

Oligomere aus gleichsinnig angeordneten Chalkon-Bausteinen

Herbert Meier* und Harald Aust

Mainz, Institut für Organische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität

Eingegangen am 07. April 1999

Keywords: C–C coupling, Enones, Oligomers, Chalcone building blocks, Condensation reactions

Oligomers of Uniformly Arranged Chalcone Building Blocks

Abstract. A convergent and coupled synthesis was developed for the cross-conjugated oligomers **1a–d** which contain one to four chalcone building blocks arranged in the same direction. The preparation started with 1,4-dipropoxybenzene (**2**) and led via bromination (**2** → **3**, **6**) and Bouveault reactions to the carbonyl components **4**, **5** and **7**. Protection of the formyl group (**7** → **8**) and a further Bouveault reaction

yielded the bifunctional compound **9** which played a central role for the extension of the chain. The substituted benzaldehyde **4** was transformed by this means to the aldehydes **10**, **11** and **12**. The compounds **4** and **10–12** reacted in the final step with the acetophenone **5** to the desired oligomers **1a–d**.

Konjugierte Oligomere stellen eine Substanzklasse dar, die in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erzielte. Sie verkörpern das Bindeglied zu konjugierten Polymeren mit materialwissenschaftlich interessanten Eigenschaften aus dem Bereich der Optik, Elektronik und Optoelektronik [1–3]. Struktur–Eigenschafts-Beziehungen können an den konstitutions- und konfigurationsreinen Oligomeren aufgestellt und auf Polymere übertragen werden.

Im Gegensatz zu Stilben- [1–4] oder Tolan-Bausteinen [1, 2, 5] ist der Chalkonbaustein unsymmetrisch und kann daher gleichsinnig, alternierend oder statistisch orientiert in Oligomeren vorliegen. Eine systematische Sequenz vom Monomer bis zum Polymer kommt nur in den beiden ersten Fällen zustande. Wir berichten hier über die gleichsinnige Anordnung in der Reihe **1**; die Enonsegmente haben Dipolmomentkomponenten, die entlang der Kette alle in dieselbe Richtung zeigen. Bedingt durch die Anordnung von Benzolringen, CC- und CO-Doppelbindungen handelt es sich um *gekreuzt konjugierte Oligomere*. Obwohl der Chalkon-Baustein in der Fachliteratur sehr häufig vorkommt, gibt es bis dato keine Chalkon-Oligomere dieses Typs. Aufgrund der vielfältigen Reaktivität der Chalkone in thermischen und photochemischen Umsetzungen sollte die Reihe **1** eine wertvolle Basis für die Herstellung weiterer neuer Oli-

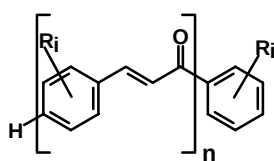
gomerensreihen bilden; die Verbindungen **1** selbst sind in materialwissenschaftlicher Hinsicht vor allem auf dem Sektor der Photo- und Elektronenstrahl-Resists interessant.

Als Reste R_i haben wir im Rahmen dieser Arbeit Propoxygruppen gewählt. Diese Seitenketten haben sich sowohl in der Synthetik als auch bei materialwissenschaftlichen Anwendungen als besonders geeignet erwiesen [6]. Jeder Benzolring trägt in 2- und 5-Stellung Propoxyseitenketten, die einen erheblichen Beitrag zur Solubilisierung der Verbindungen liefern.

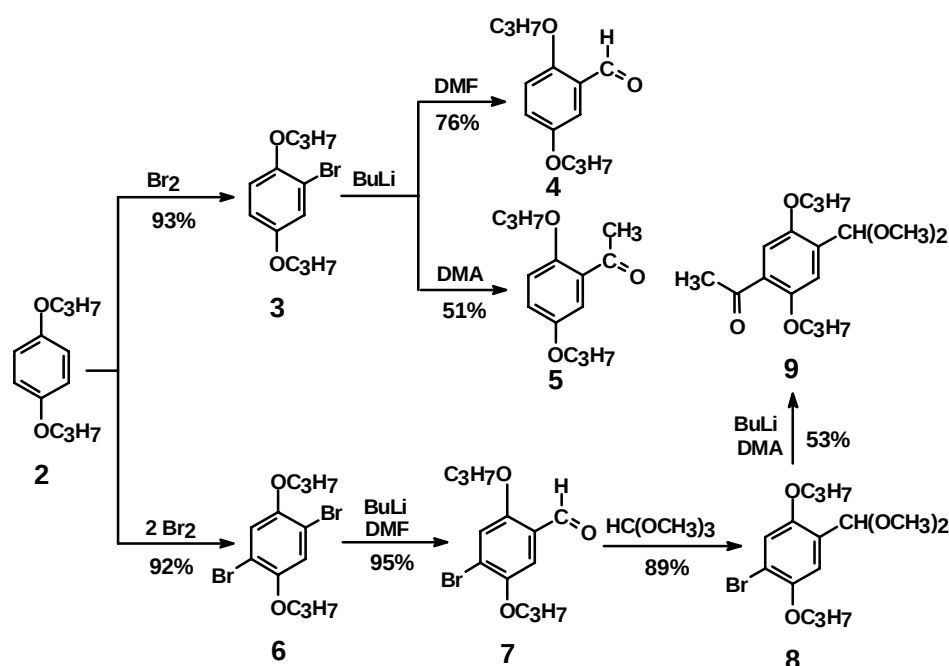
Beim synthetischen Aufbau von **1** ist es wichtig, eine konvergente Strategie zu wählen, die gewährleistet, daß die Herstellung eines Vertreters der Reihe auf der Herstellung des vorangehenden Vertreters beruht. Die Syntheseschritte selbst sollten – wie bei einem materialwissenschaftlichen Hintergrund zu fordern – einfach, preiswert und möglichst ergiebig sein. Daher haben wir uns entschlossen, die Bildung der CC-Doppelbindungen als entscheidenden Schritt bei der Verknüpfung der Bausteine zu verwenden. Die Kondensationsreaktion zwischen Formylgruppen und Acetylgruppen besitzt im alkalischen Milieu eine sehr hohe *trans*-Selektivität.

