

**Photochemie von ungesättigten Sternverbindungen.
Wirt-Gast-Systeme bei stilbenoiden Dendrimeren.**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Elena Karpouk
geb. in Weißrussland

Mainz, 2004

Dekan:

Prof. Dr. R.Zentel

1. Berichterstatter

2. Berichterstatter

Tag der mündlichen Prüfung:

19.07.2004

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von November 1999 bis Mai 2004 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg - Universität Mainz unter Anleitung von Prof. Dr. H. Meier angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Meier danke ich herzlich für die Themenstellung und großzügige Förderung dieser Arbeit, sowie die wertvollen Anregungen und hilfreichen Diskussionen.

Publikationen:

H.Meier, E.Karpouk, M.Lehmann, D.Schollmeyer, V.Enkelmann, „Guest-Host Systems of 1,3,5-Tristyrylbenzenes“, *Z. Naturforsch.*, **2003**, 58b, 775-781.

H.Meier, E.Karpouk, „Photochemical formation of [4.4.4](1,3,5)cyclophanes from 1,3,5-tris(3-phenylpropenoyl)benzenes“, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 4477-4480.

Tagungsbeitrag:

E.Karpouk, S.A.Soomro, M.Lehmann, H.Meier, „Selective photodimerization and statistical photocrosslinking of star-like and dendritic compounds“, *3rd International Dendrimer Symposium*, Berlin, Germany, September 17 – 20, **2003**.

*Es waren zwei Moleküle.
Die saßen auf einer Mühle
Und sahen zu, wie das Mühlrad trieb,
Und waren zufrieden und hatten sich lieb.
Und keiner, keiner wußte darum
Als nur ein Mann, der Adressen schrieb.*

Joachim Ringelnatz, 1923

Meiner Mutter und meiner Tochter Nadja gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Aspekte der photochemischen [2+2] Cycloaddition ungesättigter Verbindungen	4
3	Stilbenoide Dendrimere	11
3.1	Struktur und Nomenklatur	11
3.2	Syntheseroute	12
3.3	Photochemische Eigenschaften	21
4	Chalkonoide Sternverbindungen	37
4.1	Allgemeines	37
4.2	Nomenklatur	37
4.3	Synthesestrategien und die Darstellung der chalkonoiden Sternverbindungen	39
4.4	Synthese der Verzweigungseinheit	42
4.5	Aufbau der Dendrone	45
4.6	Darstellung der Dendrimere	47
5	Struktur-Eigenschaftsuntersuchungen der chalkonoiden Sternverbindungen	48
5.1	^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie	48
5.2	UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie	51
5.3	IR-Untersuchungen	54
5.4	Charakteristik der Verzweigungseinheit 17	55
5.5	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Dendrone	56
5.6	UV/Vis-Spektroskopie der Dendrone	59

5.7	IR-Spektroskopie der Dendrone	61
5.8	DSC-Analyse	61
5.9	Analyse der Reaktionsprodukte der versuchte Synthese von chalconoiden Verbindungen 2. Generation	63
6	Photochemie der chalconoiden Sternverbindungen	64
6.1	Photochemische Reaktionen der α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen	64
6.2	Photochemische Reaktionen der Stammverbindung in Lösung	65
6.3	Photochemische Reaktionen der an der Peripherie substituierten Verbindungen in Lösung	81
6.4	Photochemische Reaktionen der Stammverbindung im Festkörper	86
7	Wirt-Gast-Systeme	93
7.1	Der Vergleich der Kristallstrukturen stilbenoider Dendrimere mit und ohne Gastmolekül	93
8	Zusammenfassung und Ausblick	104
9	Experimenteller Teil	109
	Allgemeines	109
9.1	Synthese der Vorstufen	110
9.2	Darstellung der stilbenoiden Dendrimere	132
9.3	Darstellung der chakonoiden Sternverbindungen	135
9.4	Photochemie der stilbenoiden Dendrimere	143
9.5	Photochemie der chalconoiden Sternverbindungen	145
10	Anhang	148
10.1	Daten der Röntgenstrukturanalyse des 17	148
10.2	Daten der Röntgenstrukturanalyse der stilbenoiden Dendrimere	151

10.3	Abkürzungsverzeichnis	170
11	Literaturverzeichnis	171

1 Einleitung

In letzter Zeit hat sich ein neues Gebiet der Chemie und Physik entwickelt, welches sich mit den Synthesen und Untersuchungen der Eigenschaften von regulär verzweigten Oligomeren und Polymeren, genannt Dendrimere, befasst. Dendrimere oder Starburst-Systeme sind Kaskadenpolymere. Ausgehend von einem Kern wachsen mit regelmäßig verzweigten Monomereinheiten die sternartigen Verbindungen. Dabei entstehen nach jeder Verzweigung die neuen „Schalen“, die man als Generationen bezeichnet. Solche Multiarmsysteme sind strukturtreu und hochsymmetrisch (Abb. 1.1).

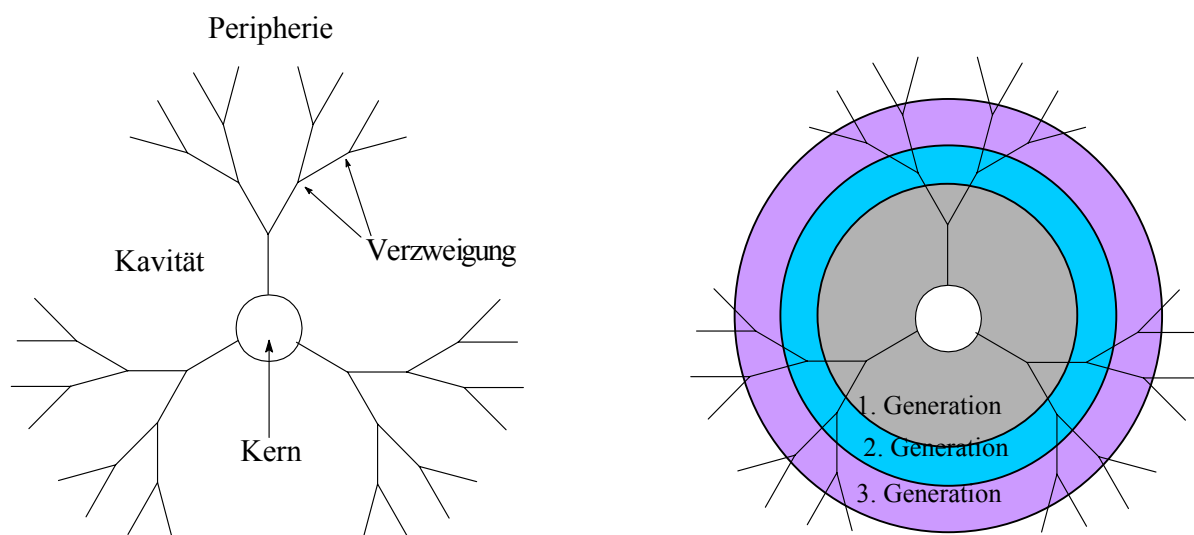


Abb. 1.1 Dendrimertopologie.

Vom besonderen Interesse sind dabei die beim Dendrimeraufbau entstehenden Kavitäten, die eine Wirt-Gast-Chemie erwarten lassen. Die Topologie von Dendrimern, d.h. die Zahl und die Größe der Hohlräume (Kavitäten), die Struktur der Peripherie, sowie die Formstabilität, wird durch die Art der Wiederholungs- und Verzweigungseinheiten und des Initiator-kerns bestimmt.

In vorangehenden Arbeiten unserer Arbeitsgruppe wurden Syntheserouten zu variationsreichen Sternverbindungen entwickelt. Im Rahmen der Arbeit von M. Lehmann^[1] wurden *meta*-verzweigte, stilbenoide Systeme synthetisiert, die im Zentrum über einen 1,3,5-trisubstituierten Benzolring verknüpft sind (Abb. 1.2). Die peripheren, 3,4,5-trialkoxysubstituierte Benzolkerne erhöhen die Löslichkeit und stellen eine wichtige Komponente zur Beeinflussung der supramolekularen Wechselwirkungen dar. Die zahlreichen Experimente und Untersuchungen erklären die Selbstorganisation der Moleküle in Lösung und in reiner Phase, welche die Photophysik und die außergewöhnliche Photochemie

der Verbindungen bestimmt^[2,3]. Ein Ziel dieser Arbeit war die Kavitäten mit Gastmolekülen zu füllen, insbesondere mit Triplett-Sensibilisatoren (Diacetyl, Aceton) und dann die Triplett-Photochemie zu studieren. In Frage kommen dabei die kristalline, die flüssigkristalline und die isotrope (geschmolzene) Phase. Entsprechende Lösungsexperimente sollen zum Vergleich dienen. Der Nachweis kernnaher Kavitäten soll mit Neutronenstreuung untersucht werden.

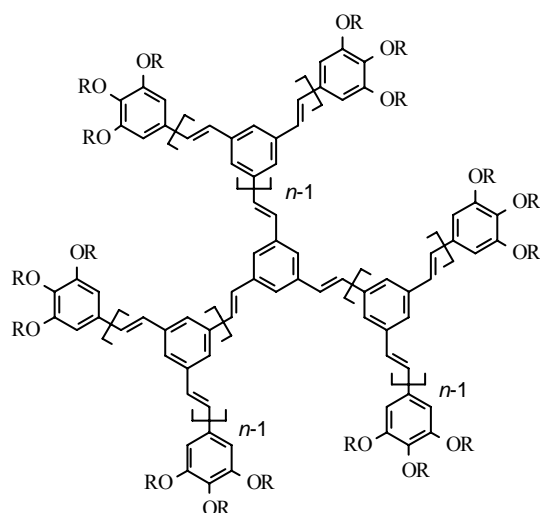


Abb. 1.2. Stilbenoides Dendrimermolekül, n -te Generation.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer neuen Verbindungsstruktur, welche die Eigenschaften der *meta*-verzweigten chalconoiden Segmente mit einer Stern- bzw. Dendrimerarchitektur vereint. So gebildete chalconoide Sternverbindungen sind Multiarmsysteme, deren Struktur aus einem Benzolkern, der in den Positionen 1,3,5 CO-CH=CH-C₆H_{5-n}R_n Substituenten trägt, aufgebaut ist. Die Abbildung 1.3 zeigt dieses neue Strukturkonzept. Die chalconoiden Sternverbindungen sind die erste Generation eines neuen Dendrimerstyps, der eine Reihe von interessanten Anwendungen verspricht.

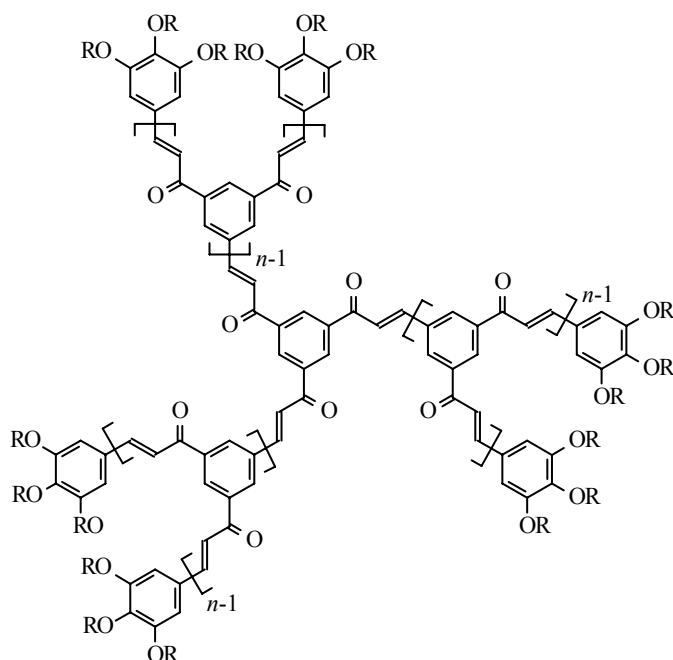


Abb. 1.3. Chalkonoides Dendrimermolekül, n -te Generation.

Im Rahmen dieser Arbeit galt es, eine Syntheseroute zu finden, die zu der Herstellung von einheitlichen und strukturfehlerfreien Verbindungen führt und auch die Herstellung höherer Dendrimergenerationen ermöglicht.

Von besonderem Interesse sind die supramolekularen Eigenschaften der chalkonoiden Sternverbindungen und der Vergleich der Photochemie der *meta*-verzweigten chalkonoiden Chromophore in Lösung und in reiner Phase.

Aus früheren Arbeiten unserer Gruppe ist für die sternförmigen Tristyrylbenzole^[1,4] mit geeigneter lateraler Alkoxyflügelketten - Substitution das Auftreten von LC-Phasen bekannt. Aufgrund der scheibenförmigen Gestalt der chalkonoiden Dendrimere sind auch hier für die Moleküle mit langen peripheren Alkoxyketten LC-Phasen denkbar. Allerdings ist das chalkonoide Mesogen selbst viel flexibler als das stilbenoide.

Ausgehend von der Photochemie des Chalkons und seiner Derivate, die auch für materialwissenschaftliche Anwendungen genutzt werden, sind die Photochemie und die Photophysik der neuen chalkonoiden Sternverbindungen von Bedeutung.

2 Aspekte der photochemischen [2+2] Cycloaddition ungesättigter Verbindungen

Das Licht spielt eine sehr wichtige Rolle in der Natur aber auch in der Forschung und Technik als Quelle für verschiedene photochemische Reaktionen. Das Wissen, dass das Licht bestimmte chemische Verbindungen umwandelt, nutzte man z.B. für die Photographie (seit 1839).

Ende des 18. Jahrhunderts wurde die Vermutung ausgesprochen, dass eine gewisse Wirkungszeit des Lichtes für bestimmte chemische Effekte umgekehrt proportional seiner Intensität ist. Im 19. Jh. hat T. Grotthus (1818) die Hypothese der Wärmewirkung des Lichtes abgelehnt und hat die Lichteinwirkung mit der Wirkung des elektrischen Stroms verglichen. Er formulierte das Prinzip, wonach nur Licht, das von der Verbindung absorbiert wird, die photochemischen Reaktionen auslösen kann. Prinzipiell neue Anstöße gaben Quantenmechanik und Spektroskopie. A. Einstein hat vorausgesetzt, dass jedes absorbierte Photon die Verbindung oder das Atom in einen angeregten Zustand versetzt. Seit etwa 1950 entwickelte sich die Photochemie als ein Zweig der Chemie stürmisch. Eine tragfähige theoretische Basis, systematische Untersuchung photochemischer Reaktionen und die Entwicklung detaillierter quantenmechanischer Programme ermöglichten die Erklärung der Mechanismen.

In photochemischen Reaktionen führt man im Allgemeinen die gesamte für die Umsetzung notwendige Energie durch Strahlung in Form von sichtbarem oder ultraviolettem Licht zu. Das betreffende Molekül geht in einen neuen, den angeregten Singulett-Zustand über, der sich grundlegend vom Grundzustand unterscheidet. Da für eine Verbindung nur ein Grundzustand existiert, aber mehrere angeregte Zustände möglich sind, ist der Umfang der Reaktionen im photochemisch angeregten Zustand im Prinzip größer als im Grundzustand, dem Gebiet der thermischen Reaktionen. Das führt zu einer Vielfalt von Reaktionskanälen. Die zugeführten Energien liegen meist über den typischen Aktivierungsenergien thermischer Reaktionen und in vielen Fällen sogar höher als die Dissoziationsenergien chemischer Bindungen, die 250 bis 500 kJ · mol⁻¹ (60 bis 120 kcal · mol⁻¹) betragen. Das lässt Synthesen durchführbar werden, die auf anderen Wegen entweder gar nicht oder nur unter großem Aufwand möglich sind (z.B. die Halogenierung, Sulfochlorierung, photochemische Umlagerungen u.s.w.). Viele photochemische Reaktionen verlaufen auch bei sehr tiefen Temperaturen, während bei thermischen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit bei tieferen Temperaturen stark absinkt^[5].

In einem für photochemische Prozesse geeigneten Molekül sollte ein Chromophor vorhanden sein, eine Gruppe, die leicht Licht in sichtbaren oder UV-Bereich absorbieren kann. In Frage kommen vor allem Substanzen, die ungesättigte Gruppen besitzen und somit in $n \rightarrow \pi^*$ oder $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen angeregt werden können. Stilben, Zimtsäure und deren Derivate, die Licht vom nahen UV (330-400 nm) bis in den sichtbaren Bereich hinein absorbieren, zählen zu den am meisten untersuchten Verbindungen, welche auch vielseitige praktische Anwendung gefunden haben.

Bei Belichtung des Stilbens, das ein langwelliges Absorptionsmaximum des gesamten π -Systems bei 297 nm hat, kann man mit geeignetem Licht ($\lambda < 350$ nm) neben physikalischen Deaktivierungsprozessen durch Fluoreszenz, Internal Conversion (IC) oder durch Quench-Prozesse noch weitere drei konkurrierende photochemische Reaktionen aus dem angeregten Zustand (I^*) beobachten^[6] (Abb. 2.1).

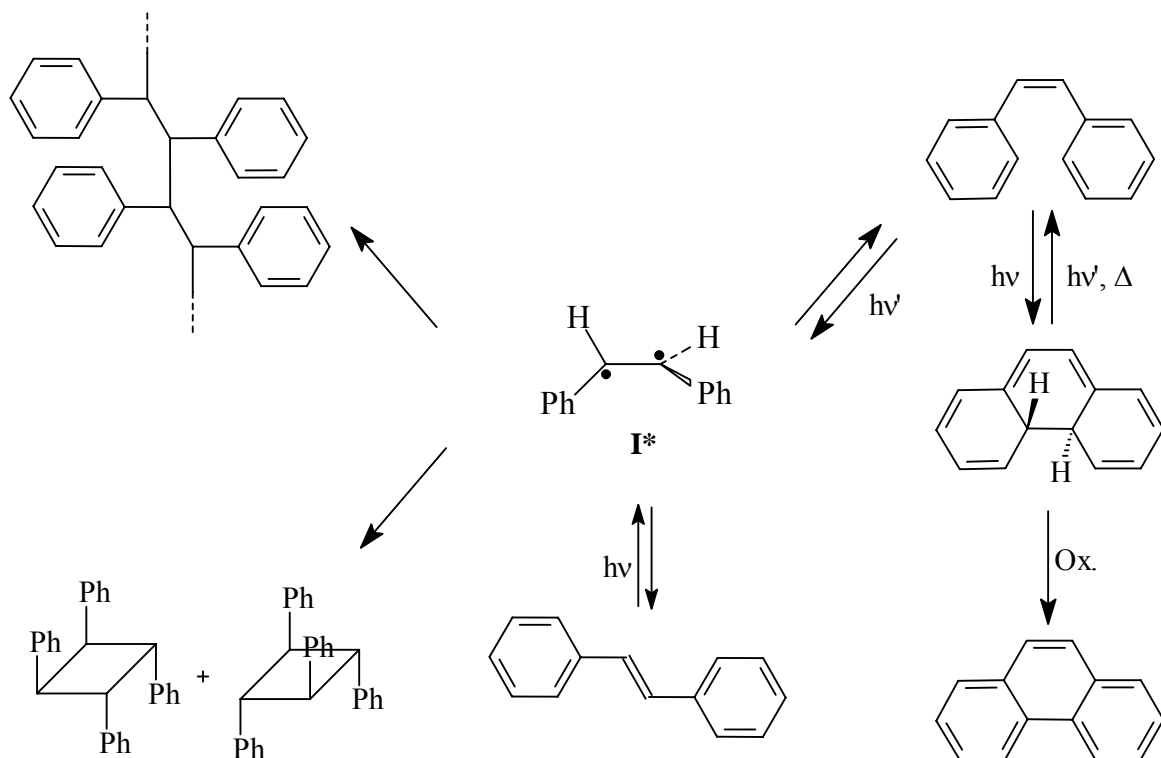


Abb. 2.1. Konkurrierende Photoreaktionen von Stilben.

Je nach Reaktionsbedingungen (Konzentration, Lösungsmittel, Einstrahlungsenergie) werden (*E/Z*)-Isomerisierung und Cycloaddition bzw. Vernetzung beobachtet^[6]. In verdünnten Lösungen führt eine (*E/Z*)-Isomerisierung zu einem photostationären Gleichgewicht zwischen (*E*)- und (*Z*)-Stilben, dessen Verhältnis von der Einstrahlungsenergie (Wellenlänge) abhängt. Das photostationäre Gleichgewicht bei der direkten *E/Z*-Isomerisierung läßt

sich für monochromatisches Belichten aus den Quantenausbeuten und den Extinktionskoeffizienten gemäß Gleichung (1) berechnen.

$$\frac{[trans]}{[cis]} = \frac{\epsilon_{cis} \times \phi_{c \rightarrow t}}{\epsilon_{trans} \times \phi_{t \rightarrow c}} \quad (1)$$

Der Mechanismus der Photoreaktionen kann mit Hilfe von Abb. 2.2 erklärt werden.

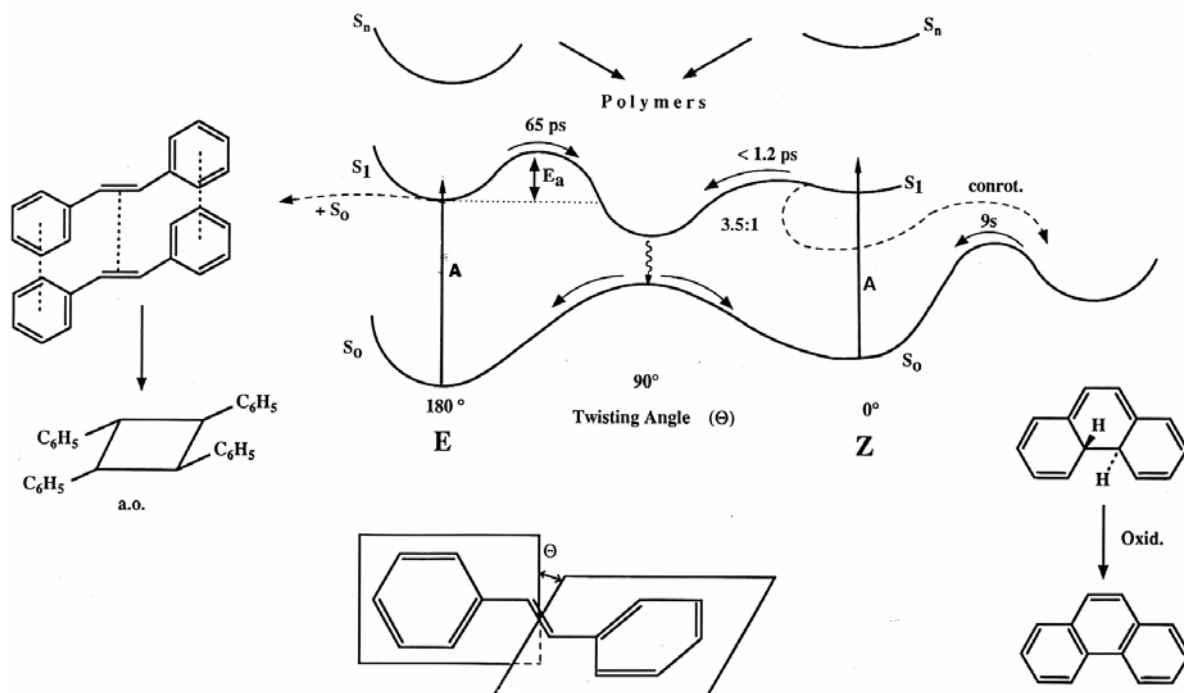


Abb. 2.2. Schematisches Reaktionsprofil für die photochemischen Reaktionen des Stilbens^[6].

Die Aufklärung bezieht sich auf die Variation des Torsionswinkels θ um die olefinische Doppelbindung bei Reaktionsablauf. Bei Belichtung des *trans*-Stilbens findet ein Übergang aus dem Grundzustand S_0 zu den angeregten Zuständen S_1 , S_2 , S_n statt. Von den höherliegenden Zuständen des Stilbens ist eine Polymerisation durch radikalische Reaktionen möglich. Die durch Schwingung induzierte strahlungslose Desaktivierung IC führt von dem S_n -Zustand zum S_1 -Zustand, der eine Lebensdauer von ca. 65 ps hat. Über eine Aktivierungsschwelle (E_a bis 15 kJ/mol) wird aus S_1 durch IC-Desaktivierung ein Energieminimum S_p (Phantomsingulett) erreicht. Als konkurrierender Prozeß tritt dabei der Übergang in S_0 -Zustand des *trans*-Stilbens durch Fluoreszenz auf. Von der *Z*-Konfiguration ($\theta \approx 0^\circ$) aus ergibt sich ein ähnlicher Reaktionsablauf zu S_p mit E_a unter 4 kJ/mol . Auf der Seite des *cis*-Isomers ist

die konkurrierende Fluoreszenz viel weniger von Bedeutung als die alternative Photocyclisierung. Die *cis*-Stilbene können aus S_1 monomolekular in einem photochemisch erlaubten elektrocyclischen Ringschluß zu Dihydrophenanthrenderivaten mit einem Lebensdauer von ca. 9 s isomerisieren. Das Verhältnis ist 3,5 : 1 zugunsten des $S_1 \rightarrow S_p$ - Übergangs. Die Rückreaktion kann sowohl photochemisch auch thermisch geschehen. In Anwesenheit von Oxidationsmitteln wie z.B. O_2 findet eine irreversible Oxidation zu Phenanthrenen statt.

Die Lebensdauer von S_p liegt unter 150 fs. Das in einem verdrilltem Zustand liegendes Molekül ($\theta = 90^\circ$) geht durch einen Funnel (Trichter) sehr schnell in den Zustand über, welcher der Region des Sattelpunktes auf der Grundzustandshyperfläche S_0 entspricht, und von dort mit ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit in die Grundzustandskonfigurationen des *E*- oder *Z*-Isomers. Die Triplettzustände von *cis*- und *trans*-Isomeren lassen sich auch über geeignete Sensibilisatoren anregen. Unter Vernachlässigung von anderen Desaktivierungsprozessen lässt sich die Isomerisierung durch die folgende Gleichungen beschreiben (D – Triplett-donor, C – *cis*-Molekül, T – *trans*-Molekül):

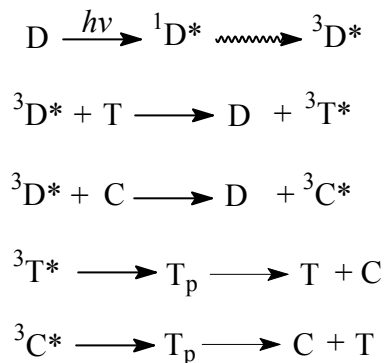


Abb. 2.3. Sensibilisierte *cis/trans*-Isomerisierung.

Angeregter Sensibilisator überträgt diffusionskontrolliert seine Energie aus einem ${}^3D^*$ -Zustand auf ein *E*- oder *Z*-Isomer im S_0 -Grundzustand. Ausgehend von einem Donor–Acceptor-Stoßkomplex werden T_1 Triplett-Zustände (${}^3T^*$, ${}^3C^*$ in Abb. 2.3) erzeugt. Von dort aus findet eine Relaxation statt, die zu einem um 90° verdrillten Zustand T_p (Phantomtriplett) führt. Der T_p -Zustand liegt in unmittelbarer Nähe von der Grundzuständen S_0 der Isomeren, so dass der Übergang von T_p nach S_0 des *cis*- oder *trans*- Isomers erfolgen kann^[6].

Sensibilisatoren mit geeigneten Triplettenergien ermöglichen einen selektiven Verlauf der Isomerisierungsreaktion, dabei können Nebenreaktionen wie Cyclodimerisierung und/oder Vernetzung minimiert werden.

Die Photocyclodimerisierung von *trans*-Stilben **1** wurde bereits zu Beginn des 20. Jahrhundert von Ciamician und Silber^[7] entdeckt. Die Strukturaufklärung des Hauptprodukts **2a** gelang erst 45 Jahre später Fulton und Dunitz^[8]; das Nebenprodukt **2b** wurde in den 60er Jahren von Shechter et al.^[9] identifiziert (Abb. 2.4).

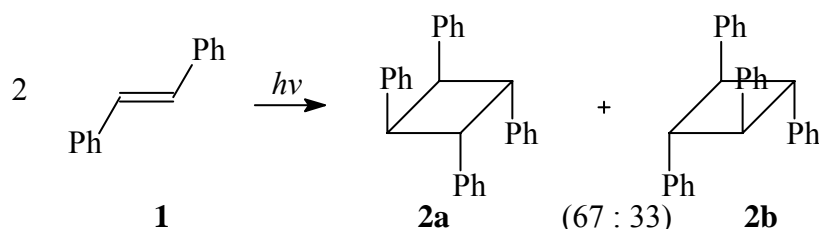


Abb. 2.4. Photocyclodimerisierung von *trans*-Stilben.

Die bimolekulare Photodimerisierung des Stilbens erfolgt erst bei Belichtung höher konzentrierter Lösungen ($c \geq 10^{-1}$ mol/l) oder bei niedriger Gesamtkonzentration in „schlechten Lösemitteln“ wie in alkoholischen bzw. wässrigen Lösungen, wo eine Aggregation der Moleküle begünstigt wird. Die [2+2]-Cycloaddition geht von einem Singulettzustand S_1 über eine diffusionskontrollierte Bildung von in der Regel nicht fluoreszierenden Singuletteximeren aus.

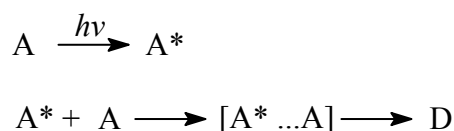


Abb. 2.5. Verlauf der photochemischen Dimerisierung (A – Ausgangsmolekül, D – Dimer).

Bei verschiedenen Substituenten am Phenylring ist die Regiochemie der Photoprodukte interessant, da Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Dimere gebildet werden können.

Auch schon lange bekannt, gut untersucht und praktisch angewendet wird die [2+2]-Photocycloaddition von α,β - ungesättigten Verbindungen wie Zimtsäure, Chalkon und ihren Derivaten. Es ist dabei zu beachten, das im Gegensatz zu Olefinen bei dieser Verbindungen sowohl π,π^* - als auch n,π^* - Zustände angeregt werden können. Das gesamte konjugierte System wird verändert, insbesondere erhöht sich dabei die Elektronendichte in der C=C-Bindung, die im Grundzustand relativ elektronenarm ist (Abb. 2.6).

Grundzustand S ₀	(π,π^*)-S ₁	(π,π^*)-T ₁	(n,π^*)-S ₁	(n,π^*)-T ₁
O C	O C	O C	O C	O C
-0.39	-0.45	-0.37	+0.39	+0.39
+0.34	-0.06	+0.01	-0.05	-0.05
C	C	C	C	C
-0.01	+0.30	+0.22	-0.14	-0.14
 C	 C	 C	 C	 C
+0.07	+0.22	+0.15	-0.20	-0.20

Abb. 2.6. Typische Ladungsverschiebungen bei der Lichtanregung der α,β -ungesättigten Ketonen^[5,69].

Infolge von $n\pi^*/\pi\pi^*$ -Wechselwirkungen können leichter Triplett-Zustände gebildet werden. Bei Photocyclodimerisierungen treten Strukturisomere auf, in denen die Carbonylgruppen entweder in benachbarten Positionen des Vierrings erscheinen (Kopf-Kopf-Addukt) oder an entgegengesetzten Ecken des Vierrings (Kopf-Schwanz-Addukt). Der strukturelle und stereochemische Verlauf hängt erheblich davon ab, ob in fester Phase (siehe auch Kapitel 6) oder in Lösung (wichtig – Lösungsmittelpolarität) gearbeitet wird. Außerdem kann als konkurrierende Reaktion die *cis/trans*-Isomerisierung auftreten, was aber stark konzentrationsabhängig ist.

Die Photochemie des Chalkons beinhaltet miteinander konkurrierende Reaktionen: *cis/trans*-Isomerisierung, Photodimerisierung und Photopolymerisation (Vernetzung). Mögliche Reaktionen sind in Abb. 2.7 dargestellt.

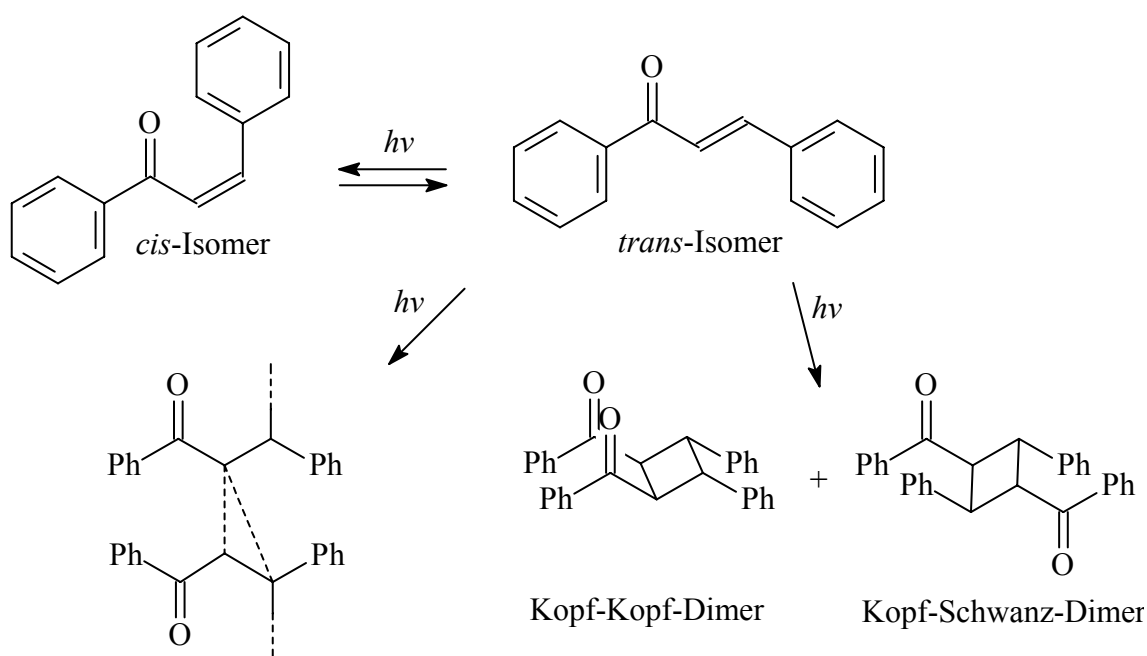


Abb. 2.7. Konkurrierende Photoreaktionen von Chalkon.

Die [2+2] Cycloaddition von α,β - ungesättigten Verbindungen tritt in Naturstoffen auf^[10] und wird im Offset-Druck und in der Kopierertechnik angewendet.

3 Stilbenoide Dendrimere

3.1 Struktur und Nomenklatur

Dendrimere (aus dem griechischen Wort *dendron* – Baum und dem Begriff *Polymer*) sind hochsymmetrische Kaskadenmoleküle mit radialer Symmetrie. Periphere Einheiten sind durch Verzweigungsgruppen mit dem Kern verbunden. Trotz hoher Symmetrie und oft nur wenig unterschiedlichen Bausteinen sind die IUPAC-Namen dieser Verbindungen sehr kompliziert und lang. Eine von Newkome^[11] vorgeschlagene Nomenklatur berücksichtigt den Aufbau der Moleküle, so dass eine allgemeine Formel für radialsymmetrische Dendrimere den Initiator Kern, die Wiederholungs- bzw. Verzweigungseinheiten und die peripheren Gruppen beinhaltet:

$$Z\text{-Cascade:Initiator Kern}[N_c]:(\text{interne Einheit A})^n:(\text{interne Einheit B})^m:\text{terminale Bausteine}$$

Z ist dabei die Anzahl der peripheren Gruppen; dass es sich um ein Dendrimer handelt, zeigt das Wort **Cascade**. Weiterhin werden die Bausteine von innen nach außen aufgelistet. N_c ist die Funktionalität des Initiator Kerns, N_c und die Substitutionspositionen des Kerns werden durch einen Bindestrich verknüpft. Die Anzahl der aufeinanderfolgenden Schalen (interne Einheit) zeigen die Exponenten **n** und **m**, in Klammern - die Namen der jeweiligen inneren Einheiten. Die Nummerierung der Atome läuft von der Peripherie zum Initiator Kern.

Für die vorliegende Arbeit wurden die Nomenklatur und auch die handlichen Abkürzungen aus der Dissertation von M. Lehmann^[1] übernommen, z.B. lautet der Name für das Dendrimer **D_s2a** (Abb. 3.1) mit peripheren Propoxy-Ketten wie folgt:

$$18\text{-Cascade:benzol}[3-1,3,5]:[5-\text{((E)-1-ethenyl)-1,3-phenylen}]:[5-\text{((E)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen}]:4\text{-oxabutan}$$

Auch die früher gewählten Abkürzungen werden beibehalten und auf chalkonoide Verbindungen (Kapitel 4) übertragen. Die Dendrimere sind mit **D** und Dendrone (einzelner Armbaustein) mit **A** bezeichnet. Der Index **s** steht für *stilbenoid*, die darauf folgende Zahl ergibt die Generationsnummer an. Die

Buchstaben in Klammern **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(d)** stehen für Propoxy-, Hexyloxy-, Dodecyloxy- und Methoxy-Ketten an den peripheren Aromaten.

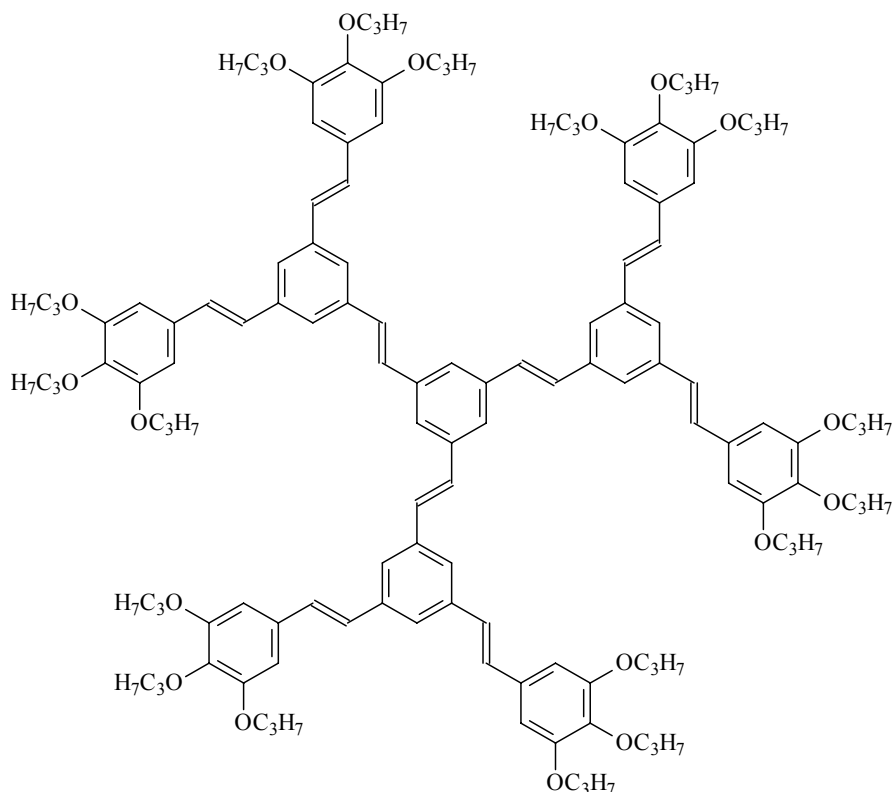


Abb. 3.1. Stilbenoides Dendrimer $D_s2(a)$.

3.2 Syntheseroute

Im Rahmen der Arbeiten von G. Zerban^[4] und insbesondere von M. Lehmann^[1] wurden *meta*-verzweigte, stilbenoide Systeme synthetisiert, die im Zentrum über einen 1,3,5-trisubstituierten Benzolring verknüpft sind. M. Lehmann ist es gelungen, stilbenoide Dendrimere bis zur 5. Generation herzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen.

Da die folgende Arbeit sich auch mit stilbenoiden Dendrimern befasst, ist es sinnvoll kurz die Syntheseschritte zu schildern.

Die Synthese von Dendrimern erfolgt durch sich wiederholende Aktivierungs- und Vergrößerungsschritte. Allgemein werden für den Aufbau der Kaskadenmoleküle drei Strategien benutzt. Eine Synthesestrategie, die das Molekül beginnend vom Initiator-Kern generationsweise aufbaut, nennt man divergent (Abb. 3.2). Erstmals wurden auf diese Weise von F. Vögtle et al. die Polypropylenimindendrimere^[12] erhalten. Mit jeder weiteren Generation soll eine immer höhere Zahl der funktionellen Gruppen umgesetzt werden, so dass

diese Strategie eigentlich nur für quantitativ verlaufende Reaktionsschritte geeignet ist.

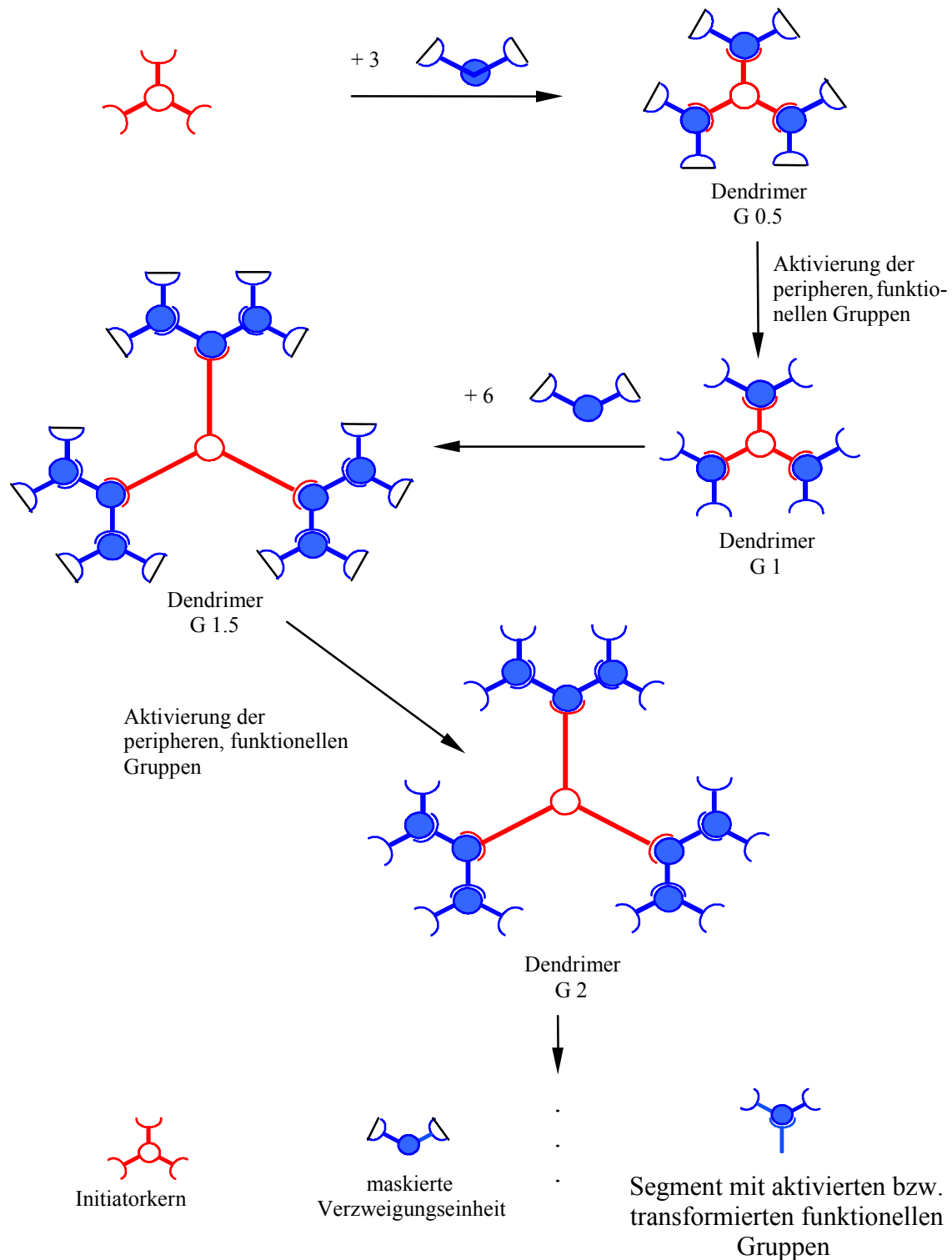


Abb. 3.2. Divergente Synthese der Dendrimere.

Dendrimere aus reinen Kohlenstoffgerüsten sind mit wenigen Ausnahmen^[13], über divergente Synthese schwer zugänglich. Der größte Teil solcher Dendrimere wurde mit konvergenten Strategien synthetisiert (erstmalig Hawker

und Frechet^[14]). Man beginnt mit der Kopplung der Bausteine (Dendrone) an der Verzweigungseinheit oder am Initiator kern für die 1. Generation. Das Molekül wird praktisch von außen nach innen aufgebaut, indem die Bauteile, welche die Außenfläche bilden, in einer Reaktion zusammengefügt werden. Auch hier werden zwei Schritte zum Aufbau einer Generation gebraucht. Die Verzweigung spielt dabei eine entscheidende Rolle. Als Verzweigungs-Baustein eignet sich ein Molekül, das eine seiner funktionellen Gruppen in geschützter Form trägt, die dann nach der Reaktion der anderen funktionellen Gruppen deblockiert wird, um in einem zur ersten Kupplung analogen Schritt umgesetzt zu werden. Es kann auch ein Molekül mit funktionellen Gruppen sein, die in orthogonalen Verfahren umgesetzt werden. Meist benutzt man gleiche Reaktionen für die Herstellung der Dendrimere und Dendronen (Abb. 3.3). Der entscheidende Vorteil der konvergenten Synthese ist, dass die Reinigung bei dieser Methode leichter wird, da die Nebenprodukte sich in Masse, Größe und chemischem Verhalten stark von den Dendrimeren unterscheiden. Damit kann man auch Reaktionen benutzen, die keine 100%ige Umsetzung ergeben.

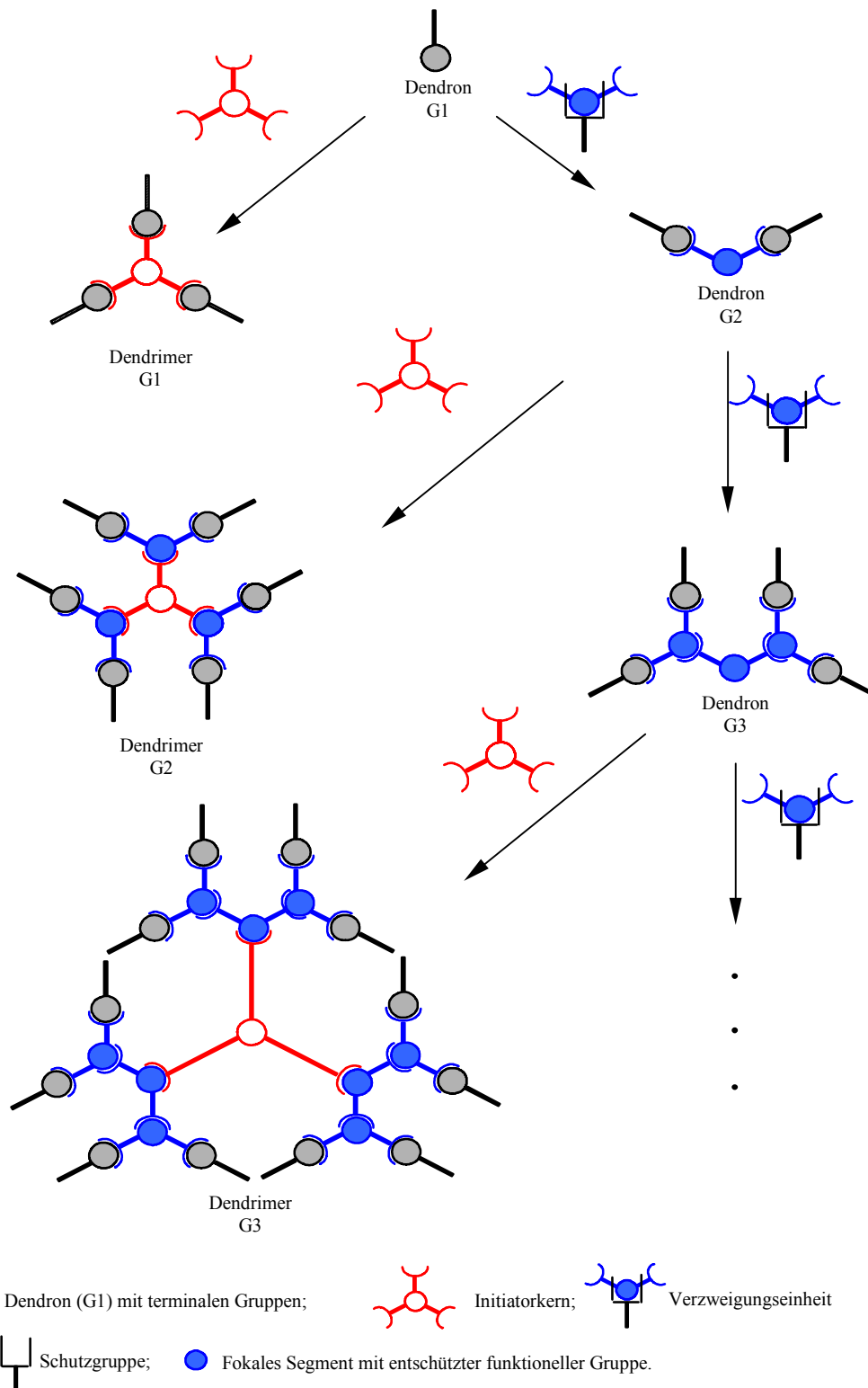


Abb. 3.3. Konvergente Synthese der Dendrimere.

Die dritte Methode stellt eine Kombination von divergenter und konvergenter Synthese dar. Es ist die so genannte „Double Stage-Methode“ (Zwei-Stufen-Methode), bei der man Dendrone konvergent synthetisiert und den Initiator-kern divergent erweitert (Abb. 3.4). Die Kopplung beider Bausteine ergibt ein

Dendrimere höherer Generation^[15]. Die Methode ist im Grunde ebenfalls eine konvergente Synthese.

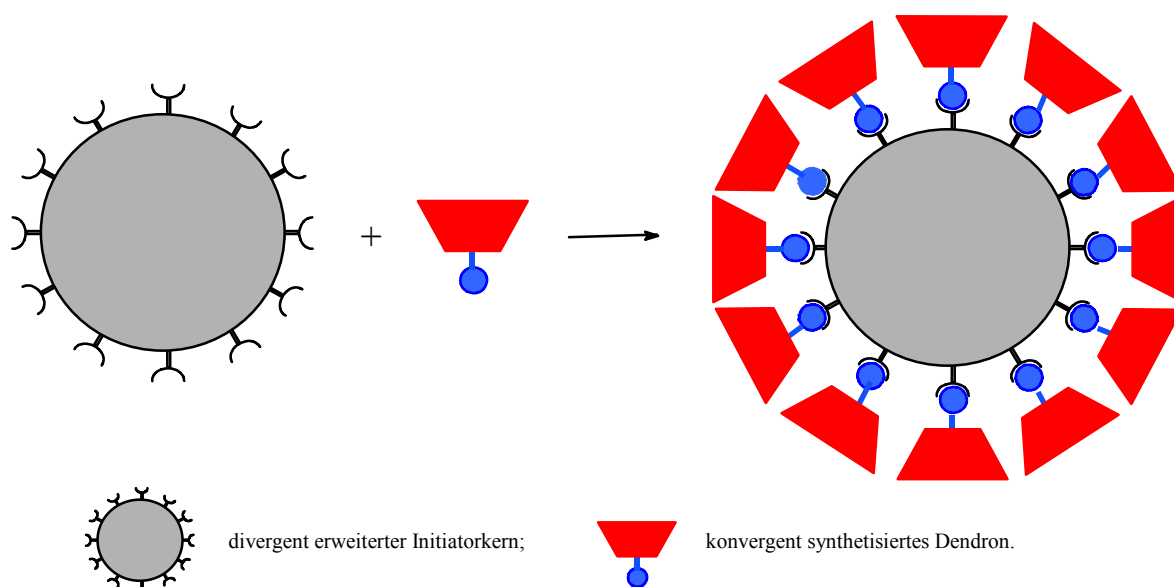


Abb. 3.4. „Double Stage – Methode“.

Die Synthese der stilbenoiden Dendrimere wurde mit einer konvergenten, zwischen den einzelnen Generationen gekoppelten Variante durchgeführt. Die (*E,E,E*)-Konfiguration ist nach verschiedenen Methoden^[1,16,17] zugänglich. Für den Kopplungsschritt wurde die Horner-Reaktion benutzt, da diese für die hohe (*E*)-Selektivität sowie auch für die Strukturtreue des Molekülgerüsts geeignet ist und gute Ausbeuten zeigt.

Ausgehend von Mesitylen **1** erhält man durch Wohl-Ziegler-Bromierung^[18] eine Mischung von mehrfach bromierten Produkten (Abb. 3.5), die nach Auftrennung für die Herstellung des Kerns und der Verzweigungseinheit eingesetzt werden. Die Michaelis-Arbusov-Reaktion des 1,3,5-Tris(brommethyl)benzol **2** führt zur Kerneinheit 1,3,5-Benzoltris(methylphosphonsäurediethylester) **3**^[17a]. Setzt man auf gleiche Weise das zweifach bromierte Mesitylen **4** um, dann wird der Bisphosphonester **5** isoliert, welcher durch weitere Schritte - NBS-Bromierung, Hydrolyse und Oxidation mit Eisenpulver – zum Aldehyd **6** umwandelt wird. Nach einer Reinigung des Aldehyds **6** über sein Bisulfitaddukt wird die Aldehydfunktion durch Acetalisierung mit Trimethylorthoformiat in MeOH in Gegenwart eines sauren Ionenaustauscherharzes^[19] geschützt. Die so erhaltene Verbindung **7** stellt die Verzweigungseinheit dar.

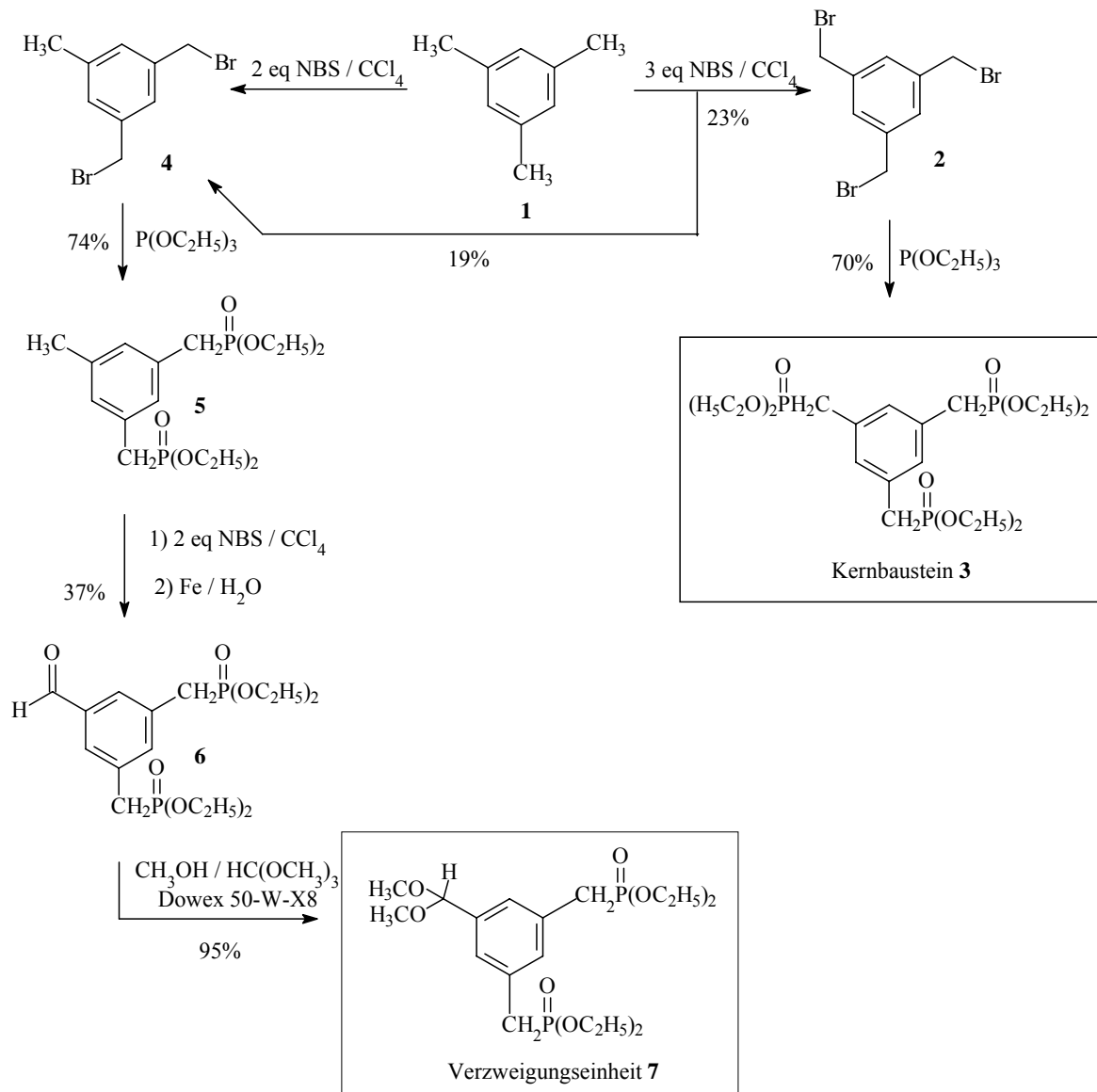


Abb. 3.5. Darstellung der Kern- und Verzweigungseinheiten.

Als Dendrone für die erste Generation und als Schlüsselkomponente für weitere Generationen dienen die Aldehyde **A_s1**. Ausgehend von Gallussäureethylester, erhält man über die dreifache Veretherungen mit Alkylbromiden^[20], Reduktion^[20,21] mit LiAlH₄ und anschließende Oxidation mit DDQ^[20,22] oder dem Pyridin-Chromoxid(VI)-Komplex^[23] schließlich die Peripheriebausteine **A_s1** (Abb. 3.6).

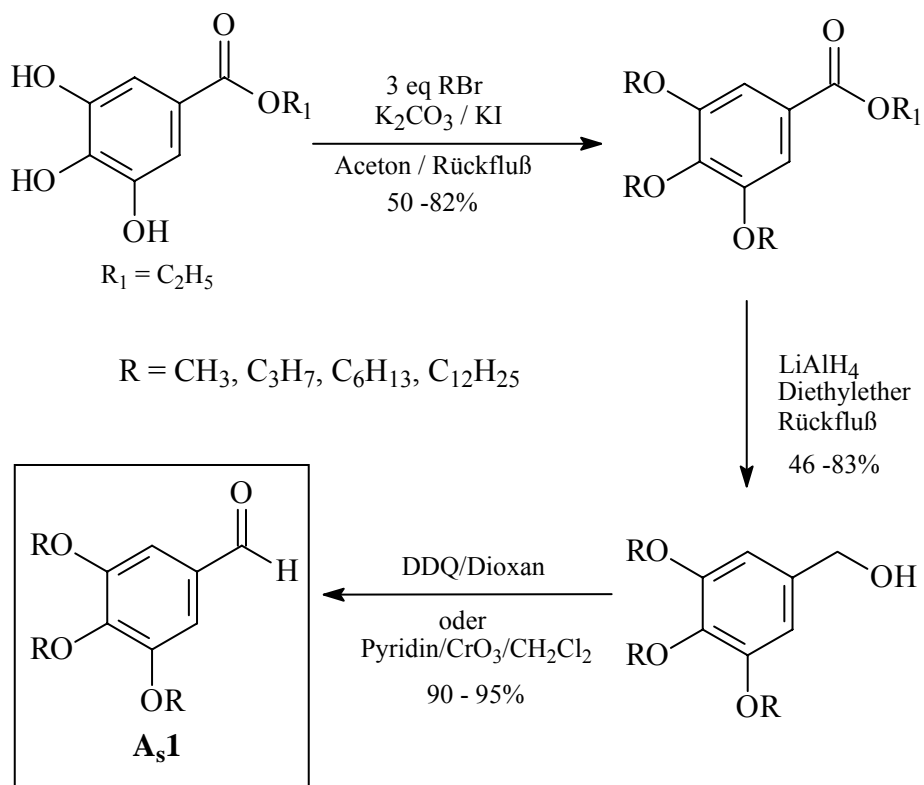


Abb. 3.6. Darstellung der Aldehyde A_51 .

Horner-Olefinierungen der Kerneinheit **3** mit den Aldehyden A_51 liefern die Dendrimere^[1] der ersten Generation D_51 (Abb. 3.7).

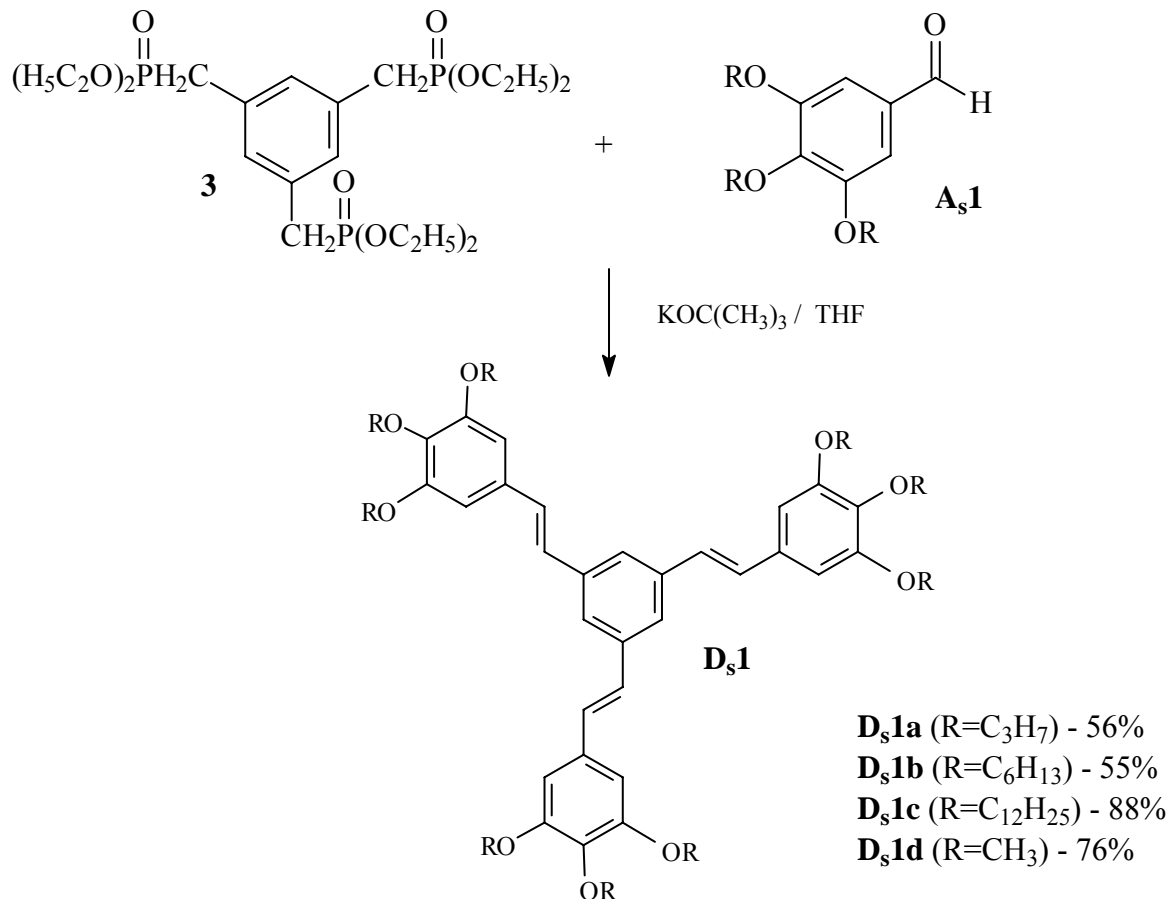


Abb. 3.7. Synthese der ersten Generation **D_s1a-d**.

Für die Herstellung der höheren Generationen kombiniert man die Olefinierung nach Wittig-Horner mit einer Schutzgruppentechnik^[1]. Einen passenden Baustein für die zweite Generation erhält man durch Umsetzung des Bisphosphonsäurederivats **7** mit dem Aldehyd **A_s1**, was nach Entschützung zum Dendron **A_s2** führt. Koppelt man diesen Armbaustein an Kern **3**, so entsteht ein Dendrimer der zweiten Generation **D_s2**. In einem weiteren Schritt führt die Wittig-Horner-Reaktion zwischen **7** und **A_s2** nach Hydrolyse des entstandenen Acetals zu **A_s3** – dem Armbaustein für die dritte Generation (Abb. 3.8). Eine solche konvergente Synthese lässt es zu, stilbenoide Dendrimere bis zur fünften Generation herzustellen^[1].

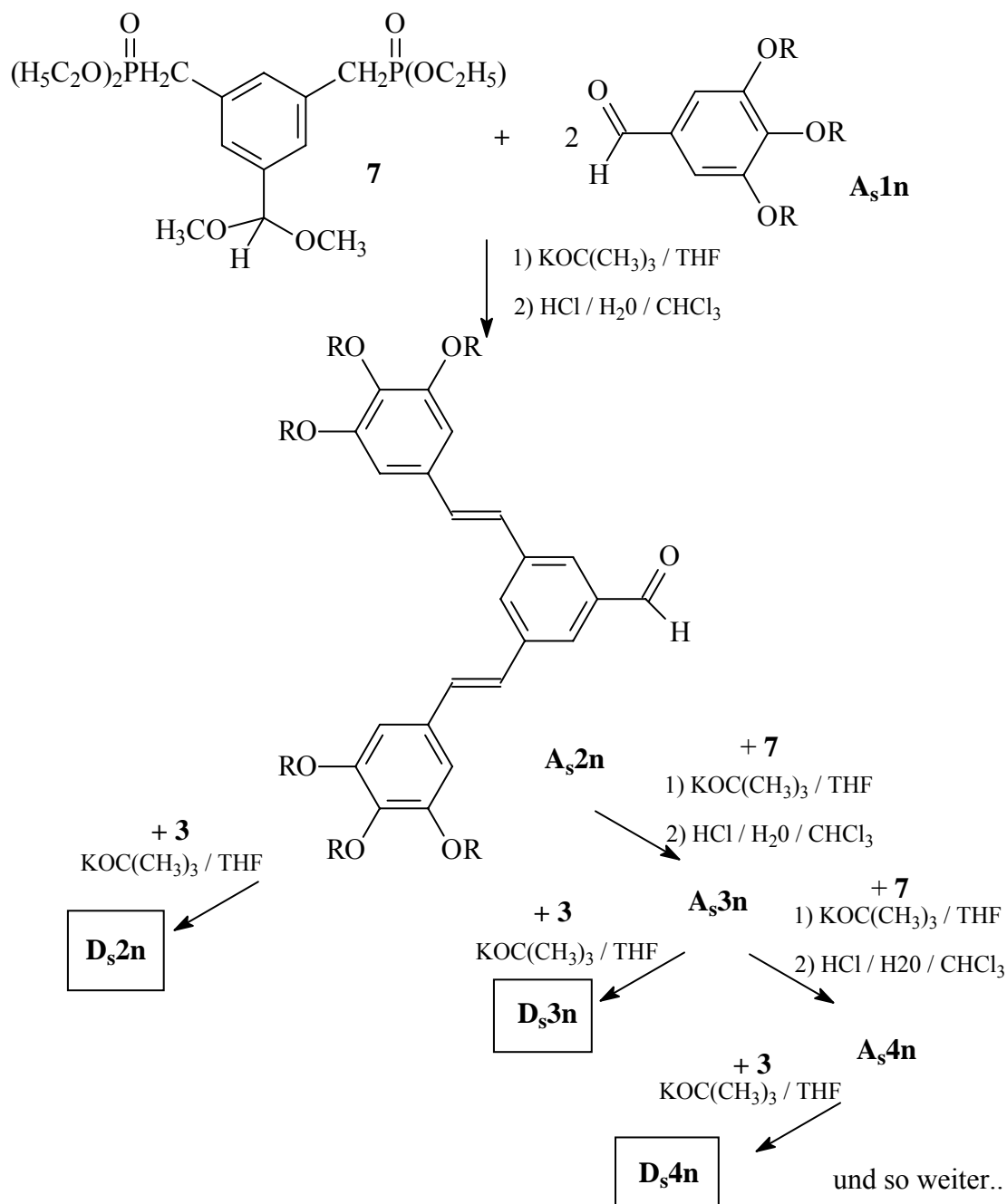


Abb. 3.8. Konvergente und für die einzelne Dendron-Generationen gekoppelte Synthese der Dendrimere D_s2n – D_s4n und der Dendrone A_s2n – A_s4n .

Für die vorliegende Arbeit wurden Dendrimere von der ersten bis zur dritten Generation nach dieser Methode hergestellt. Die NMR-Spektren belegen dabei innerhalb der NMR-Nachweisgrenzen die all-*trans*-Konfiguration und die dreizählige Symmetrie der Dendrimere.

3.3 Photochemische Eigenschaften

Da die Dendrimere aus Stilbeneinheiten aufgebaut sind, ist deren Photochemie, insbesondere ähnlich der des Stilbens. Die in Kapitel 2 diskutierten Reaktionen treten auch bei der Belichtung stilbenoider Stern-Verbindungen auf ([2+2]-Photocycloaddition, Vernetzung und *cis/trans*-Isomerisierung). Ein besonders interessantes System ist das 1,3,5-Tristyrylbenzol, das man sich als Stammverbindung (1. Generation) der stilbenoiden Dendrimere vorstellen kann. Bei Belichtung in den langwelligen intensitätsstarken Übergang $\lambda_{max} = 317 \text{ nm}$ gelang es J.Juriew und H.Meier^[24], die drei olefinischen Doppelbindungen nacheinander durch [2+2]-Cycloaddition in drei Vierringe zu einem [2,2,2](1,3,5)Cyclophan zu überführen (Abb. 3.9). Im Gegensatz zu Stilbenen kann die Dimerisierung auch in Lösungen geringer Konzentration ($c \approx 10^{-4} \text{ M}$) stattfinden. Dies wird auf einen, in dieser Verbindungsklasse neuen, S_1 Zustand zurückgeführt, der einem verbotenen Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ auf der langwelligen Seite der intensiven Absorption entspricht^[25]. Die relativ hohe Lebensdauer dieses S_1 -Zustandes zwischen 5-28 ns erhöht zusammen mit der Aggregation die Wahrscheinlichkeit der diffusionskontrollierten Excimerenbildung und damit die Produktausbeute in Lösungen geringer Konzentration. Wie beim Stilben selbst bleibt dabei die *E*-Konfiguration erhalten, die Reaktion ist also stereo- und regioselektiv. Es entsteht ausschließlich ein Kopf-Kopf-Addukt.

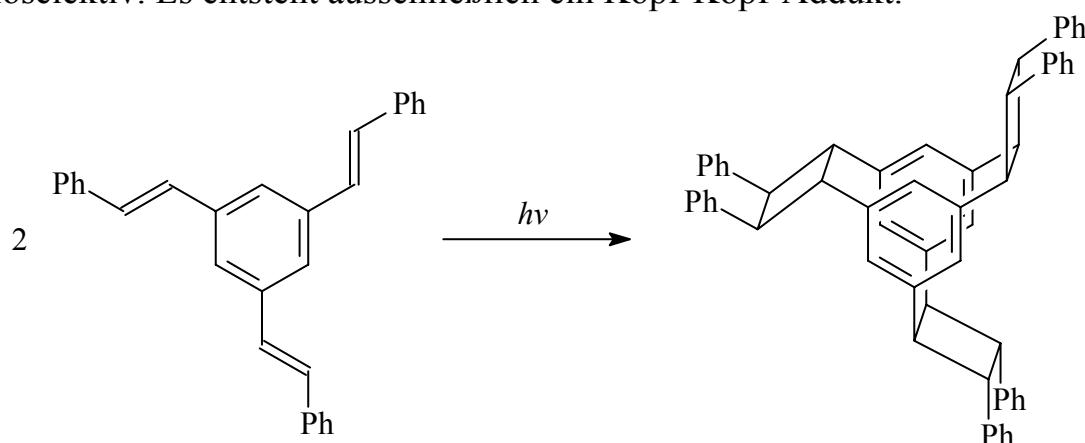


Abb. 3.9. Photochemische Dimerisierung des 1,3,5-Tristyrylbenzol.

Beim Übertragen der Photochemie von 1,3,5-Tristyrylbenzol auf die elektronenreichen 3,4,5-trialkoxysubstituierten stilbenoiden Dendrimere wurden bei deren Belichtung auch Verbindungen mit einer dem gezeichneten [2,2,2](1,3,5)Cyclophan ähnlichen Struktur erhalten^[1]. Eine Kontrolle der Photoreaktion durch UV/Vis-Spektroskopie zeigte bei Belichtung mit $\lambda = 366 \pm 10 \text{ nm}$ den Abbau der Absorptionsmaxima in Lösungen geringer Konzentration ($c \approx 10^{-6} \text{ mol/l}$), was auf die photochemische Umsetzung der

Doppelbindungen zurückzuführen ist. In einem anderen Experiment weisen die parallel mit der Belichtung durchgeführten NMR-Messungen auf [2+2]-Cycloadditionprodukte hin. Deren ^1H chemische Verschiebungen im Bereich 4.0 – 4.5 ppm zeigen die Protonen am Cyclobutanring. Nach Abtrennung der polymeren Anteile wurde das Isomerengemisch der verschiedenen dimerisierten Rotamere erhalten (Abb. 3.10). Das Produktverhältnis $\mathbf{A}_2 : \mathbf{B}_2 = 1 : 2$ wurde durch Integration ermittelt (Abb. 3.11).

