·10<sup>5</sup> l/(mol·cm).



5.24.2 (*E, E*)-Bis(4-[2-{4-[bis(2-ethylhexyl)amino]phenyl}ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl)squarain **3**



1.29 g (2.86 mmol) (*E*)-1-{4-[Bis(2-ethylhexyl)amino]phenyl}-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen **63**, 160 mg (1.55 mmol) Quadratsäure, 6 ml Toluol und 1.5 ml n-Butanol werden 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des entstehenden Reaktionswassers wird ein Filterpapier mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwischen Rundkolben und Rückflußkühler angebracht. Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wäscht man den anfallenden Feststoff mit Aceton. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (5x20 cm) mit Chloroform. Ausb.: 140 mg (10 %) violettes, metallisch glänzendes Pulver; Smp.: 175 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2940, 2900, 2830, 1610, 1550, 1500, 1450, 1400, 1320, 1240, 1180, 1150, 1000, 950, 800.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.83 (m, 24H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 1.77 (m, 4H, CH), 3.21 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>), 6.40 (s, 4H, 8), 6.58, 7.34 (AA'BB', 8H, 2, 3), 6.61, 7.24 (AB, 4H, 5, 6, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz), 10.97 (s, 4H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 10.4, 14.1 (8C, CH<sub>3</sub>), 23.1, 23.3, 28.7, 30.6 (16C, CH<sub>2</sub>), 37.1 (4C, CH), 56.3 (4C, NCH<sub>2</sub>), 107.0 (4C, 8), 110.3 (2C, 10), 112.6 (4C, 2), 122.0 (2C, 6), 123.2 (2C, 4), 129.8 (4C, 3), 137.7 (2C, 5), 149.9 (2C, 1), 153.9 (2C, 7), 162.4 (4C, 9), 167.1 (2C, 11), 181.9 (2C, 12).

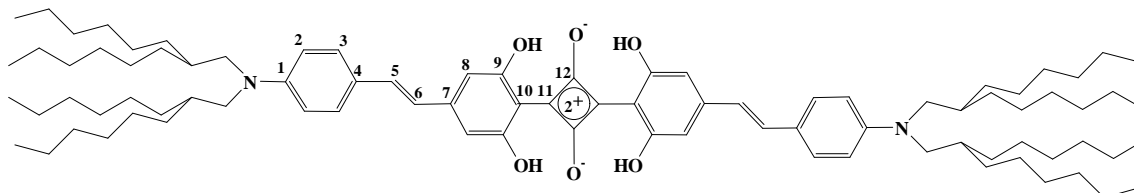
FD-MS: m/z (%) = 981(19)[M<sup>+</sup>], 491(100)[M<sup>2+</sup>].

C <sub>64</sub> H <sub>88</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ber. [%]	C: 78.33	H: 9.03	N: 2.85
(981.4)	Gef. [%]	C: 78.43	H: 9.02	N: 2.91.

UV/Vis/NIR :

CHCl<sub>3</sub> :  $\lambda_{max}$  = 894 nm.

**5.24.3** (*E,E*)-Bis{4-{2-[4-[bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl]ethenyl}-2,6-dihydroxyphenyl}squarain 4



1.48 g (2.39 mmol) (*E*)-1-{4-[Bis(2-hexyloctyl)amino]phenyl}-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen **64**, 138 mg (1.21 mmol) Quadratsäure, 5 ml Toluol und 2 ml n-Butanol werden 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des entstehenden Reaktionswassers wird ein Filterpapier mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwischen Rundkolben und Rückflußkühler angebracht. Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wäscht man den anfallenden Feststoff mit Methanol, Wasser und Aceton. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus 1,4-Dioxan. Ausb.: 200 mg (13 %) violette, metallisch glänzende Nadeln; Smp.: 169 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2910, 2840, 1620, 1560, 1500, 1470, 1400, 1320, 1240, 1180, 1150, 1000, 960, 840, 810.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 24H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 4H, CH), 3.24 (d, 8H, NCH<sub>2</sub>), 6.48 (s, 4H, 8), 6.61, 7.39 (AA'BB', 8H, 2, 3), 6.70, 7.30 (AB, 4H, 6, 5), <sup>3</sup>J = 15.9 Hz), 11.01 (s, 4H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 (8C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.4, 29.8, 31.6, 31.8 (40C, CH<sub>2</sub>), 35.8 (4C, CH), 56.6 (4C, NCH<sub>2</sub>), 107.0 (4C, 8), 110.2 (2C, 10), 112.6 (4C, 2), 121.9 (2C, 6), 123.2 (2C, 4), 129.8 (4C, 3), 137.9 (2C, 5), 150.0 (2C, 1), 154.1 (2C, 7), 162.4 (4C, 9), 167.1 (2C, 11), 182.0 (2C, 12).

FD-MS: m/z (%) = 1318(94)[M<sup>+</sup>], 659(100)[M<sup>2+</sup>].

C <sub>88</sub> H <sub>136</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ber. [%]	C: 80.18	H: 10.39	N: 2.13
(1318.1)	Ber. [%]	C: 79.39	H: 10.41	N: 2.10 (1% H <sub>2</sub> O)
	Gef. [%]	C: 79.39	H: 10.43	N: 2.06.

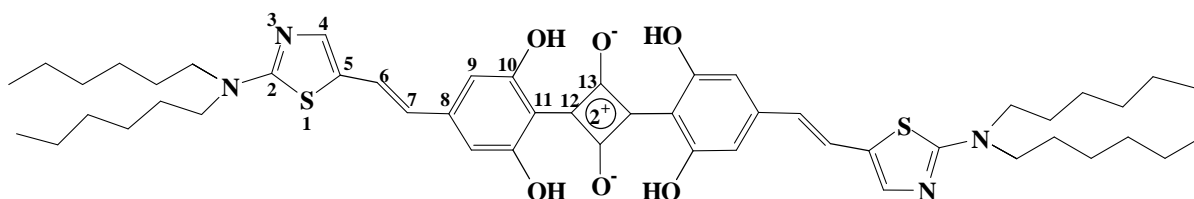
UV/Vis/NIR:

**Cyclohexan** (6.6·10<sup>-6</sup> M, 1 mm Küvette):  $\lambda_{max}$  = 842 nm,  
 $\epsilon$  = 4.18·10<sup>5</sup> l/(mol·cm).

$\text{CHCl}_3$  ( $3.42 \cdot 10^{-5}$  M, 1 mm Küvette):  $\lambda_{max} = 903$  nm,  
 $\varepsilon = 2.01 \cdot 10^5$  l/(mol·cm).

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.32 \cdot 10^{-5}$  M, 1 mm Küvette):  $\lambda_{max} = 913$  nm,  
 $\varepsilon = 2.02 \cdot 10^5$  l/(mol·cm).

#### 5.24.4 (*E,E*)-Bis{4-{2-[2-(dihexylamino)-1,3-thiazol-5-yl]ethenyl}-2,6-dihydroxyphenyl}squarain **6**



33 mg ( $8.2 \cdot 10^{-5}$  mol) (*E*)-1-[2-(Dihexylamino)-1,3-thiazol-5-yl]-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen **66**, 5 mg ( $4.4 \cdot 10^{-5}$  mol) Quadratsäure, 3 ml Toluol und 2 ml n-Butanol werden 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des entstehenden Reaktionswassers wird ein Filterpapier mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zwischen Rundkolben und Rückflußkühler angebracht. Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wäscht man den anfallenden Feststoff mit Aceton und Diethylether. Ausb.: 10 mg (27 %) violette Kristalle; Smp.: 240 °C (Zersetzung).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2950, 2927, 2853, 1632, 1590, 1508, 1463, 1416, 1262, 1151, 801.

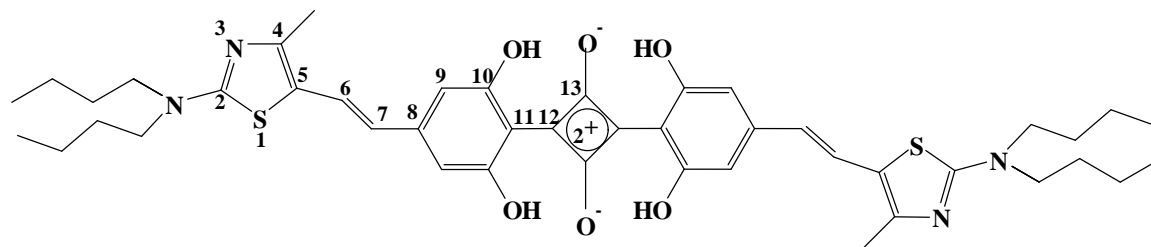
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 0.88$  (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 1.57 (m, 8H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.37 (t, 8H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.10, 7.30 (AB, 4H, 6, 7,  $^3J = 16.6$  Hz) 6.33 (s, 4H, 9), 7.31 (s, 2H, 4), 10.97 (s, 4H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 14.0$  (4C,  $\text{CH}_3$ ), 22.6, 26.6, 27.3, 31.5 (16C,  $\text{CH}_2$ ), 52.0 (4C,  $\text{NCH}_2$ ), 106.8 (4C, 9), 110.4 (2C, 11), 123.3, 128.2 (4C, 6, 7), 128.2 (2C, 5), 143.5 (2C, 4), 146.7 (2C, 8), 163.0 (4C, 10), 167.8 (2C, 12), 169.6 (2C, 2), 181.9 (2C, 13).

