

Photochemie elektronreicher 1,3-Distyrylbenzole

Klaus Noller, Frank Kosteyn und Herbert Meier*

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz

Eingegangen am 3. Februar 1988

Die 1,3-Distyrylbenzole **3** mit bis zu sieben Alkoxygruppen werden der oxidativen Photocyclisierung unterworfen. Bei der Bildung der Produkte **6**, **7** und **8** können als Konkurrenz- bzw. Folgeprozesse die Abspaltung von Methanol (**3bb** → **7bb**, **3bf** → **7bf**) und die Chinonoxidation (**3cf** → **8**) auftreten. Die eigensensibilisierte Erzeugung von Singulett-Sauerstoff kann bei **6bf** zur Endoperoxidbildung führen (**6bf** → **11**).

Stäbchen- oder scheibchenförmige Mesogene mit langen Alkoxyresten bilden die molekulare Grundlage für viele Flüssigkristalle¹⁾. Der zuerst genannte Typ, die calamitischen Phasen, läßt sich z. B. mit *trans*-Stilben-Derivaten verwirklichen. Durch oxidative Photocyclisierung entstehen aus Oligostyrylarenen höherkondensierte Aromaten mit scheibchenförmiger (discoider) Gestalt^{2,3)}. Daraus ergibt sich die interessante Fragestellung, ob es gelingt, photochemisch „schaltbare“ calamitische/discotische Mesophasen herzustellen. Die Schaltbarkeit sollte natürlich auch die Fälle einschließen, bei denen flüssig-kristalline Phasen unter Belichtung ganz verschwinden bzw. erst entstehen.

Eine wesentliche Voraussetzung im Rahmen dieser Zielsetzung ist die Anwendbarkeit der oxidativen Photocyclisierung auf stilbenartige Moleküle mit mehreren Alkoxyresten. Bisher ist nichts über das photochemische Verhalten von solchen extrem elektronenreichen Arenen bekannt. Bei geeigneter Substitutionsposition ist mit nicht-oxidativen Photocyclisierungen unter Alkoholabspaltung zu rechnen. Eine weitere Variante, die hierbei ins Spiel kommen könnte, besteht in lichtinduzierten Elektronentransferprozessen (Photooxidationen).

Zur Untersuchung der Photochemie von elektronreichen 1,3-Distyrylbenzolen haben wir die Verbindungen **3** hergestellt, die bis zu sieben Alkoxygruppen enthalten. Die Synthese geht von 1,3-Dimethylbenzolen (**1a–c**) aus, die in einer Siegrist-Reaktion^{4–8)} mit den Anilen aromatischer Aldehyde **2a–f** umgesetzt werden (Schema 1). Es entstehen stereospezifisch die (*E,E*)-konfigurierten Systeme **3aa** (27%), **3ab** (33%), **3ac** (14%), **3ad** (29%), **3ae** (19%), **3af** (13%), **3bb** (19%), **3bf** (11%), **3cb** (51%), **3ce** (11%) und **3cf** (21%)⁹⁾.

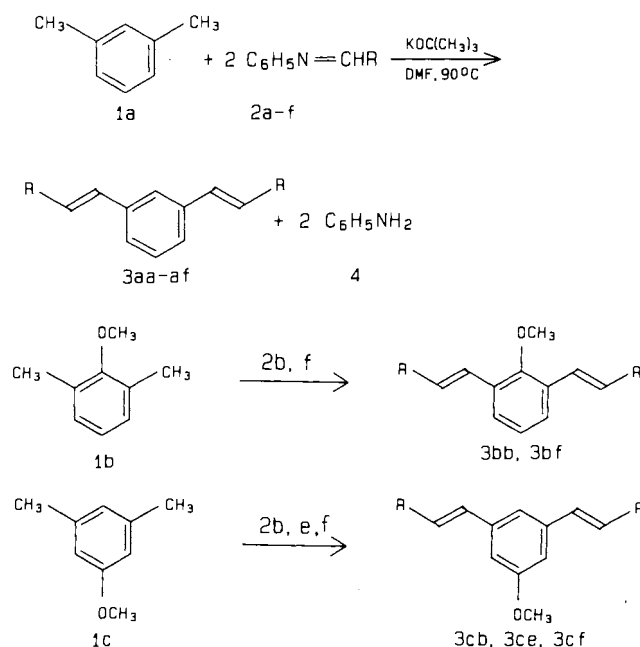
Der Einfluß der Alkoxygruppen auf die UV-Absorption ist relativ gering. Die Verbindungen **3** gehören – wie für den Grundkörper **3aa** beschrieben^{10,11)} – zu der Klasse von *all-trans*-Oligostyrylarenen, die einen relativ langlebigen elektronisch angeregten Singulettzustand S_1 besitzen. Der Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ ist im langwelligen Fuß der intensitätsstarken $S_0 \rightarrow S_2$ -Bande enthalten. Leicht erkennbares Merkmal dieser Klasse ist die große Stokes-Verschiebung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum. Die hier untersuchten Systeme **3** zeigen alle eine intensive UV-Absorption im Bereich von $\lambda = 310$ nm ($\log \epsilon \approx 4.7$).

Zur oxidativen Photocyclisierung von **3** müssen wegen der relativ langen Fluoreszenzlebensdauer¹⁰⁾ verdünnte Lösungen ($\approx 2 \cdot 10^{-4}$ M) eingesetzt werden; andernfalls ist das

Photochemistry of Electron-Rich 1,3-Distyrylbenzenes

The 1,3-distyrylbenzenes **3**, containing up to seven alkoxy groups, are subjected to the oxidative photocyclization. Elimination of methanol (**3bb** → **7bb**, **3bf** → **7bf**) and quinone oxidation can occur as competitive or consecutive reactions in the formation of the products **6**, **7**, and **8**. Selfsensitized generation of singlet oxygen by **6bf** can lead to endoperoxide formation (**6bf** → **11**).

Schema 1



2, 3	R
a	C_6H_5
b	$4-CH_3O-C_6H_4$
c	$4-C_7H_{15}O-C_6H_4$
d	$4-C_8H_{17}O-C_6H_4$
e	$3,4-(CH_3O)_2C_6H_3$
f	$3,4,5-(CH_3O)_3C_6H_2$

Ausmaß an Photodimerisierung zu *syn*-[2.2](1,3)Cyclophanen¹²⁾ zu groß. Als Lösungsmittel bewährt sich wasserfreies Benzol. Die Belichtung erfolgt mit einer Quecksilber-Mitteldruck-Lampe mit Vycor-Kantenfilter ($\lambda \geq 225$ nm)¹³⁾. Zur Oxidation der intermediär entstehenden 4a,4b-Dihydrophenanthren-Derivate^{2,3)} wird pro Ringschluß ein Äqui-

valent Iod hinzugefügt. Da man mit nichtentgasten, also sauerstoffhaltigen Lösungen arbeitet, genügt im Prinzip auch weniger Iod.

