

# Kronenethersubstituierte 1,4-Distyrylbenzole und ihre Komplexierung mit Alkalipikraten

Dirk Schwöppe und Herbert Meier\*

Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, Institut für Organische Chemie

Eingegangen am 22. März 2000

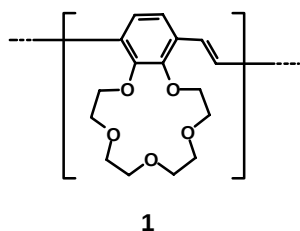
## Crown Ether Substituted 1,4-Distyrylbenzenes and their Complexation with Alkali Picrates

**Keywords:** Aggregation, Arenes, Complexation constants, Crown compounds, Extraction constants

**Abstract.** The 1,4-distyrylbenzenes **8** and **9**, which contain two crown ether units, each, were prepared by Wittig–Horner reactions. Their complexation tendencies with alkali picrates (Li–Cs) in water/dichloromethane were investigated. Potas-

sium ions give the strongest complexes. Generally monomolecular 1:1-complexes are formed; however,  $[K-8]^+ [Pik]^-$ ,  $[K-9]^+ [Pik]^-$  and  $[Rb-8]^+ [Pik]^-$  generate aggregates, for which a stairway structure is proposed.

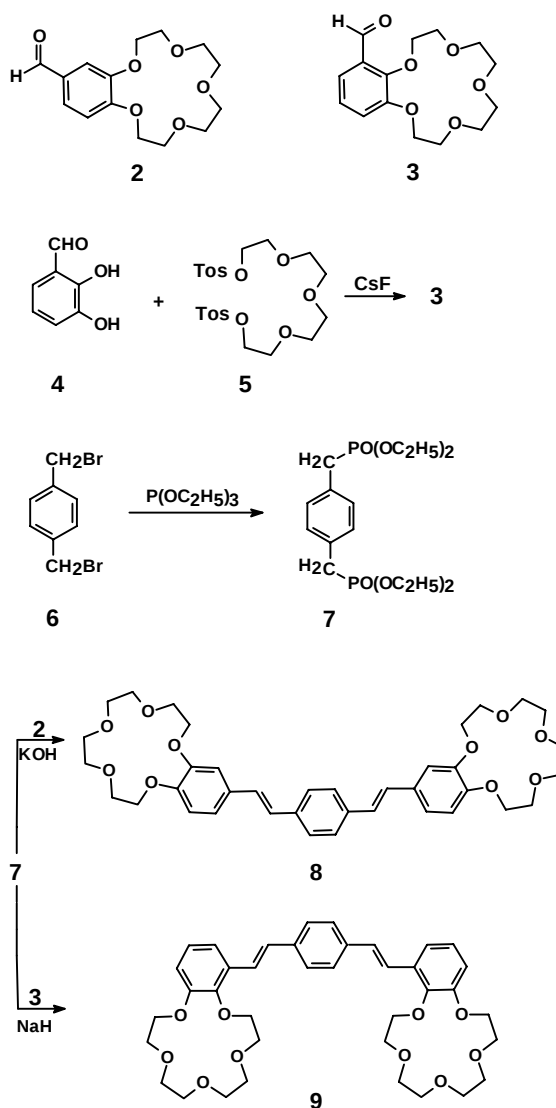
Oligomere und polymere stilbenoide Verbindungen besitzen wegen ihrer interessanten photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften große Bedeutung in der Materialwissenschaft [1–4]. Elektrische Leitfähigkeit tritt bei diesen konjugierten Verbindungen bei oxidativer oder reduktiver Dotierung oder bei direkter oder sensibilisierter Photolyse auf [1–4]. Baut man Pyridinringe in OPV- oder PPV-Systeme ein, so können positiv geladene Kettensegmente durch Protonierung erzeugt werden [5]. Eine weitere Möglichkeit sollte in der Komplexierung von Alkalimetallionen an Kronenetherbausteinen, wie z.B. **1** bestehen.