Als Ausgangsverbindung diente 1,4-Dipropoxybenzol (**2**), das als elektronenreicher Aromat ohne Katalysator mit elementarem Brom in die Monobromverbindung **3** oder in die Dibromverbindung **6** übergeführt werden kann. Bouveault-Formylierung liefert die Aldehyde **4** bzw. **7** und Bouveault-Acetylierung das Keton **5** (Schema 1). Nach dem Schutz der Carbonylgruppe als Acetal (**7** → **8**) erhält man durch erneute Bouveault-Reaktion die geschützte bifunktionelle Verbindung **9**.

Mit den Verbindungen **4**, **5** und **9** hat man die Ausgangsstoffe für den Aufbau der Verbindungsreihe **1**. Man



1 (*i* = 1–4, *n* = 1, 2, 3, ...)

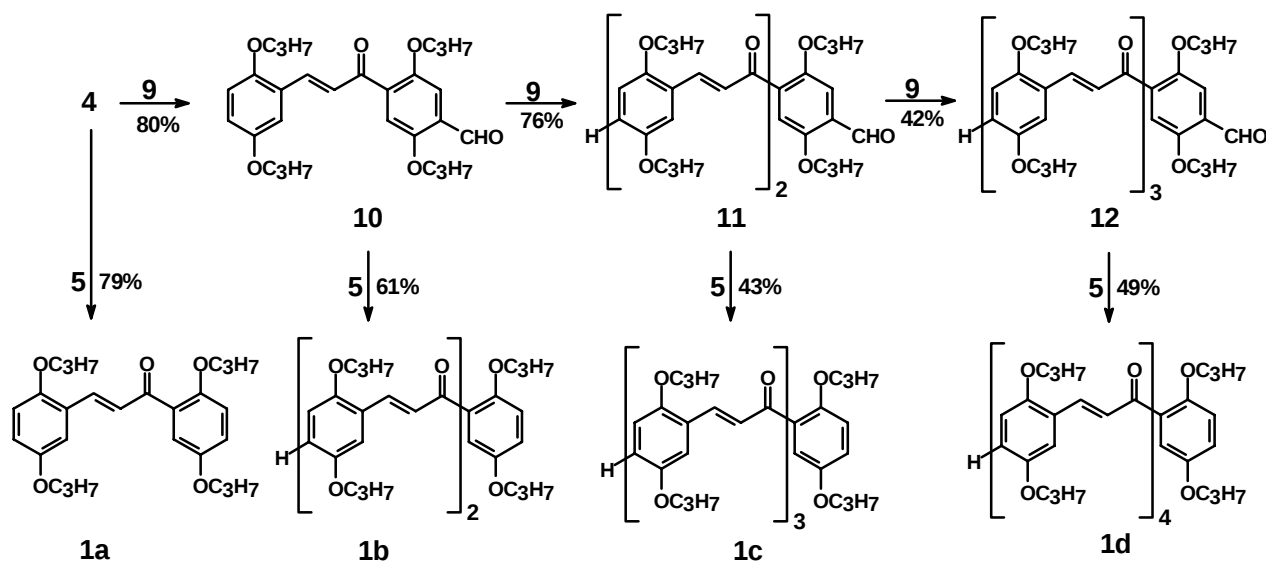


Scheme 1 Herstellung der Komponenten für die Kondensation

stellt aus dem Aldehyd **4** mit Verbindung **9** das Chalkon **10** her. Bei der sauer durchgeführten Aufarbeitung wird die Schutzgruppe der Aldehydfunktion gleichzeitig entfernt, so daß sich **10** unmittelbar für die Herstellung des nächst höheren Aldehyds **11** eignet. Analog wird **11** zu **12** verlängert. Die Aldehyde **4**, **10**, **11** und **12** können dann mit dem Keton **5** zu den Zielverbindungen **1a–d** ($n = 1–4$) umgesetzt werden. Mit länger werdender Kette sinken die Ausbeuten von 80 auf knapp über 40% (Schema 2). Es liegt nahe, daß auch höhere Glieder der Reihe **1** ($n = 5, 6, \dots$) noch nach diesem Konzept hergestellt werden könnten; die stark abneh-

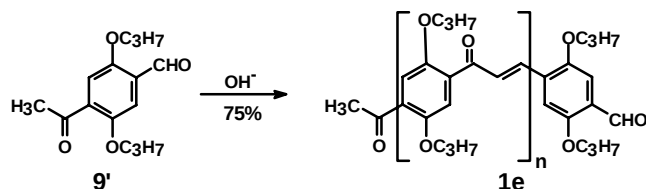
mende Löslichkeit der Verbindungen bereitet dann jedoch Schwierigkeiten. Durch längere, möglichst verzweigte Seitenketten sollte sich dieses Problem jedoch lösen lassen.