Im ersten photochemischen Schritt findet eine *E/Z*-Isomerisierung statt. In Schema 2 sind die (*Z,Z*)-Konfigurationen **5aa**–**5ad**, **5bb** und **5cb** mit den für die Cyclisierung relevanten Konformationen wiedergegeben. Das unsubstituierte 1,3-Distyrylbenzol (**3/5aa**) bildet bei der oxidativen Photocyclisierung ein 10:90-Gemisch von Dibenz[*a,j*]anthracen (**6aa**) und Benzo[*c*]chrysen (**7aa**)^{12,14}. Der regioselektive Ringschluß mit dieser Vorzugsorientierung ist aus den freien Valenzen ΣF^* im elektronisch angeregten Singulettzustand vorhersagbar. Die Einführung von Alkoxyresten in den *p*-Positionen der Styrylgruppen (**5ab**–**5ad**) und gegebenenfalls auch im zentralen Ring (**5bb** bzw. **5cb**) vergrößert die Regioselektivität noch. Das ist besonders bemerkenswert für **5bb**→**7bb**≡**7ab**, da in diesem Fall die Photocyclisierung mit Methanol-Abspaltung gegenüber der oxidativen Photocyclisierung die Oberhand behält. In den Photolysaten von **3/5ab** und **3/5bb** sind lediglich Spuren der Dibenz[*a,j*]anthracene **6ab** und **6bb** zu erkennen¹⁵.

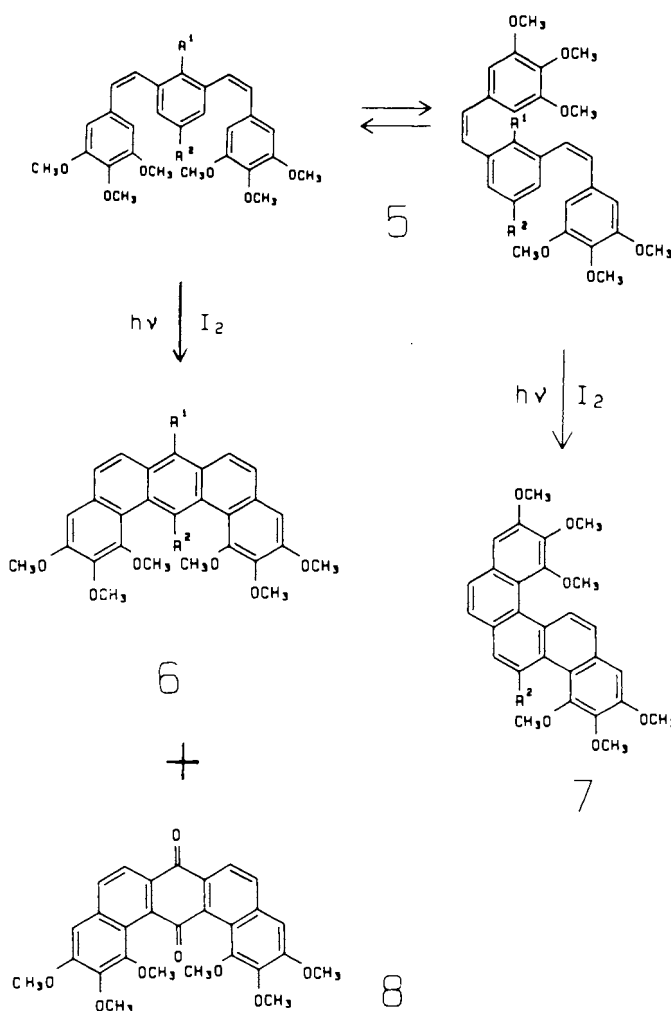
Die 1,3-Distyrylbenzole **3ae** und **3ce** liefern sehr uneinheitliche Photolysate, die nicht näher untersucht wurden. Offensichtlich ist bei der Cyclisierung keine der beiden *o*-Positionen in den Dimethoxyphenylresten wesentlich bevorzugt.

Führt man in die Styrylgruppen drei Methoxyreste ein, dann ändert sich gegenüber den Monoalkoxysystemen am

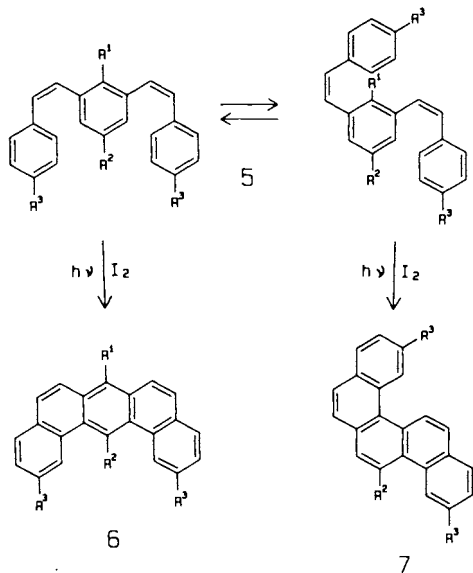
photochemischen Verhalten zunächst nichts. **3/5af** wird ausschließlich zum Benzo[*c*]chrysen **7af** cyclisiert. Trägt dagegen der zentrale Ring wie bei **3/5bf** an der Stelle *R*¹ auch noch eine Methoxygruppe, dann erhält man bei äquimolarem bis doppeltem Iodanteil ganz überwiegend das Dibenz[*a,j*]anthracen **6bf**. Ein Iod-Unterschub begünstigt die Methanolabspaltung zu **7bf**≡**7af**. Bereits bei einem molaren Verhältnis von 1.00:1.25 entsteht ein 50:50-Gemisch aus **6bf** und **7bf**. Durch die Iod-Konzentration läßt sich somit der Reaktionsablauf in erheblichem Umfang steuern (Schema 3).

Ganz anders verläuft die Belichtung von **3/5cf** mit *R*² = OCH₃. Als einziges niedermolekulares Produkt entsteht das Chinon **8**. Im Dunkeln ist **3cf** gegenüber Iod/Luftsauerstoff völlig stabil, so daß die Oxidation zum *p*-chinoiden System

Schema 3



Schema 2



5, 6, 7	R ¹	R ²	R ³	6 : 7	Rein- ausb. (%)
aa	H	H	H	10 : 90	78
ab	H	H	OCH ₃	Spur : 100	49
ac	H	H	OC ₇ H ₁₅	– : 100	16
ad	H	H	OC ₈ H ₁₇	– : 100	35
bb	OCH ₃	H	OCH ₃	Spur : 100	26
cb	H	OCH ₃	OCH ₃	– : 100	23

5, 6, 7	R ¹	R ²	6 : 7 : 8	Gesamt- ausb. (%)
af	H	H	– : 100 : –	43
bf	OCH ₃	H	97 : 3 : – (50) : (50) : –	35 (53)
cf	H	OCH ₃	– : – : 100	34

im Anschluß an die Cyclisierung erfolgen muß. Die Bildung von **6** oder **7** setzt vier grundsätzlich reversible photochemische Schritte voraus: zwei *E/Z*-Isomerisierungen und zwei elektrocyclische Ringschlüsse [π_6^6]; hinzu kommen als irreversible thermische Prozesse die Oxidationen mit Iod/Luft-sauerstoff bzw. die Methanol-Abspaltung. Bei **8** ist als weiterer, d.h. insgesamt siebter Reaktionsschritt die Oxidation zum Chinonsystem erforderlich. Wir nehmen an, daß dieser bisher bei keinem der vielen untersuchten Beispiele für oxidative Photocyclisierungen^{2,3)} beobachtete Prozeß durch einen lichtinduzierten Elektronentransfer eingeleitet wird.