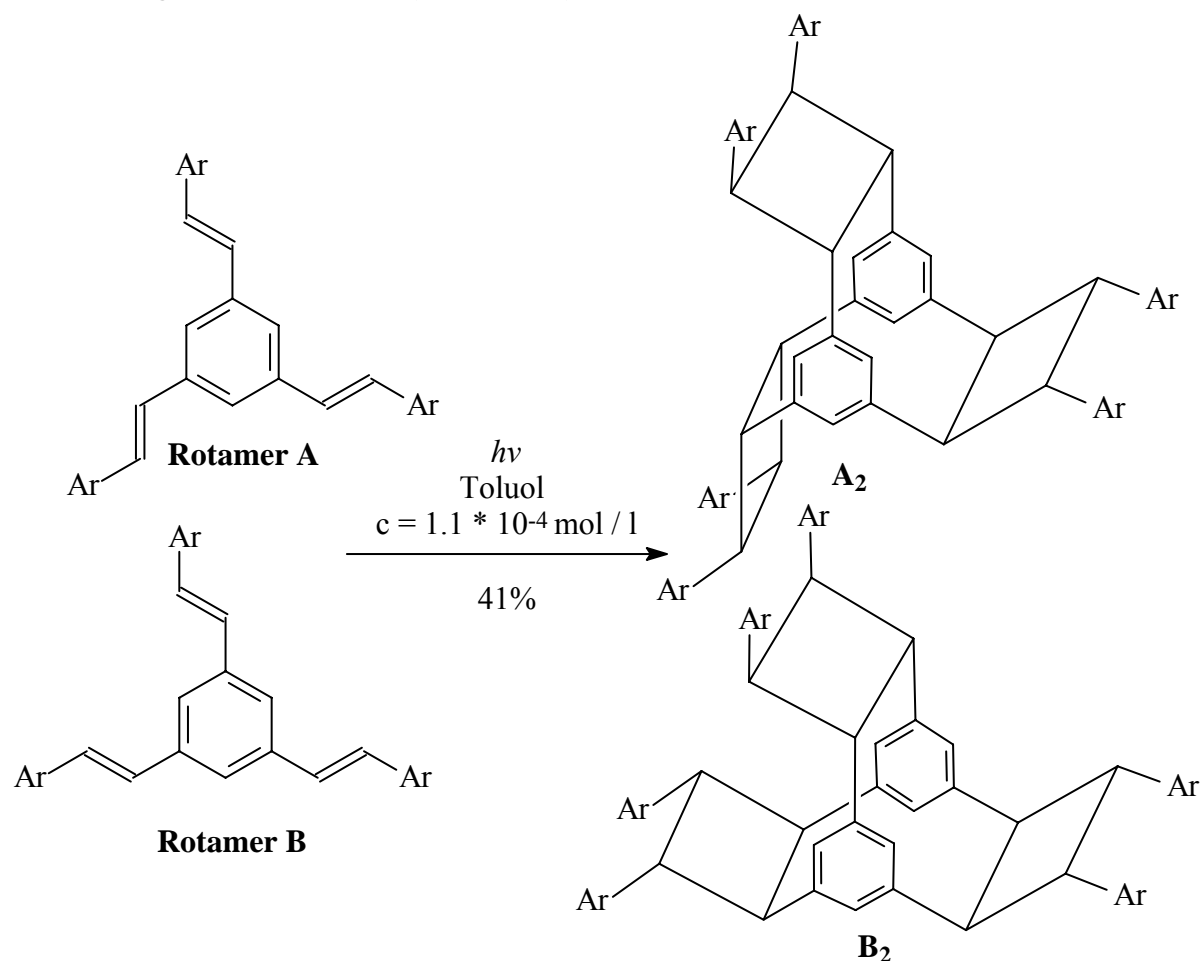


Abb. 3.10. Photolyse von $\mathbf{D}_s\mathbf{1d}$ ($\text{Ar} = 3,4,5\text{-Trimethoxyphenyl}$). Rotamere \mathbf{A} und \mathbf{B} dimerisieren zu den Cyclophanen \mathbf{A}_2 und \mathbf{B}_2 ^[1].

Obwohl die statistische Verteilung des C_3 – symmetrischen Rotameren \mathbf{A} zum Isomeren \mathbf{B} , das keine C_n -Achse besitzt, dem Wert $2 : 6$ entspricht, ist die aus der Integration ermittelte Verteilung der Cyclophane \mathbf{A}_2 zu \mathbf{B}_2 $1 : 2$. Vermutlich verursacht die etwas höhere sterische Energie der Rotameren \mathbf{B} die Abweichung von der statistischen Populierung^[1].

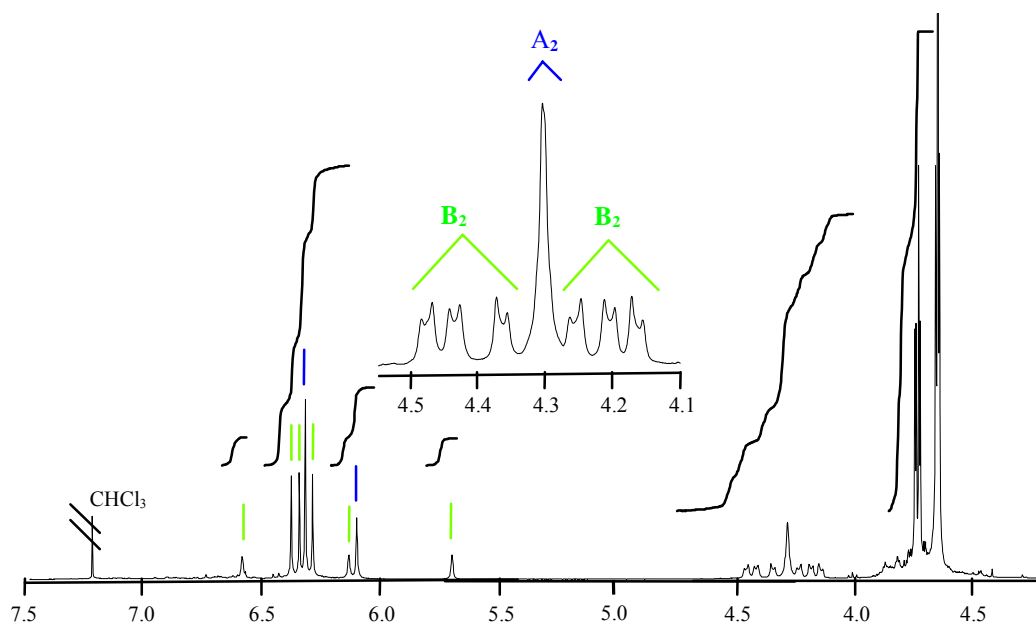


Abb. 3.11. ^1H -NMR-Spektrum der Photolyseprodukte der Cyclodimerisierung von D_5Id mit dem Ausschnitt für die Vierringprotonen, die den entsprechenden Cyclophanen^[1] zugeordnet werden können.

Bei Belichtungen der stilbenoiden Dendrimere wurden auch die Prozesse beobachtet, die auf die radikalische CC-Verknüpfung (Vernetzung) hinweisen. Ein leichtes Anheben der Grundlinie in den ^1H -NMR-Spektren bei 4.0 – 5.0 ppm lässt auf die Bildung von Cyclobutan- und/oder Methingruppen der Strukturen **I** und **II** (Abb. 3.12) schließen.

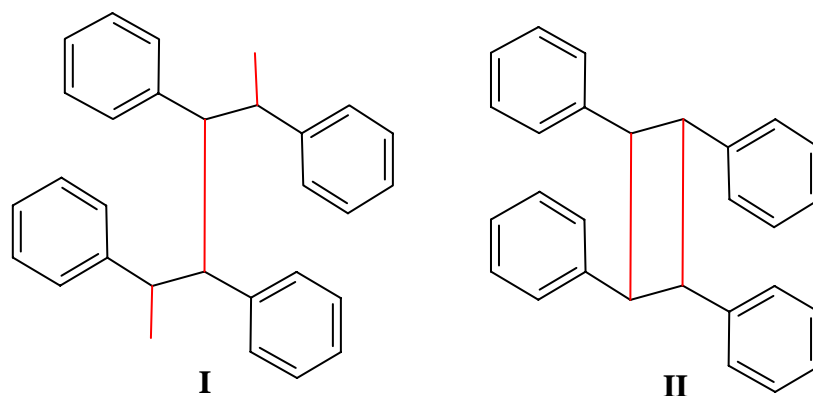


Abb. 3.12. Mögliche Verknüpfung der Stilbensegmente in den Photoprodukten bei Photolyse der stilbenoiden Dendrimere.

Auch die in fester Phase durchgeführte Belichtung zeigte einen Abbau der Doppelbindungen, was im Fall von flüssigkristallinen Phasen besonders interessant ist. Die Photocycloadditionen (bzw. Photopolymerisationen) führen zu irreversiblen Veränderungen der LC-Phasen. In der Regel entsteht eine isotrope Phase.

Im Gegensatz zur Photocyclodimerisierung und zur statistischen CC-Verknüpfung sollte die *cis/trans*-Isomerisierung reversibel ablaufen. Die oben erwähnten Experimente und die im Kapitel 2 diskutierten photochemischen Eigenschaften der Stilbene deuten darauf hin, dass die sensibilisierte Photoisomerisierung eine geeignete Methode sein könnte, um über die Wahl der Wellenlänge das *cis/trans*-Isomerenverhältnis zu schalten.

Die stilbenoiden Dendrimere der 1. Generation wurden mit den Triplett-Sensibilisatoren Diacetyl ($E_T = 239,5 \text{ kJ/mol}^{[5]}$) und Benzil ($E_T = 227,3 \text{ kJ/mol}^{[5]}$) in Lösung und in reiner Phase belichtet. Als Lichtquelle diente entweder eine Xe-Lampe (600W), eine Hanovia 450W Quecksilbermitteldruckdampfampe (abgekürzt QSL) oder eine UV-Handlampe, schaltbar auf 254 bzw. 366 nm. Für die Selektion bestimmter Wellenlängen wurden Interferenzfilter 340, 380, 436 und 437 nm oder ein PYREX – Kantenfilter ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$) benutzt.

Die Belichtung von **D_s1b** mit der Xe-Lampe und dem Interferenzfilter 437 nm wurde NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei die in CD_2Cl_2 gelösten Proben ohne und mit Sensibilisator parallel belichtet wurden. Bei diesen Bedingungen und Konzentrationen [$c(\text{D}_s\mathbf{1b}) = 1.07 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ und $c(\text{D}_s\mathbf{1b}) = 1.04 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ versetzt mit Diacetyl im Verhältnis 3.89 : 1] wurde in beiden Fällen eine *trans/cis* - Isomerisierungsreaktion beobachtet. Den zeitlichen Ablauf der Photoreaktion für die sensibilisierte Probe zeigt Abb. 3.13. Wie die später diskutierte Strukturaufklärung feststellt, gehören die neu entstandenen Signale im aromatischen Bereich und im Bereich um 3.5-4.0 ppm (-OCH₂-Protonen) zu dem mono-*cis*-di-*trans*-Isomer. Das durch Integration ermittelte Verhältnis von all-*trans*- zu mono-*cis*-di-*trans*-Verbindung ist bei Belichtung in Gegenwart des Sensibilisators zugunsten des mono-*cis*-Isomeren (1 : 0.6 ohne und 1 : 0.76 mit Diacetyl) verschoben.

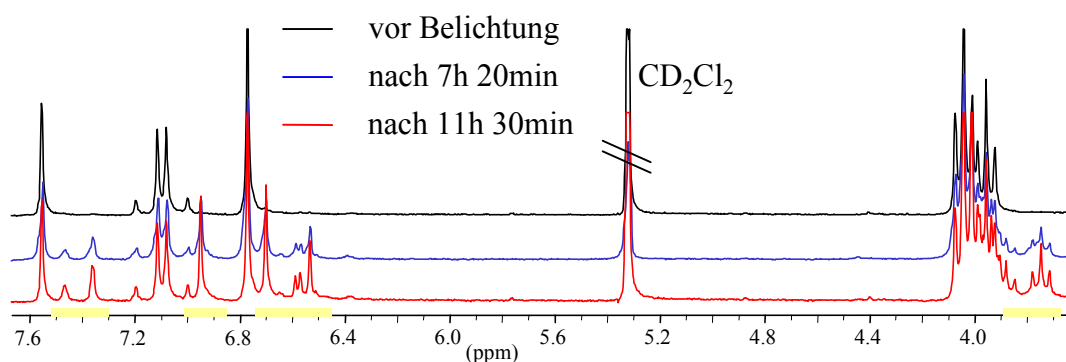


Abb. 3.13. Sensibilisierte *cis/trans* - Photoisomerisierung von **D_s1b** (Signale des mono-*cis*-Isomeren sind gelb unterschtrichen, Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 200 MHz).

Die Belichtung von **D_s1b** mit der Xe-Lampe und dem 445 nm-Interferenzfilter verläuft in CD₂Cl₂ selektiver. Abb. 3.14 zeigt die nach 4 Stunden Photoreaktion aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren für die Proben mit Diacetyl (rot) und ohne Diacetyl (schwarz). Bei vergleichbarer Substrat-Konzentration in Lösung und einem Verhältnis **D_s1b** : Diacetyl gleich 1 : 3,14 ist zu erkennen, dass der Anteil an *cis*-Isomer bei der Sensibilisierung größer ist.

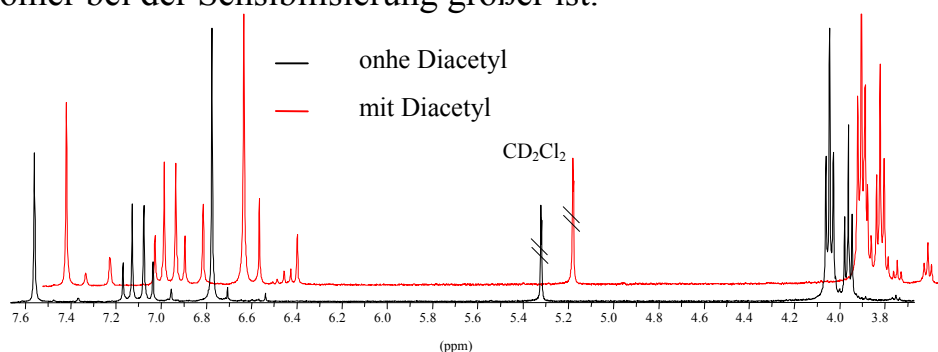


Abb. 3.14. ¹H-NMR-Spektren (CD₂Cl₂, 200 MHz) nach 4-stündiger Belichtung **D_s1b** mit der Xe-Lampe und dem 445 nm-Interferenzfilter.

Die Zuordnung der Signale erfolgte nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen mit 200, 400 und 600 MHz NMR-Spektrometern. Da die Isomeren auch nach mehreren Versuchen mit üblichen Verfahren nicht getrennt werden konnten, wurde eine an *cis*-Isomer angereicherte Mischung der all-*trans*- und der mono-*cis*-di-*trans*-Verbindung untersucht (Abb. 3.15).

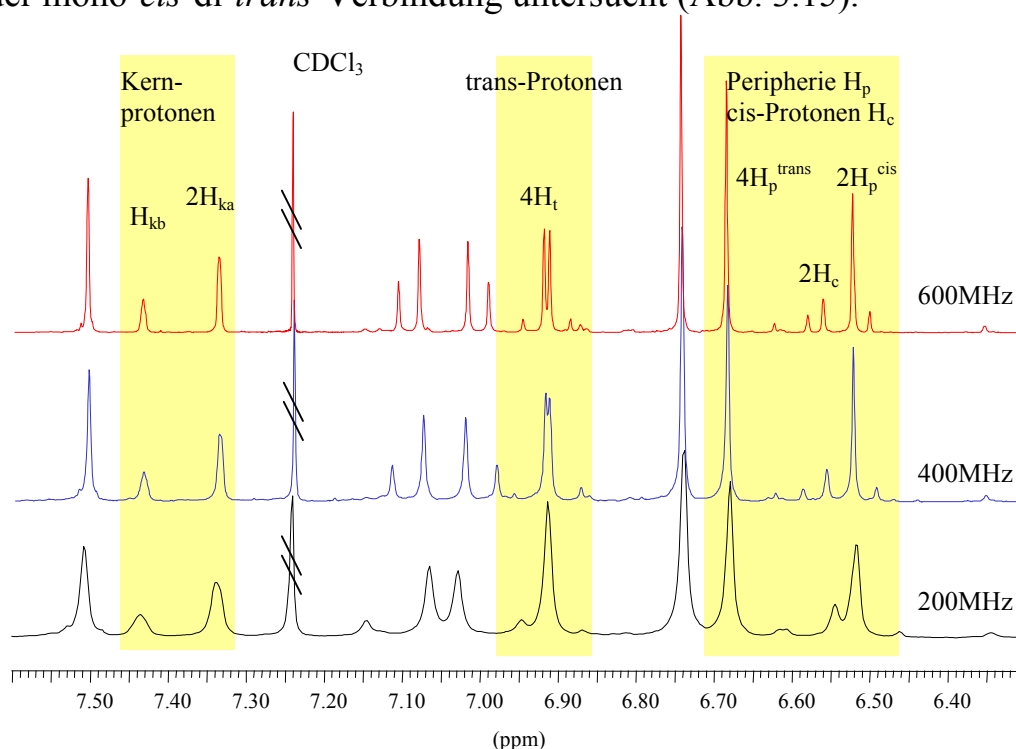


Abb. 3.15. ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) von der Mischung aus all-*trans*- und mono-*cis*-di-*trans*-Isomer **D_s1b**, gemessen mit verschiedenen ¹H-Resonanzfrequenzen.

Die Signale des *cis*-Isomeren sind gelb gekennzeichnet. Die Integration der Signale im Bereich 7.30-7.45 ppm zeigt ein Verhältnis 1 : 2, was den Kernprotonen H_{ka} und H_{kb} zugeordnet wird (s. Strukturformel Abb. 3.17). Die *trans*-Protonen sieht man im 200 MHz- 1H -Spektrum als ein Singulett, also fällt das AB-System der Dendrimerarme in ein A_2 -System zusammen. Es wird auch von den Signalen der Protonen des all-*trans*-Isomeren überlagert. Auch bei 400 MHz ist ein AB-System mit ganz schwachen äußeren Linien erkennbar. Bei 600 MHz sind zwei Dubletts zu sehen, deren Kopplungskonstante entsprechend $^3J = 16.26$ und $^3J = 16.32$ Hz beträgt. Auch die *cis*-Protonen sind bei 600 MHz besser zu erkennen. In diesem Fall beträgt die Kopplungskonstante $^3J = 12.18$ Hz. Das tieffeldverschobene Signal eines *cis*-Protons überlagert sich mit dem Signal der Peripherieprotonen des *cis*-angeordneten Armes (Abb. 3.16).

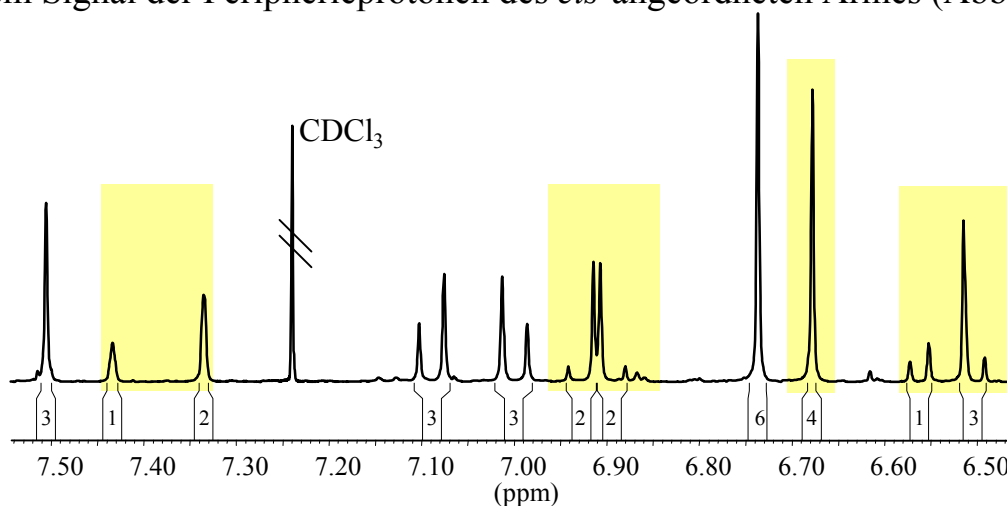


Abb. 3.16. 600 MHz- 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) der Isomerenmischung von **D₅1b**.

Eine genauere Zuordnung ergibt sich aus einem 2D-ROESY-Spektrum (Abb. 3.18). Bei den unten abgebildeten Strukturformeln der beiden Isomeren sind die Protonen wie folgt bezeichnet: H_k – Kernprotonen, H_t – olefinische *trans*-Protonen, H_c – olefinische *cis*-Protonen und H_p – die Protonen der peripheren aromatischen Ringe. Die Buchstaben A und I stehen entsprechend für Ausgangssubstanz und Isomer.

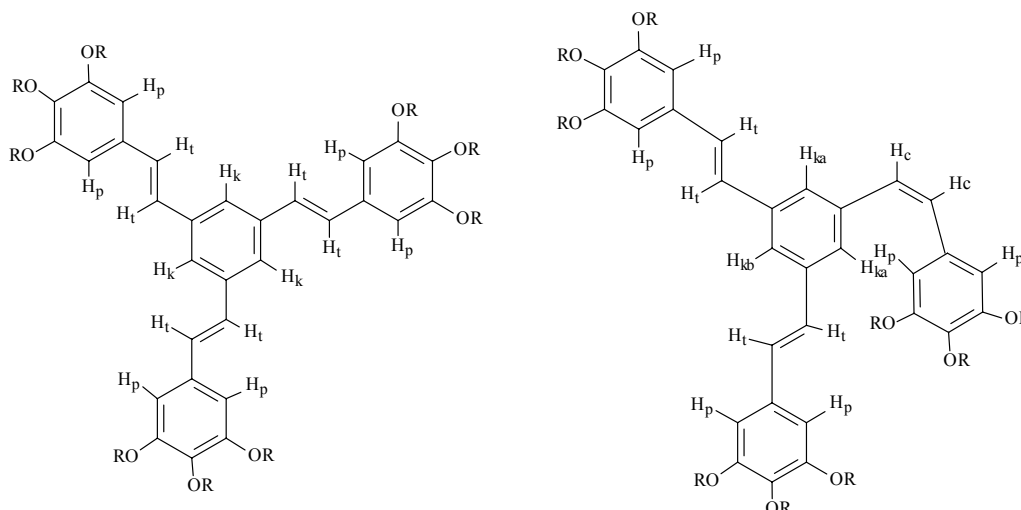


Abb. 3.17. All-trans- und mono-cis-di-trans-Isomere des D_51b ($R = C_6H_{13}$).

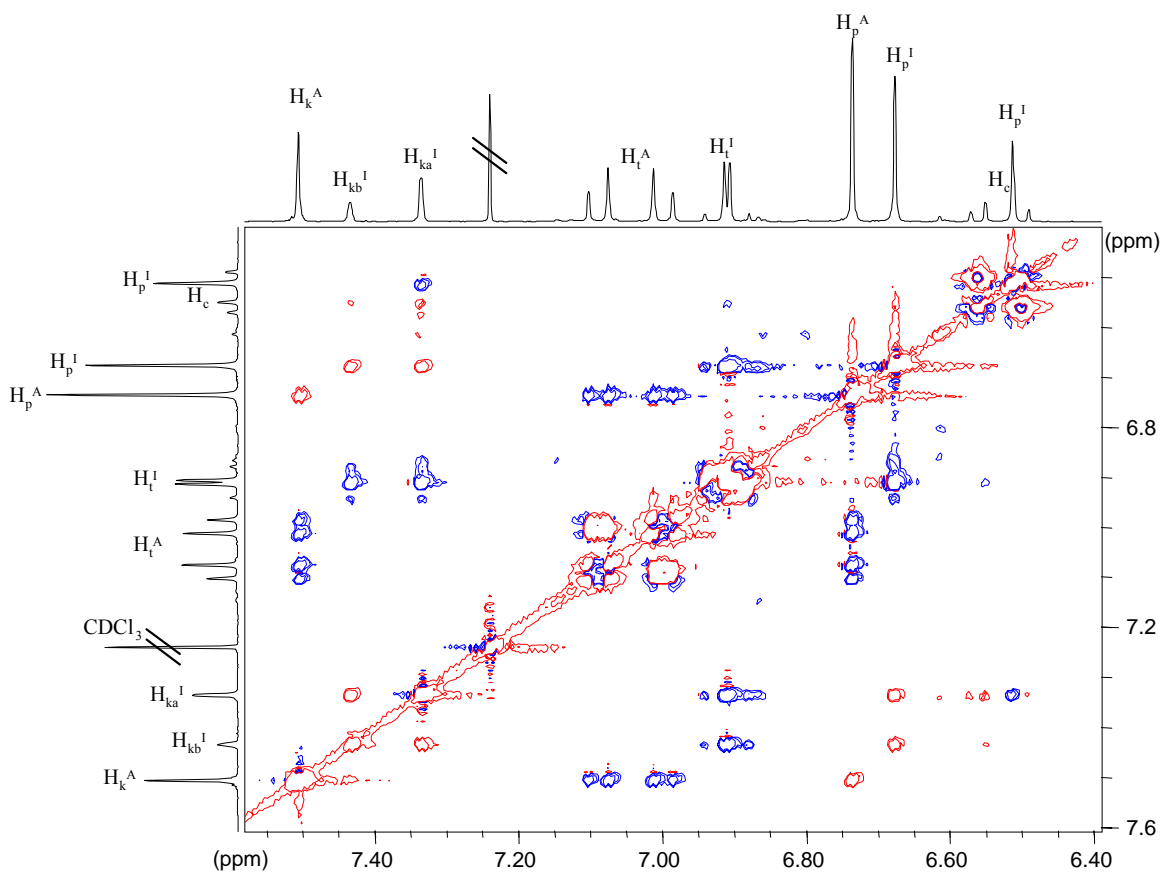


Abb. 3.18. 2D-ROESY-Spektrum von dem Isomerengemisch D_51b (gemessen in $CDCl_3$).

Das ROESY-Spektrum zeigt die Wechselwirkungen benachbarter Atome durch den Raum. Das ermöglicht einen Rückschluß auf die Stereochemie der Moleküle, da die Intensität der Signale mit $1/r^6$ abnimmt. Die Matrix der Wechselwirkungen ist in Tab. 3-a dargestellt.

	H _k ^A	H _{kb} ^I	H _{ka} ^I	H _t ^A	H _t ^A	H _t ^I	H _t ^I	H _p ^A	H _p ^I	H _c ^I	H _c ^I +H _p ^I
H _k ^A	1	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-
H _{kb} ^I	-	1	+	-	-	+	+	-	+	+	-
H _{ka} ^I	-	+	1	-	-	+	+	-	+	+	+
H _t ^A	+	-	-	1	+	-	-	+	-	-	-
H _t ^A	+	-	-	+	1	-	-	+	-	-	-
H _t ^I	-	+	+	-	-	1	+	-	+	-	-
H _t ^I	-	+	+	-	-	+	1	-	+	-	-
H _p ^A	+	-	-	+	+	-	-	1	-	-	-
H _p ^I	-	+	+	-	-	+	+	-	1	+	-
H _c ^I	-	-	+	-	-	-	-	-	+	1	+
H _c ^I +H _p ^I	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	1

Tab. 3-a. Die Wechselwirkungsmatrix aus dem ROESY-Spektrum (1 : Diagonale, + : schwache oder + : stärkere Kreuzpeaks, - : keine erkennbare Wechselwirkung).

Die Kernprotonen H_{ka}^I korrelieren dabei sowohl mit einem der *cis*-Protonen ($\delta = 6.56$ ppm) als auch mit den Protonen am *cis*-angeordneten Peripheriering ($\delta = 6.68$ ppm). Die Intensität dieses Korrelationssignals ist sogar größer, was bestätigt, dass sich die Atome ziemlich nah beieinander befinden (Abb. 3.19). Das andere *cis*-Proton liegt tieffeld-verschoben ($\delta = 6.51$ ppm) und sein Signal überlappt mit dem der H_p^I-Protonen. Das Korrelationssignal dieser Wechselwirkung liegt dann im Bereich der Kreuzungspunkte. Die ¹H-Verschiebungen der Isomeren für den aromatischen Bereich sind in Tabelle 3-b dargestellt.

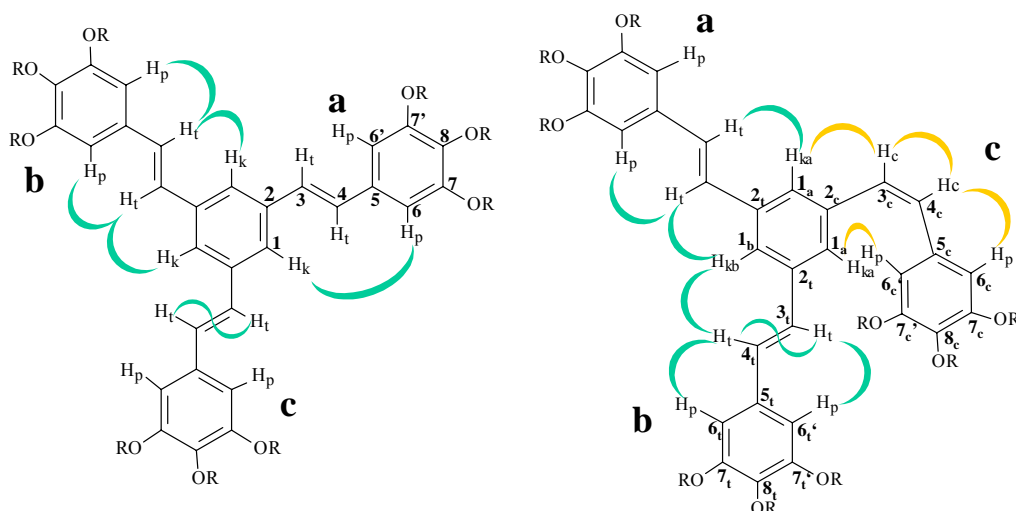


Abb. 3.19. Die Wechselwirkungen der Protonen des all-trans- und des mono-cis-di-trans-D₅1b (gelb - für cis-, grün – für trans Anordnung). Die Bezeichnung der Atome bezieht sich auf die Fragmente a, b, c. Arabische Zahlen bezeichnen das Kohlenstoffatom, die Indices c oder t stehen für die cis- oder trans-Konfiguration des Armes.

all-trans-D ₅ 1b		mono-cis-di-trans-D ₅ 1b	
Atom	Verschiebung δ , ppm	Atom	Verschiebung δ , ppm
H _k	7.51	H _{kb}	7.43
		H _{ka}	7.34
H _{trans} (a+b+c)	7.08	H _{trans} (a+b)	6.92
H _{trans} (a+b+c)	7.00	H _{trans} (a+b)	6.90
H _p (a+b+c)	6.74	H _p (a+b)	6.68
		H _{cis} (c)	6.56
		H _p (c)	6.51
		H _{cis} (c)	6.50

Tab. 3-b. ¹H-NMR-Verschiebungen D₅1b der Isomere (600 MHz, CDCl₃).

Die Zuordnung der entsprechenden ¹³C-Signale erfolgt mit einem HMQC-Spektrum (Abb. 3.20). Nach der Identifikation aller aromatischen Protonen wurden die Proton-tragenden Kohlenstoffatome an den Benzolringen und an den Ketten festgelegt. Außer direkten ¹J(C,H)-Kopplungen sind auch die ²J-Kopplungen der olefinischen Protonen zu benachbarten Kohlenstoffatomen zu sehen. Die ¹³C-NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 3-c aufgeführt.

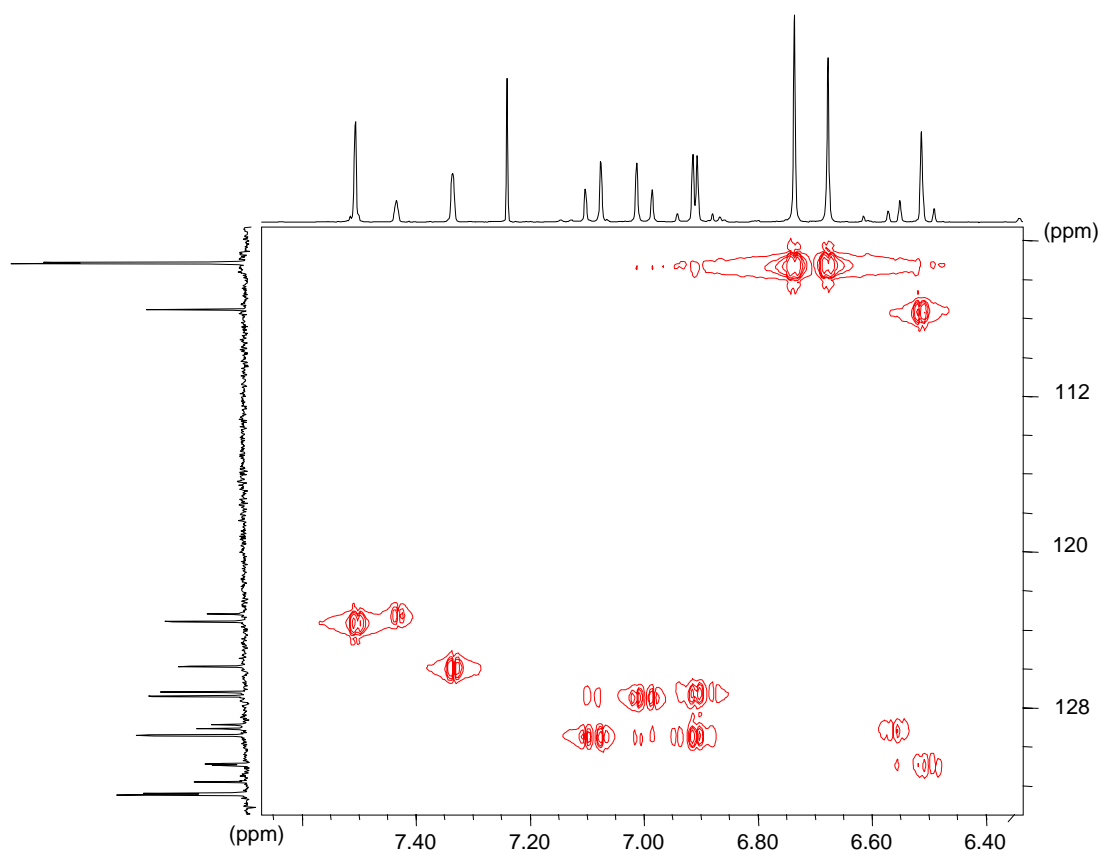


Abb. 3.20. *HMQC-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃) des D₅1b-Isomerengemisches.*

Die quaternären Kohlenstoffatome wurden für die isomere Verbindung durch den Vergleich mit *all-trans-D₅1b* festgelegt.

<i>all-trans-D₅1b</i>		<i>mono-cis-di-trans-D₅1b</i>			
Atom (a+b+c)	Verschiebung δ , ppm	Atom (a+b)	Verschiebung δ , ppm	Atom (c)	Verschiebung δ , ppm
C-1	123.6	C-1 _b	123.2	C-1 _a	125.9
C-2	138.1	C-2 _t	137.8	C-2 _c	137.7
C-3	127.4	C-3 _t	127.2	C-3 _c	128.9
C-4	129.4	C-4 _t	129.1	C-4 _c	130.9
C-5	132.4	C-5 _t	132.4	C-5 _c	131.8
C-6, 6'	105.2	C-6 _t , 6 _t '	105.2	C-6 _c , 6 _c '	105.6
C-7, 7'	153.4	C-7 _t , 7 _t '	153.3	C-7 _c , 7 _c '	152.9
C-8	138.4	C-8 _t	138.4	C-8 _c	138.4

Tab. 3-c. ¹³C-Verschiebungen (600 MHz, CDCl₃) im Aromatenbereich der *cis-trans*-Isomere *D₅1b*.

Beim Vergleich der $[cis]/[trans]$ -Verhältnisse von **D_s1b** zu bestimmten Zeiten der Belichtung für unsensibilisierte und sensibilisierte Reaktionsführung ($3.45 : 1 = \mathbf{D}_s\mathbf{1b} : \text{Diacetyl}$) ist zu sehen, daß die Kurve für die unsensibilisierte, direkte Belichtung asymptotisch zur Sättigung geht, was das Erreichen des photostationären Zustandes bedeutet. Der Verlauf der Kurve für die sensibilisierte Belichtung ist in diesem Bereich noch nahezu linear, so dass die Sättigung noch nicht abzusehen ist (Abb. 3.21). Die Gegenwart eines Sensibilisators bewirkt die Anreicherung an *cis*-Isomer im photostationären Zustand (s. Kapitel 2).

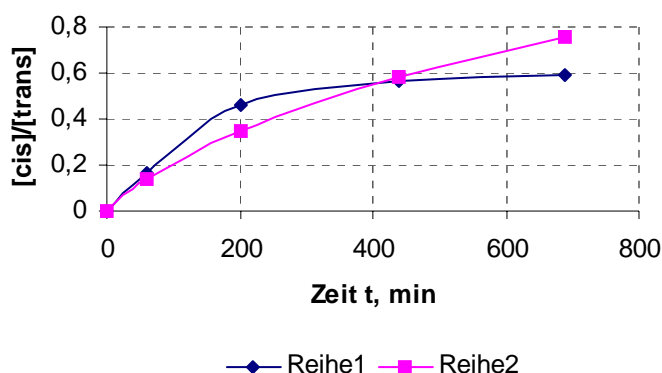


Abb. 3.21. Die Abhängigkeit des $[cis]/[trans]$ -Verhältnisses von der Zeit der Belichtung. Reihe 1 – **D_s1b** ohne Sensibilisator $c(\mathbf{D}_s\mathbf{1b}) = 1.07 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, Reihe 2 – mit Sensibilisator $c(\mathbf{D}_s\mathbf{1b}) = 1.04 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ versetzt mit Diacetyl im Verhältnis $3.89 : 1$ (Belichtung mit der Xe-Lampe und dem Interferenzfilter 437 nm).

In einem anderen Experiment wurde die Probe mit einer QSL Hanovia 450W Lampe und PYREX-Kantenfilter ($\lambda > 290 \text{ nm}$) belichtet. Dabei war $c(\mathbf{D}_s\mathbf{1b}) = 5,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ und das Verhältnis **D_s1b** : Diacetyl wie $1 : 11$. Die Belichtung wurde in bestimmten Zeitabständen NMR-spektroskopisch verfolgt (Abb. 3.22), die $[cis]/[trans]$ -Verhältnisse durch Integration ermittelt.

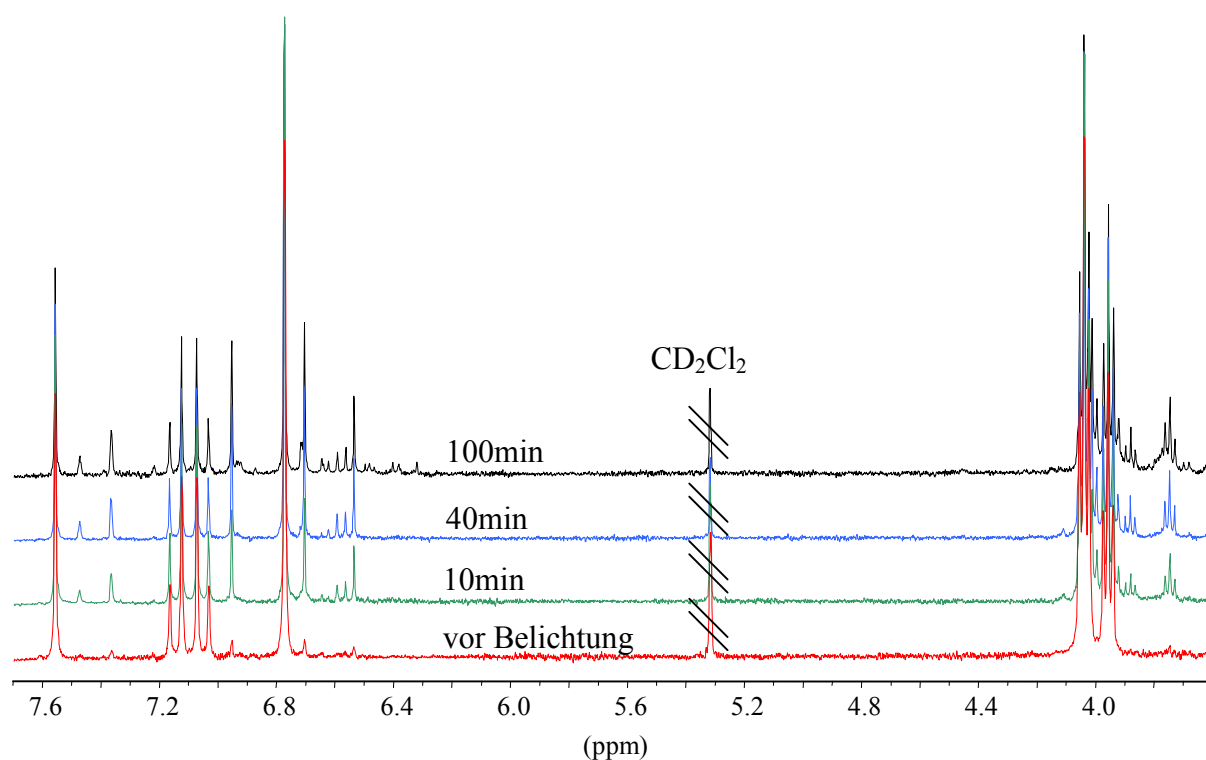


Abb. 3.22. NMR-spektroskopisch verfolgter Verlauf der sensibilisierten Belichtung des D_s1b (400 MHz, CD_2Cl_2).

In dem Fall wird durch das Licht $\lambda \geq 290$ nm auch all-*trans*- D_s1b angeregt (s. Abb. 3.23), was das [cis]/[trans]-Verhältnis während Belichtung beeinflussen kann.

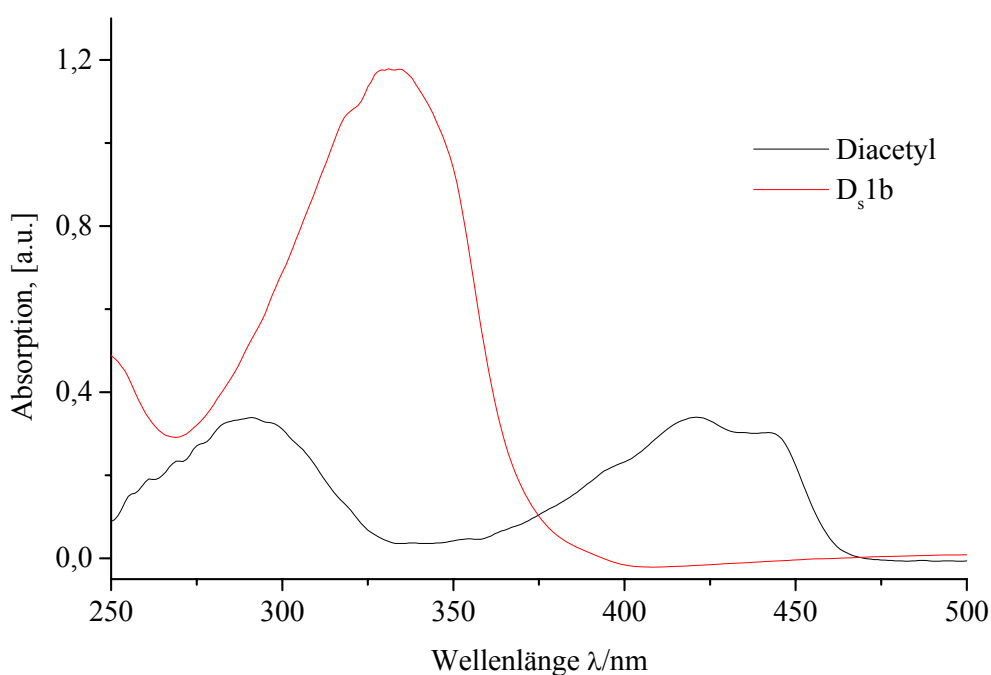


Abb. 3.23. Absorptionsspektrum (gemessen in CH_2Cl_2) von Diacetyl und von D_s1b ($c = 1.87 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

Die Zeitabhängigkeit des $[cis]/[trans]$ -Verhältnisses zeigt die Grafik in Abb. 3.24.

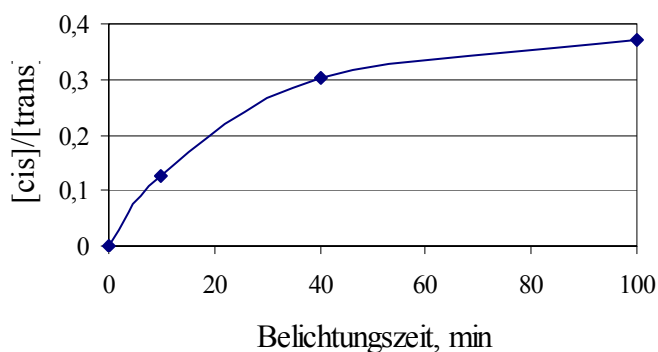


Abb. 3.24. Zeitabhängigkeit des $[cis]/[trans]$ -Verhältnisses **D₅1b** bei Belichtung mit Diacetyl als Sensibilisator.

Der Kurvenverlauf deutet auf eine Annäherung zum photostationären Zustand. In diesem Fall treten keine Peaks im Bereich 4.5-4.0 ppm auf, die auf Cycloadditionen hinweisen. Im aromatischen Bereich überwiegen die Signale der all-*trans*- und mono-*cis*-Verbindung, die die weiteren im Laufe der Belichtung erscheinenden neuen Signale überlagern. Abb. 3.25 stellt einen Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz, CD_2Cl_2) der Probe nach 100 min Belichtung dar (blau - all-*trans*, gelb – mono-*cis*-di-*trans*). Weitere monomolekulare Photoprodukte könnten auf di-*cis*-mono-*trans*- und vielleicht sogar all-*cis*-Komponenten zurückgehen.

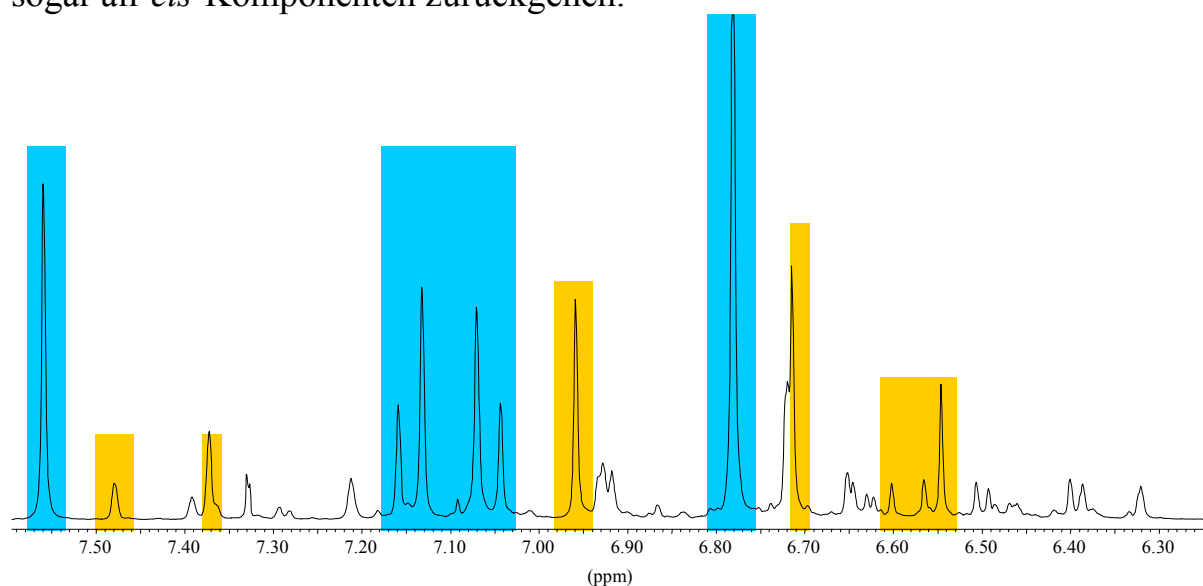


Abb. 3.25. 600 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von dem **D₅1b**-Isomergemisch.

In der Regel absorbiert das *cis*-Isomere bei kürzeren Wellenlängen und besitzt einen kleineren Extinktionskoeffizienten als das *trans*-Isomere. Auch tritt eine

sterische Hinderung auf, da sich die Wasserstoffatome sterisch behindern, was die Coplanarität der Ringe erschwert. Daher wird für die Anregung des *cis*-Isomeren eine höhere Energie benötigt, was einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums gegenüber dem *trans*-Isomeren entspricht.

Das Isomerengemisch (Verhältnis: 1.1 *trans* zu 1 *cis*, $c(\mathbf{D}_s\mathbf{1b}) = 6.67 \cdot 10^{-2}$ mol/l) wurde dann mit dem Licht der Wellenlänge $\lambda = 340$ nm (Interferenzfilter, Xe-Lampe) zur Rückisomerisierung gebracht. Zeitabhängig gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen einen langsamen Abbau der *cis*-Verbindung. Die Zeitabhängigkeit des durch Integration ermittelten $[\textit{cis}]/[\textit{trans}]$ -Verhältnisses zeigt Abb. 3.26.

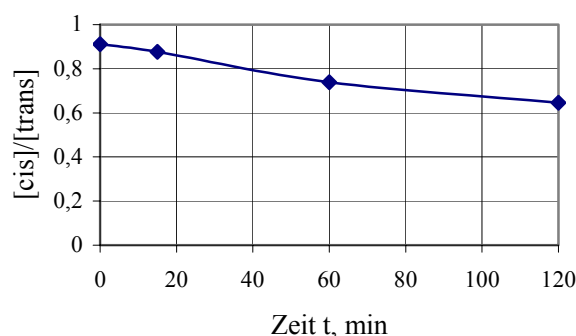


Abb. 3.26. Die Zeitabhängigkeit des $[\textit{cis}]/[\textit{trans}]$ -Verhältnisses bei der photochemischen Rückisomerisierung des $\mathbf{D}_s\mathbf{1b}$.

Die Belichtung der Verbindungen mit anderen Alkoxyresten (Methoxy- - $\mathbf{D}_s\mathbf{1d}$, Propoxy- - $\mathbf{D}_s\mathbf{1a}$, Dodecyloxy- - $\mathbf{D}_s\mathbf{1c}$) in Lösung führte zur ähnlichen Ergebnissen.

Belichtet man z.B. das in CD_2Cl_2 gelöste $\mathbf{D}_s\mathbf{1a}$ in Gegenwart von Diacetyl ($c = 7.35 \cdot 10^{-2}$ mol/l, Verhältnis Substrat zu Sensibilisator gleich 1 : 3), so ist der Kurvenverlauf des $[\textit{cis}]/[\textit{trans}]$ -Verhältnisses auch ansteigend (Abb. 3.27), jedoch zeigt es sich, dass die Isomerisierung in dem untersuchten Zeitbereich noch nicht abgeschlossen ist.

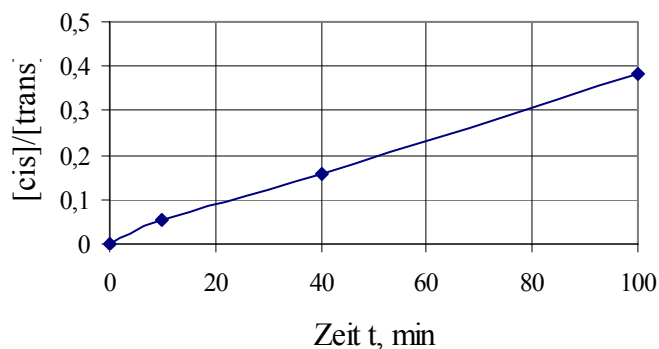


Abb. 3.27. Die Zeitabhängigkeit des $[cis]/[trans]$ -Verhältnisses bei der photochemischen Isomerisierung des **D₅1a**.

Auch bei dem $^1\text{H-NMR}$ -Test mit dem **D₅1b**-Isomerengemisch nach 100 min Belichtung treten im aromatischen Bereich ähnlichen Signale auf. Dieses ist in Abb. 3.28 dargestellt.

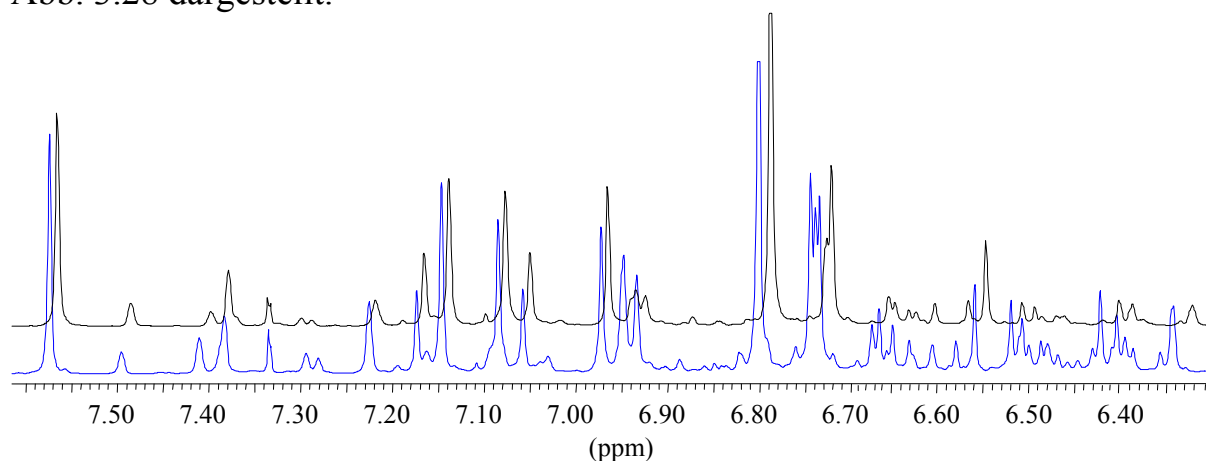


Abb. 3.28. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 100 min Belichtung des **D₅1a** (blau) und des **D₅1b** (schwarz).

Weitere Belichtungsreihen wurden mit Benzil als Sensibilisator durchgeführt. Seine Triplettenergie ($E_T = 227,3 \text{ kJ/mol}^{[5]}$) ist niedriger als die von Diacetyl ($E_T = 239,5 \text{ kJ/mol}^{[5]}$). Anregungswellenlänge war entweder 380 nm (Xe-Lampe mit Interferenzfilter) oder sichtbares Licht mit $\lambda > 360 \text{ nm}$ (QSL und UB-4-Kantenfilter). In allen Fällen hat sich Benzil als weniger geeigneter Sensibilisator erwiesen. Bei Belichtungen wurden nur geringe Isomerisierungen bei **D₅1a**, **b**, **c** festgestellt, dabei sind auch oft Signale im Bereich 4.5-4.0 ppm, welche zur Cyclobutanaddukten gehören, aufgetreten. Da die chemischen Verschiebungen von Benzil selber in aromatischen Bereich liegen und teilweise mit dem Signal der Kernprotonen der all-*trans*-Verbindung überlappen, wird die Integration und die Zuordnung der neuen Signale erschwert. Als Beispiel ist ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für das **D₅1c**-Isomerengemisch nach 13h Belichtung

(Anfangskonzentration = $3.22 \cdot 10^{-2}$ mol/l, Verhältnis Substrat : Sensibilisator gleich 1 : 2) in der Abb. 3.29 dargestellt.

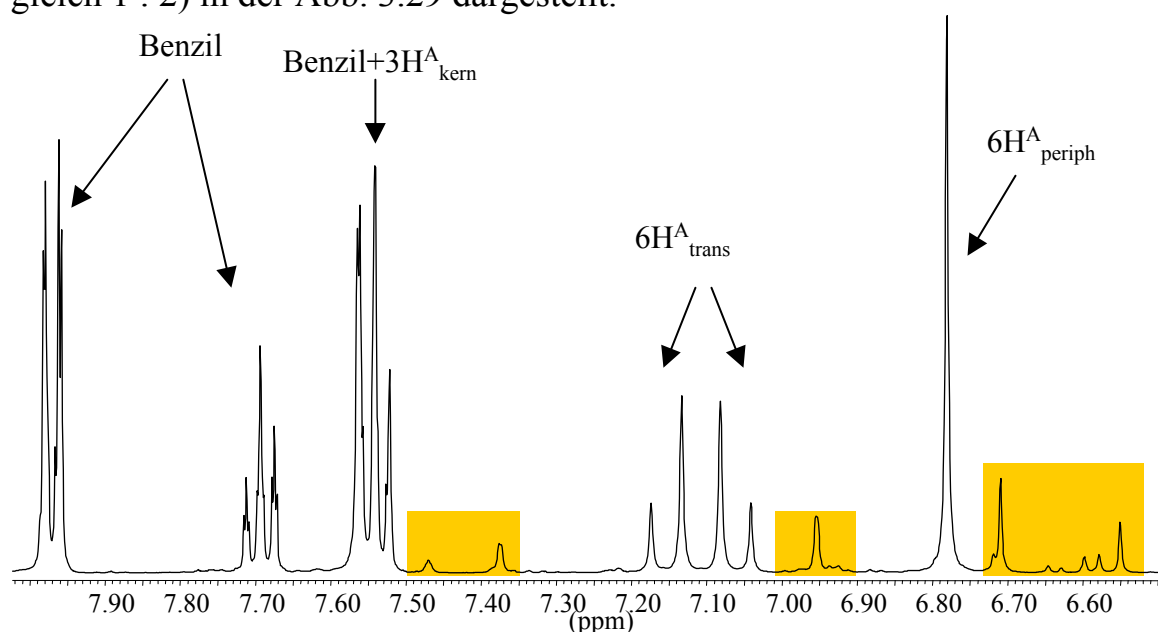


Abb. 3.29. ^1H -NMR-Spektrum des Isomerengemisches von **D_s1c** nach 13h Belichtung (380 nm Interferenzfilter, Xe-Lampe). Das Verhältnis von der all-trans- zu der mono-cis-di-trans-Verbindung (gelbe Signale) ist ca. 4.5 : 1.

Obwohl Diacetyl gute Ergebnisse für sensibilisierte photochemische Isomerisierung in Lösung ergeben hat, zeigten sich seine Nachteile bei Belichtung in der festen Phase (für **D_s1d**) und der flüssigkristallinen Phase (**D_s1b** und **D_s1c**). Nach Belichtung von **D_s1d** mit eingelagerten Diacetylmolekülen (s. Kap. 7) gemessene ^1H -NMR-Spektren deuten auf geringe Diacetyl-Restkonzentration im Vergleich zur nicht belichteten Probe und zeigen keinen Hinweis auf photochemische Reaktionen (Isomerisierung bzw. Dimerisierung). Gleiche Ergebnisse ergaben die Experimente mit den LC-Proben von **D_s1b** und des **D_s1c**. Die Belichtungen wurden in diesen Fällen mit Polarisationsmikroskopie verfolgt und anschließend die ^1H -NMR-Spektren gemessen. Die Leichtflüchtigkeit des Diacetyls ist dabei ein störender Faktor für diffusionskontrollierte Energieübertagung zwischen dem Sensibilisator und dem Substrat gewesen.

4 Chalkonoide Sternverbindungen

4.1 Allgemeines

Derivate des Chalkons (1,3-Diphenyl-2-propen-1-ons) sind in der Natur weit verbreitet, z.B. als Flavonoide kommen sie in den Pflanzen vor und stellen meistens gelbe bis orange Pflanzenfarbstoffe dar. Einige natürlich vorkommende Chalkone sind schon lange bekannt, viele andere wurden dank neuer Trenn- und Analysemethoden erst in der letzten Zeit entdeckt, isoliert und charakterisiert.

Das Chalkon selbst wurde im Jahre 1881 von L. Claisen durch Kondensation des Acetophenons mit Benzaldehyd hergestellt^[26]. Seitdem haben sich mehrere Studien mit verschiedenen niedermolekularen Chalkonen beschäftigt und chemische sowie auch photochemische Eigenschaften untersucht^[27,28,29]. Dank ihrer Doppelbindung eignen sich diese Verbindungen für Epoxydationen^[30], Bromierungen^[31] und Hydroxilierungen^[32], als Enone sind sie Ausgangssubstanzen für Michael-Additionen^[33] u.s.w. Auch in der Polymerchemie sind einige Beispiele mit Chalkongruppen in der Seitenkette^[34, 35,36] oder als Hauptketten-Polychalkone^[37,38] bekannt. Als thermisch stabile, aber lichtempfindliche Materialien eignen sie sich gut für Anwendungen in Offset-Druck^[39] oder als photovernetzbar Harze^[37b,40]. Auch die NLO-Eigenschaften der Oligomere mit Chalkoneinheiten werden in letzter Zeit untersucht^[41,42]. Eine wichtige Verwendung finden die Chalkone als Synthesebausteine für 5-, 6- und 7-Ringheterocyclen^[43].

4.2 Nomenklatur

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese und die Eigenschaftsuntersuchungen von Sternverbindungen mit *meta*-verzweigten chalkonoiden Segmenten. Ausgehend von einem Benzolkern, der in den Positionen 1, 3, 5 mit CO-CH=CH-C₆H₂R₃ Gruppen substituiert ist (R = H oder Alkoxy), entstehen Substanzen mit einer Dendrimerarchitektur (erste bzw. nullte Generation). Solche chalkonoiden Verbindungen sind hochsymmetrische Moleküle mit radialer Symmetrie. Die Abbildung 4.1 zeigt das Grundgerüst für die 1. Generation.

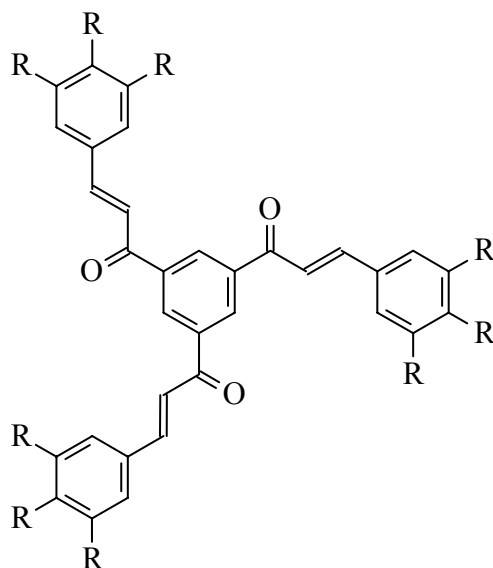


Abb. 4.1. Chalkonoide Sternverbindung, dabei sind $R = -H, -OCH_3, -OC_6H_{13}, -OC_{12}H_{25}$.

Ein trivialer Grundname für solche Sternverbindungen ist Tricinnamoylbenzol. Nach IUPAC werden die Verbindungen als substituierte Derivate des 1,3-Diphenyl-2-propen-1-ons benannt. Für die an der Peripherie alkoxy-substituierten Verbindungen kommen noch die Angaben der entsprechenden Reste hinzu. Ein Beispiel ist die in Abb. 4.2 dargestellte Verbindung.

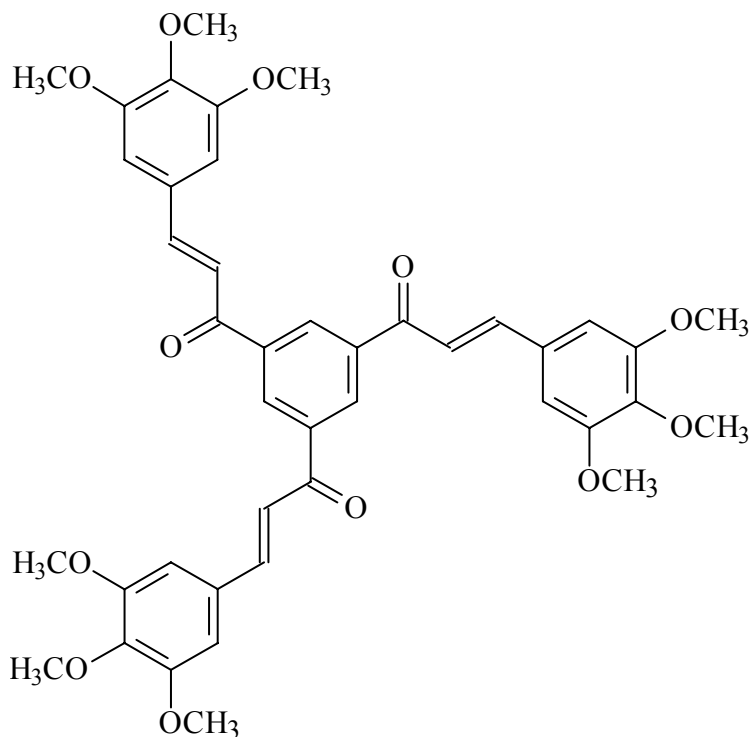


Abb. 4.2. 1- $\{3,5$ -Bis- $[(E)$ -3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)prop-2-enoyl]phenyl $\}$ -3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)- (E) -prop-2-en-1-on **D_c1d**.

Für die vorliegende Arbeit wurden die handlichen Abkürzungen aus der Dissertation^[1] von Herrn M. Lehmann übernommen und auf chalkonoide Verbindungen übertragen (s. Kap. 3). Die Sternverbindungen sind mit **D** und die Dendrone (Armbaustein einzeln) mit **A** bezeichnet. Der Index **c** steht für *chalkonoid*, die darauf folgende Zahl ergibt die Generationsnummer an. Die **0** oder die Buchstaben in Klammern stehen entsprechend für Wasserstoffatome (**0**) oder Hexyloxy- (**b**), Dodecyloxy- (**c**) und Methoxy- (**d**) Ketten an den peripheren Aromaten.

4.3 Synthesestrategien und die Darstellung der chalkonoiden Sternverbindungen

Die Synthese der α,β -ungesättigten Ketone erfolgt meistens über die Aldolkondensation unter basischer Katalyse (KOH oder NaOH) in Alkoholen oder Alkohol/H₂O. Ein Übersichtsartikel im Houben-Weyl^[44] weist auf verschiedene Varianten ein, die sich lediglich in der Art des Katalysators unterscheiden. Nach Watanabe^[45] verwendet man einen Co(II)-Komplex mit Pyridin in DMF, um substituierte Chalkone herzustellen, nach Harrison^[46] wird als Katalysator TiCl₄ mit NEt₃ in CH₂Cl₂ eingesetzt. Für eine saure Katalyse nutzt man HCl/MeOH^[47a] oder HCl/Eisessig^[47b]. Als Nebenreaktion kann unter den stark basischen Bedingungen die Cannizzaro-Reaktion auftreten, was sich allerdings durch den Einsatz von Benzylidendiäceten^[48] unterdrücken lässt.

Über erste Versuche 1,3,5-Triscinnamoylbenzol zu synthetisieren haben Lebsadze et. al.^[49] im Jahre 1967 berichtet. Dabei wurde durch Kondensation des 1,3,5-Triacetylbenzol mit dem Benzaldehyd unter sauren Bedingungen (HCl als Katalysator) eine Substanz mit dem Schmelzpunkt 170-171°C gewonnen. Die gleichen Edukte wurden auch von Tsukerman et.al.^[50] in siedendem EtOH, katalysiert mit KOH, umgesetzt und eine schwerlösliche, hochschmelzende Substanz als Hauptprodukt isoliert. Der Vergleich der angegebenen IR-Spektren deutete auf den Abbau der Doppelbindungen hin. Die von H. Aust durchgeführten Experimente^[42b] haben gezeigt, dass der Reaktionsverlauf bei der Kondensation von 1,3,5-Triacetylbenzol und Benzaldehyd bzw. 2,5-alkoxysubstituiertem Benzaldehyd stark temperatur- und lösungsmittelabhängig ist. Bei RT in MeOH mit KOH als Katalysator bekommt man das gewünschte Trischalkon, das gut in CHCl₃ löslich ist. Führt man die Reaktion in siedendem Dioxan durch, so entsteht nach 3 Tagen ein blassgelber Feststoff, der in den gängigen Lösungsmitteln nicht löslich ist und einen sehr hohen Schmelzpunkt (ca. 330°C unter Zersetzung) hat. Die relativ hohe Reaktivität der entstandenen

Trischalkone führt leicht zur Vernetzung und damit zu niedrigen Ausbeuten am gewünschten Produkt.

Über eine weitere Synthese der sternartigen chalkonoiden Verbindungen wurde von Rateb et. al.^[51] berichtet. Die Selbst-Kondensation des Cinnamoylacetaldehyds in siedendem Alkohol mit Piperidin als Katalysator führt in geringer Ausbeute zum Triscinnamoylbenzol. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und eine nachfolgende Oxidation mit KMnO_4 zur 1,3,5-Benzoltricarbonsäure. Ein ähnliches Verfahren nutzten Andriamialisoa et.al.^[52] für die Herstellung neuer cyclischer Retinoide. Der von den Autoren vorgeschlagene Mechanismus ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die Selbst-Kondensation des instabilen Derivates **2** von **1** und die nachfolgende Dehydratisierung des entstehenden Trihydroxycyclohexans **3** führen zu dem korrespondierenden Trischalkon **4**.

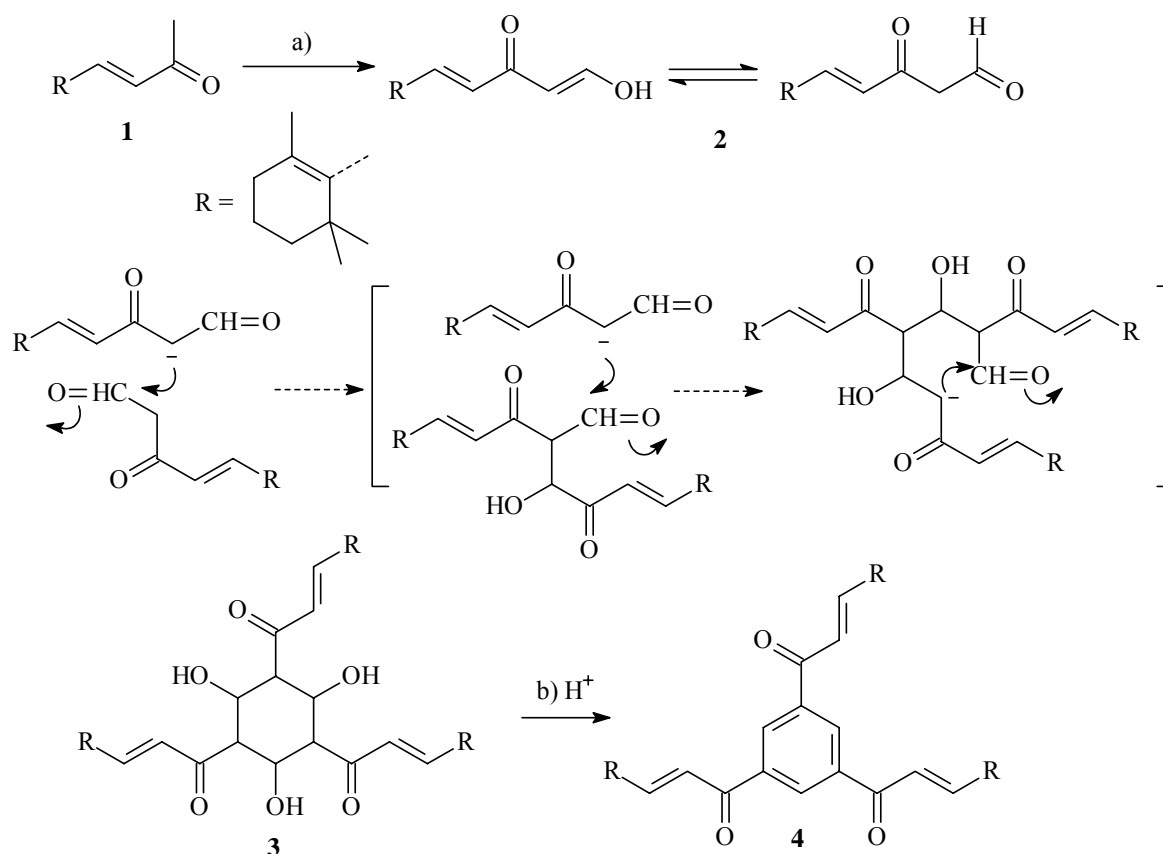


Abb. 4.3. Syntheseroute nach Andriamialisoa et.al.^[52] [(a) **1** + HCOOMe + MeONa , Pentan, 0°C , $>90\%$; (b) CH_3COOH , 50%].

Nach den schon im Kapitel 3.2 besprochenen Vorteilen und Nachteilen der verschiedenen Strategien für die Herstellung der dendritischen Moleküle wurde für die Synthese chalkonoider Sternverbindungen die konvergente Methode ausgewählt. Als entscheidender Schritt für die Verknüpfung Kernbaustein –

Dendron diente dabei die Aldolkondensation unter basischer Katalyse (NaOH oder KOH). Als Reaktionsmedium wurden Alkohole (Methanol, Ethanol) oder Methanol mit zugesetztem CH_2Cl_2 bzw. THF gewählt, letzteres für die Verbesserung der Löslichkeit. Die Reaktionsgleichung für die Herstellung der chalkonoiden Sternverbindungen ist in Abb. 4.4 dargestellt.