Dasselbe Syntheseprinzip läßt sich auch für die Herstellung des entsprechenden Polymers **1e** verwenden. Der ungeschützte Ketoaldehyd **9'** ergibt beim Erhitzen in ethanolischer NaOH ein orangerotes, in organischen Lösungsmitteln kaum lösliches Produkt (Schema 3). Die Polymerisation von **9'** bei Raumtemperatur in Methansulfonsäure führt zu einem ebenfalls sehr schwer löslichen, dunkelbraunen Pulver (**1e'**), das mit dem in der



Scheme 2 Kondensationsreaktionen zur Synthese der Oligomeren

Literatur [7, 8] beschriebenen Produkt übereinstimmt. Die Charakterisierung erfolgte durch IR- und UV/Vis-Spektren. Die λ_{max} -Werte in Chloroform betragen für **1e** 421 nm und für **1e'** 428 nm, woraus man auf eine längere Kettenbildung bei der Kondensation in Methansulfonsäure schließen kann.



Schema 3 (Polykondensation)

Bei der spektroskopischen Charakterisierung der Reihe **1a–d** sind für die Enongruppierung zwei bis drei IR-Banden (in KBr) bei 1640–1645 cm^{-1} und 1565–1600 cm^{-1} und die für (*E*)-konfigurierte CC-Doppelbindungen charakteristische Absorption bei 980 cm^{-1} hervorzuheben. Diese Absorptionen treten auch bei den Polymeren **1e** und **1e'** auf. Die Kernresonanzdaten für das Strukturelement sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Unabhängig von der Kettenlänge in **1a–d** liegen die chemischen Verschiebungen der einzelnen C- bzw. H-Atome jeweils in sehr engen δ -Bereichen. Charakteristisch für die (*E*)-Konfigurationen ist die Kopplungskonstante $^3J(\text{H},\text{H}) = 16,1 \pm 0,2$ Hz. In den Reinsubstanzen gibt es keinerlei Hinweise auf Anteile an (*Z*)-Kon-

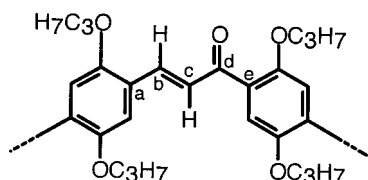


Tabelle 1 Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Oligomere **1a–d** (δ -Werte in CDCl_3 bezogen auf TMS als internem Standard)

Position	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$
a endständiger Ring	124,9 $\pm$ 0,1	
a mittelständiger Ring	128,4 $\pm$ 0,5	
b	138,0 $\pm$ 0,8	8,00 $\pm$ 0,06
c	128,0 $\pm$ 1,0	7,53 $\pm$ 0,10
d	192,4 $\pm$ 0,4	
e endständiger Ring	130,0 $\pm$ 0,1	
e mittelständiger Ring	131,9 $\pm$ 0,3	

figurationen (Die Polymeren **1e**, **e'** sind für hochaufgelöste Kernresonanzmessungen zu wenig löslich). Die UV/Vis- und Fluoreszenzdaten werden im Vergleich mit den Meßwerten von Oligomeren aus paarweise gegen-

sinnig angeordneten Chalkon-Bausteinen in einer nachfolgenden Arbeit [9] zusammengefaßt.

Für die finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Schmelzpunktapparat gemessen und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren als KBr-Preßlinge erfolgte mit einem Beckman Acculab 4-Spektrometer. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an den Bruker-Geräten AM 400 und AC 200 gemessen. Zur Registrierung der EI- und FD-Massenspektren diente ein Finnigan MAT 95 Spektrometer.

Bromierung von 1,4-Dipropoxybenzol (2)

Die Umsetzung von **2** mit ein oder zwei Äquivalenten Brom erfolgte analog zu einer Literaturvorschrift [10].

1-Brom-2,5-dipropoxybenzol (3)

Ausb. 93%, Öl. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7,10$, d, 1H/6,80–6,77, m, 2H (aromat. H), 3,93–3,79 (m, 4H, OCH_2), 1,83–1,74 (m, 4H, CH_2), 1,08–0,96 (m, 6H, CH_3). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 274/272 (17, M^+ , Br-Isotopenmuster), 190/188 (100), 110 (75).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$ Ber.: C 52,76 H 6,27 Br 29,25 (273,2) Gef.: C 53,01 H 6,31 Br 29,14.