FD-MS:  $m/z$  (%) = 883(100)[ $\text{M}^{+*}$ ].

$\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$	Ber. [%]	C: 68.00	H: 7.53	N: 6.34	S: 7.26
(883.2)	Ber. 1 % $\text{H}_2\text{O}$ [%]	C: 67.32	H: 7.57	N: 6.28	S: 7.19
	Gef. [%]	C: 67.52	H: 7.43	N: 6.31	S: 7.12

5.24.5 (*E, E*)-Bis-{4-{2-[2-(dibutylamino)-4-methyl-1,3-thiazol-5-yl]-ethenyl}-2,6-dihydroxyphenyl}squarain 5



36 mg (0.09 mmol) (*E*)-1-(2-(Dibutylamino)-4-methyl-1,3-thiazol-5-yl)-2-(3,5-dihydroxyphenyl)-ethen **65**, 7 mg (0.06 mmol) Quadratsäure, 2 ml Toluol und 1 ml n-Butanol werden 3.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des entstehenden Reaktionswassers wird ein Filterpapier mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwischen Rundkolben und Rückflußkühler angebracht. Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wäscht man den anfallenden Feststoff mit Methanol, Aceton und Petrolether. Eine weitere Reinigung war nicht erforderlich. Ausb.: 12 mg (27 %) grünes Pulver; Smp.: 250 °C (Zersetzung).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2940, 2900, 2830, 1610, 1570, 1510, 1480, 1400, 1300, 1200, 1150, 1020, 900.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.95 (t, 12H, Butyl-CH<sub>3</sub>), 1.35 (m, 8H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.63 (m, 8H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.43 (t, 8H, NCH<sub>2</sub>), 6.40 (s, 4H, 9), 7.43, 6.08 (AB, 4H, 6, 7, <sup>3</sup>J = 15.4 Hz), 11.00 (s, 4H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR-Messung ist aufgrund der geringen Löslichkeit nicht möglich.

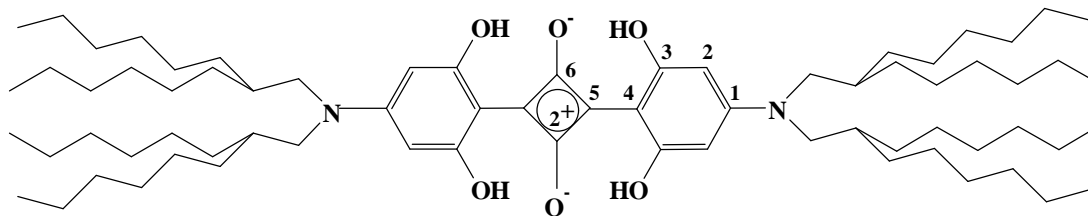
FD-MS: m/z (%) = 799(100)[M<sup>+</sup>], 400(40)[M<sup>2+</sup>].

C <sub>44</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Ber. [%]	C: 66.13	H: 6.81	N: 7.01	S: 8.03
(799.1)	Ber. 1 % H <sub>2</sub> O [%]	C: 65.48	H: 6.86	N: 7.01	S: 7.95
	Gef. [%]	C: 65.06	H: 7.01	N: 6.99	S: 8.44.

UV/Vis/NIR :

CHCl<sub>3</sub> :  $\lambda_{max}$  = 892 nm

### 5.24.6 Bis{4-[bis(2-hexyloctyl)amino]-2,6-dihydroxyphenyl}squarain **1**



1.56 g (3.01 mmol) N,N-Bis(2-hexyloctyl)-3,5-dihydroxyanilin **61**, 172 mg (1.51 mmol) Quadsäure, 12 ml Toluol und 6 ml n-Butanol werden 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des entstehenden Reaktionswassers wird ein Filterpapier mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwischen Rundkolben und Rückflußkühler angebracht. Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (8x20 cm) mit Petrolether (40-70 °C)/Essigsäurethylester (4 : 1). Ausb.: 600 mg (36 %) goldfarbene Nadeln; Smp.: 108 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2910, 2840, 1620, 1560, 1500, 1470, 1400, 1320, 1240, 1180, 1150, 1000, 960, 840, 810.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, 24H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 4H, CH), 3.26 (d, 8H, NCH<sub>2</sub>), 5.79 (s, 4H, 2), 10.94 (s, 4H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 14.1 (8C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.3, 29.7, 31.4, 31.8 (40C, CH<sub>2</sub>), 36.8 (4C, CH), 56.9 (4C, NCH<sub>2</sub>), 94.5 (2C, 4), 102.5 (4C, 2), 158.3 (2C, 1), 161.0 (2C, 5), 162.5 (4C, 3), 181.4 (2C, 6).

FD-MS: m/z (%) = 1113(100)[M<sup>+</sup>]

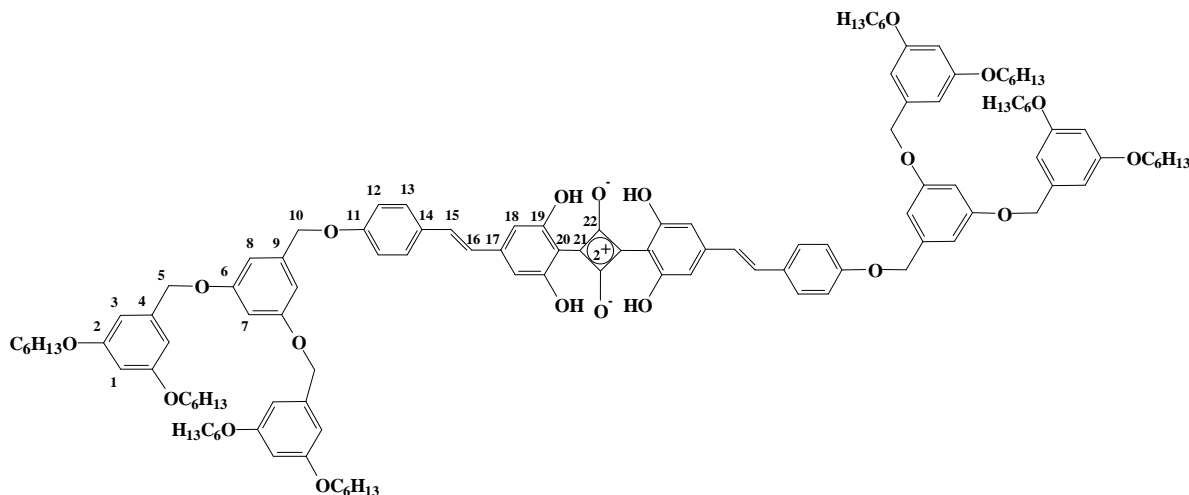
C <sub>72</sub> H <sub>124</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ber. [%]	C: 77.64	H: 11.11	N: 2.51
(1113.8)	Ber. 1 % H <sub>2</sub> O [%]	C: 76.87	H: 11.22	N: 2.48
	Gef. [%]	C: 76.91	H: 11.24	N: 2.47.

UV/Vis:

CHCl<sub>3</sub> (2.98·10<sup>-6</sup> M, 1 mm Küvette):

$\lambda_{max}$  = 657 nm,  $\epsilon$  = 4.04·10<sup>5</sup> l/(mol·cm).

5.24.7 (*E, E*)-Bis{4-[2-(4-{3,5-bis[3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy]benzyloxy}phenyl)ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl}squarain 10



850 mg (0.92 mmol) (*E*)-1-(4-{3,5-Bis[3,5-bis(hexyloxy)benzyloxy]benzyloxy}phenyl)-2-{3,5-hydroxyphenyl}ethen **44**, 54 mg (0.47 mmol) Quadratsäure, 10 ml Toluol und 5 ml n-Butanol werden 1.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des entstehenden Reaktionswassers wird ein Filterpapier mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwischen Rundkolben und Rückflußkühler angebracht. Anschließend wäscht man den anfallenden Feststoff mit Methanol und Aceton. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (4×12 cm) mit Petrolether (40-70 °C)/Chloroform (1 : 4). Ausb.: 70 mg (8 %) violettglänzende Kristalle; Smp.: 137 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2926, 2857, 1634, 1592, 1510, 1418, 1384, 1326, 1246, 1171, 1061, 831.