**Schema 1** Kronenetherbausteine in konjugierten Oligomeren und Polymeren

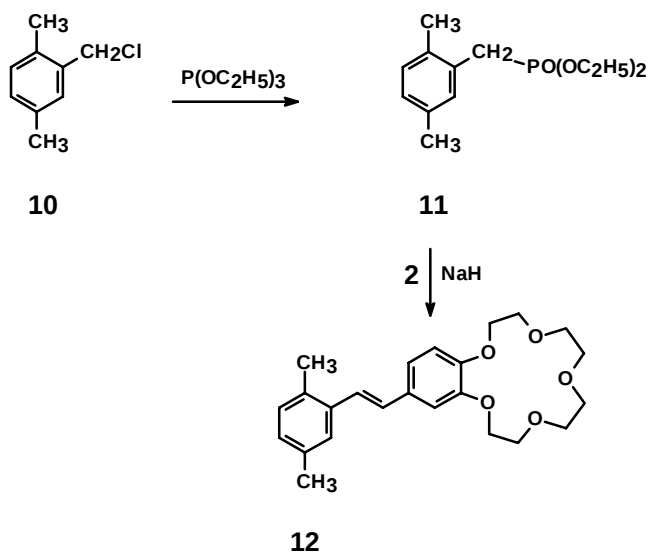
### Synthesen

Zur Untersuchung dieses Sachverhalts haben wir zunächst zwei Modellverbindungen aus der Reihe der 1,4-Distyrylbenzole hergestellt. Während die Ausgangsverbindung **2** leicht zugänglich ist [6], kann man das Isomere **3** aus 2,3-Dihydroxybenzaldehyd (**4**) und dem Ditosylat **5** nur in sehr mäßigen Ausbeuten erhalten. Cäsiumfluorid dient dabei zur Bildung der Kronenetherstruktur. Die Aldehyde **2** und **3** können dann mit dem aus 1,4-Bis(brommethyl)benzol (**6**) erhältlichen Diphosphonat **7** zu den Zielverbindungen **8** und **9** umgesetzt werden.



**Schema 2** Synthese von Biskronenethern mit 1,4-Distyrylbenzol-Gerüst

Schon bei den ersten Untersuchungen der Komplexbildung von **8** und **9** mit Kalumpikrat zeigte sich die Bildung höherer Aggregate; zum Vergleich synthetisierten wir daher ein Monostilbensystem mit einfacher Kronenetherstruktur. 1-Chlormethyl-2,5-dimethylbenzol (**10**) wird in nahezu quantitativer Ausbeute zu dem Phosphonester **11** umgesetzt. Die anschließende Wittig–Horner-Reaktion mit dem Aldehyd **2** führt zur Zielverbindung **12**. In den gereinigten Verbindungen **8**, **9** und **12** liegen die olefinischen Doppelbindungen laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ausschließlich *trans*-konfiguriert vor, wobei die Nachweisgrenze ca. 3% beträgt.



**Schema 3** Herstellung des Monostilben-Monokronenethers **12**

### Komplexierung

Die Komplexbildung von **8**, **9** und **12** mit Alkalipikraten wurde im System Wasser/Dichlormethan untersucht. Dabei ist zunächst die Verteilungskonstante  $K_d$  zwischen der Wasserphase und der organischen Phase von Bedeutung:

$$K_d = \frac{[\text{MPik}]_{\text{org}}}{[\text{M}^+]_{\text{aq}} \cdot [\text{Pik}^-]_{\text{aq}}} \quad (1)$$

Die Komplexbildungskonstante  $K$  ist definiert als

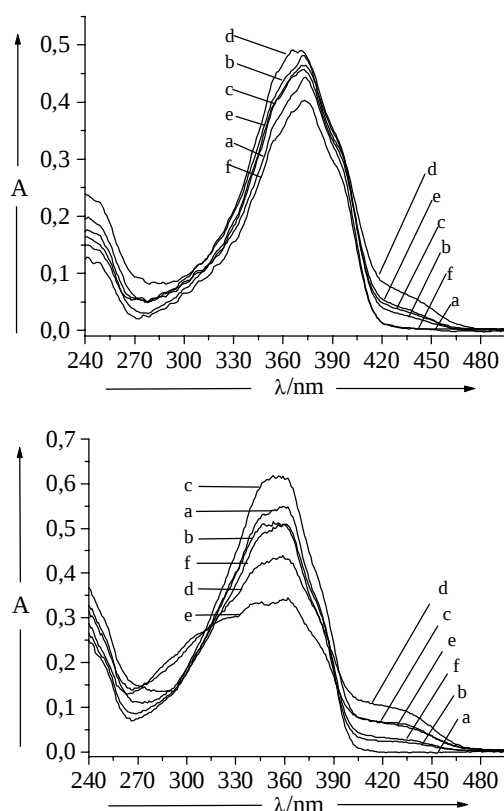
$$K = \frac{[\text{MLPik}]_{\text{org}}}{[\text{MPik}]_{\text{org}} \cdot [\text{L}]_{\text{org}}} \quad (2)$$

Die den Gleichgewichtszustand beschreibende Extraktionskonstante  $K_{\text{ex}}$  ist dann:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MLPik}]_{\text{org}}}{[\text{M}^+]_{\text{aq}} \cdot [\text{Pik}^-]_{\text{aq}} \cdot [\text{L}]_{\text{org}}} = K_d \cdot K \quad (3)$$

MPik bezeichnet dabei das undissoziierte Metallpikrat, L den Kronenetherliganden und MLPik den Komplex.