Durch die vielen Alkoxy substituenten entstehen sehr elektronenreiche Aromaten. Das macht sich zwar in der UV-Absorption von **3** nicht bemerkbar, weil offensichtlich HOMO und LUMO ziemlich gleichmäßig tangiert werden, aber es erleichtert den Elektronentransfer auf das Iod. Als Donormolekül fungiert entweder das nicht faßbare Dibenz-[*a,j*]anthracen **6cf** oder dessen Vorstufe, das 2,3,4,5-Tetramethoxy-7-(3,4,5-trimethoxystyryl)phenanthren. Durch die π^* -Anregung sollte der Elektronentransfer erleichtert werden.

Die ¹H-NMR-Daten der Benzo[*c*]chrysen **7** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Eine eindeutige Signalzuordnung läßt sich mit IN-DOR-Experimenten gewinnen. Als Beispiel sei für **7ab** das Signal bei $\delta = 7.3$ angegeben, das sich aus zwei Vier-Linien-Signalen zusammensetzt. Selektive Einstrahlung in die Linie bei höchstem Feld liefert einen IN-DOR-Effekt für das schmale Dublett ($^4J = 2.2$ Hz) bei $\delta = 8.53$ und für das breite Dublett ($^3J = 8.9$ Hz) bei $\delta = 7.92$. Damit sind die Protonen an einem der beiden äußeren Ringe festgelegt. Auf Grund der Tieffeldlage des schmalen Dubletts dürfte es sich um den Ring mit den Protonen 9-H, 10-H und 12-H handeln. Analoge IN-DOR-Experimente führen zu den übrigen in Tab. 1 angegebenen Zuordnungen¹⁶⁾. Die ¹³C-NMR-Daten der Benzo[*c*]chrysen **7** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Verbindung **6bf** erweist sich im Gegensatz zu den übrigen isolierten Aromaten als nicht stabil an Luft und Licht. Bei mehr-

Tab. 2. ¹³C-NMR-Daten der Benzo[*c*]chrysen **7** (δ -Werte bezüglich TMS als internem Standard in CDCl₃)

	quart. arom. C	aromat. CH	aliph. C
7aa	128.1, 128.5, 130.1, 130.2, 131.0, 131.1, 131.7, 133.7	121.9, 123.4, 125.9, 126.1, 126.2, 126.4, 126.6, 126.6, 126.7, 127.0, 127.5, 128.2, 128.5, 128.5	
7ab \equiv 7bb	126.5, 127.5, 128.6, 129.2, 129.2, 131.6, 131.6, 132.0, 158.1, 158.7	104.3, 110.1, 116.4, 117.2, 121.9, 123.6, 124.4, 125.8, 126.7, 127.2, 129.6, 129.9	55.5, 55.6
7ac	126.4, 127.5, 128.5, 129.2, 129.2, 131.6, 131.7, 132.0, 157.6, 158.2	105.2, 110.9, 117.0, 117.6, 121.9, 123.5, 124.3, 125.8, 126.7, 127.2, 129.5, 129.7	14.1, 14.1, 22.6, 22.6, 26.2, 26.2, 29.1, 29.1, 29.5, 29.5, 31.8, 31.8, 68.4, 68.5
7ad	126.4, 127.5, 128.5, 129.2, 129.2, 131.6, 131.7, 132.1, 157.6, 158.2	105.2, 110.9, 117.0, 117.6, 121.9, 123.5, 124.3, 125.8, 126.7, 127.2, 129.5, 129.7	14.1, 14.1, 22.7, 22.7, 26.2, 26.2, 29.3, 29.3, 29.4, 29.4, 29.4, 29.4, 31.9, 31.9, 68.4, 68.5
7cb	121.8, 122.3, 127.4, 127.6, 131.5, 131.6, 132.1, 132.1, 157.1, 158.0, 158.1	105.7, 109.6, 110.6, 115.5, 116.5, 123.5, 123.9, 126.6, 127.7, 128.8, 129.9	55.4, 55.6, 55.8
7af \equiv 7bf	118.4, 118.5, 125.9, 128.3, 128.9, 129.9, 130.0, 131.1, 142.2, 142.7, 151.1, 152.4, 152.7, 152.7	104.3, 104.4, 123.1, 125.1, 125.6, 126.0, 126.4, 129.5	55.9, 56.0, 60.1, 60.6, 61.3, 61.7

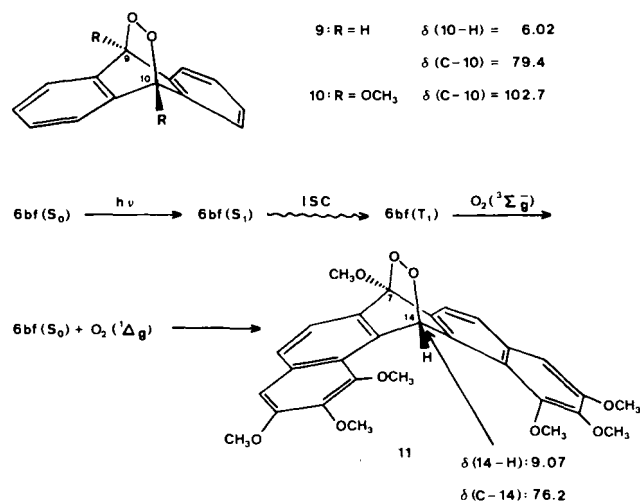
wöchigem Stehen in CDCl₃ verschieben sich die Protonensignale ein wenig. Ein besonders deutlicher Effekt tritt für 14-H auf, dessen Signal sehr stark diamagnetisch verschoben ist und bei $\delta = 11.68$ beobachtet wird. Im Umwandlungsprodukt liegt es bei $\delta = 9.07$. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **6bf** zeigt für C-14 infolge der ungünstigen Relaxation und des geringen Kern-Overhauser-Effektes ein intensitätsschwaches Signal bei $\delta = 127.0$. Bei der Umwandlung

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Benzo[*c*]chrysen **7** (δ -Werte bezüglich TMS als internem Standard in CDCl₃)^{a)}

	7aa	7ab \equiv 7bb	7ac	7ad	7cb	7af \equiv 7bf
1-H	8.01	7.90	7.88	7.89	7.88	7.14
2-H	7.66	7.31	7.30	7.30	7.30	—
3-H	7.72	—	—	—	—	—
4-H	8.82	8.14	8.15	8.14	9.22	—
5-H	8.83	8.71	8.70	8.70	—	8.12
6-H	8.04	7.98	7.96	7.97	7.32	7.60
7-H	7.87	7.72	7.71	7.72	7.63	7.70
8-H	7.90	7.82	7.81	7.82	7.79	7.72
9-H	8.03	7.92	7.91	7.91	7.88	7.17
10-H	7.64	7.28	7.27	7.27	7.21	—
11-H	7.70	—	—	—	—	—
12-H	9.07	8.53	8.51	8.51	8.37	—
13-H	9.05	8.96	8.95	8.94	8.89	9.57
14-H	7.95	7.87	7.86	7.87	7.85	7.90

^{a)} Seitenketten-H: **7ab** \equiv **7bb**: 4.00/4.06 (2 OCH₃); **7ac**: 0.90 (2 CH₃), 1.27–1.48 (6 CH₂), 1.48–1.63 (2 γ -CH₂), 1.81–1.97 (2 β -CH₂), 4.05/4.13 (2 α -CH₂); **7ad**: 0.89 (2 CH₃), 1.26–1.48 (8 CH₂), 1.48–1.66 (2 γ -CH₂), 1.80–2.00 (2 β -CH₂), 4.16/4.22 (2 α -CH₂); **7cb**: 3.97/4.04 (2 OCH₃), 4.22 (OCH₃ an C-5); **7af** \equiv **7bf**: 3.07 (OCH₃ an C-12), 4.03/4.05/4.07/4.08/4.11 (5 OCH₃).