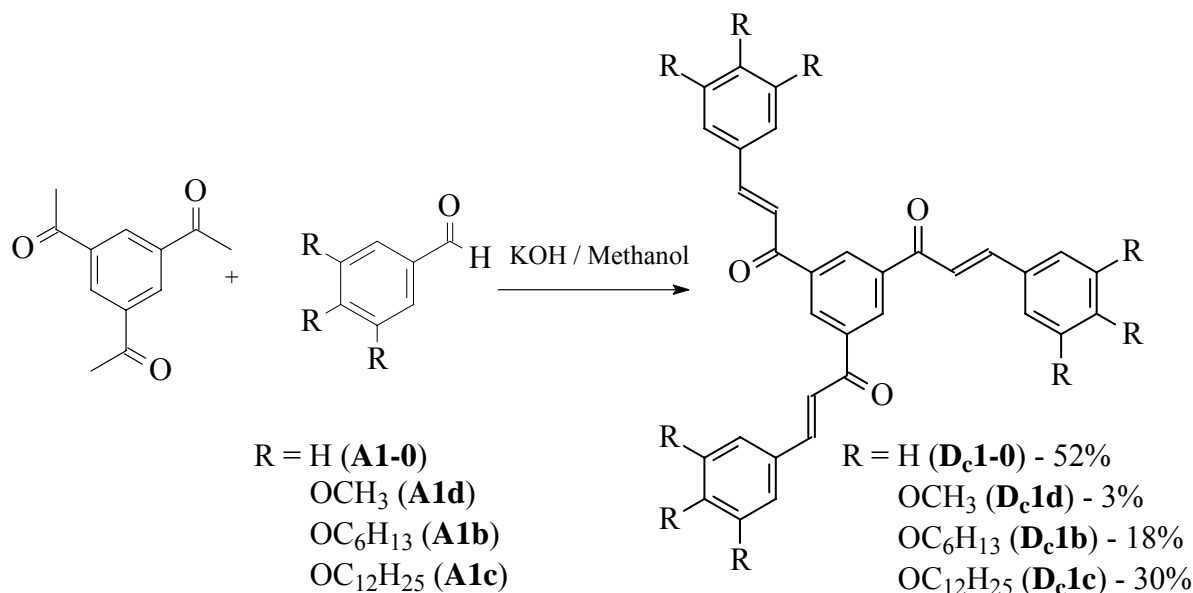


Abb. 4.4. Darstellung der chalkonoiden Sternverbindungen.

Einer der Vorteile der Aldolkondensation ist der große Anteil an *trans*-Isomeren, was für weitere Untersuchungen der photochemischen Eigenschaften wichtig ist.

Die unsubstituierte Verbindung **D_c1-0** isoliert man durch Kristallisation aus CHCl_3/PE in 52%-iger Ausbeute. **D_c1-0** ist ein Feststoff mit dem Schmelzpunkt $179\text{ }^\circ\text{C}$ und relativ gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, was auch mit den Angaben^[51] in der Literatur übereinstimmt. Die an der Peripherie 3,4,5-alkoxysubstituierten Verbindungen wurden in geringeren Ausbeuten erhalten. Als Hauptprodukt bei der Aldolkondensation des 1,3,5-Triacetylbenzols mit 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd entsteht wiederum ein unlöslicher Feststoff, dem nach ^{13}C -Festkörper-NMR-Messungen die Struktur eines Vernetzungsproduktes zugewiesen wurde. Geänderte Reaktionsbedingungen (NaOH als Katalysator, $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ als Lösungsmittel^[53]) führen zwar zu nicht vollständig unlöslichen Verbindungen, doch der Anteil der polymeren Nebenprodukte, die breite Signale in den ^1H -NMR-Spektren aufweisen, ist sehr hoch. Nach dem Trennen der Substanzen isoliert man mono-, di- und trisubstituierte Derivate, letztere allerdings nur in 3% Ausbeute. Auch bei Umsetzung des 3,4,5-Trihexyloxybenzaldehyds mit dem Triacetylbenzol

wurde die trisubstituierte Verbindung **D_c1b** nur in 18% Ausbeute erhalten. Bei weiterer Verlängerung der Alkoxyketten steigt die Ausbeute auf 30% an.

4.4 Synthese der Verzweigungseinheit

Nach der konvergenten Methode werden gleiche Syntheseschritte für die Herstellung der Dendrimere und Dendronen benutzt. Die Verzweigungseinheit sollte einerseits mit Acetylgruppen (Methylenkomponente) ausgestattet sein, andererseits – die geschützte Aldehydfunktion (Carbonylkomponente) beinhalten, die - nach dem Entschützen - für die Kopplung an das zentrale 1,3,5-Triacetylbenzol benötigt wird. Die passende Verbindung **17** ist in der Abb. 4.5 dargestellt.

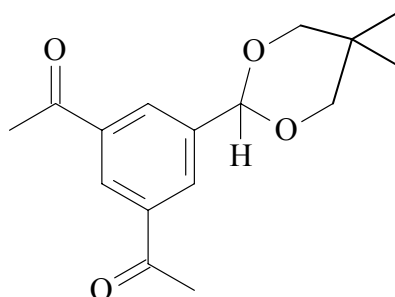
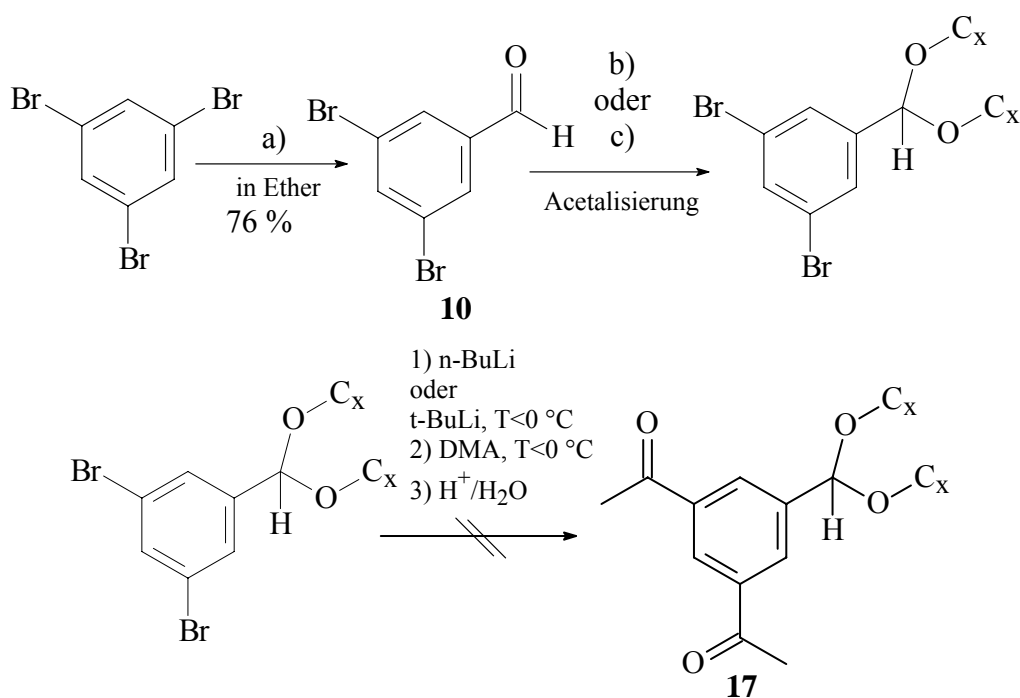


Abb. 4.5. Verzweigungseinheit **17**: 2-(3,5-Diacetylphenyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan.

Als Schutzgruppe wurden grundsätzlich offenkettige und cyclische Acetale ausprobiert. Bei den nachfolgenden Reaktionen haben sich 1,3-Dioxane als beste Schutzgruppe bewährt.

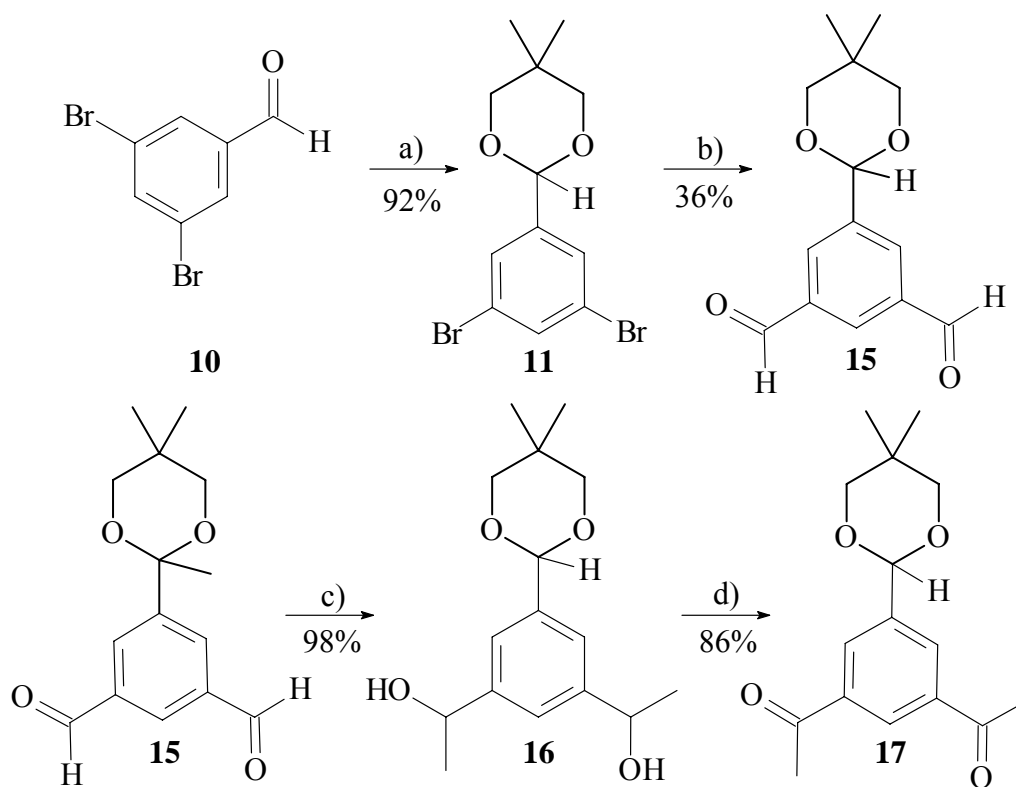
Die Verzweigung wurde auf verschiedenen Wegen versucht. Die Abb. 4.6 zeigt Variante A1 für die Darstellung der Verzweigungseinheit **17**.



- a) 1) n-BuLi, -78 °C bis 0 °C 2) DMF, -78 °C bis 0 °C 3) 2M HCl^[54]
 b) $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$, MeOH oder $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, EtOH, DOWEX-50;
 c) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, TsOH, Toluol, Rückfluß^[56].

Abb. 4.6. Versuchte Darstellung der Verzweigungseinheit **17** nach Variante A1.

Da die Bouveault-Acetylierung^[55] der Acetale nicht das gewünschte Produkt **17** lieferte, wurde 3,5-Dibrombenzaldehyd **10** erst zu dem cyclischen Acetal **11** umgewandelt^[56] (Abb. 4.7) und nachher durch Bouveault-Formylierung das einfach geschützte 1,3,5-Triformylbenzol, der 5-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)isophthalaldehyd **15** erhalten. Die weitere Umsetzung von **15** mit MeMgCl (20%-ige Lösung in THF) (Grignard-Reaktion)^[57] brachte mit quantitativer Ausbeute 2-[3,5-Bis(1-hydroxyethyl)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxan **16**. Nach der Oxydation von **16** mit dem $\text{CrO}_3(\text{pyr})_2$ -Komplex^[23] wird die Verzweigungseinheit **17** in einer Ausbeute von 86% isoliert.



a) HO-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-OH, TsOH, Toluol, Rückfluß;

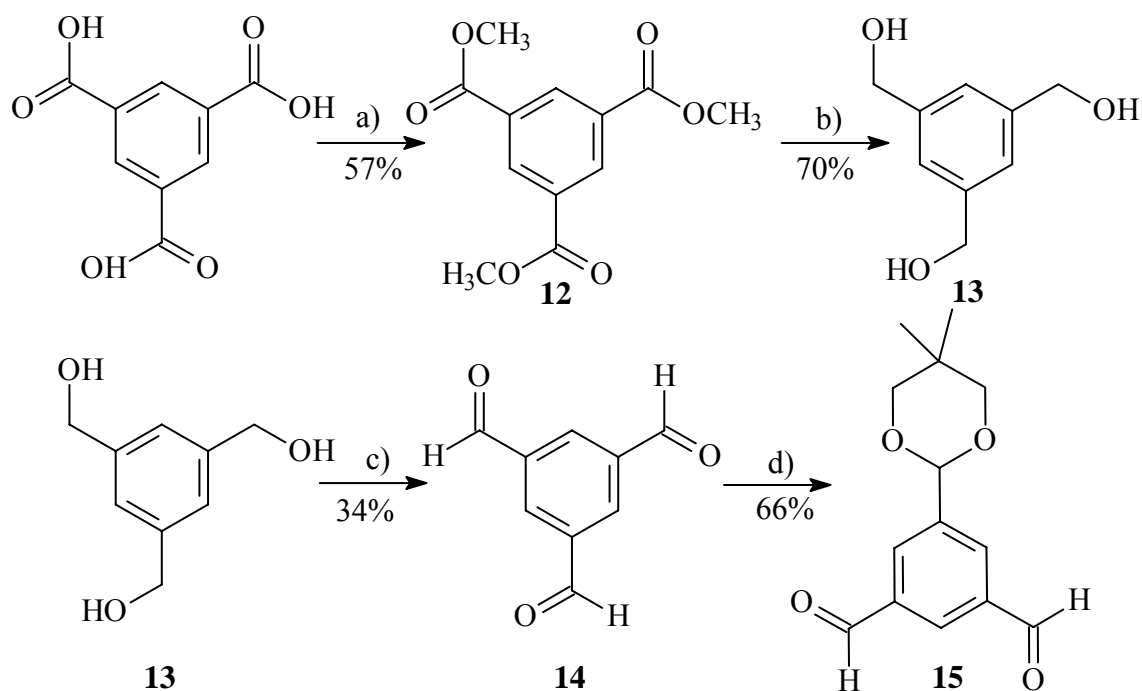
b) 1) t-BuLi, -78°C, 2) DMF, -70°C, 3) H⁺/H₂O;

c) 1) MeMgCl, 2) H⁺/H₂O;

d) CrO₃, Pyridin, CH₂Cl₂.

Abb. 4.7. Variante A2 für die Darstellung der Verzweigungseinheit 17.

Um die Bouveault-Formylierung zu umgehen, wurde auch die Variante A3 ausprobiert. Als Ausgangssubstanz diente hierbei 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, die nach Veresterung in Gegenwart von H₂SO₄ zum 1,3,5-Tris(carbomethoxy)benzol **12** umgewandelt wurde. Triester **12** wurde mit LiAlH₄ zum 1,3,5-Tris(hydroxymethyl)benzol **13** reduziert^[58], dessen Oxidation^[59] mit PCC lieferte in 34% Ausbeute 1,3,5-Trisformylbenzol **14**. Mit äquimolarer Menge an 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol gelang es, nur eine der drei Aldehydgruppen zu schützen, was zur Verbindung **15** führte (s. Abb. 4.8). Die weiteren Reaktionsschritte sind denen der Variante A2 ähnlich.

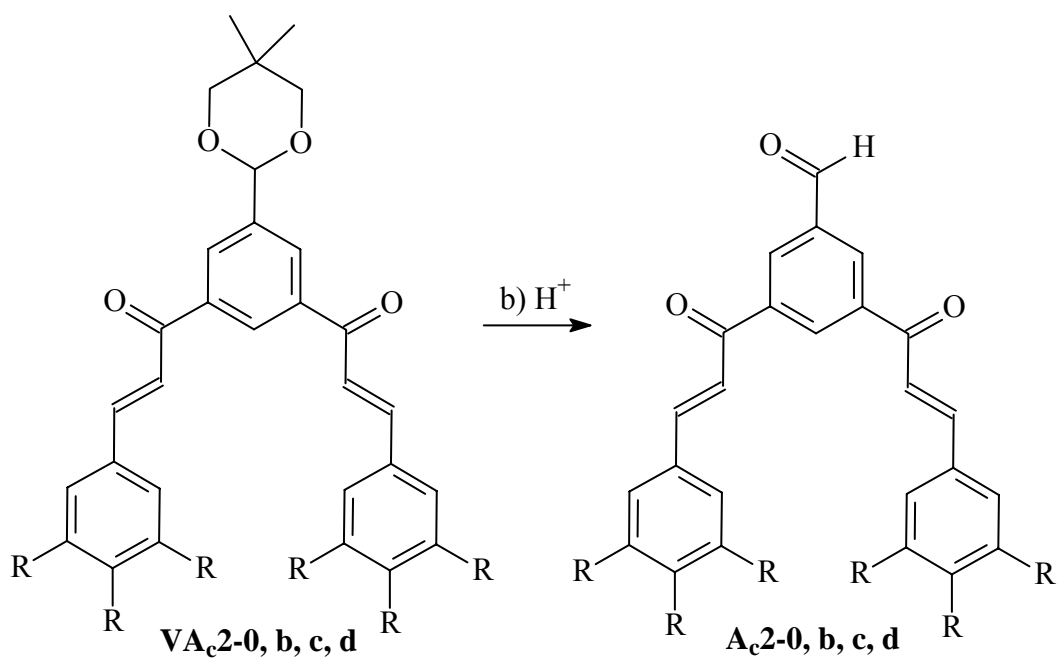
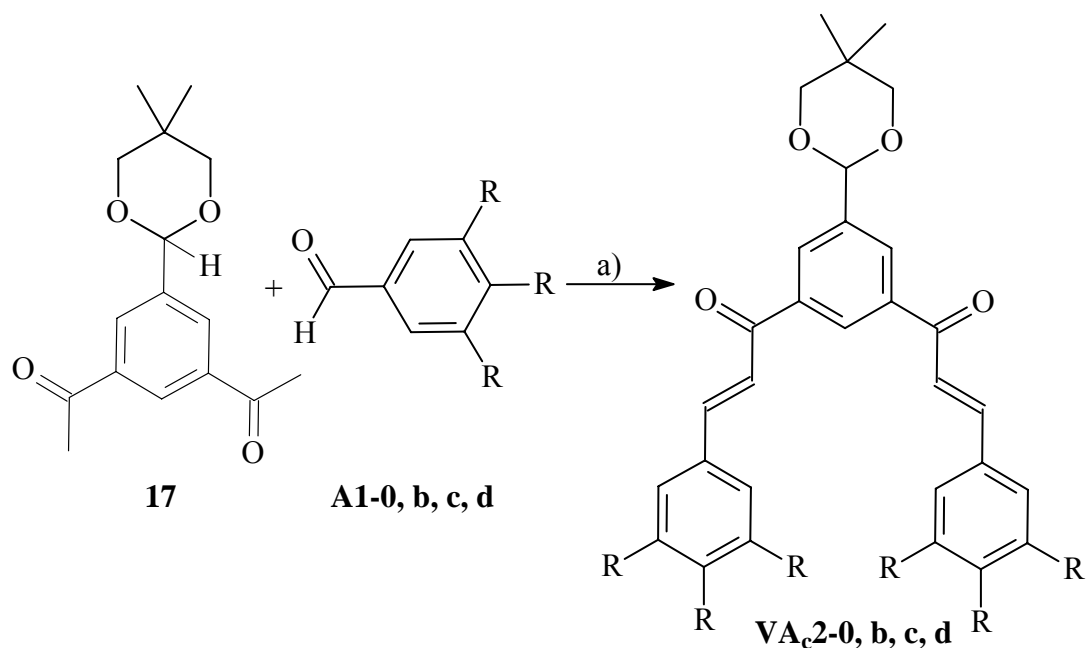


- a) MeOH, H₂SO₄, CCl₄, Rückfluß;
 b) LiAlH₄, Ether, Rückfluß;
 c) PCC, CH₂Cl₂;
 d) HO-CH₂C(CH₃)₂-CH₂-OH, TsOH, Toluol, Rückfluß.

Abb.4.8. Variante A3 als Ergänzung der Syntheseroute A2.

4.5 Aufbau der Dendrone

Durch Aldol-Kondensation der Verzweigungseinheit **17** mit entsprechenden Aldehydeinheiten (Benzaldehyd **A1-0** oder **A1b,c,d**) wurden unter basischen Bedingungen (KOH) in MeOH/THF Dendrone hergestellt. Die Zugabe von THF war zu Verbesserung der Löslichkeit der Edukte und Produkte notwendig. Die Reaktion verläuft nach dem in Abb. 4.9 dargestellten Schema.



a) KOH, MeOH/THF, RT;
 b) CF₃COOH/H₂O, CH₂Cl₂.

Ac1-0 (R = H, 77%)
Ac2d (R = OCH₃, 28%)
Ac2b (R = OC₆H₁₃, 23%)
Ac2c (R = OC₁₂H₂₅, 40%)

Abb. 4.9. Synthese der Dendrone der 2. Generation.

Die anschließende Abspaltung der Schutzgruppe durch sauer katalysierte Hydrolyse führte in befriedigenden Ausbeuten zu den Dendronen **Ac2-0, b, c, d**.

4.6 Darstellung der Dendrimere

Analog der Sternverbindungen, die man als chalkonoide Dendrimere 1. Generation bezeichnen kann, wurde auch ein Versuch unternommen, die Dendrone **A_c2-0,b,c,d** (im 4-5-fachen Überschuss) an das 1,3,5-Triacetylbenzol (Kernbaustein) zu koppeln. Mit katalytischen Mengen an KOH in MeOH/THF ließen sich die Bausteine für die 2. Generation jedoch nicht zu den gewünschten Dendrimeren umwandeln. Stattdessen wurden in allen Fällen, nach ¹H-NMR- und FT-IR-Untersuchungen, Mischungen aus den unumgesetzten **A_c2n**-Dendronen und den Produkten der Polymerisation bzw. Vernetzung gefunden.

5 Struktur-Eigenschaftsuntersuchungen der chalconoiden Sternverbindungen

Die Strukturaufklärung der synthetisierten Verbindungen erfolgte mit der ^1H -, ^{13}C -NMR-, UV/Vis- und IR-Spektroskopie, FD-MS und Röntgenstrukturanalyse.

5.1 ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie der chalconoiden Sternverbindungen

Da die untersuchten Tricinnamoylbenzole eine C_3 -Symmetrie haben (Abb. 5.2), verläuft die Interpretation der NMR-Spektren eindeutig, weil definierte Kopplungsmuster und Signale auftreten (Abb. 5.1). Die Protonen des Kernrings erscheinen als Singulett und sind im Vergleich mit dem 1,3,5-Tris(2-benzoylvinyl)benzol^[67] hochfeldverschoben. Die *trans*-Protonen haben entsprechend zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstante $^3J = 15.8 \text{ Hz}$. Die ^1H -Signale der peripheren 3,4,5-trialkoxysubstituierten Benzolringen sind im Vergleich zu den *ortho*-H des Phenyl von **D_c1-0** zu tiefem Feld verschoben (s. Tab. 5-a).

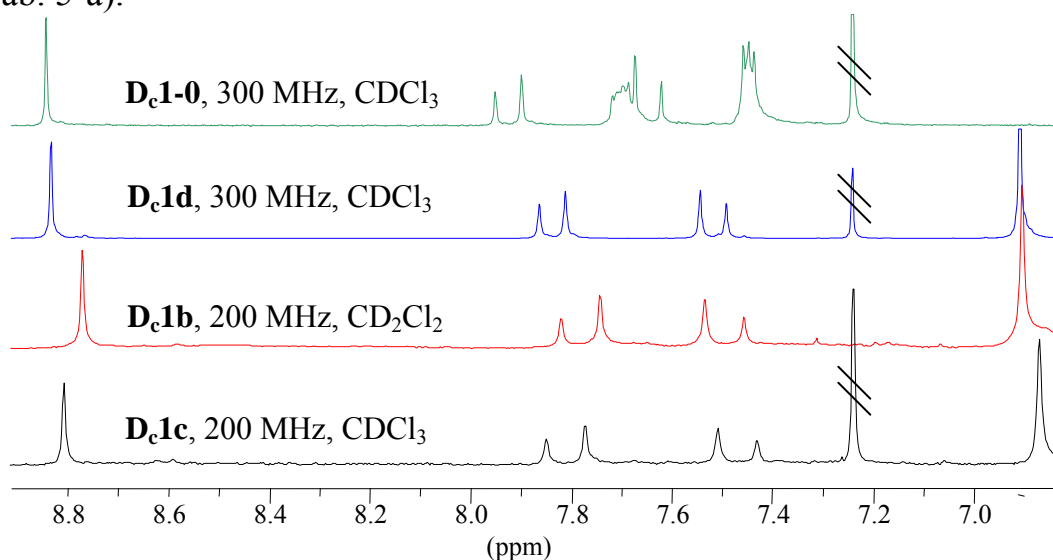


Abb. 5.1. ^1H -NMR-Spektren der chalconoiden Sternverbindungen (aromatischer und olefinischer Bereich).

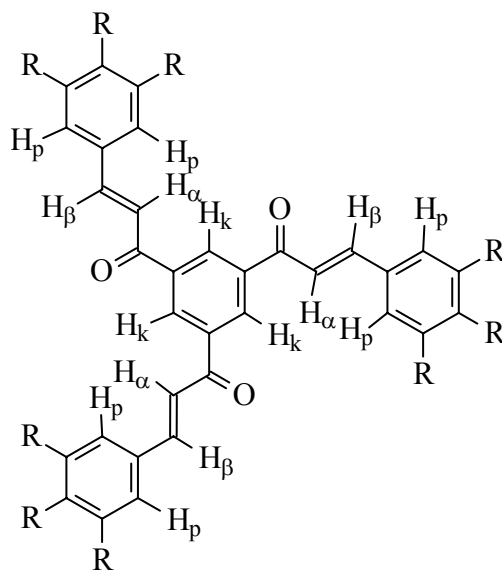


Abb. 5.2. Chalkonoide Sternverbindungen, dabei sind $R = -H$ (D_c1-0), $-OCH_3$ (D_c1d), $-OC_6H_{13}$ (D_c1b), $-OC_{12}H_{25}$ (D_c1c).

Atome	D_c1-0 (300 MHz, $CDCl_3$)	D_c1d (300 MHz, $CDCl_3$)	D_c1b (200 MHz, CD_2Cl_2)	D_c1c (200 MHz, CD_2Cl_2)
H_k	8.84	8.81	8.77	8.81
α - H_{trans}	7.65	7.50	7.50	7.47
β - H_{trans}	7.92	7.83	7.78	7.81
H_p (Peripherie)	7.70, 7.44	6.90	6.90	6.87

Tab. 5-a. 1H -NMR-Daten (in ppm) für chalkonoide Sternverbindungen D_c1-0 , b , c , d .

Eine wichtige Rolle für weitere Untersuchungen der photochemischen Eigenschaften spielt die Anordnung der Carbonylgruppen zu den Doppelbindungen. Um transoide oder cisoide Anordnung festzustellen, wurden mit dem Nebenprodukt der D_c1d -Synthese (2*E*)-1-(3,5-Diacetylphenyl)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-propen-1-on (Abb. 5.2), welches als Beispielverbindung dienen könnte, eine Reihe von NOE-Experimenten durchgeführt.

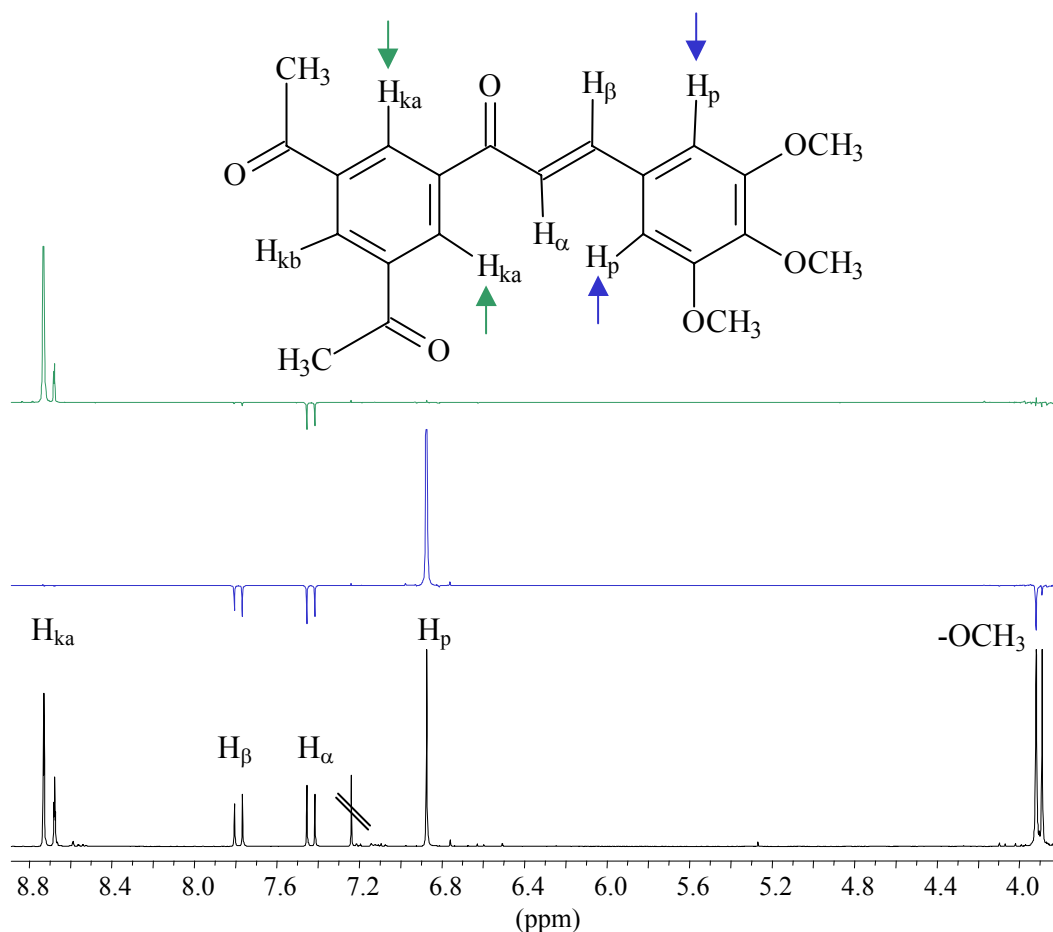


Abb. 5.3. ^1H -NMR- und NOE-Spektren von $(2E)$ -1-(3,5-Diacetylphenyl)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-propen-1-on (400 MHz, CDCl_3).

Beim Einstrahlen in die H_p -Protonen des 3,4,5-trimethoxysubstituierten Ringes zeigen sich positive NOEs bei den olefinischen Protonen und den *meta*- OCH_3 . Das Einstrahlen in die H_{ka} -Protonen bewirkt dagegen NOEs des H_α -Protonen, was eindeutig die Nachbarschaft zu diesen Protonen und damit die *cis*oide Anordnung der Carbonylgruppe und der Doppelbindung beweist (Abb. 5.3).

Für die chalconoiden Sternverbindungen ist die Zuordnung der C-Atome in Tab. 5-b dargestellt. Die Alkoxy substitution bewirkt zu hohem Feld verschobene Signale der C_α -Atome im Vergleich mit denen des **D_c1-0**. Die Signale des aromatischen Gerüsts werden durch Länge der Alkylketten nicht beeinflusst.

Atome	D_c1-0 (75.5 MHz, CDCl ₃)	D_c1d (75.5 MHz, CDCl ₃)	D_c1b (50.3 MHz, CD ₂ Cl ₂)	D_c1c (50.3 MHz, CDCl ₃)
C _k	131.8	131.7	130.6	129.4
C _α	121.1	129.8	128.8	126.7
C _β	146.4	146.8	145.8	147.2
C _p	<i>ortho</i> - 128.8 <i>meta</i> - 129.1 <i>para</i> - 131.1	106.2	106.5	107.6
C=O	188.9	189.0	188.4	189.3

Tab. 5-b. ¹³C-Daten (in ppm) für chalconoide Sternverbindungen.

5.2 UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie der chalconoiden Sternverbindungen

Bei chalconoiden Sternverbindungen handelt es sich um *meta*-verzweigte, gekreuzt konjugierte Systeme. Aufgrund der *meta*-Verzweigung sind die Chromophore voneinander entkoppelt. Schon der Chromophor des einfachen Chalkon stellt das kreuzkonjugierte System vor. Der Begriff *Kreuzkonjugation* bedeutet in diesem Fall, dass ausgehend von einer C=O-Doppelbindung zwei entgegengesetzte Konjugationsrichtungen existieren. Szmant und Basso^[68] haben für das einfach kreuzkonjugierte Chalkon festgestellt, dass dessen Absorption auf einer Resonanz zwischen mehreren mesomeren Grenzstrukturen basiert (Abb. 5.4).

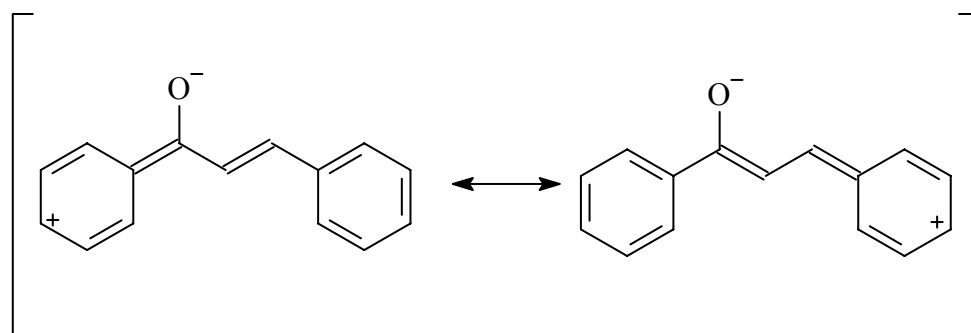


Abb. 5.4. Die wichtigsten dipolaren mesomeren Grenzstrukturen des Chalkons.

Im Jahr 1950 entdeckte Lutz^[28] die photochemische (*E/Z*)-Isomerisierung des Chalkons. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des (*E*)-Chalkons erfolgt bei 307 nm (gemessen in 1,2-Dimethoxyethan^[28a]). Das Absorptionsmaxima der Stammverbindung **D_c1-0** (ohne periphere Substitution) liegt bei 322 nm, die Absorptionsmaxima an

der Peripherie alkoxysubstituierter Verbindungen **D_c1b,c,d** sind um ca. 40 nm bathochrom verschoben und liegen im Bereich 358-366 nm (Abb. 5.5). Der Einfluß der Substitution ist auf den positiven mesomeren Effekt der Alkoxygruppen zurückzuführen. Dabei hat **D_c1b** (mit Hexyloxyketten an Peripherie) mit $\lambda_{\max} = 365$ nm die größere bathochrome Verschiebung und einen größeren Extintionskoeffizienten als **D_c1d** (mit Methoxygruppen an Peripherie) mit $\lambda_{\max} = 358$ nm.

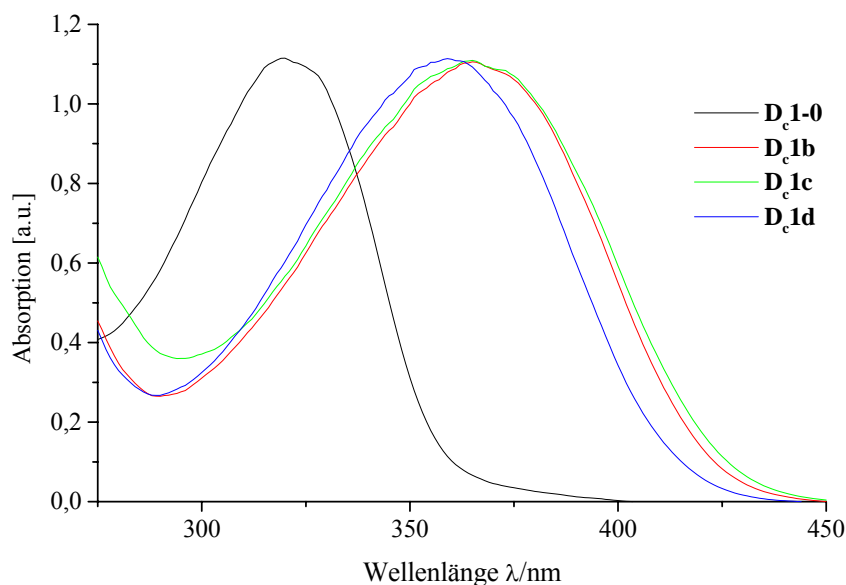


Abb. 5.5. UV/Vis-Spektren der chalconoiden Sternverbindungen (gemessen in CH_2Cl_2 , normiert).

Während die Stammverbindung **D_c1-0** beim Einstrahlen in den Bereich des Absorptionsmaximums keine Emission zeigte, beobachtet man bei an der Peripherie substituierten Verbindungen (**D_c1b,c,d**) Fluoreszenz. Die Emissionsmaxima verhalten sich analog zu den Absorptionsmaxima, d.h. die Wellenlänge $\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ verändert sich kaum mit der unterschiedlichen Kettenlänge der peripheren Alkoxygruppen (Abb. 5.6).

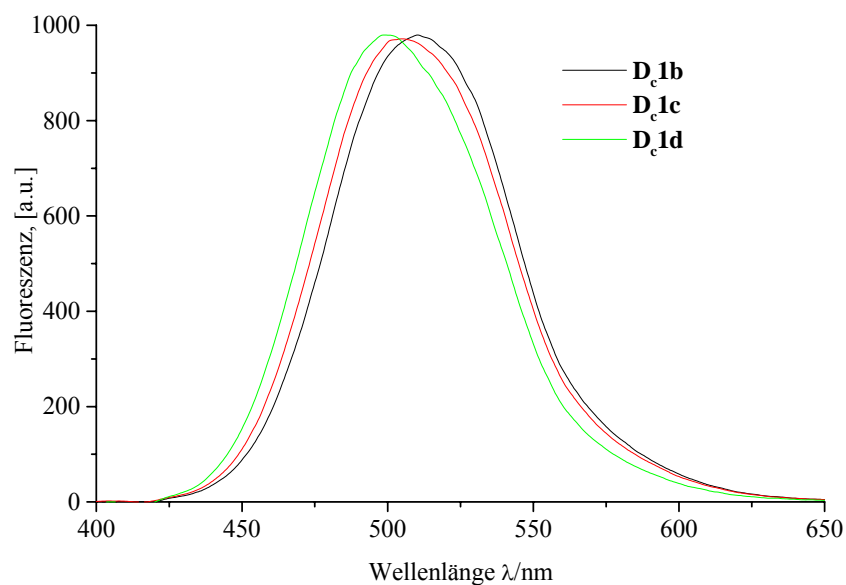


Abb. 5.6. Fluoreszenzspektren von D_c1b , D_c1c , D_c1d , gemessen in CH_2Cl_2 (normiert).

Das Fluoreszenzspektrum erscheint annähernd als Spiegelbild des Absorptionsspektrums (s. Abb.5.7), dabei beträgt der Stokes-Schift im Fall von D_c1b $\Delta\tilde{\nu} = 7827.8 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\lambda = 46 \text{ nm}$).

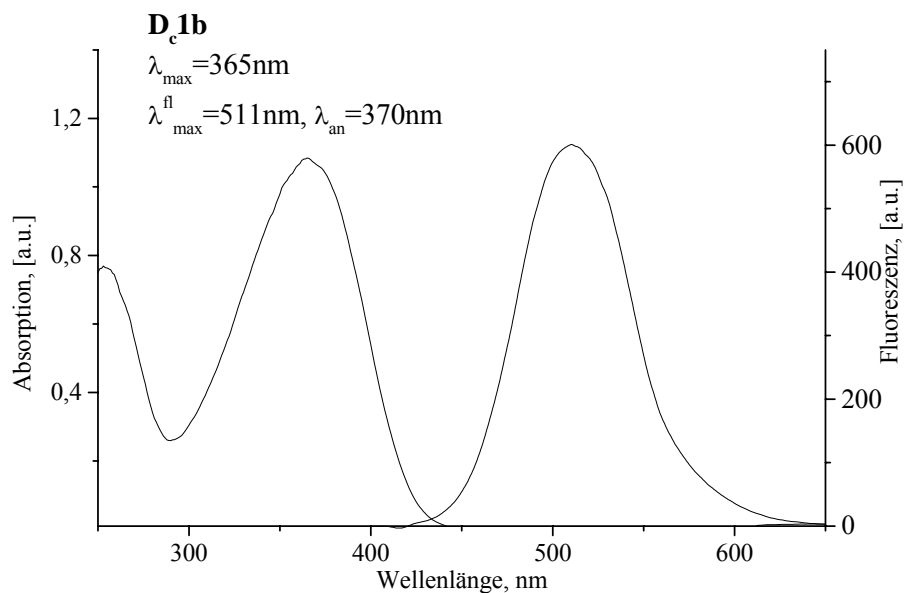


Abb. 5.7. UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von D_c1b (CH_2Cl_2). Das Fluoreszenzspektrum wurde auf das Absorptionsspektrum normiert.

5.3 IR-Untersuchungen der chalconoiden Sternverbindungen

Abb. 5.8 stellt die FT-IR-Spektren von **D_c1-0** und **D_c1b** dar. Charakteristisch für beide Verbindungen sind die Schwingungen der Carbonylgruppe bei 1670 cm^{-1} , die C=C-Valenzschwingungen im Bereich $1610\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ und die Banden der C-O-Valenzschwingungen im Bereich 1115 cm^{-1} bei den alkoxy-substituierten Verbindungen. Bei **D_c1-0** treten im Bereich 3060 cm^{-1} die Banden der aromatischen C-H-Valenzschwingungen auf. Im Fall des alkoxy-substituierten **D_c1b** sind bei $2930, 2860\text{ cm}^{-1}$ die Signale der sp^3 -C-H-Streckschwingungen zu sehen. Die mittelstarken Banden bei 970 cm^{-1} (**D_c1-0**) und 980 cm^{-1} (**D_c1b**) gehören zur (C-H)-, „out-of-plane“-Deformationsschwingung an der *trans*-Doppelbindung. Die Banden bei 855 cm^{-1} (**D_c1-0**) und 815 cm^{-1} (**D_c1b**) sind auf das isolierte H am Kernring bei *meta*-Substitution zurückzuführen. Für die nicht an der Peripherie substituierte Verbindung **D_c1-0** sind bei 725 cm^{-1} die charakteristischen H-Deformationsschwingungen von fünf benachbarten Protonen zu sehen, ebenso bei $680, 700\text{ cm}^{-1}$ Banden der Ringdeformationsschwingungen, die ebenfalls für monosubstituierte Benzolringe charakteristisch sind.

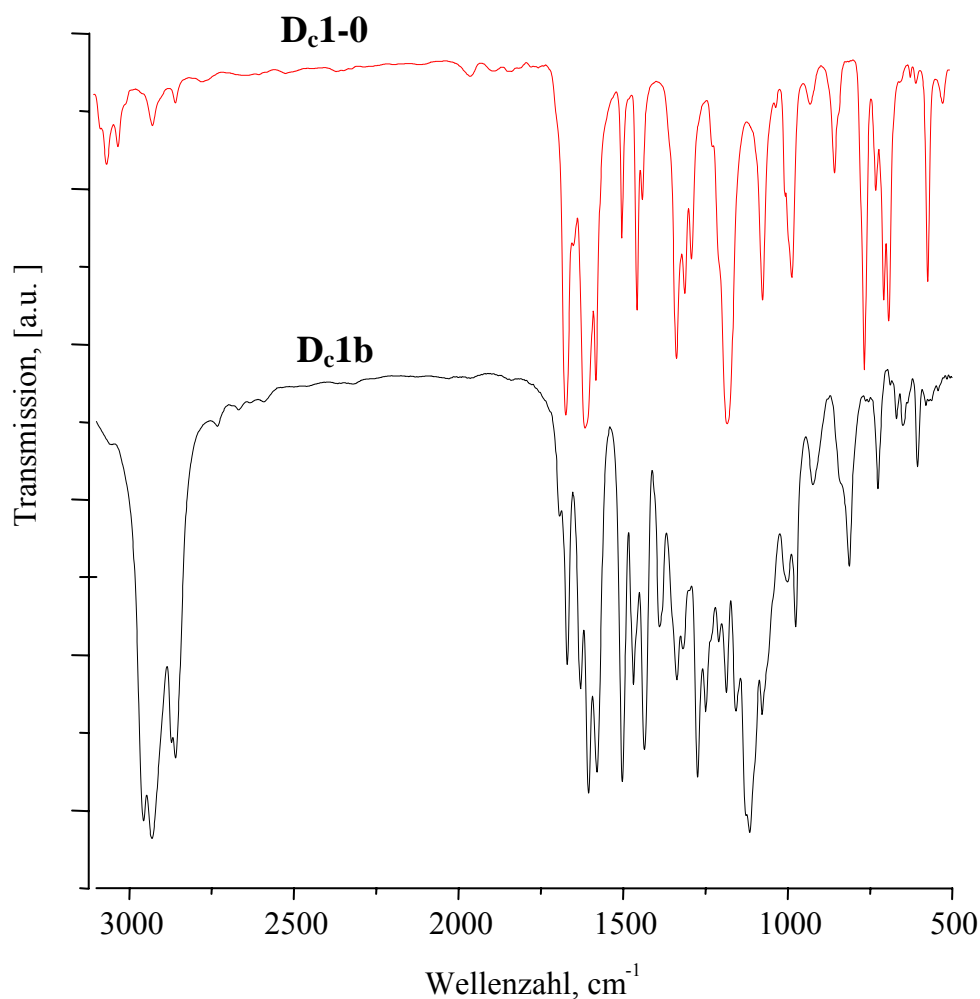


Abb. 5.8. FT-IR-Spektren (KBr) von **D_c1-0** und von **D_c1b**.

5.4 Charakteristik der Verzweigungseinheit **17**

Außer der NMR-Untersuchung der Verzweigungseinheit **17**, die eindeutig zu interpretieren sind, wurde auch die Röntgenstrukturanalyse im Einkristall durchgeführt. Die besondere Informationen, die dadurch gewonnen werden können, wie Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel und Anordnung der Moleküle im Kristall spielen eine wichtige Rolle für die Interpretation von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Dendrone **A_c2_n** ($n = 0, b, c, d$) ebenso wie deren Vorstufen – die Acetale **VA_c2_n**. Der PLATON-Plot (Abb. 5.9) zeigte eine gewisse Coplanarität zwischen den Carbonylgruppen und dem Benzolring, wobei die C=O-Gruppen einander ausweichen, in dem die Sauerstoffatome der C=O-Gruppen in entgegengesetzte Richtungen weisen. Das Molekül hat eine C₂-Drehachse (bezogen auf die Carbonylgruppen und den Benzolring). Abb. 5.10 stellt die Elementarzelle von **17** mit Blick entlang der Kristallachse *c* vor.

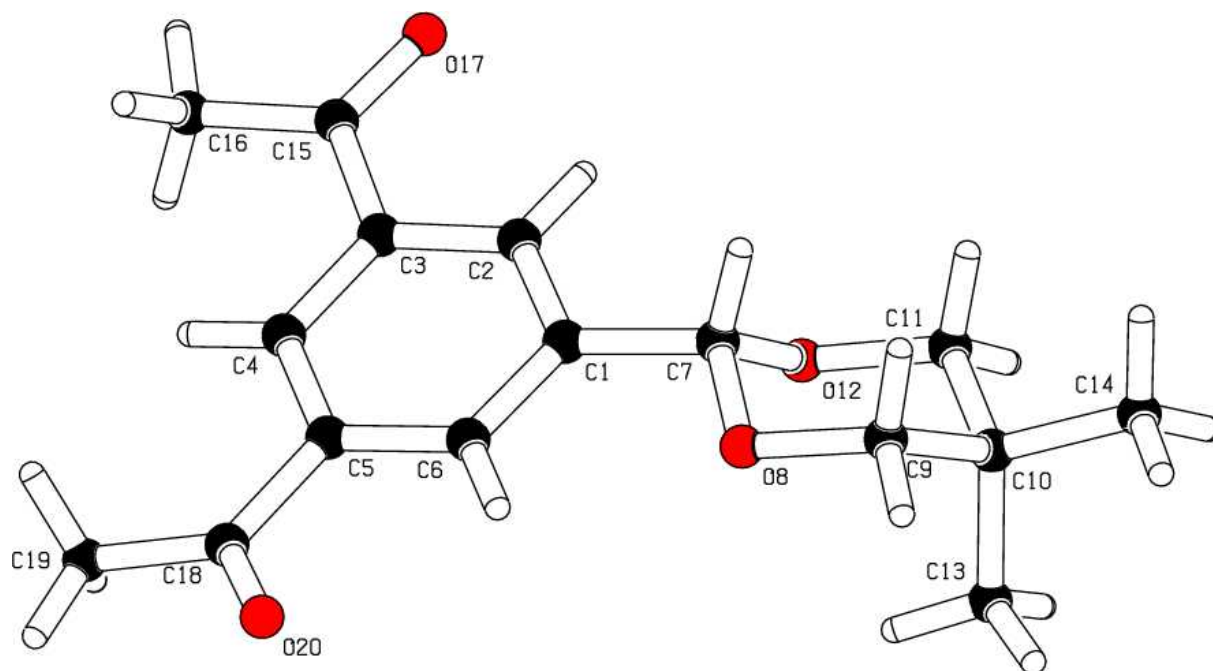


Abb. 5.9. PLATON-Plot von 17 (Nummern entsprechen nicht der Nomenklatur).

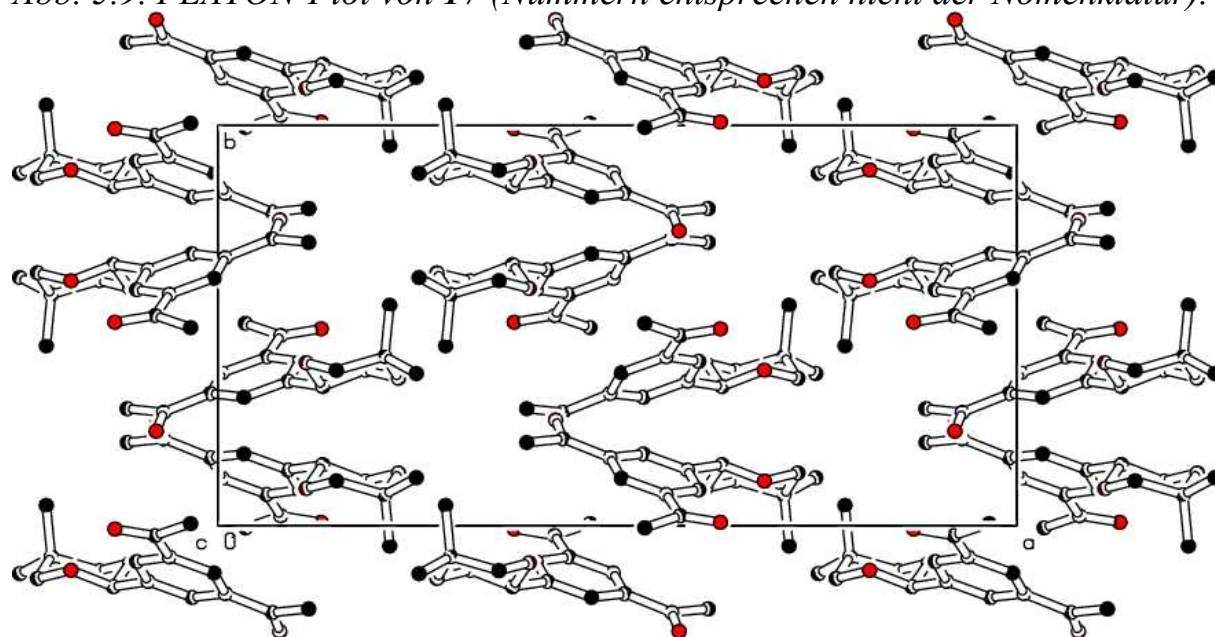


Abb. 5.10. Elementarzelle von 17. Blick entlang die Kristallachse c.

5.5 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Dendrone

Den Aldehydbaustein für die 2. Generation stellt die Abb. 5.11 vor.

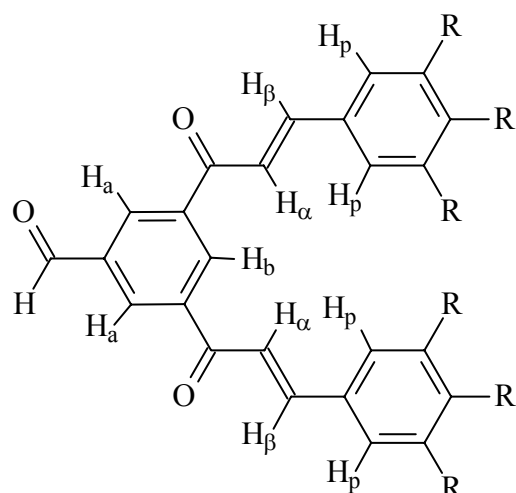


Abb. 5.11. Dendroneinheit A_c2-0,b,c,d mit $R = -H$ (A_c2-0), $-OCH_3$ (A_c2d), $-OC_6H_{13}$ (A_c2b), $-OC_{12}H_{25}$ (A_c2c).

In Abb. 5.12 sind die 1H -NMR-Spektren der A_c2-0,b,c,d dargestellt. Im Hochfeldbereich bei 10.2 ppm liegt das Signal des Aldehydprotons, im Bereich 8.68-8.88 ppm mit Intensitätsverhältnis 1 zu 2 sind die Signale der Kernprotonen zu erkennen. Zwei Dubletts im Bereich 7.9 - 7.4 ppm mit 3J -Kopplungskonstanten von ca. 15.5 Hz sind der *trans*-Protonen der Doppelbindung zuzuweisen. Analog wie bei der chalconoiden Sternverbindungen der 1. Generation tritt das Signal der *ortho*-Protonen des Peripherieringes als Singulett auf und ist, verglichen mit den *ortho*-Protonen von A_c2-0 , tieffeld verschoben. Die Lage der Signale der Alkoxy substituenten bleibt fast unverändert. Die 1H -NMR-Daten der Dendrone sind in Tab 5-c aufgelistet.

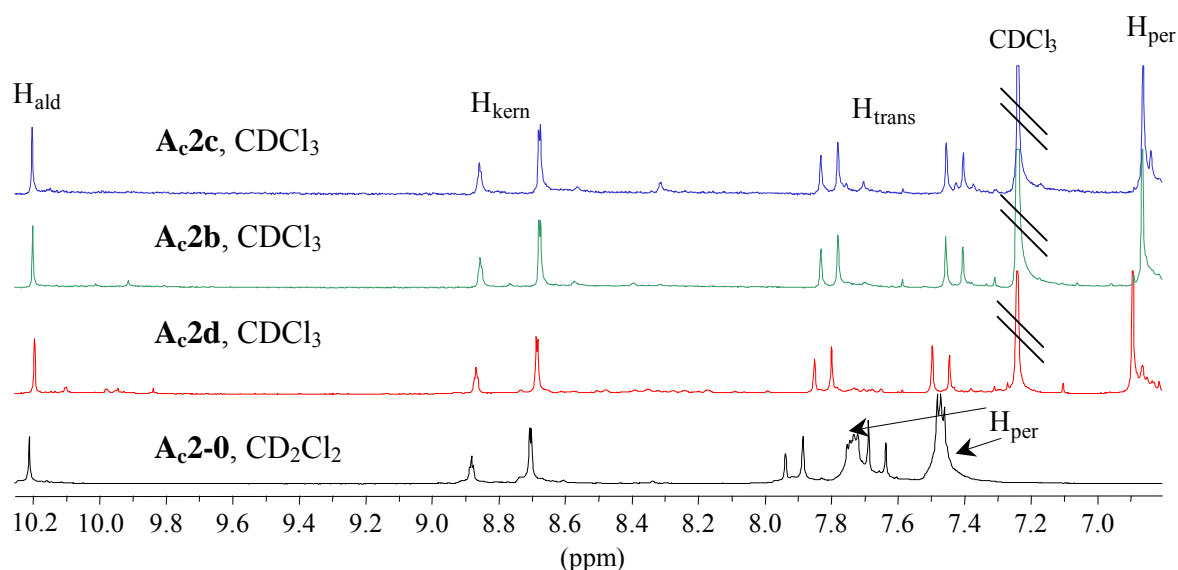


Abb. 5.12. 1H -NMR-Spektren (300 MHz) der Dendrone A_c2-0,b,c,d .

Atome	A_c2-0 (300 MHz, CD ₂ Cl ₂)	A_c2d (300 MHz, CDCl ₃)	A_c2b (300 MHz, CDCl ₃)	A_c2c (300 MHz, CDCl ₃)
H _{ald}	10.21	10.20	10.20	10.21
H _{ka}	8.70	8.68	8.68	8.68
H _{kb}	8.88	8.87	8.85	8.85
α -H _{trans} / ³ J	7.65/15.42Hz	7.48/15.78Hz	7.43/15.45Hz	7.43/15.45Hz
β -H _{trans} / ³ J	7.90/15.81Hz	7.81/15.45Hz	7.80/15.42Hz	7.80/15.45Hz
H _p (Peripherie)	7.73, 7.47	6.89	6.86	6.86

Tab. 5-c. ¹H-NMR-Daten (in ppm) der Dendrone.

Die Geometrie des Dendronmoleküls ist der der Verzweigungseinheit **17** ähnlich. **17** besitzt also die C₂-Drehachse wie die Acetale **VA_c2-0,b,c,d** und die Dendrone **A_c2-0,b,c,d**. Allerdings liegen bei den Acetalen die Signale der Kernprotonen um ca. 0.3 ppm tieffeld verschoben. Abb. 5.13 zeigt zum Vergleich das ¹H-NMR-Spektrum von **VA_c2d** und von **A_c1d**.

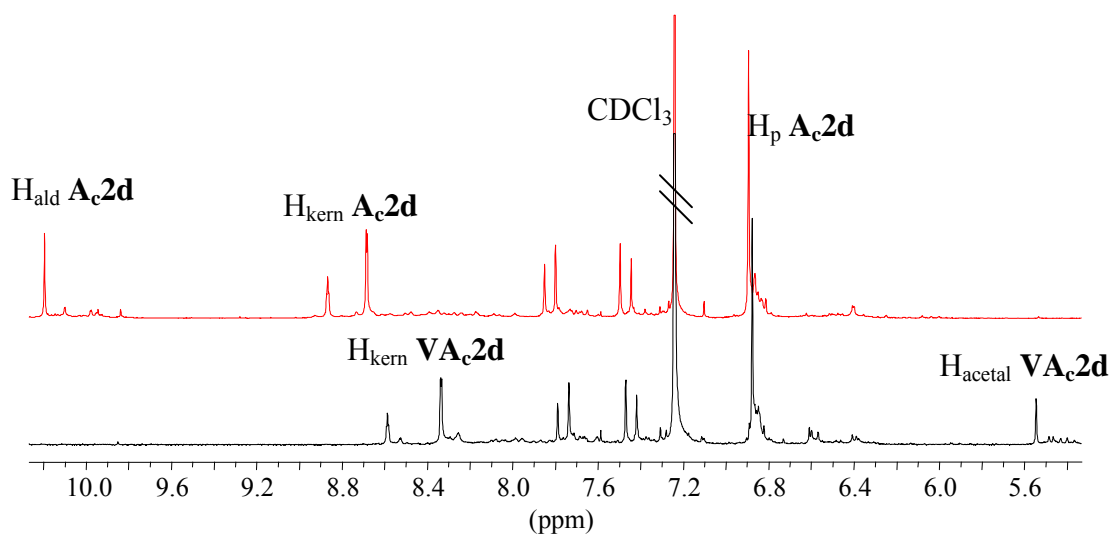


Abb. 5.13. ¹H-NMR-Spektren von **A_c2d** (oben) und **VA_c2d** (unten).

Die ¹³C-Signale konnten mit Hilfe des DEPT-Spektrums zugeordnet werden. Das ermöglichte die dicht bei einander liegenden Signale der Ketone von denen der Aldehydgruppen zu unterscheiden. Die ¹³C-NMR-Daten sind in Tab. 5-d dargestellt.

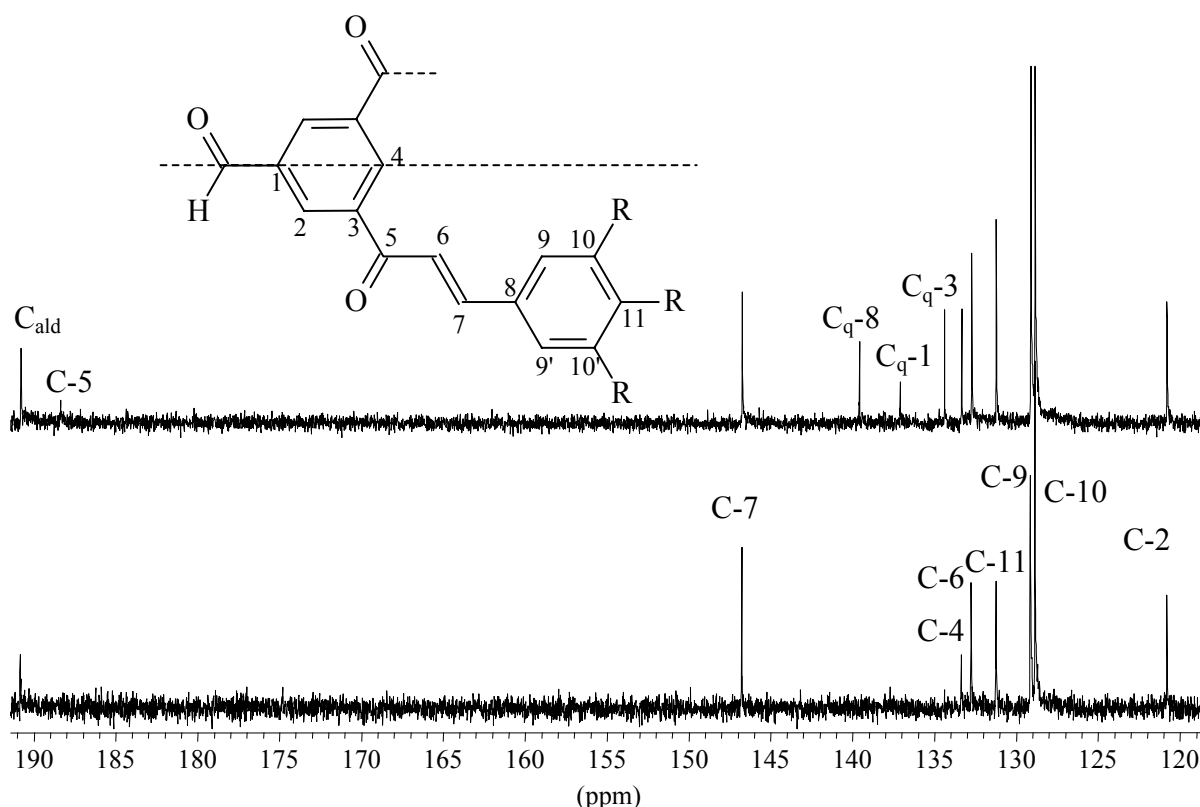


Abb. 5.14. ¹³C-NMR- und ¹³C-DEPT-Spektren von **A_c2-0**.

Atome	A_c2-0 (CDCl ₃)	A_c2d (CDCl ₃)	A_c2b (CDCl ₃)	A_c2c (CDCl ₃)
C _{ald}	190.8	191.0	191.0	191.2
C-5	188.4	188.4	188.6	188.6
C-2	120.8	120.0	119.5	119.5
C-4	133.3	129.7	129.3	129.3
C-6	132.7	132.6	132.5	132.6
C-7	146.7	147.0	147.5	147.5
C _{per}	<i>ortho</i> - 129.1 <i>meta</i> - 128.0 <i>para</i> - 131.2	106.2	107.6	107.6

Tab. 5-d. ¹³C-Daten (75.5 MHz, in ppm) der Dendrone.

5.6 UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie der Dendrone

Die UV/Vis- (Abb. 5.15) und die Fluoreszenzspektren (Abb. 5.16) zeigen ein ähnliches Verhalten wie die chalconoiden Sternverbindungen. Das Maximum der Absorption von **A_c2-0** liegt bei 320 nm, die substituierten Verbindungen

haben um ca. 35 nm bathochrom verschobene Maxima: 360 nm – **A_c2d**, 370 nm – **A_c2b**, 373 nm – **A_c2c**.

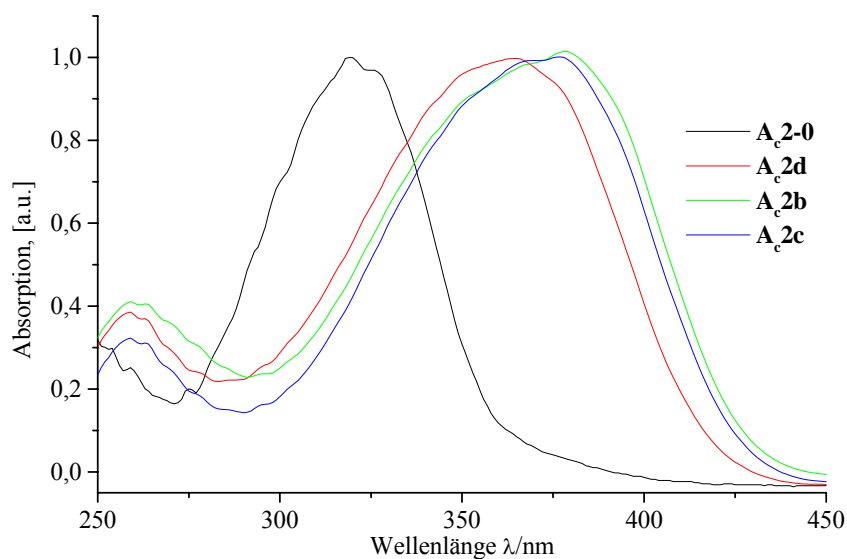


Abb. 5.15. UV/Vis-Spektren von **A_c2-0,b,c,d** (normiert, gemessen in CH_2Cl_2).

So wie **D_c1-0** zeigt auch **A_c2-0** keine Fluoreszenz. Die Fluoreszenzmaxima der substituierten Verbindungen liegen in einem engen Wellenlängenbereich; der λ_{max} -Wert von **A_c2d** ist um 10 nm gegenüber denen von **A_c2b** und **A_c2c** hypsochrom verschoben (Abb. 5.16).

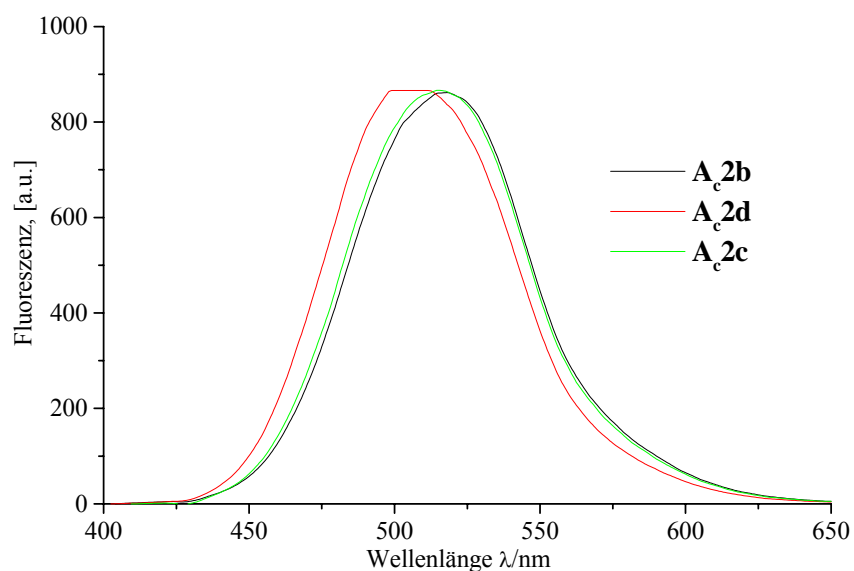


Abb. 5.16. Fluoreszenzspektren von **A_c2b,c,d** (normiert, gemessen in CH_2Cl_2).

5.7 IR-Spektroskopie der Dendrone

Die FT-IR-Spektren von **A_c2-0,b,c,d** zeigen ähnliche Banden, wie die in Kap. 5.3 schon für **D_c1-0,b,c,d** besprochenen. Von besonderem Interesse sind hier die C=O-Schwingungen der Cinnamoyleinheiten und der Aldehydfunktion. Die ersten treten bei 1665 cm^{-1} , wie es auch bei **D_c1-0,b,c,d** der Fall ist. Die C=O-Bande des Aldehyds ist um 35 cm^{-1} zur größeren Wellenzahlen verschoben und tritt bei 1700 cm^{-1} ein (Abb. 5.17).

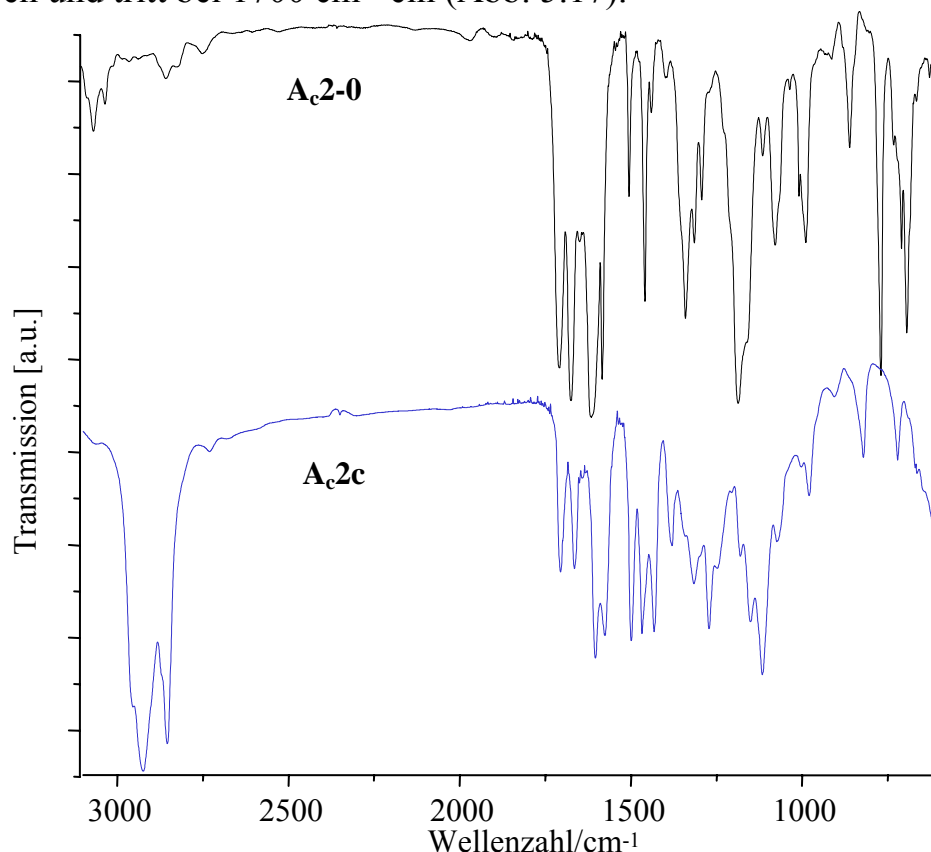


Abb. 5.17. FT-IR-Spektren von **A_c2-0** (oben, KBr) und **A_c2c** (unten, NaCl).

5.8 DSC-Analyse

Obwohl das chalconoide Mesogen selbst viel flexibler ist als das stilbenoide, wurde auch bei chalconoiden Verbindungen mit langen lateralen Alkoxyketten an der Peripherie Flüssigkristallinität erwartet. Allerdings zeigte die DSC-Messung von **D_c1b** nur den Übergang aus der kristallinen in die isotrope Phase bei 169 °C (Abb. 5.17). Die Polarisationsmikroskopie bestätigte dieses Ergebnis.

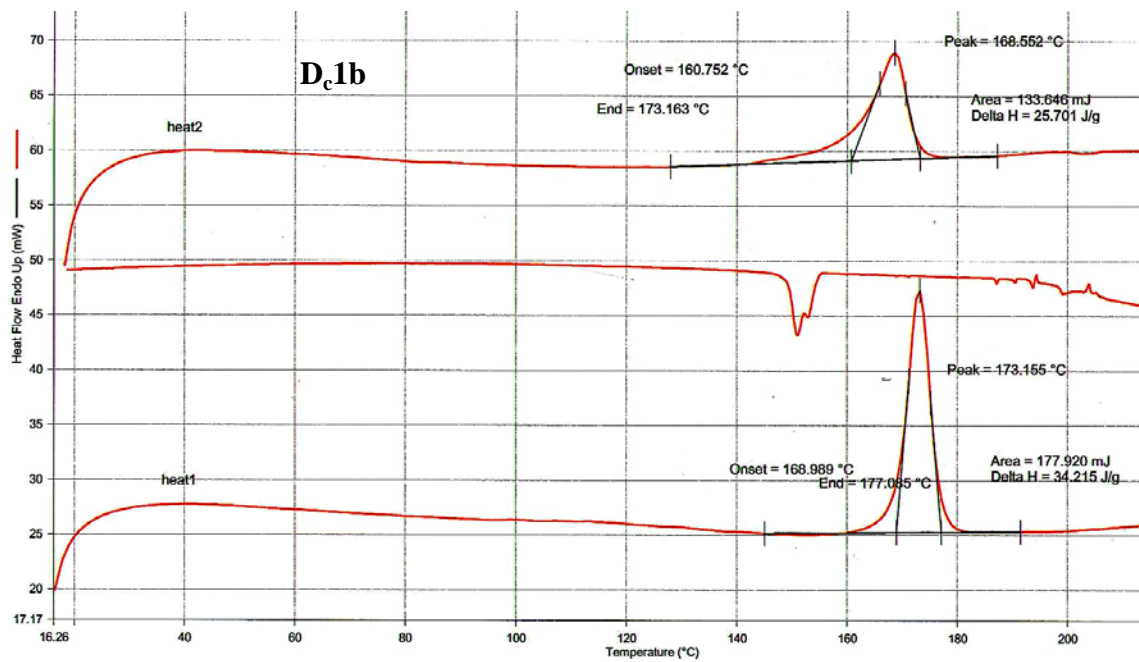


Abb. 5.17. DSC-Messung von **D_c1b** (Messbereich von 20 °C bis 250 °C, Heizrate 40 °C/min, Kühlrate 10 °C/min).