1,4-Dibrom-2,5-dipropoxybenzol (6)

Ausb. 92%, Fp. 74 °C (aus Methanol). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7,07$ (s, 2H, aromat. H), 3,90 (t, 4H, OCH_2), 1,81 (m, 4H, CH_2), 1,04 (t, 6H, CH_3). – FD-MS: m/z (%) = 354/352 (100, M^+ , Br_2 -Isotopenmuster).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ Ber.: C 40,94 H 4,58 Br 45,39 (352,1) Gef.: C 41,16 H 4,62 Br 44,98.

2,5-Dipropoxybenzaldehyd (4)

In 140 ml wasserfreiem Diethylether werden 8,61 g (31,6 mmol) **3** unter Argon bei –25 °C mit 11,7 ml (31,6 mmol) *n*-BuLi (2,7M in *n*-Heptan) versetzt. Unter Rühren achtet man darauf, daß die Temperatur –20 °C nicht überschreitet. Nach ca. ¼ h gibt man 3,7 ml (40,0 mmol) wasserfreies DMF hinzu, läßt innerhalb von 1 h auf 0 °C erwärmen und versetzt dann die Lösung mit 50 ml 10%iger Salzsäure. Nach Abtrennen der organischen Phase extrahiert man die wässrige Phase mit der äquivalenten Menge Diethylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, trocknet über CaCl_2 , engt ein und filtriert den Rückstand an einer Kieselgelsäule (31 $\times$ 8 cm) mit Petrolether (Kp. 50–70 °C)/Diethylether (7:1). Man isoliert 5,33 g (76%) eines nahezu farblosen Öls, das analysenrein anfällt. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10,47$ (s, 1H, CHO), 7,29 (d, 1H, 6-H), 7,10 (dd, 1H, 4-H), 6,90 (d, 1H, 3-H), 4,01–3,81 (m, 4H, OCH_2), 1,88–1,72 (m, 4H, CH_2), 1,08–0,97 (m, 6H, CH_3). – FD-MS: m/z (%) = 222 (100, M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ Ber.: C 70,24 H 8,16 (222,3) Gef.: C 70,07 H 8,17.

2,5-Dipropoxyacetophenon (5)

Man verfährt wie bei der Herstellung von **4**, verdoppelt aber die Anteile an *n*-BuLi und an Amid (DMA). Ausbeute 51%, Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 7,26 (d, 1H, 6-H), 6,97 (dd, 1H, 4-H), 6,83 (d, 1H, 3-H), 3,96–3,82 (m, 4H, OCH₂), 2,61 (s, 3H, COCH₃), 1,87–1,67 (m, 4H, CH₂), 1,07–0,94 (m, 6H, CH₃). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 236 (22, M⁺), 194 (31), 152 (100), 137 (89), 110 (77).

C₁₄H₂₀O₃ Ber.: C 71,16 H 8,53
(236,3) Gef.: C 70,91 H 8,50.

4-Brom-2,5-dipropoxybenzaldehyd (7)

Die Herstellung erfolgte nach der Vorschrift für **4**. Ausb. 95%, schwach gelbe Kristalle, *Fp.* 86 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,39 (s, 1H, CHO), 7,28 (s, 1H, 6-H), 7,20 (s, 1H, 3-H), 3,99–3,92 (m, 4H, OCH₂), 1,88–1,76 (m, 4H, CH₂), 1,03 (m, 6H, CH₃). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 302/300 (15, M⁺, Br-Isotopenmuster), 218 (74), 216 (78), 190 (69), 188 (72), 43 (100).

C₁₃H₁₇BrO₃ Ber.: C 51,84 H 5,69 Br 26,53
(301,2) Gef.: C 51,34 H 5,67 Br 26,41.

1-Brom-4-dimethoxymethyl-2,5-dipropoxybenzol (8)

Man erhitzt 15,92 g (53,0 mmol) **7** und 3,5 g saures Harz (Dow Chemical) in 200 ml Methanol/50 ml Ameisensäure-orthomethylester 3,5 h auf 60 °C, destilliert die flüchtigen Anteile am Rotationsverdampfer ab und behandelt den Rückstand in 100 ml *n*-Hexan mit 3,5 g Na₂CO₃. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel abgezogen und das ölige Rohprodukt (16,33 g, 89%) unmittelbar weiterverarbeitet. Eine analytische Probe wird säulenchromatographisch mit Kieselgel/Toluol gereinigt. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 7,08, s, 1H/7,05, s, 1H (aromat. H), 5,55 (s, 1H, CH), 3,97–3,84 (m, 4H, OCH₂), 3,36 (s, 6H, OCH₃), 1,85–1,73 (m, 4H, CH₂), 1,07–0,97 (m, 6H, CH₃). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 348/346 (32, M⁺, Br-Isotopenmuster), 317 (62), 315 (63), 190 (29), 188 (31), 73 (100), 43 (94).

C₁₅H₂₃BrO₄ Ber.: C 51,88 H 6,68 Br 23,01
(347,3) Gef.: C 51,48 H 6,61 Br 22,87.