Die Messungen und Auswertungen schließen sich an Literatur-Arbeiten an [6–9].



**Abb. 1** UV/Vis-Spektren von **8** (oben) und **9** (unten) jeweils in Dichlormethan: a) unkomplexiert, b) Li-Pikrat, c) Na-Pikrat, d) K-Pikrat, e) Rb-Pikrat, f) Cs-Pikrat. (Absorption A in willkürlichen Einheiten)

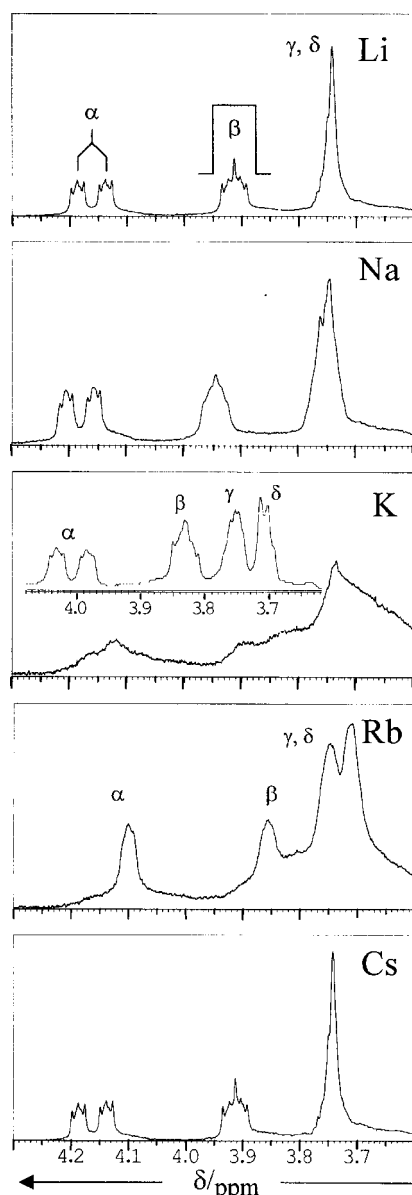
In Abbildung 1 sind die UV/Vis-Spektren der Liganden **8** und **9** und der Komplexe mit Alkalipikraten aufgetragen. Bei **8** erkennt man im Bereich der  $\pi\pi^*$ -Absorption bei konstanter Konzentration eine durch die Komplexbildung hervorgerufene Intensitätsveränderung; die Bandenform bleibt weitgehend erhalten, lediglich im Fall von Kalumpikrat tritt eine leichte Veränderung auf. Typisch sind die im Bereich von 440 nm beobachteten Schultern, die auf das in der Dichlormethan-Lösung vorhandene Pikrat zurückgehen. Im Fall des Cäsium-pikrats fehlt diese Schulter. Cäsiumpikrat wird nur in ganz geringem Umfang in die organische Phase extrahiert.

Der isomere Ligand **9** zeigt die Intensitätsveränderungen im Bereich der  $\pi\pi^*$ -Bande ( $\lambda_{\text{max}} \approx 360 \text{ nm}$ ) in noch wesentlich größerem Umfang. Vergleicht man die Messungen bei der Komplexbildung von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Rb}^+$ -Ionen, so zeigen die Schultern bei 440 nm eine übereinstimmende Pikratabsorption; die Absorptionsintensität bei 360 nm ist jedoch ganz verschieden. Typisch für Rubidium- und Kalumpikrat ist die starke Verbreiterung der Bande bei gleichzeitiger Erniedrigung der Ban-

denhöhe. Die Schulter bei 440 nm ist bei **9** auch im Cäsiumfall deutlich zu erkennen.