Bei der DSC-Messung von **D_c1c**, das bei RT ein gelbes Wachs ist, stellte man mehrere Übergänge fest (Abb. 5.18). Bei 123.7 °C erfolgt der Übergang zur isotropen Phase, im Bereich der RT sind in der zweiten Heizkurve 2 Übergänge zu detektieren, die auf eine enge flüssigkristalline Phase hinweisen könnten.

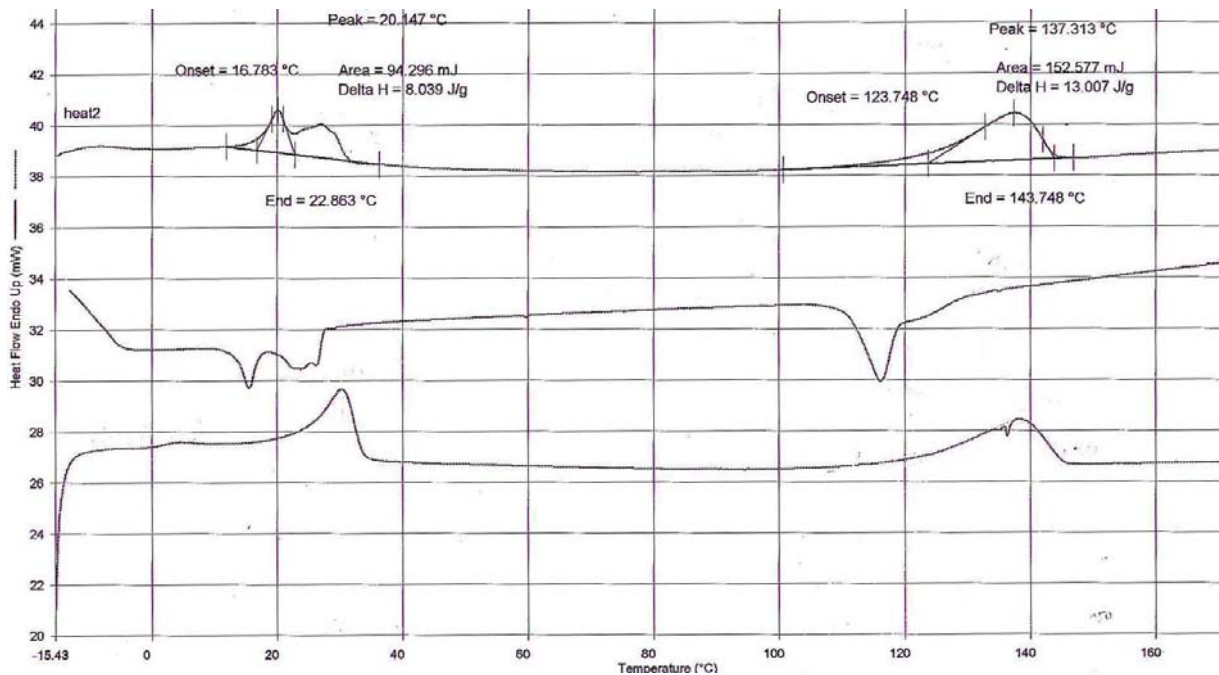


Abb. 5.18. DSC-Messung von **D_c1c** (Messbereich von -20 °C bis 200 °C, Heizrate und Kühlrate 10 °C/min).

Auch bei den Dendronen wurden nur Übergänge zur isotropen Phase festgestellt. Bei **A_c2b** erfolgte dieser Übergang bei 37 °C, im Fall des **A_c2c** – bei 60 °C.

5.9 Analyse der Reaktionsprodukte der versuchte Synthese von chalconoiden Verbindungen 2. Generation

Es war versucht worden, chalconoide Verbindungen der 2. Generation zu synthetisieren. Es wurden die Reaktionsbedingungen beibehalten, die auch für die Dendronensynthese erfolgreich waren, also MeOH/THF als Lösungsmittel, katalytische Mengen KOH als Base, RT (s. näheres in Experim. Teil). Nach Aufarbeitung waren von den Reaktionsprodukten die ¹H-NMR- und FT-IR-Spektren gemessen worden. In den ¹H-NMR-Spektren waren verbreiterte Signale aufgetreten, was keine eindeutige Information lieferte. Das FT-IR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abb. 5.20) zeigte den Abbau der C=O-Banden des Eduktes **A_c2c** bei 1670 und 1700 cm⁻¹ und das Entstehen einer breiten Bande bei 1680 cm⁻¹, was den C=O-Schwingungen der Produkte zugewiesen werden konnte. Zugleich ist die für die *trans*-Doppelbindung charakteristische Bande bei 980 cm⁻¹ völlig verschwunden, was auf den Abbau der Doppelbindungen hinweist.

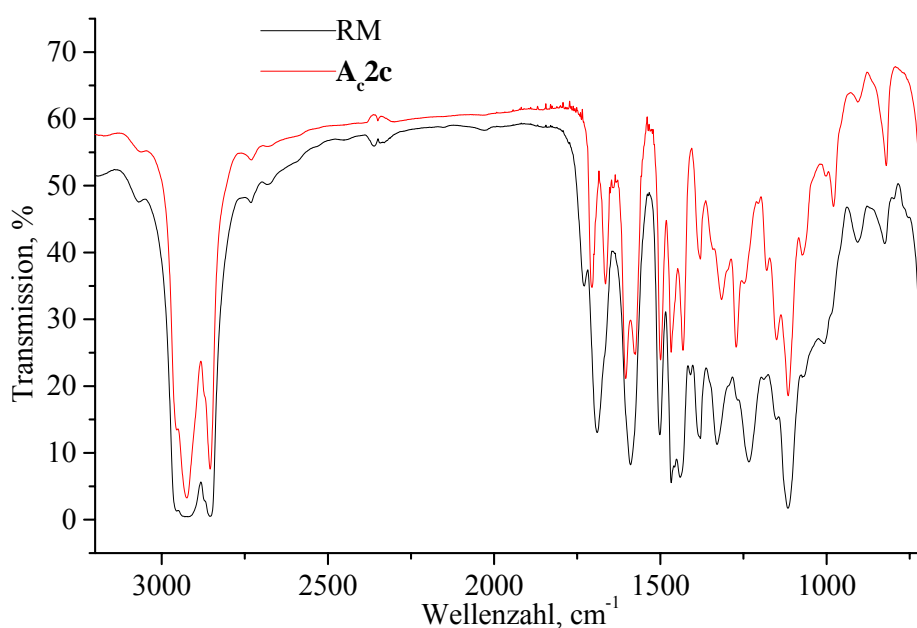


Abb. 5.20. Ausschnitt aus den FT-IR-Spektren (NaCl) des Produktes der versuchten Synthese von **D_c2c** (RM) und der Ausgangssubstanz **A_c2c**.

6 Photochemie der chalconoiden Sternverbindungen

6.1 Photochemische Reaktionen der α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen

Die Photocycloaddition α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen zählt wohl zu den am meisten untersuchten Photoreaktionen, die darüber hinaus auch noch mit Erfolg eine praktische Anwendung im Alltag gefunden haben (Photokopierertechnik). Bereits im Jahr 1929 wurden von H. Stobbe und K. Bremer zahlreiche Belichtungsexperimente und Strukturaufklärungen zur Photochemie der Zimtsäure, der Chalkone und ihrer Derivate in Lösung und auch im Festzustand gemacht und beschrieben^[27]. Eine unkomplizierte Methode, ein Cyclobutanderivat herzustellen, ist die photochemische Dimerisierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen, wie z.B. Benzalacetophenon (Chalon) oder Zimtsäure. Diese Reaktion kann in Lösung, im Festzustand oder in der Schmelze ablaufen. In Abhängigkeit von der Belichtung, Sonnenlicht oder UV/Vis, erhält man unterschiedliche Ausbeuten und Produktverhältnisse. Es zeigte sich, dass der strukturelle und der stereochemische Verlauf erheblich davon abhängen, ob in Lösung oder in kristalliner Phase gearbeitet wird. Die Studien an niedermolekularen Chalkonen haben gezeigt, dass deren wichtigste photochemische Reaktionen die E/Z-Isomerisierung^[28] und die [2+2]-Cycloaddition sind^[27,29,60].

Die Belichtung des Chalkons in Lösung liefert eine Mischung der *cis/trans*-Isomeren und/oder der Kopf-Kopf-Addukte, wobei das Produktverhältnis konzentrationsabhängig ist. In fester Phase werden dagegen ausschließlich die Kopf-Schwanz-Addukte^[29] gebildet. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse^[29] zeigten, dass die Festphasen-Photodimerisierung dann erfolgt, wenn der Abstand zwischen den Doppelbindungen der Moleküle in der Kristallpackung kleiner als 4,2 Å ist (Schmids Regel^[61]). So lassen sich unter topochemischer Kontrolle im Festzustand (oder in der Schmelze) selektiv Cyclophane herstellen^[29]. In Lösung werden die mittleren Abstände über die Konzentration definiert, so dass nur bei Belichtung konzentrierter Lösungen die Photoreaktion zu Dimeren führt. Eine interessante Lösung dieses Problems ist F.R.Cibin et. al. gelungen, die durch Dioxyethylen-Brücken in *para*-Stellungen verknüpfte Chalkone (Abb. 6.1) herstellten, welche bei Belichtung in Lösung durch eine intramolekulare Photocycloaddition selektiv in das *syn*-Kopf-Kopf-Dimer umgewandelt werden können^[62].

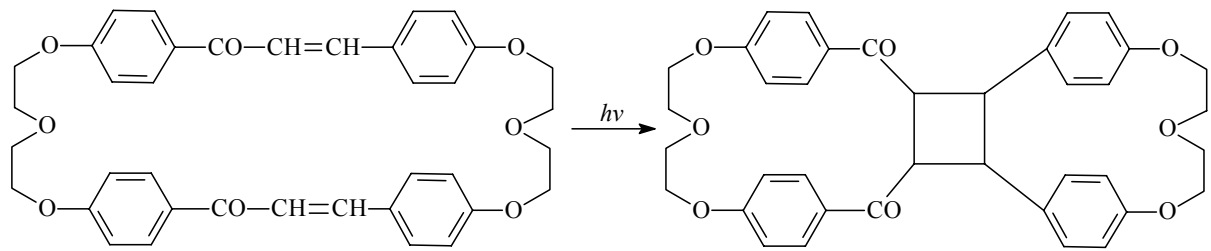


Abb. 6.1 Regio- und stereoselektive Photocyclodimerisierung eines makrocyclischen Bischalkons^[62].

Auch in der Natur kommen die Dimere des Chalkons vor. P.G. Waterman et. al. haben aus *Goniothalamus gardneri* (Annonaceae) außer Flavonoiden noch ein dimeres Chalkonderivat^[10] extrahiert (Abb. 6.2).

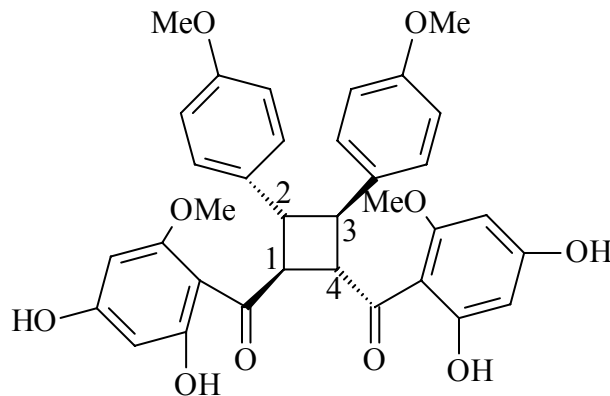


Abb. 6.2. (*Rel*)-1 β ,2 α -Bis-(2,4-dihydroxy-6-methoxybenzoyl)-3 β ,4 α -bis-(4-methoxyphenyl)-cyclobutan.

6.2 Photochemische Reaktionen der Stammverbindung in Lösung und Rückisomerisierungsreaktion

In dem vorliegenden Kapitel werden photochemischen Eigenschaften der chalconoiden Sternverbindungen (Abb. 6.3) und die Strukturaufklärungen der Photoprodukte diskutiert.

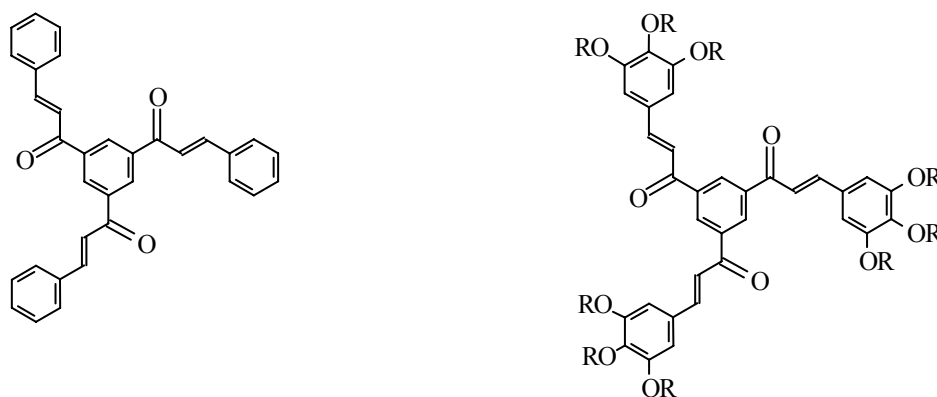


Abb. 6.3. Chalkonoide Sternverbindungen, links – die Stammverbindung (**D_c1-0**), rechts – alkoxy-substituiertes Derivat, wobei R = CH₃ (**D_c1d**), C₆H₁₃ (**D_c1b**), C₁₂H₂₅ (**D_c1c**) ist.

Die in CD₂Cl₂ gelöste Stammverbindung **D_c1-0** ($c = 2,9 \cdot 10^{-2}$ mol/l), die im UV/Vis-Spektrum eine intensive Absorption bei $\lambda_{\max} = 326$ nm (CH₂Cl₂) aufweist, zeigte bei Belichtung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe und Pyrex-Kantenfilter ($\lambda \geq 290$ nm) in Lösung *trans/cis* – Isomerisierung (Abb. 6.4). Die parallel durchgeführten NMR-Messungen erlauben es, den Prozess zu verfolgen und durch Integration das Isomerenverhältnis in Abhängigkeit von der Belichtungszeit zu bestimmen. Man kann erkennen, dass sich nach einiger Zeit ein photostationäres Gleichgewicht einstellt. An den Signalen im Bereich von 4,0 bis 4,5 ppm kann man jedoch zusätzlich die Bildung eines dimeren Photoproduktes erkennen (Abb. 6.5), das unter Bildung von Cyclobutanringen durch Cycloaddition olefinischer Doppelbindungen entsteht. Der Anteil des Dimeren ist dabei sehr gering. Daraus folgt die Hypothese, dass unter diesen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung viel größer ist, als die der Photocycloaddition. Die entstehenden *cis* – Verbindungen nehmen an der Dimerenbildung nicht teil, aber verkleinern die Konzentration des *trans*-Edukts, so dass die Dimerisierung nur in geringem Maß abläuft. Durch Integrieren konnte ein photostationäres Verhältnis der all-*trans*-, mono-*cis*-, di-*cis*-, all-*cis*-Verbindungen von 2:4:8:5 berechnet werden. Bei gleichen Bedingungen im Benzol wird die all-*trans*-Verbindung völlig isomerisiert. Die thermische (katalytische) Rückisomerisierung gelingt z.B. durch Zugabe katalytischer Mengen starker Säuren wie CF₃COOH. So zeigten die in Abständen aufgenommenen NMR-Spektren (CD₂Cl₂/TFA) einen langsamen Abbau des *cis* - Anteils zugunsten der all-*trans*-Konfiguration (Abb. 6.6).

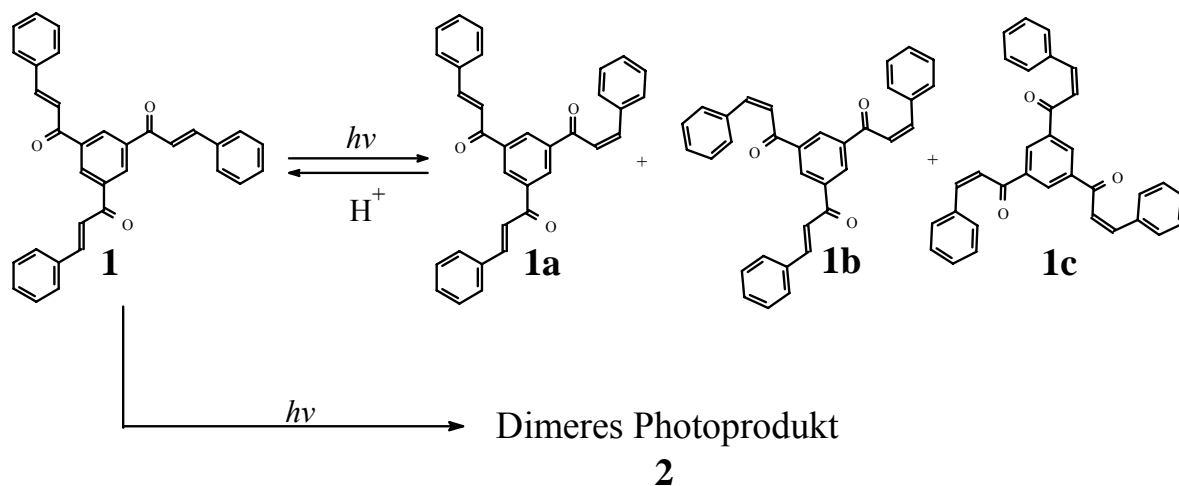


Abb. 6.4. Die Photoreaktion der Stammverbindung in Lösung.

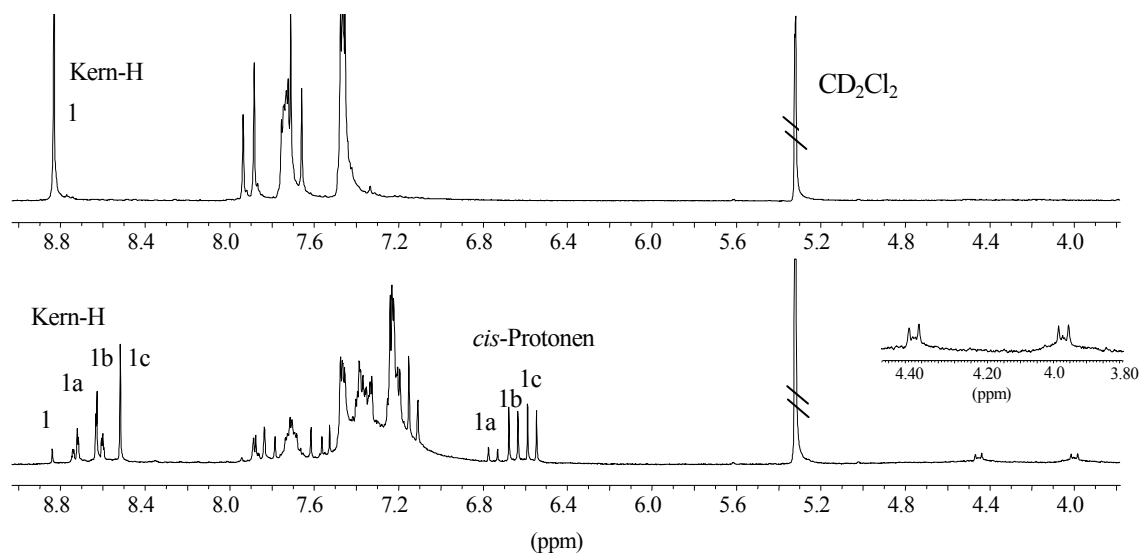


Abb. 6.5. ^1H -NMR-Spektren (in CD_2Cl_2) von D_c **1-0** vor Belichtung (oben) und nach 50 min Belichtung (unten) mit vergrößertem Ausschnitt für den Bereich der Cyclobutanprotonen.

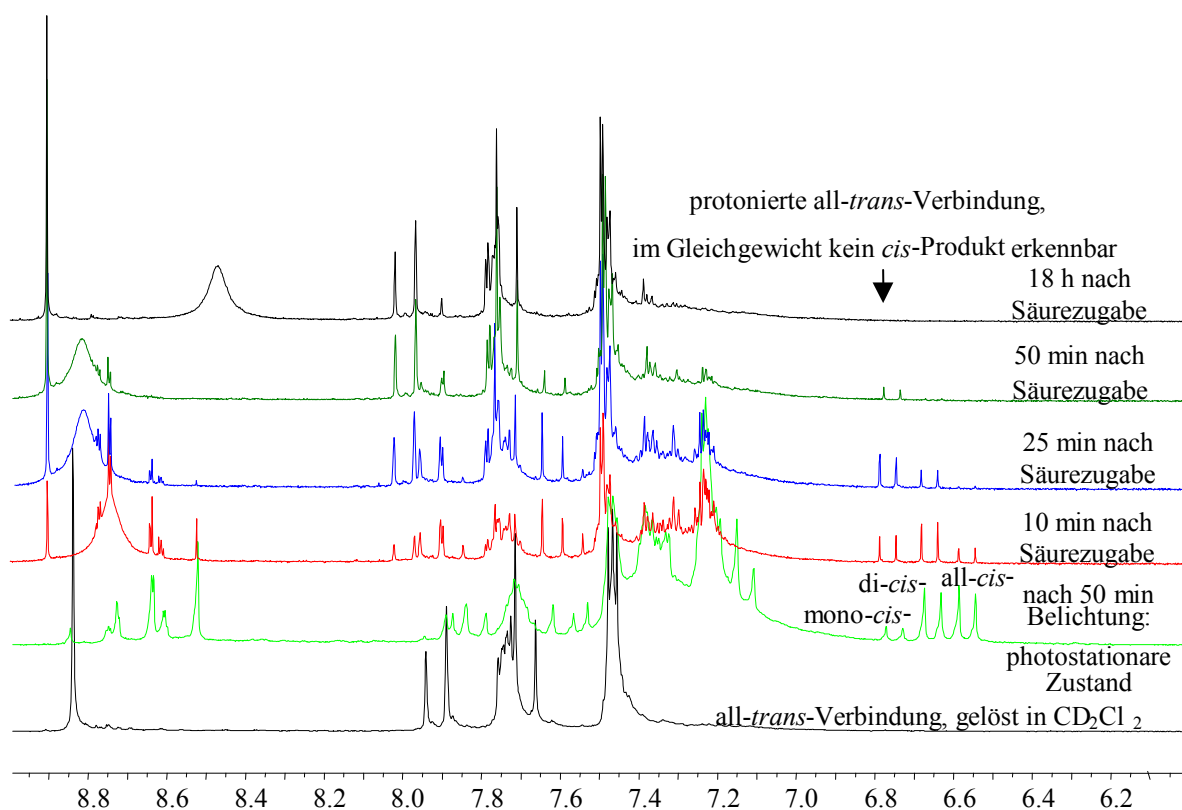


Abb. 6.6. Mit $^1\text{H-NMR}$ verfolgter Reaktionsverlauf der katalytischen Rückisomerisierung bei Zugabe von Trifluoressigsäure: $1\text{c} \rightarrow 1\text{b} \rightarrow 1\text{a} \rightarrow 1$.

Bei erhöhter Konzentration ($c = 1,4 \cdot 10^{-1}$ mol/l) zeigen diese Moleküle eine größere Tendenz zur Aggregation, so dass neben Polymeren überwiegend das Dimerisierungsprodukt entsteht (Abb. 6.7). Dabei handelt es sich um einen Dimer, dessen Struktur über verschiedene spektroskopische Methoden bewiesen werden konnte.

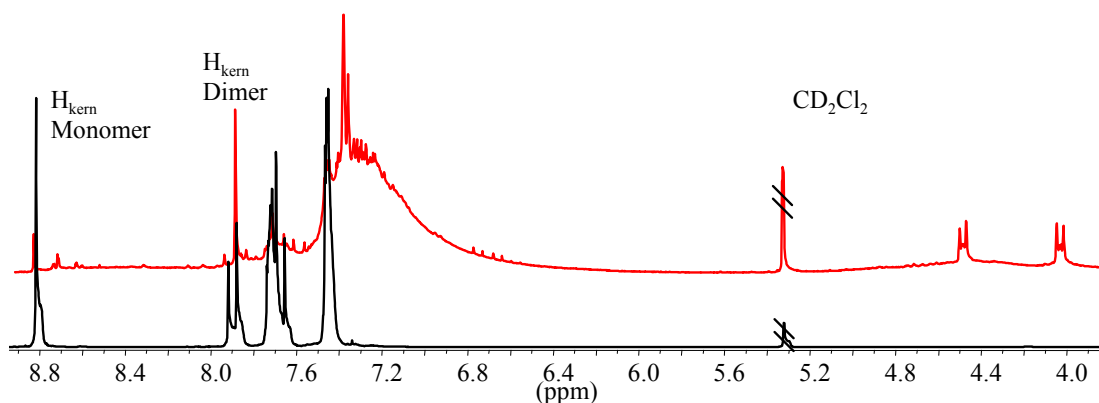


Abb. 6.7. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von D_c1-0 vor (unten) und nach (oben) 50 min Belichtung (CD_2Cl_2 , QSL, PYREX-Filter).

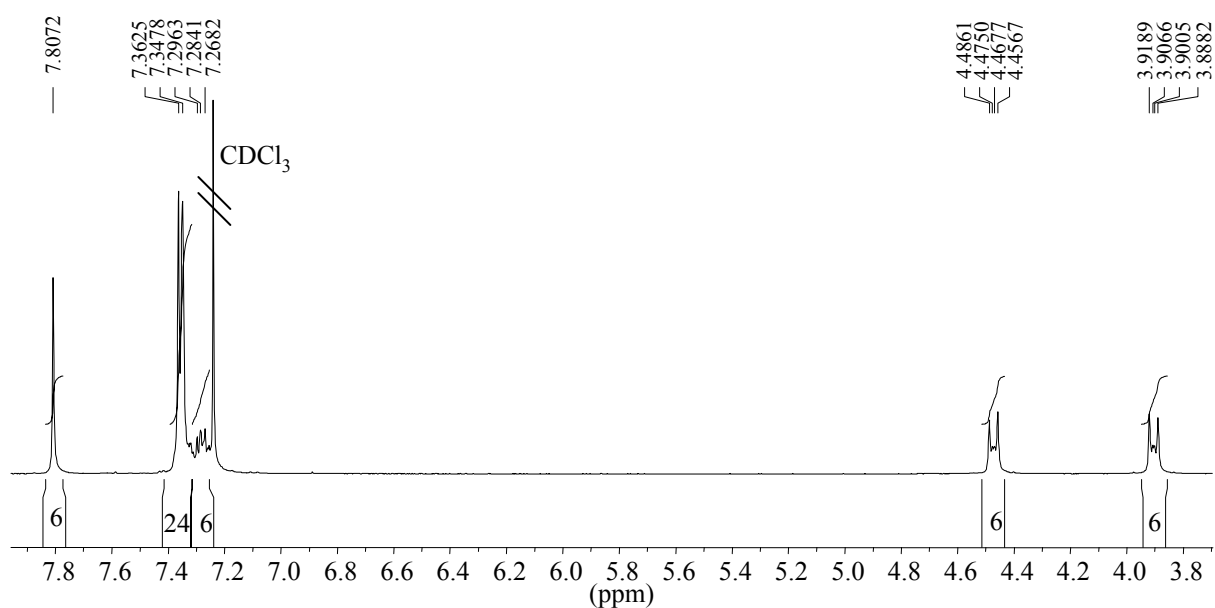


Abb. 6.8. 300 MHz ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) des isolierten dimeren Produktes aus $\text{D}_c\mathbf{1-0}$.

Die Lage und die Form (Singulett) der Kernprotonensignale (Abb. 6.8) beweisen eine C_3 -Symmetrie der entstandenen Verbindung. Aus dem Integrationsverhältnis der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum kann man schließen, dass alle drei Doppelbindungen an der Produktbildung beteiligt sein müssen. Die Cyclobutanprotonen haben entsprechende Kopplungsmuster. Durch Simulation lässt sich die korrekte Anordnung bestimmen.

Ausgehend von den Konformeren des Eduktes (transoid \mathbf{Xa} oder cisoid \mathbf{Xb}) (Abb. 6.9) und von dem Fakt, dass die Photodimerisierung schrittweise erfolgt, könnten fünf verschiedene Strukturisomere des dimeren Produkts gebildet werden (Tab. 6-a). Entscheidend sind dabei die Punktgruppe des Moleküls, also seine Symmetrie und die in der ^1H -Kernresonanz resultierenden Spinsysteme der Cyclobutanprotonen.

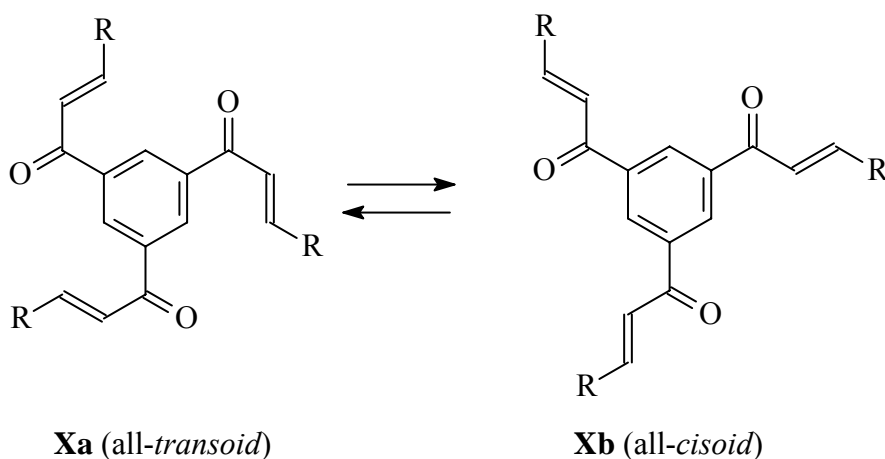


Abb. 6.9. Alternative Rotationsisomere der Stammverbindung $\text{D}_c\mathbf{1-0}$.

Konformer von X	Regioselektivität	Stereoselektivität der Köpfe	Punktgruppe	Spinsysteme der Protonen (4-Ring)
Xa + Xa	Kopf-Kopf	<i>cis</i>	C_{3h}	AA'MM'
Xa + Xa	Kopf-Schwanz	<i>cis</i>	D_3	A ₂ M ₂
Xa + Xb	Kopf-Schwanz	<i>cis</i>	C_{3h}	ABM ₂ /A ₂ M ₂
Xb + Xb	Kopf-Kopf	<i>cis</i>	C_{3h}	AA'MM'
Xb + Xb	Kopf-Kopf	<i>trans</i>	D_3	AA'MM'

Tab. 6-a. Mögliche Varianten der Photoprodukte mit Angabe des Symmetrie.

Bei einer einzelnen [2+2]-Cycloaddition der Chalkone können unter Retention der *trans*-Konfiguration vier mögliche Strukturisomere diskutiert werden, jeweils zwei Kopf-Kopf- und zwei Kopf-Schwanz-Dimere. In der Abbildung 6.10 sind die Strukturen der vier Isomeren mit Angabe ihrer Symmetrien und die aufgrund ihrer Geometrie zu erwartenden Vierring-Spinsysteme und Kopplungen dargestellt. Darunter sind die Ausschnitte der Cyclobutanresonanzen der simulierten ¹H-NMR-Spektren^[63] abgebildet.

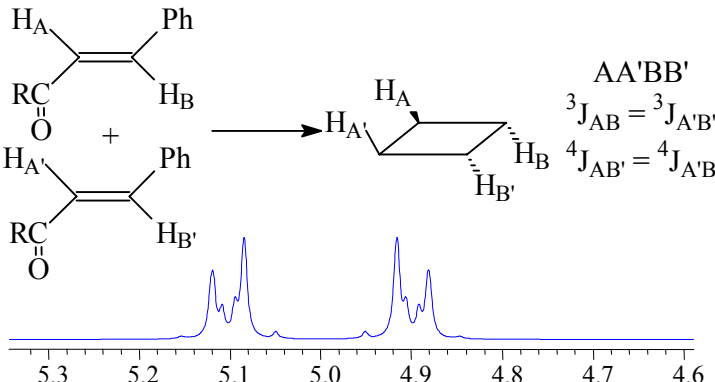
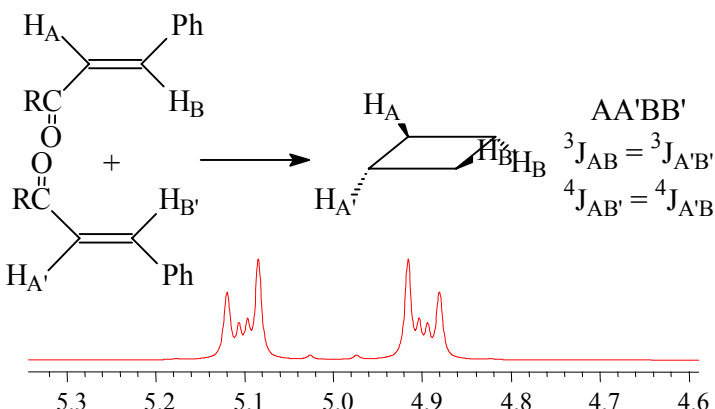
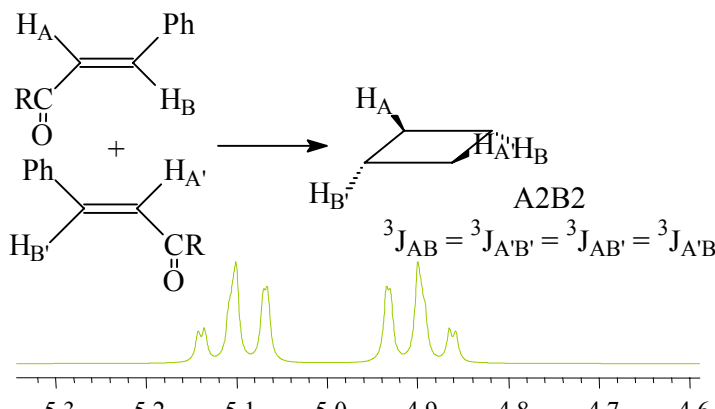
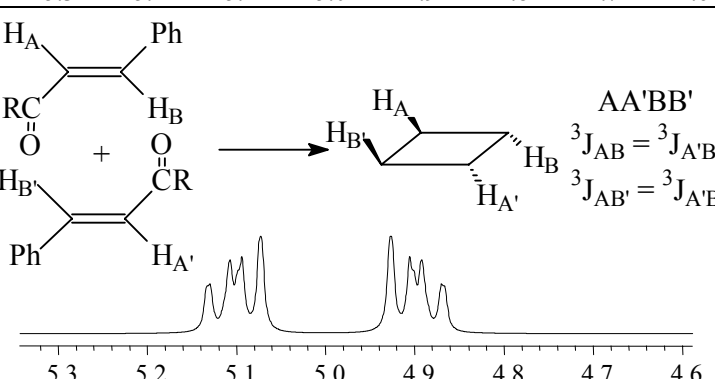
<p>Kopf-Kopf <i>syn</i> (σ) Punktgruppe C_s</p>	 <p> $AA'BB'$ ${}^3J_{AB} = {}^3J_{A'B'}$ ${}^4J_{AB'} = {}^4J_{A'B}$ </p>
<p>Kopf-Kopf <i>anti</i> (C_2-Achse) Punktgruppe C_2</p>	 <p> $AA'BB'$ ${}^3J_{AB} = {}^3J_{A'B'}$ ${}^4J_{AB'} = {}^4J_{A'B}$ </p>
<p>Kopf-Schwanz <i>syn</i> (2σ, C_2-Achse) Punktgruppe C_{2v}</p>	 <p> A_2B_2 ${}^3J_{AB} = {}^3J_{A'B'} = {}^3J_{AB'} = {}^3J_{A'B}$ </p>
<p>Kopf-Schwanz <i>anti</i> (i) Punktgruppe C_i</p>	 <p> $AA'BB'$ ${}^3J_{AB} = {}^3J_{A'B'}$ ${}^3J_{AB'} = {}^3J_{A'B}$ </p>

Abb. 6.10. Vier mögliche Varianten der Photodimerisierung eines Chalkons mit den zu erwartenden Kopplungsmustern in der 1H -Resonanz (Berechnet mit $\delta_A = 4.9$ ppm, $\delta_B = 5.1$ ppm, ${}^3J_{AB} = {}^3J_{A'B'} = 10.8$ Hz, ${}^3J_{AB'} = {}^3J_{A'B} = 6.9$ Hz, ${}^4J_{AA'} = {}^4J_{BB'} = 0.9$ Hz, 300 MHz, LB = 2.0 Hz).

Somit scheiden Kopf-Schwanz-Dimere aus, da diese ein ganz anderes Spinmuster ergeben würden. Der Vergleich des experimentell ermittelten ^1H -NMR-Spektrums mit simulierten Spektren (Abb. 6.11) weist auf den Fall der Kopf-Kopf-Dimere mit einer Spiegelbildebene und C_3 -Drehachse. Für die vicinalen Kopplungskonstanten ^3J erhält man die Werte von 9.95 und 8.95 Hz. Die Fernkopplungen zwischen A und B' sowie B und A' ergeben sich zu $|^4\text{J}| = 0.25$ Hz.

$$\begin{aligned} &300 \text{ MHz,} \\ &\text{LB} = 2.1 \text{ Hz} \\ &^3\text{J}_{\text{AA}'} = ^3\text{J}_{\text{BB}'} = 9.95 \text{ Hz} \\ &^3\text{J}_{\text{AB}} = ^3\text{J}_{\text{A}'\text{B}'} = 8.95 \text{ Hz} \\ &^4\text{J}_{\text{AB}'} = ^4\text{J}_{\text{BA}'} = -0.25 \text{ Hz} \end{aligned}$$

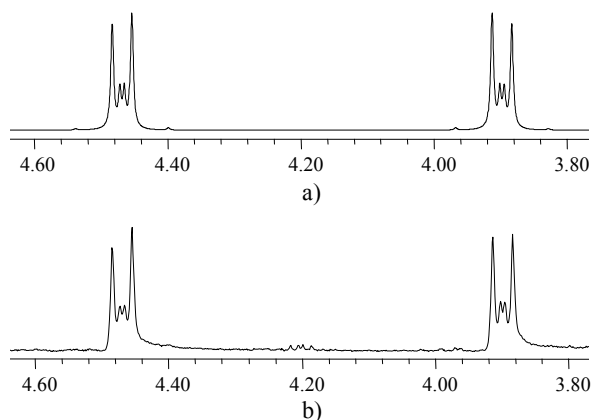


Abb. 6.11. Simulierte (a) und experimentelle (b) ^1H -NMR-Spektrenausschnitte.

Ein mögliches Molekül mit passender Geometrie ist in der Reaktionsgleichung (Abb. 6.12) dargestellt. Dabei wurde angenommen, dass die Carbonylgruppe und die olefinische Doppelbindung cisoid angeordnet sind (**Xb**) und die *trans*-Konfiguration an der ursprünglichen Doppelbindung im Vierring erhalten bleibt.

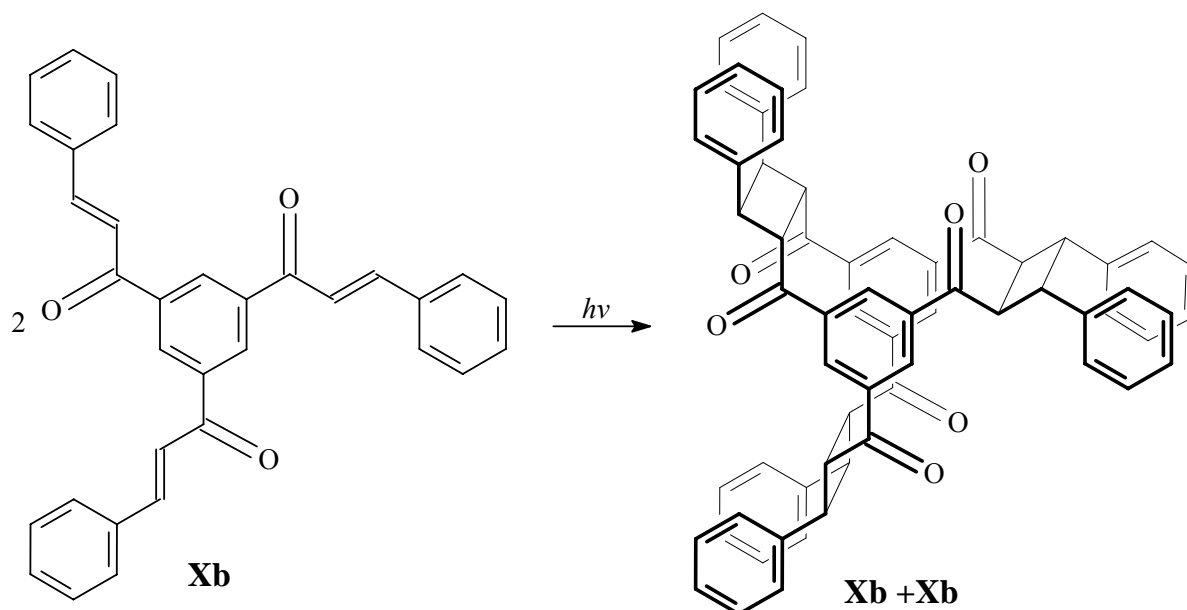


Abb. 6.12. Eine mögliche Variante der Photodimerisierung der Stammverbindung in Lösung (CD_2Cl_2) zu einem Dimeren mit C_{3h} -Symmetrie (s. Tab. 6-a.).

Es ist aber auch denkbar, dass das Molekül in einer anderen Anordnung existieren bzw. reagieren könnte. Die Carbonylgruppe und die Doppelbindung wären transoid (**Xa**). Bei verbleibenden *trans*-Konfigurationen und einer allgemeinen C_3 -Symmetrie sollte ein dimeres Produkt entstehen, das im folgenden abgebildet ist (Abb. 6.13). Es ist zu erkennen, dass zwischen den Kernprotonen und den Cyclobutanprotonen sterische Hinderungen auftreten sollten.

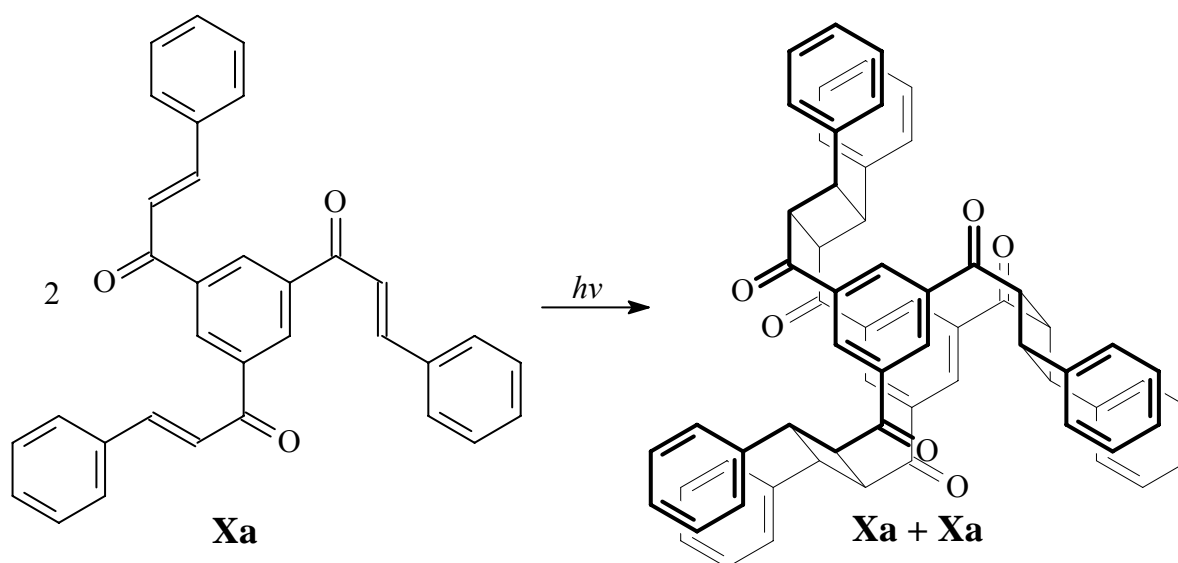


Abb. 6.13. Alternative Photodimerisierung zu einem Stereoisomeren, das ebenfalls C_{3h} -Symmetrie besitzt (s. Tab. 6-a. **Xa** + **Xa** – Kopf-Kopf-Dimer).

Eine weitere Variante ergibt sich, wenn die Dimerisierung eines all-transoiden mit einem all-cisoiden Tris-chalkon eintritt und dabei ein Kopf-Schwanz-Dimer gebildet wird (Abb. 6.14, links). Dieses kann ebenfalls der Punktgruppe C_{3h} zugeordnet werden, sollte aber im NMR-Spektrum ein ABM_2 -Spinsystem der Cyclobutanprotonen zeigen. Bei einer schnellen molekularen Dynamik im Sinn der NMR-Zeitskala würde dieses Spinsystem in ein A_2M_2 -System übergehen. Auch der Kopf-Schwanz-Dimer zwei all-transoiden Konformere **Xa** (Abb. 6.14, rechts) sollte im NMR-Spektrum ein A_2M_2 -Spinsystem ergeben.

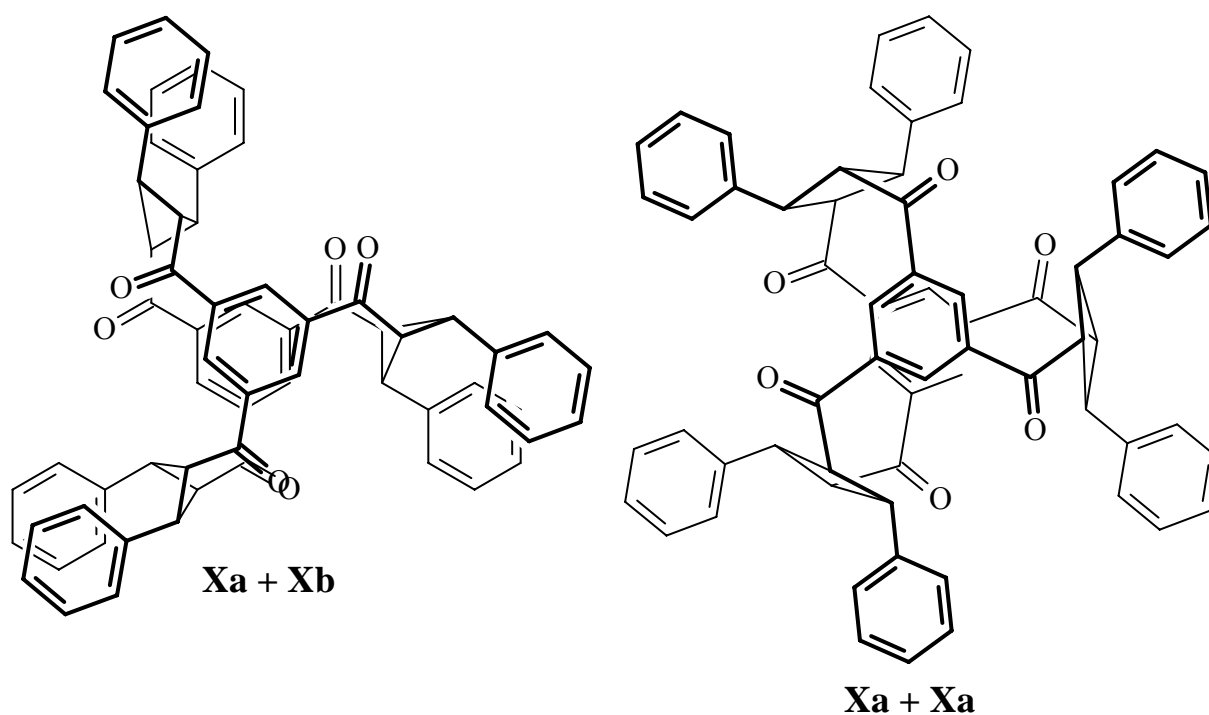


Abb. 6.14. Dimere Kopf-Schwanz-Addukte der **Xa + Xb** (links) und **Xa + Xa** (rechts) (s. Tab 6-a).

Zur Diskussion steht weiterhin auch ein dimeres Produkt der cisoiden Formen (**Xb**) mit D_3 Symmetrie, dessen Spinmuster der Cyclobutanprotonen ebenfalls $AA'MM'$ ist. Dabei haben die Carbonylgruppen *trans*-Anordnung (Abb. 6.15).

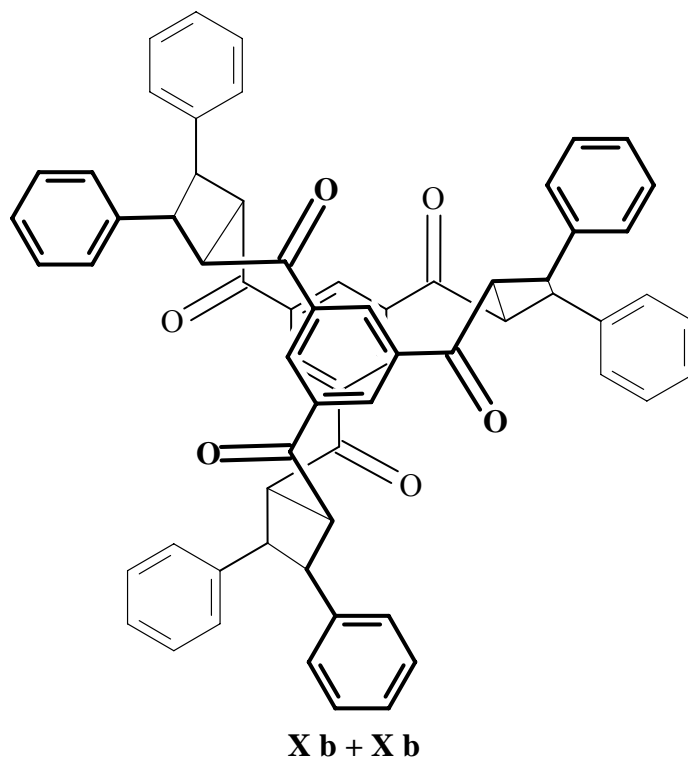


Abb. 6.15. Kopf-Kopf-anti-Dimer der Stammverbindung D_c1-0 .

Um die tatsächliche Struktur des Dimeren festzustellen, wurden weitere NMR-Messungen durchgeführt. Die Unterscheidung der Cyclobutanprotonen am Vierring geschieht mit Hilfe eines NOE-Experiments (Abb. 6.16). Die Einstrahlung auf das Signal der Kernprotonen bei $\delta = 7.80$ ppm bewirkt einen Kern-Overhauser-Effekt auf die Cyclobutanprotonen bei $\delta = 3.90$ ppm, nicht jedoch auf die bei $\delta = 4.47$ ppm, was bedeutet, dass nur eine Art der Protonen des Vierrings in der Nähe der Kernprotonen liegt.

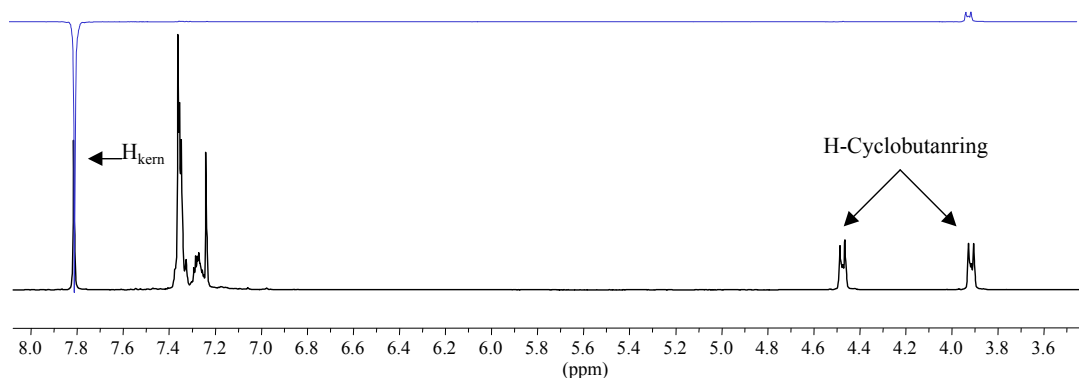


Abb. 6.16. NOE-Messung.

Die Entfernungen zwischen den Cyclobutan- und den Kernprotonen sind beim **Xa+Xa**-Kopf-Kopf-Dimer anders als beim **Xb+Xb**-Kopf-Kopf-Dimer. Eine vereinfachte Darstellung in Abb. 6.17 zeigt nur einen Strukturteil des

entsprechenden Dimers. Es ist zu sehen, dass im ersten Fall die H_b -Protonen und im zweiten Fall die H_a -Protonen näher zu den H_k -Kernprotonen am zentralen Benzolring sind.

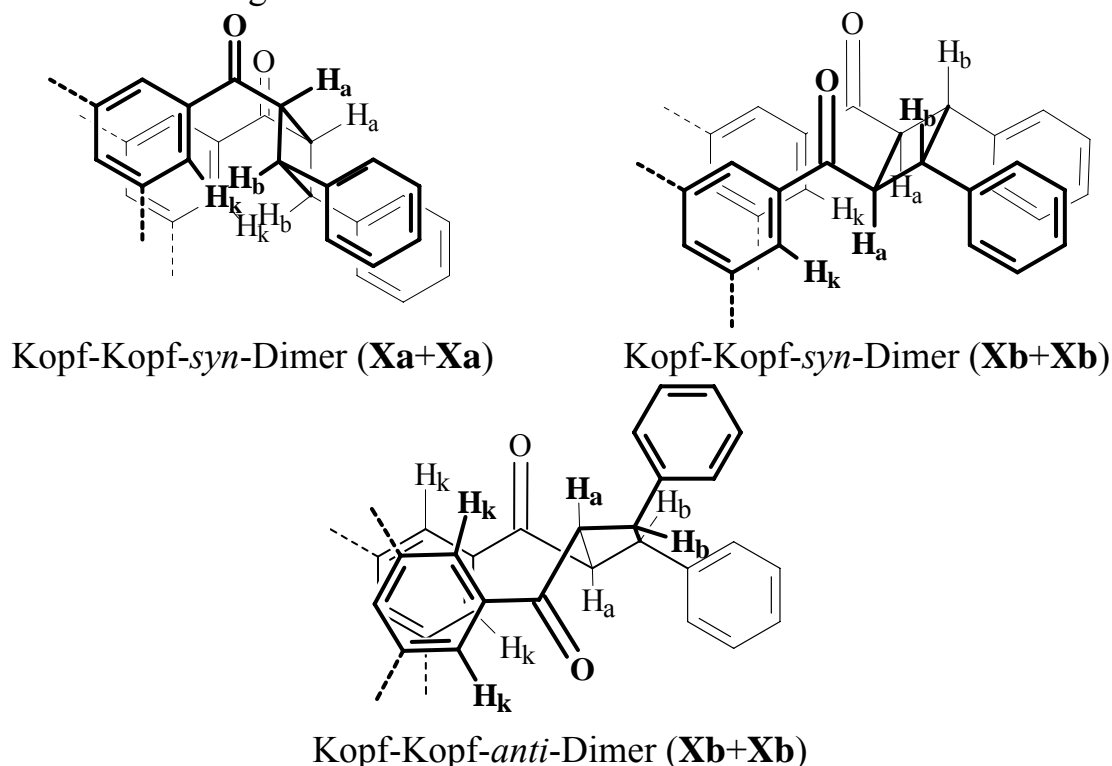


Abb. 6.17. Vereinfachte Darstellung eines Strukturteiles der Kopf-Kopf-Dimere (H_k – Kernproton, H_a und H_b – Cyclobutanringprotonen)

Im Fall des **Xa+Xb**-Kopf-Schwanz-Dimeren sollten die H_b -Proton NOE und die zwei H_a -Protonen, die noch weiter von den Kernprotonen entfernt sind, ein weit schwächeres Signal beim NOE-Experiment zeigen (Abb. 6.18), was allerdings nicht der Fall ist.

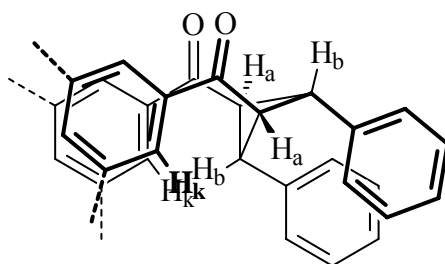


Abb. 6.18. Vereinfachte Darstellung eines Strukturteiles des Kopf-Schwanz-syn-Dimeren (**Xa+Xb**).

Aus einem HMQC-Spektrum erfolgt die Zuordnung der Protonen zu den Kohlenstoffatomen (Abb. 6.19).

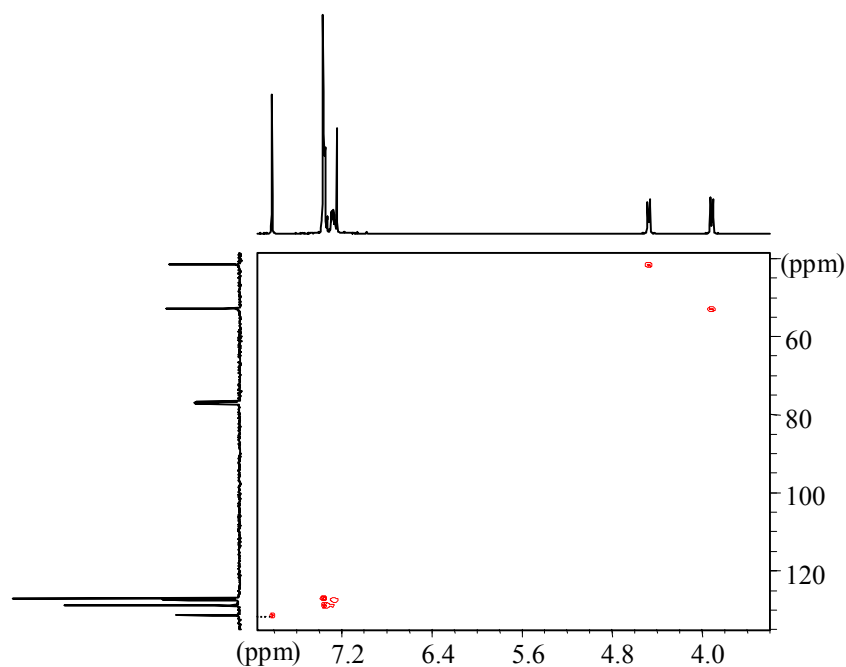


Abb. 6.19. HMBC-Spektrum des Dimeres in CDCl_3 .

Demnach ergeben sich folgende Paare: $\text{H } \delta = 3.90 \text{ ppm} - \text{C } \delta = 53.0 \text{ ppm}$ (befinden sich nach NOE näher am Kern) und $\text{H } \delta = 4.47 \text{ ppm} - \text{C } \delta = 41.7 \text{ ppm}$. Die long-range ^1H , ^{13}C -Verschiebungskorrelation lässt die Umgebung der Cyclobutanprotonen ermitteln (Abb. 6.20).

Die Zuordnung beginnt mit dem C-Signal bei 41.7 ppm. Dieses C-Atom korreliert mit den *ortho*-H (^3J Kopplung) des Phenylringes. Dem Kohlenstoff entsprechende Protonen mit $\delta = 4.47 \text{ ppm}$ zeigen eine ^3J Kopplung zu den *ortho*-C des Peripheriebenzolrings ($\delta = 127.0 \text{ ppm}$). Die Protonen mit $\delta = 3.90 \text{ ppm}$ korrelieren mit den *ortho*-C schwächer, was ^4J entspricht und zeigen eine ^3J Kopplung zu den beiden quartären C ($\delta = 140.4$ und 140.6 ppm). Das lässt darauf schließen, dass die Protonen mit $\delta = 3.90 \text{ ppm}$ H_a -Protonen sind und die mit $\delta = 4.47 \text{ ppm}$ H_b -Protonen.

Demzufolge ist das Photodimer ein Kopf-Kopf-Dimer, also ein Produkt der Photodimerisierung zweier **Xb** (cisoide Form). Das aber erklärt noch nicht die Anordnung der Carbonylgruppen zu dem Cyclobutanring – *cis*- oder *trans*- (s. die Strukturformel der Moleküle in Abb. 6.21).

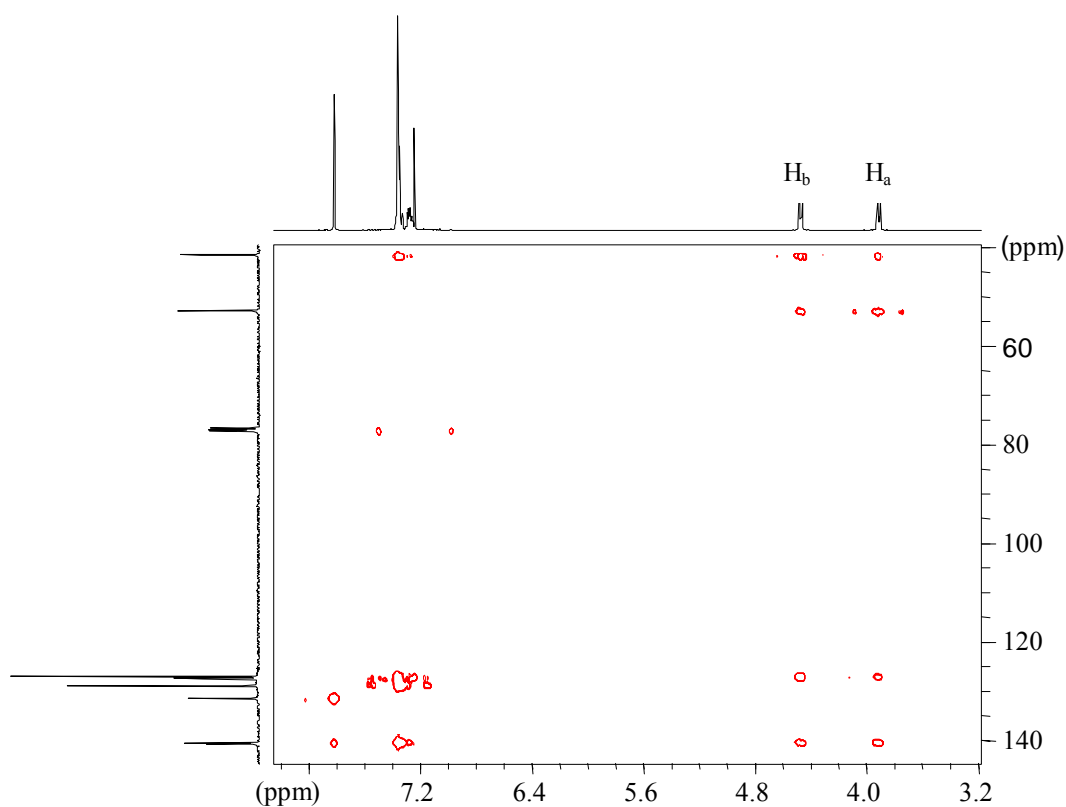


Abb.6.20. Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum des Photodimeren des D_c1-0 in $CDCl_3$.

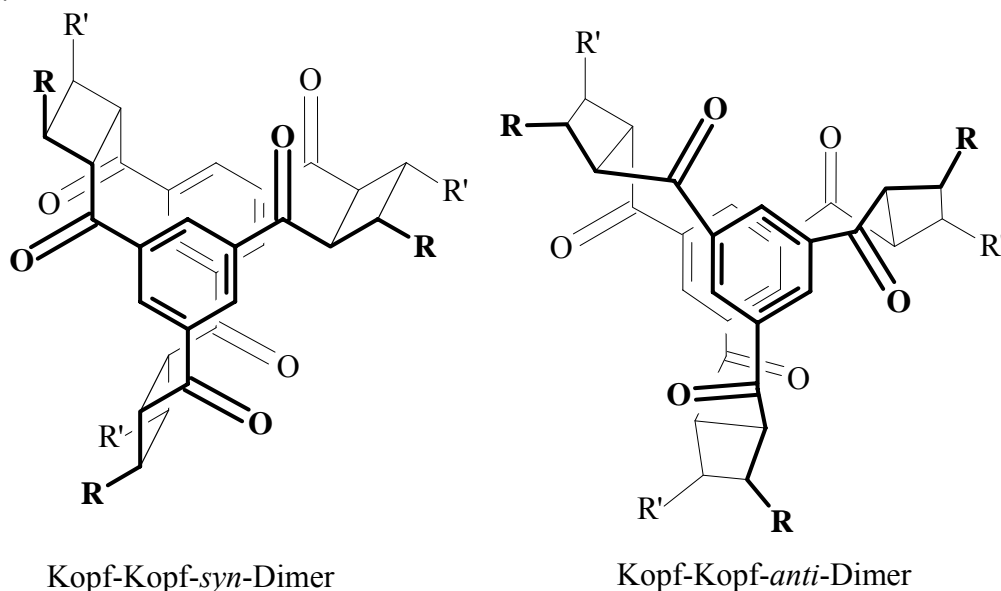
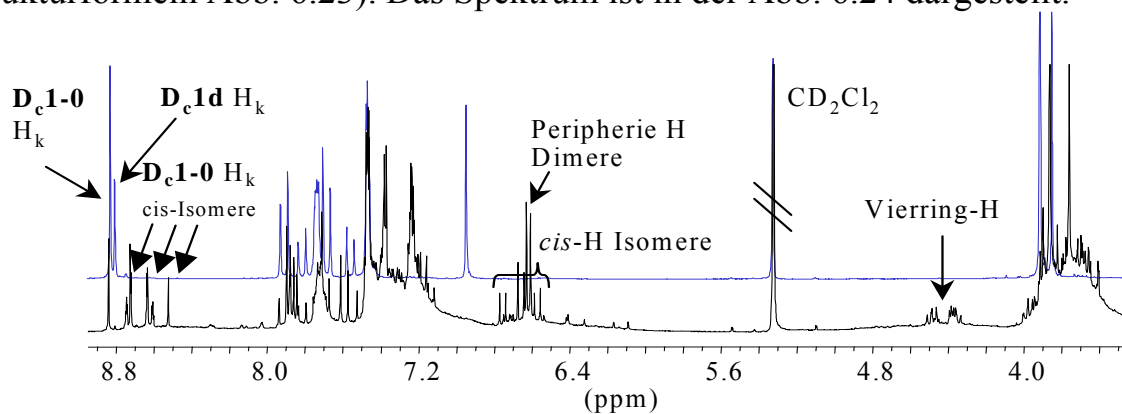


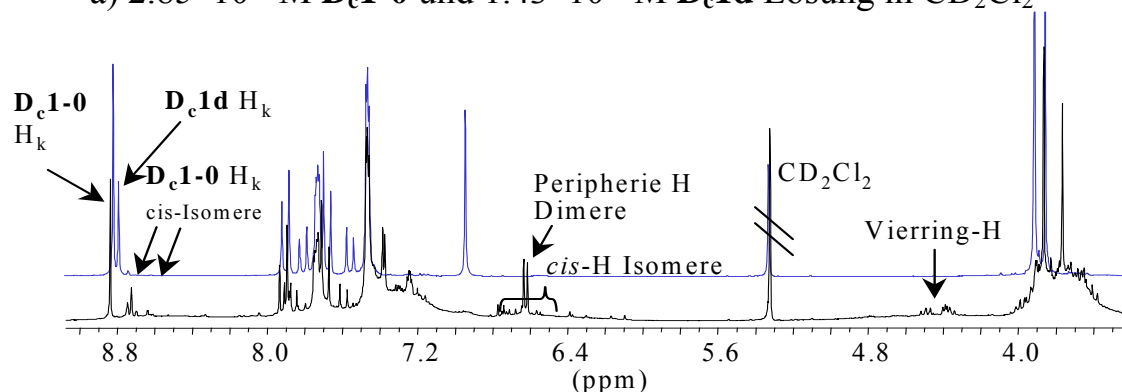
Abb.6.21. Kopf-Kopf-syn- und Kopf-Kopf-anti-Dimere.

Um diese unterscheiden zu können, wurden weitere Belichtungen durchgeführt. Wie später erläutert, neigen die an der Peripherie substituierten Verbindungen mehr zur Photocycloaddition als die Stammverbindung. Bei Belichtung ($\lambda \geq 290$ nm, QSL, PYREX-Filter) des Gemisches aus der D_c1-0 und D_c1d im

Verhältnis 2 : 1 ist eine 1 : 4 Mischung aus dem Dimer von **D_c1d** und einem Produkt der Photoaddition von **D_c1-0** und **D_c1d** entstanden (Abb. 6.22b). Das Verhältnis ist auf die Integration der Protonen-Signale bezogen. Bei höherer Konzentration der Ausgangssubstanzen in Lösung (b) läuft überwiegend die Photodimerisierung ab, der Anteil der *cis*-Isomeren ist nach 32 min Belichtung sehr gering. Im Fall (a), bei halber Konzentration, ist die Isomerisierung von **D_c1-0** ein konkurrierender Prozess. Auch das FD-MS-Spektrum zeigt entsprechende Massen für das Dimer von **D_c1d** und für das gemischte Dimer, aber kein Signal für das Dimer des **D_c1-0**! Bei einem nach der Belichtung durchgeführten NOE-Experiment (Probe b) durch Einstrahlung in das Singulett der Protonen des Trimethoxybenzolringes ($\delta = 6.63$ ppm) zeigten die Protonen des Vierringes ($\delta = 4.37$ ppm und $\delta = 4.49$ ppm) und die *meta*-O-CH₂-Protonen positive NOEs. Es gibt jedoch keine Signale in aromatischen Bereich, was zu erwarten wäre, wenn die beide Peripherieringe *cis*-angeordnet wären (s. die Strukturformeln Abb. 6.23). Das Spektrum ist in der Abb. 6.24 dargestellt.



a) $2.85 \cdot 10^{-2}$ M **D_c1-0** und $1.43 \cdot 10^{-2}$ M **D_c1d** Lösung in CD₂Cl₂



b) $5.71 \cdot 10^{-2}$ M **D_c1-0** und $2.85 \cdot 10^{-2}$ M **D_c1d** Lösung in CD₂Cl₂

Abb. 6.22. ¹H-NMR-Spektren (400 MHz) vor (blau) und nach jeweils 32 min Belichtung (schwarz) des Gemisches **D_c1-0** und **D_c1d**.

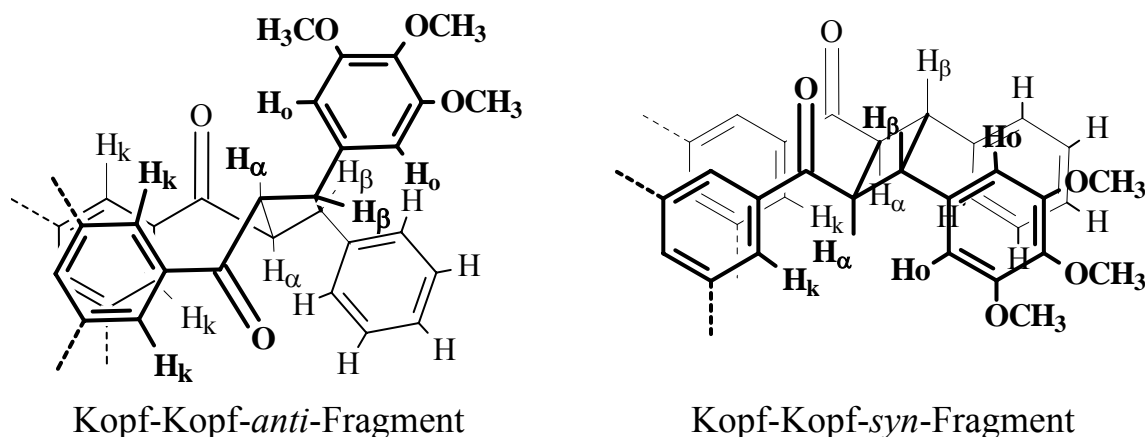


Abb. 6.23. Fragmente der Strukturformeln der Dimere.

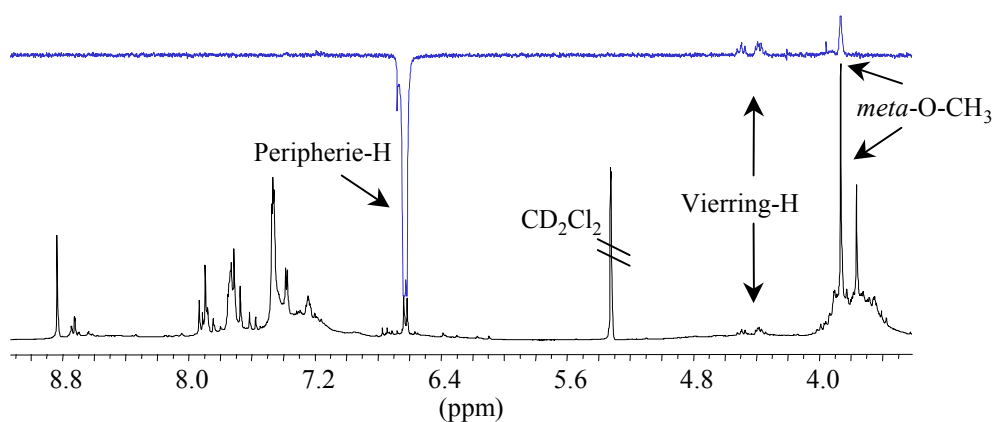


Abb. 6.24. NOE-Differenzspektrum von der belichteten Mischung des D_c1-0 und D_c1d .

Einen Kern-Overhauser-Effekt zeigen dabei die β -Protonen des Vierringes im gemischten Dimer ebenso wie die des Homo-Dimeren von D_c1d . Die Signale der α -Protonen sind von den Signalen der O-CH₃-Protonen überdeckt. Man kann das ABCD-System für das Dimer $D_c1-0 + D_c1d$ noch gut erkennen und daraus das Verhältnis durch Integration bestimmen. Abb. 6.25 zeigt einen Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren des Dimerengemisches und des reinen Dimeren von D_c1d .

