

# Triphenanthro-annelierte [18]Annulene mit Alkoxy-Seitenketten – Eine neue Klasse discotischer Flüssigkristalle

Holger Kretzschmann, Klaus Müller, Heinz Kolshorn, Dieter Schollmeyer und Herbert Meier\*

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,  
J.-J.-Becher Weg, 18–22, D-55099 Mainz, Germany

Eingegangen am 17. März 1994

**Key Words:** [18]Annulenes / Liquid crystals, discotic

## Triphenanthro-Anellated [18]Annulenes with Alkoxy Side Chains – A Novel Class of Discotic Liquid Crystals

Two different types **6** and **16** of [18]annulenes condensed with phenanthrene systems were prepared by cyclocondensation reactions (Schemes 2 and 3). The central 18-membered rings do not show a macrocyclic diamagnetic ring current. Conformational analyses and X-ray analyses in the solid state reveal non-planar structures in which aromatic "is-

lands" are connected by (*E*)-configured olefinic bridges. The introduction of long alkoxy side chains yields a new class of discotic liquid crystals; either  $N_D$  or hexagonal columnar phases are generated, which were characterized by DSC, microscopy with polarized light, and small-angle scanning X-ray.

Das Interesse an [*abc*]-annelierten [18]Annulenen<sup>[1]</sup>, die formal zwischen dem unsubstituierten Cyclooctadecen<sup>[2]</sup> und dem vollständig anellierten Kekulé<sup>[3]</sup> angesiedelt sind, ergibt sich aus den möglichen Resonanzstrukturen und dem daraus abzuleitenden atropen oder diatropen Verhalten des Makrocyclus. Gemäß einiger in der Literatur untersuchter Verbindungen sinkt der aromatische Charakter des zentralen 18-Rings mit der Zahl ankondensierter aromatischer Kerne<sup>[4]</sup>. Bei den dreifach mit Naphthalin oder Phenanthren [*abc*]-annelierten Systemen handelt es sich um cyclisch olefinverbrückte Aromaten; der diatrophe Charakter des Annulens ist vollständig unterdrückt<sup>[1]</sup>. Ursächlich für dieses Verhalten ist die fehlende Planarität der Verbindungen, wie sie in den Konformationen **A** und **B** zum Ausdruck kommt.

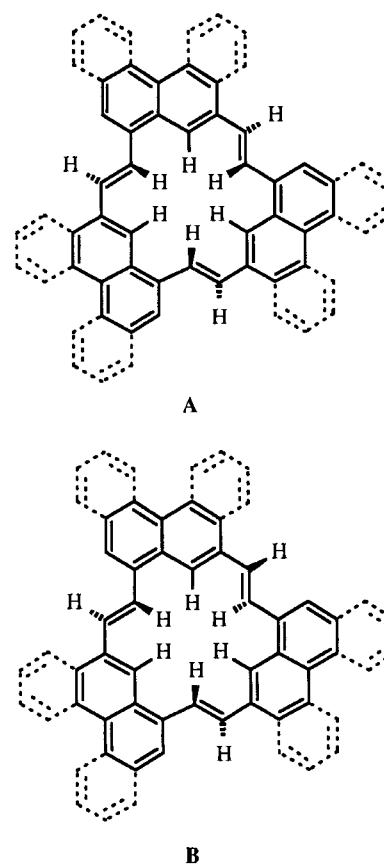
Der große Durchmesser dieser leicht pyramidalen, scheibchenförmigen Moleküle sollte sie zu interessanten discotischen Mesogenen für den Aufbau von Flüssigkristallphasen machen. Zu diesem Zweck haben wir Alkoxygruppen als flexible Flügelketten eingebaut.

### Synthese

Alle hier beschriebenen [18]Annulene werden durch dreifache Cyclokondensation aus den entsprechenden Phenanthrensystemen mit *N*-Phenylcarbimino- und Methylgruppen erhalten. Die beiden zur Kondensationsreaktion vorgesehenen Gruppen müssen in 1- und 9-Stellung bzw. 2- und 10-Stellung am Phenanthrengerüst hängen, dann führt die Bildung von drei (*E*)-konfigurierten Doppelbindungen unmittelbar zu einem zentralen 18-Ring. Die Stereoselektivität wird durch die Bedingungen der Siegrist-Reaktion<sup>[5]</sup> erreicht. Die Ausbildung einer (*Z*)-Konfiguration würde die Cyclisierung vereiteln.