Schema 4



verschiebt es sich zu $\delta = 76.2$. Das ist ein entscheidender Hinweis auf eine Umhybridisierung. Mit Hilfe der Vergleichsverbindungen **9**^{17,18)} und **10**^{17,18)} konnte festgestellt werden, daß es sich um das Endoperoxid **11** handelt¹⁹⁾. Das Aren **6bf** fungiert bei der Bildung von **11** als Sensibilisator zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff im $^1\Delta_g$ -Zustand und anschließend als Reagenz für die thermische Cycloaddition des Singulett-Sauerstoffs [$\pi_2^4 + \pi_2^2$]²⁰⁾.

Die Methoxyverbindungen geben, wie erwartet, keine Mesophase zwischen kristallinem und flüssig-isotropem Zustand.

DSC-Messungen bei den Systemen mit längeren Alkoxyresten **3/7ac**, **3/7ad** lassen ebenfalls flüssig-kristalline Phasen ausschließen. Das ändert sich, wenn man von den 1,3-Distyryl-Systemen zu den 1,4-Systemen übergeht²¹⁾. Aus der hier gewonnenen Erfahrung über die Photochemie von hoch alkoxy-substituierten 1,3-Distyrylbenzolen läßt sich schließen, daß man beim Auf- bzw. Abbau von Mesophasen durch oxidative Photocyclisierung Oligostyrylarene untersuchen sollte, deren langkettige Alkoxyreste bevorzugt an der Peripherie der Moleküle lokalisiert sind. Zentrale Alkoxygruppen können entweder bei der CC-Verknüpfung eliminiert werden oder zusätzliche Oxidationsprozesse zu Chinonen bewirken.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: in CH_2Cl_2 , Beckman DU-6 und Perkin-Elmer Lambda 5. — IR-Spektren: in KBr oder CHCl_3 , Beckman Acculab 4. — ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: in CDCl_3 , Bruker AM 400. — Massenspektren: Direkt einlaß, Ionisierungsenergie 70 eV, Varian MAT 711. — Schmelzpunkte: unkorrigiert.

Synthese der 1,3-Distyrylbenzole 3: Als Ausgangsverbindungen dienen die käuflichen Aldehyde: Benzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd und 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd, sowie 4-Heptyloxybenzaldehyd und 4-Octyloxybenzaldehyd, die nach einer Literaturvorschrift²²⁾ aus 4-Hydroxybenzaldehyd gewonnen werden.

4-Heptyloxybenzaldehyd: Ausb. 75%, Sdp. 162°C (7 Torr) [Lit.²²⁾ 162–164°C (7 Torr)]. — IR (rein): 2910 cm^{-1} , 2840, 1680, 1590, 1570, 1500, 1305, 1255, 1210, 1155, 830, 615. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.85$ (t, 3H, CH_3), 1.20–1.39 (m, 6H, 3 CH_2), 1.43 (m, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$), 1.79 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.00 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 6.98/7.78 [AA'XX', 4H arom. H²³⁾], 9.85 (s, 1H, CHO). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.0$ (CH_3), 22.5/25.9/28.9/29.0/31.6 (5 CH_2), 68.4 (OCH_2), 114.7/131.9 [arom. CH²³⁾], 129.7/164.3 (quart. arom. C), 190.7 (CO). — MS (70 eV): m/z (%) = 220 (45) [M^{+}], 123 (72) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{13}^+$], 122 (86) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{14}^+$], 121 (69) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{15}^+$], 57 (100) [C_4H_9^+].

4-Octyloxybenzaldehyd: Ausb. 85%, Sdp. 162°C (4 Torr) [Lit.²²⁾ 162–163°C (4 Torr)]. — IR (rein): 2920 cm^{-1} , 2850, 1680, 1590, 1570, 1500, 1460, 1305, 1250, 1210, 1155, 830, 615. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.85$ (t, 3H, CH_3), 1.20–1.37 (m, 8H, 4 CH_2), 1.45 (m, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$), 1.75 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.00 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 6.97/7.77 [AA'XX', 4H, arom. H²³⁾], 9.85 (s, 1H, CHO). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.0$ (CH_3), 22.6/25.9/29.0/29.1/29.2/31.7 (6 CH_2), 68.4 (OCH_2), 114.7/131.9 [arom. CH²³⁾], 129.8/164.3 (quart. arom. C), 190.6 (CO). — MS (70 eV): m/z (%) = 234 [M^{+}], 123 (100) [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{15}^+$], 122 (92) [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{16}^+$], 121 (74) [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{17}^+$].

Die Umsetzung der Aldehyde mit Anilin und die Identifizierung der dabei entstehenden Azomethine **2a, b, e, f** erfolgt nach Literatur²⁴⁾.

(E)-N-Phenyl-4-heptyloxybenzaldimin (2c): Ausb. 64%, Schmp. 57°C. — IR (KBr): 2920 cm^{-1} , 2850, 1610, 1600, 1580, 1565, 1500, 1300, 1245, 1010, 830, 810, 760, 690. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t, 3H, CH_3), 1.10–1.60 (m, 8H, 4 CH_2), 1.85 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.00 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 6.95/7.85 [AA'XX', 4H, arom. H²³⁾], 7.23 (m, 3H, *o,p*-H des Phenylrestes), 7.40 (m, 2H, *m*-H des Phenylrestes), 8.40 (s, 1H, NCH). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.0$ (CH_3), 22.6/26.0/29.1/29.2/31.8 (5 CH_2), 68.3 (OCH_2), 114.8/120.9/129.1/130.5 (doppelte arom. CH), 125.5 (arom. CH), 131.9/152.5/162.0 (quart. arom. C), 159.6 (CHN). — MS (70 eV): m/z (%) = 295 (93) [M^{+}], 197 (100) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{14}^+$], 196 (72) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{15}^+$], 77 (51), 57 (39).

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}$ (295.2) Ber. C 81.31 H 8.53 N 4.74 O 5.42
Gef. C 81.16 H 8.65 N 4.67 O 5.52

(E)-N-Phenyl-4-octyloxybenzaldimin (2d): Ausb. 73%, Schmp. 56°C. — IR (KBr): 2920 cm^{-1} , 2850, 1610, 1600, 1580, 1565, 1500, 1245, 1165, 835, 815, 690. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t, 3H, CH_3), 1.10–1.60 (m, 10H, 5 CH_2), 1.80 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.00 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 6.95/7.85 [AA'XX', 4H, arom. H²³⁾], 7.23 (m, 3H, *o,p*-H des Phenylrestes), 7.35 (m, 2H, *m*-H des Phenylrestes), 8.40 (s, 1H, CHN). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.0$ (CH_3), 22.6/26.0/29.2/29.2/29.3/31.8 (6 CH_2), 68.3 (OCH_2), 114.8/120.8/129.0/130.5 (doppelte arom. CH), 125.4 (arom. CH), 129.2/152.5/161.9 (quart. arom. C), 159.6 (CHN). — MS (70 eV): m/z (%) = 309 (100) [M^{+}], 197 (73) [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{16}^+$], 196 (58) [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{17}^+$], 103 (96), 75 (58), 57 (38).