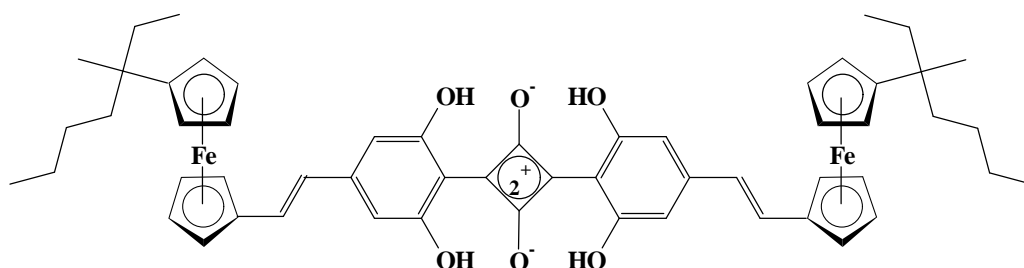
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.88 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 1.42 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (m, 16H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.83 (t, 16H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 4.75 (s, 8H, 5), 4.83 (s, 4H, 10), 6.32 (s, 4H, 18), 6.37 (t, 4H, 1), 6.42 (t, 2H, 7), 6.50 (d, 8H, 3), 6.53 (d, 4H, 8), 6.51, 7.03 (AB, 4H, 15, 16, <sup>3</sup>J = 15.7 Hz), 6.90, 7.42 (AA'BB', 8H, 12, 13), 10.91 (s, 4H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 14.4 (8C, CH<sub>3</sub>), 22.9, 26.0, 29.5, 31.9 (32C, CH<sub>2</sub>), 68.5 (8C, alkyl. OCH<sub>2</sub>), 69.9 (2C, 10), 70.4 (4C, 5), 101.2 (4C, 1), 101.8 (2C, 7), 106.3 (8C, 3), 106.5 (4C, 8), 108.0 (4C, 18), 110.8 (2C, 20), 115.7 (4C, 12), 125.1, 136.7 (4C, 15, 16), 129.3 (2C, 14), 129.8 (4C, 13), 139.2 (4C, 4), 139.3 (2C, 9), 154.3 (2C, 17), 160.4 (4C, 6), 160.5 (2C, 11), 160.8 (8C, 2), 163.3 (4C, 19), 170.7 (2C, 21), 181.4 (2C, 22).

FD-MS: m/z (%) = 1941(7)[M<sup>++</sup> + H], 971(100)[M<sup>2+</sup> + H].

C <sub>122</sub> H <sub>154</sub> O <sub>20</sub>	Ber. [%]	C: 75.51	H: 7.99
(1940.6)	Ber. [%]	C: 73.62	H: 8.08 (2.5 % H <sub>2</sub> O)
	Ber. [%]	C: 74.00	H: 8.06 (2 % H <sub>2</sub> O)
	Gef. [%]	C: 73.72	H: 8.07.

**5.24.8** (*E, E*)-Bis{2,6-dihydroxyphenyl-4-(2-{1'-[(1-ethyl-1-methyl)pentyl]ferrocenyl}ethenyl)}squarain **7**



46 mg (0.11 mmol) (*E*)-1-(3,5-Dihydroxyphenyl)-2-{1'-[(1-ethyl-1-methyl)pentyl]ferrocenyl}ethen **67**, 6 mg (0.05 mmol) Quadratsäure, 5 ml Toluol und 2 ml n-Butanol werden 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des entstehenden Reaktionswassers wird ein Filterpapier mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwischen Rundkolben und Rückflußkühler angebracht. Anschließend wäscht man den anfallenden Feststoff mit Aceton. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Chloroform. Ausb.: 5 mg (11 %) grünglänzende Kristalle; Smp.: 220 °C (Zersetzung).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950, 2900, 2840, 1620, 1600, 1550, 1410, 1390, 1280, 1250, 1190, 1120, 950.

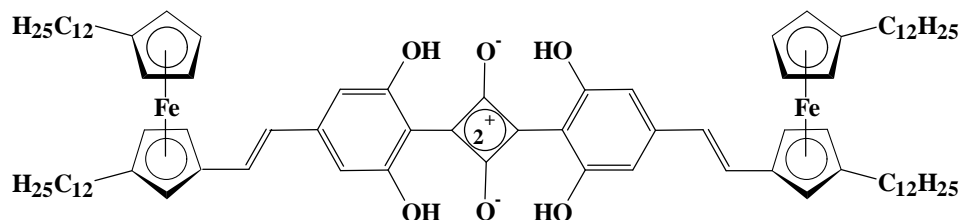
<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.65 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.79 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.07 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.3 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 3.94 (m, 4H, Ferrocen), 4.05 (m, 4H, Ferrocen), 4.49 (m, 8H, Ferrocen), 6.39 (s, 4H, arom. H), 6.41, 6.23 (AB, 4H, olefin H, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz). 10.97 (s, 4H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR-Messung ist aufgrund der geringen Löslichkeit nicht möglich.

FD-MS: m/z (%) = 942(100)[M<sup>++</sup>].

C <sub>56</sub> H <sub>62</sub> O <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub>	Ber. [%]	C: 71.43	H: 6.62
(942.8)	Gef. [%]	C: 71.11	H: 6.75.

5.24.9 (*E,E*)-Bis{4-(2-((3,1'-didodecyl)ferrocenyl)ethenyl)-2,6-dihydroxyphenyl}squarain **8**



200 mg (0.30 mmol) (*E*)-1-((3,1'-Didodecyl)ferrocenyl)-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen **68**, 18 mg (0.16 mmol) Quadratsäure, 5 ml Toluol und 2 ml n-Butanol werden 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des entstehenden Reaktionswassers wird ein Filterpapier mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwischen Rundkolben und Rückflußkühler angebracht. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (4×10 cm) mit Chloroform/Petrolether (40 -70 °C) im Verhältnis (1 : 2). Ausb.: 65 mg (20 %) violettglänzende Kristalle; Smp.: 135 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2958, 2927, 2856, 1638, 1588, 1550, 1471, 1420, 1324, 1255, 1138, 1100, 870.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.39 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.50 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.13 (t, 4H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.31 (m, 4H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.97 (m, 8H, Ferrocen), 4.36 (m, 6H, Ferrocen), 6.37, 6.15 (AB, 4H, olefin. H, <sup>3</sup>J = 15.4 Hz), 6.38 (s, 4H, aromat. H), 11.02 (s, 4H, OH).

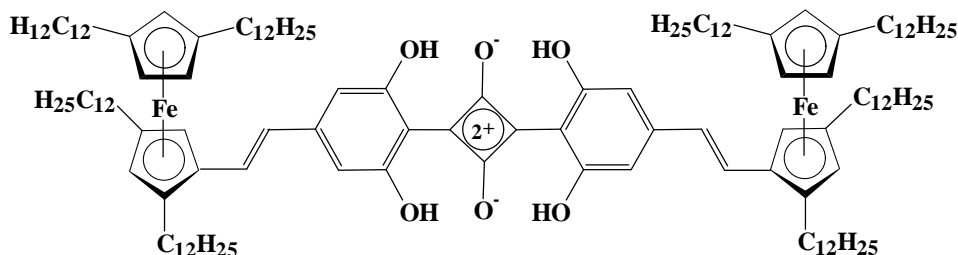
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.1 (4C, CH<sub>3</sub>), 22.7, 28.8, 29.3, 29.5, 29.7, 31.0, 31.1, 32.0 (44C, CH<sub>2</sub>, teilweise überlagert), 68.6, 69.1, 69.6, 70.3, 70.6, 70.8, 72.6 (14C, C-H Ferrocen), 81.0, 91.6, 93.9 (6C, C<sub>q</sub> Ferrocen), 107.1 (4C, aromat. C-H), 110.8, 153.1, 162.7 (8C, aromat. C<sub>q</sub>), 124.0, 139.3 (4C, olefin. C), 167.4, 182.3 (4C, Vierring).

FD-MS: m/z (%) = 1392(100)[M<sup>++</sup>].

C <sub>88</sub> H <sub>126</sub> O <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub>	Ber. [%]	C: 75.96	H: 9.13
(1391.7)	Ber. [%]	C: 75.19	H: 9.15 (1% H <sub>2</sub> O)
	Gef. [%]	C: 75.07	H: 9.16.