4-Dimethoxymethyl-2,5-dipropoxyacetophenon (9)

Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift für **5**. Die Filtration an Kieselgel wird vorteilhaft mit Toluol/Ethylacetat 40:1 durchgeführt, dem man ca. 1% TEA zusetzt. Ausb. 8,02 g (53%), Öl. – ¹H-NMR (CD₃SOCD₃): δ/ppm = 7,17 (s, 1H, 6-H), 7,09 (s, 1H, 3-H), 5,52 (s, 1H, CH), 4,01–3,87 (m, 4H, OCH₂), 3,29 (s, 6H, OCH₃), 2,54 (s, 3H, COCH₃), 1,82–1,65 (m, 4H, CH₂), 1,03–0,94 (m, 6H, CH₃). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 310 (99, M⁺), 279 (100), 273 (30).

C₁₇H₂₆O₅ Ber.: C 65,78 H 8,44
(310,4) Gef.: C 65,42 H 8,38.

(E)-2,5-Dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)propenoyl]benzaldehyd (10)

Eine Lösung von 6,12 g (19,7 mmol) **9** und 5,03 g (22,67 mmol) **4** in 70 ml Ethanol wird mit 202 mg (4,98 mmol) NaOH versetzt und 1 d bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Nach Zugabe von 5 ml 10%iger Salzsäure engt man ein, fügt 1,0 g NaHCO₃ und 100 ml Chloroform hinzu, läßt 5 min rühren, filtriert, zieht die flüchtigen Anteile am Rotati-

onsverdampfer ab und reinigt das Rohprodukt durch Filtration an Kieselgel (16 × 10 cm) mit Petrolether (50–70 °C)/Diethylether (4:1). Man isoliert ein gelbes Öl (7,39 g, 80%), das bei 4 °C kristallisiert. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,49 (s, 1H, CHO), 7,94 (d, ³*J* = 16,1 Hz, 1H, β-H), 7,38 (s, 1H, 6-H), 7,32 (d, ³*J* = 16,1 Hz, 1H, α-H), 7,16 (s, 1H, 3-H), 7,10 (d, 1H, aromat. H), 6,90 (dd, 1H, aromat. H), 6,84 (d, 1H, aromat. H), 4,05–3,83 (m, 8H, OCH₂), 1,88–1,66 (m, 8H, CH₂), 1,07–0,90 (m, 12H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 193,1 (CO), 189,3 (CHO), 155,7/153,0/152,7/151,0 (C_qO), 139,8 (olefin. β-C), 136,2/126,6/124,4 (aromat. C_q), 126,6 (olefin. α-C), 118,7/114,6/113,8/113,1/111,0 (aromat. CH) 70,8/70,7/70,2 (OCH₂), 22,6/22,6/22,5/22,5 (CH₂), 10,5 (CH₃, überlagert). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 468 (55, M⁺), 410 (100).

C₂₈H₃₆O₆ Ber.: C 71,77 H 7,74
(468,6) Gef.: C 71,68 H 7,81.

(E,E)-2,5-Dipropoxy-4-{3-[2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)propenoyl]phenyl]propenoyl}benzaldehyd (11)

Die Herstellung von **11** aus **10** und **9** erfolgt nach der Vorschrift für die Umsetzung von **4** und **9** zu **10**; lediglich die Reaktionstemperatur wird auf 50 °C erhöht. Nach der Filtration über Kieselgel mit Petrolether (50–70 °C)/Diethylether 2:1 wird das Produkt aus Petrolether (50–70 °C) umkristallisiert. Ausb. 76%, gelbe Kristalle, *Fp.* 87 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,50 (s, 1H, CHO), 8,01, d, ³*J* = 16,1 Hz, 1H/7,94, d, ³*J* = 16,0 Hz, 1H (olefin. β-H), 7,46, d, ³*J* = 16,1 Hz, 1H/7,43, d, ³*J* = 16,0 Hz, 1H (olefin. α-H), 7,39, s, 1H/7,20, s, 1H/7,18, s, 1H/7,15, s, 1H (aromat. H), 7,13, d, 1H/6,89, dd, 1H/6,81, d, 1H (aromat. H), 4,06–3,83 (m, 12H, OCH₂), 1,89–1,73 (m, 12H, CH₂), 1,08–0,92 (m, 18H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 192,8/192,3 (CO), 189,3 (CHO), 155,7/153,0/152,7/152,5/151,5/151,1 (C_qO), 138,8/138,8 (olefin. β-C), 135,8/132,2/127,4/127,4/124,7 (C_q), 128,0/126,9 (olefin. α-C), 118,4/114,7/114,1/113,8/113,1/112,5/111,0 (aromat. CH), 71,1/70,8/70,7/70,6/70,1 (OCH₂, teilweise überlagert), 22,7/22,6/22,5 (CH₂, überlagert), 10,6/10,5 (CH₃, überlagert). – FD-MS: *m/z* (%) = 715 (100, M⁺).
C₄₃H₅₄O₉ Ber.: C 72,24 H 7,61
(714,9) Gef.: C 72,33 H 7,66.