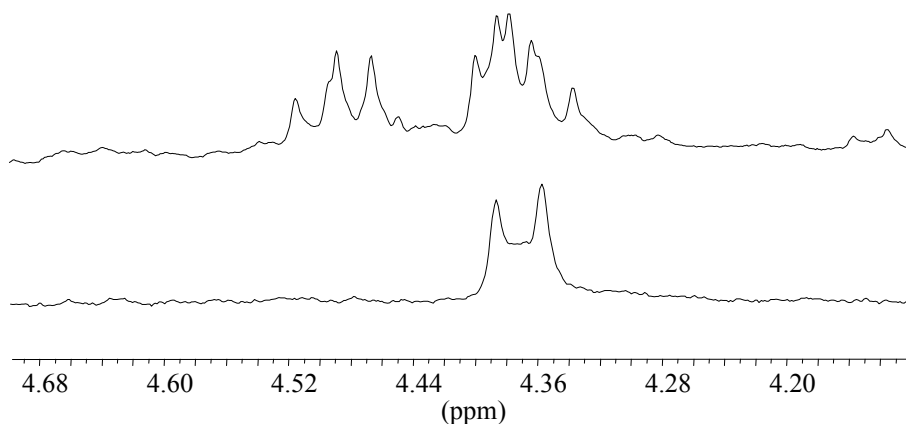


Abb. 6.25. Spektrenvergleich: oben – die Signale der β -Vierringprotonen in der Dimerenmischung, unten – die des reinen Dimers von **D_c1d**.

Somit kann man die *cis*-Anordnung der beiden Peripherieringe ausschließen, wodurch sich das entstandene Dimer als Kopf-Kopf-*anti*-Dimer identifizieren lässt.

6.3 Photochemische Reaktionen der an der Peripherie substituierten Verbindungen in Lösung

Die an Peripherie substituierten chalconoiden Sternverbindungen haben in Vergleich zu der Stammverbindung bathochrom verschobene Absorptionsmaxima (s. Kap. 5). Die mit UV-Vis-Spektrometrie verfolgte Belichtung (QSL, PYREX-Filter) des **D_c1c** in CH₂Cl₂-Lösung zeigte den Abbau der Absorption der Doppelbindungen (Abb. 6.26).

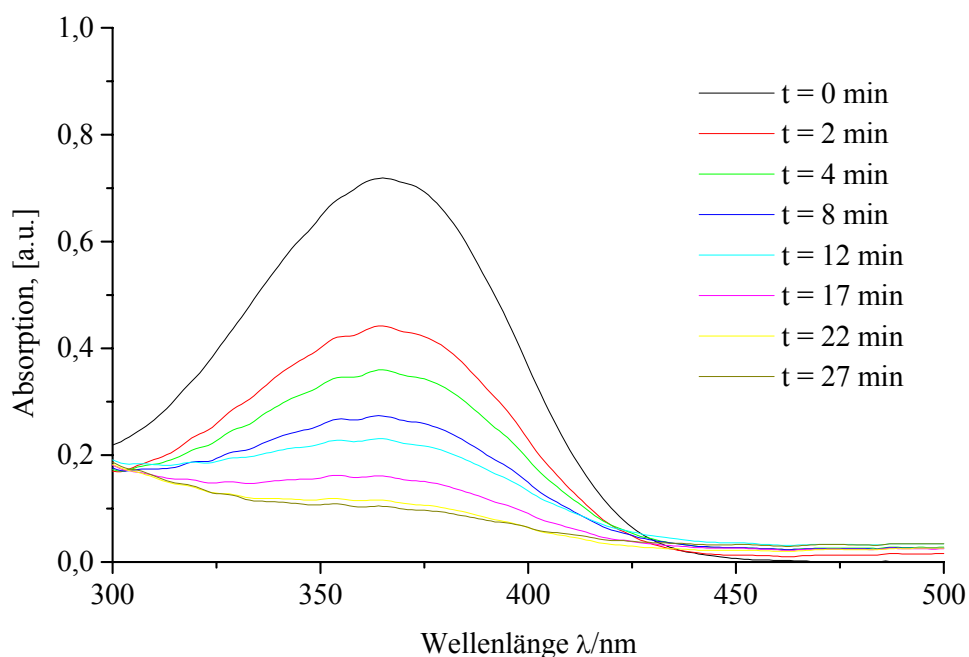


Abb. 6.26. UV/Vis-spektroskopisch verfolgte Belichtung des **D_c1c** in CH_2Cl_2 -Lösung ($c = 2,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$).

Auch die ^1H -NMR-Messungen weisen in allen Fällen auf ein dimeres Produkt hin, wobei die Lage und die Muster der Signale sehr ähnlich denen der Stammverbindung sind. Das durch Integration ermittelte Verhältnis spricht dafür, dass auch hier alle 3 Doppelbindungen an der Photoaddition beteiligt waren. Die exakte Größe der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ist jedoch schwer zu ermitteln, da die Signale der α -Methin-Protonen des Vierringes von den Signalen der α -O- CH_2 -Protonen überdeckt sind. In Abb. 6.27 sind die ^1H -NMR-Spektren vor und nach Belichtung des **D_c1d** mit QSL und PYREX-Filter in CD_2Cl_2 dargestellt. Durch Integration wurde das Verhältnis 1:2,5 von **D_c1d** zu Dimer ermittelt.

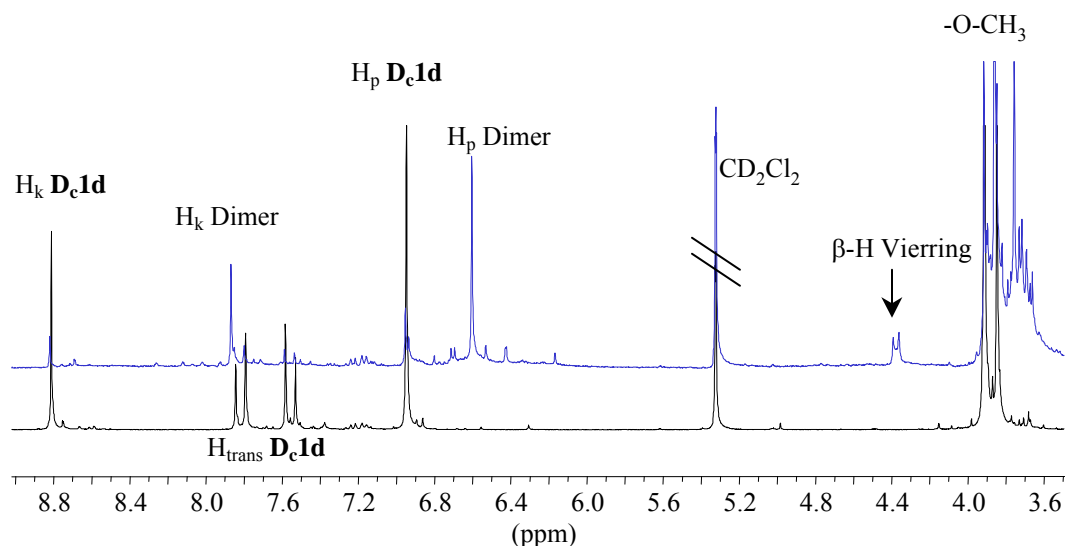


Abb. 6.27. ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, CH_2Cl_2) vor und nach 10 min Belichtung des D_c1d , $c = 1,95 \times 10^{-2}$ mol/l.

Analog wurden die Belichtungen für D_c1b und D_c1c durchgeführt und ähnliche Ergebnisse erhalten. Die Daten für die ^1H -Verschiebungen sind in Tabelle 6-b dargestellt. Die Benennung der Dimeren folgt nach dem Prinzip **KK** (Kopf-Kopf)- D_c1n (Ausgangssubstanz).

Dimer (Substituenten)	Chem. Verschiebungen der Protonen, δ/ppm			
	H_k Kern	H_p Peripherie	Cyclobutanring	
			β -H	α -H
KK-D_c1-0 (-H)	7.90	7.39, 7.37, 7.30	4.47	4.00
KK-D_c1d (-OCH ₃)	7.87	6.60	4.37	verdeckt
KK-D_c1b (-OC ₆ H ₁₃)	7.84	6.56	4.30	verdeckt
KK-D_c1c (-OC ₁₂ H ₂₅)	7.78	6.49	4.30	verdeckt

Tab. 6-b. ^1H -Daten von Kopf-Kopf-Dimeren chalconoider Sternverbindungen 1. Generation (in CD_2Cl_2).

Bei vergleichbaren Konzentrationen dimerisiert D_c1d mit kleinen lateralen Ketten (-O-CH₃) schneller als D_c1b und wesentlich schneller als die Stammverbindung D_c1-0 . In Gegenwart des Sensibilisators 4,4'-Diaminobenzil läuft auch in einer $5,93 \times 10^{-3}$ M Lösung von D_c1c (Verhältnis D_c1c : Sensibilisator 2 : 1) die Isomerisierung zu Beginn der Belichtung nur geringfügig ab (QSL, PYREX-Filter). Abb. 6.28 zeigt die gemessenen ^1H -NMR-Spektren zu bestimmten Belichtungszeiten.

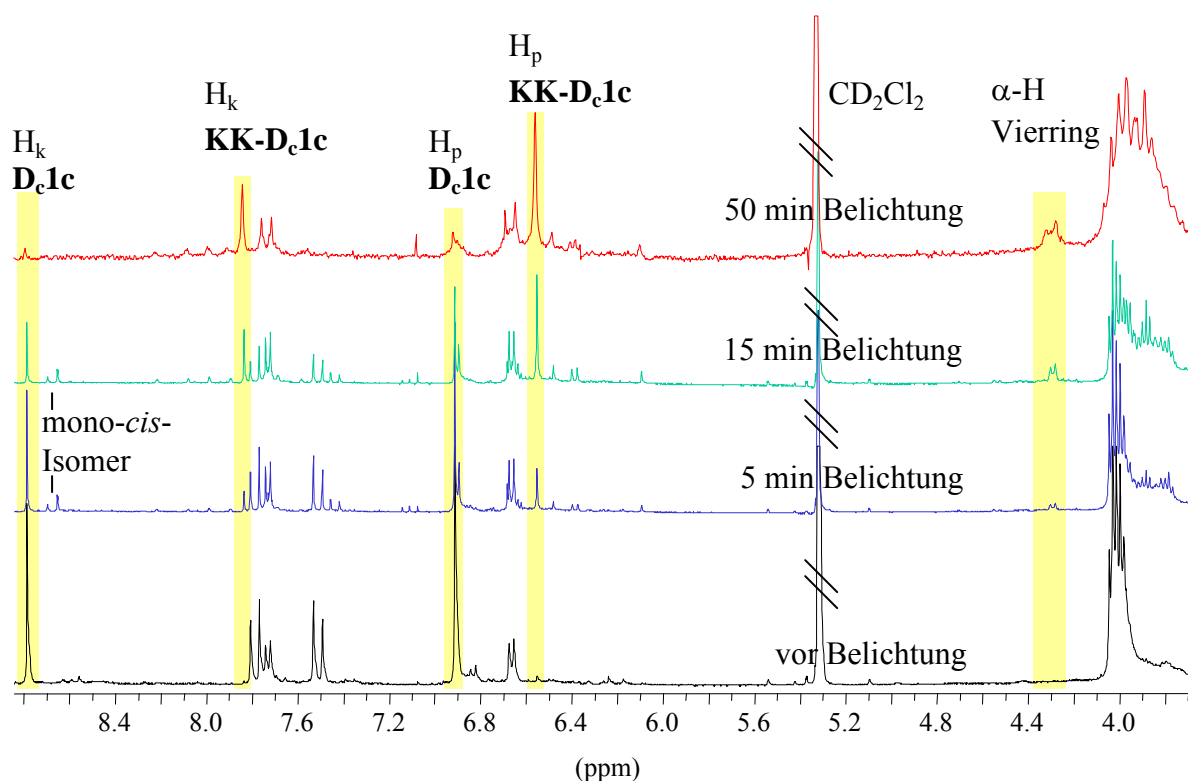


Abb. 6.28. NMR-spektroskopisch verfolgte Belichtung von D_c1c (Probe A).

Das Verhältnis all-*trans*- D_c1c : mono-*cis*- D_c1c : $KK-D_c1c$ ist bei sensibilisierter Probe A nach 5 min Belichtung gleich 1 : 0.16 : 0.27. Für die Probe B ohne Sensibilisator ($c = 6.27 \cdot 10^{-3}$ mol/l) ist es dagegen 1 : 0.22 für D_c1c : $KK-D_c1c$ mit sehr kleinen Signalen des *cis*-Isomeren. Nach 15 min ist der Anteil an mono-*cis*- D_c1c gering (Probe A), man erhält D_c1c : $KK-D_c1c = 1 : 1.6$, bis man schließlich nach 50 min Belichtung in beiden Fällen völlige Dimerisierung feststellen konnte. Den Reaktionsverlauf kann man mit folgendem Schema darstellen (Abb. 6.29). Da bei der Belichtung auch die *cis*-Verbindung angeregt wird ($\lambda \geq 290$ nm), läuft auch die Rückisomerisierung zu all-*trans*- D_c1c . Doch die irreversible Photodimerisierung führt dazu, dass am Ende nur dimeres Produkt erhalten wird.

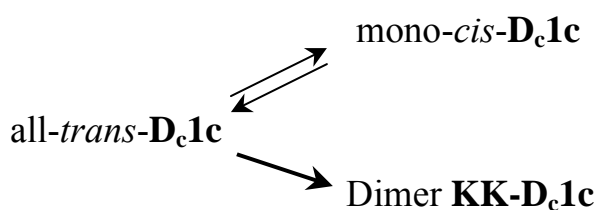


Abb. 6.29. Konkurrierende Reaktionen bei der Belichtung des D_c1c .

Mit Hilfe eines ^{13}C -DEPT-NMR-Spektrums werden die ^{13}C -Signale zugeordnet. Das lässt 1H-, 2H-, 3H-tragende und quartäre Kohlenstoffatome von einander unterscheiden. Abb. 6.30 stellt die beiden ^{13}C -Spektren dar.

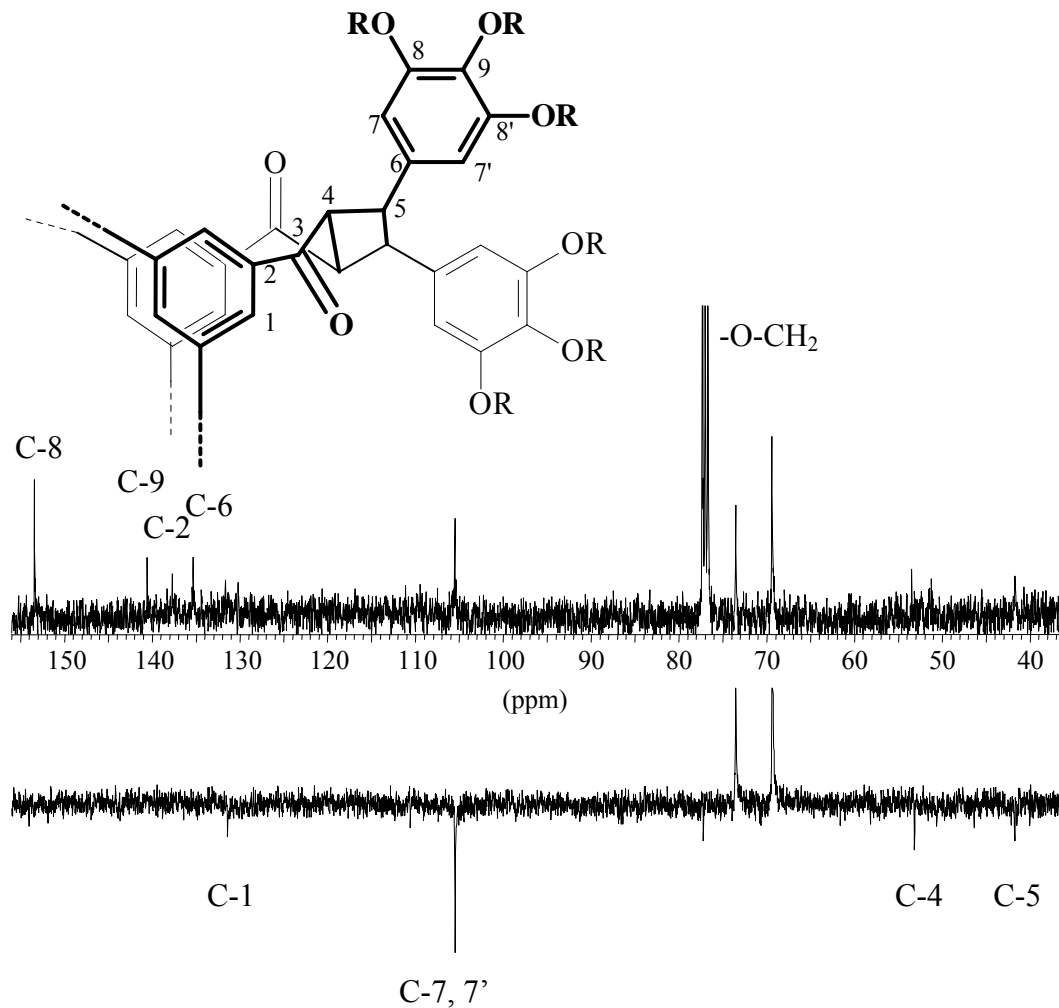


Abb. 6.30. ^{13}C -BB und ^{13}C -DEPT-Spektren (100 MHz, CD_2Cl_2) von *KK-D_c1c*.

Demzufolge kann man die ^{13}C -Verschiebungen, wie in Tab. 6-c gezeigt, für die Dimeren zuordnen.

Für (a+b+c) Fragmente	KK-D _c 1b, δ , ppm (50 MHz, CD ₂ Cl ₂)	KK-D _c 1c, δ , ppm (50 MHz, CDCl ₃)
C-1	130.5	131.7
C-2	136.8	137.7
C-3	197.2	197.8
C-4	52.3	53.4
C-5	41.4	41.6
C-6	134.8	135.4
C-7	104.7	105.5
C-8	152.7	153.5
C-9	140.0	140.6
C-10 <i>meta</i>	68.5	69.3
C-10 <i>para</i>	72.6	73.5

Tab. 6-c. ¹³C-Daten der Kopf-Kopf-Dimere von D_c1b und von D_c1c.

6.4 Photochemische Reaktion der Stammverbindung im Festkörper.

Die photochemischen Eigenschaften der Stammverbindung werden zunächst an Spincoatfilmen untersucht. Dabei lässt sich die Reaktion mittels UV/Vis-Spektroskopie in fester Phase verfolgen.

Das Festkörper-UV/Vis - Spektrum des Spincoatfilms zeigt in Vergleich zu dem Lösungsspektrum eine Verbreiterung der Absorptionsbande und ein bathochrom verschobenes Maximum (Abb. 6.30).

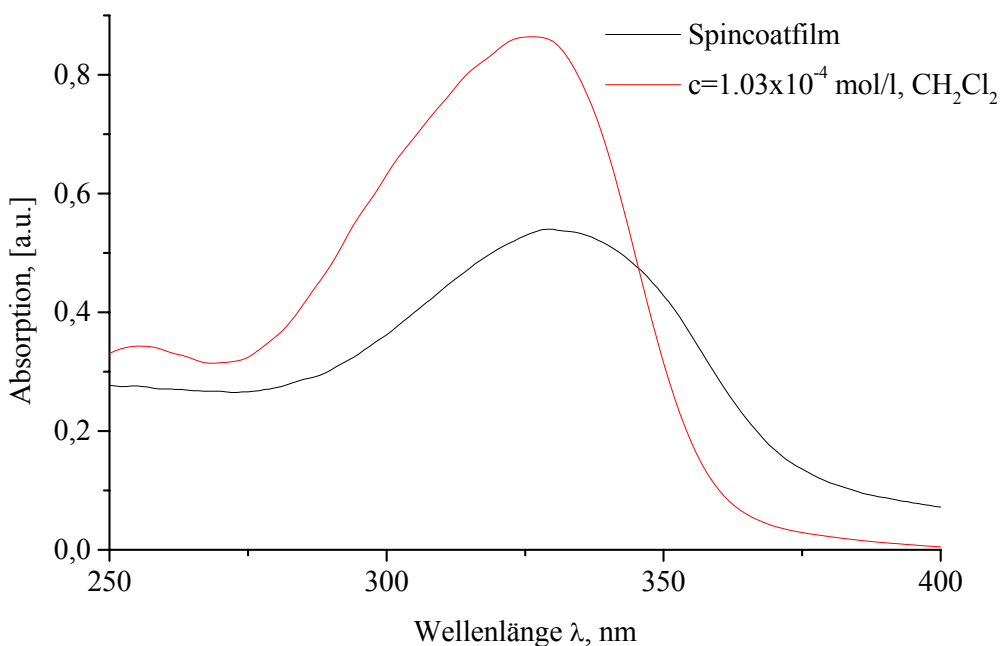


Abb. 6.30. Einfluß der Wechselwirkungen im Festkörper auf die UV/Vis-Absorption bei D_c1-0 .

Die Belichtung des Films mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 366 \text{ nm}$ führt bei der Stammverbindung zu einem vollständigen Abbau der Doppelbindungen (Abb. 6.31).

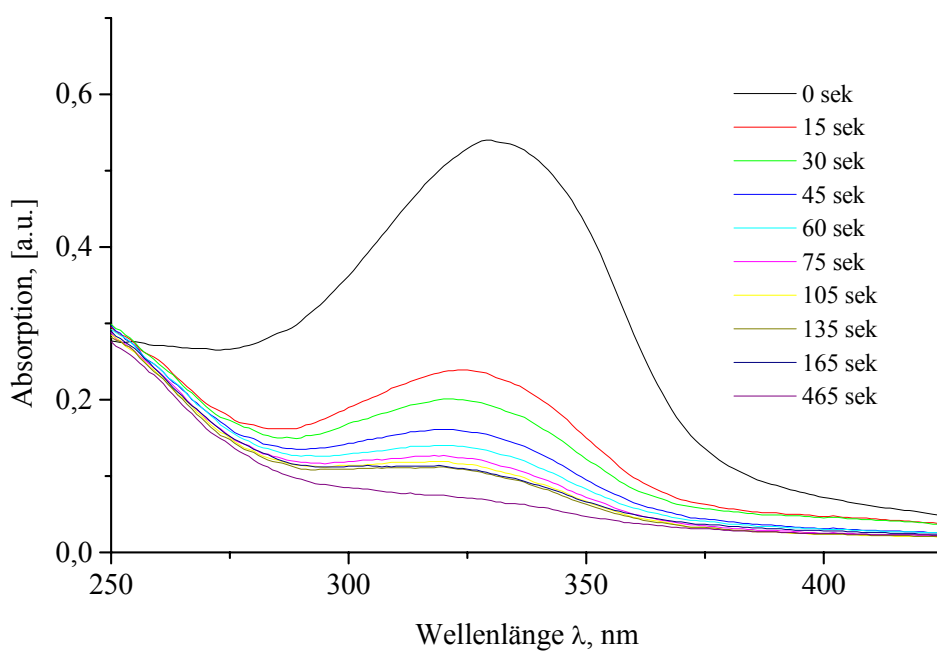


Abb. 6.31. Belichtung des Spincoatfilms D_c1-0 mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 366 \text{ nm}$.

Eine kleine Menge der Substanz wurde auf einen Quarzobjektträger aufgeschmolzen und nach Abkühlung als amorpher Film belichtet. Zeitaufgelöst gemessene UV/Vis-Spektren zeigten einen analogen Abbau des Maximums. Das Ergebnis dieser Belichtung war ein polymerer Film, welcher sich in keinem gängigen Lösungsmittel auflösen ließ.

Weitere Belichtungen im Festzustand wurden mit einer Quecksilbermitteldrucklampe und Pyrex-Kantenfilter durchgeführt. Durch Anreiben der auf $10 \times 10 \text{ cm}^2$ Glasplatten verteilten Schmelzen abgewogener Mengen an **D_c1-0** wurde die Kristallisation eingeleitet. Nach der Belichtung wurde die Substanz von der Glasplatte abgespült (CHCl_3) und nach Abtrennung polymerer Anteile ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen. Die löslichen Anteile zeigten sich als eine Mischung von Edukt und dimerem Produkt. Die Abtrennung des Dimeren von der Ausgangssubstanz erfolgte durch chromatographische Reinigung.

Die Strukturaufklärung begann mit einem FD-Massenspektrum, welches die doppelt so große Masse im Vergleich zum Edukt bestätigt hat [m/e : $M^+ = 936.4(100\%), 937.4(70\%), 938.5(22\%), 939.3(2\%)$]. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 6.32) anschließend Integration der Signale stellte sich heraus, dass nur eine Doppelbindung je Molekül an der Cycloaddition beteiligt ist.

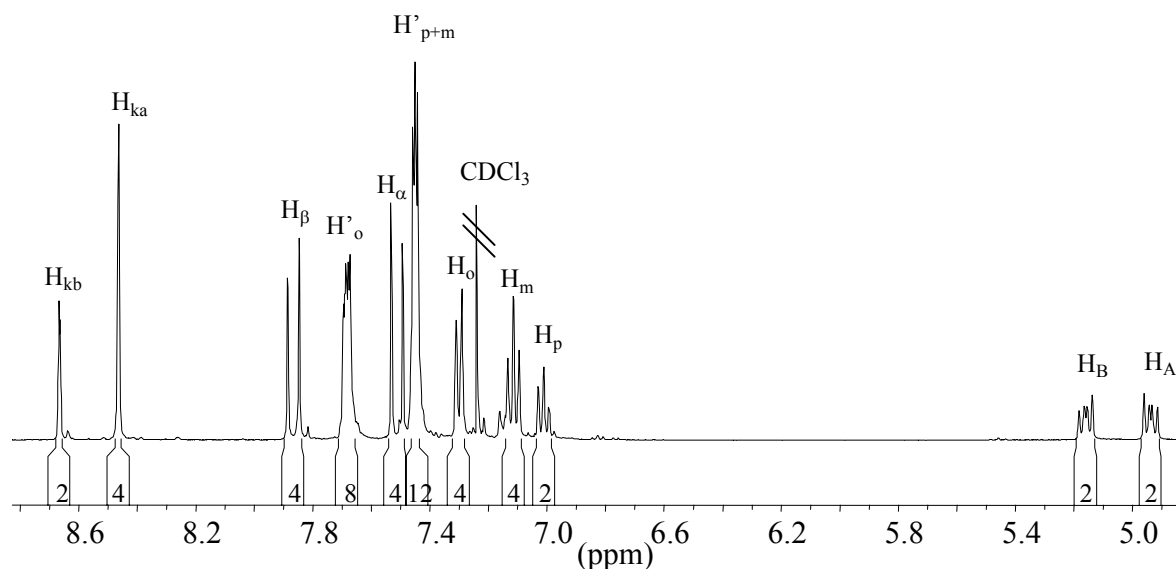


Abb.6. 32. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des **KS-D_c1-0** (400 MHz, CDCl_3).

Die Zuordnung der Protonen im aromatischen Teil beginnt mit den 2 charakteristischen Signalen bei $\delta = 8.66$ und 8.46 ppm , die zueinander im Verhältnis 1:2 stehen. Diese sind dem A_2B -Spinsystem des zentralen Benzolrings zuzuschreiben. Auch gut erkennbar sind die olefinischen *trans*-Protonen mit der $^3J = 15.8 \text{ Hz}$ bei $\delta = 7.86$ und 7.50 ppm . Die ^1H -Signale der Phenylreste am Cyclobutanring sind tieffeld verschoben, dabei sind die *ortho*-H

als Dublett ($\delta = 7.30$ ppm), die *meta*- und *para*-H je als Triplet bei $\delta = 7.11$ und 7.01 ppm zu erkennen. Die ^1H -Signale der an die Doppelbindungen gebundenen Peripherieringe kann man als ein Multiplett mit $\delta = 7.67$ ppm für die *ortho*-H und ein weiteres Multiplett mit $\delta = 7.45$ ppm für die *meta*- und *para*-H identifizieren. Die Signale der letzten beiden Protonengruppen fallen zusammen. Vergleicht man die Muster der Signale der Vierringprotonen in Abb. 6.10 mit diesem Spektrum, so ist das Festphasen-Dimer dem Kopf-Schwanz-Dimeren (weiter **KS-D_c1-0** abgekürzt) mit der Punktgruppe C_i und dem AA'BB' Spinsystem der Cyclobutanringprotonen zuzuordnen. Die Simulation ergab folgenden Satz an Kopplungskonstanten (Abb. 6.33):

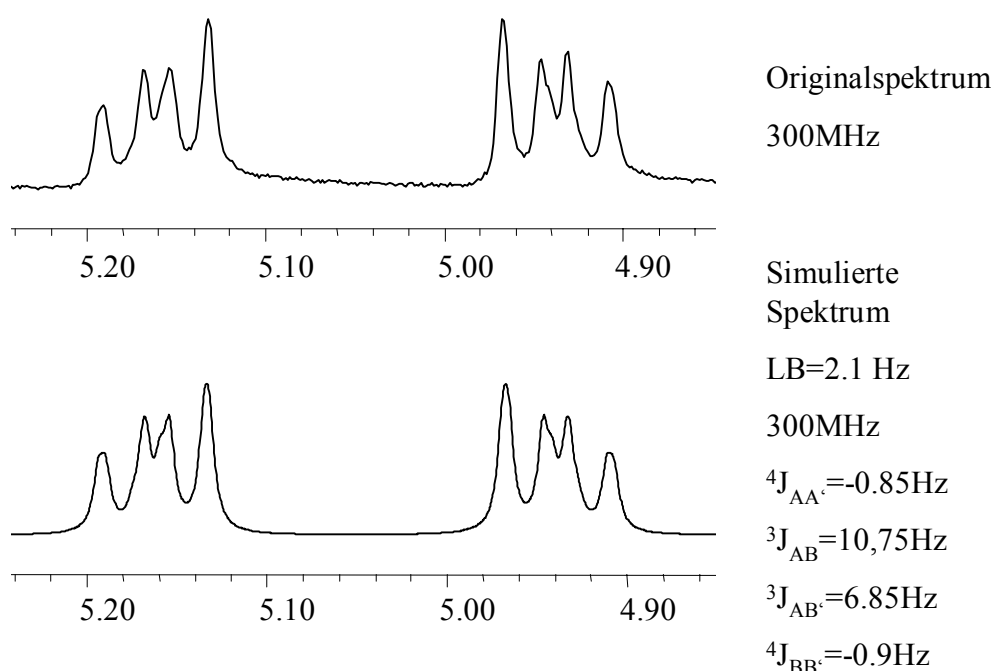


Abb. 6.33. Gemessenes und simuliertes Spektrum^[63] von **KS-D_c1-0** (AA'BB'-System der Vierringprotonen).

Ausgehend von der cisoiden Anordnung der Carbonylgruppe und der Doppelbindung im Ausgangssubstrat und der Feststellung, dass das entstandene Dimer ein Kopf-Schwanz-Dimer ist, kann der Verbindung die in Abb. 6.34. dargestellte Struktur **KS-D_c1-0** zugeordnet werden.

Um die Umgebung des Cyclobutanringes festzustellen, wurde ein NOE-Experiment durchgeführt. Man strahlte dabei in das Singulett der H_{ka} -Atome der Kernringe ein. Die Intensitätsänderung des NOE ist proportional zu $1/r^6$, so dass man über die Entfernung der Atome von dem betreffenden Kern Informationen gewinnen kann. Einen positiven Effekt zeigen fünf Atomgruppen. Starke Wechselwirkung über den Raum haben die olefinische H_α und die H_A des

Vierringprotonen (a). Tabelle 6-d zeigt die ^{13}C -Daten für H-tragende Kohlenstoffatome.

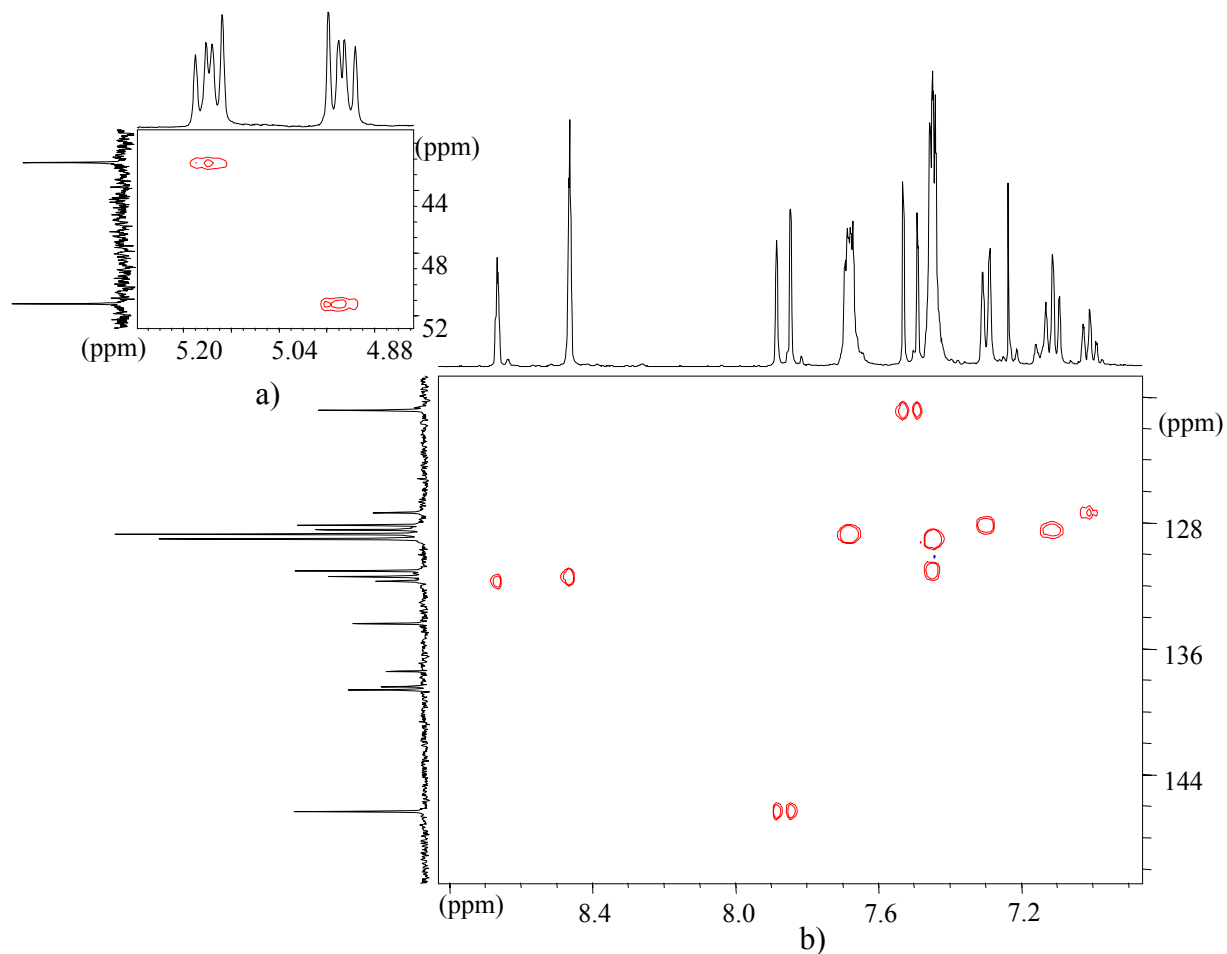


Abb. 6.36. Ausschnitt aus einem HMQC-Spektrum des **KS-D_c1-0** (CDCl_3).

H-tragende Kohlenstoffatome		Verschiebung, δ , ppm
Vierring	C-H _A	51.2
	C-H _B	42.3
Olefinische	C-H _{α}	120.9
	C-H _{β}	146.3
Phenyl am Vierring	<i>ortho</i> -C-H	128.2
	<i>meta</i> -C-H	128.5
	<i>para</i> -C-H	127.4
Cinnamoyl	<i>ortho</i> -C-H	128.7
	<i>meta</i> -C-H	129.0
	<i>para</i> -C-H	131.1
Benzoyl	<i>ortho</i> -C-H	131.4
	<i>para</i> -C-H	131.7

Tab. 6-d. ^{13}C -Daten des Kopf-Schwanz-*anti*-Dimeres **KS-D_c1-0**.

Damit wird das bei Belichtung im Festzustand (kristalline Phase) entstandene Dimer **KS-D_c1-0** endgültig als Kopf-Schwanz-*anti*-Dimer identifiziert.

Das Vergleich der Ergebnissen zeigt, dass die Photodimerisierung der Stammverbindung **D_c1-0** im Festzustand unter topochemischen Kontrolle zu dem Kopf-Schwanz-*anti*-Dimer führt. In Lösung dagegen verläuft die Photodimerisierung der chalconoiden Sternverbindungen über einen Excimer, dessen Geometrie durch die Carbonylgruppen bestimmt ist, die einander möglichst ausweichen. Dabei entsteht ein Kopf-Kopf-*anti*-Dimer als Hauptprodukt.

7 Wirt-Gast-Systeme

7.1 Der Vergleich der Kristallstrukturen stilbenoider Dendrimere mit und ohne Gastmolekül

Dank der hohen *trans*-Selektivität der Wittig-Horner-Reaktion entstehen bei dem Aufbau der stilbenoiden Dendrimere konfigurationsreine all-*trans*-Isomere (Abb.7.1).

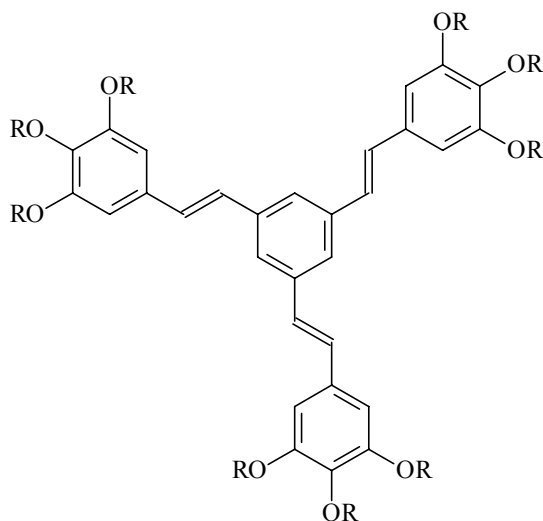


Abb. 7.1. Beispiel für das Molekülgerüst: Dendrimer der 1. bzw. 0. Generation, $R = CH_3$ (**D_s1d**), C_3H_7 (**D_s1a**).

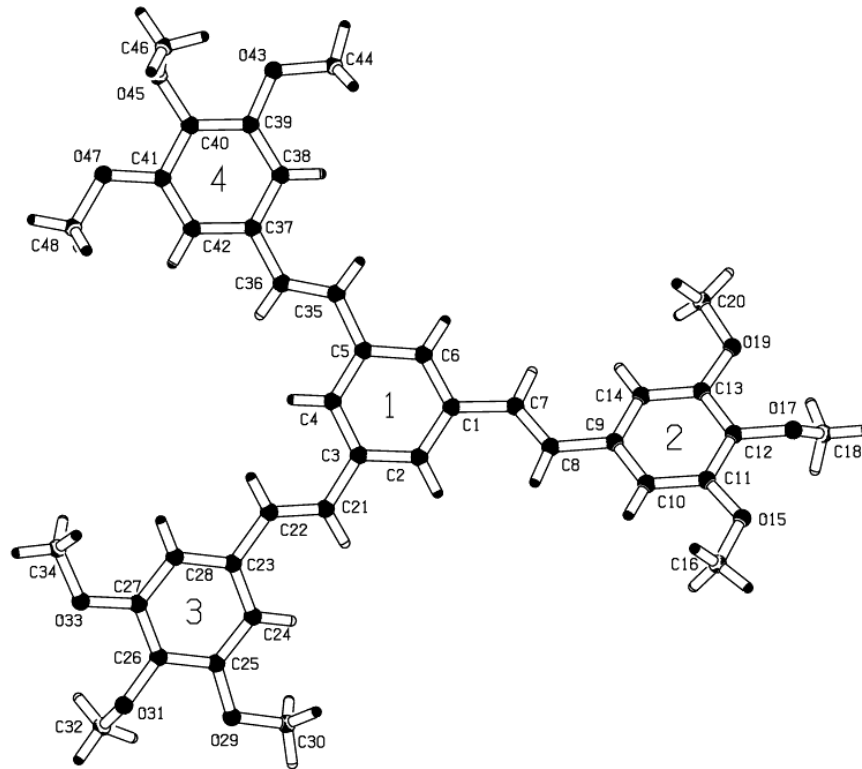
Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war auch die Untersuchung der Kristallstrukturen von stilbenoiden Dendrimern der ersten Generation **D_s1a**, **D_s1d**. Insbesondere die Möglichkeit der Einlagerung von Gastmolekülen (Aceton, Diacetyl), die als Sensibilisatoren dienen können, wurde als interessante Fragestellung bearbeitet. Man könnte annehmen, dass das Gastmolekül in einer Kavität zwischen zwei Dendrimerarmen einen Platz findet. Nach Kalottenmodellen weist das relativ steife Molekülgerüst des Dendrimers der 1. Generation zwischen den Dendrimerarmen drei genügend große Hohlräume auf, die Platz für Moleküle vom Ausmaße des Acetons oder des Diacetyls bieten sollten. Um das zu erkennen, wurden die Verbindungen **D_s1d** (-OCH₃), **D_s1a** (-OC₃H₇) mit Aceton^[1], und /bzw/oder Diacetyl in verschiedenen Gemischen mit anderen Lösungsmitteln zur Kristallisation gebracht. Durch Kristallisation aus gesättigten Diacetyl-, Aceton- oder Diethyletherlösungen wurden die Einkristalle von **D_s1a**, **D_s1b** mit und ohne Gastmoleküle im Gerüst erhalten, von denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

Wegen der hohen Flüchtigkeit des Aceton und des Diacetyls wurden in den entsprechenden Fällen alle Messungen bei den tiefen Temperaturen gemacht. Die Daten der Röntgenstrukturanalysen sind in Tab. 7-a und im Anhang vorgestellt.

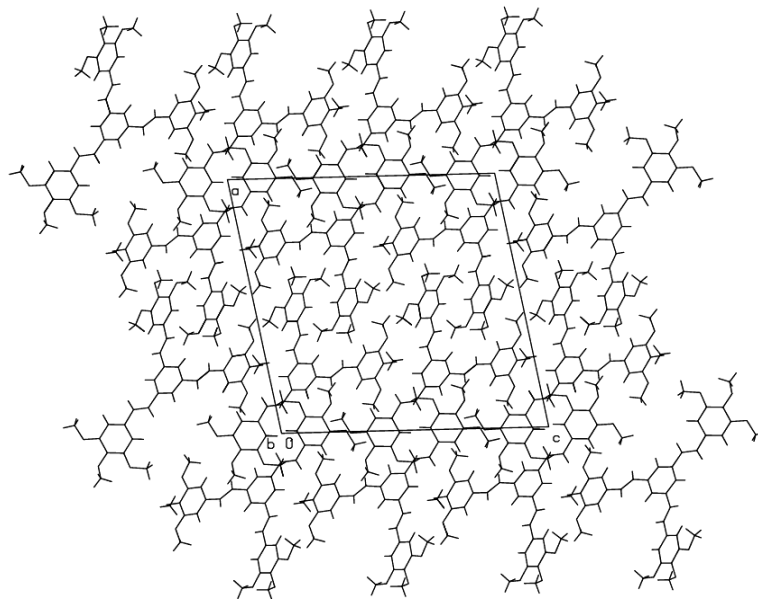
	T, °C	Auskrist. aus	Gast	Raum- gruppe	Dichte, g*cm ⁻³	Gitter- konstanten, [Å]	Winkel, [°]	Packungs- koeffizient, %
D_s1d	22	Diethyl- ether	kein	P 2 ₁ /c monoklin	1.213	a=21.889(3) b=7.4099(14) c=22.483(4)	β=100.594(8)	64.5
D_s1d	-153	Diacetyl	Diacetyl	P 1 triklin	1.270	a=9.7680(5) b=14.1803(10) c=18.0875(10)	α=72.9031(10) β=87.1362(10) γ=86.4462(10)	69.0
D_s1a	-73	Diacetyl	kein	P 2 ₁ /n monoklin	1.121	a=12.570 b=37.437 c=12.973	β=118.30	63.0
D_s1a	-153	Diacetyl	kein	P 2 ₁ /c monoklin	1.152	a=12.9750(10) b=36.0946(10) c=22.3778(10)	β=93.325(3)	66.0
D_s1a	22	Aceton	Aceton	P 2 ₁ /n monoklin	1.105	a=20.9341(13) b=8.1221(6) c=36.294(2)	β=94.844(6)	63.2 ausgenom. Gast 55.4

Tab. 7-a. Ausgewählte Daten der Röntgenstrukturanalysen von **D_s1a**, **D_s1d** mit und ohne Gastmoleküle.

Aus Diethylether erhaltene Kristalle **D_s1d** kann man zur Raumgruppe P 2₁/c (monoklin) zuordnen. Das Dendrimermolekül behält die all-*trans*-Konfigurationen der Doppelbindungen bei, doch ein Armteil ist in die andere Richtung um 180° gedreht, so dass das Molekülgerüst keine C₃-Achse besitzt und drei verschiedene Kavitäten aufweist (Abb. 7.2).



a)



b)

Abb. 7.2. a) PLATON-plot des D_51a ; b) Blick entlang die Kristallachse b.

In einem anderen Experiment kristallisierte D_51d aus Diacetyl in zwei unabhängigen Molekülen, die nahezu zentrosymmetrisch zueinander sind. Pro Molekül kristallisieren drei Moleküle Diacetyl mit aus. In diesen zur Raumgruppe P 1(triklin) gehörigen Kristallen sind je zwei sich nah beieinander

befindenden Moleküle gepaart. Die Ebenen der Kernbenzolringe liegen parallel zueinander. Die Molekülgeometrien unterscheiden sich nur wenig. Das Inversionszentrum liegt in der Mitte des Kernbenzolringes. Die durchgeführte Inversion eines Moleküls und der danach folgende Geometrievergleich zeigten, dass nur die Torsionswinkel des dritten Peripherieringes und die Positionen der Methoxygruppen unterschiedlich sind (Abb.7.3).

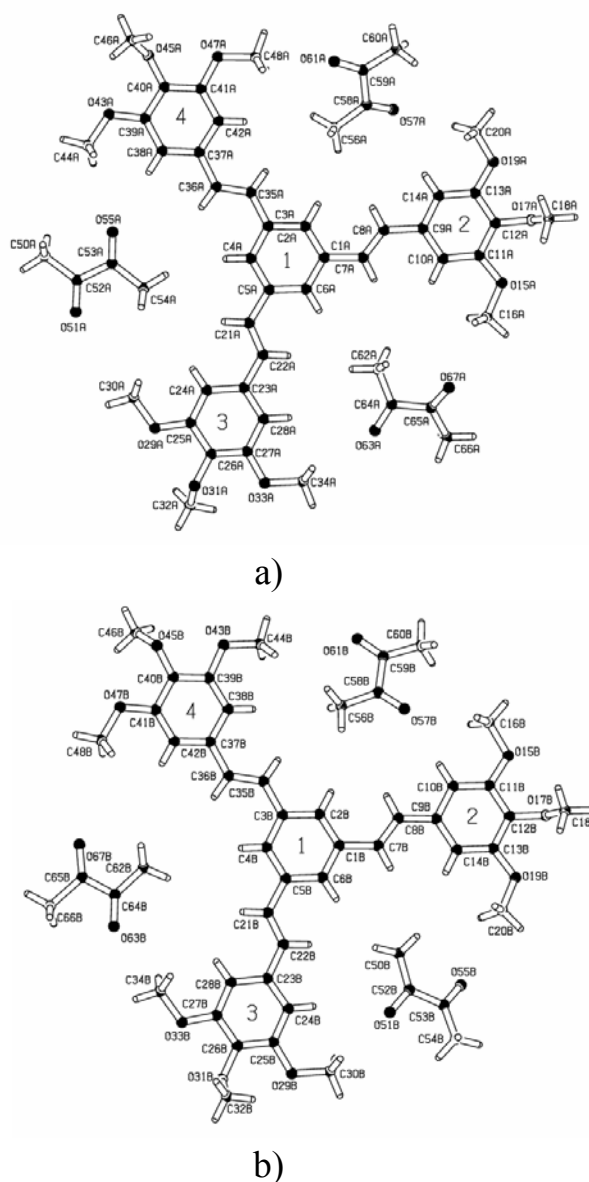


Abb. 7.3. PLATON-Plot der Wirt-Gast-System D_5Id mit Diacetyl in der Kavitäten: Molekül **A** (a: symmetrische Anordnung) und Molekül **B** (b: asymmetrische Anordnung).

Verschieden ist aber die Anordnung der Gastmoleküle: in der Kavität des Moleküls B zwischen dem dritten und dem vierten Peripheriering befindet sich

das Diacetylmolekül anders angeordnet als in den anderen Kavitäten (Abb. 7.3b).

Im Kristall ist das obere Molekül gegenüber dem unteren Molekül um 60° gedreht, die Peripherieringe liegen über den Kavitäten. Weil die Moleküle relativ planar sind, können weitere sechs Diacetylmoleküle in *s-trans*-Konformation Platz finden. Die Diacetylmoleküle ragen dabei etwa um eine CH_3 -Gruppe aus den Kavitäten heraus (Abb. 7.4).

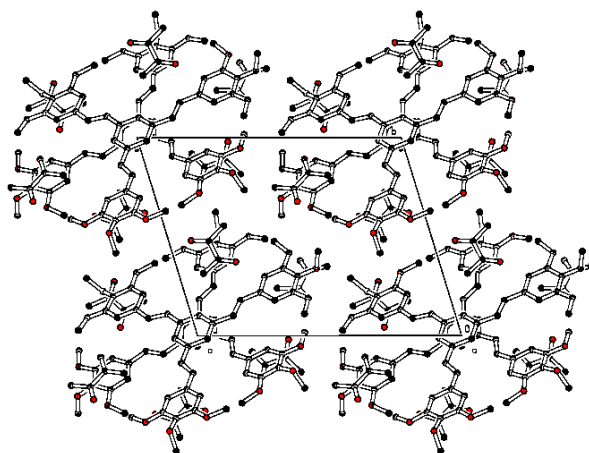


Abb. 7.4. Blick entlang die Kristallachse *a*.

Das aus Aceton auskristallisierte Dendrimer **D_s1a** mit Propoxyketten an den Peripherieringen hat eine ähnliche Symmetrie wie **D_s1d** ohne Gast (C_2 - Achse in Bezug auf das Gerüst, drei verschiedenen Kavitäten). Die zwei Kavitäten mit dem Volumen von 121 \AA^3 und 151 \AA^3 sind dabei mit Acetonmolekülen besetzt (Abb. 7.5). In diesem Fall ist das Dendrimer fast planar (s. Tab. 7-b), die Acetonmoleküle haben einen geometrisch günstigen Platz und wirken aufweitend, so dass ein akzeptabler Atomabstand erreicht wird. Im Kristall ist die dritte Kavität mit den Propoxygruppen von dem Peripheriering des Nachbarmoleküls besetzt (s. Abb. 7.5 b).

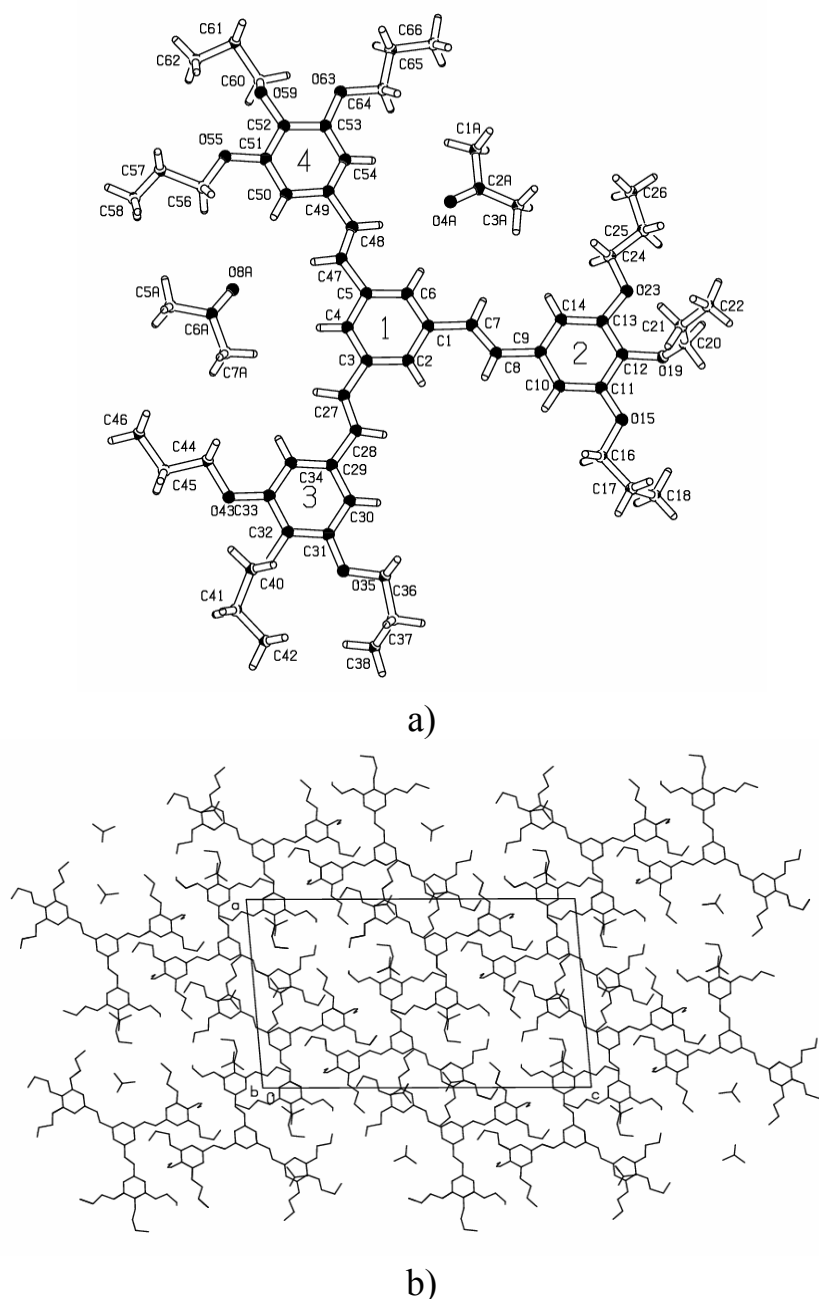


Abb. 7.5. a) PLATON-Plot von D_51a mit Aceton als Gast; b) Ausschnitt aus Elementarzelle^[1].

Beim Versuch, das D_51a mit Diacetyl als Gast aus einer gesättigten Diacetyllösung auszukristallisieren, wurde die folgende Struktur D_51a ohne Gast erhalten. Die Kristalle, zugeordnet der Raumgruppe $P 2_1/n$ (monoklin), haben größere Dichte als bei D_51a mit Aceton und einen um $23,46^\circ$ größeren monoklinen Winkel. Das Molekül hat eine C_3 -Achse, drei gleiche Kavitäten und ist nicht planar (s. Tab. 7-b). Die Torsionswinkel, die der Geometrie zwischen Kern- und Peripherieringen entsprechen, sind in der Tab. 7-c vorgestellt. Sie sind ebenfalls größer, als bei D_51a mit Aceton. Weitere Untersuchungen haben

gezeigt, dass bei tieferen Temperaturen in dem Molekül ein Phasenübergang 2. Art stattfindet, so dass eine geringfügig dichtere Packung mit der Raumgruppe $P 2_1/c$ (monoklin) entsteht. Das DSC-Diagramm weist diesen Übergang bei $-70,3^\circ\text{C}$ auf (Abb. 7.6).

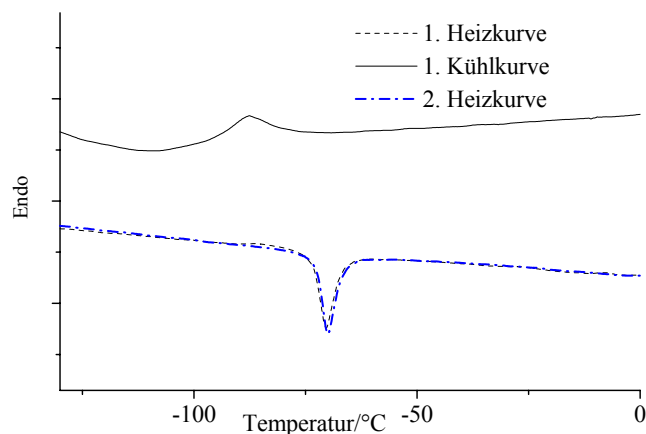
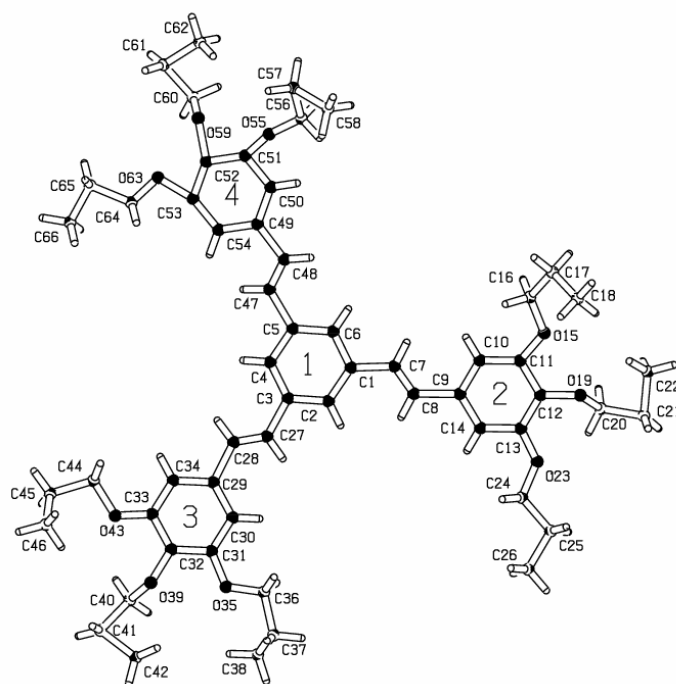


Abb. 7.6. DSC-Messung von D_51a bei tiefen Temperaturen.

Die Phasenumwandlungs - Energie entspricht $-7.0 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Dabei wechseln die zwei Kohlenstoffatome (C27 und C28), die zur Doppelbindung eines Dendrimerarms gehören, ihre Positionen (Abb. 7.7.a). Es entstehen zwei Moleküle mit ähnlicher Geometrie, die eine C_2 -Drehachse in Bezug auf das Gerüst besitzen und sich übereinander befinden (s. Abb. 7.8). Die Moleküle sind um 60° gedreht, so dass jeder Peripheriering mit Alkoxyketten in die Richtung der freien Kavität des Nachbarmoleküls zeigt.



a)

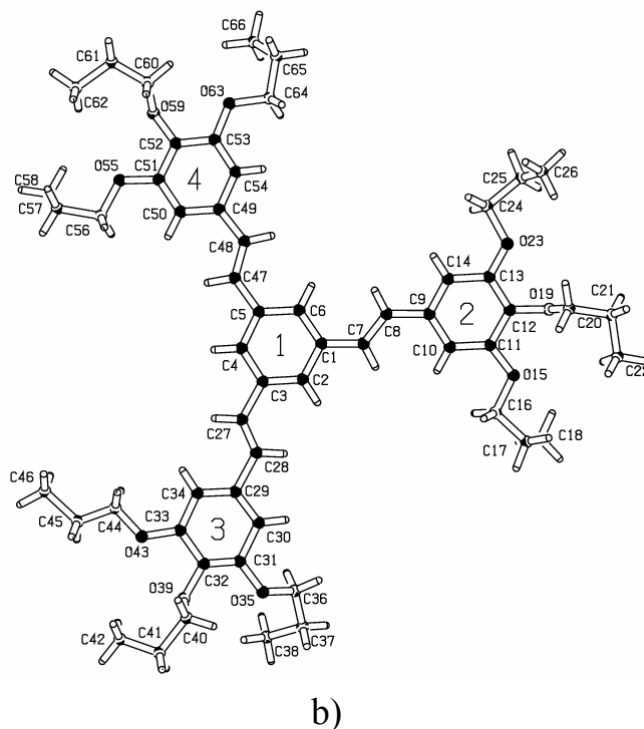


Abb. 7.7. a) D_51a ohne Gast bei $T = -73\text{ °C}$, b) D_51a ohne Gast bei $T = -153\text{ °C}$

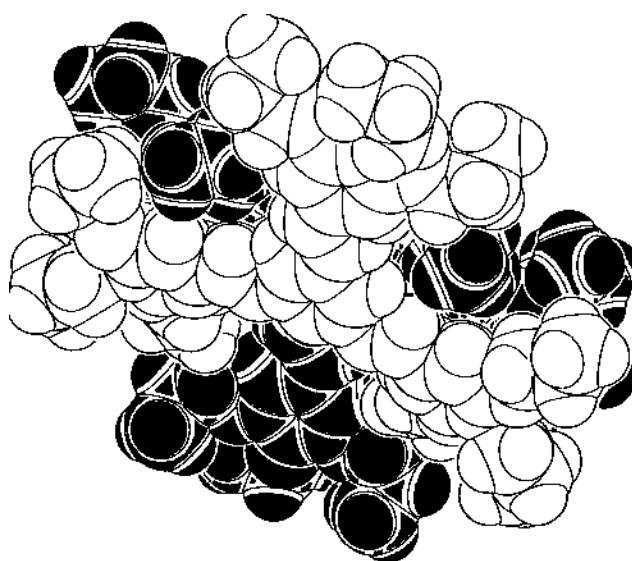


Abb. 7.8. Kalottenmodell von zwei naheliegenden Molekülen D_51a bei $T = -153\text{ °C}$.

Wie planar die untersuchten Moleküle sind, zeigt die Tabelle 7-b. Dabei wurde die Kernbenzolringebene als Ausgangsebene angenommen. Weitere Ebenen **2**, **3**, **4** sind Peripherieringebenen. Laut Kristallstrukturanalyse haben die Dendrimere mit der Gastmolekülen (D_51d mit Diacetyl und D_51a mit Aceton) eine planarere Geometrie als die anderen untersuchten Dendrimere: die

Drehwinkel der Peripherieringebenen sind in diesen Fällen kleiner. Das kann man auf die Wechselwirkung zwischen Wirt- und Gastmoleküle zurückführen.

		1	2	3
D_s1d ohne Gast (T = 22 °C)	2	29.9		
	3	20.2	46.0	
	4	7.8	35.4	12.4
D_s1d mit Diacetyl (T = -153 °C)	2	2.38		
	3	5.69	7.85	
	4	8.51	10.89	4.35
D_s1a ohne Gast (T = -73 °C)	2	12.43		
	3	13.36	25.64	
	4	13.04	8.81	25.57
D_s1a ohne Gast (T = -153 °C)	2	10.83		
	3	13.88	23.97	
	4	16.63	9.03	26.62
D_s1a mit Aceton (T = 22 °C)	2	0.7		
	3	5.2	8.5	
	4	6.7	6.1	7.3

Tab. 7-b. Winkel[°] der Peripherieringebenen **2**, **3**, **4** relativ zur Initiatorkernebene **1** und zu einander.

	D_s1a ohne Gast T=-73 °C	D_s1a ohne Gast T=-153 °C	D_s1a Aceton T=22 °C
C2-C1-C7-C8	6.5(17)	-159.3(8)	2,0(9)
C7-C8-C9-C14	-177.4(13)	173.6(8)	-2.2(10)
C4-C3-C27-C28	1.(2)	173.7(9)	176.0(6)
C27-C28-C29-C34	178.4(14)	-6.8(15)	-5.2(8)
C6-C5-C47-C48	-15.5(15)	0.1(13)	4.1(10)
C47-C48-C49-C54	2.7(15)	175.7(8)	-179.8(8)

Tab. 7-c. Größe des Torsionswinkels[°] bei **D_s1a**-Kristallen.

Aufgrund des steifen stilbenoiden Kerngerüsts haben diese Dendrimere scheibenförmige, relativ planare Moleküle. Die periphere Alkoxyketten sind dagegen flexibel. Während **D_s1d** und **D_s1a** mit Methoxy- bzw. Propoxyketten an der Peripherie kristalline Eigenschaften haben, ist für Dendrimere der ersten und zweiten Generation mit längeren Alkoxyketten (Hexyloxy und Dodecyloxy) bei geeigneter Temperatur die Aggregation in flüssigkristallinen Phasen möglich.

Für die **D_s1b,c** und **D_s2b,c** wurden columnare LC-Phasen beobachtet^[1]. Die Wechselwirkung der Mesogene, die termische Bewegung, die Anzahl und die Länge von der Alkoxyketten bestimmen die flüssigkristalline Eigenschaften und die Bildung der LC-Phasen allgemein. Mit steigender Generation verändert sich das Kerngerüst, so dass das Dendrimermolekül aufgrund sterischer Wechselwirkungen keine planare Konformation annehmen kann. Das unten abgebildete Modell von **D_s3b** mit peripheren Hexyloxyketten zeigt eine Seitenansicht des Moleküls (Abb.7.9). Man erkennt, dass die Dendrimerarme einander so ausweichen bis ein akzeptabler Aromatenabstand erreicht wird. Somit sind die aliphatischen Ketten oberhalb und unterhalb der Gerüstebene positioniert. Bei Raumtemperatur ist **D_s3b** ein wachsartiger Stoff und hat laut DSC einen Glasübergang^[1].

Bei einer solchen propellerartigen Verdrillung der Dendrimerarme entstehen in der Nähe des Kerns Kavitäten, wo man die Einlagerung kleiner Moleküle erwarten kann. Da das steife stilbenoide Dendrimergerüst nicht „kollabieren“ kann wie das z.B. bei Polypropylenimin - Dendrimeren der Fall ist^[64], sollte man annehmen, dass die Dichte der Dendrimere, wie in dem Modell zu sehen, von innen nach außen zunimmt.

Bereits in den Anfängen der Dendrimer-Forschung haben de Gennes und Hervet^[70] postuliert, dass Dendrimere eine von innen nach außen zunehmende Dichte haben (Dichte – Schalen – Struktur). Für die meisten Dendrimere erwies sich das als falsch, weil eine Rückfaltung flexibler Dendrone (Dendronenteile) erfolgt. Letzteres ist bei den stilbenoiden Dendrimeren nicht möglich. SANS-Messungen (Small-angle neutron scattering) in Kooperation mit Prof. Ballauff und Dr. Rosenfeldt (Universitäten Bayreuth und Grenoble) an der 3. Generation stilbenoider Dendrimere **D_s3b** bestätigen diese Annahme. Ziel der noch nicht abgeschlossenen Untersuchung ist die Größe kernnaher Hohlräume zu bestimmen. Das Molecular Modeling (Abb. 7.9) von **D_s3b** ergibt eine Kreiszyylinder-Struktur mit 6 inneren Kavitäten (und peripheren Taschen). Die 3 innersten Kavitäten sollten weitgehend frei und die 3 anderen teilweise frei sein. Frei heißt, dass sie im nicht-dotierten Zustand mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind. Mit der Neutronen-Streuung kann man die Dichte, die Volumen der Hohlräume und den möglichen Austausch der Lösungsmittelmoleküle (Toluol-d8) gegen deuterierte Diacetyl - Moleküle (D-H₂C-CO-CO-CH₂-D) untersuchen.

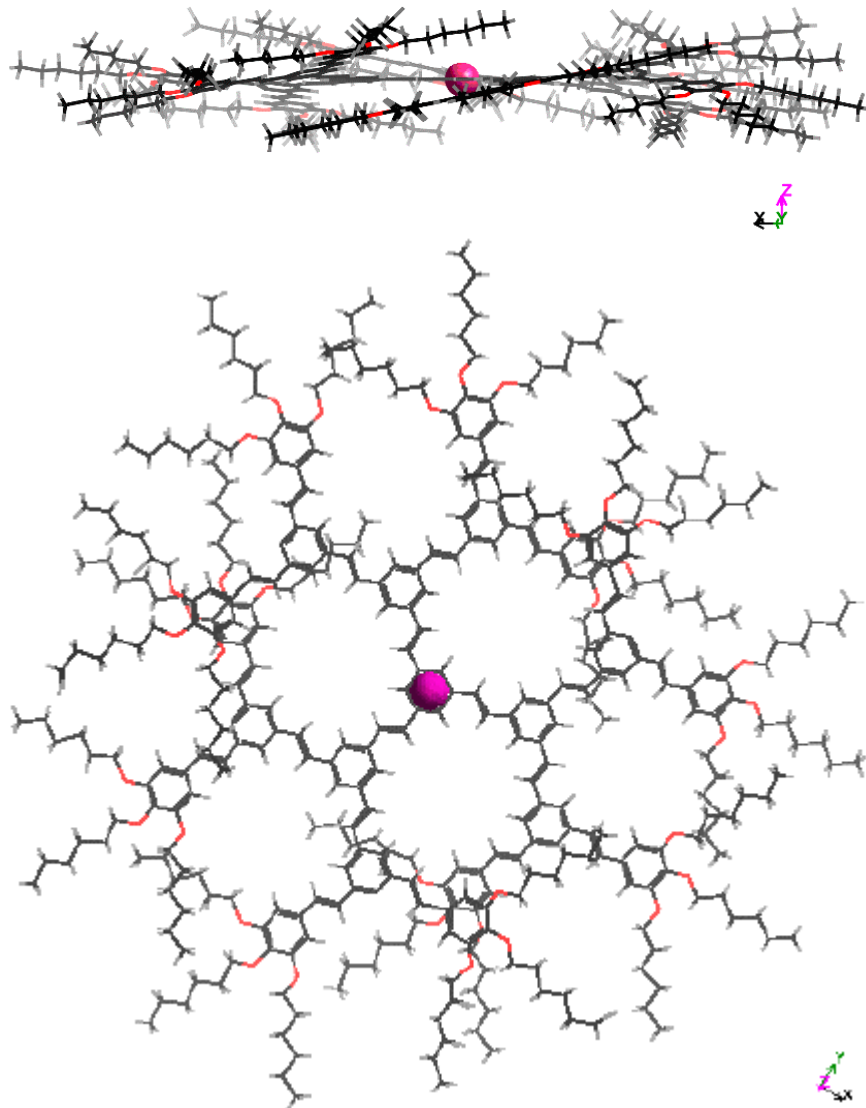


Abb. 7.9. Modell des Dendrimers dritter Generation **D_{3b}**. Die violette Kugel gibt den Mittelpunkt des Dendrimers an. Oben: Seitenansicht (Höhe 1.03 ± 0.19 nm). Unten: Aufsicht (Durchmesser 5.36 ± 0.69 nm). Software: Cerius-2.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die photochemischen Eigenschaften der *meta*-verzweigten stilbenoiden und chalconoiden Sternverbindungen, die im Zentrum über einen 1,3,5-trisubstituierten Benzolring verknüpft sind, untersucht.

Die stilbenoide Dendrimere wurden in Anlehnung an die von M. Lehmann in seiner Dissertation^[1] beschriebene Synthesestrategie hergestellt. Die früher untersuchte Photochemie der stilbenoiden Verbindungen^[1-4,6,24] beruht auf der Fähigkeit der Moleküle zur Aggregation, was bei Belichtung mit QSL/PYREX-Kantenfilter ($\lambda \geq 290$ nm) selbst in 10^{-4} molarer Konzentration des Dendrimeren in unpolaren Lösungsmitteln (Toluol, Cyclohexan) zur photochemischen [2+2]-Cycloaddition, d. h. zur Cyclophanbildung führte. Im Unterschied zur diesen Ergebnissen wurde gezeigt, dass bei Wahl anderer Lösungs- und Belichtungsbedingungen bevorzugt die photochemische *trans/cis*-Isomerisierung abläuft (Abb. 8.1). Dieses Ergebnis interessierte besonders im Zusammenhang mit der optischen Schaltung von Flüssigkristallen auf der Basis von stilbenoiden Dendrimeren.

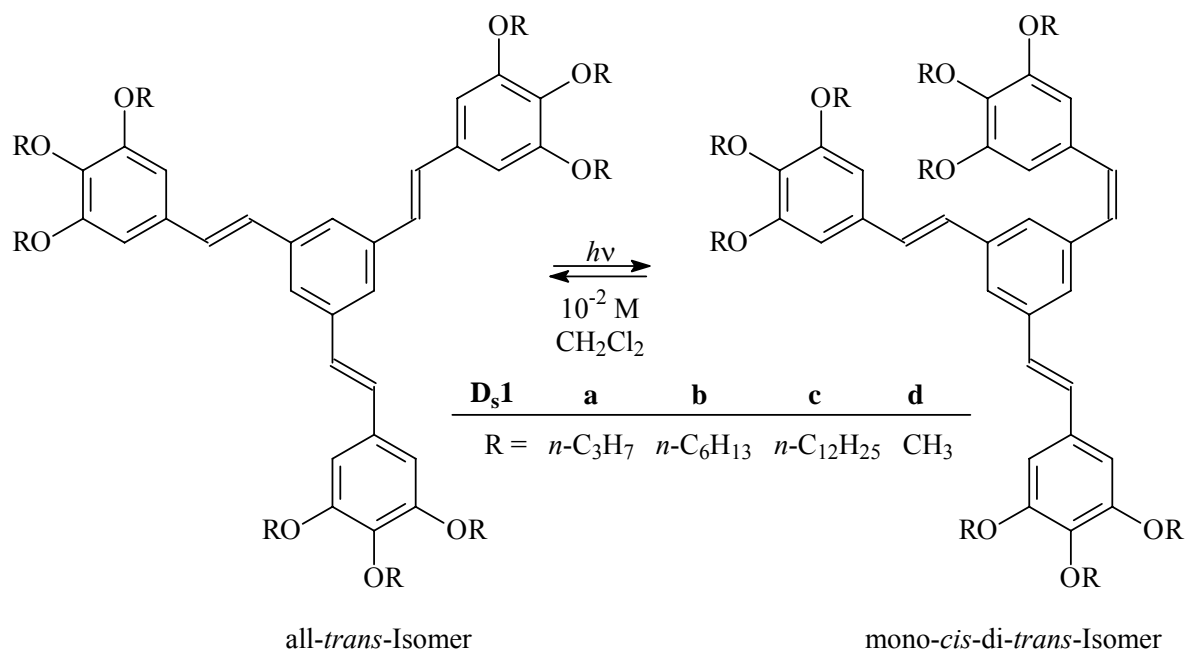


Abb. 8.1. Direkte photochemische *trans/cis*-Isomerisierung der (*E,E,E*)-1,3,5-Tris(3,4,5-trialkoxystyryl)benzole.