5.24.10 (*E, E*)-Bis{2,6-dihydroxyphenyl-4-(2-{2,4,1',3'-tetradodecylferrocenyl}-ethenyl)}squarain **9**



99 mg (0.10 mmol) (*E*)-1-(3,5-Dihydroxyphenyl)-2-{2,4,1',3'-tetradodecylferrocenyl}ethen **69**, 6 mg ( $5.2 \cdot 10^{-5}$  mol) Quadratsäure, 3 ml Toluol und 1 ml n-Butanol werden 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des entstehenden Reaktionswassers wird ein Filterpapier mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zwischen Rundkolben und Rückflußkühler angebracht. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (4×12 cm) mit Petrolether (40-70 °C)/Toluol (2 : 1). Ausb.: 15 mg (15 %) violettglänzende Kristalle; Smp.: 60 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2955, 2924, 2853, 1635, 1587, 1551, 1466, 1417, 1384, 1250, 1162, 1138, 1099, 877, 721.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (m, 160H,  $\text{CH}_2$ ), 2.05 (m, 8H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 2.32 (m, 8H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 3.71 (m, 6H, Ferrocen), 4.18 (m, 2H, Ferrocen), 4.18 (m, 2H, Ferrocen), 6.38, 7.28 (AB, 4H, olefin. H,  $^3\text{J} = 15.6$  Hz), 6.44 (s, 4H, arom. H), 11.07 (s, 4H, OH).

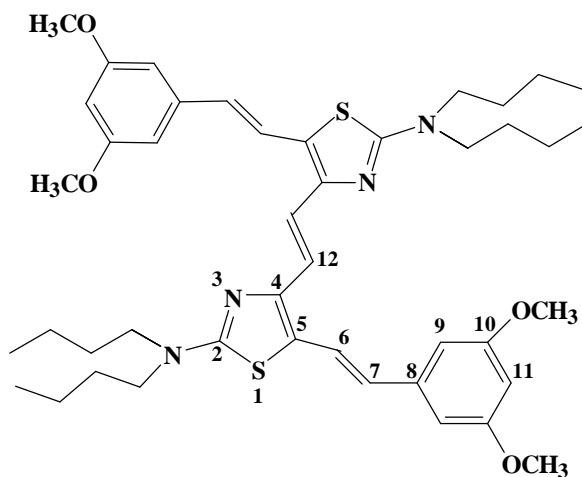
$^{13}\text{C-NMR}$  (Cyclohexan- $\text{d}_{12}$ , 100 MHz):  $\delta$  = 14.4 (8C,  $\text{CH}_3$ ), 22.7, 29.6, 30.0, 30.2, 30.4, 30.6, 32.0, 32.1, 32.3, 32.8 (88C,  $\text{CH}_2$ ), 67.0, 70.6, 71.5, 72.2, 75.2 (10C, C-H, Ferrocen), 80.2, 91.0, 91.3, 91.4, 92.3 (10C,  $\text{C}_q$  Ferrocen), 107.4 (4C, arom. C-H), 111.6, 154.0, 164.1 (8C, arom.  $\text{C}_q$ ), 124.9, 137.9 (4C, olefin. C), 168.7, 183.1 (4C, Vierring).

FD-MS:  $m/z$  (%) = 2066(78)[ $\text{M}^{+*} + \text{H}$ ], 1035(100)[ $\text{M}_2^+ + 2\text{H}$ ].

$\text{C}_{136}\text{H}_{224}\text{O}_6\text{Fe}_2$	Ber. [%]	C: 79.03	H: 10.92
(2064.9)	Ber. [%]	C: 78.24	H: 10.93 (1% $\text{H}_2\text{O}$ )
	Gef. [%]	C: 78.70	H: 11.95.

## 5.25 Nebenprodukte

### 5.25.1 (E)-1,2-Di{2-(dibutylamino)-5-[(E)-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethenyl]-1,3-thiazol-4-yl}ethen



IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2940, 2900, 2840, 1580, 1540, 1450, 1200, 1160, 1150, 1050, 920, 810.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.98 (t, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (m, 8H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.68 (m, 8H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.47 (t, 8H, NCH<sub>2</sub>), 3.78 (s, 12H, OCH<sub>3</sub>), 6.32 (t, 2H, 11), 6.34, 6.38 (AB, 4H, 7, 6, <sup>3</sup>J = 16.6 Hz), 6.57 (d, 4H, 9), 7.47 (s, 2H, 12).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 13.9 (4C, CH<sub>3</sub>), 20.2, 29.6 (8C, CH<sub>2</sub>), 50.9 (4C, NCH<sub>2</sub>), 55.3 (4C, OCH<sub>2</sub>), 99.4 (2C, 11), 103.8 (4C, 9), 119.5, 121.6, 125.6 (6C, olefin C), 123.6 (2C, 5), 139.7 (2C, 8), 149.4 (2C, 4), 161.0 (4C, 10), 166.2 (2C, 2).

FD-MS: m/z (%) = 1545(2)[M<sub>2</sub><sup>+</sup>], 722(100)[M<sup>+</sup>].

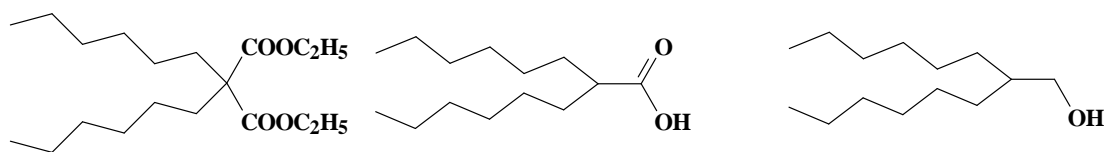
C <sub>44</sub> H <sub>60</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Ber. [%]	C: 68.35	H: 7.82	N: 7.24	S: 8.30
(773.1)	Gef. [%]	C: 68.09	H: 7.89	N: 7.25	S: 8.25.

## 6 Anhang

### 6.1 Abkürzungsverzeichnis

a. u.	- arbitrary units
Abb.	- Abbildung
Ausb.	- Ausbeute
$c$	- Lichtgeschwindigkeit
COSY	- <i>Correlated Spectroscopy</i>
Buli	- Butyllithium
DC	- Dünnschichtchromatographie
DME	- Dimethoxyethan
DMF	- Dimethylformamid
DMSO	- Dimethylsulfoxid
EFISH	- Electric Field Induced Second Harmonic Generation
EI	- Electron Impact
Et	- Ethyl
FD	- Field Desorption
$h$	- plank'sche Konstante
HOMO	- highest occupied molecular orbital
konz.	- konzentriert
LB	- Langmuir-Blodgett
Lit.	- Literatur
LUMO	- lowest unoccupied molecular orbital
MNDO	- Modified Neglect of Atomic Overlap
$N_A$	- Avogadrokonstante
NIR	- Nahes Infrarot
NLO	- Nichtlineare Optik
Ph	- Phenyl
PMMA	- Polymethylmetacrylat
Sdp.	- Siedepunkt
SHG	- Second Harmonic Generation
Smp.	- Schmelzpunkt
TBOF	- Tributylorthoformiat
THG	- Third Harmonic Generation
THF	- Tetrahydrofuran