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}$ (309.2) Ber. C 81.51 H 8.77 N 4.53 O 5.19
Gef. C 81.79 H 8.88 N 4.39 O 4.94

Siegrist-Reaktion^{4–8)} der Azomethine 2 mit 1,3-Dimethylbenzol-derivaten 1

25 mmol 1,3-Dimethylbenzol (**1a**) bzw. Dimethylanisol (**1b** oder **1c**) und 11.2 g (0.1 mol) Kalium-*tert*-butylat werden in 150 ml absolutem Dimethylformamid (DMF) unter Stickstoff und ständigem Rühren auf 90°C erhitzt. Dazu tropft man 50 mmol Azomethin **2a–f**, gelöst in 50 ml DMF. Mit Dünnschichtchromatographie (Kieselgel/Toluol) verfolgt man den Reaktionsablauf. (Die 1,3-Distyrylbenzole **3** lassen sich leicht an der blauen Fluoreszenz erkennen!) Nach ca. 2 h kühlt man die Reaktionsmischung auf 5–10°C ab und tropft 150 ml Wasser und danach 150 ml 10proz. Salzsäure zu. Die Temperatur soll dabei nicht über 10°C steigen. Es scheidet sich eine braune, ölige bis feste Phase ab, die mit Wasser neutral gewaschen und dann mit Methanol behandelt wird. Dabei bleibt gelber Feststoff zurück, der zunächst aus Ethanol und dann aus dem jeweils angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert wird.

(E,E)-1,3-Bis(2-phenylethenyl)benzol (3aa): Reinausb. 27%, Schmp. 169°C (Ethanol) [Lit.¹⁴⁾ 167–171°C].

(E,E)-1,3-Bis[2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]benzol (3ab): Reinausb. 33%, Schmp. 221°C (Ethanol) [Lit.⁶⁾ 224°C]. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.82$ (s, 6H, OCH_3), 6.97/7.09 (AB, $^3J = 16.0$ Hz, 4H, olef. H), 6.89/7.45 [AA'BB', 8H, arom. H der Styrylreste²³⁾], 7.28–7.36/7.58 [AB₂ von AB₂C, 3H/br. s, C von AB₂C, 1H (arom. H am zentralen Ring)]. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 55.4$ (OCH_3), 126.5/128.7 (olef. C), 114.2/127.8 [vierfache arom. CH²³⁾], 125.2 (doppelte arom. CH), 124.3/128.9 (arom. CH), 130.2/138.0/159.4 (quart. arom. C).

(E,E)-1,3-Bis[2-(4-heptyloxyphenyl)ethenyl]benzol (3ac): Reinausb. 14%, Schmp. 152°C (Chloroform/Ether 1:1). — IR (KBr): 2920 cm^{-1} , 2850, 1590, 1500, 1255, 1175, 1020, 965, 955, 815, 690. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t, 6H, CH_3), 1.23–1.40 (m, 12H, 6 CH_2), 1.43 (m, 4H, $\gamma\text{-CH}_2$), 1.78 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.96 (t, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$), 6.98/7.09 (AB, $^3J = 16.0$ Hz, 4H, olef. H), 6.88/7.45 [AA'XX', 8H, arom. H der Styrylreste²³⁾], 7.28–7.40/7.58 [AB₂ von AB₂C, 3H/br. s, C von AB₂C, 1H (arom. H am zentralen Ring)]. — ^{13}C -

NMR (CDCl₃): δ = 14.0 (CH₃), 22.6/26.0/29.1/29.3/31.8 (5CH₂), 68.2 (OCH₂), 126.4/128.6 (olef.), 114.8/127.7 [vierfache arom. CH²³], 125.1 (doppeltes arom. CH), 124.3/128.9 (arom. CH), 130.0/138.1/159.0 (quart. arom. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 510 (100) [M⁺], 314 (22) [M – C₁₄H₂₈⁺], 57 (25) [C₄H₈⁺].

C₃₆H₄₆O₂ (510.4) Ber. C 84.66 H 9.08 O 6.26
Gef. C 84.46 H 9.38 O 6.16

(*E,E*)-1,3-Bis[2-(4-octyloxyphenyl)ethenyl]benzol (**3ad**): Rein- ausb. 29%, Schmp. 150°C (Ethanol/Chloroform 1:1). – IR (KBr): 2920 cm⁻¹, 2840, 1595, 1495, 1245, 1170, 960, 815, 685. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 (t, 6H, CH₃), 1.20–1.38 (m, 16H, 8CH₂), 1.45 (m, 4H, γ -CH₂), 1.78 (m, 4H, β -CH₂), 3.96 (t, 4H, α -CH₂), 6.98/7.09 (AB, ³J = 16.0 Hz, 4H, olef. H), 6.88/7.45 [AA'XX', 8H, arom. H der Styrylreste²³], 7.28–7.39/7.58 [AB₂ von AB₂C, 3H/br. s, C von A₂C, 1H (arom. H am zentralen Ring)]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃), 22.7/26.1/29.2/29.3/29.4/31.8 (6CH₂), 68.2 (OCH₂), 126.5/128.6 (olef. C), 114.8/127.7 [vierfache arom. CH²³], 125.1 (doppeltes arom. CH), 124.3/128.9 (arom. CH), 130.0/138.1/159.0 (quart. arom. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 538 (100) [M⁺], 314 (29) [M – C₁₆H₃₂⁺], 57 (25) [C₄H₈⁺].

C₃₈H₅₀O₂ (538.4) Ber. C 84.71 H 9.35 O 5.95
Gef. C 84.63 H 9.45 O 5.92

(*E,E*)-1,3-Bis[2-(3,4-dimethoxyphenyl)ethenyl]benzol (**3ae**): Ausb. 19%, Schmp. 176°C (Ethanol/Dioxan 1:1) [Lit.⁶ 178.5–179°C]. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.86 (s, 6H, OCH₃), 3.92 (s, 6H, OCH₃), 6.97/7.08 (AB, ³J = 16.5 Hz, 4H, olef. H), 6.82/7.03/7.06 (ABC, 6H, arom. H der Styrylreste), 7.27–7.38/7.59 [AB₂ von AB₂C, 3H/br. s, C von AB₂C, 1H (arom. H am zentralen Ring)]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 55.9/56.0 (OCH₃), 126.7/128.7 (olef. C), 109.2/111.5/120.0 (doppelte arom. CH von den Styrylresten), 125.2 (doppeltes arom. CH), 124.3/128.9 (arom. CH), 130.5/137.9/143.3/149.1 (quartäre arom. C).