Um photochemisch induzierte CC-Verknüpfungen vollständig zu unterbinden, wurden Triplett-Sensibilisierungen durchgeführt.

Die sensibilisierte Belichtung in Gegenwart von Diacetyl zeigte eine stärkere Anreicherung an mono-*cis*-di-*trans*-Isomer im Vergleich zur nicht sensibilisierten Belichtung. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurden die

Verhältnisse der Isomeren durch Integration festgestellt und die ^1H - und ^{13}C -Signale der *cis*-Form zugeordnet.

Danach trat die Frage auf, gelingt es, Sensibilisatoren wie Diacetyl oder Aceton in die Kristalle von all-*trans*-1,3,5-Tristyrylbenzolen einzubauen.

Die Röntgenstrukturanalysen der aus Ether, Aceton^[1] und Diacetyl erhaltenen Einkristalle lieferten Informationen über die Anordnung der Atome im Molekül und über die Einlagerung von Gastmolekülen. Das Molekül **D_s1a-d** kann grundsätzlich in 2 Konformationen mit der statistischen Verteilung **A** : **B** wie 1 : 3 (Abb. 8.2) existieren.

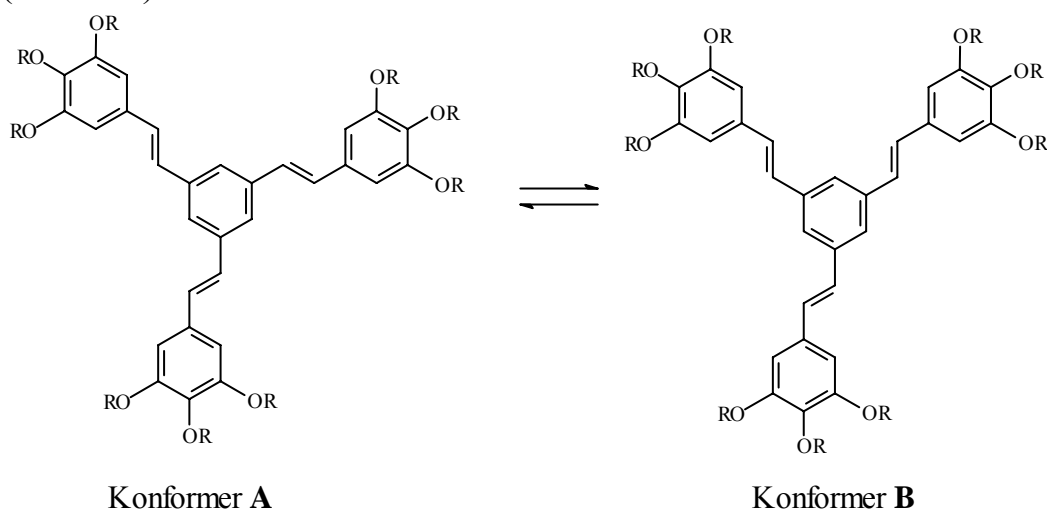


Abb. 8.2. Konformere von stilbenoiden Dendrimeren (Sternverbindungen) der 1. Generation **D_s1a-d**.

Bei der Kristallisation des **D_s1d** aus Diethylether liegt das Dendrimermolekül in der Konformation B vor, im Kristall sind die Kavitäten mit den peripheren Ketten der Nachbarmoleküle gefüllt. Bei **D_s1d**, kristallisiert aus Diacetyl, befinden sich drei transoide Diacetylmoleküle in den drei Kavitäten je Wirt-Molekül. Die Moleküle **D_s1d** sind in diesem Fall paarweise im Kristall angeordnet, so dass bei planparallel liegenden Kernbenzolringen die Dendrimerarme des Nachbarmoleküls um ca. 60° gedreht sind und sich über den Gast-Molekülen befinden. Das Molekül ist planarer als **D_s1d** ohne Gast und liegt als C_3 -symmetrisches Konformer A vor. Das (*E,E,E*)-1,3,5-Tris(3,4,5-tripropoxystyryl)benzol **D_s1a** bildet bei der Kristallisation aus Diacetyl monokline Kristalle der Raumgruppe $P 2_1/n$ ohne Gast-Moleküle. Bei tieferen Temperaturen (Onset-Temperatur -73.2°C) erfolgt ein Übergang der 2. Art mit $\Delta H = -7 \text{ J/g}$, dabei wandelt sich das Molekül von der Form A nach B um, begleitet von einem Gewinn an Packungsdichte.

Der Vergleich dieser Ergebnisse^[65] mit den Messdaten der Röntgenstrukturanalyse von **D_s1a** mit Aceton^[1] als Gast zeigte, dass die Wirt-

Gast-Systeme planarer sind als analoge Systeme ohne Gast-Moleküle. Der Einbau von Gastmolekülen sollte bei den höheren stilbenoiden Dendrimeren (2. bis 5. Generation) in ähnlicher Weise möglich sein. Die stilbenoiden Dendrone können keine Rückfaltung zeigen, folglich bieten die drei Winkelräume um den Kern Kavitäten für Gastmoleküle an. Eine noch nicht ganz abgeschlossene Untersuchung an der 3. Dendrimergeneration (Molecular Modelling S. 103) mit Hilfe der Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS) hat das bestätigt.

Bei der Anwendung der Triplett-sensibilisierten *E/Z*-Isomerisierung auf LC-Phasen zeigte sich allerdings eine Schwierigkeit. Die Ordnung der kolumnaren Phasen ist hoch und dem entsprechend die Viskosität hoch, so dass das Umklappen der Dendrone nicht oder nur in ganz geringem Maß stattfindet. Bei Temperaturerhöhung sind die bisher eingesetzten Sensibilisatoren zu flüchtig. Zukünftig bietet sich der Einbau von Sensibilisatoren an, die klein genug sind, um in die Kavität zu passen, aber groß genug um niedrigen Dampfdruck zu haben.

Eine andere Art der *meta*-verzweigten Sternverbindungen wurde durch Aldolkondensation des 1,3,5-Triacetylbenzols mit Benzaldehyd oder 3,4,5-trialkoxysubstituierten Benzaldehyden hergestellt und charakterisiert. Mit einer geeigneten Verzweigungseinheit wurden nach der konvergenten Synthesestrategie auch Dendrone zur Generationserweiterung synthetisiert, die allerdings bei der Kondensation mit 1,3,5-Triacetylbenzols zu höhermolekularen Produkten führten.

Besonders interessant sind die photochemischen Eigenschaften der chalconoiden Sternverbindungen. Wie für α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen typisch, sind auch in diesem Fall bei Belichtung die *trans/cis*-Isomerisierung, die [2+2]-Photocycloaddition und Vernetzungen zu erwarten.

Bei der Belichtung ($\lambda \geq 290$ nm, QSL/PYREX-Kantenfilter) der Stammverbindung (1,3,5-Tris(3-phenylpropenoyl)benzol, **D_c1-0**) in $2,9 \cdot 10^{-2}$ M Lösung läuft überwiegend die *trans/cis*-Isomerisierung ab, die mit Säurezugabe zu einem vollständig reversiblen Prozeß ausgebaut werden konnte. Das Isomerenverhältnis im photostationären Zustand konnte durch Integration der ^1H -Signale bestimmt werden.

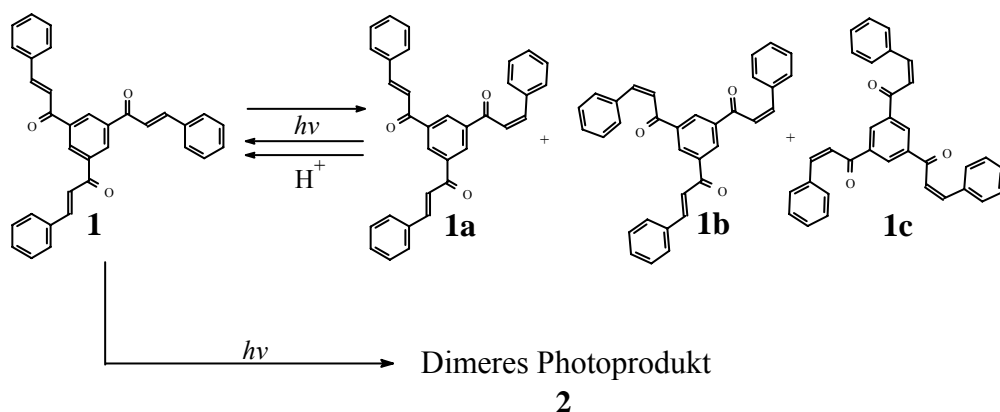


Abb. 8.3. Photochemische Isomerisierung der chalconoiden Stammverbindung **D_c1-0** in Lösung (CH_2Cl_2 , $2,9 \cdot 10^{-2}$ M). Das stationäre Verhältnis der all-trans-zur mono-cis-, di-cis- und all-cis-Verbindungen beträgt 2:4:8:5.

Bei Erhöhung der Konzentration an **D_c1-0** (10^{-1} M in CD_2Cl_2) wurde als Hauptreaktionsprodukt das dreifache Kopf-Kopf-*anti*-Dimer identifiziert. Die Strukturaufklärung erwies sich als äußerst kompliziert. Es galt die Regio- und die Stereoselektivität zu klären. Bei der Stereochemie spielt nicht nur die *cis*- bzw. *trans*-Anordnung an den 3 gebildeten Vierringen eine Rolle, sondern auch die räumliche Anordnung der Vierringe selbst. Es liegt hierbei der in der Chemie sehr seltener Fall vor, dass unterschiedliche Konformationen des Edukts zu unterschiedlichen Stereoisomeren im Produkt führen. Es stellte sich heraus, dass ausschließlich die cisoide Enon-Konformation an der Produktbildung beteiligt ist. (Mögliche Varianten der Stereochemie sind in Tab. 6-a, S. 70 zu sehen). Zur Strukturaufklärung wurden neben ein- und zweidimensionalen NMR-Techniken insbesondere Simulationen der Kopplungsmuster in der 1H -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die endgültige Strukturzuordnung gelang mit der NOE-Untersuchung des Belichtungsprodukts von **D_c1-0** und **D_c1d**, bei dem das chirale Kopf-Kopf-*anti*-Dimer (Abb. 8.4, links) aus je einem Molekül **D_c1-0** und **D_c1d** vorliegt. Ähnliche Photoreaktionsverläufe zeigen auch die an der Peripherie substituierten Verbindungen **D_c1b,c,d**.

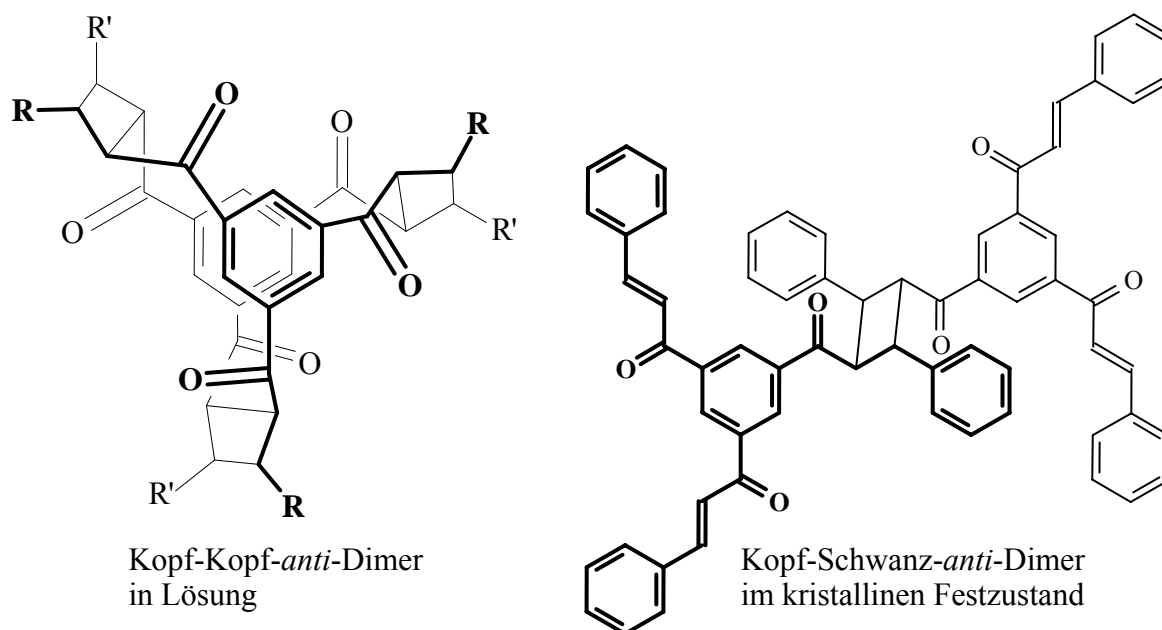


Abb. 8.4. Photoprodukte der [2+2]-Cycloaddition in Lösung und im kristallinen Festzustand.

Die Belichtung von **D_c1-0** im kristallinen Zustand zeigte als Hauptreaktionsweg die einfache topochemisch kontrollierte [2+2]-Photocycloaddition^[66] zum Kopf-Schwanz-*anti*-Dimer (Abb. 8.4, rechts).

Die Fähigkeit der chalconoiden Sternverbindungen bei Belichtung irreversibel dimere oder vernetzte Strukturen zu bilden, könnte beim Offset-Druck angewendet werden. Die photochemische [2+2]-Cycloaddition der chalconoiden Sternverbindungen in Lösung bietet eine neue und interessante Synthesemethode zu Herstellung von sonst schwer zugänglichen [4.4.4](1,3,5)Cyclophanen.

9 Experimenteller Teil

Allgemeines

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

IR-Spektren / FT-IR-Spektren:

Beckman AccuLab 4 / Perkin-Elmer Spektrum GX; als KBr-Preßling oder in reiner Phase zwischen NaCl-Platten

NMR-Spektren:

Brucker AC200, AC300, AM400, AM600 als Lösungsmittel dienten CDCl₃, CD₂Cl₂, Aceton-d₆, Benzol-d₆, DMSO-d₆

FD-Massenspektren:

Finnigan MAT 95 Emitterheizrate 10mA/min, Saugspannung 5 kV, Beschleunigungsspannung 2.5 oder 5 kV

EI-Massenspektren:

Varian MAT CH7A 70 eV Ionisierungsenergie, Direkteinlaß

Hochauflösungsmessungen:

Finnigan MAT 95, Referenz: PFK (Perfluorkerosin) oder Micromass QTOF Ultima-3, Referenz: CsI – NaI Standardlösung.

UV/VIS-Spektren:

Zeiss MCS 320/340 Diodenarray-Spektrometer

Fluoreszenzspektren:

Perkin-Elmer LS 50B-Spektrometer

Röntgenbeugung:

Einkristallmethode, Turbo CAD 4 mit Drehanode, Enraf-Nonius, Cu-K_α oder Kappa CCD, Mo-K_α Graphitmonochromator.

Die Schmelzpunkte wurden entweder an einer elektrisch beheizten Büchi-Schmelzpunktapparatur oder an einem elektrisch beheizten Schmelzpunktapparat vom Typ SMP/3 der Fa. Stuart Scientific gemessen und sind unkorrigiert.

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

Die DSC-Messungen wurden am Mettler-Toledo DCS-30 des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung Mainz oder am Perkin Elmer DSC-7 des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz gemacht. Heiz/Kühlrate 10 K/min für die angegebenen Temperaturbereiche.

Für die säulenchromatographische Trennungen wurden Adsorbentien der Firma Merck (Kieselgel 60, 70-230 mesh ASTM) oder Macherey-Nagel (Aluminiumoxid, basisch) verwendet.

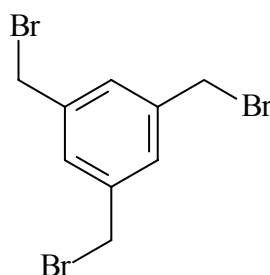
Die im Folgenden verwendete Nummerierung der Verbindungen entspricht nicht in allen Fällen der IUPAC-Nomenklatur und dient ausschließlich der Zuordnung der NMR-Daten.

9.1 Synthesen der Vorstufen

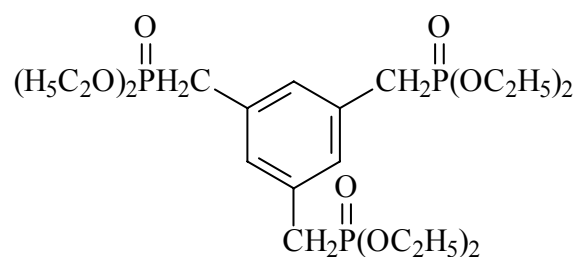
Die Synthese der Kern- und Verzweigungseinheiten mit Vorstufen (**2-7**), der stilbenoiden Dendrimere (**D_s1a-d**, **D_s3b**) sowie Dendronen (**A_s2b**, **A_s3b**) erfolgte laut [1] und dort eingegebener Literatur. Die charakteristischen Daten stimmten mit den Literaturangaben überein. Die Herstellung der **A1n** (außer **A1d**, käuflich), die auch für die Synthese der chalconoiden Verbindungen genutzt werden, sind im Folgenden beschrieben.

9.1.1 Synthese der Kern- und Verzweigungseinheiten stilbenoider Dendrimere

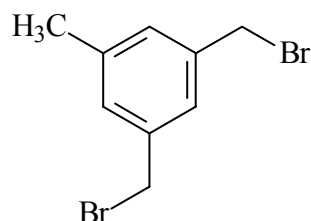
9.1.1.1 1,3,5-Tris(brommethyl)benzol 2



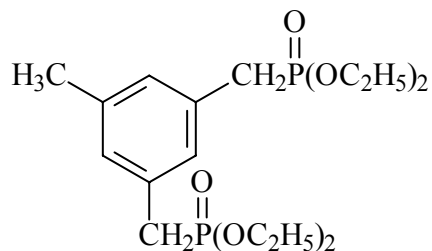
S. Literaturvorschriften [1] und [18].

9.1.1.2 3,5-Bis(diethoxyphosphorylmethyl)benzylphosphonsäure-diethylester 3

S. Literaturvorschriften [1] und [17].

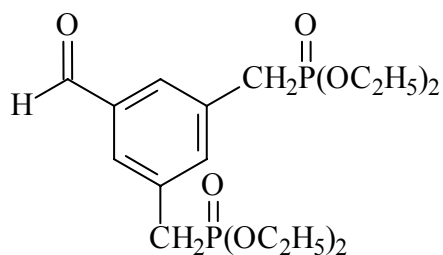
9.1.1.3 1,3-Bis(brommethyl)-5-methylbenzol 4

S. Literaturvorschriften [1] und [2].

9.1.1.4 3-(Diethoxyphosphorylmethyl)-5-methylbenzylphosphonsäure-diethylester 5

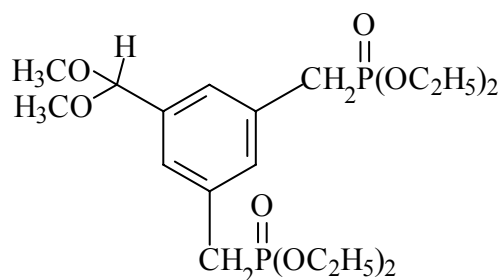
S. Literaturvorschriften [1] und [2].

9.1.1.5 3-(Diethoxyphosphorylmethyl)-5-formylbenzylphosphonsäure-diethylester 6



S. Literaturvorschriften [1] und [2].

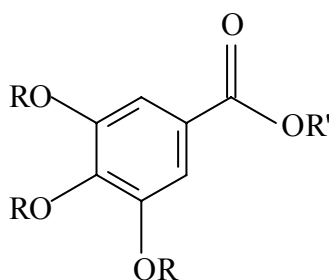
9.1.1.6 3-(Diethoxyphosphorylmethyl)-5-(dimethoxymethyl)benzylphosphonsäurediethylester 7



S. Literaturvorschriften [1] und [2].

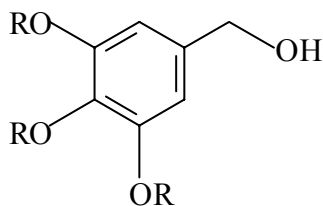
9.1.2 Synthese der Aldehydeinheit A1n.

9.1.2.1 3,4,5-Trialkoxybenzoesäureethylester 8 (a,b,c)

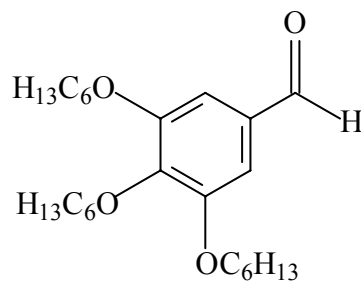
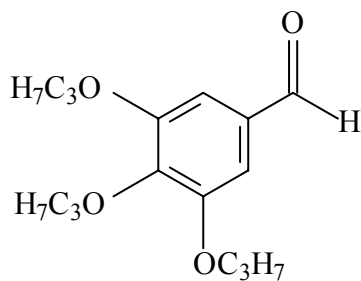


R = C₃H₇ (a), C₆H₁₃ (b), C₁₂H₂₅ (c); R' = C₂H₅.

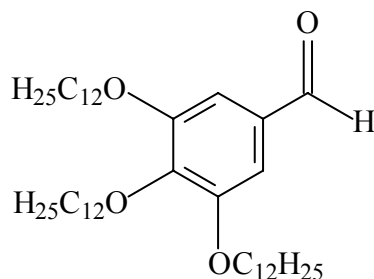
S. Literaturvorschrift [20].

9.1.2.2 3,4,5-Trialkoxybenzylalkohole 9 (a,b,c)

S. Literaturvorschrift [20, 21]. R = C₃H₇ (a), C₆H₁₃ (b), C₁₂H₂₅ (c).

9.1.2.3 3,4,5-Tripropoxybenzaldehyd A1a**9.1.2.4 3,4,5-Trihexyloxybenzaldehyd A1b**

Die Verbindungen mit C₃H₇- und C₆H₁₃-Ketten wurden entsprechend einer Literaturvorschrift^[20,22] durch Oxidation der Benzylalkohole mit DDQ synthetisiert.

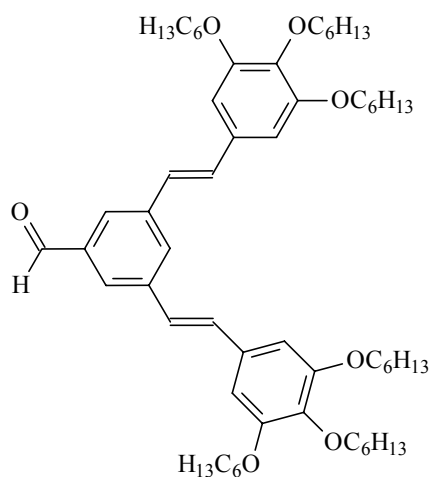
9.1.2.5 3,4,5-Tridodecyloxybenzaldehyd A1c

Für den Aldehydbaustein mit Dodecyloxyketten wurde zur Oxydation des Benzylalkohols der CrO₃-Pyridin-Complex CrO₃(pyr)₂ in CH₂Cl₂ benutzt^[23].

9.1.3 Synthese der stilbenoiden Dendrone

9.1.3.1 *(E,E)*-3,5-Bis[2-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)ethenyl]benzaldehyd A₈2b

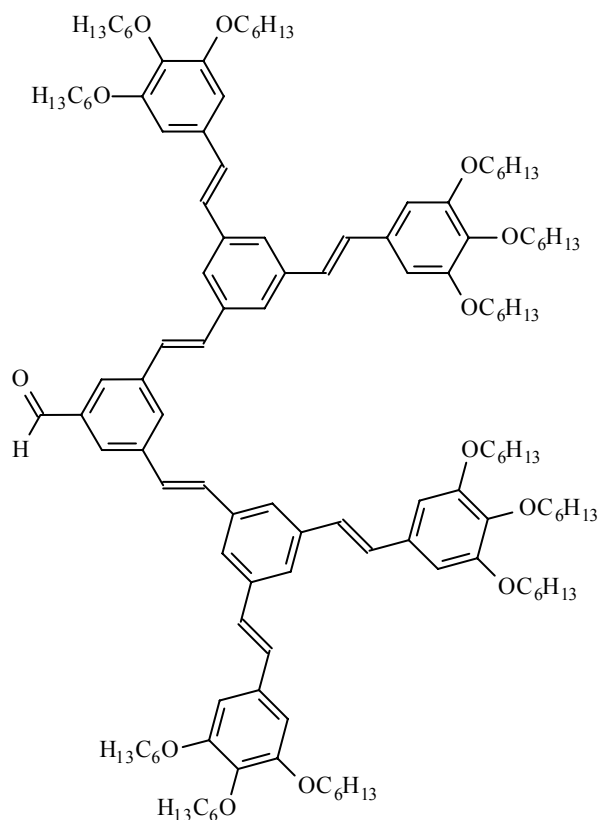
6-Cascade:benzaldehyd[2-3,5]:[5-((*E*)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen]:7-oxaheptan



Hergestellt nach Literaturvorschriften [1] und [2]. NMR- und FD-MS-Daten stimmen mit [1] überein.

9.1.3.2 all-(E)-3,5-Bis-{2-[3,5-bis(2-{3,4,5-trihexyloxyphenyl}ethenyl)-phenyl]ethenyl}benzaldehyd A_s3b

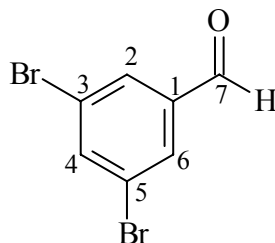
12-Cascade:benzaldehyd[2-3,5]:[5-((E)-1-ethenyl)-1,3-phenylen]:[5-((E)-1-ethenyl)-1,3-phenylen]:7-oxaheptan



Hergestellt nach Literaturvorschriften [1] und [2]. NMR- und FD-MS-Daten stimmen mit [1] überein.

9.1.4 Synthese der Verzweigungseinheit für chalkonoide Sternverbindungen

9.1.4.1 3,5-Dibrombenzaldehyd **10**



Die Verbindung wird nach einer Literaturvorschrift von G. M. Day^[54] präpariert. Dazu werden 10.0 g (31.7 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol in 250 ml wasserfreiem Ether gelöst und in einem Aceton/Trockeneisbad auf -78°C abgekühlt (ausgeheizte Apparatur, Argonatmosphäre). Durch ein Septum spritzt man langsam 13.3 ml (33.3 mmol) *n*-BuLi (2.5 M in Pentan) unter Rühren hinzu. Nach 45 min gibt man 7.3 ml (95 mmol) frisch destilliertes DMF hinzu und lässt innerhalb von 1 Stunde auf 0°C erwärmen. Es folgt Abbruch mit 100 ml 2M HCl. Man trennt die Phasen. Die etherische Phase wird mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das LM wird abrotiert. Die säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel (15x9cm, Tol/PE 1:2) ergibt 76% Ausbeute.

Smp.: 91.7°C (Lit.: $89-92^{\circ}\text{C}$)

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

$\delta = 9.88$ (s, 1H, CH=O), 7.91 (d, 2H, H-2 und H-6), 7.89 (t, 1H, H-4).

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

$\delta = 123.9$ (2C, C-3 und C-5), 131.2 (2C, C-2 und C-6), 138.9 (1C, C-1), 139.5 (1C, C-4), 189.1 (1C, CH=O).

MS (FD):

$m/z(\%)$: 261.9 (31.8), 263.9 (M^+ , 100), 265.9 (41.6).

IR(KBr):

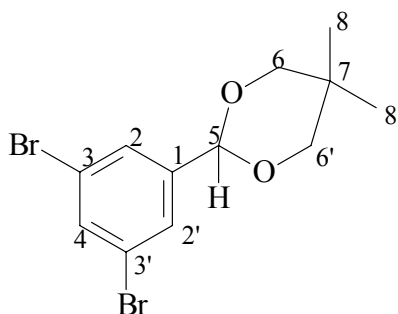
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3076, 2838, 1707, 1561, 1432

EA: $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}$ (263.9 g/mol)

ber. %: C 31.86, H 1.53, O 6.06, Br 60.55

gef. %: C 31.90, H 1.67

9.1.4.2 3,5-Dibrom-1-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol 11



2.45g (9 mmol) 3,5-Dibrombenzaldehyd **10**, 3.74g (36.3 mmol) 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol und pTsOH (Spatelspitze) werden in Toluol unter Rückfluss mit aufgesetztem Wasserabscheider über Nacht gerührt. Nach der Abkühlung wird die Reaktionsmischung mit gesättigter NaHCO₃-Lösung, H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, die Toluolfraction über NaSO₄ getrocknet und das LM in Vakuum entfernt. Man erhält 2.9g (92% Ausbeute) eines bräunlichen Feststoffes. Smp. 61.5 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ = 7.61 (t, 1H, H-4), 7.57 (d, 2H, H-2 und H-2'), 5.29 (s, 1H, H - 5 - Acetal), 3.74 und 3.60 (2d, je 2H, H - 6 und 6'(-O-CH₂), J = 12 Hz), 1.24 (s, 3H, CH₃), 0.78 (s, 3H, CH₃)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ = 142.0 (1C, C-1), 134.3 (1C, C-4), 128.2 (2C, C-2, C-2'), 122.8 (2C, C-3, C-3'), 99.6 (1C, C-5), 77.5 (2C, C-6, C-6'), 30.2 (1C, C-7), 23.0, 21.8 (je 1C, C-8, C-8')

MS (FD):

m/z(%) 347.9 (48.8), 349.9 (M⁺, 100), 350.9 (13.2), 351.9 (47.0)

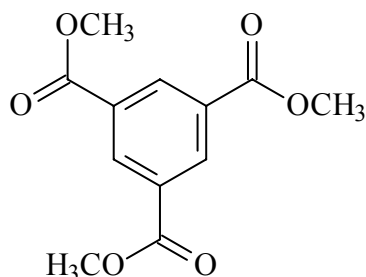
IR(KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2940, 2820, 1550, 1410, 1350, 1110, 845, 735.

EA: C₁₂H₁₄Br₂O₂, (350.0 g/mol)

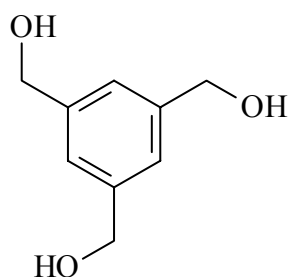
ber. % : C 41.17, H 4.03, O 9.14, Br 45.66

gef. % : C 41.35, H 4.09

9.1.4.3 1,3,5-Tris(carbomethoxy)benzol 12

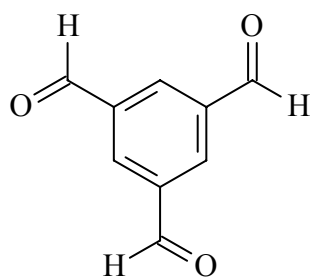
Die Verbindung wurde nach Literaturvorschrift [58] hergestellt.

Zu einer Mischung aus 70g (0.33 mol) 1,3,5-Benzoltricarbonsäure in 200 ml CCl_4 und 122 ml (96.12g, 3 mol) Methanol werden unter Rühren 5ml H_2SO_4 zugegeben und über Nacht unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wäscht man die organische Schicht mit Wasser, wäßriger NaHCO_3 -Lösung und nochmals mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das Produkt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, CHCl_3 als Laufmittel). Die Ausbeute beträgt 48g (57%).

9.1.4.4 1,3,5-Tris(hydroxymethyl)benzol 13

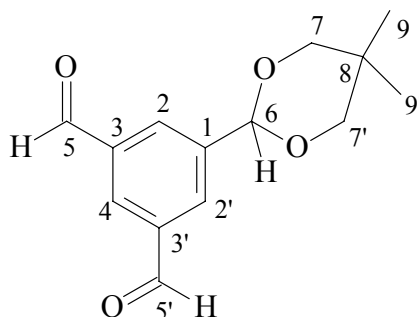
Die Verbindung wurde nach Literatur [58] hergestellt. NMR-spektroskopische Daten und der Schmelzpunkt stimmen mit den Angaben in [58] überein. Die Ausbeute beträgt 70%.

9.1.4.5 1,3,5-Triformylbenzol 14



Die Verbindung wurde nach Literatur [59] hergestellt. NMR-spektroskopische Daten und der Schmelzpunkt stimmen mit den Angaben in [59] überein. Die Ausbeute beträgt 34%.

9.1.4.6 5-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)isophthalaldehyd 15



Vorschrift 1.

3 g (8.6 mmol) 3,5-Dibrom-1-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol **11** werden in 210 ml wasserfreiem THF gelöst und mit Aceton/Trockeneis auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt (ausgeheizte Apparatur, Argonatmosphäre). Durch ein Septum spritzt man langsam 30 ml (45 mmol) *t*-BuLi (1.5 M in Pentan) unter Rühren hinzu. Nach 1.5 h gibt man 4,5 ml (60 mmol) frisch destilliertes DMF hinzu und lässt innerhalb von 1,5 h auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmen. Es folgt Abbruch mit dest. H_2O . Man trennt die Phasen. Die organische Phase wird gründlich mit H_2O gewaschen, das Produkt mit Diethylether extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet. Das LM wird abrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (5 x 40 cm, Chloroform) gereinigt. Die Ausbeute beträgt 36%.

Vorschrift 2.

7.19g (44.3 mmol) 1,3,5-Triformylbenzol **14**, 3.37g (44.3 mmol) 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol und pTsOH (Spatelspitze) werden in 150 ml Toluol

unter Rückfluss mit aufgesetztem Wasserabscheider über Nacht gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, H_2O und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, die Toluolfraction über NaSO_4 getrocknet und das LM in Vakuum entfernt. Die Reaktionsmischung wird nochmals in Ether gelöst und der ausgefallene Feststoff (Edukt: 1,3,5-Triformylbenzol) wird abgesaugt. Der Rest wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CHCl_3 /Ether 1:1). Man erhält 7.3g (66% Ausbeute) eines gelben Öls.

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

$\delta = 10.10$ (s, 2H, $\text{CH} = \text{O}$), 8.34 (t, 1H, H-4), 8.27 (d, 2H, H-2 und H-6), 5.50 (s, 1H, H-Acetal) 3.80 und 3.68 (2d, je 2H, 2 -O - CH_2), 1.27 (s, 3H, CH_3), 0.81 (s, 3H, CH_3)

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

$\delta = 193.6$ (2C, C-5), 141.0 (1C, C-1), 137.1 (1C, C-3), 132.7 (2C, C-2, C-2'), 130.6 (1C, C-4), 99.7 (1C, C-6), 77.7 (2C, C-7, C-7'), 30.3 (C_q , C-8), 21.8, 23.0 (s, s, 2C, C-9 und C-9').

MS (FD):

$m/z(\%)$ 247.6 (20.7), 248,6 (M^+ , 100), 249.7 (12.7)

IR(KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960, 2850, 1680, 1600, 1470, 1390, 880.

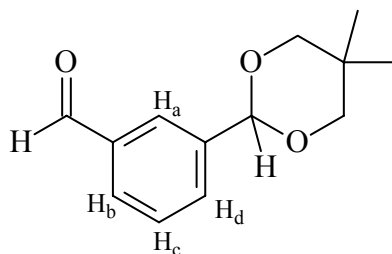
EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$, (248.3 g/mol)

ber. %: C 67.73, H 6.50 O 25.78

gef. %: C 67.32, H 6.68

Nebenprodukt bei der Synthese nach **Vorschrift 1:**

3-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)benzaldehyd (15-a)

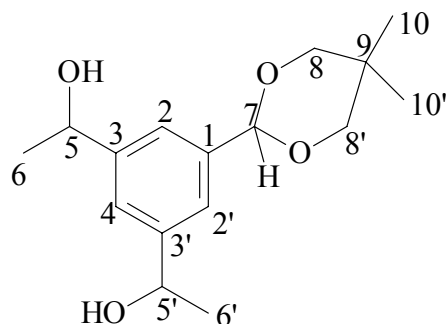


Gelbes Öl.

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

$\delta = 10.01$ (s, 1H, $\text{CH} = \text{O}$), 8.01 (s, 1H, H_a), 7.85, 7.75 (d, d, 2H, H_b und H_d), 7.52 (t, 1H, H_c), 5.44(s, 1H, H-Acetal), 3.77 und 3.66 (2d, je 2H, 2 -O - CH_2), 1.27 (s, 3H, CH_3), 0.79 (s, 3H, CH_3)

9.1.4.7 2-(3,5-Bis-[1-hydroxyethyl]phenyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan 16



Die Synthese wurde analog einer Literaturvorschrift [57] durchgeführt.

In eine mit Argon geflutete, ausgeheizte Apparatur werden 2.5g (10.07 mmol) **15** in 70 ml abs. THF vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren bei konstanter Temperatur tropft man langsam 12 ml CH_3MgCl (20%-ige Lösung in THF, 32.1 mmol). Man lässt die Reaktionsmischung innerhalb 1 Stunde auf RT kommen und rührt eine weitere Stunde bei RT. Die Reaktion wird mit gesättigter NH_4Cl -Lösung abgebrochen, unter pH-Kontrolle mit verdünnter HCl neutralisiert und mit EE extrahiert. Die org. Phase wird 2-mal mit H_2O und 2-mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und dem Abdestillieren des LM im Vakuum erhält man 2.83g (ca. 98%) des gelblichen Öls.

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

$\delta = 7.39$ (s, 2H, H-2, H-2'), 7.35 (s, 1H, H-4), 5.36 (s, 1H, H-Acetal), 4.87 (q, 2H, H-5, H-5'), 3.75 und 3.62 (2d, je 2H, 2H-8 und 2H-8'), 1.47, 1.45 (s, s, 6H, H-6, H-6'), 1.28 und 0.78 (s, s, 6H, H-10, H-10').

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

$\delta = 146.4$ (2C, C-3, C-3'), 138.9 (1C, C-1), 122.9 (1C, C-4), 122.4 (2C, C-2, C-2'), 101.7 (1C, C-7), 77.5 (2C, C-8, C-8'), 70.3 (2C, C-5, C-5'), 30.2 (1C, C-9), 25.1 (2C, C-6, C-6'), 23.1, 21.9 (2C, C-10, C-10').

MS (FD):

$m/z(\%)$ 280.4 (M^+ , 100), 281.4 (15.7), 282.4 (0.6)

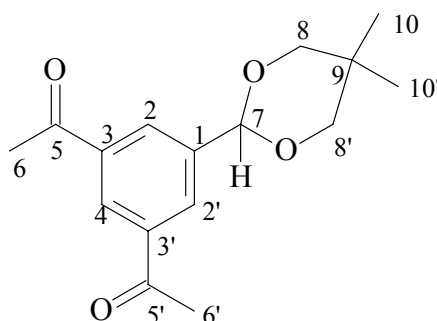
IR(KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960, 2840, 1720, 1600, 1450, 1380, 1110, 870.

EA: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (280.37 g/mol)

ber. %: C 68.55, H 8.63, O 22.83

gef. %: C 68.15, H 8.87

9.1.4.8 2-(3,5-Diacetylphenyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan 17

In eine auf 10 °C gekühlte Lösung von 16,4g (0.21 mol) Pyridin in 80 ml CH₂Cl₂ werden portionsweise 10.4g (0.104 mol) CrO₃, welches vorher über P₂O₅ getrocknet wurde, eingetragen. Die Lösung färbt sich rot-braun. Man läßt die Mischung 20 min bei RT rühren und gibt danach 2.83g (0.01 mol) **16** in 80 ml CH₂Cl₂ auf einmal zu. Die Reaktionszeit beträgt 4 Stunden. Anschließend wird die flüssige Phase abfiltriert und der Feststoff mit CH₂Cl₂ gewaschen. Die org. Phase wird 2 mal mit 5%-iger NaOH, 1 mal mit 1%-iger HCl, 2 mal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und 2 mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ wird das LM im Vakuum entfernt. Nach dem Abfiltrieren über eine kurze Fritte mit Kieselgel (Laufmittel CHCl₃/EE 1:1) erhält man 2.38g (86%) sauberes Produkt. Schmelzpunkt 138 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ = 8.48(t, 1H, H-4), 8.26(d, 2H, H-2, H-2'), 5.46(s, 1C, H-Acetal), 3.78, 3.66(d, d, je 2H, H-8, H-8'), 2.64(s, 6H, 3H-6, 3H-6'), 1.26, 0.80(s, s, je 3H, H-10, H-10')

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ = 197.1 (2C_q, C-5, C-5'), 139.9 (1C_q, C-1), 137.5 (2C_q, C-3, C-3'), 130.4 (2C, C-2, C-2'), 128.2 (1C, C-4), 100.3 (1C, C-7), 77.7 (2C, C-8, C-8'), 30.2 (1C, C-9), 26.8 (2C, C-6, C-6'), 23.1, 21.8 (2C, C-10, C-10')

MS (FD):

m/z(%): 275.4 (9.3), 276.4 (M⁺, 100), 277.4 (46.6), 278.5 (3.3)

IR(KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2964, 2858, 1682, 1598, 1368, 1234, 1186, 1106, 1027, 980, 888.

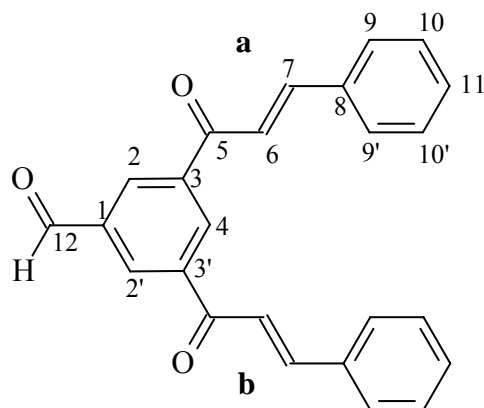
EA: C₁₆H₂₀O₄ (276,33 g/mol)

ber. %: C 69.55, H 7.30, O 23.16

gef. %: C 69.17, H 7.59

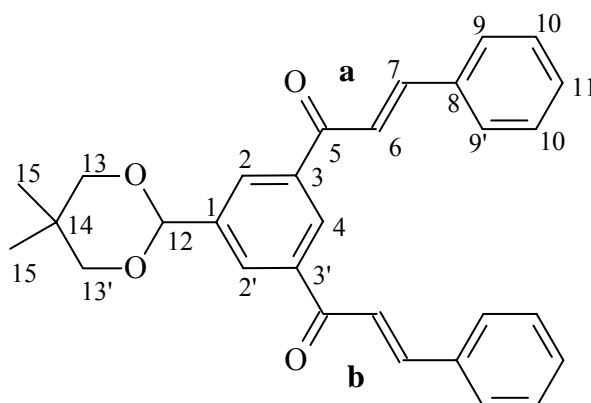
9.1.5 Synthese der chalconoiden Dendrone

9.1.5.1 3,5-Bis[(2E)-3-phenyl-2-propenoyl]benzaldehyd Ac2-0



1.2g (4.35 mmol) der Verzweigungseinheit **17** und 1.9g (17.5 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd werden in 60 ml abs. THF und 20 ml MeOH unter Argon bei RT vorgelegt. Zur Reaktionsmischung werden langsam 0.38g (6.77 mmol) KOH, gelöst in 20 ml MeOH, zugetropft. Nach 2 Tagen wurde die Reaktion aufgearbeitet, mit H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und die organischen Verbindungen wurden mit CHCl₃ extrahiert. Die Organische Phase schüttelt man so lange mit gesättigter NaHSO₃-Lösung bis laut DC kein Benzaldehyd mehr vorhanden ist. Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ und dem Entfernen des LM bekommt man 2.15g Acetal **VA_c2-0** (blass-gelber Feststoff), das man über Nacht bei RT mit 18ml CF₃COOH, 10 ml H₂O in 80 ml CH₂Cl₂ unter Rühren deblockiert. Die Aufarbeitung erfolgt durch Neutralisieren mit NaHCO₃-Lösung. Die org. Phase wird mit H₂O und NaCl-Lösung gewaschen, die wäßrige Phase wird mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten org. Phasen trocknet man mit Na₂SO₄ und rotiert das LM unter Vakuum ab. 2.34g Rohprodukt werden säulenchromatographisch über Kieselgel mit dem Laufmittel Tol/EE 2:1 gereinigt. Man erhält 1.23g (77%) cremefarbenen Feststoffes mit dem Schmelzpunkt 85 °C.

Daten für **VA_c2-0**:



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ = 8.61 (s, 1H, H-4), 8.35 (s, 2H, H-2, H-2'), 7.84 (d, 2H, (a+b) H-7, J = 15.81 Hz), 7.65 (m, 4H, (a+b) H-10 und H-10'), 7.58 (d, 2H, (a+b) H-6, J = 15.81 Hz), 7.41 (t, 6H, (a+b) H-9, H-9' und H-11), 5.53 (s, 1H, H-12), 3.81 und 3.70 (dd, 4H, H-13), 1.30 und 0.82 (s, 6H, H-15).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ = 189.5 (2C, (a+b) C-5), 145.7 (2C, (a+b) C-7), 140.0 (1C_q, C-1), 138.7 (2C_q, (a+b) C-8), 134.7 (2C_q, C-3, C-3'), 130.8 (2C, (a+b) C-6), 130.4 (2C, (a+b) C-11), 129.0 (4C, (a+b) C-9 und C-9'), 128.8 (1C, C-4), 128.6 (4C, (a+b) C-10 und C-10'), 121.7 (2C, C-2, C-2'), 100.4 (1C, C-12), 77.5 (1C, C-13), 30,3 (1C, C-14), 23.1, 21.9 (2C, C-15)

MS (FD):

m/z (%): 226.6 (M²⁺), 453.0(M⁺, 100), 454.0 (38), 455.0 (9).

Daten für **A_c2-0**:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ = 10.21 (s, 1H, H-12), 8.88 (t, 1H, H-4), 8.70 (d, 2H, H-2, H-2'), 7.90 (d, 2H, (a+b) H-7, J = 15.81 Hz), 7.74 (m, 4H, (a+b) H-10 und H-10'), 7.66 (d, 2H, (a+b) H-6, J = 15.42 Hz), 7.47 (t, 6H, (a+b) H-9, H-9' und H-11).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ = 190.8 (1C, C-12), 188.4 (2C, (a+b) C-5), 146.7 (2C, (a+b) C-7), 139.6 (2C_q, (a+b) C-8), 137.1 (1C_q, C-1), 134.6 (2C_q, C-3, C-3'), 133.3 (1C, C-4), 132.7 (2C, (a+b) C-6), 131.2 (2C, (a+b) C-11), 129.1 (4C, (a+b) C-9 und C-9'), 128.8 (4C, (a+b) C-10 und C-10'), 120.8 (2C, C-2, C-2')

MS (FD):

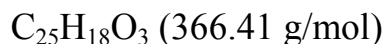
m/z (%) 366.8 (M⁺, 100), 367.8 (30.3), 368.8 (2.5)

IR(KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061, 2849, 1699, 1666, 1607, 1449, 1331, 1177, 1070, 980, 760

UV/VIS(CH₂Cl₂):

$$\lambda_{\max} = 320 \text{ nm}$$

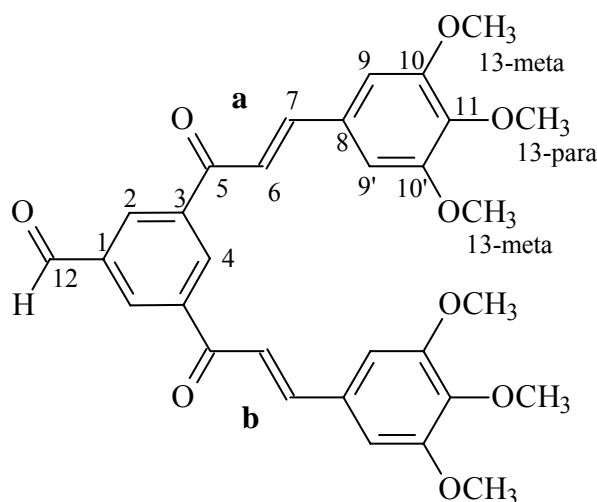


HRMS (ESI):

ber. (M + Na)⁺: 389.1154

gef. (M + Na)⁺: 389.1153

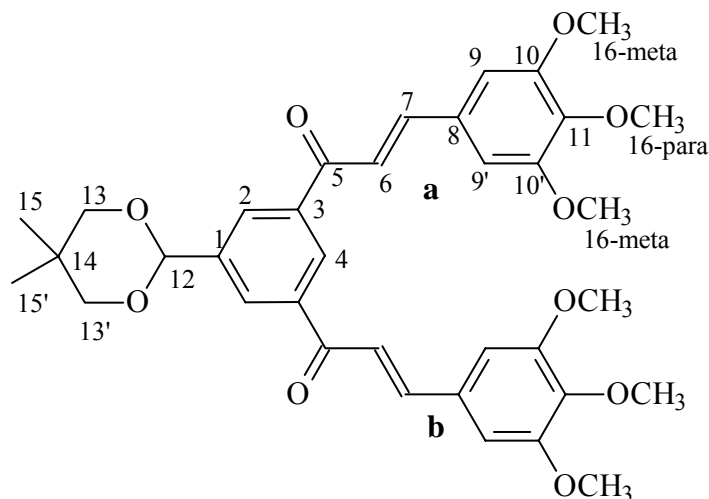
9.1.5.2 3,5-Bis[(2E)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-propenoyl]benzaldehyd **A_c2d**



600mg (2.18 mmol) der Verzweigungseinheit **17**, 1.7g (8.72 mmol) **A1d** werden in 25 ml abs. THF und 15 ml MeOH unter Argon bei RT vorgelegt. Zur Reaktionsmischung werden langsam 190 mg (3.4 mmol) KOH, gelöst in 10 ml MeOH, zugetropft und unter Rühren bei RT gelassen. Nach 7 Tagen wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet, mit H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und organische Verbindungen wurden mit CHCl₃ extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und dem Entfernen des LM bekommt man 2.3 g Produktmischung. Das überschüssige **A_c1b** wird durch Schütteln mit gesättigter NaHSO₃-Lösung entfernt. Das Acetal **VA_c2d** wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Laufmittel CHCl₃), wobei geringen Mengen an vernetzten Produkten im ¹H-NMR-Spektren beobachtet wurden. Das **VA_c2d** (0.69 g) spaltet man bei RT unter Rühren 3 Tage mit 9 ml CF₃COOH, 5 ml H₂O in 40 ml CH₂Cl₂. Die Aufarbeitung erfolgt durch Neutralisieren mit NaHCO₃-Lösung. Die org. Phase wird mit H₂O und NaCl-Lösung gewaschen, die wäßrige Phase wird noch mal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten org. Phasen trocknet man mit MgSO₄ und rotiert das LM unter Vakuum ab. Man erhält nach

abschließenden Umfällen aus CH_2Cl_2 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit DEE 330 mg (28%) eines gelben Feststoffes, bezogen auf den Anteil der eingesetzten Verzweigungseinheit **17**. Schmelzpunkt $168\text{ }^\circ\text{C}$.

Daten für **VA_c2d**:



¹H NMR (CDCl_3 , 300 MHz):

$\delta = 8.58$ (s, 1H, H-4), 8.33 (d, 2H, H-2, H-2'), 7.75 (d, 2H, (a+b) H-7, $J = 15.78$ Hz), 7.45 (d, 2H, (a+b) H-6, $J = 15.42$ Hz), 6.87 (s, 4H, (a+b) H-9, H-9'), 5.54 (s, 1H, H-12), 3.91 (s, 6H, H-16-meta), 3.89 (s, 6H, H-16-para), 3.81 und 3.70 (dd, 4H, H-13), 1.30 und 0.82 (s, 6H, H-15).

MS (FD):

$m/z(\%)$: 633.5 (M^+ , 100), 634.4 (33.6), 635.5 (9.4), 636.5 (0.9).

Daten für **A_c2d**:

¹H NMR (CDCl_3 , 300 MHz):

$\delta = 10.20$ (s, 1H, H-12), 8.87 (s, 1H, H-4), 8.69 (s, 2H, H-2, H-2'), 7.83 (d, 2H, (a+b) H-7, $J = 15.45$ Hz), 7.48 (d, 2H, (a+b) H-6, $J = 15.78$ Hz), 6.89 (s, 6H, (a+b) H-9, H-9).

¹³C NMR (CDCl_3 , 75 MHz):

$\delta = 191.0$ (1C, C-12), 188.4 (2C, (a+b) C-5), 153.6 (4C, (a+b) C-10 und C-10'), 147.0 (2C, (a+b) C-7), 141.1 (2C, (a+b) C-11), 139.7 (2C_q, C-3, C-3'), 137.0 (1C_q, C-1), 133.3 (2C_q, (a+b) C-8), 132.6 (2C, (a+b) C-6), 129.7 (1C, C-4), 119.9 (2C, C-2, C-2'), 106.2 (4C, (a+b) C-9 und C-9'), 61.0 (2C, (a+b) C-13-para), 56.3 (4C, (a+b) C-13-meta)

MS (FD):

$m/z(\%)$: 547.2 (M^+ , 100), 548.1 (32.9), 549.2 (5.8), 550.2 (0.5)

IR(KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2910, 2820, 1690, 1650, 1570, 1490, 1310, 1120, 990, 820

UV/VIS (CH_2Cl_2):

λ_{max} = 360 nm

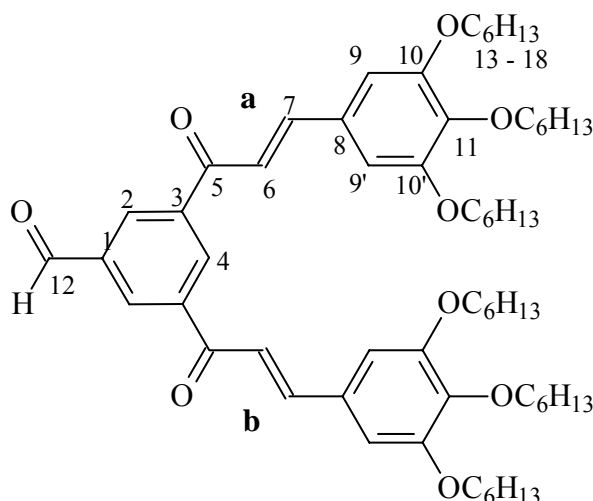
$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_9$ (546.57 g/mol)

HRMS (ESI):

ber. $(\text{M} + \text{Na})^+$: 569.1788

gef. $(\text{M} + \text{Na})^+$: 569.1761

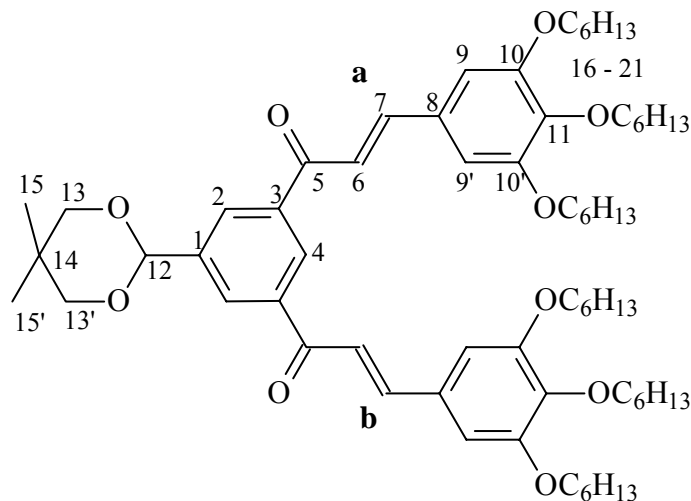
9.1.5.3 3,5-Bis{(2E)-3-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]-2-propenoyl}benzaldehyd A_c2b



300 mg (1.09 mmol) der Verzweigungseinheit **17**, 1.77 g (4.36 mmol) **A1b** werden in 25 ml abs. THF und 15 ml MeOH unter Argon bei RT vorgelegt. Zur Reaktionsmischung werden langsam 0.095 g (1.7 mmol) KOH, gelöst in 10 ml MeOH, zuge tropft und unter Rühren bei RT gelassen. Nach 7 Tagen wurde die Reaktion aufgearbeitet, mit H_2O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und organische Verbindungen waren mit CHCl_3 extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und dem Entfernen des LM erhält man 2.4g Produktmischung. Der Überschuss an **A_c1b** und das Acetal **VA_c2b** werden säulenchromatographisch abtrennt (Kieselgel, Laufmittel Toluol/EE 20:1). Das **VA_c2b** spaltet man bei RT unter Rühren 3 Tage mit 5ml CF_3COOH , 5 ml H_2O in 25 ml CH_2Cl_2 . Die Aufarbeitung erfolgt durch Neutralisieren mit NaHCO_3 -Lösung. Die org. Phase wird mit H_2O und NaCl-Lösung gewaschen, die wäßrige Phase wird noch mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten org. Phasen trocknet man mit MgSO_4 und rotiert das LM unter Vakuum ab. Man erhält nach abschließenden Umfällen aus

THF bei 0 °C mit Methanol 250mg (23%) dunkelgelben Feststoff, bezogen auf den Anteil der eingesetzten Verzweigungseinheit **17**. Schmelzpunkt 47.5 °C.

Daten für **VA_c2b**:



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ = 8.56 (s, 1H, H-4), 8.31 (d, 2H, H-2, H-2'), 7.72 (d, 2H, (a+b) H-7, J = 15.78 Hz), 7.40 (d, 2H, (a+b) H-6, J = 15.78 Hz), 6.84 (s, 4H, (a+b) H-9, H-9'), 5.53 (s, 1H, H-12), 4.01 (m, 12H, (a+b) α-OCH₂-), 3.81 und 3.70 (dd, 4H, H-13), 1.81 (m, 6H, (a+b) β-CH₂-), 1.47-1.30 (C, (a+b) Alkyl-H), 1.30 und 0.82 (s, 6H, H-15), 0.89 (s, 9H, (a+b) 3xCH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ = 189.8 (2C, (a+b) C-5), 153.4 (4C, (a+b) C-10 und C-10'), 146.3 (2C, (a+b) C-7), 141.1 (2C_q, (a+b) C-8), 139.7 (1C_q, C-1), 138.9 (2C_q, C-3, C-3'), 130.1 (2C, (a+b) C-6), 129.7 (2C, (a+b) C-11), 128.5 (1C, C-4), 120.6 (2C, C-2, C-2'), 107.4 (4C, (a+b) C-9 und C-9'), 100.5 (1C, C-12), 77.5 (1C, C-13), 73.6 (2C, (a+b) α-C-16-para), 69.3 (4C, (a+b), α-C-16-meta), 31.7 (4C, (a+b), β-C-17-meta), 30.3 (2C, (a+b) β-C-17-para), 29.3, 25.7, 22.7, 14.0 (Alkyl-C), 30.3 (1C, C-14), 23.1, 22.6 (2C, C-15 und C-15').

MS (FD):

m/z(%): 1053.8 (M⁺, 100), 1054.8 (70.4), 1055.8 (24.4), 1056.9 (6.9), 1057.9 (0.6).

Daten für **A_c2b**:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ = 10.20 (s, 1H, H-12), 8.85 (s, 1H, H-4), 8.67 (s, 2H, H-2, H-2'), 7.79 (d, 2H, (a+b) H-7, J = 15.42 Hz), 7.44 (d, 2H, (a+b) H-6, J = 15.45 Hz), 6.86 (s, 6H,

(a+b) H-9, H-9), 4.01 (m, 12H, (a+b) α H-13), 1.81 (m, 12H, β H-14), 1.46, 1.32, 1.23 (breite s, (a+b) Alkyl-H), 0.89 (s, 18H, (a+b) H-18).

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

δ = 191.0 (1C, C-12), 188.6 (2C, (a+b) C-5), 153.5 (4C, (a+b) C-10 und C-10'), 147.5 (2C, (a+b) C-7), 141.5 (2C, (a+b) C-11), 139.8 (2C_q, C-3, C-3'), 136.9 (1C_q, C-1), 133.3 (2C_q, (a+b) C-8), 132.6 (2C, (a+b) C-6), 129.3 (1C, C-4), 119.5 (2C, C-2, C-2'), 107.6 (4C, (a+b) C-9 und C-9'), 73.7 (2C, (a+b) α C-13-para), 69.4 (4C, (a+b), α -C-13-meta), 31.7 (4C, (a+b), β -C-14-meta), 30.3 (2C, (a+b) β -C-14-para), 29.3, 25.8, 22.6, 14.0 (Alkyl-C).

MS (FD):

m/z(%): 968.2 (M^+ , 100), 969.2 (67.6), 970.2 (27.8), 971.2 (6.4)

IR(NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960, 2840, 1690, 1650, 1590, 1490, 1420, 1370, 1270, 1100, 970, 820, 720.

UV/VIS(CH_2Cl_2):

λ_{max} = 372 nm

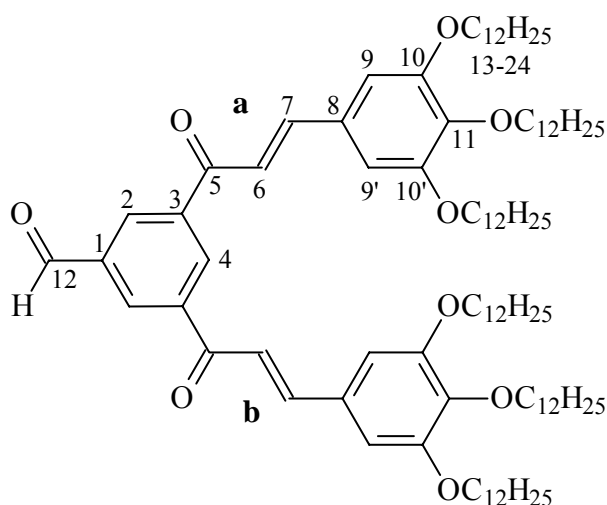
$\text{C}_{61}\text{H}_{90}\text{O}_9$ (967.38 g/mol)

HRMS (ESI):

ber. ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$: 989.6483

gef. ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$: 989.6467

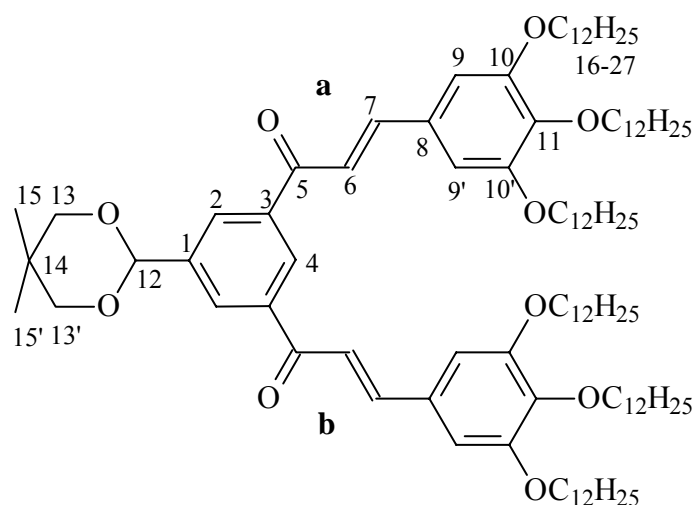
9.1.5.4 3,5-Bis{(2E)-3-[3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl]-2-propenoyl}benzaldehyd A_c2c



300 mg (1.09 mmol) der Verzweigungseinheit **17**, 2.87 g (4.36 mmol) **A_c1c** werden in 35 ml abs. THF und 10 ml MeOH unter Argon bei RT vorgelegt. Zur

Reaktionsmischung werden langsam 0.095g (1.7 mmol) KOH, gelöst in 10 ml MeOH, zugetropft und unter Rühren bei RT gelassen. Nach 5 Tagen wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet, mit H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und organische Verbindungen waren mit CHCl₃ extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und dem Entfernen des LM erhält man 2.5g Produktmischung. Der Überschuss an **A_c1c** und das Acetal **VA_c2c** werden säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, Laufmittel Toluol/EE 50:1). Das **VA_c2c** (m = 0.830g, gelbes, durchsichtiges Wachs) spaltet man bei RT unter Rühren 3 Tage mit 9 ml CF₃COOH, 5 ml H₂O in 30 ml CH₂Cl₂. Die Aufarbeitung erfolgt durch Neutralisieren mit NaHCO₃-Lösung. Die org. Phase wird mit H₂O und NaCl-Lösung gewaschen, die wäßrige Phase wird noch mal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten org. Phasen trocknet man mit MgSO₄ und rotiert das LM unter Vakuum ab. Man erhält nach abschließenden Umfällen aus THF bei 0 °C mit Methanol 710 mg (40%) dunkelgelben Feststoff, bezogen auf den Anteil der eingesetzten Verzweigungseinheit **17**. Schmelzpunkt 66.7 °C.

Daten für **VA_c2c**:



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ = 8.56 (s, 1H, H-4), 8.31 (d, 2H, H-2, H-2'), 7.72 (d, 2H, (a+b) H-7, J = 15.78 Hz), 7.40 (d, 2H, (a+b) H-6, J = 15.81 Hz), 6.84 (s, 4H, (a+b) H-9, H-9'), 5.53 (s, 1H, H-12), 4.00 (m, 12H, (a+b) α-OCH₂-), 3.81 und 3.70 (dd, 4H, H-13 und H-13'), 1.81 (m, 6H, (a+b) β-CH₂-), 1.47-1.30 (C, (a+b) Alkyl-H), 1.30 und 0.82 (s, 6H, H-15), 0.85 (s, 9H, (a+b) 3xCH₃).

MS (FD):

m/z(%): 780.0 (14.4), 780.6 (M⁺, 26.3), 781.5 (1.7), 1559.9 (88.8), 1560.8 (M⁺, 100), 1561.9 (55.0), 1562.9 (25.6), 1564.9 (1.4), 3121.7 (2M⁺, 3.2).

Daten für **A_c2c**:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ = 10.20 (s, 1H, H-12), 8.86 (s, 1H, H-4), 8.67 (s, 2H, H-2, H-2'), 7.79 (d, 2H, (a+b) H-7, J = 15.45 Hz), 7.44 (d, 2H, (a+b) H-6, J = 15.45 Hz), 6.86 (s, 6H, (a+b) H-9, H-9), 4.02 (m, 12H, (a+b) α H-13), 1.81 (m, 12H, β H-14), 1.46, 1.32, 1.23 (breites s, (a+b) Alkyl-H), 0.86 (s, 18H, (a+b) H-24).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ = 191.2 (1C, C-12), 188.6 (2C, (a+b) C-5), 153.5 (4C, (a+b) C-10 und C-10'), 147.5 (2C, (a+b) C-7), 141.5 (2C, (a+b) C-11), 139.8 (2C_q, C-3, C-3'), 136.9 (1C_q, C-1), 133.3 (2C_q, (a+b) C-8), 132.6 (2C, (a+b) C-6), 129.3 (1C, C-4), 119.5 (2C, C-2, C-2'), 107.6 (4C, (a+b) C-9 und C-9'), 73.7 (2C, (a+b) α C-13-para), 69.4 (4C, (a+b), α-C-13-meta), 31.9 (4C, (a+b), β-C-14-meta), 30.4 (2C, (a+b) β-C-14-para), 29.7 – 29.4, 26.1 – 26.1, 22.7, 14.1 (Alkyl-C).

MS (FD):

m/z(%): 789.8 (M²⁺, 11.5), 790.9 (6.2), 1473.6 (M⁺, 100), 1474.5 (99.6), 1475.5 (50.9), 1476.6 (20.1), 2952.0 (2M⁺, 1.4)

IR(NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960, 2840, 1690, 1650, 1590, 1490, 1270, 1100, 970, 810, 720

UV/VIS(CH₂Cl₂):

λ_{\max} = 372 nm

C₉₇H₁₆₂O₉ (1472.34 g/mol)

HRMS (ESI):

ber. (M + Na)⁺: 1494.2117

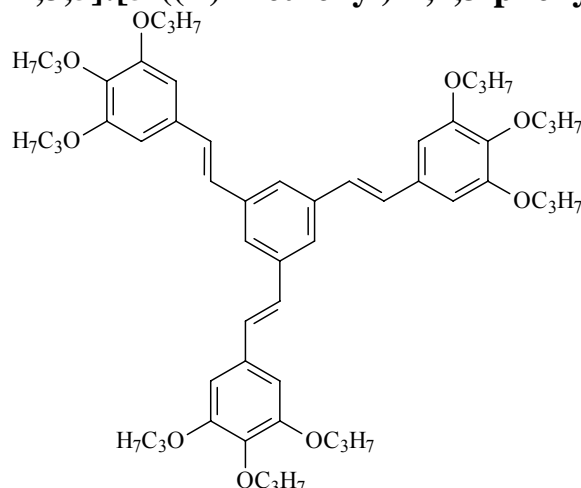
gef. (M + Na)⁺: 1494.2098

9.2 Darstellung der stilbenoiden Dendrimere

9.2.1 Stilbenoide Dendrimere 1. Generation

9.2.1.1 all-(*E*)-1,3,5-Tris[2-(3,4,5-tripropoxyphenyl)ethenyl]benzol D_s1a

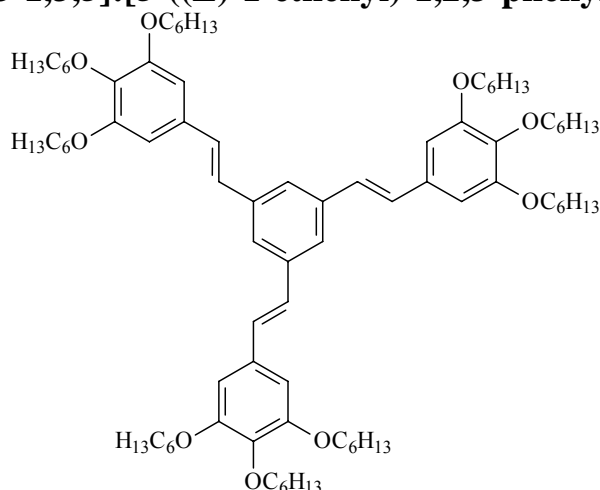
9-Cascade:benzol[3-1,3,5]:[5-((*E*)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen]:4-oxabutan



Dendrimer **D_s1a** präpariert gemäß der Literaturvorschriften [1] und [2]. Charakteristische Daten stimmen mit [1] überein.

9.2.1.2 all-(*E*)-1,3,5-Tris[2-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)ethenyl]benzol D_s1b

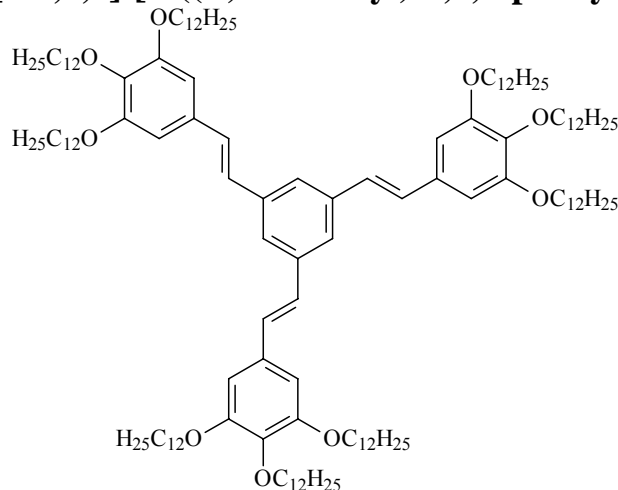
9-Cascade:benzol[3-1,3,5]:[5-((*E*)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen]:4-oxaheptan



Dendrimer **D_s1a** präpariert gemäß der Literaturvorschriften [1] und [2]. Charakteristische Daten stimmen mit [1] überein. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten sind in Kapitel 9.4.2.1 aufgeführt.

9.2.1.3 all-(*E*)-1,3,5-Tris[2-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)ethenyl]benzol
D_s1c

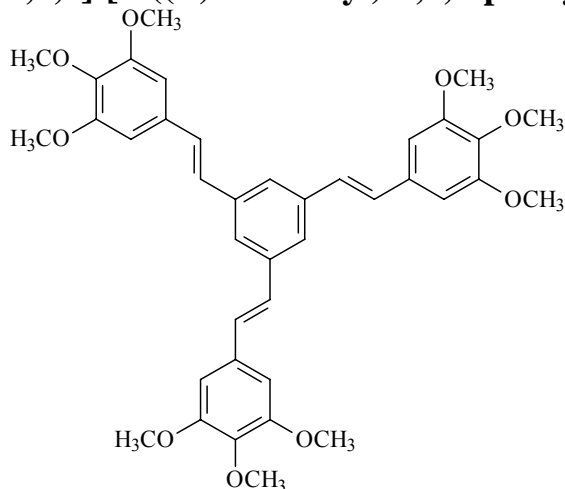
9-Cascade:benzol[3-1,3,5]:[5-((*E*)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen]:4-oxatridecan



Dendrimer **D_s1c** wurde nach Literaturvorschriften [1], [2] hergestellt. Charakteristische Daten stimmen mit [1] überein.