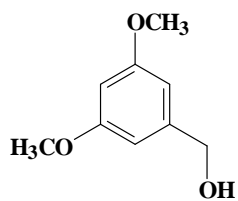
## 6.2 Synthetisierte Verbindungen



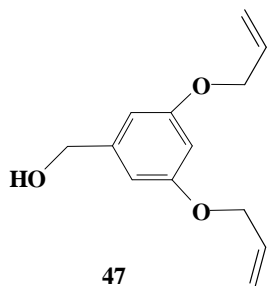
12

13

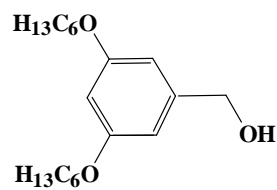
14



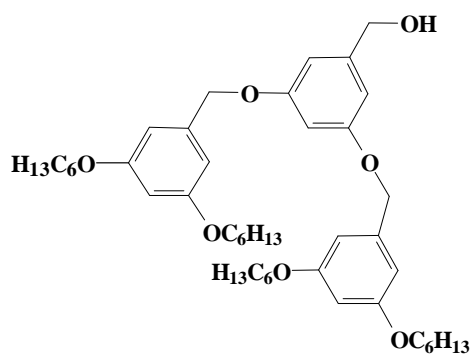
46



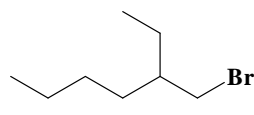
47



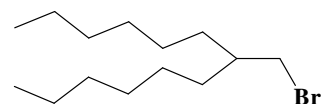
38b



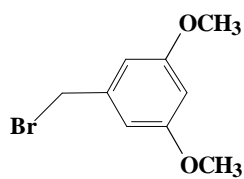
41



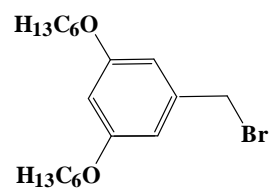
11



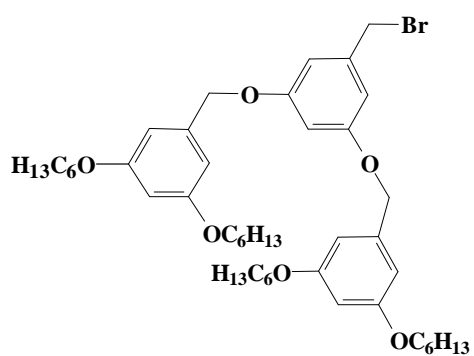
15



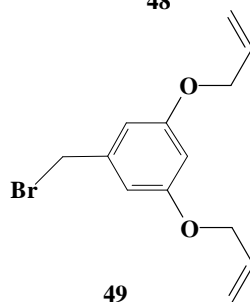
48



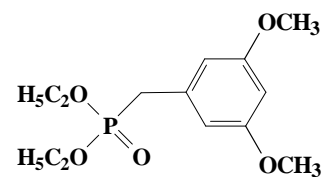
39



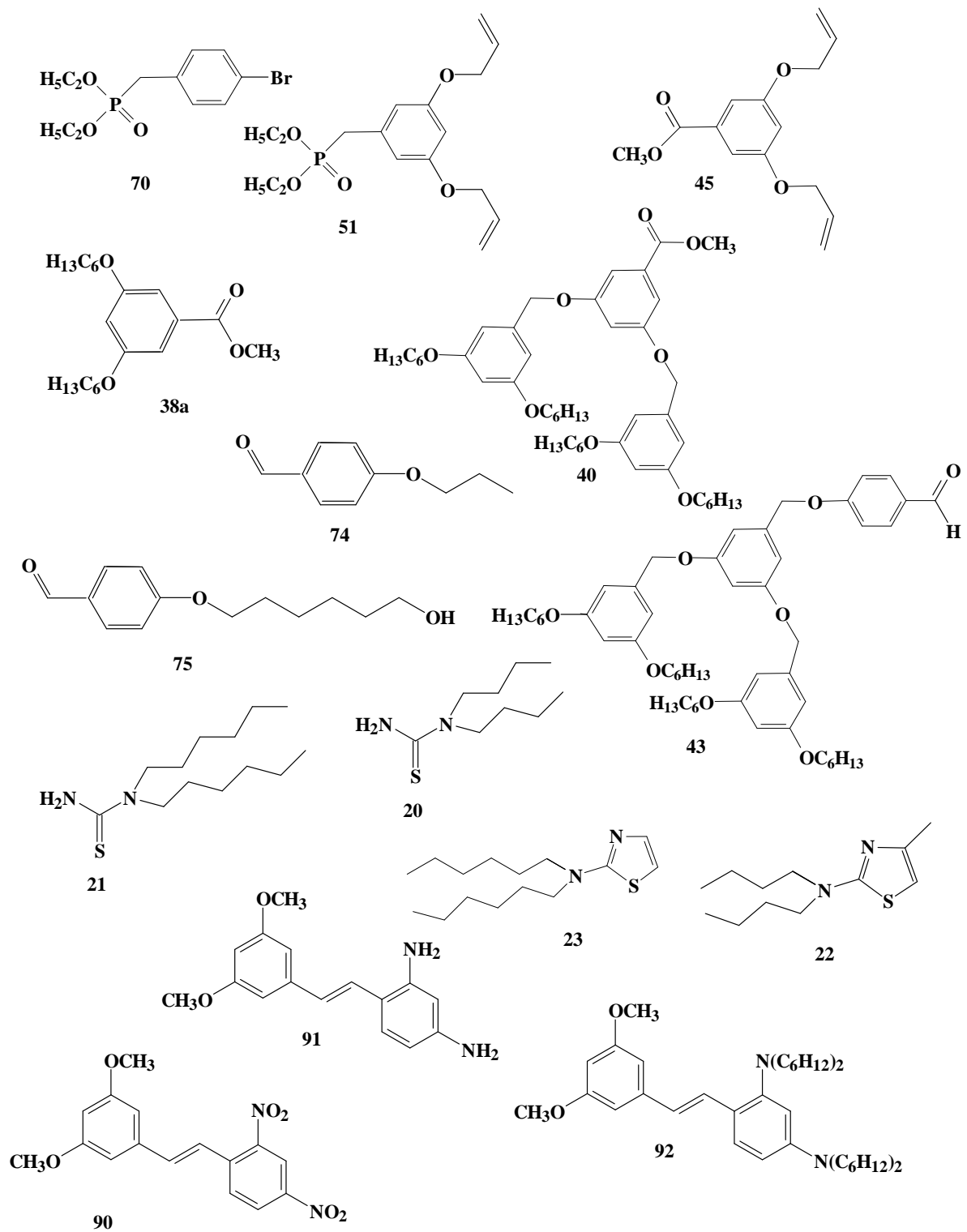
42

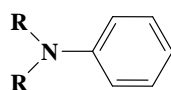


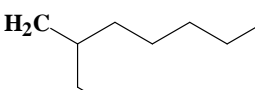
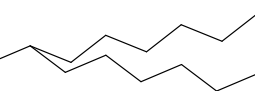
49

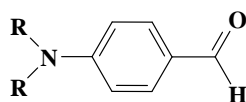
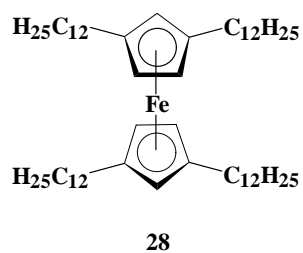
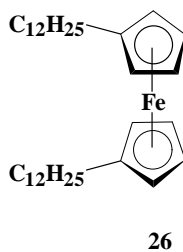
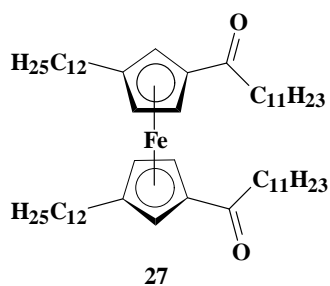
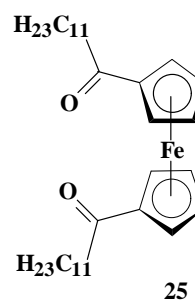
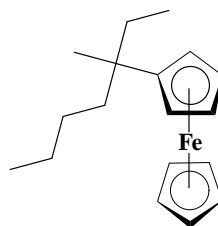
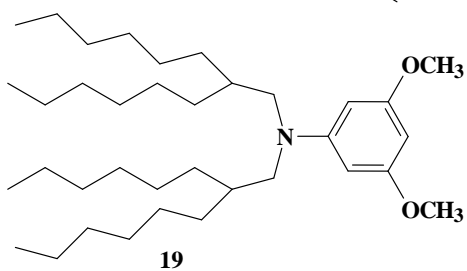


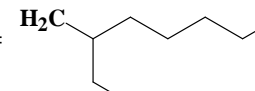
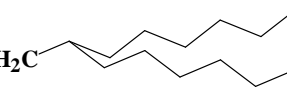
50

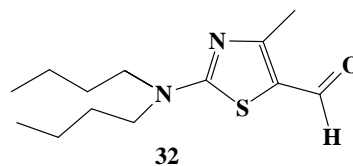
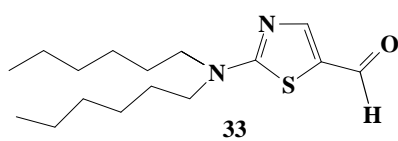