Die Komplexierung von **12** liefert ähnliche UV/Vis-Spektren wie **8** und **9**. Bedingt durch die Tatsache, daß die  $\pi\pi^*$ -Bande von **12** ihr Maximum schon bei 330 nm hat, ist die Pikratabsorption bei 400–460 nm deutlich abgetrennt und führt bei der  $\text{Li}^+$ - und  $\text{Na}^+$ -Komplexierung zu einem neuen Maximum bei 423 nm; im  $\text{K}^+$ - und  $\text{Rb}^+$ -Fall treten wieder Schultern auf. Bei  $\text{Cs}^+$  ist eine Pikratabsorption ebenfalls erkennbar.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe von **8** in  $\text{CDCl}_3$  liefern folgende Informationen. Bei  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cs}^+$



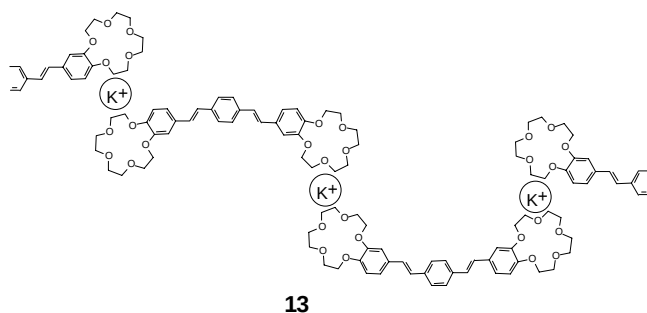
**Abb. 2** Ausschnitt aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **8** in  $\text{CDCl}_3$  bei Komplexierung mit Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumpikrat. Zum Vergleich ist bei Kalium auch der entsprechende Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes mit **12** abgebildet.

erhält man weitgehend das unveränderte Ligandenspektrum – mit Ausnahme der Tatsache, daß bei  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  intensive und bei  $\text{Cs}^+$  schwache Signale für das Pikration bei  $8,80 \leq \delta \leq 9,20$  auftreten. (In Abwesenheit der Kronenetherliganden kann  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch kein Alkalimetallpikrat in  $\text{CDCl}_3$  nachgewiesen werden). Ganz anders sehen die Spektren bei  $\text{K}^+$ - und  $\text{Rb}^+$ -Ionen aus. Die Abbildung 2 gibt einen entsprechenden Vergleich im Bereich der  $\text{OCH}_2$ -Signale. Bei Rubidium fallen die  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Signale zusammen, während die  $\gamma$ - und  $\delta$ - $\text{CH}_2$ -Signale aufgespalten sind. Insgesamt zeigt das Spektrum eine stark verminderte Auflösung; bei Kalium erhält man nurmehr unstrukturierte, stark verbreiterte Signale. Die unterschiedliche Größe der Alkaliionen führt offensichtlich zu ganz unterschiedlichen Komplexen. Bei  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  kann man von Kontaktionenpaaren und 1:1-Komplexen [6] ausgehen, bei  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$  nehmen wir dagegen eine Oligomerenstruktur (**13**) an, die zwar auch pro 1,4-Distyrylbenzolliganden nur ein Metallion enthält, das aber von zwei Kronenetherbausteinen umgeben ist. Insbesondere das Spektrum der  $\text{K}^+$ -Komplexbildung läßt sich nach unserer Auffassung nicht mit einer Bissandwich-Struktur [6] erklären. Langsame Austauschprozesse, die auch eine Linienverbreiterung zur Folge haben können, sind wenig wahrscheinlich, da diese dann auch bei **12** mit einer einzelnen Benzo-15-Krone-5-Einheit auftreten müßten. Eine Linienverbreiterung wie in Abbildung 2 kann jedoch für den  $\text{K}^+$ -Komplex von **12** nicht beobachtet werden. Zum Vergleich wurde in Abb. 2 der entsprechende Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Kaliumpikratkomplexes von **12** aufgenommen.

Die Komplexbildung von **9** ist für  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$  schwächer als die von **8**, bei  $\text{Cs}^+$  drehen sich die Verhältnisse um. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe von **9** sind normal aufgelöst und gleichen den Spektren des freien Liganden; lediglich bei der Komplexbildung von  $\text{K}^+$  tritt wieder eine Linienverbreiterung auf. Wir nehmen für  $\text{Li}^-$ ,  $\text{Na}^-$ ,  $\text{Rb}^-$  und  $\text{Cs}^-$ -Pikrat Kontaktionenpaare an und für Kaliumpikrat eine Oligomerenstruktur analog zu **13**, wobei die Zusammensetzung jeweils dem Verhältnis 1:1 entspricht.

Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten wurden die UV/Vis-Spektren herangezogen. Die bei 425 nm ausgewerteten Kurven liefern die in Abbildung 3 wiedergegebenen Werte für die Komplexbildungskonstanten  $K$  und die Extraktionskonstanten  $K_{\text{ex}}$ . Alle Streckenzüge erreichen bei Kalium ein Maximum und fallen sowohl zu kleineren als auch zu größeren Alkali-Gegenionen stark ab; besonders stark ist der Abfall bei dem System **8**/Cäsiumpikrat, das kaum mehr Komplexbildung zeigt. Nicht nur die  $K$ - und  $K_{\text{ex}}$ -Werte, sondern auch die Selektivität der Komplexbildung ist bei **8** insgesamt deutlich höher als bei **9**.