(*E,E*)-1,3-Bis[2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethenyl]benzol (**3af**): Ausb. 13%, Schmp. 136°C (Ethanol) [Lit.⁶ 136.5–137°C]. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.86 (s, 6H, *p*-OCH₃), 3.90 (s, 12H, *m*-OCH₃), 7.01/7.08 (AB, ³J = 16.0 Hz, 4H, olef. H), 6.74 (s, 4H, arom. H der Styrylreste), 7.32–7.42/7.64 [AB₂ von AB₂C, 3H/br. s, C von AB₂C, 1H (arom. H am zentralen Ring)]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 56.1 (*p*-OCH₃), 60.9 (*m*-OCH₃), 128.0/129.0 (olef. C), 103.9 (vierfaches arom. CH), 125.6 (doppeltes arom. CH), 124.5/129.0 (arom. CH), 153.5 (vierfaches quart. arom. C), 133.0/137.7/138.3 (doppelte quart. arom. C).

(*E,E*)-2-Methoxy-1,3-bis[2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]benzol (**3bb**): Ausb. 19%, Schmp. 142°C. – IR (KBr): 2920 cm⁻¹, 1600, 1500, 1450, 1290, 1245, 1175, 1025, 820. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.79 (s, 6H, OCH₃), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 7.09/7.32 (AB, ³J = 16.0 Hz, 4H, olef. H), 6.92/7.50 [AA'XX', 8H, arom. H der Styrylreste²³], 7.52 (d, 2H, arom. H), 7.13 (t, 1H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 55.3 (2OCH₃), 61.8 (OCH₃), 125.1/129.5 (olef. C), 114.4/127.8 [vierfache arom. CH von den Styrylresten²³], 121.2 (doppeltes arom. CH), 124.4 (arom. CH), 130.6/131.5/159.4 (doppelte quart. arom. C), 155.5 (quart. arom. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 372 (100) [M⁺], 251 (8), 135 (21), 121 (26).

C₂₅H₂₄O₃ (372.3) Ber. C 80.65 H 6.45 O 12.90
Gef. C 80.52 H 6.50 O 12.98

(*E,E*)-2-Methoxy-1,3-bis[2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethenyl]benzol (**3bf**): Ausb. 11%, Schmp. 136°C. – IR (KBr): 2920 cm⁻¹, 1580, 1500, 1455, 1410, 1335, 1120, 1005. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.79 (s, 3H, OCH₃), 3.86 (s, 6H, OCH₃), 3.90 (s, 12H, OCH₃), 7.07/7.31 (AB, ³J = 16.5 Hz, 4H, olef. H), 6.77 (s, 4H, arom. H der Styrylreste), 7.14 (B von A₂B, 1H, arom. H), 7.52 (A₂ von A₂B, 2H,

arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 56.2 (doppelte OCH₃), 60.8 (vierfache OCH₃), 61.9 (OCH₃), 104.1 (vierfache arom. CH), 124.5 (arom. CH), 130.2 (doppelte arom. CH), 122.6/125.7 (olef. C), 131.1/133.2/138.5 (doppelte quart. arom. C), 153.5 (vierfache quart. C), 155.7 (quart. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 492 (100) [M⁺], 477 (18) [M – CH₃⁺], 246 (11), 181 (25).

C₂₉H₃₂O₇ (492.6) Ber. C 70.74 H 6.50 O 22.76
Gef. C 71.02 H 6.65 O 22.33

(*E,E*)-1-Methoxy-3,5-bis[2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]benzol (**3cb**): Ausb. 51%, Schmp. 127°C (Methanol/Chloroform 2:1). – IR (KBr): 2920 cm⁻¹, 2820, 1580, 1500, 1250, 1170, 1030, 890. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.83 (s, 6H, OCH₃), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 6.96/7.09 (AB, ³J = 16.0 Hz, 4H, olef. H), 6.91/7.47 [AA'XX', 8H, arom. H der Styrylreste²³], 6.93 (br. s, 2H, doppelte arom. CH), 7.22 (br. s, 1H, arom. CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 55.2 (3OCH₃), 126.5/128.7 (olef. C), 114.2/127.8 [vierfache arom. CH²³], 110.5 (doppeltes arom. CH), 117.5 (arom. CH), 130.0/139.2/159.4 (doppelte quart. C), 160.2 (quart. C). – MS (70 eV): m/z = 372 (100) [M⁺], 179 (20), 121 (15).

C₂₅H₂₄O₃ (372.3) Ber. C 80.65 H 6.45 O 12.90
Gef. C 80.36 H 6.51 O 13.15

(*E,E*)-1,3-Bis[2-(3,4-dimethoxyphenyl)ethenyl]-5-methoxybenzol (**3ce**): Ausb. 11%, Schmp. 137°C (Ethanol/Chloroform 2:1). – IR (KBr): 2915 cm⁻¹, 2815, 1575, 1500, 1450, 1255, 1125, 1015, 950. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.87 (s, 6H, OCH₃), 3.92 (s, 6H, OCH₃), 6.93/7.07 (AB, ³J = 16.0 Hz, 4H, olef. H), 6.83/7.04/7.06 (ABC, 6H, arom. H der Styrylreste), 6.92/7.22 [A₂ von A₂B, 2H/B von A₂B, 1H (arom. H am zentralen Ring)]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 55.3 (OCH₃ an C-1), 55.9 (4 übrige OCH₃), 126.7/129.0 (olef. C), 109.1/111.5/120.0 (doppelte arom. CH der Styrylreste), 110.7 (doppeltes arom. CH), 117.6 (arom. CH), 130.4/139.2/149.2/149.3 (doppelte quartäre arom. C), 160.3 (quart. arom. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 432 (100) [M⁺], 151 (20).

C₂₇H₂₈O₅ (432.5) Ber. C 75.00 H 6.48 O 18.52
Gef. C 74.83 H 6.44 O 18.73

(*E,E*)-1-Methoxy-3,5-bis[2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethenyl]benzol (**3cf**): Ausb. 21%, Schmp. 162°C (Ethanol/Chloroform 2:1). – IR (KBr): 2915 cm⁻¹, 1570, 1490, 1435, 1310, 1220, 1110. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.86 (s, 9H, OCH₃), 3.90 (s, 12H, OCH₃), 6.96/7.05 (AB, ³J = 16.5 Hz, 4H, olef. H), 6.72 (s, 4H, arom. H der Styrylreste), 6.93 (br. s, 2H, arom. H), 7.24 (br. s, 1H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 55.3 (OCH₃), 56.1 (4OCH₃), 60.8 (2OCH₃), 127.9/129.2 (olef. C), 104.0 (vierfaches arom. CH), 111.1 (doppeltes arom. CH), 117.7 (arom. CH), 132.8/138.4/138.9 (doppelte quart. arom. C), 153.4 (vierfaches quart. arom. C), 160.3 (quart. arom. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 492 (100) [M⁺], 477 (11) [M – CH₃⁺], 246 (10), 181 (10).