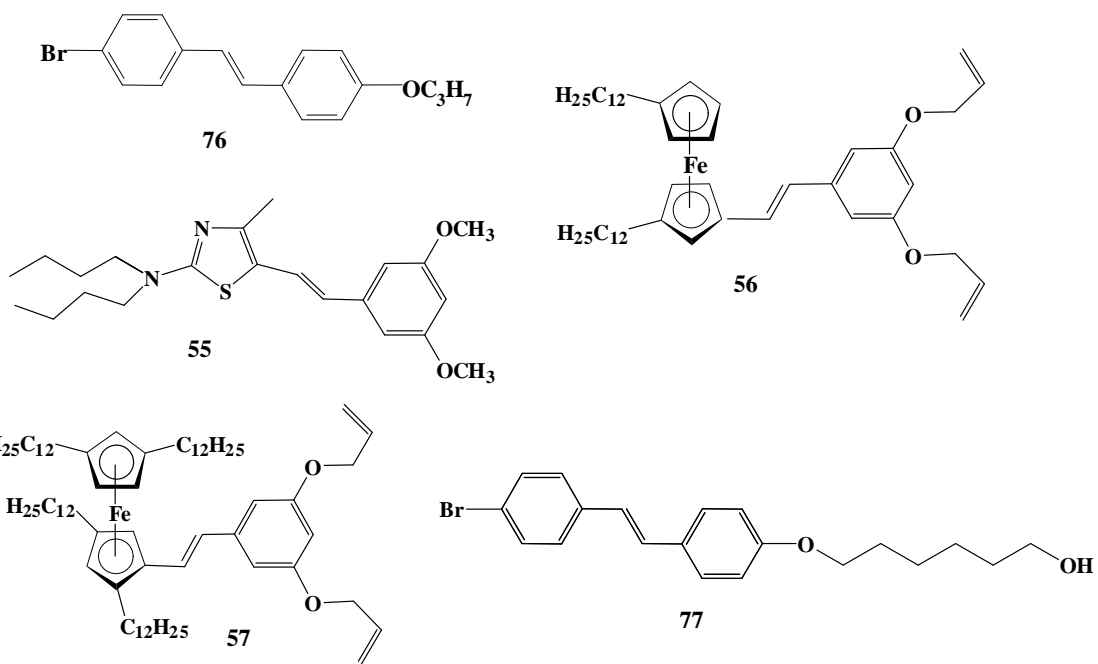
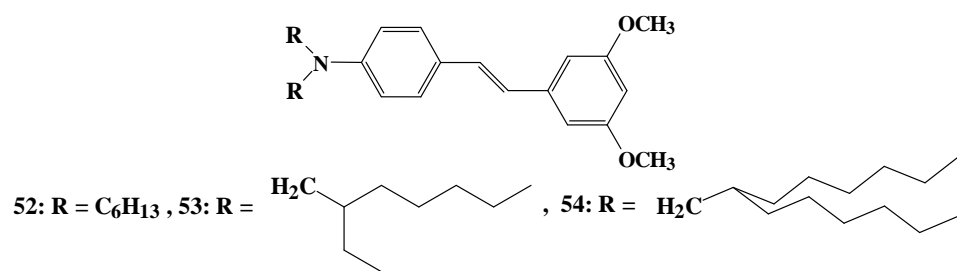
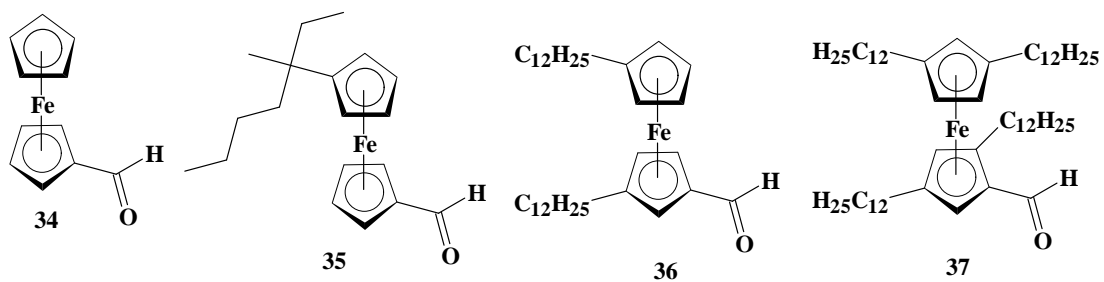


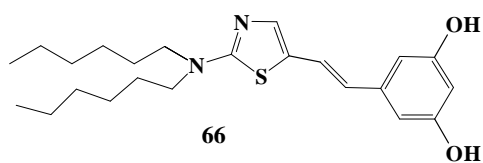
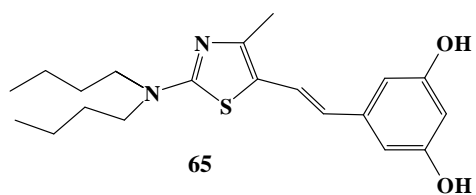
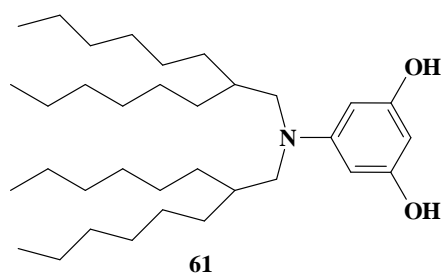
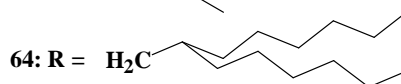
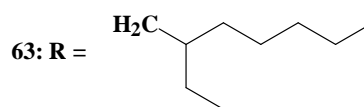
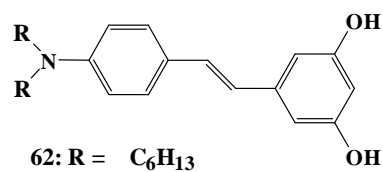
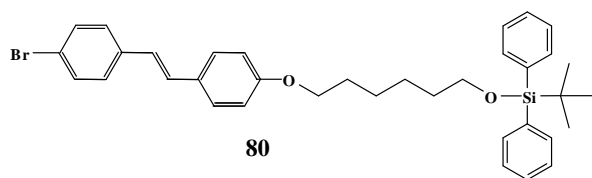
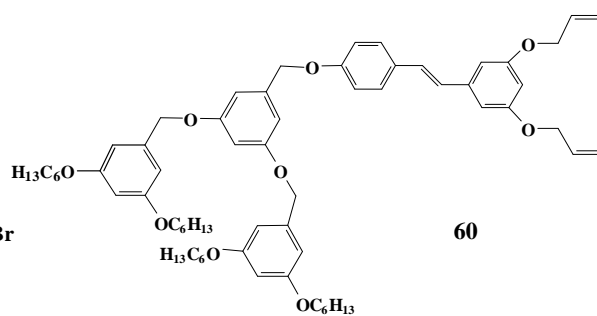
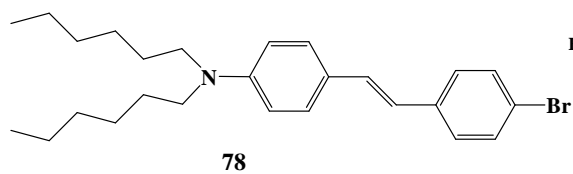
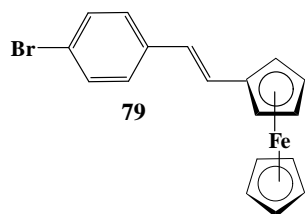
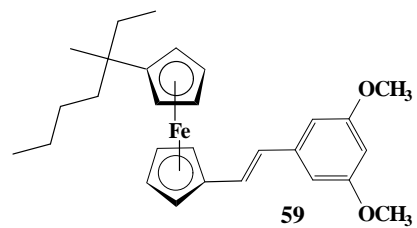
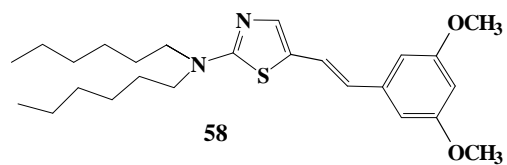
16:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ , 17:  $\text{R} = \text{H}_2\text{C}$  , 18:  $\text{R} = \text{H}_2\text{C}$  



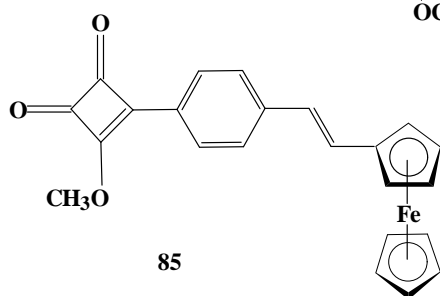
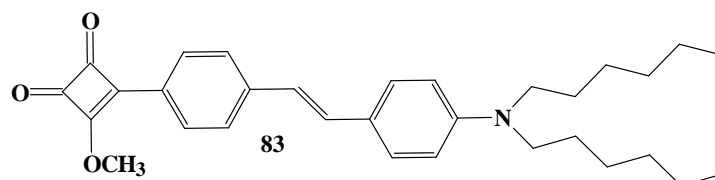
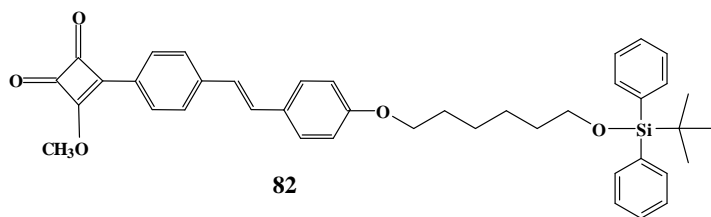
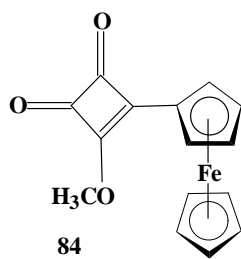
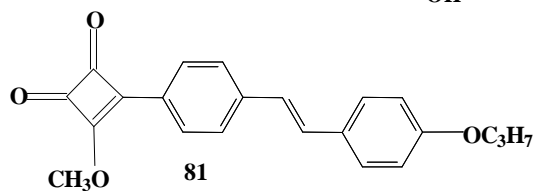
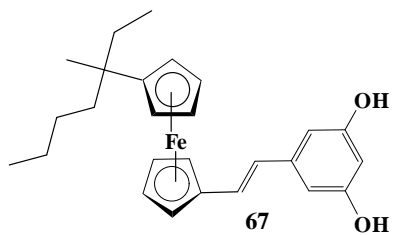
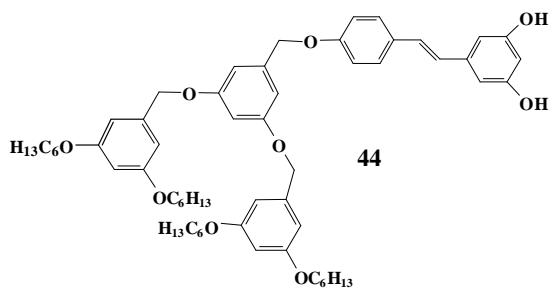
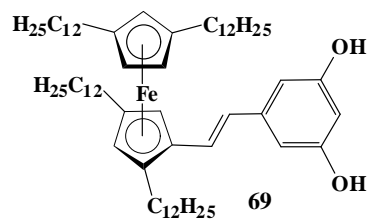
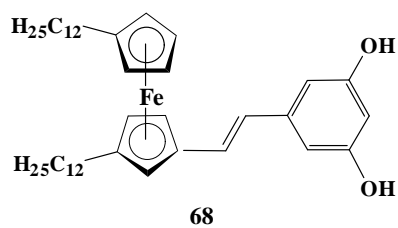
29:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ , 30:  $\text{R} = \text{H}_2\text{C}$  , 31:  $\text{R} = \text{H}_2\text{C}$  