Aufgrund der Absorptionsmaxima sind häufig Aus-



Schema 4 Aggregat-Struktur des Kaliumkomplexes von 8

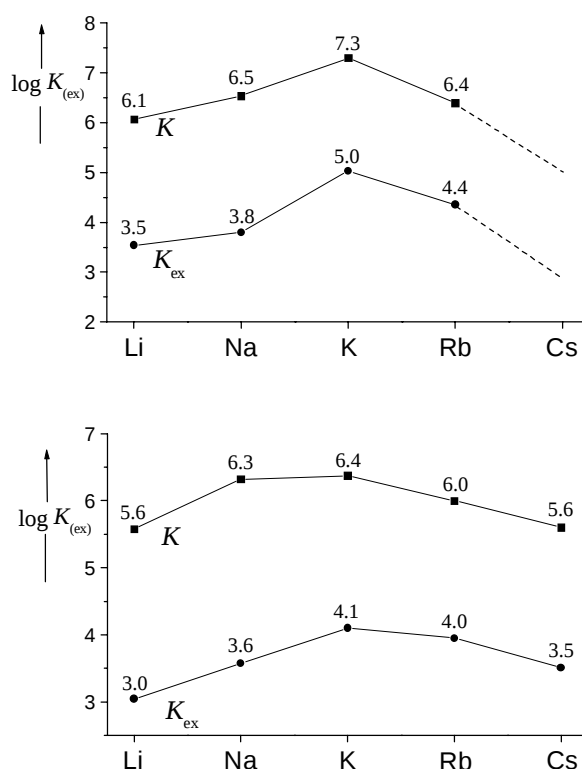


Abb. 3 Komplexbildungskonstanten  $K$  und Extraktionskonstanten  $K_{\text{ex}}$  von 8 (oben) und 9 (unten) mit Alkalipikraten im System Dichlormethan/ Wasser.

sagen über die Struktur der Komplexe möglich, da sich die Maxima der Pikrationen für Kontaktionenpaare aus Alkalimetall-Kation  $M^+$  und Pikrat-Anion  $\text{Pikr}^-$  und separierte Ionenpaare unterscheiden [9, 12]. Im Fall der 1,4-Distyrylbenzole 8 und 9 ist das nicht möglich, da sich die Absorptionsbanden der Kronenetherliganden und des Pikrations überlagern.

Wie zu erwarten, ist die Komplexierung von 8 und 9 abhängig von der Größe der Alkaliionen. Die Komplexbildungskonstanten erreichen jeweils bei  $K^+$  ihr Maximum. Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren folgt, daß im Kaliumfall und bei 8 auch im Rubidiumfall andere Komplexstrukturen vorliegen als in den übrigen Beispielen.

Die niedrigen Alkalimetallionen  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  finden in der Ebene der Kronenethersauerstoffatome Platz; das große Ion  $\text{Cs}^+$  komplexiert schwach und befindet sich sicherlich außerhalb des Kronenetherrings; bei  $K^+$  und teilweise  $\text{Rb}^+$  ist eine besondere Situation gegeben. Aus den Signalverbreiterungen schließen wir auf oligomere Treppenstrukturen.

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

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Schmelzpunktapparat gemessen und sind unkorrigiert. Zur UV/Vis-Spektroskopie diente das MCS 224/234 Diodenarray-Spektrometer der Firma Zeiss. Die Aufnahme der FT-IR-Spektren als KBr-Presslinge erfolgte mit einem Nicolet DX 5-Spektrometer; als Software wurde das Programm Omnic 1.10 der Firma Nicolet verwandt. Die Messung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  wurden an den Bruker-Geräten AM 400 und AC 200 durchgeführt. Die FD-Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 95-Spektrographen erhalten.