C₂₉H₃₂O₇ (492.6) Ber. C 70.74 H 6.50 O 22.76
Gef. C 70.91 H 6.42 O 22.67

Belichtung der 1,3-Distyrylbenzole **3**: 2 l einer ca. 2 · 10⁻⁴ m benzolischen Lösung von **3** werden mit 2 Äquivalenten I₂ (ca. 203 mg) versetzt und portionsweise mit einer Quecksilber-Mitteldruck-Lampe (Hanovia, 450 Watt) belichtet. Die kurzwellige Emission ($\lambda \leq 225$ nm) wird dabei durch ein Vycor-Kantenfilter abgeschnitten. Der Reaktionsablauf läßt sich mit DC verfolgen [Kieselgel, Petrolether/Chloroform (4:1)]. Wenn das stark fluoreszierende Ausgangsprodukt **3** verschwunden ist, entfernt man das Solvens im Rotationsverdampfer und filtriert den Rückstand, gelöst in wenig Chloroform, über Al₂O₃; dabei bleiben das nicht umgesetzte Iod und die Oligomerenanteile zurück. Zur weiteren Reinigung dient eine Kieselgelsäule [100 × 1 cm, Hexan/CHCl₃ (3:1)]. Nach einer

geringen Vorfraktion Biphenyl isoliert man die Photocyclisierungsprodukte **6**, **7** bzw. **8**: Aus **3aa** 8% Dibenzo[*a,j*]anthracen (**6aa**) und 70% Benzo[*c*]chrysen (**7aa**)¹². Die übrigen 4-Alkoxystryl-Verbindungen liefern ausschließlich die Benzo[*c*]chrysen **7**. (Lediglich in den Rohsubstanzen der Belichtungen von **3ab** und **3bb** erkennt man ¹H-NMR-spektroskopisch Spuren von **6ab** bzw. **6bb**¹⁵.)

3,11-Dimethoxybenzo[*c*]chrysen (7ab≡7bb): Ausb. aus **3ab**: 49%, Ausb. aus **3bb**: 26%, Schmp. 124°C. — IR (KBr): 2920 cm⁻¹, 1610, 1245, 1210, 1020, 835. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 338 (100) [M⁺], 323 (9) [M - CH₃⁺], 308 (11) [M - CH₂O⁺], 295 (13), 292 (12), 280 (13), 252 (15), 169 (25) [M²⁺].

C₂₄H₁₈O₂ (338.4) Ber. C 85.20 H 5.33 O 9.47
Gef. C 85.16 H 5.27 O 9.57

3,11-Diheptyloxybenzo[*c*]chrysen (7ac): Ausb. 16%, Schmp. 51°C. — IR (CHCl₃): 2920 cm⁻¹, 2850, 1610, 840. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 506 (44) [M⁺], 310 (14) [M - C₁₄H₂₈⁺], 208 (20), 111 (14), 99 (11), 97 (24), 95 (13), 85 (35), 83 (28), 81 (14), 71 (55), 69 (34), 57 (100) [C₄H₉⁺].

C₃₆H₄₂O₂ (506.7) Ber. C 85.33 H 8.35 O 6.32
Gef. C 85.45 H 8.26 O 6.29

3,11-Dioctyloxybenzo[*c*]chrysen (7ad): Ausb. 35%, Schmp. 51°C. — IR (CHCl₃): 2920 cm⁻¹, 2850, 1610, 840. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 534 (2) [M⁺], 310 (1) [M - C₁₆H₃₂⁺], 85 (25), 57 (20), 55 (16), 43 (100) [C₃H₇⁺].

C₃₈H₄₆O₂ (534.8) Ber. C 85.35 H 8.66 O 5.99
Gef. C 85.28 H 8.53 O 6.19

3,5,11-Trimethoxybenzo[*c*]chrysen (7cb): Ausb. 23%, Schmp. 121°C. — IR (KBr): 2980 cm⁻¹, 1600, 1580, 1445, 1350, 1225, 840. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 368 (100) [M⁺], 325 (26), 282 (13), 239 (16), 184 (11).

C₂₅H₂₀O₃ (368.3) Ber. C 81.52 H 5.43 O 13.04
Gef. C 81.38 H 5.37 O 13.35

2,3,4,10,11,12-Hexamethoxybenzo[*c*]chrysen (7af≡7bf): Ausb. aus **3af**: 43%, Schmp. 189°C. — IR (KBr): 2920 cm⁻¹, 1595, 1455, 1410, 1350, 1270, 1250, 1110, 1090, 1050, 1000, 845. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 458 (100) [M⁺], 443 (6) [M - CH₃⁺], 412 (11), 229 (12) [M²⁺].

C₂₈H₂₆O₆ (458.5) Ber. C 73.36 H 5.68 O 20.96
Gef. C 73.54 H 5.72 O 20.74

1,2,3,7,11,12,13-Heptamethoxydibenz[*a,j*]anthracen (6bf): Ausb. bei der Photolyse von **3bf** in Gegenwart von 1–2 Äquivalenten Iod: 34%, Schmp. 184°C. — IR (KBr): 2920 cm⁻¹, 1580, 1435, 1400, 1320, 1100, 1035, 625. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.03 (s, 6H, doppelte OCH₃), 4.10 (s, 6H, doppelte OCH₃), 4.14 (s, 6H, doppelte OCH₃), 4.12 (s, 3H, OCH₃ an C-7), 7.14 (s, 2H, 4,10-H), 7.63/8.16 (AB, 4H, 5,6-H und 8,9-H), 11.68 (s, 1H, 14-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 56.0 (OCH₃ an C-2,12), 60.6/61.2 (OCH₃ an C-1,13 und C-3,11), 63.1 (OCH₃ an C-7), 105.9 (C-4,10), 120.5/121.5 (C-5,6,8,9), 127.0 (C-14), 119.5/122.7/129.2/130.1 (C-4a,6a,7a,9a,13a,13b,14a,14b), 143.2 (C-2,12), 152.6/153.2 (C-1,3,11,13), 151.8 (C-7). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 488 (13) [M⁺], 458 (100) [M - CH₂O⁺], 412 (14), 229 (10).

C₂₉H₂₈O₇ (488.5) Ber. C 71.31 H 5.71 O 22.95
Gef. C 71.01 H 5.68 O 23.31

HPLC des Rohphotolysats [Kieselgel Si 60, 10 µm, 250 × 2.5 mm, *n*-Hexan/Chloroform (80:20)] zeigt die zusätzliche Bildung von 1% **7bf**.

Belichtet man unter sonst gleichen Bedingungen bei einem Molverhältnis **3bf**:I₂ = 1.25:1.00, so erhält man laut ¹H-NMR-Spektrum 53% eines 50:50-Gemisches von **6bf** und **7bf**.

1,2,3,11,12,13-Hexamethoxydibenz[*a,j*]anthracen-7,14-chinon (8): Ausb. 34%, Schmp. 192°C. — IR (KBr): 2930 cm⁻¹, 1650, 1600, 1460, 1415, 1280, 1200, 1120, 1060. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.00 (s, 6H, doppelte OCH₃), 4.03 (s, 6H, doppelte OCH₃), 4.07 (s, 6H, doppelte OCH₃), 6.98 (s, 2H, 4,10-H), 7.83/8.15 (A, 4H, 5,6,8,9-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 56.1 (OCH₃ an C-2,12), 60.9/61.2 (OCH₃ an C-1,3,11,13), 103.1 (C-4,10), 122.0/130.5 (C-5,6,8,9), 120.3/131.2/134.9/138.7 (C-4a,6a,7a,9a,13a,13b,14a,14b), 143.5 (C-2,12), 151.1/155.6 (C-1,3,11,13), 182.5 (C-7), 189.9 (C-14). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 488 (100) [M⁺], 473 (11) [M - CH₃⁺], 458 (14) [M - CH₂O⁺], 142 (15).