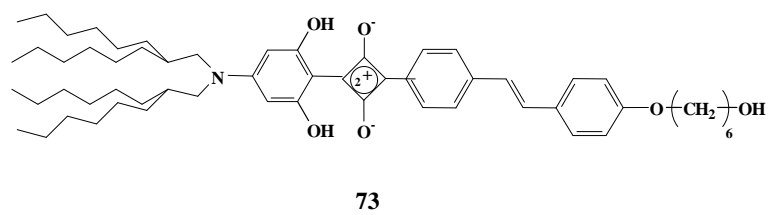
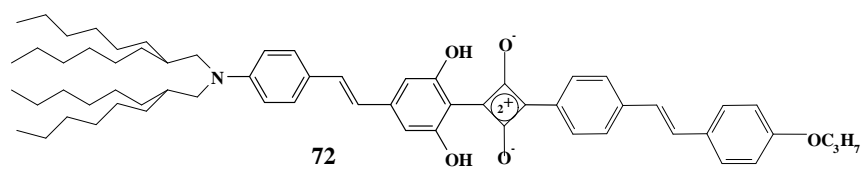
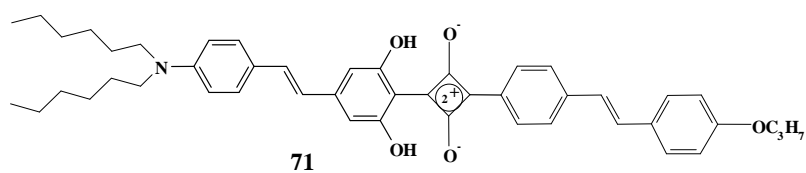
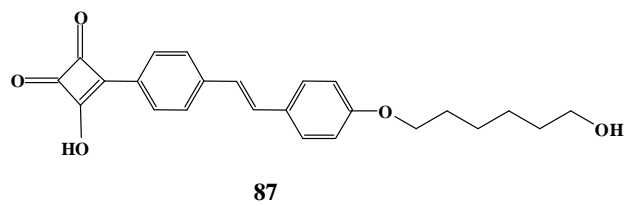
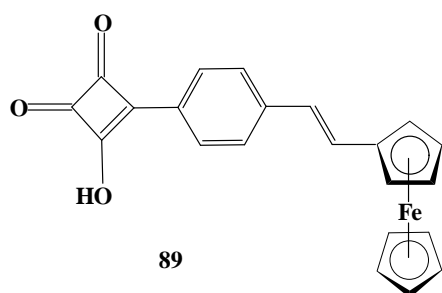
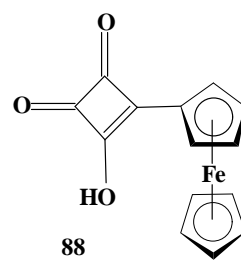
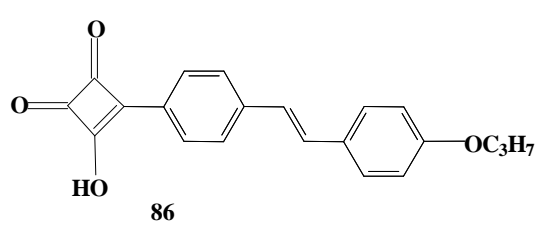


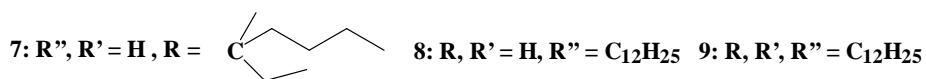
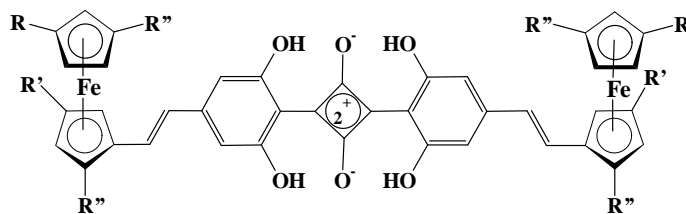
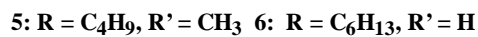
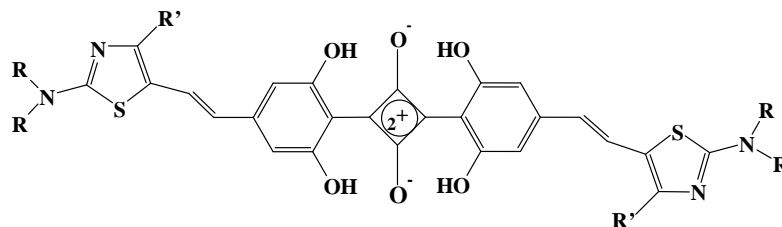
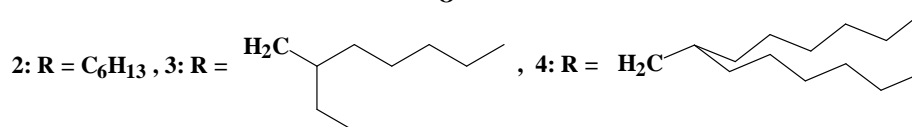
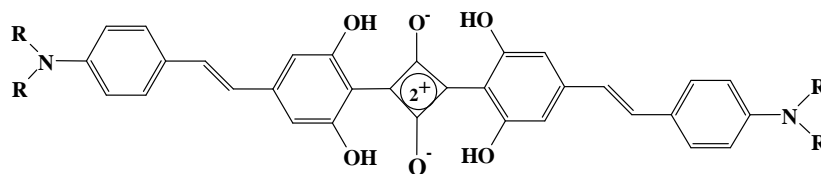
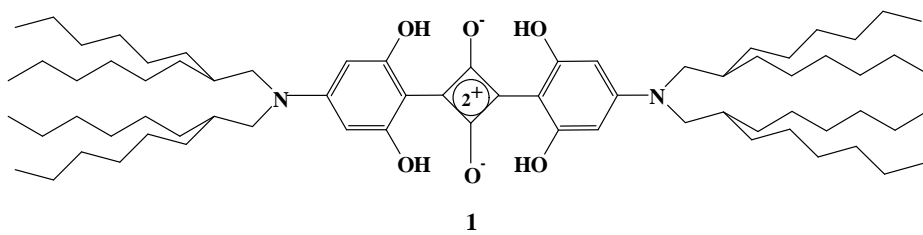