### 2,3,5,6,8,9,11,12-Octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacycloptadecen-14-carbaldehyd (3)

In 50 ml wasserfreies Acetonitril, das mit getrocknetem Stickstoff gespült ist, gibt man 1,00 g (7,24 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd (4), 3,70 g (7,36 mmol) Tetraethylenglykolditosylat (5) und 4,95 g (37,25 mmol) Cäsiumfluorid. Nach 72 h unter Rückfluß läßt man abkühlen, filtriert von festen Bestandteilen ab und engt das Filtrat ein. Der Rückstand wird mit Diethylether an neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60 × 3 cm) chromatographiert. Als erste Fraktion isoliert man 200 mg (9%) 3 als gelbliche Kristalle,  $F_p$  98 °C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 3,70 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,88 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,97 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4,13 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4,28 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 7,07 (m, 2H, 15-H, 17-H), 7,35 (t, 1H, 16-H), 10,38 (s, 1H, CHO). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 68,2/69,1/70,0/70,1/70,2/70,9/71,2/74,4 ( $\text{OCH}_2$ ), 118,7/119,1 (C-15, C-17), 123,9 (C-16), 129,8 (C-14), 152,1 (C-13a, C-17a), 190,1 (CHO). – FD-MS:  $m/z$  (%) = 296 (100,  $M^+$ ).

|                                        |       |         |         |
|----------------------------------------|-------|---------|---------|
| $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$ | Ber.: | C 60,81 | H 6,80  |
| (296,3)                                | Gef.: | C 60,64 | H 6,65. |

### 1,4-Phenylbis(methylenphosphonsäurediethylester) (7)

1,4-Bis(brommethyl)benzol (6), 5,00 g (18,94 mmol) wird mit 7,13 g (42,92 mmol) Triethylphosphit 6 h auf 160 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Die Kühlertemperatur wird dabei so geregelt, daß das entstehende Ethylbromid fortlaufend abdestillieren kann. Danach wird überschüssiges Triethylphosphit bei 12 Torr abdestilliert und der Rückstand aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb. 6,50 g (91%) [10, 11], farblose Kristalle,  $F_p$  101 °C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 1,15 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3,15 (d,  $^2J$  (P, H) = 20,0 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 3,96 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 6,86 (s, 4H, arom. H). Identifizierung durch Spektrenvergleich [11].

*(E,E)*-1,4-Bis[2-(2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-pentaoxabenzocyclopentadecen-15-yl)ethenyl]benzol (**8**)

Es werden 500 mg (1,69 mmol) Aldehyd **2** und 290 mg (0,77 mmol) Diphosphonat **7** in Gegenwart von 0,50 g Aliquat 336, 510 mg (7,70 mmol) KOH (85%-ig) und 1 ml Wasser in 200 ml Benzol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt ab, gibt 50 ml Wasser hinzu und rührt 10 min bei Raumtemp. Danach trennt man die Phasen, trocknet die organische Schicht mit Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Das Rohprodukt wird aus Diethylether umkristallisiert. Ausb. 270 mg (53%), farblose Kristalle, *Fp.* 272 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 3,74 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4,10 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4,15 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4,18 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6,83 (d, <sup>3</sup>J = 7,9 Hz, 2H, 17-H), 6,92 (d, <sup>3</sup>J = 16,1 Hz, 2H, innere olefin. H), 7,01 (d, 2H, 14-H), 7,02 (d, <sup>3</sup>J = 16,1 Hz, äußere olefin. H), 7,05 (m, 2H, 16-H), 7,44 (s, 4H, arom. H). – FD-MS: *m/z* (%) = 662 (100, M<sup>+</sup>). – IR (KBr): ν/cm<sup>-1</sup> = 2940, 2870, 1590, 1510, 1320, 1140, 1050, 970, 920.

C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>O<sub>10</sub> Ber.: C 68,86 H 7,00  
(662,8) Gef.: C 68,44 H 6,76.

*(E,E)*-1,4-Bis[2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-pentaoxabenzocyclopentadecen-14-yl)ethenyl]benzol (**9**)

Zu 100 ml wasserfreiem Dimethoxyethan wird 0,20 g (8,33 mmol) NaH (95%-ig) zugegeben. Danach tropft man 0,77 g (2,00 mmol) Diphosphonat **7**, gelöst in 10 ml Dimethoxyethan zu und erhitzt zum Rückfluß. Nach 30 min werden 1,20 g (4,05 mmol) des Aldehyds **3** zugetropft und die Mischung 12 h unter Rückfluß gekocht. Danach quencht man mit 1 ml Methanol und gibt das Reaktionsgemisch auf Eis. Nach 30 min wird mit verdünnter HCl angesäuert und mit 200 ml Diethylether extrahiert. Man trocknet die organische Schicht mit Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Der verbleibende Rückstand wird mit Diethylether an Kieselgel (80 × 3 cm) chromatographiert. Ausb. 0,46 g (35%), gelbe Kristalle, *Fp.* 175 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 3,74 (s, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3,79 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3,92 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4,01 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4,13 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4,15 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6,78 (d, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz, 2H, 17-H), 7,01 (t, 2H, 16-H), 7,10 (d, <sup>3</sup>J = 16,8 Hz, 2H, innere olefin. H), 7,22 (d, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz, 2H, 15-H), 7,45 (d, <sup>3</sup>J = 16,8 Hz, 2H, äußere olefin. H), 7,49 (s, 4H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 68,2/69,6/70,4/70,5/70,9/71,1/73,2 (OCH<sub>2</sub>), 112,3/118,1/124,0/126,9 (arom. CH), 123,1/129,5 (olefin. CH), 131,8/137,1 (C<sub>q</sub>), 146,6/152,4 (C<sub>q</sub>O). – FD-MS: *m/z* (%) = 662 (100, M<sup>+</sup>).