(E,E,E)-2,5-Dipropoxy-4-{3-[2,5-dipropoxy-4-{3-[2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)propenoyl]phenyl]propenoyl}phenyl]propenoyl}benzaldehyd (12)

Die Herstellung von **12** aus **11** und **9** erfolgt analog zur Herstellung von **11** aus **10** und **9**, lediglich die Reaktionszeit wird auf 2 d verlängert. Das Produkt fällt aus der Reaktionslösung aus und wird aus Ethanol/Petrolether (50–70 °C) umkristallisiert. Man isoliert orange Kristalle, Ausb. 42%, *Fp.* 106 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,51 (s, 1H, CHO), 8,01, d, ³*J* = 16,1 Hz, 1H/8,00, d, ³*J* = 16,0 Hz, 1H/7,94, d, ³*J* = 16,0 Hz (olefin. β-H), 7,56, d, ³*J* = 16,1 Hz, 1H/7,46, d, ³*J* = 16,1 Hz, 1H/7,43, d, ³*J* = 16,1 Hz, 1H (olefin. α-H), 7,40, s, 1H/7,21, s, 2H/7,19, s, 1H/7,17, s, 1H/7,16, s, 1H (aromat. H), 7,14, d, 1H/6,85, dd, 1H/6,81, d, 1H (aromat. H), 4,05–3,85 (m, 16H, OCH₂), 1,87–1,74 (m, 16H, CH₂), 1,06–0,94 (m, 24H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 192,7/192,2/192,0 (CO), 189,2 (CHO), 155,8/153,1/152,8/152,6/152,5/151,7/151,6/151,2 (C_qO), 138,8/138,7/137,9 (olefin. β-C),

135,9/132,3/132,1/127,9/127,8/127,0/125,0 (C_9), 128,4/128,3/127,0 (olefin. α -C), 118,4/114,8/114,4/114,3/114,0/113,3/112,7/112,7/111,3 (aromat. CH), 71,4/71,3/71,0/71,0/70,9/70,8/70,8/70,3 (OCH_2), 22,8/22,7/22,6/22,5 (CH_2 , überlagert), 10,6/10,5/10,5/10,4 (CH_3 , überlagert). – FD-MS: m/z (%) = 961 (100, M^+).

$C_{58}H_{72}O_{12}$ Ber.: C 72,48 H 7,55
(961,2) Gef.: C 72,46 H 7,53.

(E)-1,3-Bis(2,5-dipropoxyphenyl)-2-propen-1-on (1a)

Bei 50 °C werden 2,25 g (10,0 mmol) **4**, 2,39 g (10,0 mmol) 5 und 140 mg (3,5 mmol) NaOH in 100 ml Ethanol umgesetzt. Nach 1 d Rühren bricht man die Reaktion mit 20 ml 10%iger HCl ab, engt ein, gibt gesättigte $NaHCO_3$ -Lösung bis zur Neutralisation zu und extrahiert mit 200–300 ml Dichlormethan. Die über $CaCl_2$ getrocknete organische Phase wird vom Lösungsmittel befreit und über Kieselgel (50 × 10 cm) mit Petrolether (50–70 °C)/Diethylether (3:1) gereinigt. Man isoliert 3,50 g (70%) analysenreines Öl. – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ /ppm = 7,98 (d, 3J = 16,0 Hz, 1H, olefin. β -H), 7,44 (d, 3J = 16,0 Hz, 1H, olefin. α -H), 7,15 (d, 1H, 6-H, 1-Phenyl), 7,12 (d, 1H, 6-H, 3-Phenyl), 7,00–6,80 (m, 4H, übrige aromatische H), 3,95–3,82 (m, 8H, OCH_2), 1,87–1,68 (m, 8H, CH_2), 1,23–0,91 (m, 12H, CH_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ /ppm = 192,8 (CO), 153,1/153,0/152,7/152,0 (C_9O), 138,3 (olefin. β -C), 130,0/125,0 (C_9), 127,3 (olefin. α -C), 119,6/118,2/115,1/114,5/113,9/113,0 (aromat. CH), 71,2/70,8/70,2/70,2 (OCH_2), 22,8/22,7 (CH_2 , überlagert), 10,7/10,5 (CH_3 , überlagert). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 440 (51, M^+), 381 (100), 179 (23). – IR (rein): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2960, 1654, 1580, 1490, 1415, 1270, 1210, 1170, 980.

$C_{27}H_{36}O_5$ Ber.: C 73,61 H 8,24
(440,6) Gef.: C 73,41 H 8,39.

(E,E)-1-(2,5-Dipropoxyphenyl)-3-{2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)propenoyl]phenyl}-2-propen-1-on (1b)