## Literatur

- [1] S. Cohen, J. R. Lacher, J. D. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3840
- [2] E. J. Smutny, M. C. Caserio, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1793
- [3] A. Treibs, K. Jakob, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 680
- [4] H. E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 937
- [5] A. Treibs, K. Jakob, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 712, 123
- [6] R. W. Biegelow, H.-J. Freund, *Chemical Physics* **1986**, 107, 159
- [7] P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, R. A. Burt, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 530
- [8] H. E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 541
- [9] A. H. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 961
- [10] V. Y. Merrit, H. J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.* **1976**, 29, 414
- [11] D. L. Morel, E. L. Stogryn, A. G. Ghosh, T. Feng, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman, G. R. Bird, A. P. Piechowski, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 923
- [12] A. C. Tam, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 37, 978
- [13] R. O. Loufty, A. M. Hor, C. K. Hsiao, G. Baranyi, P. Kazmeier, *Pure. Appl. Chem.* **1988**, 60, 1047
- [14] K. Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449
- [15] M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W Vollmann, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1475
- [16] K. Y. Law, *J. Phys. Chem* **1987**, 91, 5184
- [17] K. Y. Law, C. C. Chen, *J. Phys. Chem* **1989**, 93, 2533
- [18] H. Chen, W. G. Herkstroeter, J. Perlstein, K. Y. Law, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem* **1994**, 98, 5138
- [19] H. Chen, K. Y. Law, J. Perlstein, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc* **1995**, 117, 5184
- [20] G. J. Ashwell, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 373
- [21] S. Das, K. G. Thomas, M. V. George in *Organic Photochemistry Band 1*, V. Ramanurthy, K. S Schanze, Marcel Dekker, New York, **1997**, 467
- [22] a) M. Furuki, S. Tatsuura, O. Wada, M. Tian, Y. Sato, L. S. Pu *IEICE Trans. Elektron.* **2000**, E83, 974  
b) M. Furuki, M. Tian, Y. Sato, L. S. Pu, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 2648  
c) M. Furuki, L. S. Pu, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 472

- [23] G. J. Ashwell, P. C. Williamson, A. Green, G. S. Bahra, C. B. Brown, *Aust. J. Chem* **1998**, 51, 599
- [24] C. T. Chen, S. R. Marder, L. T. Cheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 259
- [25] C. T. Chen, S. R. Marder, L. T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc* **1994**, 116, 3117
- [26] J. H. Andrews, J. D. V. Khaydarov, K. D. Singer, D. L. Hull K. C. Chuang, *Nonlinear Optics* **1995**, 10, 227
- [27] G. J. Ashwell, G. Jeffries, D. G. Hamilton, E. Lynch, M. P. S. Roberts, G. S. Bahra, C. B. Brown, *Nature* **1995**, 375, 385
- [28] C. W. Dirk, W. C. Herndon, F. Cervantes-Lee, H. Selnau, S. Martinez, P. Kalamegham, A. Tan, G. Campos, M. Valez, J. Zyss, I. Ledoux, L.-T.Cheng, *J. Am. Chem. Soc* **1995**, 117, 2214
- [29] F. Meyers, C. T. Chen, S. R. Marder, J.-L. Brédas, *Chem. Eu. J.* **1997**, 3, 530
- [30] K.-Y. Law, *Organic Photochemistry*, Band 1, Marcel Dekker, New York, **1997**, 519
- [31] S. Das, K. G. Thomas, K. J. Thomas, P. V. Kamat, M. V. George, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 9291
- [32] G. Sauve, P. V. Kamat, K. G. Thomas, K. J. Thomas, S. Das, M. V. George, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 2117
- [33] K. G. Thomas, K. J. Thomas, S. Das, M. V. George, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 597
- [34] U. Oguz, E. U. Akkaya, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6059
- [35] H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1425
- [36] H. Meier, U. Dullweber, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4821
- [37] A. T. Laia, S. M. B. Costa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 4409
- [38] Y.-S. Kim, K. Liang, K. L. Law, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 984
- [39] C. Geiger, M. Stanescu, L. Chen, D. G. Whitten, *Langmuir* **1999**, 15, 2241
- [40] D. G. Farnum, B. Webster, A. D. Wolf *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5003
- [41] A. H. Schmidt, *Oxocarbons*, Academic Press, New York, **1980**, 185
- [42] D. Keil, H. Hartmann, *Liebigs Ann.* **1995**, 979
- [43] T. P. Simard, J. H. Yu, J. M. Zebrowski-Young, H. F. Haley, M. R. Detty, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2236
- [44] H. Nakazumi, K. Natsukawa, K. Nakai, K. Isagawa, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1021

- [45] a) E. E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Polymer Bulletin* **1992**, 29, 119  
 b) S. J. Pomfred, A. P. Monkman, E. E. Havinga, *Synthetic Metals* **1996**, 78, 285  
 c) G. Brocks, A. Tol, *Synthetic Metals* **1996**, 76, 213  
 d) X. Duan, R. Kawai, A. T. Yeates, D. S. Dudis, *Synthetic Metals* **1997**, 85, 1153
- [46] a) H. Meier, U. Dullweber, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1191  
 b) U. Dullweber, Dissertation **1996**
- [47] A. H. Schmitt, G. Schmitt, H. Diesrich, *Synthesis* **1990**, 579
- [48] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638
- [49] *Organikum*, 20. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg **1996**, 563
- [50] K. H. Slotta, W. Franke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, 66, 104
- [51] a) A. Hantzsch, *Ann. Chem.* **1888**, 249, 1  
 b) A. Hantzsch, *Ann. Chem.* **1889**, 250, 257
- [52] H. Hartmann, I. Reuther, *J. prakt. Chem.* **1973**, 315, 144
- [53] A. Bonzom, J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 2582
- [54] I. A. Kaye, C. L. Perris, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2271
- [55] *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, 4. Auflage **1986**, Band 16 III, 1425ff
- [56] W. F. Little, R. C. Koestler, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 3247
- [57] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage **1977**, Band 14A
- [58] T. Leigh, *Soc.* **1964**, 3294
- [59] T. Leigh, *J. Org. Chem.* **1943**, 8, 126
- [60] F. A. Drahowzal, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol II, Interscience Publishers, **1964**, 444ff
- [61] M. Vogel, M. Rausch, H. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1016
- [62] *Organikum*, 20. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg **1996**, 364
- [63] K. B. Becker, *Synthesis* **1983**, 941
- [64] R. F. Heck, *Organic reactions*, J. Wiley & Sons Inc., New York **1982**, 345
- [65] A. E. Sigrist, *Helv. Chim. Acta.* **1967**, 50, 906
- [66] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 505

- [67] B. A. Arbuzov , *Pure Appl. Chem.* **1964**, 9, 307
- [68] R. Beugelmans, S. Bourdet, A. Bigot, J. Zhu, *Tetrahedron. Lett.* **1994**, 35, 4349
- [69] Y. Yamakawa, M. Ueda, R. Nagahata, K. Takeuchi, M. Asai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 4135
- [70] F. Effenberger, J. Jäger, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3867
- [71] R. E. Ireland, D. M. Walbar, *Org. Synth.* **1977**, 56, 44
- [72] A. Treibs, K. Jakob, R. Tribollet, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 741, 101
- [73] J. C. Calabrese, L.-T. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7227
- [74] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10338
- [75] Frauenrath, *Houben-Weyel*, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart **1993** Band E15 Teilband 2, 1383
- [76] D. Bellus, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8025
- [77] M. W. Reed, D. L. Pollart, S. T. Perry, L. D. Foland, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2477
- [78] L. S. Liebeskind, R. W. Fengel, K. R. Wirtz, T. T. Shawe, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2482
- [79] K.-Y Law, F. C. Bailey, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3278
- [80] K. Y. Law, F. C. Bailey, *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 2267
- [81] K. Y. Law, F. C. Bailey, L. J. Bluett, *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 1607
- [82] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319
- [83] a) C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 119  
 b) C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, VCH, Weinheim **1988**
- [84] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6027.
- [85] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2877.
- [86] K. Y. Law, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5925.
- [87] C. A. Laia, S. M. B. Costa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 1, 4409.

- [88] a)S. Das, T. L. Thanulingam, K. G. Thomas, P. V. Kamat, M. V. George *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13620 b)S. Das, T. K. G. Thomas, R. Ramanathan, M. V. George, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13625
- [89] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371
- [90] A. Bhati, *Tetrahedron.* **1962**, 18, 1519
- [91] K. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 1772
- [92] J. Thiele, R. Escales, *Chem. Ber.* **1901**, 34, 2843
- [93] *Organikum*, 20.Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg **1996**, 361
- [94] G.D. Brodhead, J.M. Osgerby, P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1950**, 650
- [95] -R. E. Ireland, D. M. Walba, *J. Org. Synth.* **1977**, 56, 44 35, 4349
- [96] M.W. Reed, D.J. Pollard, S.T. Perri, L.D. Foland, H.W. Moore, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2477



# Lebenslauf

- 23.03.1969 Geboren in Mainz
- 1976-1980 Grundschule
- 1980-1989 Staatliches Johannes Gutenberg-Gymnasium in Mainz  
allgemeine Hochschulreife
- 1989-1997 Diplomstudiengang Chemie an der Universität Mainz  
und Abschluß als Diplom-Chemiker
- 1997 Aufnahme des Promotionsstudiums am Institut für Organische Chemie  
der Universität Mainz unter Betreuung von Prof. H. Meier
- seit 1997 Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie  
der Universität Mainz