C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>O<sub>10</sub> Ber.: C 68,86 H 7,00  
(662,8) Gef.: C 68,20 H 6,65:

2,5-Dimethylbenzylphosphonsäurediethylester (**11**)

Die Herstellung aus 8,72 g (56,4 mmol) 2,5-Dimethylbenzylchlorid (**10**) und 14,05 g (84,6 mmol) Triethylphosphit erfolgt analog zur Herstellung von **7**. Durch Destillation bei 0,3 Torr (0,04 kPa) erhält man bei 99 °C 13,44 g (93%) farbloses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 1,21 (t, 6H, Ethyl-CH<sub>3</sub>), 2,26/2,30 (2 s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3,10 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 22,0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>P), 3,96 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6,91 (d, 1H, 4-H), 7,02 (d, 1H, 3-H), 7,05 (s, 1H, 6-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 16,3 (Ethyl-CH<sub>3</sub>), 19,4/20,9 (CH<sub>3</sub>), 31,0 (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J (C,P) = 137,2 Hz), 62,1 (OCH<sub>2</sub>), 127,8, 130,3, 131,3 (arom. CH), 129,7,

133,8, 135,3 (arom. C<sub>q</sub>). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 256 (M<sup>+</sup>, 29), 228 (15), 200 (22), 199 (49), 146 (30), 133 (28), 119 (100), 118 (90), 117 (23), 105 (21), 91 (24). – IR (KBr): ν/cm<sup>-1</sup> = 2980, 2890, 1490, 1430, 1380, 1240, 1040, 1020, 950, 840, 800, 780.

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>P Ber.: C 60,93 H 8,26  
(256,12) Gef.: C 60,62 H 7,89.

*(E)*-15-[2-(2,5-Dimethylphenyl)ethenyl]-2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclopentadecen (**12**)

Zu 20,0 g (78,1 mmol) **11** in 150 ml wasserfreiem THF gibt man unter Rühren bei 0 °C dreimal je 1,3 g (insgesamt 156,2 mmol) Natriumhydrid. Nach 30 min werden 23,3 g (78,5 mmol) **2** in 150 ml THF langsam zugetropft. Man erhitzt zum Rückfluß, kühlt nach 48 h auf Raumtemperatur und fügt 2 ml Methanol hinzu. Die Neutralisation wird mit 100 ml 2M Salzsäure durchgeführt. Extraktion mit 300 ml Chloroform führt zu zwei Phasen. Die Wasserphase wird nochmals mit 300 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der ölige Rückstand wird mit Essigsäureethylester über Kieselgel (10 × 8 cm) filtriert. Man isoliert 16,0 g (51%) farblose Kristalle, *Fp.* 90 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 2,32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3,74 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3,91 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4,13, 4,18 (2 t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6,81 (d, 1H, 17-H), 6,87 (d, <sup>3</sup>J = 16,0 Hz, 1H, olefin. H), 6,95 (d, 1H, arom. H), 7,02 (m, 3H, arom. H), 7,13 (d, <sup>3</sup>J = 16,0 Hz, 1H, olefin. H), 7,35 (s, 1H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 19,5, 21,1 (CH<sub>3</sub>), 69,1, 69,4, 69,6, 69,7, 70,5, 70,6, 71,1 (OCH<sub>2</sub>), 112,3, 114,1 (C-14, C-17), 120,4, 124,9, 125,8, 128,1, 129,5, 130,3 (arom. CH), 131,5, 132,7, 135,5, 136,3 (arom. C<sub>q</sub>), 149,1, 149,3 (OC<sub>q</sub>). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 398 (M<sup>+</sup>, 46), 277 (100), 201 (23), 77 (28). – IR (KBr): ν/cm<sup>-1</sup> = 2950, 2860, 1610, 1520, 1480, 1430, 1380, 1250, 1130, 970, 820.

C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub> Ber.: C 72,34 H 7,59  
(398,21) Gef.: C 72,35 H 7,61.