Die Herstellung von **1b** aus **10** und **5** erfolgte gemäß der Vorschrift für **1a**. Ausb. 61%, orange-gelbe Kristalle, *Fp.* 83 °C [aus Petrolether (50–70 °C)]. – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ /ppm = 8,04 (d, 3J = 16,1 Hz, 1H, olefin. β -H, Propenoylrest), 7,98 (d, 3J = 16,1 Hz, 1H, olefin. β -H, Propenonteil), 7,53 (d, 3J = 16,1 Hz, 1H, olefin. α -H, Propenonteil), 7,48 (d, 3J = 16,1 Hz, 1H, olefin. α -H, Propenoylrest), 7,19 (s, 1H, 3-H, mittlerer Ring), 7,18 (d, 1H, 6-H, 1-Phenyl), 7,17 (s, 1H, 6-H, mittlerer Ring), 7,13 (d, 1H, 6-H, Phenylpropenoyl), 6,99 (dd, 1H, 4-H, 1-Phenyl), 6,89 (d, 1H, 3-H, 1-Phenyl), 6,88 (dd, 1H, 4-H, Phenylpropenoyl), 6,81 (d, 1H, 3-H, Phenylpropenoyl), 3,97–3,85 (m, 12H, OCH_2), 1,83–1,72 (m, 12H, CH_2), 1,03–0,94 (m, 18H, CH_3) [11]. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ /ppm = 192,8/192,3 (CO), 153,1/153,0/152,7/152,4/152,0/151,6 (C_9O), 138,6 (olefin. β -C, Propenonteil), 137,3 (olefin. β -C), 131,8/129,9/128,0/124,8 (aromat. C_9), 128,7 (olefin. α -C, Propenonteil), 127,0 (olefin. α -C, Propenoylrest), 115,1 (C-6, 1-Phenyl), 114,4 (C-3, 1-Phenyl), 114,1 (C-3, mittlerer Ring), 113,8 (C-3, Phenylpropenoyl), 113,1 (C-6, Phenylpropenoyl), 112,4 (C-6, mittlerer Ring), 71,1/70,8/70,7/70,2 (OCH_2 , überlagert), 22,8/22,7/22,6 (CH_2 , überlagert), 10,6/10,5 (CH_3 , überlagert) [12]. – FD-MS: m/z (%) = 686 (100, M^+). – IR (KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2965, 1640, 1600, 1565, 1490, 1410, 1210, 1165, 980.

$C_{42}H_{54}O_8$ Ber.: C 73,44 H 7,92
(686,9) Gef.: C 73,30 H 7,94.

(E,E,E)-1-(2,5-Dipropoxyphenyl)-3-{2,5-dipropoxy-4-[3-{2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)propenoyl]phenyl}propenoyl]phenyl}-2-propen-1-on (1c)

Die Herstellung von **1c** aus **11** und **5** erfolgte gemäß der Vorschrift für **1a**. Ausb. 43%, orange Kristalle, *Fp.* 85 °C (Toluol). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ /ppm = 8,01, d, 3J = 16,1 Hz, 1H/7,99, d, 3J = 16,1 Hz, 1H/7,97, d, 3J = 16,1 Hz, 1H (olefin. β -H), 7,56, d, 3J = 16,1 Hz, 1H/7,53, d, 3J = 16,1 Hz, 1H/7,46, d, 3J = 16,1 Hz, 1H (olefin. α -H), 7,21–6,78 (m, 10H, aromat. H), 4,06–3,83 (m, 16H, OCH_2), 1,80–1,72 (m, 16H, CH_2), 1,03–0,92 (m, 24H, CH_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ /ppm = 192,8/192,3/192,0 (CO), 153,1/153,0/152,8/152,6/152,5/152,1/151,7/151,6 (C_9O), 138,8/137,7/137,3 (olefin. β -C), 132,2/131,6/130,1/128,2/128,0/125,0 (C_9), 129,0/128,6/127,1 (olefin. α -C), 119,9/118,4/115,3/114,7/114,4/114,3/114,0/113,3/112,7/112,6 (aromat. CH), 71,4/71,3/71,0/70,9/70,3 (OCH_2 , überlagert), 22,8/22,7/22,6 (CH_2 , überlagert), 10,6/10,6/10,5/10,4 (CH_3 , überlagert). – FD-MS: m/z (%) = 933 (100, M^+). – IR (KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2960, 1645, 1600, 1580, 1495, 1410, 1210, 980.

$C_{57}H_{72}O_{11}$ Ber.: C 73,36 H 7,78
(933,2) Gef.: C 73,35 H 7,85.

(E,E,E,E)-1-(2,5-Dipropoxyphenyl)-3-{2,5-dipropoxy-4-[3-{2,5-dipropoxy-4-[3-{2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)propenoyl]phenyl}propenoyl]phenyl}propenoyl]phenyl}-2-propen-1-on (1d)

Die Herstellung von **1d** aus **12** und **5** erfolgt gemäß der Vorschrift für **1a**, lediglich die Reaktionstemperatur wird auf 70 °C erhöht. Zur Filtration an Kieselgel verwendet man ein Gemisch von Toluol/Diethylether (15:1). Ausb. 49%, orange-rote Kristalle, *Fp.* 85 °C (aus Toluol). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ /ppm = 8,02, d, 3J = 16,1 Hz, 1H/8,00, d, 3J = 16,1 Hz, 2H/7,97, d, 3J = 16,1 Hz, 1H (olefin. β -H), 7,58, d, 3J = 16,1 Hz, 1H/7,56, d, 3J = 16,1 Hz, 1H/7,54, d, 3J = 16,1 Hz, 1H/7,47, d, 3J = 16,1 Hz, 1H (olefin. α -H), 7,27–6,79 (m, 12H, aromat. H), 4,00–3,84 (m, 20H, OCH_2), 1,82–1,69 (m, 20H, CH_2), 1,08–0,93 (m, 30H, CH_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ /ppm = 192,8/192,3/192,0 (CO, überlagert), 153,3/153,1/152,8/152,6/152,0/151,7/151,6 (C_9O , überlagert), 138,7/137,8/137,6/137,3 (olefin. β -C), 132,2/131,8/131,5/130,1/128,8/128,3/127,9/125,0 (C_9), 129,0/128,5/128,2/127,0 (olefin. α -C), 118,4/115,3/114,4/114,4/114,3/114,0/113,3/112,7 (aromat. CH, überlagert), 71,3/71,0/70,9/70,3 (C_9O , überlagert), 22,8/22,7/22,6 (CH_2 , überlagert), 10,6/10,5/10,4 (CH_3 , überlagert). – FD-MS: m/z (%) = 1179 (100, M^+). – IR (KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2960, 1640, 1600, 1575, 1490, 1410, 1205, 1160, 980.