In Schema 2 ist die Synthese von Triphenanthro[8,9,10-*abc*:8,9,10-*ghi*:8,9,10-*mno*]cyclooctadecen (**6a**, **b**) mit sechs bzw. neun Hexyloxyketten zusammengestellt. Auf der

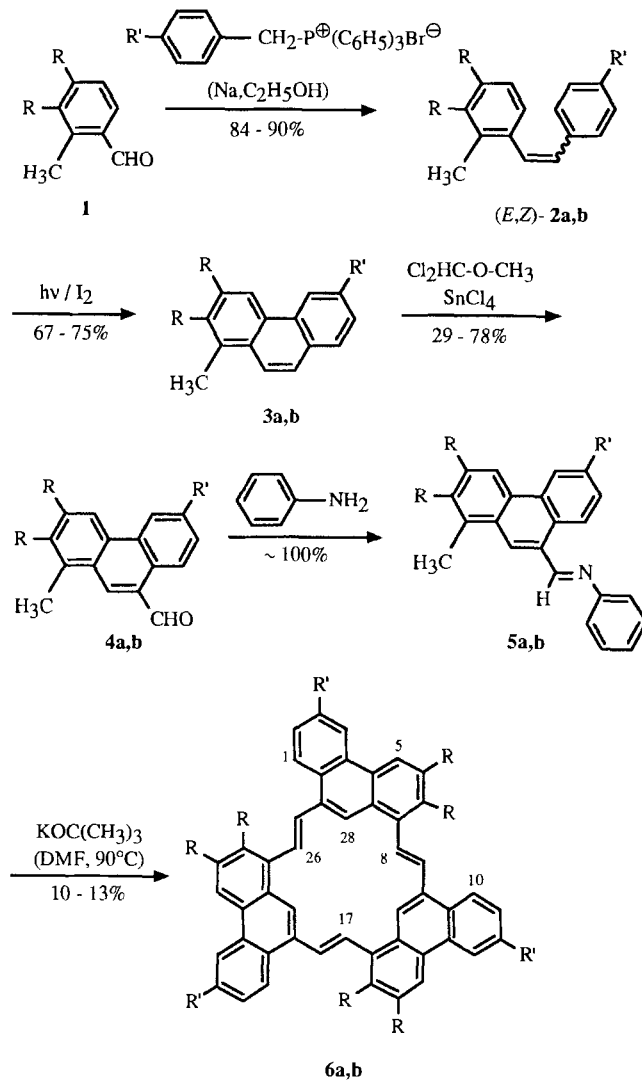
Schema 1



Basis des substituierten Benzaldehydes **1** baut man über die Stilbene **2a**, **b** durch oxidative Photocyclisierung die Phenanthrene **3a**, **b** auf. Rieche-Gross-Formylierung<sup>[6]</sup> liefert

regioselektiv die Phenanthren-carboxaldehyde **4a, b**, deren Anile **5a, b** die gewünschte Cyclokondensation **5a, b** → **6a, b** eingehen.