9.2.1.4 all-(*E*)-1,3,5-Tris[2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethenyl]benzol
D_s1d

9-Cascade:benzol[3-1,3,5]:[5-((*E*)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen]:4-oxaethan

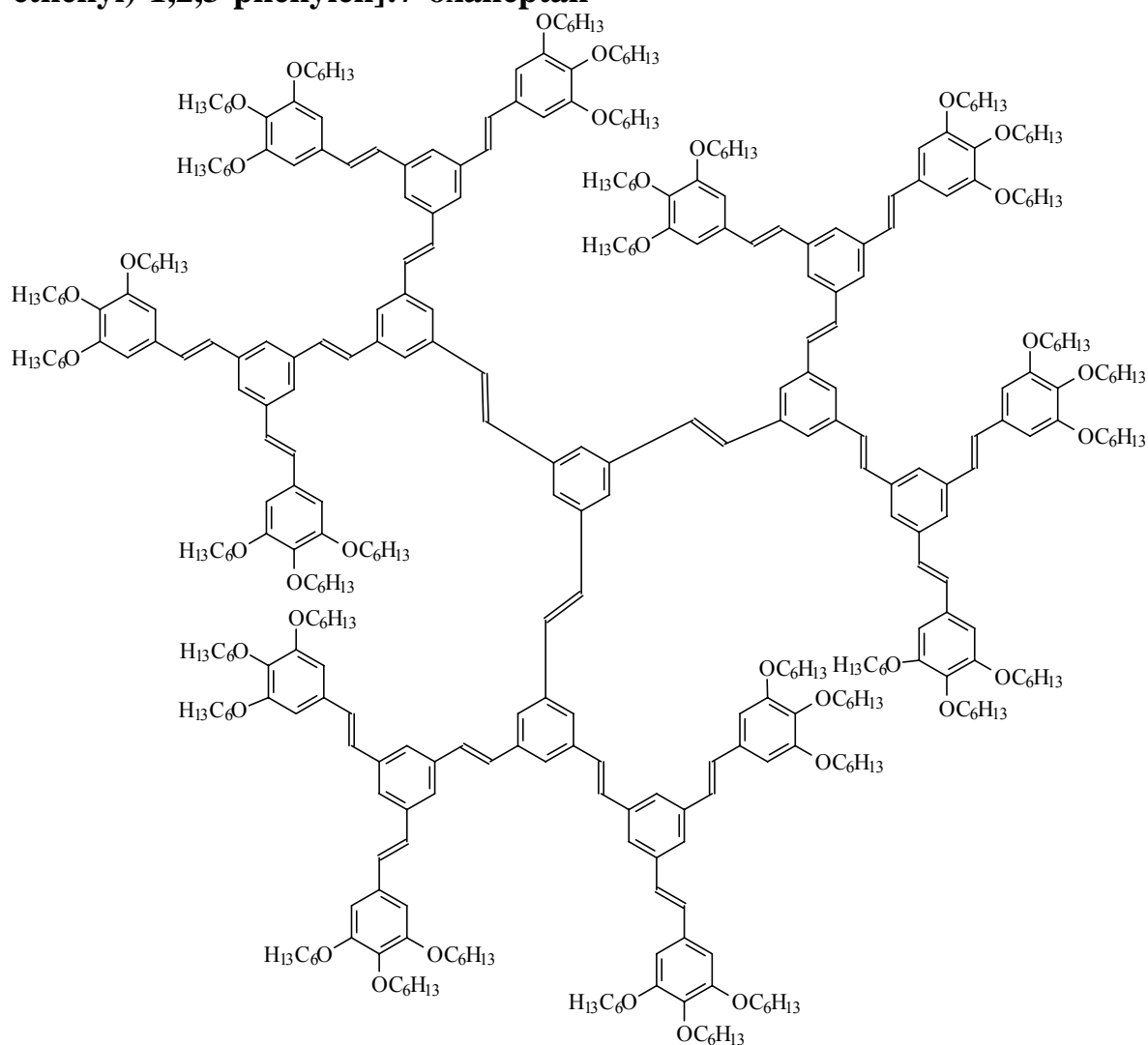


D_s1d wurde nach Literaturvorschriften [1], [2] hergestellt. Charakteristische Daten stimmen mit [1] überein.

9.2.2 Stilbenoide Dendrimere 3. Generation

9.2.2.1 all-(E)-1,3,5-Tris{2-[3,5-bis(2-{3,5-bis[2-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl]benzol D₃b

36-Cascade:benzol[3-1,3,5]:[5-((E)-1-ethenyl)-1,3-phenylen]²: [5-((E)-1-ethenyl)-1,2,3-phenylen]:7-oxaheptan

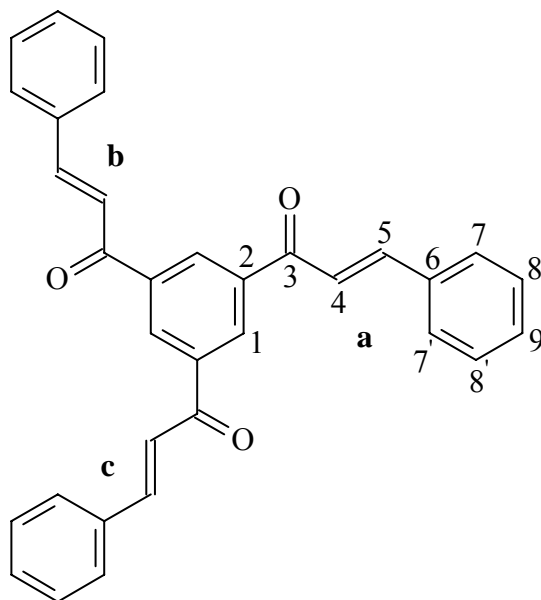


Dendrimer **D₃b** präpariert gemäß der Literaturvorschriften [1], [2]. Charakteristische Daten stimmen mit [1] überein.

9.3 Darstellung der chalconoiden Sternverbindungen

9.3.1 Sternverbindungen der 1. Generation

9.3.1.1 1-{3,5-Bis-(3-phenylpropenoyl)phenyl}-3-phenyl-prop-2-en-1-on [all-(E)-1,3,5-Triscinnamoyl-benzol] D_c1-0



1,5 g (7.4 mmol) Triacetylbenzol und 23,4 g (0.22 mol) frisch destillierter Benzaldehyd werden in 150 ml MeOH bei 40 °C gelöst. Nun fügt man 436 mg (7.8 mmol) KOH in 10 ml Methanol hinzu, wobei sich Lösung intensiv orange-rot färbt, und lässt bei RT über Nacht rühren. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit 60 ml mittelsiedendem PE versetzt. In der Siedehitze fügt man ca. 30 ml CHCl₃ hinzu, dekantiert von evtl. unlöslichem Rückstand und lässt im Eisschrank auskristallisieren. Es wird abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 1.8 g (51%) weißes Feststoffes mit Schmelzpunkt 179 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

für a, b, c Fragmente δ = 8.84 (s, 3H, H-1), 7.93 (d, 3H, H-5, ³J=15.42 Hz), 7.70 (m, 6H, H-8, 8'-metha), 7.65 (d, 3H, H-4, J=15.81), 7.45 (t, 9H, H-7, 7'-ortho und H-9)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

für a, b, c Fragmente δ = 188.9 (3C, C-3), 146.4 (3C, C-5), 139.1 (3C, C-2), 134.5 (3C, C-6), 131.8 (3C, C-1), 131.1 (3C, C-9), 129.1 (6C, C-8), 128.8 (6C, C-7), 121,1 (3C, C-4).

MS (FD):

m/z(%): 235.2(8), 468.9(M⁺, 100), 469.9(35), 470.9(7)

MS (EI) m/z (%): 76.7 ($C_6H_5^-$, 30), 102.8 ($C_6H_5-CH=CH-$, 74), 131.1 ($C_6H_5-CH=CH-CO-$, 100), 468.8 (M^+ , 68)

IR(KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3060, 2930, 1665, 1610, 1450, 1330, 1170, 1070, 980, 760, 680, 560

UV/VIS(CH_2Cl_2):

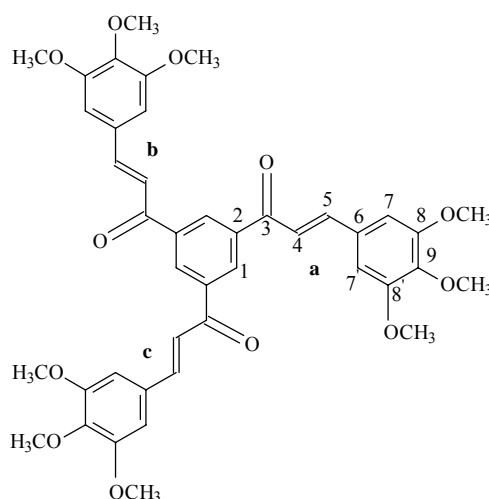
λ_{max} = 326 nm, ϵ_{max} = 69040 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-2}$

EA: $C_{33}H_{24}O_3$ (468.55 g/mol)

ber. %: C 84.59, H 5.16, O 10.24 mit M^+ = 468.172544 g/mol

gef. (EI-Hochauflösung): M^+ = 468.170818 g/mol

9.3.1.2 all-(E)-1,3,5-Tris-(3,4,5-trimethoxycinnamoyl)benzol D_c1d



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an das Verfahren von Gallargo H. et al.[9]. 0,571 g (2.8 mmol) Triacetylbenzol und 128 mg (3.2 mmol) NaOH werden in einer Mischung aus 40 ml EtOH und 60 ml H_2O gelöst und bis 40 °C erwärmt. Danach wird langsam 2.74 g (0.014 mol) **A1d** gelöst in 20 ml EtOH zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei 40 °C gerührt. Zum Aufarbeiten gibt man zunächst $CHCl_3$ zu, um entstandenen Niederschlag zu lösen. Es wird mit H_2O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt und mit $MgSO_4$ getrocknet und schließlich das Lösungsmittel abdestilliert. Mit Hilfe der Säulenchromatographie (Kieselgel, Tol:EE = 9:1) werden überschüssiges **A1d**, niedermolekulare Chalkone und polymere Anteile abgetrennt. Man erhält 264 mg der monokondensierten, 306 mg der bikondensierten Verbindungen und 71 mg **D_c1d** (Schm. 208 °C, nach DSC).

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

für a, b, c Fragmente δ = 8.83 (s, 3H, H-1), 7.84 (d, 3H, H-5, $^3J=15.42$ Hz), 7.52 (d, 3H, H-4, $J=15.42$ Hz), 6.91 (s, 6H, H-7, 7'), 3.94 (s, 12H, $-OCH_3$ -meta), 3.91 (s, 9H, $-OCH_3$ -para)

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

für a, b, c Fragmente $\delta = 189.0$ (3C, C-3), 153,6 (6C, C-8), 146.8 (3C, C-5), 141.1 (3C, C-9), 139.2 (3C, C-2), 131.7 (3C, C-1), 129.8 (3C, C-4), 120.2 (3C, C-6), 106.2 (6C, C-7), 61.0 (3C, OCH_3 -para), 56.4 (6C, $-\text{OCH}_3$ -meta).

MS (FD):

$m/z(\%)$: 370.1 (M^{2+} , 4), 738,7 (M^+ , 100), 739,8 (43), 740.8 (10), 1475.5 (2M^+).

IR(KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2910, 2840, 1650, 1590, 1570, 1490, 1270, 1130, 1000, 820.

UV/VIS(CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} = 358 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 54340 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$

$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_{12}$ (738,27 g/mol)

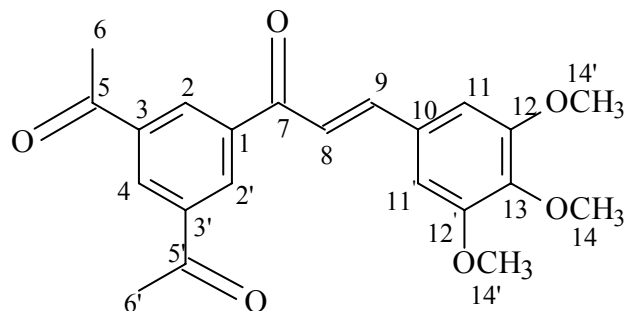
HRMS (ESI):

ber. ($\text{M} + \text{Na}^+$): 761.2574

gef. ($\text{M} + \text{Na}^+$): 761.2468

Weitere Produkte:

(2E)-1-(3,5-Diacetylphenyl)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-propen-1-on



Gelbes Feststoff, Schmelzpunkt 154 °C

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz):

$\delta = 8.7$ (s, 2H, H-2, 2'), 8.69 (s, 1-H, H-4), 7.79 (d, 3H, H-9, $^3J = 15,62 \text{ Hz}$), 7.43 (d, 3H, H-8, $^3J = 15,62 \text{ Hz}$), 6.88 (s, 2H, H-11), 3.91 (s, 6H, H-14'), 3.89 (s, 3H, H-14), 2.71 (s, 6H, H-6, 6').

^{13}C NMR (CDCl_3 , 50.3 MHz):

$\delta = 196.8$ (2C, C-5, 5'), 188.7 (1C, C-7), 153.6 (2C, C-12, 12'), 146.8 (1C, C-9), 141,1 (1C, C-13), 139.3 (1C, C-1), 137.9 (2C, C-3), 131.9 (2C, C-2, 2'), 131.4 (1C, C-4), 129.8 (1C, C-10), 120.0 (1C, C-8), 106.2 (2C, C-11), 61.0 (1C, C-14), 56.4 (2C, C-14'), 26.9 (2C, C-6, 6').

MS (FD):

$m/z(\%)$ 383.1(M^+ , 100), 384.1(22), 385.1(3), 764.7(2M^+ , 4)

IR(KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2970, 2845, 1690, 1650, 1600, 1570, 1420, 1270, 1130, 1000, 820.

UV/VIS(CH₂Cl₂):

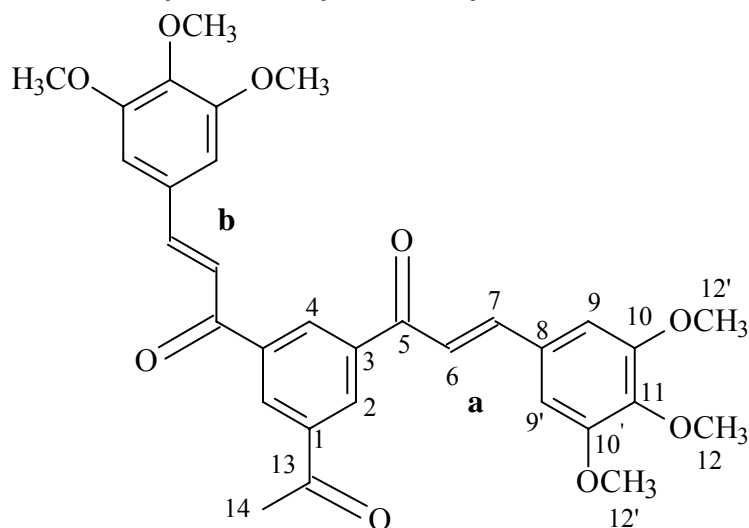
$$\lambda_{\max} = 354 \text{ nm}$$

EA: C₂₂H₂₂O₆ (382.14 g/mol)

ber. %: C 69.10, H 5.80, O 25.10

gef. %: C 69.45, H 5.86

(E,E)-Bis-(3,5-trimethoxycinnamoyl)-1-acetyl-benzol



Gelbes Feststoff, Schmelzpunkt 134 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz):

für a, b Fragmente $\delta = 8.76$ (s, 1H, H-4), 8.66 (s, 2H, H-2), 7.81 (d, 2H, H-7, ³J = 15.62 Hz), 7.48 (d, 2H, H-6, ³J = 15.6 Hz), 6.89 (s, 4H, H-9, 9'), 3.93 (s, 12H, H-12'), 3.90 (s, 6H, H-12), 2.74 (s, 3H, H-14).

¹³C NMR (CDCl₃, 50.3 MHz):

für a, b Fragmente $\delta = 197.1$ (1C, C-13), 188.9 (2C, C-5), 153.6 (4C, C-10, 10'), 146.8 (2C, C-7), 141.1 (2C, C-11), 139.3 (2C, C-3), 137.8 (1C, C-1), 132.1 (1C, C-4), 131.6 (2C, C-2), 129.8 (2C, C-8), 120.1 (2C, C-6), 106.2 (4C, C-9), 61.1 (2C, C-12), 56.4 (4C, C-12'), 27.0 (1C, C-14).

MS (FD):

m/z (%) 281.2 (M²⁺), 560.9 (M⁺, 100), 561.9 (42), 563.0 (5), 1120.2 (2M⁺).

IR(KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960, 2840, 1680, 1650, 1620, 1600, 1570, 1420, 1270, 1130, 1000, 820.

UV/VIS(CH₂Cl₂):

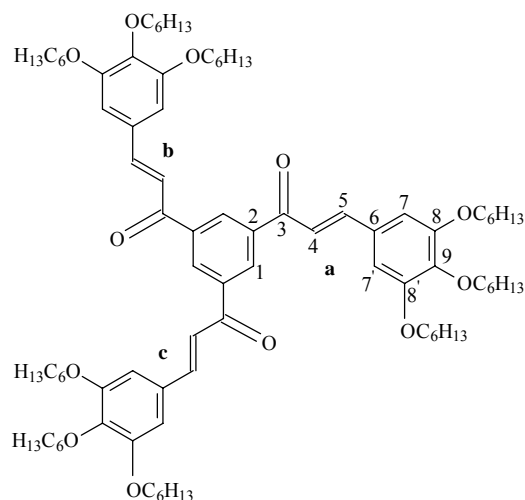
$$\lambda_{\max} = 359 \text{ nm}$$

C₃₂H₃₂O₉ (560.2 g/mol)

ber. %: C 68.56, H 5.75, O 25.69

gef. %: C 68.45, H 5.89

9.3.1.3 all-(E)-1,3,5-Tris-(3,4,5-trihexyloxy)cinnamoyl)benzol D_c1b



0.204 g (1.0 mmol) Triacetylbenzol und 1.6 g (4.0 mmol) 3,4,5-Trihexyloxybenzaldehyd **A1b** wurden in 20 ml MeOH/10 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Durch einen Tropftrichter werden 57 mg (1.0 mmol) KOH, gelöst in 10 ml MeOH, langsam zugegeben. Man beobachtet die Farbänderung der Lösung von gelb nach rot. Die Reaktionsmischung wurde 1 Tag unter Rühren und N₂-Atmosphäre lichtgeschützt gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte durch Neutralisation mit HCl-Lösung (pH-Kontrolle) und Extrahieren mit CH₂Cl₂. Die organische Phase wird mit H₂O und NaCl-Lösung gewaschen, abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel in Vakuum abdestilliert. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, 3cm x 40cm, angefangen mit Toluol, weiter mit EE die Polarität erhöhen bis Tol/EE 10:1) erhält man 268 mg (18%) gelben Feststoff mit dem Schmelzpunkt bei 173 °C.

¹H NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz):

für a, b, c Fragmenten δ = 8.77 (s, 3H, H-1), 7.88 (d, 3H, H-5, ³J = 15.62 Hz), 7.49 (d, 3H, H-4, ³J = 15.6 Hz), 6.90 (s, 6H, H-7, 7'), 4.00 (m, 18H, α -OCH₂-), 1.77 (m, 18H, β -CH₂-), 1.40, 1.33 (m, 54 H, -CH₂-), 0.90 (m, 27H, -CH₃).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 50.3 MHz):

für a, b, c Fragmente δ = 188.4 (3C, C-3), 152.7 (6C, C-8), 145.8 (3C, C-5), 140.4 (3C, C-9), 138.7 (3C, C-2), 130.6 (3C, C-1), 128.8 (3C, C-4), 119.6 (3C, C-6), 106.5 (6C, C-7), 72.8 (3C, α -OCH₂-para), 68.5 (6C, α -OCH₂-meta), 31.0 (6C, β -CH₂-), 29.6 (3C, β -CH₂-), 28.6, 25.0, 21.8 (je 9C, -CH₂- von Hexyl), 13.0 (9C, -CH₃).

MS (FD):

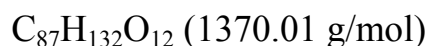
m/z(%) 685.2 (M²⁺), 1369.5 (M⁺, 100), 1370.3 (82.9), 1371.4 (26)

IR(KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960, 2860, 1670, 1600, 1500, 1440, 1280, 1120, 980, 820.

UV/VIS(CH₂Cl₂):

$$\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}, \epsilon_{\max} = 64905 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$$

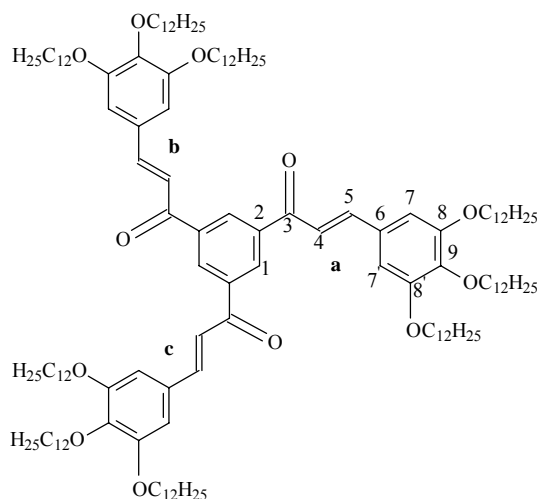


HRMS (ESI):

ber. (M + Na)⁺: 1391.9617

gef. (M + Na)⁺: 1391.9585

9.3.1.4 all-(E)-1,3,5-Tris-(3,4,5-tridodecyloxycinnamoyl)benzol D_c1c



110 mg (0.56 mmol) Triacetylbenzol und 2.59 g (4.0 mmol) 3,4,5-Tridodecyloxybenzaldehyd **A1c** werden in 5 ml MeOH/15 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und bis 40 °C erwärmt. Durch einen Tropftrichter werden 94 mg (1.68 mmol) KOH, gelöst in 10 ml MeOH, langsam zugegeben. Man beobachtet die Farbänderung der Lösung von gelb nach rot. Die Reaktionsmischung wurde 3 Tage unter Rühren und N₂-Atmosphäre lichtgeschützt bei 40 °C gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte durch Neutralisation mit HCl-Lösung (pH-Kontrolle) und Extrahieren mit CH₂Cl₂. Die organische Phase wird mit H₂O und NaCl-Lösung gewaschen, abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, 2.5 cm x 50 cm, Tol/EE 100:1) erhält man 354 mg (30%) eines gelben wachsartigen Stoffes.

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz):

für a, b, c Fragmente $\delta = 8.80$ (s, 3H, H-1), 7.80 (d, 3H, H-5, ³J = 15.12 Hz), 7.46 (d, 3H, H-4, ³J = 15.12 Hz), 6.87 (s, 6H, H-7, 7'), 4.00 (m, 18H, α -OCH₂-), 1.78 (m, 18H, β -CH₂-), 1.46, 1.24 (breite Signale, m, 162H, -CH₂-), 0.85 (m, 27H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 50.3 MHz):

für a, b, c Fragmente $\delta = 189.3$ (3C, C-3), 153,5 (6C, C-8), 147.2 (3C, C-5), 141.5 (3C, C-9), 139.4 (3C, C-2), 129.4 (3C, C-1), 126.9 (3C, C-4), 119.9 (3C, C-6), 107.6 (6C, C-7), 73.7 (3C, $\alpha\text{-OCH}_2\text{-para}$), 69.4 (6C, $-\alpha\text{-OCH}_2\text{-meta}$), 32.0 (6C, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$), 29.71, 29.67, 26.1, 22.7 ($-\text{CH}_2\text{-}$ von Hexyl), 14.1 (9C, $-\text{CH}_3$).

MS (FD):

m/z (%) 1063.5 (M^{2+}), 2124.8 (M^+ , 100), 2127.7

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960, 2860, 1670, 1610, 1510, 1470, 1440, 1280, 1120, 980, 830.

UV/VIS (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$

$\text{C}_{141}\text{H}_{240}\text{O}_{12}$ (2127.5 g/mol)

HRMS (ESI):

ber. $(\text{M} + \text{Na})^+$: 2148.8068

gef. $(\text{M} + \text{Na})^+$: 2148.7986

9.3.2 Chalkonoide Dendrimere der 2. Generation

Allgemeine Vorschrift.

Die angegebene Menge an Triacetylbenzol (TAB), **A_c2_n** (**n** ist **0**, **d**, **c** oder **b**) wird in dem entsprechendem Volumen abs. THF und abs. MeOH unter Argon bei RT vorgelegt (Angaben sind in Tab 9-a dargestellt). Zur Reaktionsmischung wird langsam die Lösung von KOH in MeOH zugetropft. Der Reaktionsverlauf wird durch DC kontrolliert. Nach 7-10 Tage wird die Reaktion aufgearbeitet, mit H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und organische Verbindungen werden mit CHCl₃ extrahiert, die Lösungsmittel in Vakuum abdestilliert. Gemessene ¹H-NMR-Spektren haben außer den Signalen der entsprechenden Dendronen, die im Überschuß angesetzt waren, noch breite Signale, die auf polymerisierte hochmolekulare Verbindungen hindeuten, gezeigt.

Ansatz	D_c2-0	D_c2d	D_c2b	D_c2c
TAB	171.5mg (0.84mmol)	30mg (0.15mmol)	9mg (0.04mmol)	15mg (0.07mmol)
A_c2_n	1.23g (3.36mmol)	300mg (0.55mmol)	212mg (0.22mmol)	515mg (0.36mmol)
CH ₃ OH/THF	16ml/13ml	10ml/5ml	5ml/2ml	5ml/4ml
KOH	140mg (2.52mmol)	12mg (0.21mmol)	10mg (0.18mmol)	16mg (0.29mol)
MeOH	8ml	2ml	1ml	1ml
Zeit/Tage	2	17	10	10

Tab. 9-a. Versuchte Synthese der Dendrimere 2. Generation.

9.4 Photochemie der stilbenenoiden Dendrimere

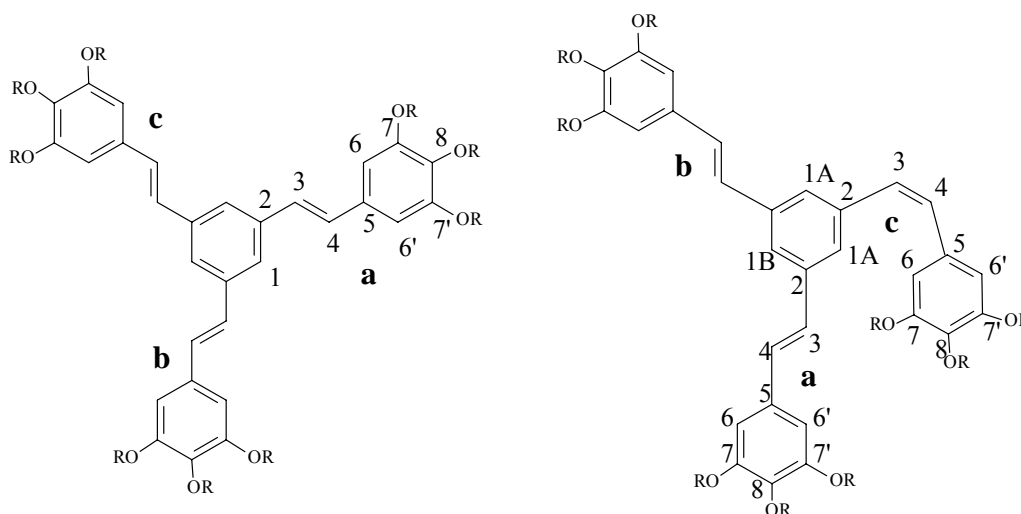
9.4.1 Belichtung unter UV/Vis-Kontrolle

Die vorbereiteten verdünnten Lösungen von **D_s1n** in entsprechenden Konzentrationen (s. Kap. 3) wurden in eine Quarzküvette gefüllt und an einer optischen Bank mit einer Xenon-Lampe (XBO-1000 Watt OFR-Xenonbogenlampe der Fa. OSRAM in einem A-5000Q Lampengehäuse der Fa. AMKO; $\lambda = 300 - 900$ nm) bei einer eingestellten Leistung 600 W durch eine mit Wasser durchflutete Küvette und mit einem Interferenzfilter (Fa. AMKO) unter Rühren belichtet. Filter- und Küvettenhalterung war mit Wasserkühlung ausgestattet. Senkrecht zur Bestrahlungsrichtung wurden nach jeweils angegebenen Zeitintervallen UV/Vis-Spektren aufgenommen. Analog wurden auch vorbereitete Spincoatfilme auf Quarzobjekträger und eine kristalline Probe **D_s1d** mit Diacetylanteil zwischen 2 Quarzobjekträgern belichtet.

9.4.2 Belichtungen unter NMR-Kontrolle

In einem Quarz-NMR-Röhrchen wurden jeweils 10-30 mg Verbindung in 0.75 ml deuteriertem Lösungsmittel CD₂Cl₂ gelöst. Unter langsamen Drehen des NMR-Röhrchen und unter Kühlung mit Pressluft wurden die Proben belichtet (QSL/PYREX-Filter oder Xenon-Lampe/Interferenzfilter). Vor Belichtung und nach bestimmten Belichtungszeiten wurden die NMR-Spektren gemessen.

9.4.2.1 NMR-Daten der *all-trans*- und *mono-cis*-*di-trans*-Isomere von **D_s1b**



R = -C₆H₁₃.

NMR-Daten für all-*trans*-D₅1b:**¹H NMR** (CDCl₃, 600 MHz):

für a, b, c Fragmente $\delta = 7.51$ (s, 3H, H-1), 7.08 (d, 3H, H-4, $^3J = 16.14$ Hz), 7.00 (d, 3H, H-3, $^3J = 16.14$ Hz), 6.74 (s, 6H, H-6,6'), 4.03 (t, 12H, meta- α -OCH₂- von Hexyl), 3.98 (t, 6H, para- α -OCH₂- von Hexyl), 1.81 (m, 18H, β -CH₂- von Hexyl), 1.60-1.20 (m, 54H, -CH₂-), 0.91 (m, 27H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz):

für a, b, c Fragmente $\delta = 153.4$ (6C, C-7,7'), 138.4 (3C, C-8), 138.1 (3C, C-2), 132.4 (3C, C-5), 129.4 (3C, C-4), 127.4 (3C, C-3), 123.6 (3C, C-1), 105.2 (6C, C-6,6'), 73.5, 69.2 (9C, OCH₂), 32.0-22.0 (36C, CH₂), 14.1 (9C, CH₃)

NMR-Daten für mono-*cis*-di-*trans*-D₅1b:**¹H NMR** (CDCl₃, 600 MHz):

$\delta = 7.43$ (s, 1H, H-1B), 7.34 (s, 2H, H-1A), 6.92 (d, 2H, H-4^[a+b], $^3J = 16.26$ Hz), 6.90 (d, 2H, H-3^[a+b], $^3J = 16.32$ Hz), 6.68 (s, 4H, H-6,6'^[a+b]), 6.56 (d, 1H, H-4^[c], $^3J = 12.18$ Hz), 6.51, 6.50 (s+d, 3H, H-6,6'^[c] + H-3^[c]), 4.00 (t, 12H, meta- α -OCH₂- von Hexyl^[a+b]), 3.96 (t, 6H, para- α -OCH₂- von Hexyl^[a+b]), 3.90 (t, 2H, para- α -OCH₂- von Hexyl^[c]), 3.74 (t, 4H, , meta- α -OCH₂- von Hexyl^[c]), 1.75, 1.64 (m, 18H, β -CH₂- von Hexyl^[a+b, c]), 1.60-1.20 (m, 54H, -CH₂-), 0.91 (m, 27H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz):

$\delta = 153.3$ (4C, C-7,7'^[a+b]), 152.9 (2C, C-7,7'^[c]), 138.4 (3C, C-8^[a+b,c]), 138.8 (2C, C-2^[a+b]), 138.7 (1C, C-2^[c]), 132.4 (2C, C-5^[a+b]), 131.8 (1C, C-5^[c]), 130.9 (1C, C-4^[c]), 129.1 (2C, C-4^[a+b]), 128.9 (1C, C-3^[c]), 127.2 (2C, C-3^[a+b]), 125.9 (1C, C-1B), 123.2 (2C, C-1A), 105.6 (2C, C-6,6'^[c]), 105.2 (4C, C-6,6'^[a+b]), 73.5, 69.0 (9C, OCH₂), 32.0-22.0 (36C, CH₂), 14.1 (9C, CH₃).

9.5 Photochemie der chalconoiden Sternverbindungen

9.5.1 Belichtungen unter UV/Vis-Kontrolle

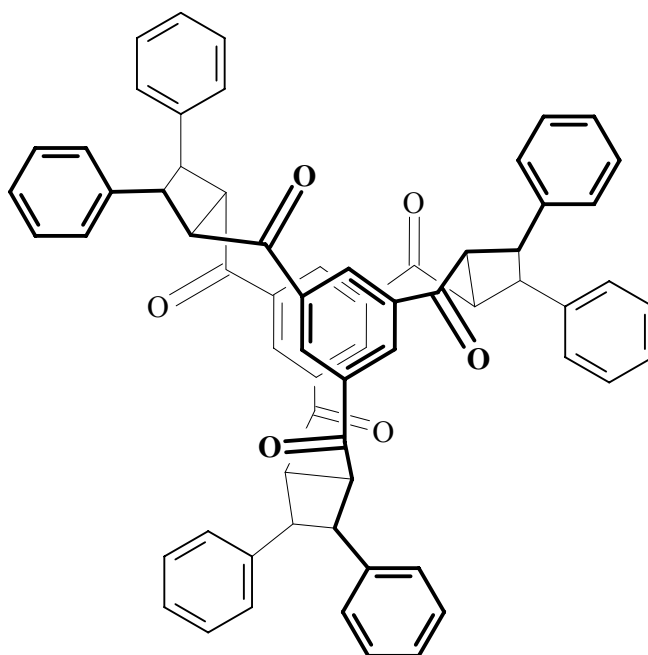
Die Belichtungen der chalconoiden Sternverbindungen im Lösung sowie als Spincoatfilm wurden technisch analog der Belichtungen der stilbenoiden Dendrimere durchgeführt.

9.5.2 Belichtungen unter NMR-Kontrolle

Für Belichtungen der chalconoiden Sternverbindungen unter NMR-Kontrolle wurde auch die Quarz-NMR-Röhrchen und deuterierten Lösungsmittel CD_2Cl_2 , d_6 -Benzol benutzt. Jeweils 10-50 mg Verbindung wurden in 0.75 ml den angegebenen Lösungsmittel angebracht und belichtet. Als Lichtquelle diente entweder Xenon-Lampe mit dem entsprechenden Interferenzfilter (Fa. AMKO) oder QSL mit PYREX-Kantenfilter. Vor Belichtung und nach bestimmten Belichtungszeiten wurden die NMR-Spektren gemessen.

9.5.2.1 Kopf-Kopf-*anti*-Dimer KK-D_c1-0

[4.4.4](1,3,5)Cyclophan von 1,3,5-Tris(3-phenylpropenoyl)benzol D_c1-0



In einem Quarz-NMR-Röhrchen werden 50 mg (0.11 mmol) **D_s1-0** in 0.75 ml CD_2Cl_2 gelöst. Nach 1h30min Belichtung (QSL/PYREX-Kantenfilter) wird Reaktion unterbrochen und ein NMR-Spektrum gemessen. Das Verhältnis

Monomer : Dimer beträgt nach Integration 1 : 4.3. Es wurde durch Ausfällen aus CHCl_3 mit PE 29 mg (58%) weißes Feststoffes erhalten. Schmelzpunkt 248 °C mit Zersetzung.

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

$\delta = 7.81$ (s, 6H, Kernprotonen), 7.20 – 7.40 (m, m, AA'BB'C, 30H, periphere Phenyl), 4.47 (MM' von AA'MM'-System, 6H, β -H Cyclobutanring), 3.90 (AA' von AA'MM'-System, 6H, α -H Cyclobutanring).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz):

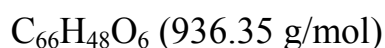
$\delta = 197.8$ (6C, C=O), 140.6, 140.4 (12C, C_q -Phenyl und C_q -Kernring), 131.4 (6C, CH Kernring), 127.4 (6C, *para*-CH Phenyl), 128.9 (12C, *meta*-CH Phenyl), 127.0 (12C, *ortho*-CH Phenyl), 52.9 (6C, α -C Cyclobutanring), 41.7 (6C, β -C Cyclobutanring).

MS (FD):

m/z (%) 468.1 (M^{2+}), 936,3 (100, M^+), 937.3 (90.7), 938.3 (29.8), 939.3 (8.2).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] =



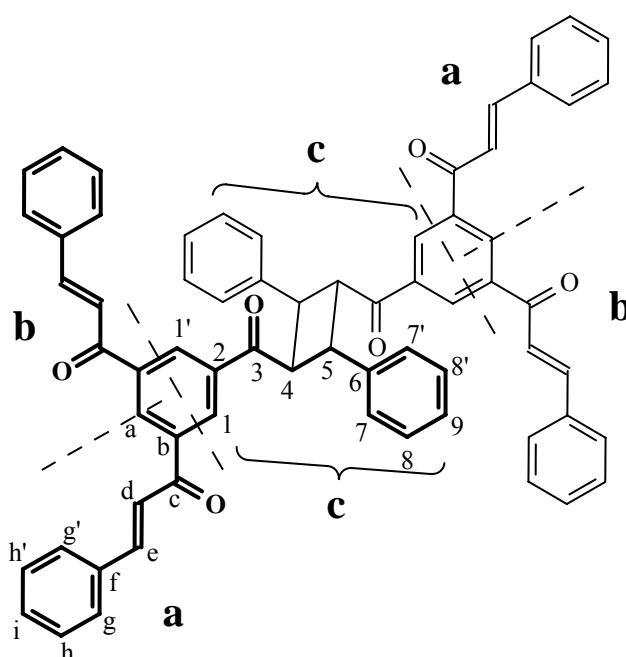
HRMS (ESI):

ber. ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$: 959.3349

gef. ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$: 959.3384

9.5.2.2 Kopf-Schwanz-*anti*-Dimer von Dc1-0 KS-D_c1-0

(*Rel*)-1 β ,3 α -di-{3,5-bis[(*E*)-3-phenylpropenoyl]benzoyl}-2 β ,4 α -diphenyl-cyclobutan



Durch Anreiben der auf 10 x 10 cm² Glasplatten verteilten Schmelzen abgewogener Mengen an **D_c1-0** (260 mg, 0.56 mmol) wurde die Kristallisation eingeleitet. Nach der Belichtung wurde die Substanz von der Glasplatte mit CHCl₃ abgespült und nach Abtrennung polymerer Anteile ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen. Die löslichen Anteile zeigten sich als eine Mischung von Edukt und dimerem Produkt. Die Abtrennung des Dimers von der Ausgangssubstanz für 30 mg der Mischung erfolgte durch präparative chromatographische Reinigung (Platte 20 x 20, Kieselgel, Tol/EE 50:1). Erhaltener weißer Feststoff **KS-D_c1-0** 20 mg (66%) hat Schmelzpunkt ca. 190 °C mit Zersetzung.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ = 8.67 (s, 2H, a-H [a+b]), 8.46 (gesp. s, 4H, 1,1'-H [c]), 7.87 (d, 4H, *trans*-H_β, ³J = 15.8 Hz), 7.68 (m, 8H, *ortho*-H-g,g' [a+b]), 7.52 (d, 4H, *trans*-H_α, ³J = 15.8 Hz), 7.45 (m, 12H, *meta*-H-h,h' und *para*-H-i [a+b]), 7.30 (m, 4H, *ortho*-H-7,7' [c]), 7.12 (m, 4H, *meta*-H-8,8' [c]), 7.01 (m, 2H, *para*-H-9 [c]), 5.16 (BB' von AA'BB'-System, 2H, β-H-5 [c]), 4.94 (AA' von AA'BB'-System, 2H, α-H-4 [c]).

¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz):

δ = 197.7 (2C, C-3 [c]), 188.6 (4C, C-c [a+b]), 146.3 (4C, β-CH_{trans} C-e [a+b]), 138.6 (4C, C-b [a+b]), 138.4 (2C, C-2 [c]), 137.4 (2C, C-6 [c]), 134.4 (4C, C-f [a+b]), 131.7 (2C, C-a [a+b]), 131.4 (4C, C-1 [c]), 131.1 (4C, *para*-C-i [a+b]), 129.0 (8C, *meta*-C-h [a+b]), 128.7 (8C, *ortho*-C-g [a+b]), 128.5 (4C, *meta*-C-8,8' [c]), 128.2 (4C, *ortho*-C-7,7' [c]), 127.4 (2C, *para*-C-9 [c]), 120.9 (4C, α-CH_{trans}-d [a+b]), 51.2 (2C, α-C-4 [c]), 42.3 (2C, β-C-5 [c]).

MS (FD):

m/z (%) 468.1 (M²⁺), 936.4 (100, M⁺), 937.4 (70.0), 938.5 (22.3), 939.3 (2.4).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3060, 2930, 1670, 1606, 1450, 1330, 1175, 1070, 980, 850, 760, 700, 680.

C₆₆H₄₈O₆ (936.35 g/mol)

HRMS (ESI):

ber. (M + Na)⁺: 959.3349

gef. (M + Na)⁺: 959.3353

10 Anhang

10.1 Daten der Röntgenstrukturanalyse des 17

10.1.1 Kristalldaten der Verzweigungseinheit 17

Summenformel	$C_{16}H_{20}O_4$
Molgewicht	$276.32 \text{ g mol}^{-1}$
Absorption	$\mu = 0.72 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße	$0.30 \times 0.35 \times 0.40 \text{ mm}^3$ farbloser Block
Raumgruppe	P bca (orthorhombisch)
Gitterkonstanten	$a = 23.2389(9) \text{ \AA}$
(berechnet aus	$b = 11.7460(5) \text{ \AA}$
25 Reflexen mit	$c = 10.8661(5) \text{ \AA}$
$62^\circ < \theta < 71^\circ$)	$V = 2966.0(2) \text{ \AA}^3$
$z = 8$	$F(000) = 1184$
Temperatur	$22 \text{ }^\circ\text{C}$
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.238 \text{ g cm}^{-3}$

Datensammlung

Diffraktometer	CAD4
Strahlung	Cu-K $_{\alpha}$ Graphitmonochromator
Scan-typ	$\omega/2\theta$
Scan-Breite	$0.9 + 0.15 \cdot \tan(\theta)$
Meßbereich	$2^\circ \leq \theta \leq 73^\circ$
	$0 \leq h \leq 28 \quad 0 \leq k \leq 14 \quad 0 \leq l \leq 13$
Reflexzahl:	
gemessen	2967
unabhängige	2967 ($R_{\text{sigma}} = 0.0212$)
beobachtete	2292 ($ F /\sigma(F) > 4.0$)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur. Intensitätsabfall von ca. 5% mit kubischen Spline korrigiert.
Lösung	Programm: SIR-92(Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren). 196 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.078 \cdot P)^2 + 1.18 \cdot P]$, wobei $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_o^2)/3$. Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend isotrop verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Diskrepanzfaktor	$wR2 = 0.1709$ ($R1 = 0.0589$ für beobachtete Reflexe, 0.0747 für alle Reflexe)
Fitgüte	$S = 1.056$
maximale Änderung der Parameter	$0.001 \cdot \text{e.s.d}$
maximale Peakhöhe in diff.Fouriersynthese	$0.26 - 0.24 \text{ e \AA}^{-3}$

10.1.2 Daten der Röntgenstrukturanalyse für Verzweigungseinheit 17

Tab.1. Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2).

$$U_{\text{äq}} = (1/3) * \sum \sum_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C1	0.41239(9)	0.6392(2)	0.5580(2)	0.0483(6)
C2	0.46754(9)	0.6792(2)	0.5753(2)	0.0506(6)
C3	0.50927(8)	0.6698(2)	0.4844(2)	0.0479(6)
C4	0.49482(9)	0.6180(2)	0.3734(2)	0.0476(6)
C5	0.43915(9)	0.5780(2)	0.3540(2)	0.0482(6)
C6	0.39814(9)	0.5895(2)	0.4466(2)	0.0494(6)
C7	0.3689(1)	0.6525(2)	0.6602(2)	0.0574(7)
O8	0.31593(7)	0.6115(2)	0.6246(2)	0.0744(6)
C9	0.2740(1)	0.6317(3)	0.7199(3)	0.084(1)
C10	0.2912(1)	0.5773(2)	0.8396(2)	0.0617(7)
C11	0.3517(1)	0.6120(4)	0.8658(2)	0.107(2)
O12	0.38946(7)	0.5928(2)	0.7620(2)	0.0882(8)
C13	0.2850(2)	0.4493(3)	0.8260(4)	0.124(2)
C14	0.2517(1)	0.6199(3)	0.9419(3)	0.092(1)
C15	0.56807(9)	0.7168(2)	0.5084(2)	0.0600(7)
C16	0.61350(9)	0.7078(2)	0.4128(2)	0.0637(8)
O17	0.57731(8)	0.7639(3)	0.6059(2)	0.1076(10)
C18	0.4214(1)	0.5249(2)	0.2344(2)	0.0613(7)
C19	0.4657(1)	0.4947(2)	0.1429(2)	0.0735(9)
O20	0.37099(8)	0.5084(2)	0.2131(2)	0.1105(10)

Tab.2. Anisotrope Auslenkungsparameter

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	0.056(1)	0.0427(10)	0.046(1)	-0.0002(8)	0.0080(9)	0.0029(8)
C2	0.062(1)	0.050(1)	0.0398(10)	0.0001(9)	0.0016(9)	-0.0003(8)
C3	0.053(1)	0.048(1)	0.0428(10)	0.0007(8)	-0.0006(8)	0.0051(8)
C4	0.052(1)	0.049(1)	0.0419(10)	0.0044(8)	0.0053(8)	0.0029(8)
C5	0.054(1)	0.0468(10)	0.0438(10)	0.0013(8)	0.0027(8)	0.0001(8)
C6	0.051(1)	0.047(1)	0.050(1)	-0.0018(8)	0.0042(9)	0.0015(8)
C7	0.072(1)	0.047(1)	0.052(1)	-0.0061(10)	0.017(1)	-0.0034(9)
O8	0.0508(9)	0.116(1)	0.0568(9)	0.0031(9)	0.0089(7)	-0.0050(9)
C9	0.064(1)	0.114(2)	0.075(2)	0.016(1)	0.024(1)	0.001(2)
C10	0.065(1)	0.058(1)	0.062(1)	-0.005(1)	0.023(1)	-0.006(1)
C11	0.079(2)	0.195(4)	0.046(1)	-0.043(2)	0.015(1)	-0.004(2)
O12	0.0545(9)	0.164(2)	0.0463(9)	-0.013(1)	0.0033(7)	0.020(1)
C13	0.143(3)	0.063(2)	0.165(3)	-0.002(2)	0.087(3)	0.002(2)
C14	0.106(2)	0.085(2)	0.085(2)	-0.016(2)	0.050(2)	-0.016(2)
C15	0.059(1)	0.073(1)	0.047(1)	-0.005(1)	-0.0046(9)	0.003(1)
C16	0.050(1)	0.079(2)	0.062(1)	-0.003(1)	-0.0008(10)	0.005(1)
O17	0.080(1)	0.179(2)	0.063(1)	-0.038(1)	-0.0001(9)	-0.036(1)
C18	0.063(1)	0.069(1)	0.052(1)	-0.006(1)	0.001(1)	-0.008(1)
C19	0.082(2)	0.085(2)	0.054(1)	-0.007(1)	0.008(1)	-0.019(1)
O20	0.068(1)	0.181(2)	0.083(1)	-0.027(1)	0.001(1)	-0.052(1)

Tab.3. Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome(Å²).

Atom	X	Y	Z	U _{iso}
H2	0.47706	0.71339	0.64980	0.062(6)
H4	0.52242	0.61006	0.31200	0.046(5)
H6	0.36083	0.56352	0.43344	0.049(5)
H7	0.36538	0.73329	0.68145	0.106(10)
H9A	0.23711	0.60152	0.69415	0.133(9)
H9B	0.26971	0.71311	0.73204	0.133(9)
H11A	0.35243	0.69217	0.88717	0.17(1)
H11B	0.36581	0.56938	0.93603	0.17(1)
H13A	0.30275	0.41212	0.89485	0.18(1)
H13B	0.30333	0.42508	0.75126	0.18(1)
H13C	0.24489	0.42973	0.82317	0.18(1)
H14A	0.26060	0.58073	1.01704	0.132(8)
H14B	0.21240	0.60557	0.91976	0.132(8)
H14C	0.25734	0.70020	0.95311	0.132(8)
H16A	0.64804	0.74371	0.44180	0.106(6)
H16B	0.60075	0.74478	0.33892	0.106(6)
H16C	0.62108	0.62896	0.39592	0.106(6)
H19A	0.44782	0.45794	0.07380	0.110(6)
H19B	0.49316	0.44392	0.17956	0.110(6)
H19C	0.48494	0.56245	0.11564	0.110(6)

Tab.4. Bindungslänge [Å] und Bindungswinkel [°].

Atome	Bindungslänge, [Å]	Atome	Bindungswinkel, [°]
C(1)-C(2)	1.378(3)	C(2)-C(1)-C(6)	119.06(18)
C(1)-C(6)	1.385(3)	C(2)-C(1)-C(7)	119.12(18)
C(1)-C(7)	1.510(3)	C(6)-C(1)-C(7)	121.81(18)
C(2)-C(3)	1.389(3)	C(1)-C(2)-C(3)	121.68(18)
C(3)-C(4)	1.393(3)	C(2)-C(3)-C(4)	118.86(18)
C(3)-C(15)	1.497(3)	C(2)-C(3)-C(15)	118.95(18)
C(4)-C(5)	1.392(3)	C(4)-C(3)-C(15)	122.18(18)
C(5)-C(6)	1.393(3)	C(5)-C(4)-C(3)	120.18(18)
C(5)-C(18)	1.499(3)	C(4)-C(5)-C(6)	119.60(18)
C(7)-O(8)	1.377(3)	C(4)-C(5)-C(18)	121.85(18)
C(7)-O(12)	1.394(3)	C(6)-C(5)-C(18)	118.53(18)
O(8)-C(9)	1.441(3)	C(1)-C(6)-C(5)	120.60(19)
C(9)-C(10)	1.503(4)	O(8)-C(7)-O(12)	110.70(18)
C(10)-C(11)	1.490(4)	O(8)-C(7)-C(1)	110.81(17)
C(10)-C(13)	1.518(4)	O(12)-C(7)-C(1)	107.61(18)
C(10)-C(14)	1.526(3)	C(7)-O(8)-C(9)	110.15(19)
C(11)-O(12)	1.446(3)	O(8)-C(9)-C(10)	111.8(2)
C(15)-O(17)	1.214(3)	C(11)-C(10)-C(9)	107.4(2)
C(15)-C(16)	1.485(3)	C(11)-C(10)-C(13)	112.3(3)
C(18)-O(20)	1.209(3)	C(9)-C(10)-C(13)	108.2(3)
C(18)-C(19)	1.475(3)	C(11)-C(10)-C(14)	109.8(2)
		C(9)-C(10)-C(14)	109.3(2)
		C(13)-C(10)-C(14)	109.8(2)

		O(12)-C(11)-C(10)	112.4(2)
		C(7)-O(12)-C(11)	109.4(2)
		O(17)-C(15)-C(16)	121.2(2)
		O(17)-C(15)-C(3)	118.8(2)
		C(16)-C(15)-C(3)	120.03(19)
		O(20)-C(18)-C(19)	120.6(2)
		O(20)-C(18)-C(5)	120.0(2)
		C(19)-C(18)-C(5)	119.5(2)

Tab.5. Torsionswinkel [°].

Atome	Torsionswinkel, [°]	Atome	Torsionswinkel, [°]
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.7(3)	C(7)-O(8)-C(9)-C(10)	-58.1(3)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.71(18)	O(8)-C(9)-C(10)-C(11)	50.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.3(3)	O(8)-C(9)-C(10)-C(13)	-71.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(15)	178.99(18)	O(8)-C(9)-C(10)-C(14)	169.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.9(3)	C(9)-C(10)-C(11)-O(12)	-50.6(4)
C(15)-C(3)-C(4)-C(5)	-178.38(18)	C(13)-C(10)-C(11)-O(12)	68.3(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.4(3)	C(14)-C(10)-C(11)-O(12)	-169.3(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(18)	178.16(19)	O(8)-C(7)-O(12)-C(11)	-64.0(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	1.2(3)	C(1)-C(7)-O(12)-C(11)	174.7(2)
C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	-179.84(18)	C(10)-C(11)-O(12)-C(7)	57.9(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.6(3)	C(2)-C(3)-C(15)-O(17)	-1.4(3)
C(18)-C(5)-C(6)-C(1)	-179.29(18)	C(4)-C(3)-C(15)-O(17)	177.9(2)
C(2)-C(1)-C(7)-O(8)	177.75(18)	C(2)-C(3)-C(15)-C(16)	179.9(2)
C(6)-C(1)-C(7)-O(8)	-1.2(3)	C(4)-C(3)-C(15)-C(16)	-0.8(3)
C(2)-C(1)-C(7)-O(12)	-61.1(2)	C(4)-C(5)-C(18)-O(20)	-167.8(2)
C(6)-C(1)-C(7)-O(12)	120.0(2)	C(6)-C(5)-C(18)-O(20)	10.8(3)
O(12)-C(7)-O(8)-C(9)	64.5(3)	C(4)-C(5)-C(18)-C(19)	11.3(3)
C(1)-C(7)-O(8)-C(9)	-176.2(2)	C(6)-C(5)-C(18)-C(19)	-170.1(2)

10.2 Daten der Röntgenstrukturanalyse der stilbenoide Dendrimere

10.2.1 Kristall- und Messdaten (Tab. 6).

	D_s1d ohne Gast	D_s1d mit Diacetyl T=120K	D_s1a mit Aceton	D_s1a ohne Gast T=200K	D_s1a ohne Gast T=120K
Formel	C ₃₉ H ₄₂ O ₉	C ₃₉ H ₄₂ O ₉ * 3(C ₄ H ₆ O ₂)	C ₅₇ H ₇₈ O ₉ * 2(C ₃ H ₆ O)	C ₅₇ H ₇₈ O ₉	C ₅₇ H ₇₈ O ₉
Molgewicht, (g mol ⁻¹)	654.7	912.99	1023.35	907.20	907.20
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	P 1	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c

Gitterkonstanten					
a(Å)	21.889(3)	9.76890(5)	20.9341(13)	12.570	12.9750(10)
b(Å)	7.4099(14)	14.1803(10)	8.1221(6)	37.437	36.0946(10)
c(Å)	22.483(4)	18.0875(10)	36.294(2)	12.973	22.3778(10)
$\alpha(^{\circ})$	90.0	72.9031(10)	90	90	90
$\beta(^{\circ})$	100.594(8)	87.1362(10)	94.844(6)	118.30	93.325(3)
$\gamma(^{\circ})$	90.0	86.4462(10)	90	90	90
Z	4	2	4	4	8
$d_{\text{rön}}$ (gcm ⁻³)	1.213	1.270	1.105	1.121	1.152
V (Å ³)	3584.4(10)	2387.5(2)	6149.0(7)	5375	10462(2)
Kristallgröße (mm ³)	0.04x0.56x 0.59 farbloser Block	0.08x0.2x0.5 gelbe Nadel	0.26x0.45x 0.83 farbloser Block	0.19x0.33x 0.41 gelbe Platte	0.19x0.33x 0.41 gelbe Platte
Diffraktometer Strahlung	CAD4 Cu-K α	Kappa CCD Mo-K α	CAD4 Cu-K α	Kappa CCD Mo-K α	Kappa CCD Mo-K α
Messbereich	1.5°≤θ≤73.8° h=0→27 k=0→9 l=-28→27	1.5°≤θ≤27.5° h=-12→9 k=-15→18 l=-23→21	1.5°≤θ≤75° h=0→26 k=0→10 l=-45→45	1.5°≤θ≤25.5° h=0→14 k=0→45 l=-15→13	1.5°≤θ≤23.8° h=-16→16 k=-43→43 l=-29→27
Reflexe Gemessen Unabhängige Beobachtete (F _o /δ(F _o)>4)	8061 7256 R _{int} =0.0346	25033 15937 R _{int} =0.1123	12632 12632 R _{int} =0.0713	9790 9645 R _{int} =0.0719	67945 22956 R _{int} =0.1434
Programme	SIR-92, SHELXL-97	DIRDIF, SHELXL-97	SIR-92, SHELXL-97	SIR-92, SHELXL-97	SIR-92, SHELXL-97
Zahl der verf. Parameter	433	1189	668	217 (isotrope Verfeinerung)	1057
Diskrepanzfaktor WR2 R1 S	0.2362 0.0763 1.026	0.2717 0.0894 1.106	0.4051 0.1069 1.022	0.8487 0.3734 0.916	0.5881 0.2410 1.682
Max. Änderung der Parameter *e.s.d.	0.000	0.000	0.000	0.010	0.002
Restelektronen- dichte (eÅ ⁻³)	0.79, -0.38	1.04, -0.60	0.58, -0.21	0.52, -0.89	0.83, -2.72

10.2.2 Daten der Röntgenstrukturanalyse für D_s1d (ohne Gast).

Tab.7. Bindungslängen

Atome	Bindungslänge[Å]	Atome	Bindungslänge[Å]
C(1)-C(6)	1.385(4)	C(23)-C(28)	1.395(4)
C(1)-C(2)	1.392(4)	C(24)-C(25)	1.385(4)
C(1)-C(7)	1.475(4)	C(25)-O(29)	1.357(4)
C(2)-C(3)	1.399(4)	C(25)-C(26)	1.396(5)
C(3)-C(4)	1.394(4)	C(26)-C(27)	1.375(5)
C(3)-C(21)	1.474(4)	C(26)-O(31)	1.387(4)
C(4)-C(5)	1.389(4)	C(27)-O(33)	1.366(4)
C(5)-C(6)	1.396(3)	C(27)-C(28)	1.387(4)
C(5)-C(35)	1.468(4)	O(29)-C(30)	1.422(5)
C(7)-C(8)	1.303(4)	O(31)-C(32)	1.315(6)
C(8)-C(9)	1.485(4)	O(33)-C(34)	1.401(5)

C(9)-C(10)	1.379(4)	C(35)-C(36)	1.323(4)
C(9)-C(14)	1.393(4)	C(36)-C(37)	1.460(4)
C(10)-C(11)	1.397(4)	C(37)-C(38)	1.397(4)
C(11)-C(15)	1.353(3)	C(37)-C(42)	1.399(4)
C(11)-C(12)	1.388(4)	C(38)-C(39)	1.378(4)
C(12)-O(17)	1.381(3)	C(39)-O(43)	1.368(4)
C(12)-C(13)	1.393(4)	C(39)-C(40)	1.399(4)
C(13)-O(19)	1.357(4)	C(40)-O(45)	1.368(4)
C(13)-C(14)	1.403(4)	C(40)-C(41)	1.392(4)
O(15)-C(16)	1.410(4)	C(41)-O(47)	1.371(3)
O(17)-C(18)	1.430(4)	C(41)-C(42)	1.375(4)
O(19)-C(20)	1.420(4)	O(43)-C(44)	1.415(4)
C(21)-C(22)	1.330(4)	O(45)-C(46)	1.421(6)
C(22)-C(23)	1.468(4)	O(47)-C(48)	1.413(4)
C(23)-C(24)	1.383(4)		

Tab. 8. Bindungswinkel.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C(6)-C(1)-C(2)	118.5(2)	C(28)-C(23)-C(22)	117.7(3)
C(6)-C(1)-C(7)	117.7(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.1(3)
C(2)-C(1)-C(7)	123.8(3)	O(29)-C(25)-C(24)	124.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	121.1(3)	O(29)-C(25)-C(26)	115.8(3)
C(4)-C(3)-C(2)	118.3(3)	C(24)-C(25)-C(26)	120.1(3)
C(4)-C(3)-C(21)	121.6(2)	C(27)-C(26)-O(31)	119.7(3)
C(2)-C(3)-C(21)	120.0(3)	C(27)-C(26)-C(25)	119.8(3)
C(5)-C(4)-C(3)	122.1(2)	O(31)-C(26)-C(25)	120.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)	117.5(3)	O(33)-C(27)-C(26)	115.8(3)
C(4)-C(5)-C(35)	122.9(2)	O(33)-C(27)-C(28)	123.9(3)
C(6)-C(5)-C(35)	119.6(3)	C(26)-C(27)-C(28)	120.3(3)
C(1)-C(6)-C(5)	122.4(3)	C(27)-C(28)-C(23)	119.9(3)
C(8)-C(7)-C(1)	129.0(3)	C(25)-O(29)-C(30)	118.3(3)
C(7)-C(8)-C(9)	125.2(3)	C(32)-O(31)-C(26)	115.7(5)
C(10)-C(9)-C(14)	120.0(3)	C(27)-O(33)-C(34)	118.7(3)
C(10)-C(9)-C(8)	119.2(3)	C(36)-C(35)-C(5)	126.0(3)
C(14)-C(9)-C(8)	120.9(3)	C(35)-C(36)-C(37)	127.4(3)
C(9)-C(10)-C(11)	120.6(3)	C(38)-C(37)-C(42)	118.8(3)
O(15)-C(11)-C(12)	115.2(2)	C(38)-C(37)-C(36)	123.6(2)
O(15)-C(11)-C(10)	124.9(3)	C(42)-C(37)-C(36)	117.6(3)
C(12)-C(11)-C(10)	119.8(3)	C(39)-C(38)-C(37)	120.4(3)
O(17)-C(12)-C(11)	118.8(3)	O(43)-C(39)-C(38)	124.9(3)
O(17)-C(12)-C(13)	121.1(3)	O(43)-C(39)-C(40)	114.3(3)
C(11)-C(12)-C(13)	119.9(2)	C(38)-C(39)-C(40)	120.8(3)
O(19)-C(13)-C(12)	115.3(2)	O(45)-C(40)-C(41)	119.3(3)
O(19)-C(13)-C(14)	124.9(3)	O(45)-C(40)-C(39)	122.0(3)
C(12)-C(13)-C(14)	119.9(3)	C(41)-C(40)-C(39)	118.5(3)
C(9)-C(14)-C(13)	119.8(3)	O(47)-C(41)-C(42)	124.5(3)
C(11)-O(15)-C(16)	118.7(2)	O(47)-C(41)-C(40)	114.6(3)
C(12)-O(17)-C(18)	115.4(2)	C(42)-C(41)-C(40)	120.9(3)

C(13)-O(19)-C(20)	118.3(2)	C(41)-C(42)-C(37)	120.5(3)
C(22)-C(21)-C(3)	124.4(3)	C(39)-O(43)-C(44)	118.1(3)
C(21)-C(22)-C(23)	127.7(3)	C(40)-O(45)-C(46)	114.2(3)
C(24)-C(23)-C(28)	119.8(3)	C(41)-O(47)-C(48)	117.0(3)
C(24)-C(23)-C(22)	122.5(3)		

Tab. 9. Torsionswinkel.

Atome	Torsionswinkel [°]	Atome	Torsionswinkel [°]
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.4(5)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.6(6)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.1(3)	O(29)-C(25)-C(26)-C(27)	-176.9(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.5(5)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	3.2(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(21)	179.5(3)	O(29)-C(25)-C(26)-O(31)	10.0(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.8(5)	C(24)-C(25)-C(26)-O(31)	-169.9(4)
C(21)-C(3)-C(4)-C(5)	-179.8(3)	O(31)-C(26)-C(27)-O(33)	-9.6(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.0(5)	C(25)-C(26)-C(27)-O(33)	177.2(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(35)	180.0(3)	O(31)-C(26)-C(27)-C(28)	169.4(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.5(5)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-3.7(6)
C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	178.3(3)	O(33)-C(27)-C(28)-C(23)	-179.3(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.2(5)	C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	1.7(5)
C(35)-C(5)-C(6)-C(1)	-178.8(3)	C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	0.9(5)
C(6)-C(1)-C(7)-C(8)	162.6(3)	C(22)-C(23)-C(28)-C(27)	178.5(3)
C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	-18.7(5)	C(24)-C(25)-O(29)-C(30)	-10.0(7)
C(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.8(3)	C(26)-C(25)-O(29)-C(30)	170.1(5)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	166.8(3)	C(27)-C(26)-O(31)-C(32)	105.3(5)
C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	-12.1(5)	C(25)-C(26)-O(31)-C(32)	-81.6(6)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	0.1(5)	C(26)-C(27)-O(33)-C(34)	178.4(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-178.8(3)	C(28)-C(27)-O(33)-C(34)	-0.6(6)
C(9)-C(10)-C(11)-O(15)	179.4(3)	C(4)-C(5)-C(35)-C(36)	-12.4(5)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.5(5)	C(6)-C(5)-C(35)-C(36)	166.5(3)
O(15)-C(11)-C(12)-O(17)	-2.6(4)	C(5)-C(35)-C(36)-C(37)	174.6(3)
C(10)-C(11)-C(12)-O(17)	177.3(3)	C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	17.7(5)
O(15)-C(11)-C(12)-C(13)	-178.2(3)	C(35)-C(36)-C(37)-C(42)	-159.9(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.7(5)	C(42)-C(37)-C(38)-C(39)	1.2(5)
O(17)-C(12)-C(13)-O(19)	2.0(4)	C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-176.4(3)
C(11)-C(12)-C(13)-O(19)	177.5(3)	C(37)-C(38)-C(39)-O(43)	-179.2(3)
O(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-178.0(3)	C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	2.0(5)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-2.5(5)	O(43)-C(39)-C(40)-O(45)	1.9(5)
C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	-0.9(5)	C(38)-C(39)-C(40)-O(45)	-179.2(3)
C(8)-C(9)-C(14)-C(13)	178.0(3)	O(43)-C(39)-C(40)-C(41)	178.4(3)
O(19)-C(13)-C(14)-C(9)	-177.9(3)	C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	-2.8(5)
C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	2.1(5)	O(45)-C(40)-C(41)-O(47)	-3.4(5)
C(12)-C(11)-O(15)-C(16)	175.6(4)	C(39)-C(40)-C(41)-O(47)	180.0(3)
C(10)-C(11)-O(15)-C(16)	-4.3(5)	O(45)-C(40)-C(41)-C(42)	176.8(3)
C(11)-C(12)-O(17)-C(18)	117.1(3)	C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	0.3(5)
C(13)-C(12)-O(17)-C(18)	-67.4(4)	O(47)-C(41)-C(42)-C(37)	-176.7(3)
C(12)-C(13)-O(19)-C(20)	-177.7(3)	C(40)-C(41)-C(42)-C(37)	3.0(5)
C(14)-C(13)-O(19)-C(20)	2.3(5)	C(38)-C(37)-C(42)-C(41)	-3.7(5)
C(4)-C(3)-C(21)-C(22)	-16.5(5)	C(36)-C(37)-C(42)-C(41)	174.0(3)

C(2)-C(3)-C(21)-C(22)	165.5(3)	C(38)-C(39)-O(43)-C(44)	3.0(5)
C(3)-C(21)-C(22)-C(23)	177.8(3)	C(40)-C(39)-O(43)-C(44)	-178.2(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-4.7(6)	C(41)-C(40)-O(45)-C(46)	110.6(4)
C(21)-C(22)-C(23)-C(28)	177.8(3)	C(39)-C(40)-O(45)-C(46)	-73.0(5)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-1.4(5)	C(42)-C(41)-O(47)-C(48)	2.1(6)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-178.9(3)	C(40)-C(41)-O(47)-C(48)	-177.6(4)
C(23)-C(24)-C(25)-O(29)	179.4(4)		

10.2.3 Daten der Röntgenstrukturanalyse für D₅1d (mit Diacetyl als Gast).

Struktur enthält 2 unabhängige Moleküle (in Tabellen A und B gekennzeichnet), die nahezu zentrosymmetrisch zueinander sind. Pro Molekül kristallisieren 3 Moleküle Diacetyl mit aus.