$C_{72}H_{90}O_{14}$ Ber.: C 73,32 H 7,69
(1179,5) Gef.: C 72,86 H 7,66.

Polychalkon 1e

In 25 ml Ethanol erhitzt man 50 mg (1,25 mmol) NaOH und 540 mg (2,1 mmol) 4-Acetyl-2,5-dipropoxybenzaldehyd (**9'**), das durch saures Entschützen von **9** gewonnen wurde. Nach 3 stündigem Rückflußkochen filtriert man den entstandenen

Niederschlag ab und wäscht ihn gründlich mit Ethanol. Ausb. 380 mg (75%), orange Kristalle, Zers. > 310 °C. – IR (KBr). $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2960, 1640, 1570, 1485, 1450, 1395, 1375, 1200, 1055, 980.

[C₁₅H₁₈O₃]_n Ber.: C 73,15 H 7,36
Gef.: C 72,86 H 7,66.

Die Endgruppen Acetyl und Formyldipropoxyphenyl bewirken eine geringfügige Erhöhung des Gehalts an H und eine Herabsetzung des Gehalts an C; eine Molmassenbestimmung mit GPC oder mit Hilfe der Endgruppen war auf Grund der extrem geringen Löslichkeit nicht möglich.

Literatur

- [1] K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim 1998
- [2] W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Rånby, *Conjugated Polymers and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford 1993
- [3] H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399
- [4] Vgl. z.B.: a) G. Drefahl, R. Kühmstedt, H. Oswald, H.-H. Hörhold, *Makromol. Chem.* **1970**, *131*, 89; b) H.-H. Hörhold, M. Helbig, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1987**, *12*, 229; c) H.-H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiß, *Z. Chem.* **1987**, *27*, 126; d) W. Heitz, A. Greiner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, *9*, 581; e) W. Heitz, A. Greiner, W. Brüggling, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 119; f) M. Rehahn, A. D. Schlüter, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, *11*, 375; g) R. Schenk, H. Gregorius, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2635; h) Y. Sonoda, K. Kaeriyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 853; i) K. Meerholz, H. Gregorius, K. Müllen, J. Heinze, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 671; j) M. Lang, H. Kretzschmann, H. Meier, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *253*, 11; k) H. Meier, H. Kretzschmann, M. Lang, *J. prakt. Chem.* **1994**, *336*, 121; l) H. Kretzschmann, H. Meier, *J. prakt. Chem.* **1994**, *336*, 247; m) H. Kretzschmann, H. Meier, *J. prakt. Chem.* **1994**, *336*, 255; n) U. Stalmach, H. Kolshorn, I. Brehm, H. Meier, *Liebigs Ann.* **1996**, 1449; o) D. Oelkrug, A. Tompert, H. J. Egelhaaf, M. Hanack, E. Steinhuber, M. Hohloch, H. Meier, U. Stalmach, *Synth. Met.* **1996**, *83*, 231
- [5] Vgl. z.B. a) G. Drefahl, G. Plötner, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1274; b) R. H. Grubbs, D. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 149; c) V. A. Solomin, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 303; d) J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360; e) K. Weiss, A. Michel, M.-E. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 506
- [6] H. Meier, H. Kretzschmann, M. Lang, W. Fraß, C. Albrecht, K. März, *J. prakt. Chem.* **1994**, *336*, 297
- [7] M. Ueda, Y. Takayoshi, M. Oda, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 2569
- [8] Zu weiteren Homo- und Copolymerisaten mit Chalkon-Bausteinen vgl. a) L. E. Coleman, F. B. Jones, *J. Polym. Sci.* **1958**, *31*, 528; b) H. Oleinek, I. Zugravescu, *Makromol. Chem.* **1970**, *131*, 265
- [9] H. Meier, H. Aust, D. Ickenroth, H. Kolshorn, *Veröffentlichung in Vorbereitung.*
- [10] J. P. Ruiz, J. R. Dharia, J. R. Reynolds, *Macromol.* **1992**, *25*, 849
- [11] Die Zuordnung der Signale basiert auf INDOR-Differenzspektren.
- [12] Die Zuordnung der Signale basiert auf 2D-COSY-(¹H-¹³C)-NMR-Spektren.

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. Herbert Meier
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Institut für Organische Chemie
Duesbergweg 10-14
D-55099 Mainz
Fax: Internat. code (0) 6131 395396
e-Mail: hmeier@mail.uni-mainz.de