## Bestimmung der Komplexkonstanten mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie

Wässrige Lösungen von Lithiumpikrat (1,5 × 10<sup>-2</sup> M), Natriumpikrat (1,5 × 10<sup>-2</sup> M), Kaliumpikrat (1,5 × 10<sup>-2</sup> M), Rubidumpikrat (1,0 × 10<sup>-2</sup> M) und Cäsiumpikrat (1,0 × 10<sup>-2</sup> M) wurden jeweils mit der äquimolaren Menge der Liganden **8** bzw. **9** versetzt, die in 1,5 × 10<sup>-2</sup> bzw. 1,0 × 10<sup>-2</sup> M Lösung in säurefreiem Uvasol-Dichlormethan vorliegen. Man zentrifugiert, rührt ca. 3 min und zentrifugiert erneut. Aus der Dichlormethanphase werden jeweils 0,10 ml entnommen und in einem Meßkolben mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf 5,0 ml aufgefüllt. Die weitere Verdünnung erfolgt so, daß alle Lösungen dieselbe Gesamtkonzentration an komplexierten und unkomplexierten Liganden besitzen. Die UV/Vis-Messung wird im Vergleich zu einem Standard aus mit Wasser gesättigtem Dichlormethan durchgeführt. Die Auswertung des Pikratgehalts wird bei λ = 425 nm vorgenommen, d.h. jenseits der langwelligeren Absorptionskante von **8** und **9**. Die in Gleichung (3) eingehenden Verteilungskonstanten K<sub>d</sub> für die Alkalipikrate im System Wasser/Dichlormethan werden in unabhängigen Extraktionen bestimmt. Dazu werden 500 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 500 ml wässrige Pikratlösung (jeweils in den o.g. Konzentra-

**Tab. 1** Bestimmung der Verteilungskonstanten  $K_d$  für die Alkalipikrate im System Wasser/Dichlormethan

| Alkalipikrate<br>$M^+$ | Wasser<br>$[M^+] = [Pik^-]$<br>$10^{-3}$ mol/l | Dichlormethan<br>$[M\text{ Pik}]$<br>$10^{-8}$ mol/l | $K_d$<br>ml/mol |
|------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------|
| $Li^+$                 | 15,0                                           | 65,0                                                 | 2,89            |
| $Na^+$                 | 15,0                                           | 40,8                                                 | 1,81            |
| $K^+$                  | 15,0                                           | 120,7                                                | 5,34            |
| $Rb^+$                 | 10,0                                           | 88,7                                                 | 8,87            |
| $Cs^+$                 | 10,0                                           | 81,6                                                 | 8,16            |

tionen) durch 30 min Schütteln in das Verteilungsgleichgewicht gebracht. Nach 5 h wird die separierte Dichlormethanphase bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 5,0 ml Wasser aufgenommen und die Konzentration photometrisch bestimmt. Die Extraktion wird für jedes Alkalipikrat dreimal durchgeführt. Aus den Mittelwerten ergeben sich die Werte der Tabelle 1.

## 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] H.-H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiß, *Z. Chem.* **1987**, **27**, 126
- [5] Vgl. M. Lang, H. Kretzschmann, H. Meier, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, **253**, 11 und H. Meier, H. Kretzschmann, M. Lang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, **80**, 393
- [6] G. Lindsten, O. Wennerström, B. Thulin, *Acta Chem. Scand. B* **1986**, **40**, 545
- [7] P. Gramain, Y. Frere, *Macromolecules* **1979**, **12**, 1038
- [8] E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, S. Tarnowski, S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, **99**, 2564
- [9] S. Moore, T. L. Tarnowski, M. Newcomb, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, **99**, 6398
- [10] Die Ausbeute kann mit diesem Verfahren von 43% [11] auf 91% gesteigert werden
- [11] B. P. Lugovkin, B. A. Arbuzov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1948**, **59**, 1300; *Chem. Abstr.* **1948**, **42**, 7265 h; vgl. auch E. Nudelman, R. Engel, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1996**, **111**, 162
- [12] M. Bourgoïn, K. H. Wong, J. Y. Hui, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, **97**, 3462
- [13] Bei längerem Stehen fallen die  $K^+$ -Komplexe von **8** aus, während alle anderen Komplexe in Lösung bleiben.
- [14] D. Schwöppe, Dissertation, Universität Mainz 1999

## Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. H. Meier  
 Institut für Organische Chemie  
 Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
 Duesbergweg 10–14  
 D-55099 Mainz  
 Fax: Internat. code (0) 6131-3925396  
 e-Mail: hmeier@mail.uni-mainz.de