Tab.10. Bindungslängen

Atome	Bindungslänge[Å]	Atome	Bindungslänge[Å]
C(1A)-C(6A)	1.385(9)	C(1B)-C(2B)	1.390(9)
C(1A)-C(2A)	1.392(9)	C(1B)-C(6B)	1.394(9)
C(1A)-C(7A)	1.481(9)	C(1B)-C(7B)	1.487(8)
C(2A)-C(3A)	1.412(9)	C(2B)-C(3B)	1.409(9)
C(3A)-C(4A)	1.396(9)	C(3B)-C(4B)	1.383(9)
C(3A)-C(35A)	1.454(9)	C(3B)-C(35B)	1.467(9)
C(4A)-C(5A)	1.389(9)	C(4B)-C(5B)	1.386(8)
C(5A)-C(6A)	1.407(9)	C(5B)-C(6B)	1.400(9)
C(5A)-C(21A)	1.484(8)	C(5B)-C(21B)	1.488(8)
C(7A)-C(8A)	1.321(9)	C(7B)-C(8B)	1.335(9)
C(8A)-C(9A)	1.477(9)	C(8B)-C(9B)	1.442(9)
C(9A)-C(14A)	1.391(9)	C(9B)-C(14B)	1.402(9)
C(9A)-C(10A)	1.407(9)	C(9B)-C(10B)	1.423(9)
C(10A)-C(11A)	1.384(9)	C(10B)-C(11B)	1.381(9)
C(11A)-O(15A)	1.365(8)	C(11B)-O(15B)	1.366(8)
C(11A)-C(12A)	1.383(10)	C(11B)-C(12B)	1.393(9)
C(12A)-O(17A)	1.379(8)	C(12B)-O(17B)	1.375(8)
C(12A)-C(13A)	1.402(10)	C(12B)-C(13B)	1.388(9)
C(13A)-O(19A)	1.371(8)	C(13B)-O(19B)	1.376(8)
C(13A)-C(14A)	1.388(9)	C(13B)-C(14B)	1.392(9)
O(15A)-C(16A)	1.425(8)	O(15B)-C(16B)	1.451(8)
O(17A)-C(18A)	1.451(8)	O(17B)-C(18B)	1.441(9)
O(19A)-C(20A)	1.430(9)	O(19B)-C(20B)	1.439(8)
C(21A)-C(22A)	1.339(9)	C(21B)-C(22B)	1.329(9)
C(22A)-C(23A)	1.457(9)	C(22B)-C(23B)	1.456(9)
C(23A)-C(28A)	1.399(9)	C(23B)-C(24B)	1.378(9)
C(23A)-C(24A)	1.420(9)	C(23B)-C(28B)	1.420(9)
C(24A)-C(25A)	1.386(9)	C(24B)-C(25B)	1.392(9)
C(25A)-O(29A)	1.365(8)	C(25B)-O(29B)	1.374(8)
C(25A)-C(26A)	1.423(9)	C(25B)-C(26B)	1.384(9)
C(26A)-C(27A)	1.376(10)	C(26B)-O(31B)	1.387(7)
C(26A)-O(31A)	1.376(7)	C(26B)-C(27B)	1.399(10)

C(27A)-O(33A)	1.365(8)	C(27B)-C(28B)	1.369(9)
C(27A)-C(28A)	1.392(9)	C(27B)-O(33B)	1.370(8)
O(29A)-C(30A)	1.423(9)	O(29B)-C(30B)	1.440(8)
O(31A)-C(32A)	1.443(8)	O(31B)-C(32B)	1.446(8)
O(33A)-C(34A)	1.453(9)	O(33B)-C(34B)	1.440(8)
C(35A)-C(36A)	1.342(9)	C(35B)-C(36B)	1.327(9)
C(36A)-C(37A)	1.473(8)	C(36B)-C(37B)	1.462(9)
C(37A)-C(42A)	1.399(9)	C(37B)-C(42B)	1.379(9)
C(37A)-C(38A)	1.404(9)	C(37B)-C(38B)	1.422(9)
C(38A)-C(39A)	1.397(9)	C(38B)-C(39B)	1.387(9)
C(39A)-O(43A)	1.374(8)	C(39B)-O(43B)	1.379(8)
C(39A)-C(40A)	1.407(9)	C(39B)-C(40B)	1.400(10)
C(40A)-O(45A)	1.374(7)	C(40B)-O(45B)	1.359(8)
C(40A)-C(41A)	1.389(9)	C(40B)-C(41B)	1.416(10)
C(41A)-O(47A)	1.374(8)	C(41B)-O(47B)	1.370(8)
C(41A)-C(42A)	1.403(9)	C(41B)-C(42B)	1.378(9)
O(43A)-C(44A)	1.455(8)	O(43B)-C(44B)	1.414(9)
O(45A)-C(46A)	1.447(8)	O(45B)-C(46B)	1.430(8)
O(47A)-C(48A)	1.434(9)	O(47B)-C(48B)	1.440(9)
C(50A)-C(52A)	1.548(14)	C(50B)-C(52B)	1.481(14)
O(51A)-C(52A)	1.210(10)	O(51B)-C(52B)	1.291(14)
C(52A)-C(53A)	1.493(13)	C(52B)-C(53B)	1.460(16)
C(53A)-O(55A)	1.235(12)	C(53B)-O(55B)	1.297(15)
C(53A)-C(54A)	1.537(15)	C(53B)-C(54B)	1.453(14)
C(56A)-C(58A)	1.526(13)	C(56B)-C(58B)	1.485(11)
O(57A)-C(58A)	1.206(11)	O(57B)-C(58B)	1.224(9)
C(58A)-C(59A)	1.522(13)	C(58B)-C(59B)	1.530(12)
C(59A)-O(61A)	1.220(10)	C(59B)-O(61B)	1.195(11)
C(59A)-C(60A)	1.508(12)	C(59B)-C(60B)	1.499(13)
C(62A)-C(64A)	1.515(11)	C(62B)-C(64B)	1.546(16)
O(63A)-C(64A)	1.225(10)	O(63B)-C(64B)	1.238(13)
C(64A)-C(65A)	1.488(11)	C(64B)-C(65B)	1.398(15)
C(65A)-O(67A)	1.247(9)	C(65B)-O(67B)	1.244(12)
C(65A)-C(66A)	1.525(11)	C(65B)-C(66B)	1.621(16)

Tab.11. Bindungswinkel.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C(6A)-C(1A)-C(2A)	119.1(6)	C(2B)-C(1B)-C(6B)	119.6(5)
C(6A)-C(1A)-C(7A)	119.4(6)	C(2B)-C(1B)-C(7B)	122.0(6)
C(2A)-C(1A)-C(7A)	121.5(6)	C(6B)-C(1B)-C(7B)	118.4(5)
C(1A)-C(2A)-C(3A)	121.7(6)	C(1B)-C(2B)-C(3B)	120.5(5)
C(4A)-C(3A)-C(2A)	117.6(6)	C(4B)-C(3B)-C(2B)	118.5(6)
C(4A)-C(3A)-C(35A)	124.5(6)	C(4B)-C(3B)-C(35B)	124.2(6)
C(2A)-C(3A)-C(35A)	117.8(6)	C(2B)-C(3B)-C(35B)	117.3(5)
C(5A)-C(4A)-C(3A)	121.6(6)	C(3B)-C(4B)-C(5B)	122.1(6)
C(4A)-C(5A)-C(6A)	119.2(5)	C(4B)-C(5B)-C(6B)	118.7(5)
C(4A)-C(5A)-C(21A)	118.8(6)	C(4B)-C(5B)-C(21B)	120.5(5)
C(6A)-C(5A)-C(21A)	122.0(6)	C(6B)-C(5B)-C(21B)	120.8(5)

C(1A)-C(6A)-C(5A)	120.7(6)	C(1B)-C(6B)-C(5B)	120.5(6)
C(8A)-C(7A)-C(1A)	126.4(6)	C(8B)-C(7B)-C(1B)	127.1(6)
C(7A)-C(8A)-C(9A)	128.8(6)	C(7B)-C(8B)-C(9B)	126.5(6)
C(14A)-C(9A)-C(10A)	120.1(6)	C(14B)-C(9B)-C(10B)	119.0(6)
C(14A)-C(9A)-C(8A)	118.1(6)	C(14B)-C(9B)-C(8B)	123.6(6)
C(10A)-C(9A)-C(8A)	121.8(6)	C(10B)-C(9B)-C(8B)	117.5(6)
C(11A)-C(10A)-C(9A)	119.0(6)	C(11B)-C(10B)-C(9B)	119.6(6)
O(15A)-C(11A)-C(12A)	114.5(6)	O(15B)-C(11B)-C(10B)	124.5(6)
O(15A)-C(11A)-C(10A)	124.2(6)	O(15B)-C(11B)-C(12B)	114.4(6)
C(12A)-C(11A)-C(10A)	121.3(6)	C(10B)-C(11B)-C(12B)	121.1(6)
O(17A)-C(12A)-C(11A)	120.5(6)	O(17B)-C(12B)-C(13B)	119.7(6)
O(17A)-C(12A)-C(13A)	119.7(6)	O(17B)-C(12B)-C(11B)	120.8(6)
C(11A)-C(12A)-C(13A)	119.7(6)	C(13B)-C(12B)-C(11B)	119.6(6)
O(19A)-C(13A)-C(14A)	124.1(6)	O(19B)-C(13B)-C(12B)	115.3(6)
O(19A)-C(13A)-C(12A)	116.2(6)	O(19B)-C(13B)-C(14B)	124.1(6)
C(14A)-C(13A)-C(12A)	119.7(6)	C(12B)-C(13B)-C(14B)	120.5(6)
C(13A)-C(14A)-C(9A)	120.3(6)	C(13B)-C(14B)-C(9B)	120.2(6)
C(11A)-O(15A)-C(16A)	117.5(5)	C(11B)-O(15B)-C(16B)	117.5(5)
C(12A)-O(17A)-C(18A)	111.8(5)	C(12B)-O(17B)-C(18B)	111.7(5)
C(13A)-O(19A)-C(20A)	118.5(5)	C(13B)-O(19B)-C(20B)	118.3(5)
C(22A)-C(21A)-C(5A)	125.4(6)	C(22B)-C(21B)-C(5B)	126.0(6)
C(21A)-C(22A)-C(23A)	126.7(6)	C(21B)-C(22B)-C(23B)	128.8(6)
C(28A)-C(23A)-C(24A)	118.6(6)	C(24B)-C(23B)-C(28B)	119.4(6)
C(28A)-C(23A)-C(22A)	118.3(6)	C(24B)-C(23B)-C(22B)	118.4(6)
C(24A)-C(23A)-C(22A)	123.1(6)	C(28B)-C(23B)-C(22B)	122.2(6)
C(25A)-C(24A)-C(23A)	120.0(6)	C(23B)-C(24B)-C(25B)	120.1(6)
O(29A)-C(25A)-C(24A)	124.7(6)	O(29B)-C(25B)-C(26B)	115.0(6)
O(29A)-C(25A)-C(26A)	115.2(6)	O(29B)-C(25B)-C(24B)	124.5(6)
C(24A)-C(25A)-C(26A)	120.2(6)	C(26B)-C(25B)-C(24B)	120.4(6)
C(27A)-C(26A)-O(31A)	121.6(6)	C(25B)-C(26B)-O(31B)	120.2(6)
C(27A)-C(26A)-C(25A)	119.5(6)	C(25B)-C(26B)-C(27B)	119.7(6)
O(31A)-C(26A)-C(25A)	118.8(6)	O(31B)-C(26B)-C(27B)	120.1(6)
O(33A)-C(27A)-C(26A)	115.4(5)	C(28B)-C(27B)- O(33B)	125.3(6)
O(33A)-C(27A)-C(28A)	124.0(6)	C(28B)-C(27B)-C(26B)	120.2(6)
C(26A)-C(27A)-C(28A)	120.5(6)	O(33B)-C(27B)-C(26B)	114.5(5)
C(27A)-C(28A)-C(23A)	121.1(6)	C(27B)-C(28B)-C(23B)	120.0(6)
C(25A)-O(29A)-C(30A)	117.3(5)	C(25B)-O(29B)-C(30B)	117.5(5)
C(26A)-O(31A)-C(32A)	112.8(5)	C(26B)-O(31B)-C(32B)	113.2(5)
C(27A)-O(33A)-C(34A)	117.1(5)	C(27B)-O(33B)-C(34B)	115.8(5)
C(36A)-C(35A)-C(3A)	126.6(6)	C(36B)-C(35B)-C(3B)	127.3(6)
C(35A)-C(36A)-C(37A)	125.2(6)	C(35B)-C(36B)-C(37B)	126.9(6)
C(42A)-C(37A)-C(38A)	119.9(6)	C(42B)-C(37B)-C(38B)	119.5(6)
C(42A)-C(37A)-C(36A)	121.8(6)	C(42B)-C(37B)-C(36B)	118.6(6)
C(38A)-C(37A)-C(36A)	118.3(6)	C(38B)-C(37B)-C(36B)	121.9(6)
C(39A)-C(38A)-C(37A)	120.1(6)	C(39B)-C(38B)-C(37B)	118.3(6)
O(43A)-C(39A)-C(38A)	124.3(6)	O(43B)-C(39B)-C(38B)	123.0(6)
O(43A)-C(39A)-C(40A)	115.4(5)	O(43B)-C(39B)-C(40B)	114.7(6)
C(38A)-C(39A)-C(40A)	120.3(6)	C(38B)-C(39B)-C(40B)	122.3(6)
O(45A)-C(40A)-C(41A)	120.1(6)	O(45B)-C(40B)-C(39B)	120.0(6)

O(45A)-C(40A)-C(39A)	120.8(6)	O(45B)-C(40B)-C(41B)	122.1(6)
C(41A)-C(40A)-C(39A)	119.0(6)	C(39B)-C(40B)-C(41B)	117.8(6)
O(47A)-C(41A)-C(40A)	115.4(5)	O(47B)-C(41B)-C(42B)	125.7(5)
O(47A)-C(41A)-C(42A)	123.2(6)	O(47B)-C(41B)-C(40B)	114.4(6)
C(40A)-C(41A)-C(42A)	121.4(6)	C(42B)-C(41B)-C(40B)	119.9(6)
C(37A)-C(42A)-C(41A)	119.2(6)	C(41B)-C(42B)-C(37B)	121.8(6)
C(39A)-O(43A)-C(44A)	117.3(5)	C(39B)-O(43B)-C(44B)	117.9(5)
C(40A)-O(45A)-C(46A)	115.1(5)	C(40B)-O(45B)-C(46B)	114.7(5)
C(41A)-O(47A)-C(48A)	117.8(5)	C(41B)-O(47B)-C(48B)	116.0(5)
O(51A)-C(52A)-C(53A)	118.7(10)	O(51B)-C(52B)-C(53B)	111.8(11)
O(51A)-C(52A)-C(50A)	124.7(9)	O(51B)-C(52B)-C(50B)	126.9(11)
C(53A)-C(52A)-C(50A)	116.6(9)	C(53B)-C(52B)-C(50B)	121.3(12)
O(55A)-C(53A)-C(52A)	118.1(11)	O(55B)-C(53B)-C(54B)	125.6(11)
O(55A)-C(53A)-C(54A)	126.7(10)	O(55B)-C(53B)-C(52B)	112.2(10)
C(52A)-C(53A)-C(54A)	115.2(9)	C(54B)-C(53B)-C(52B)	122.2(13)
O(57A)-C(58A)-C(59A)	117.8(9)	O(57B)-C(58B)-C(59B)	123.5(8)
O(57A)-C(58A)-C(56A)	129.3(9)	O(57B)-C(58B)-C(56B)	119.7(8)
C(59A)-C(58A)-C(56A)	112.9(9)	C(56B)-C(58B)-C(59B)	116.9(7)
O(61A)-C(59A)-C(60A)	126.9(8)	O(61B)-C(59B)-C(60B)	126.0(9)
O(61A)-C(59A)-C(58A)	119.1(9)	O(61B)-C(59B)-C(58B)	118.4(9)
C(60A)-C(59A)-C(58A)	114.0(8)	C(60B)-C(59B)-C(58B)	115.5(8)
O(63A)-C(64A)-C(65A)	117.2(8)	O(63B)-C(64B)-C(65B)	117.0(14)
O(63A)-C(64A)-C(62A)	127.7(8)	O(63B)-C(64B)-C(62B)	136.6(13)
C(65A)-C(64A)-C(62A)	115.0(8)	C(65B)-C(64B)-C(62B)	106.1(11)
O(67A)-C(65A)-C(64A)	119.8(8)	O(67B)-C(65B)-C(64B)	123.4(14)
O(67A)-C(65A)-C(66A)	121.9(8)	O(67B)-C(65B)-C(66B)	126.7(12)
C(64A)-C(65A)-C(66A)	118.2(7)	C(64B)-C(65B)-C(66B)	109.2(10)

Tab.12. Torsionswinkel.

Atome Molekül A	Torsions- winkel [°]	Atome Molekül B	Torsions- winkel [°]
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	1.6(9)	C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.0(9)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	178.5(6)	C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.2(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.4(9)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(9)
C(1)-C(2)-C(3)-C(35)	-178.7(6)	C(1)-C(2)-C(3)-C(35)	179.7(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.5(9)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.2(9)
C(35)-C(3)-C(4)-C(5)	177.7(6)	C(35)-C(3)-C(4)-C(5)	-178.6(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.3(9)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.1(9)
C(3)-C(4)-C(5)-C(21)	-178.9(6)	C(3)-C(4)-C(5)-C(21)	178.7(6)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1.8(9)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	1.2(9)
C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	-178.8(6)	C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	179.4(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.9(9)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.2(9)
C(21)-C(5)-C(6)-C(1)	-180.0(6)	C(21)-C(5)-C(6)-C(1)	-180.0(6)
C(6)-C(1)-C(7)-C(8)	-175.4(6)	C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	-6.4(10)
C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	7.6(10)	C(6)-C(1)-C(7)-C(8)	175.4(6)
C(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-180.0(6)	C(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.7(6)
C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	175.2(7)	C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	5.0(10)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-3.8(10)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-175.8(6)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	0.7(9)	C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.6(9)

C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	179.6(6)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-179.8(6)
C(9)-C(10)-C(11)-O(15)	178.9(6)	C(9)-C(10)-C(11)-O(15)	-179.4(6)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.2(10)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.3(10)
O(15)-C(11)-C(12)-O(17)	2.9(9)	O(15)-C(11)-C(12)-O(17)	0.1(9)
C(10)-C(11)-C(12)-O(17)	-178.3(6)	C(10)-C(11)-C(12)-O(17)	-179.6(6)
O(15)-C(11)-C(12)-C(13)	-179.8(6)	O(15)-C(11)-C(12)-C(13)	-179.7(6)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.9(10)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.6(10)
O(17)-C(12)-C(13)-O(19)	-2.7(9)	O(17)-C(12)-C(13)-O(19)	0.1(9)
C(11)-C(12)-C(13)-O(19)	180.0(6)	C(11)-C(12)-C(13)-O(19)	179.9(6)
O(17)-C(12)-C(13)-C(14)	178.2(6)	O(17)-C(12)-C(13)-C(14)	179.1(6)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.8(10)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.1(10)
O(19)-C(13)-C(14)-C(9)	-179.1(6)	O(19)-C(13)-C(14)-C(9)	179.6(6)
C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	0.0(10)	C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	0.8(10)
C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	-0.8(10)	C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	0.1(10)
C(8)-C(9)-C(14)-C(13)	-179.8(6)	C(8)-C(9)-C(14)-C(13)	179.3(6)
C(12)-C(11)-O(15)-C(16)	177.3(6)	C(10)-C(11)-O(15)-C(16)	-0.5(9)
C(10)-C(11)-O(15)-C(16)	-1.6(9)	C(12)-C(11)-O(15)-C(16)	179.7(6)
C(11)-C(12)-O(17)-C(18)	-98.6(7)	C(13)-C(12)-O(17)-C(18)	-88.2(7)
C(13)-C(12)-O(17)-C(18)	84.1(8)	C(11)-C(12)-O(17)-C(18)	92.0(7)
C(14)-C(13)-O(19)-C(20)	15.2(10)	C(12)-C(13)-O(19)-C(20)	167.9(6)
C(12)-C(13)-O(19)-C(20)	-164.0(6)	C(14)-C(13)-O(19)-C(20)	-11.0(10)
C(4)-C(5)-C(21)-C(22)	175.4(6)	C(4)-C(5)-C(21)-C(22)	179.9(6)
C(6)-C(5)-C(21)-C(22)	-3.8(10)	C(6)-C(5)-C(21)-C(22)	-0.3(10)
C(5)-C(21)-C(22)-C(23)	178.1(6)	C(5)-C(21)-C(22)-C(23)	-178.4(6)
C(21)-C(22)-C(23)-C(28)	-170.5(7)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	172.5(7)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	7.9(11)	C(21)-C(22)-C(23)-C(28)	-6.2(11)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	2.3(9)	C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	3.3(9)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-176.0(6)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-175.4(6)
C(23)-C(24)-C(25)-O(29)	-178.0(6)	C(23)-C(24)-C(25)-O(29)	-179.3(6)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	1.1(9)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.7(10)
O(29)-C(25)-C(26)-C(27)	175.2(6)	O(29)-C(25)-C(26)-O(31)	-6.1(9)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-3.9(9)	C(24)-C(25)-C(26)-O(31)	175.2(6)
O(29)-C(25)-C(26)-O(31)	-8.3(8)	O(29)-C(25)-C(26)-C(27)	175.7(6)
C(24)-C(25)-C(26)-O(31)	172.5(6)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-3.1(10)
O(31)-C(26)-C(27)-O(33)	5.2(9)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	4.1(10)
C(25)-C(26)-C(27)-O(33)	-178.5(6)	O(31)-C(26)-C(27)-C(28)	-174.1(6)
O(31)-C(26)-C(27)-C(28)	-173.0(6)	C(25)-C(26)-C(27)-O(33)	-176.8(6)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	3.3(10)	O(31)-C(26)-C(27)-O(33)	4.9(9)
O(33)-C(27)-C(28)-C(23)	-177.9(6)	O(33)-C(27)-C(28)-C(23)	179.6(6)
C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	0.1(10)	C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	-1.4(10)
C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	-3.0(10)	C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	-2.3(9)
C(22)-C(23)-C(28)-C(27)	175.5(6)	C(22)-C(23)-C(28)-C(27)	176.4(6)
C(24)-C(25)-O(29)-C(30)	0.5(9)	C(26)-C(25)-O(29)-C(30)	-174.0(6)
C(26)-C(25)-O(29)-C(30)	-178.7(6)	C(24)-C(25)-O(29)-C(30)	4.7(10)
C(27)-C(26)-O(31)-C(32)	-81.8(8)	C(25)-C(26)-O(31)-C(32)	83.4(7)
C(25)-C(26)-O(31)-C(32)	101.9(7)	C(27)-C(26)-O(31)-C(32)	-98.3(7)
C(26)-C(27)-O(33)-C(34)	-179.2(6)	C(28)-C(27)-O(33)-C(34)	-0.8(9)
C(28)-C(27)-O(33)-C(34)	-1.0(10)	C(26)-C(27)-O(33)-C(34)	-179.8(6)
C(4)-C(3)-C(35)-C(36)	6.7(11)	C(4)-C(3)-C(35)-C(36)	-5.2(11)

C(2)-C(3)-C(35)-C(36)	-175.1(6)	C(2)-C(3)-C(35)-C(36)	175.0(6)
C(3)-C(35)-C(36)-C(37)	-177.9(6)	C(3)-C(35)-C(36)-C(37)	177.4(6)
C(35)-C(36)-C(37)-C(42)	-7.0(10)	C(35)-C(36)-C(37)-C(42)	-171.3(6)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	170.8(6)	C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	6.3(10)
C(42)-C(37)-C(38)-C(39)	3.7(9)	C(42)-C(37)-C(38)-C(39)	1.5(9)
C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-174.2(6)	C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-176.1(6)
C(37)-C(38)-C(39)-O(43)	180.0(6)	C(37)-C(38)-C(39)-O(43)	-179.3(6)
C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	-0.5(10)	C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	3.4(10)
O(43)-C(39)-C(40)-O(45)	-7.8(9)	O(43)-C(39)-C(40)-O(45)	-6.0(9)
C(38)-C(39)-C(40)-O(45)	172.6(6)	C(38)-C(39)-C(40)-O(45)	171.5(6)
O(43)-C(39)-C(40)-C(41)	176.1(6)	O(43)-C(39)-C(40)-C(41)	175.6(6)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	-3.5(10)	C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	-6.8(10)
O(45)-C(40)-C(41)-O(47)	9.5(9)	O(45)-C(40)-C(41)-O(47)	5.7(9)
C(39)-C(40)-C(41)-O(47)	-174.4(6)	C(39)-C(40)-C(41)-O(47)	-176.0(6)
O(45)-C(40)-C(41)-C(42)	-171.8(6)	O(45)-C(40)-C(41)-C(42)	-172.9(6)
C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	4.4(10)	C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	5.4(9)
C(38)-C(37)-C(42)-C(41)	-2.9(10)	O(47)-C(41)-C(42)-C(37)	-179.1(6)
C(36)-C(37)-C(42)-C(41)	174.9(6)	C(40)-C(41)-C(42)-C(37)	-0.7(10)
O(47)-C(41)-C(42)-C(37)	177.5(6)	C(38)-C(37)-C(42)-C(41)	-2.9(10)
C(40)-C(41)-C(42)-C(37)	-1.1(10)	C(36)-C(37)-C(42)-C(41)	174.8(6)
C(38)-C(39)-O(43)-C(44)	8.6(9)	C(38)-C(39)-O(43)-C(44)	2.8(10)
C(40)-C(39)-O(43)-C(44)	-171.0(6)	C(40)-C(39)-O(43)-C(44)	-179.6(6)
C(41)-C(40)-O(45)-C(46)	-104.4(7)	C(39)-C(40)-O(45)-C(46)	98.0(8)
C(39)-C(40)-O(45)-C(46)	79.5(8)	C(41)-C(40)-O(45)-C(46)	-83.7(8)
C(40)-C(41)-O(47)-C(48)	179.1(6)	C(42)-C(41)-O(47)-C(48)	-2.7(9)
C(42)-C(41)-O(47)-C(48)	0.4(10)	C(40)-C(41)-O(47)-C(48)	178.8(6)
O(51)-C(52)-C(53)-O(55)	-173.0(9)	O(51)-C(52)-C(53)-O(55)	169.2(8)
C(50)-C(52)-C(53)-O(55)	4.8(12)	C(50)-C(52)-C(53)-O(55)	-8.2(12)
O(51)-C(52)-C(53)-C(54)	4.2(12)	O(51)-C(52)-C(53)-C(54)	-9.9(13)
C(50)-C(52)-C(53)-C(54)	-178.0(8)	C(50)-C(52)-C(53)-C(54)	172.7(9)
O(57)-C(58)-C(59)-O(61)	166.0(8)	O(57)-C(58)-C(59)-O(61)	-170.5(8)
C(56)-C(58)-C(59)-O(61)	-12.6(12)	C(56)-C(58)-C(59)-O(61)	10.2(11)
O(57)-C(58)-C(59)-C(60)	-12.6(12)	O(57)-C(58)-C(59)-C(60)	6.4(11)
C(56)-C(58)-C(59)-C(60)	168.9(8)	C(56)-C(58)-C(59)-C(60)	-172.9(7)
O(63)-C(64)-C(65)-O(67)	-154.8(8)	O(63)-C(64)-C(65)-O(67)	167.3(11)
C(62)-C(64)-C(65)-O(67)	22.2(11)	C(62)-C(64)-C(65)-O(67)	-17.8(17)
O(63)-C(64)-C(65)-C(66)	20.3(11)	O(63)-C(64)-C(65)-C(66)	-9.9(16)
C(62)-C(64)-C(65)-C(66)	-162.6(7)	C(62)-C(64)-C(65)-C(66)	165.0(9)

10.2.4 Daten der Röntgenstrukturanalyse für D_s1a (ohne Gast, 200 K)

Tab.13. Bindungslängen.

Atome	Bindungslänge[Å]	Atome	Bindungslänge[Å]
C(1)-C(2)	1.3900	C(32)-O(39)	1.389(10)
C(1)-C(6)	1.3900	C(32)-C(33)	1.3900
C(1)-C(7)	1.496(12)	C(33)-O(43)	1.273(10)
C(2)-C(3)	1.3900	C(33)-C(34)	1.3900

C(3)-C(4)	1.3900	O(35)-C(36)	1.313(17)
C(3)-C(27)	1.502(13)	C(36)-C(37)	1.535(14)
C(4)-C(5)	1.3900	C(37)-C(38)	1.547(16)
C(5)-C(6)	1.3900	O(39)-C(40)	1.48(2)
C(5)-C(47)	1.573(10)	C(40)-C(41)	1.553(15)
C(7)-C(8)	1.159(17)	C(40)-C(42)	2.02(3)
C(8)-C(9)	1.590(13)	C(41)-C(42)	1.534(16)
C(9)-C(10)	1.3900	O(43)-C(44)	1.418(19)
C(9)-C(14)	1.3900	C(44)-C(45)	1.549(14)
C(10)-C(11)	1.3900	C(45)-C(46)	1.537(17)
C(11)-O(15)	1.323(13)	C(47)-C(48)	1.192(13)
C(11)-C(12)	1.3900	C(48)-C(49)	1.527(9)
C(12)-O(19)	1.365(11)	C(49)-C(54)	1.3900
C(12)-C(13)	1.3900	C(49)-C(50)	1.3900
C(13)-O(23)	1.283(13)	C(50)-C(51)	1.3900
C(13)-C(14)	1.3900	C(51)-O(55)	1.138(17)
O(15)-C(16)	1.48(2)	C(51)-C(52)	1.3899
C(16)-C(17)	1.547(16)	C(52)-C(53)	1.3900
C(17)-C(18)	1.533(15)	C(52)-O(59)	1.525(15)
O(19)-C(20)	1.56(3)	C(52)-O(63)	1.81(2)
C(20)-C(21)	1.537(15)	C(53)-C(54)	1.3901
C(21)-C(22)	1.530(15)	C(53)-O(63)	1.409(15)
O(23)-C(24)	1.349(17)	O(55)-C(56)	1.27(2)
C(24)-C(25)	1.532(13)	C(56)-C(57)	1.544(17)
C(25)-C(26)	1.532(15)	C(56)-C(58)	1.99(4)
C(27)-C(28)	1.169(15)	C(57)-C(58)	1.526(17)
C(28)-C(29)	1.550(15)	O(59)-C(60)	1.53(2)
C(29)-C(30)	1.3900	C(60)-C(61)	1.550(16)
C(29)-C(34)	1.3900	C(61)-C(62)	1.530(15)
C(30)-C(31)	1.3900	O(63)-C(64)	1.26(2)
C(31)-O(35)	1.336(13)	C(64)-C(65)	1.554(15)
C(31)-C(32)	1.3900	C(65)-C(66)	1.524(17)

Tab.14. Bindungswinkel.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C(2)-C(1)-C(6)	120.0	O(43)-C(33)-C(32)	115.2(8)
C(2)-C(1)-C(7)	125.7(6)	O(43)-C(33)-C(34)	124.8(8)
C(6)-C(1)-C(7)	114.3(6)	C(32)-C(33)-C(34)	120.0
C(3)-C(2)-C(1)	120.0	C(33)-C(34)-C(29)	120.0
C(4)-C(3)-C(2)	120.0	C(36)-O(35)-C(31)	120.7(11)
C(4)-C(3)-C(27)	124.8(6)	O(35)-C(36)-C(37)	110.9(14)
C(2)-C(3)-C(27)	114.8(6)	C(36)-C(37)-C(38)	116.6(15)
C(3)-C(4)-C(5)	120.0	C(32)-O(39)-C(40)	112.1(10)
C(4)-C(5)-C(6)	120.0	O(39)-C(40)-C(41)	108.2(16)
C(4)-C(5)-C(47)	115.7(5)	O(39)-C(40)-C(42)	101.7(12)
C(6)-C(5)-C(47)	124.3(5)	C(41)-C(40)-C(42)	48.7(8)
C(5)-C(6)-C(1)	120.0	C(42)-C(41)-C(40)	81.8(12)
C(8)-C(7)-C(1)	122.7(13)	C(41)-C(42)-C(40)	49.5(8)

C(7)-C(8)-C(9)	124.5(13)	C(33)-O(43)-C(44)	118.9(10)
C(10)-C(9)-C(14)	120.0	O(43)-C(44)-C(45)	104.9(12)
C(10)-C(9)-C(8)	119.9(7)	C(46)-C(45)-C(44)	109.7(17)
C(14)-C(9)-C(8)	120.0(7)	C(48)-C(47)-C(5)	122.3(9)
C(11)-C(10)-C(9)	120.0	C(47)-C(48)-C(49)	115.1(9)
O(15)-C(11)-C(10)	129.8(8)	C(54)-C(49)-C(50)	120.0
O(15)-C(11)-C(12)	110.1(8)	C(54)-C(49)-C(48)	118.2(6)
C(10)-C(11)-C(12)	120.0	C(50)-C(49)-C(48)	121.8(6)
O(19)-C(12)-C(13)	120.3(8)	C(51)-C(50)-C(49)	120.0
O(19)-C(12)-C(11)	119.7(8)	O(55)-C(51)-C(52)	147.1(10)
C(13)-C(12)-C(11)	120.0	O(55)-C(51)-C(50)	92.9(10)
O(23)-C(13)-C(12)	124.1(8)	C(52)-C(51)-C(50)	120.0
O(23)-C(13)-C(14)	115.9(8)	C(51)-C(52)-C(53)	120.0
C(12)-C(13)-C(14)	120.0	C(51)-C(52)-O(59)	90.8(9)
C(13)-C(14)-C(9)	120.0	C(53)-C(52)-O(59)	149.2(9)
C(11)-O(15)-C(16)	121.5(10)	C(51)-C(52)-O(63)	170.1(7)
O(15)-C(16)-C(17)	126.0(14)	C(53)-C(52)-O(63)	50.1(7)
C(18)-C(17)-C(16)	109.6(16)	O(59)-C(52)-O(63)	99.1(8)
C(12)-O(19)-C(20)	112.0(11)	C(52)-C(53)-C(54)	120.0
C(21)-C(20)-O(19)	107.5(17)	C(52)-C(53)-O(63)	80.8(10)
C(22)-C(21)-C(20)	86.0(13)	C(54)-C(53)-O(63)	159.2(10)
C(13)-O(23)-C(24)	130.1(10)	C(49)-C(54)-C(53)	120.0
O(23)-C(24)-C(25)	115.7(12)	C(51)-O(55)-C(56)	164.1(17)
C(24)-C(25)-C(26)	109.0(12)	O(55)-C(56)-C(57)	107.7(14)
C(28)-C(27)-C(3)	128.5(13)	O(55)-C(56)-C(58)	133.5(16)
C(27)-C(28)-C(29)	126.4(13)	C(57)-C(56)-C(58)	49.3(11)
C(30)-C(29)-C(34)	120.0	C(58)-C(57)-C(56)	80.6(19)
C(30)-C(29)-C(28)	125.2(6)	C(57)-C(58)-C(56)	50.1(11)
C(34)-C(29)-C(28)	114.5(6)	C(52)-O(59)-C(60)	112.5(12)
C(31)-C(30)-C(29)	120.0	O(59)-C(60)-C(61)	104.0(13)
O(35)-C(31)-C(30)	126.3(7)	C(62)-C(61)-C(60)	84.0(14)
O(35)-C(31)-C(32)	113.7(7)	C(64)-O(63)-C(53)	106.4(14)
C(30)-C(31)-C(32)	120.0	C(64)-O(63)-C(52)	153.0(14)
O(39)-C(32)-C(33)	120.3(7)	C(53)-O(63)-C(52)	49.1(6)
O(39)-C(32)-C(31)	119.5(7)	O(63)-C(64)-C(65)	113.5(15)
C(33)-C(32)-C(31)	120.0	C(66)-C(65)-C(64)	92.5(15)

Tab.15. Torsionswinkel.

Atome	Torsionswinkel [°]	Atome	Torsionswinkel [°]
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0.0	C(32)-C(33)-C(34)-C(29)	0.0
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-180.0(7)	C(30)-C(29)-C(34)-C(33)	0.0
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.0	C(28)-C(29)-C(34)-C(33)	-174.4(8)
C(1)-C(2)-C(3)-C(27)	-173.4(7)	C(30)-C(31)-O(35)-C(36)	7.6(19)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.0	C(32)-C(31)-O(35)-C(36)	-170.5(13)
C(27)-C(3)-C(4)-C(5)	172.7(8)	C(31)-O(35)-C(36)-C(37)	-179.6(13)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.0	O(35)-C(36)-C(37)-C(38)	-62(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(47)	179.6(7)	C(33)-C(32)-O(39)-C(40)	80.3(11)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.0	C(31)-C(32)-O(39)-C(40)	-105.1(10)

C(47)-C(5)-C(6)-C(1)	-179.6(8)	C(32)-O(39)-C(40)-C(41)	-166.9(11)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	0.0	C(32)-O(39)-C(40)-C(42)	143.0(9)
C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	180.0(6)	O(39)-C(40)-C(41)-C(42)	-89.7(16)
C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	6.5(17)	O(39)-C(40)-C(42)-C(41)	104.1(19)
C(6)-C(1)-C(7)-C(8)	-173.5(13)	C(32)-C(33)-O(43)-C(44)	177.5(11)
C(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-176.8(9)	C(34)-C(33)-O(43)-C(44)	-2.7(16)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	4.3(18)	C(33)-O(43)-C(44)-C(45)	176.2(13)
C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	-177.4(13)	O(43)-C(44)-C(45)-C(46)	44(3)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	0.0	C(4)-C(5)-C(47)-C(48)	164.9(11)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	178.3(7)	C(6)-C(5)-C(47)-C(48)	-15.5(15)
C(9)-C(10)-C(11)-O(15)	-176.6(11)	C(5)-C(47)-C(48)-C(49)	179.8(9)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.0	C(47)-C(48)-C(49)-C(54)	2.7(15)
O(15)-C(11)-C(12)-O(19)	-2.2(10)	C(47)-C(48)-C(49)-C(50)	-178.3(10)
C(10)-C(11)-C(12)-O(19)	-179.4(9)	C(54)-C(49)-C(50)-C(51)	0.0
O(15)-C(11)-C(12)-C(13)	177.2(9)	C(48)-C(49)-C(50)-C(51)	-178.9(8)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.0	C(49)-C(50)-C(51)-O(55)	-178.3(11)
O(19)-C(12)-C(13)-O(23)	2.4(11)	C(49)-C(50)-C(51)-C(52)	0.0
C(11)-C(12)-C(13)-O(23)	-177.0(11)	O(55)-C(51)-C(52)-C(53)	177(2)
O(19)-C(12)-C(13)-C(14)	179.4(9)	C(50)-C(51)-C(52)-C(53)	0.0
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.0	O(55)-C(51)-C(52)-O(59)	-2.3(19)
O(23)-C(13)-C(14)-C(9)	177.2(10)	C(50)-C(51)-C(52)-O(59)	-179.2(8)
C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	0.0	O(55)-C(51)-C(52)-O(63)	176(5)
C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	0.0	C(50)-C(51)-C(52)-O(63)	-1(5)
C(8)-C(9)-C(14)-C(13)	-178.3(7)	C(51)-C(52)-C(53)-C(54)	0.0
C(10)-C(11)-O(15)-C(16)	13.2(18)	O(59)-C(52)-C(53)-C(54)	178.4(16)
C(12)-C(11)-O(15)-C(16)	-163.7(12)	O(63)-C(52)-C(53)-C(54)	179.7(10)
C(11)-O(15)-C(16)-C(17)	150.0(14)	C(51)-C(52)-C(53)-O(63)	-179.7(10)
O(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-35(2)	O(59)-C(52)-C(53)-O(63)	-1.3(14)
C(13)-C(12)-O(19)-C(20)	57.6(13)	C(50)-C(49)-C(54)-C(53)	0.0
C(11)-C(12)-O(19)-C(20)	-123.0(11)	C(48)-C(49)-C(54)-C(53)	179.0(8)
C(12)-O(19)-C(20)-C(21)	-168.8(12)	C(52)-C(53)-C(54)-C(49)	0.0
O(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-74.3(16)	O(63)-C(53)-C(54)-C(49)	179(3)
C(12)-C(13)-O(23)-C(24)	161.7(13)	C(52)-C(51)-O(55)-C(56)	179(5)
C(14)-C(13)-O(23)-C(24)	-15.4(19)	C(50)-C(51)-O(55)-C(56)	-4(6)
C(13)-O(23)-C(24)-C(25)	-162.4(14)	C(51)-O(55)-C(56)-C(57)	-135(6)
O(23)-C(24)-C(25)-C(26)	173.9(16)	C(51)-O(55)-C(56)-C(58)	-85(6)
C(4)-C(3)-C(27)-C(28)	1(2)	O(55)-C(56)-C(57)-C(58)	133(2)
C(2)-C(3)-C(27)-C(28)	174.1(14)	O(55)-C(56)-C(58)-C(57)	-75(2)
C(3)-C(27)-C(28)-C(29)	-177.1(11)	C(51)-C(52)-O(59)-C(60)	105.1(10)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	4(2)	C(53)-C(52)-O(59)-C(60)	-73.5(17)
C(27)-C(28)-C(29)-C(34)	178.4(14)	O(63)-C(52)-O(59)-C(60)	-74.5(12)
C(34)-C(29)-C(30)-C(31)	0.0	C(52)-O(59)-C(60)-C(61)	148.1(12)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	173.8(9)	O(59)-C(60)-C(61)-C(62)	85.3(17)
C(29)-C(30)-C(31)-O(35)	-177.9(11)	C(52)-C(53)-O(63)-C(64)	-166.8(15)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	0.0	C(54)-C(53)-O(63)-C(64)	14(3)
O(35)-C(31)-C(32)-O(39)	3.5(9)	C(54)-C(53)-O(63)-C(52)	-179(100)
C(30)-C(31)-C(32)-O(39)	-174.7(9)	C(51)-C(52)-O(63)-C(64)	30(7)
O(35)-C(31)-C(32)-C(33)	178.2(9)	C(53)-C(52)-O(63)-C(64)	29(3)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	0.0	O(59)-C(52)-O(63)-C(64)	-152(3)

O(39)-C(32)-C(33)-O(43)	-5.5(9)	C(51)-C(52)-O(63)-C(53)	1(5)
C(31)-C(32)-C(33)-O(43)	179.8(9)	O(59)-C(52)-O(63)-C(53)	179.3(7)
O(39)-C(32)-C(33)-C(34)	174.6(9)	C(53)-O(63)-C(64)-C(65)	162.5(15)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	0.0	C(52)-O(63)-C(64)-C(65)	140(3)
O(43)-C(33)-C(34)-C(29)	-179.8(10)	O(63)-C(64)-C(65)-C(66)	168(2)

10.2.5 Daten der Röntgenstrukturanalyse für D₅1a (ohne Gast, 120 K)

Tab.16. Bindungslängen.

Atome	Bindungslänge[Å]	Atome	Bindungslänge[Å]
C(1)-C(6)	1.396(10)	C(70)-C(75)	1.400(11)
C(1)-C(2)	1.408(10)	C(70)-C(71)	1.415(11)
C(1)-C(7)	1.449(11)	C(70)-C(76)	1.461(11)
C(2)-C(3)	1.381(11)	C(71)-C(72)	1.413(11)
C(3)-C(4)	1.377(11)	C(72)-C(73)	1.381(10)
C(3)-C(27)	1.508(10)	C(72)-C(96)	1.469(11)
C(4)-C(5)	1.403(10)	C(73)-C(74)	1.434(10)
C(5)-C(6)	1.391(10)	C(74)-C(75)	1.398(11)
C(5)-C(47)	1.458(10)	C(74)-C(116)	1.532(13)
C(7)-C(8)	1.354(10)	C(76)-C(77)	1.306(11)
C(8)-C(9)	1.468(10)	C(77)-C(78)	1.496(11)
C(9)-C(10)	1.391(10)	C(78)-C(83)	1.371(11)
C(9)-C(14)	1.403(10)	C(78)-C(79)	1.388(11)
C(10)-C(11)	1.390(11)	C(79)-C(80)	1.385(12)
C(11)-O(15)	1.363(9)	C(80)-O(84)	1.358(10)
C(11)-C(12)	1.419(11)	C(80)-C(81)	1.387(12)
C(12)-O(19)	1.368(9)	C(81)-C(82)	1.388(12)
C(12)-C(13)	1.385(11)	C(81)-O(89)	1.412(10)
C(13)-O(23)	1.323(10)	C(82)-O(92)	1.358(9)
C(13)-C(14)	1.428(12)	C(82)-C(83)	1.399(12)
O(15)-C(16)	1.437(9)	O(84)-C(85)	1.400(10)
C(16)-C(17)	1.517(11)	C(85)-C(86)	1.551(13)
C(17)-C(18)	1.459(14)	C(86)-C(87)	1.479(13)
O(19)-C(20)	1.419(12)	C(89)-O(89)	1.441(11)
C(20)-C(21)	1.501(14)	C(89)-C(90)	1.478(14)
C(21)-C(22)	1.520(15)	C(90)-C(91)	1.482(14)
O(23)-C(24)	1.542(19)	O(92)-C(93)	1.481(15)
C(24)-C(25)	1.57(2)	C(93)-C(94)	1.504(17)
C(25)-C(26)	1.26(2)	C(94)-C(95)	1.43(2)
C(27)-C(28)	1.260(12)	C(96)-C(97)	1.316(12)
C(28)-C(29)	1.541(13)	C(97)-C(98)	1.485(11)
C(29)-C(34)	1.332(13)	C(98)-C(99)	1.376(11)
C(29)-C(30)	1.361(13)	C(98)-C(103)	1.405(12)
C(30)-C(31)	1.486(14)	C(99)-C(100)	1.412(12)
C(31)-C(32)	1.269(15)	C(100)-O(104)	1.372(9)
C(31)-O(35)	1.354(12)	C(100)-C(101)	1.382(12)
C(32)-O(39)	1.388(11)	C(101)-O(108)	1.368(9)

C(32)-C(33)	1.432(15)	C(101)-C(102)	1.386(12)
C(33)-O(43)	1.356(13)	C(102)-O(112)	1.357(11)
C(33)-C(34)	1.426(12)	C(102)-C(103)	1.392(11)
O(35)-C(36)	1.56(2)	O(104)-C(105)	1.432(9)
C(36)-C(37)	1.40(2)	C(105)-C(106)	1.474(10)
C(37)-C(38)	1.55(2)	C(106)-C(107)	1.509(11)
O(39)-C(40)	1.467(11)	O(108)-C(109)	1.463(10)
C(40)-C(41)	1.544(13)	C(109)-C(110)	1.456(11)
C(41)-C(42)	1.450(15)	C(110)-C(111)	1.489(13)
O(43)-C(44)	1.355(13)	O(112)-C(113)	1.407(10)
C(44)-C(45)	1.389(16)	C(113)-C(114)	1.490(13)
C(45)-C(46)	1.562(17)	C(114)-C(115)	1.516(13)
C(47)-C(48)	1.327(10)	C(116)-C(117)	1.230(13)
C(48)-C(49)	1.458(11)	C(117)-C(118)	1.520(13)
C(49)-C(50)	1.364(11)	C(118)-C(119)	1.3900
C(49)-C(54)	1.414(11)	C(118)-C(123)	1.3900
C(50)-C(51)	1.391(11)	C(119)-C(120)	1.3900
C(51)-O(55)	1.380(10)	C(120)-C(121)	1.3900
C(51)-C(52)	1.388(12)	C(120)-O(124)	1.453(11)
C(52)-C(53)	1.370(12)	C(121)-O(128)	1.374(10)
C(52)-O(59)	1.386(10)	C(121)-C(122)	1.3900
C(53)-O(63)	1.359(10)	C(122)-O(132)	1.189(12)
C(53)-C(54)	1.379(11)	C(122)-C(123)	1.3900
O(55)-C(56)	1.401(10)	O(124)-C(125)	1.370(15)
C(56)-C(57)	1.552(12)	C(125)-C(126)	1.415(15)
C(57)-C(58)	1.506(14)	C(126)-C(127)	1.542(13)
O(59)-C(60)	1.456(10)	O(128)-C(129)	1.544(14)
C(60)-C(61)	1.463(12)	C(129)-C(130)	1.425(16)
C(61)-C(62)	1.537(13)	C(130)-C(131)	1.43(2)
O(63)-C(64)	1.397(10)	O(132)-C(133)	1.405(17)
C(64)-C(65)	1.521(12)	C(133)-C(134)	1.407(17)
C(65)-C(66)	1.550(16)	C(134)-C(135)	1.544(18)

Tab.17. Bindungswinkel.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C(6)-C(1)-C(2)	118.0(7)	C(75)-C(70)-C(71)	118.5(8)
C(6)-C(1)-C(7)	123.9(7)	C(75)-C(70)-C(76)	123.3(7)
C(2)-C(1)-C(7)	118.0(7)	C(71)-C(70)-C(76)	118.2(7)
C(3)-C(2)-C(1)	121.3(7)	C(72)-C(71)-C(70)	121.2(7)
C(4)-C(3)-C(2)	119.2(7)	C(73)-C(72)-C(71)	118.5(7)
C(4)-C(3)-C(27)	118.4(7)	C(73)-C(72)-C(96)	123.2(7)
C(2)-C(3)-C(27)	122.4(7)	C(71)-C(72)-C(96)	118.3(7)
C(3)-C(4)-C(5)	121.6(7)	C(72)-C(73)-C(74)	122.3(8)
C(6)-C(5)-C(4)	118.2(7)	C(75)-C(74)-C(73)	117.3(7)
C(6)-C(5)-C(47)	122.9(7)	C(75)-C(74)-C(116)	126.2(7)
C(4)-C(5)-C(47)	118.9(7)	C(73)-C(74)-C(116)	116.5(8)
C(5)-C(6)-C(1)	121.6(7)	C(74)-C(75)-C(70)	122.2(7)
C(8)-C(7)-C(1)	126.3(7)	C(77)-C(76)-C(70)	126.7(8)

C(7)-C(8)-C(9)	126.5(7)	C(76)-C(77)-C(78)	127.5(8)
C(10)-C(9)-C(14)	120.3(7)	C(83)-C(78)-C(79)	121.0(8)
C(10)-C(9)-C(8)	122.0(7)	C(83)-C(78)-C(77)	117.4(7)
C(14)-C(9)-C(8)	117.6(7)	C(79)-C(78)-C(77)	121.5(7)
C(11)-C(10)-C(9)	119.6(7)	C(80)-C(79)-C(78)	119.5(7)
O(15)-C(11)-C(10)	124.6(7)	O(84)-C(80)-C(79)	125.3(8)
O(15)-C(11)-C(12)	114.3(7)	O(84)-C(80)-C(81)	115.2(8)
C(10)-C(11)-C(12)	121.1(7)	C(79)-C(80)-C(81)	119.6(8)
O(19)-C(12)-C(13)	121.8(7)	C(80)-C(81)-C(82)	120.9(8)
O(19)-C(12)-C(11)	118.6(7)	C(80)-C(81)-O(89)	117.3(8)
C(13)-C(12)-C(11)	119.6(7)	C(82)-C(81)-O(89)	121.7(8)
O(23)-C(13)-C(12)	120.2(8)	O(92)-C(82)-C(81)	121.2(8)
O(23)-C(13)-C(14)	120.4(7)	O(92)-C(82)-C(83)	119.4(7)
C(12)-C(13)-C(14)	119.4(7)	C(81)-C(82)-C(83)	118.9(7)
C(9)-C(14)-C(13)	120.1(7)	C(78)-C(83)-C(82)	119.9(7)
C(11)-O(15)-C(16)	116.1(6)	C(80)-O(84)-C(85)	118.1(7)
O(15)-C(16)-C(17)	106.8(7)	O(84)-C(85)-C(86)	107.8(8)
C(18)-C(17)-C(16)	113.3(9)	C(87)-C(86)-C(85)	112.5(9)
C(12)-O(19)-C(20)	113.8(7)	O(89)-C(89)-C(90)	110.3(8)
O(19)-C(20)-C(21)	110.1(9)	C(81)-O(89)-C(89)	111.7(7)
C(20)-C(21)-C(22)	108.2(10)	C(89)-C(90)-C(91)	113.4(10)
C(13)-O(23)-C(24)	117.8(10)	C(82)-O(92)-C(93)	118.2(8)
O(23)-C(24)-C(25)	102.1(14)	O(92)-C(93)-C(94)	106.9(12)
C(26)-C(25)-C(24)	116.6(17)	C(95)-C(94)-C(93)	110.7(12)
C(28)-C(27)-C(3)	126.5(9)	C(97)-C(96)-C(72)	127.0(8)
C(27)-C(28)-C(29)	127.8(10)	C(96)-C(97)-C(98)	127.8(8)
C(34)-C(29)-C(30)	125.4(9)	C(99)-C(98)-C(103)	121.6(7)
C(34)-C(29)-C(28)	119.8(9)	C(99)-C(98)-C(97)	120.1(8)
C(30)-C(29)-C(28)	114.8(9)	C(103)-C(98)-C(97)	118.3(7)
C(29)-C(30)-C(31)	116.9(10)	C(98)-C(99)-C(100)	117.6(8)
C(32)-C(31)-O(35)	123.5(11)	O(104)-C(100)-C(101)	116.8(7)
C(32)-C(31)-C(30)	119.6(11)	O(104)-C(100)-C(99)	121.7(8)
O(35)-C(31)-C(30)	116.9(11)	C(101)-C(100)-C(99)	121.5(8)
C(31)-C(32)-O(39)	123.2(12)	O(108)-C(101)-C(100)	117.6(7)
C(31)-C(32)-C(33)	121.8(10)	O(108)-C(101)-C(102)	122.1(8)
O(39)-C(32)-C(33)	114.8(10)	C(100)-C(101)-C(102)	120.0(7)
O(43)-C(33)-C(34)	123.4(11)	O(112)-C(102)-C(101)	115.9(7)
O(43)-C(33)-C(32)	116.8(8)	O(112)-C(102)-C(103)	124.4(8)
C(34)-C(33)-C(32)	119.7(11)	C(101)-C(102)-C(103)	119.7(8)
C(29)-C(34)-C(33)	116.5(10)	C(102)-C(103)-C(98)	119.6(7)
C(31)-O(35)-C(36)	120.9(11)	C(100)-O(104)-C(105)	119.3(6)
C(37)-C(36)-O(35)	113.4(17)	O(104)-C(105)-C(106)	109.3(7)
C(36)-C(37)-C(38)	105.5(17)	C(105)-C(106)-C(107)	112.6(8)
C(32)-O(39)-C(40)	111.0(7)	C(101)-O(108)-C(109)	113.1(6)
O(39)-C(40)-C(41)	105.0(8)	C(110)-C(109)-O(108)	107.7(7)
C(42)-C(41)-C(40)	108.7(9)	C(109)-C(110)-C(111)	112.5(9)
C(44)-O(43)-C(33)	123.4(9)	C(102)-O(112)-C(113)	117.5(6)
O(43)-C(44)-C(45)	113.1(10)	O(112)-C(113)-C(114)	108.4(7)
C(44)-C(45)-C(46)	117.7(10)	C(113)-C(114)-C(115)	113.9(8)

C(48)-C(47)-C(5)	129.3(8)	C(117)-C(116)-C(74)	126.8(12)
C(47)-C(48)-C(49)	127.1(8)	C(116)-C(117)-C(118)	124.2(12)
C(50)-C(49)-C(54)	117.0(7)	C(119)-C(118)-C(123)	120.0
C(50)-C(49)-C(48)	125.3(7)	C(119)-C(118)-C(117)	118.3(7)
C(54)-C(49)-C(48)	117.7(7)	C(123)-C(118)-C(117)	121.3(7)
C(49)-C(50)-C(51)	121.1(8)	C(120)-C(119)-C(118)	120.0
O(55)-C(51)-C(52)	115.3(8)	C(119)-C(120)-C(121)	120.0
O(55)-C(51)-C(50)	124.0(8)	C(119)-C(120)-O(124)	126.9(7)
C(52)-C(51)-C(50)	120.7(8)	C(121)-C(120)-O(124)	113.0(7)
C(53)-C(52)-O(59)	122.4(8)	O(128)-C(121)-C(122)	119.4(7)
C(53)-C(52)-C(51)	119.7(8)	O(128)-C(121)-C(120)	120.4(7)
O(59)-C(52)-C(51)	117.9(8)	C(122)-C(121)-C(120)	120.0
O(63)-C(53)-C(52)	116.2(7)	O(132)-C(122)-C(121)	127.1(9)
O(63)-C(53)-C(54)	124.8(8)	O(132)-C(122)-C(123)	112.9(9)
C(52)-C(53)-C(54)	118.9(8)	C(121)-C(122)-C(123)	120.0
C(53)-C(54)-C(49)	122.6(8)	C(122)-C(123)-C(118)	120.0
C(51)-O(55)-C(56)	118.0(7)	C(125)-O(124)-C(120)	123.7(11)
O(55)-C(56)-C(57)	107.6(7)	O(124)-C(125)-C(126)	116.1(15)
C(58)-C(57)-C(56)	112.9(8)	C(125)-C(126)-C(127)	117.2(15)
C(52)-O(59)-C(60)	115.0(6)	C(121)-O(128)-C(129)	119.0(9)
O(59)-C(60)-C(61)	109.5(8)	C(130)-C(129)-O(128)	111.5(11)
C(60)-C(61)-C(62)	113.6(8)	C(129)-C(130)-C(131)	103.5(15)
C(53)-O(63)-C(64)	119.8(6)	C(122)-O(132)-C(133)	137.0(13)
O(63)-C(64)-C(65)	107.4(7)	O(132)-C(133)-C(134)	139.8(18)
C(64)-C(65)-C(66)	113.9(9)	C(133)-C(134)-C(135)	101.9(18)

Tab.18. Torsionswinkel.

Atome	Torsionswinkel, [°]	Atome	Torsionswinkel, [°]
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.2(11)	C(75)-C(70)-C(71)-C(72)	0.8(12)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.8(7)	C(76)-C(70)-C(71)-C(72)	-178.8(7)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.1(12)	C(70)-C(71)-C(72)-C(73)	-0.8(12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(27)	-178.7(7)	C(70)-C(71)-C(72)-C(96)	-180.0(7)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	3.0(12)	C(71)-C(72)-C(73)-C(74)	-1.0(12)
C(27)-C(3)-C(4)-C(5)	-178.2(7)	C(96)-C(72)-C(73)-C(74)	178.2(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-3.8(11)	C(72)-C(73)-C(74)-C(75)	2.6(11)
C(3)-C(4)-C(5)-C(47)	173.9(7)	C(72)-C(73)-C(74)-C(116)	-175.4(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.6(11)	C(73)-C(74)-C(75)-C(70)	-2.6(11)
C(47)-C(5)-C(6)-C(1)	-176.0(7)	C(116)-C(74)-C(75)-C(70)	175.2(7)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	1.3(11)	C(71)-C(70)-C(75)-C(74)	1.0(12)
C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	178.7(7)	C(76)-C(70)-C(75)-C(74)	-179.4(7)
C(6)-C(1)-C(7)-C(8)	23.3(12)	C(75)-C(70)-C(76)-C(77)	-13.3(13)
C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	-159.3(8)	C(71)-C(70)-C(76)-C(77)	166.3(8)
C(1)-C(7)-C(8)-C(9)	178.7(7)	C(70)-C(76)-C(77)-C(78)	-179.8(8)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-2.9(12)	C(76)-C(77)-C(78)-C(83)	177.7(8)
C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	173.6(8)	C(76)-C(77)-C(78)-C(79)	-3.8(13)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	0.7(11)	C(83)-C(78)-C(79)-C(80)	-1.7(12)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	177.2(7)	C(77)-C(78)-C(79)-C(80)	179.8(8)
C(9)-C(10)-C(11)-O(15)	179.3(7)	C(78)-C(79)-C(80)-O(84)	179.3(7)

C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.9(12)	C(78)-C(79)-C(80)-C(81)	0.5(12)
O(15)-C(11)-C(12)-O(19)	2.4(11)	O(84)-C(80)-C(81)-C(82)	-176.8(7)
C(10)-C(11)-C(12)-O(19)	-177.4(7)	C(79)-C(80)-C(81)-C(82)	2.1(13)
O(15)-C(11)-C(12)-C(13)	-179.8(7)	O(84)-C(80)-C(81)-O(89)	0.9(12)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.4(12)	C(79)-C(80)-C(81)-O(89)	179.8(8)
O(19)-C(12)-C(13)-O(23)	-2.3(13)	C(80)-C(81)-C(82)-O(92)	-176.0(8)
C(11)-C(12)-C(13)-O(23)	180.0(8)	O(89)-C(81)-C(82)-O(92)	6.5(13)
O(19)-C(12)-C(13)-C(14)	177.9(8)	C(80)-C(81)-C(82)-C(83)	-3.5(13)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.2(12)	O(89)-C(81)-C(82)-C(83)	179.0(8)
C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	-0.1(12)	C(79)-C(78)-C(83)-C(82)	0.3(12)
C(8)-C(9)-C(14)-C(13)	-176.7(7)	C(77)-C(78)-C(83)-C(82)	178.8(7)
O(23)-C(13)-C(14)-C(9)	179.9(8)	O(92)-C(82)-C(83)-C(78)	174.9(7)
C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	-0.4(13)	C(81)-C(82)-C(83)-C(78)	2.3(12)
C(10)-C(11)-O(15)-C(16)	-10.0(11)	C(79)-C(80)-O(84)-C(85)	1.4(12)
C(12)-C(11)-O(15)-C(16)	170.2(7)	C(81)-C(80)-O(84)-C(85)	-179.8(8)
C(11)-O(15)-C(16)-C(17)	179.9(7)	C(80)-O(84)-C(85)-C(86)	-175.0(8)
O(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-69.4(11)	O(84)-C(85)-C(86)-C(87)	176.8(10)
C(13)-C(12)-O(19)-C(20)	77.9(11)	C(80)-C(81)-O(89)-C(89)	96.8(9)
C(11)-C(12)-O(19)-C(20)	-104.3(9)	C(82)-C(81)-O(89)-C(89)	-85.6(10)
C(12)-O(19)-C(20)-C(21)	170.4(9)	C(90)-C(89)-O(89)-C(81)	-168.7(8)
O(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-70.9(13)	O(89)-C(89)-C(90)-C(91)	68.1(13)
C(12)-C(13)-O(23)-C(24)	146.5(11)	C(81)-C(82)-O(92)-C(93)	-65.3(12)
C(14)-C(13)-O(23)-C(24)	-33.7(15)	C(83)-C(82)-O(92)-C(93)	122.3(10)
C(13)-O(23)-C(24)-C(25)	-157.4(11)	C(82)-O(92)-C(93)-C(94)	-160.3(9)
O(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-60(2)	O(92)-C(93)-C(94)-C(95)	64.7(16)
C(4)-C(3)-C(27)-C(28)	173.7(9)	C(73)-C(72)-C(96)-C(97)	3.7(14)
C(2)-C(3)-C(27)-C(28)	-7.4(14)	C(71)-C(72)-C(96)-C(97)	-177.1(8)
C(3)-C(27)-C(28)-C(29)	-172.8(8)	C(72)-C(96)-C(97)-C(98)	-175.5(8)
C(27)-C(28)-C(29)-C(34)	-6.8(15)	C(96)-C(97)-C(98)-C(99)	4.2(14)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	173.1(10)	C(96)-C(97)-C(98)-C(103)	-177.6(9)
C(34)-C(29)-C(30)-C(31)	-1.4(14)	C(103)-C(98)-C(99)-C(100)	1.0(13)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	178.7(8)	C(97)-C(98)-C(99)-C(100)	179.1(8)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	-1.3(15)	C(98)-C(99)-C(100)-O(104)	-177.9(7)
C(29)-C(30)-C(31)-O(35)	-179.7(9)	C(98)-C(99)-C(100)-C(101)	1.4(13)
O(35)-C(31)-C(32)-O(39)	-2.1(17)	O(104)-C(100)-C(101)-O(108)	1.5(11)
C(30)-C(31)-C(32)-O(39)	179.6(8)	C(99)-C(100)-C(101)-O(108)	-177.9(7)
O(35)-C(31)-C(32)-C(33)	-177.1(9)	O(104)-C(100)-C(101)-C(102)	175.8(7)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	4.6(16)	C(99)-C(100)-C(101)-C(102)	-3.6(13)
C(31)-C(32)-C(33)-O(43)	177.7(10)	O(108)-C(101)-C(102)-O(112)	0.6(12)
O(39)-C(32)-C(33)-O(43)	2.3(13)	C(100)-C(101)-C(102)-O(112)	-173.5(7)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-5.4(15)	O(108)-C(101)-C(102)-C(103)	177.2(8)
O(39)-C(32)-C(33)-C(34)	179.2(8)	C(100)-C(101)-C(102)-C(103)	3.2(13)
C(30)-C(29)-C(34)-C(33)	0.6(15)	O(112)-C(102)-C(103)-C(98)	175.6(8)
C(28)-C(29)-C(34)-C(33)	-179.5(8)	C(101)-C(102)-C(103)-C(98)	-0.7(13)
O(43)-C(33)-C(34)-C(29)	179.3(9)	C(99)-C(98)-C(103)-C(102)	-1.4(13)
C(32)-C(33)-C(34)-C(29)	2.6(14)	C(97)-C(98)-C(103)-C(102)	-179.5(8)
C(32)-C(31)-O(35)-C(36)	138.8(14)	C(101)-C(100)-O(104)-C(105)	-161.7(8)
C(30)-C(31)-O(35)-C(36)	-42.9(17)	C(99)-C(100)-O(104)-C(105)	17.7(12)
C(31)-O(35)-C(36)-C(37)	-150.4(16)	C(100)-O(104)-C(105)-C(106)	163.1(8)

O(35)-C(36)-C(37)-C(38)	70(2)	O(104)-C(105)-C(106)-C(107)	175.4(8)
C(31)-C(32)-O(39)-C(40)	84.6(12)	C(100)-C(101)-O(108)-C(109)	-109.3(9)
C(33)-C(32)-O(39)-C(40)	-100.1(10)	C(102)-C(101)-O(108)-C(109)	76.5(10)
C(32)-O(39)-C(40)-C(41)	173.1(10)	C(101)-O(108)-C(109)-C(110)	162.7(8)
O(39)-C(40)-C(41)-C(42)	-66.9(11)	O(108)-C(109)-C(110)-C(111)	-72.0(11)
C(34)-C(33)-O(43)-C(44)	13.3(15)	C(101)-C(102)-O(112)-C(113)	164.6(7)
C(32)-C(33)-O(43)-C(44)	-169.9(9)	C(103)-C(102)-O(112)-C(113)	-11.9(12)
C(33)-O(43)-C(44)-C(45)	165.8(10)	C(102)-O(112)-C(113)-C(114)	-169.3(7)
O(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-173.6(9)	O(112)-C(113)-C(114)-C(115)	-178.4(8)
C(6)-C(5)-C(47)-C(48)	0.1(13)	C(75)-C(74)-C(116)-C(117)	3.7(14)
C(4)-C(5)-C(47)-C(48)	-177.5(8)	C(73)-C(74)-C(116)-C(117)	-178.4(10)
C(5)-C(47)-C(48)-C(49)	172.3(8)	C(74)-C(116)-C(117)-C(118)	-174.1(8)
C(47)-C(48)-C(49)-C(50)	-4.2(13)	C(116)-C(117)-C(118)-C(119)	1.0(14)
C(47)-C(48)-C(49)-C(54)	175.7(8)	C(116)-C(117)-C(118)-C(123)	173.7(9)
C(54)-C(49)-C(50)-C(51)	2.6(12)	C(123)-C(118)-C(119)-C(120)	0.0
C(48)-C(49)-C(50)-C(51)	-177.5(8)	C(117)-C(118)-C(119)-C(120)	172.8(8)
C(49)-C(50)-C(51)-O(55)	178.1(8)	C(118)-C(119)-C(120)-C(121)	0.0
C(49)-C(50)-C(51)-C(52)	0.0(13)	C(118)-C(119)-C(120)-O(124)	-176.4(9)
O(55)-C(51)-C(52)-C(53)	179.7(7)	C(119)-C(120)-C(121)-O(128)	-174.9(9)
C(50)-C(51)-C(52)-C(53)	-2.0(13)	O(124)-C(120)-C(121)-O(128)	2.0(8)
O(55)-C(51)-C(52)-O(59)	-2.9(11)	C(119)-C(120)-C(121)-C(122)	0.0
C(50)-C(51)-C(52)-O(59)	175.4(7)	O(124)-C(120)-C(121)-C(122)	176.9(8)
O(59)-C(52)-C(53)-O(63)	3.9(11)	O(128)-C(121)-C(122)-O(132)	-6.6(11)
C(51)-C(52)-C(53)-O(63)	-178.8(7)	C(120)-C(121)-C(122)-O(132)	178.4(11)
O(59)-C(52)-C(53)-C(54)	-176.0(7)	O(128)-C(121)-C(122)-C(123)	174.9(9)
C(51)-C(52)-C(53)-C(54)	1.3(12)	C(120)-C(121)-C(122)-C(123)	0.0
O(63)-C(53)-C(54)-C(49)	-178.5(7)	O(132)-C(122)-C(123)-C(118)	-178.7(10)
C(52)-C(53)-C(54)-C(49)	1.5(12)	C(121)-C(122)-C(123)-C(118)	0.0
C(50)-C(49)-C(54)-C(53)	-3.4(12)	C(119)-C(118)-C(123)-C(122)	0.0
C(48)-C(49)-C(54)-C(53)	176.7(7)	C(117)-C(118)-C(123)-C(122)	-172.6(8)
C(52)-C(51)-O(55)-C(56)	179.3(7)	C(119)-C(120)-O(124)-C(125)	3.1(17)
C(50)-C(51)-O(55)-C(56)	1.1(12)	C(121)-C(120)-O(124)-C(125)	-173.5(13)
C(51)-O(55)-C(56)-C(57)	176.5(7)	C(120)-O(124)-C(125)-C(126)	176.9(13)
O(55)-C(56)-C(57)-C(58)	64.3(10)	O(124)-C(125)-C(126)-C(127)	-55(2)
C(53)-C(52)-O(59)-C(60)	-68.1(10)	C(122)-C(121)-O(128)-C(129)	123.0(9)
C(51)-C(52)-O(59)-C(60)	114.6(8)	C(120)-C(121)-O(128)-C(129)	-62.1(11)
C(52)-O(59)-C(60)-C(61)	-155.1(8)	C(121)-O(128)-C(129)-C(130)	-154.8(11)
O(59)-C(60)-C(61)-C(62)	60.6(10)	O(128)-C(129)-C(130)-C(131)	50.2(17)
C(52)-C(53)-O(63)-C(64)	-164.0(8)	C(121)-C(122)-O(132)-C(133)	180.0(14)
C(54)-C(53)-O(63)-C(64)	15.9(12)	C(123)-C(122)-O(132)-C(133)	-1(2)
C(53)-O(63)-C(64)-C(65)	170.7(8)	C(122)-O(132)-C(133)-C(134)	-176(2)
O(63)-C(64)-C(65)-C(66)	-52.1(11)	O(132)-C(133)-C(134)-C(135)	31(4)

10.3 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
DC	Dünnschichtchromatographie
DDQ	Dichlordicyanochinon
DMA	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DSC	Differentialkalorimetrie
EE	Essigester
EtOH	Ethanol
IC	internal conversion
IR	infrarot
ISC	intersystem crossing
Kap.	Kapitel
LM	Lösungsmittel
λ_{\max}	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$	Wellenlänge des Fluoreszenzmaximums
LC-Phase	flüssigkristalline Phase
MeOH	Methanol
NBS	N-Bromsuccinimid
QSL	Quecksilbermitteldruckdampfampe
PCC	Pyridiumchlorchromat
PE	Petrolether
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Toluol

Literaturverzeichnis

- [1] Lehmann M., *Dissertation*, Mainz, **1998**.
- [2] Meier H., Lehmann M., *Angew. Chem.* **1998**, 110, 5, 666.
- [3] a) Meier H., Lehmann M., Kolb U., *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 13, 2462; b) Lehmann M., Fischbach I., Spiess H.W., Meier H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 772.
- [4] Zerban G. *Dissertation*, Mainz, **1991**
- [5] Becker H.G.O., Einführung in die Photochemie, Dt. Verl. der Wiss., **1991**
- [6] Meier H., *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1399.
- [7] Ciamician G., Silber P., *Chem. Ber.*, **1902**, 35, 4128.
- [8] a)Fulton J.D., Dunitz J.D., *Nature*, **1947**, 160, 161-162; b) Dunitz J.D., *Acta Crystallogr.*, **1949**, 2, 1.
- [9] Shechter H., Link W.J., Tiers G,V.D., *J. Am. Soc.*, **1963**, 85, 1601.
- [10] Seidel V., Bailleul F., Watermann P.G., *Phytochemistry*, **2000**, 55, 439.
- [11] Newkome G.R., Baker G.R., Young J.K., Traynham J.G., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1993**, 31, 641.
- [12] Buhleier E., Wehner W., Vögtle F., *Synthesis*, **1978**, 155.
- [13] Morgenroth F., *Dissertation*, Mainz, **1998**
- [14] Hawker C.J., Frechet J.M., *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1010.
- [15] a) Moore J.S., Xu Z., *Macromolecules*, **1991**, 24, 5893. b) Xu Z., Kuan B., Moore J.S., *Advances in Dendritic Macromolecules*, **1994**, 1, 69.
- [16] a) Siegrist A.E., Liechti P., Meyer H.R., Weber K., *Helv. Chim. Acta*, **1969**, 52,2521; b) Becker H. D., *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 2891.
- [17] a)Malkes L.Y., Kovalenko N.P., *Zh. Org. Khim.*, **1966**, 2, 297 [*Chem. Abstr.*, **1966**, 65, 2188a]; b) Malkes L.Y., Kovalenko N.P., *Zh. Org. Khim.*, **1971**, 7, 2149; c) Malkes L.Y., Dmitrieva V. N., Dmitrievskaja L. I., Boronenko T. B., *Zh. Obshch. Khim.*, **1975**, 45, 1481 [*Chem. Abstr.*, **1975**, 83, 130829b].
- [18] Vögtle F., Zuber M., Lichtenthaler R.G., *Chem. Ber.*, **1973**, 106, 717-718.
- [19] Smith J. G., Dibble P. W., *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 3762.
- [20] Allen C.F.H., Gates J.W., *Org. Synth.*, **1955**, Coll. Vol. III, 140.
- [21] Organikum, 20. Auflage, S. 536.
- [22] Meier H., Praß E., Zerban G., Kosteyn F., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1988**, 43, 889.
- [23] Ratcliffe R., Rodehorst R., *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 4000.
- [24] Winter W., Langjahr U.,Merkuschew J., Juriew J., Meier H., *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2452-2464.

- [25] a) Meier H., Zertani R., Noller K., Oelkrug D., Krablicher G., *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1716-1724; b) Damerau T., Technische Universität Clausthal, unveröffentlicht. Hier wurden die Polarisationen der unterschiedlichen Übergänge gemessen.
- [26] a) Claisen L., Claparede A., *Ber.*, **1881**, 14, 2463; b) Claisen L., *Ber.*, **1887**, 20, 657.
- [27] a) Stobbe H., Hensel A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1926**, 59, 2254; b) Stobbe H., Bremer K.J., *J. Prakt. Chem.*, **1929**, 123, 1-60.
- [28] a) Lutz R.E., Jordan R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4090; b) Lutz R.E., Jordan R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 4397; c) Lutz E.R., Black W.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 5134; d) Noyce D.S., Jorgenson M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 2525.
- [29] a) Toda F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 187, 41; b) Toda F., Tanaka K., Kato M., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1998**, 7, 1315; c) Hasegawa M., Nohara M., Saigo K., Mori T., Nakanishi H., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 5, 561; d) Hasegawa M., Saigo K., Mori T., Uno H., Nohara M., Nakanishi H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 9, 2788.
- [30] a) Dittus, Houben-Weyl, Bd.VI/3, S.401; b) Juliá S., Masana J., Vega J.C., *Angew. Chem.*, **1980**, 92, 968; c) Flisak J.R. et al., *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 6501.
- [31] Pitchumani K., Velusamy P., *Tetrahedron*, **1994**, 50(26), 7903.
- [32] Shing T.K., Tai V., Tam E.K., *Angew. Chem.*, **1994**, 106(22), 2408.
- [33] Meier H., Hanold N., Quiroga J., *J. Heterocyclic Chem.*, **1994**, 31, 1333.
- [34] a) Unruh C.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1959**, 2, 358; b) Unruh C.C., *J. Polym. Sci.*, **1960**, XLV, 325.
- [35] Kato M., Ichijo T., Ishii K., *J. Polym. Sci.*, **1971**, Part A-1, 9, 2109.
- [36] Panda S.P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1974**, 18, 2317.
- [37] a) Oleinek H., Zugravescu I., *Macromol. Chem.*, **1970**, 131, 265; b) Oleinek H., Zugravescu I., *Macromol. Chem.*, **1972**, 157, 179.
- [38] Hay A.S., Gao C., *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **1996**, A33(2), 157.
- [39] Panda S.P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1975**, 13, 1757.
- [40] a) Davidson R.S., Lowe C., *Eur. Polym. J.*, **1967**, 25, 167; b) Panda S.P., *Indian J. Technol.*, **1971**, 9, 387.
- [41] Tripathy S.K., Mandal B.K., Jeng R.J., Kumar J., *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **1991**, 12, 607.
- [42] a) Meier H., Aust H., Ickenroth D., Kolshorn H., *J. Prakt. Chem.*, **1999**, 341, 6, 529; b) Aust H., *Dissertation*, **1998**, Mainz.
- [43] Hormaza A., *Dissertation*, Mainz, **2003** und dort zitierte Literatur.
- [44] Stetter H., *Houben-Weyl*, **VII/2b** (4. Aufl.), 1449.

- [45] Watanabe K., Imazawa A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, 55, 3208.
- [46] Harrison C.R., *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 4135.
- [47] a) Lyle R., Paradis L.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 6667; b) Fuson R.C., Munn G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 1116.
- [48] Davey W., Gwilt J.P., *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1008.
- [49] a) Lebsadze T.N., Tabidze B.A., Martirosova I.A., *Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR*, **1967**, 48, 317; *Chem. Abstr.*, **1968**, 68, 50165g.
- [50] Tsukerman et al., *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **1974**, 10, 2643; *Z. Org. Khim.*, **1974**, 10, 2623.
- [51] Mina G.A., Rateb L., Soliman G.J., *J. Chem. Soc. C*, **1968**, 2140.
- [52] a) Valla A., Andriamialisoa Z., Labia R., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 3359.
- [53] Gallardo H., Zucco C., Da Silva L., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **2002**, 373, 181.
- [54] Day G., Howell O. et al., *Aust. J. Chem.*, **1997**, 50, 4, 425.
- [55] a) Olah G.A., *Angew. Chem.*, 1981, 93, 925; b) Einhorn J., *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 1791.
- [56] Osuka A., Liu B., Maruyama K., *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 3582.
- [57] Boehm M.F. et al., *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 543.
- [58] Storck W., Manecke G., *Makromol. Chem.*, **1975**, 176.
- [59] Fourmiqué M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9, 3752.
- [60] a) Montaudo G., Caccamese S., *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 710; b) Montaudo G., Caccamese S., Librando U., *Org. Magn. Res.*, **1974**, 6, 534; c) Caccamese S., McMillan, Montaudo G., *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 2703; d) Kar S., Lahiri S., *Indian J. Chem. B*, **2001**, 40, 1121; *Chem. Abstr.*, **2002**, 136, 31679h.
- [61] a) Cohen M.D., Schmidt G.M., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1996; b) Rabinovich D., Schmidt G.M., *J. Chem. Soc. (B)*, **1970**, 6; c) Schmidt G.M., *J. Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 647.
- [62] Cibir F.R., Doddi G., Mencarelli P., *Tetrahedron*, **2003**, 59, 3455.
- [63] Software: MestRe-C 2.3a.
- [64] Pötschke D., Ballauff M., Lindner P., Fischer M., Vögtle F., *Macromolecules*, **1999**, 32, 4079.
- [65] Meier H., Karpouk E., Lehmann M., Schollmeier D., Enkelmann V., *Z. Naturforsch.*, **2003**, 58b, 775.
- [66] Meier H., Karpouk E., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 4477.
- [67] Dombrovskij V.A., Yanovskaya L.A., *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, **1975**, 24, 2503.
- [68] Szmant H., Basso A.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 4397.

-
- [69] Zimmerman H.E., Binkley R.W., McCullough J.J., Zimmerman G.A.,
J. Am. Chem. Soc., **1967**, 89, 6589.
- [70] De Gennes P.-G., Herve H., *J. Phys. (Paris)*, **1983**, 44, L351-L360.