C₂₈H₂₄O₈ (488.5) Ber. C 68.85 H 4.92 O 26.23
Gef. C 69.03 H 4.98 O 25.99

7,14-Epidioxy-1,2,3,7,11,12,13-Heptamethoxydibenz[*a,j*]anthracen (11): Läßt man eine Probe von **6bf**, gelöst in CDCl₃ (30 mg pro 0.75 ml), bei Raumtemperatur am Tageslicht stehen, dann stellt man nach 2 Wochen eine teilweise Umwandlung zu **11** fest. Nach 2 Monaten hat sich etwa 75% umgewandelt. Die Isolierung von **11** in reiner Form bereitet wegen der Empfindlichkeit der Substanz Schwierigkeiten. Immerhin kann **11** an einer HPLC-Säule [Kieselgel Si 60, 25 × 2.5 cm, *n*-Hexan/Chloroform (80:20)] in einer Reinsubstanz von 25% erhalten werden. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.94 (s, 6H, doppelte OCH₃), 3.99 (s, 6H, doppelte OCH₃), 4.07 (s, 6H, doppelte OCH₃), 4.03 (s, 3H, OCH₃ an C-7), 6.91 (s, 2H, 4,10-H), 7.60/7.66 (AB, 4H, 5,6,8,9-H), 9.07 (s, 1H, 14-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 54.1/55.7/61.2/61.3 (OCH₃), 76.2 (C-14), 102.9 (C-7), 103.4 (C-4,10), 118.0/126.2 (C-5,6,8,9), 119.6/130.9/135.6/136.7 (C-4a,6a,7a,9a,13a,13b,14a,14b), 142.6 (C-2,12), 149.3/152.6 (C-1,3,11,13). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 520 (2) [M⁺], 488 (10) [M - O₂⁺], 279 (22), 167 (38), 149 (100). Auf eine weitere Charakterisierung wurde verzichtet.

CAS-Registry-Nummern

1a: 108-38-3 / **1b**: 1004-66-6 / **1c**: 874-63-5 / **2a**: 1750-36-3 / **2b**: 1613-96-3 / **2c**: 114468-27-8 / **2d**: 114468-28-9 / **2e**: 114468-29-0 / **2f**: 114468-30-3 / **3aa**: 1725-76-4 / **3ab**: 114468-31-4 / **3ac**: 114468-32-5 / **3ad**: 114468-33-6 / **3ae**: 114468-34-7 / **3af**: 114468-35-8 / **3bb**: 114468-36-9 / **3bf**: 114468-37-0 / **3cb**: 114468-38-1 / **3cc**: 114468-39-2 / **3cf**: 114468-40-5 / **6aa**: 224-41-9 / **6bf**: 114468-46-1 / **7aa**: 194-69-4 / **7ab**: 114468-41-6 / **7ac**: 114468-42-7 / **7ad**: 114468-43-8 / **7af**: 114468-45-0 / **7cb**: 114468-44-9 / **8**: 114468-47-2 / **11**: 114468-48-3 / C₆H₅NH₂: 62-53-3 / 4-Heptyloxybenzaldehyd: 27893-41-0 / 4-Octyloxybenzaldehyd: 24083-13-4 / 4-Hydroxybenzaldehyd: 123-08-0

¹ H. Kelker, R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.

² F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Org. React.* **30** (1984) 1.

³ H. Meier in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 511, Thieme, Stuttgart 1975.

⁴ A. E. Siegrist, *Helv. Chim. Acta* **50** (1967) 906.

⁵ A. E. Siegrist, H. R. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969) 1282.

⁶ A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer, K. Weber, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969) 2521.

⁷ A. E. Siegrist, H. R. Meyer, P. Gassmann, S. Moss, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 1311.

⁸ I. J. Fletcher, A. E. Siegrist, *Adv. Heterocycl. Chem.* **23** (1987) 171.

⁹ Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zur Wittig-Olefinierung mit den entsprechenden Aldehyden besteht darin, daß die Herstellung der unangenehmen Bis(halogenmethyl)arene wegfällt; ein Nachteil ist die häufig etwas geringere Gesamtausbeute. Zu weiteren Syntheseverfahren vgl. K. B. Becker, *Synthesis* **1983**, 341.

¹⁰ H. Meier, R. Zertani, K. Noller, d. Oelkrug, G. Krabichler, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1716.

- ¹¹⁾ D. Oelkrug, K. Rempfer, E. Prass, H. Meier, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹²⁾ R. Zertani, H. Meier, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1704.
- ¹³⁾ Die Benzolabsorption macht sich dabei kaum störend bemerkbar. Geringe Mengen an Biphenyl, das durch Photooxidation des Benzols entsteht, werden in Kauf genommen, da Benzol für die Photoprodukte von **3** recht gute Lösungseigenschaften besitzt, und somit die Bildung eines Niederschlags während der Belichtung vermieden wird.
- ¹⁴⁾ Vgl. auch W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen, R. J. Nivard, *Tetrahedron* **26** (1970) 1069, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **87** (1968) 687; F. Dietz, M. Scholz, *Tetrahedron* **24** (1968) 6845; D. D. Morgan, S. W. Horgan, M. Orchin, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4347.
- ¹⁵⁾ Einen eindeutigen Hinweis ermöglicht die Protonenresonanz: Bei **6** liefert das Proton 14-H ($R^2 = H$) ein Singulettsignal bei sehr tiefem Feld ($\delta \approx 10.0$).
- ¹⁶⁾ Zur Signalzuordnung bei **7aa** vgl. A. Bax, J. A. Ferretti, N. Nashed, D. M. Jerina, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3029.
- ¹⁷⁾ C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3880, *Acc. Chem. Res.* **1** (1968) 104; C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando, R. Higgins, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 975.
- ¹⁸⁾ F. Gobert, S. Altenburger-Combrisson, *Org. Magn. Res.* **12** (1979) 202.
- ¹⁹⁾ Die chemische Verschiebung von 14-H stellt mit $\delta = 9.07$ einen „Tiefeldrekord“ für ein gesättigtes Proton am Kohlenstoff dar.
- ²⁰⁾ Zum Mechanismus vgl. D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *Tetrahedron* **33** (1977) 2459.
- ²¹⁾ E. Prass, *Dissertation*, Universität Mainz, 1988.
- ²²⁾ C. Weygand, R. Gabler, *J. Prakt. Chem.* [2] **155** (1940) 322.
- ²³⁾ Das Signal bei höherem Feld geht auf die *o*-Positionen zur Alkoxygruppe zurück.
- ²⁴⁾ L. A. Bigelow, H. Eatough, *Org. Synth., Coll. Vol.* **1** (1932) 80; H. Schiff, *Liebigs Ann. Chem.* **150** (1869) 193; H. Ott, *Monatsh. Chem.* **26** (1905) 335; J. W. Cook, L. L. Engel, *J. Chem. Soc.* **1940**, 198.

[65/88]