Schema 2

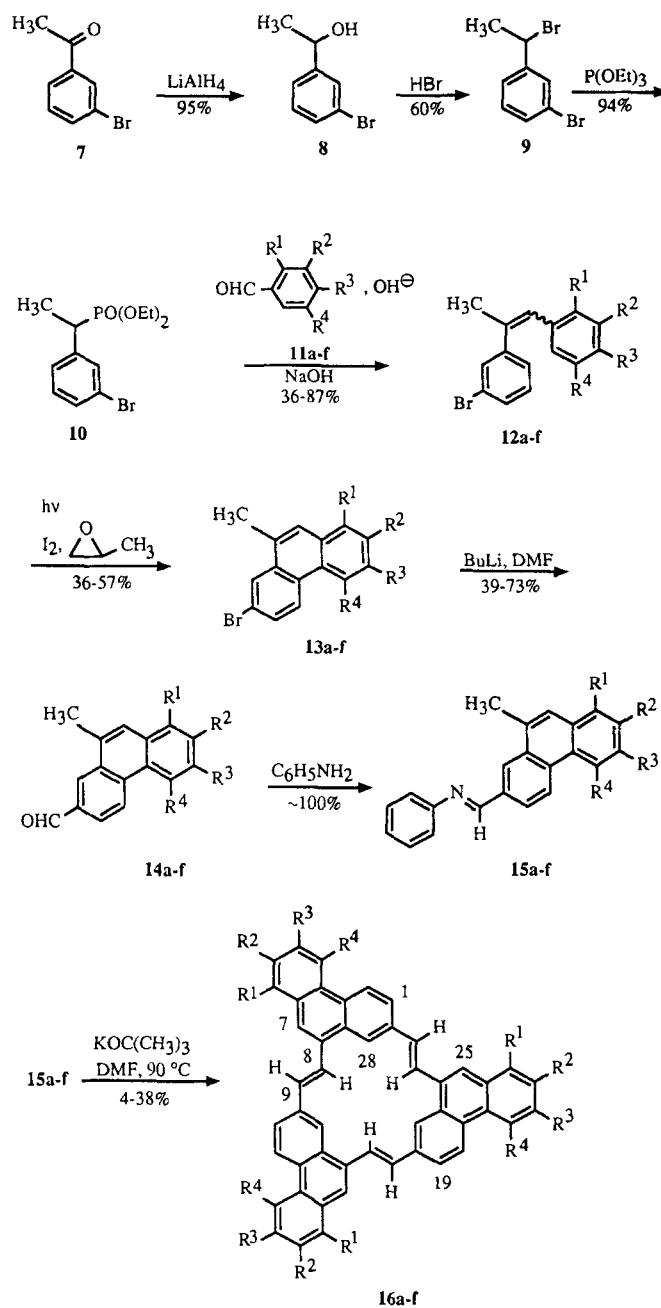


a  $\text{R} = \text{OC}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$

b  $\text{R} = \text{OC}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{R}' = \text{OC}_6\text{H}_{13}$

Die Synthese der Triphenanthro[7,8,9-*abc*:7,8,9-*ghi*:7,8,9-*mno*]cyclooctadecene **16a-f** beruht auf einem ähnlichen Konzept (Schema 3). Ausgehend von 3-Bromacetophenon (**7**) baut man über den Alkohol **8** und die Dibromverbindung **9** den Phosphorsäurediester **10** auf, der mit den Aldehyden **11a-f** in einer PO-aktivierten Olefinierung<sup>[7]</sup> die Stilbene **12a-f** liefert. Die bevorzugt in der (*E*)-Konfiguration anfallenden Verbindungen werden bei der anschließenden Belichtung zur (*Z*)-Form isomerisiert und oxidativ zu den Phenanthrenen **13a-f** cyclisiert. Austausch des Brom-Substituenten durch die Formylgruppe führt zu

Schema 3



11-16	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
a	H	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H
b	H	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H
c	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H
d	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
e	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
f	H	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>

den Aldehyden **14a-f**, deren Anile **15a-f** die gewünschte Cyclokondensation zu **16a-f** eingehen.

## Strukturuntersuchungen

Kraftfeldrechnungen (MMX, PC Model 4.0, Serena)<sup>[8]</sup> zeigen, daß die Moleküle **6** und **16** keinen ebenen 18-Ring besitzen. Die nach innen gerichteten olefinischen Wasserstoffatome sind beispielsweise in **6a** um ca. 51°, die nach außen gerichteten um ca. 39° aus der zentralen Ebene herausgedreht<sup>[9]</sup>. Bei der Konformation **A** in Schema 1 ist die Drehung gleichsinnig, so daß eine  $C_3$ -Symmetrie vorliegt; Konformation **B** mit entgegengesetzter Torsion gehört zur Punktgruppe  $C_1$ . **A** ist laut Rechnung um ca. 1 kcal · mol<sup>-1</sup> günstiger als **B**. Unabhängig von dem Fehler in solchen Kraftfeldrechnungen muß man von der Population von beiden Konformeren **A** und **B** und ihren Enantiomeren **A'** und **B'** ausgehen. Die berechneten Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^\ddagger$  für die Umwandlungen **A**  $\rightleftharpoons$  **B**, **A**  $\rightleftharpoons$  **A'**, **B**  $\rightleftharpoons$  **B'** und **A'**  $\rightleftharpoons$  **B'** liegen alle unter 7 kcal · mol<sup>-1</sup>, d.h. die Konformerengleichgewichte einschließlich der Racemisierung sollten sich bis hinunter zu tiefen Temperaturen schnell einstellen.

Die Verbindung **6a** bildet trikline Kristalle mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Elementarzelle enthält zwei enantiomere Moleküle vom Typ **B/B'**, die um 60° gegeneinander verdreht sind. Die Molekülhauptebenen der beiden Enantiomere sind parallel und haben einen Abstand von 3.6(2) Å. Die Abstände der Molekülpaare betragen im Mittel 8.1(3) Å. Die Hexyloxyketten weisen hohe Fehlernungen auf. Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **6a**. Die Torsionswinkel der Messung und der MMX-Rechnung sind in Tab. 1 einander gegenübergestellt. Wie vorhergesagt, wird eine nicht-ebene Konformation gefunden. Das Kristallgitter bewirkt einen Planarisierungseffekt; die gemessenen Torsionswinkel  $\Theta_i$  liegen näher bei  $\pm 180^\circ$  oder  $0^\circ$  als die berechneten. An den drei unterschiedlichen Winkeln innerhalb jeder der vier Gruppen  $\Theta_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) erkennt man, daß keine molekulare  $C_3$ -Achse vorliegt. Der Vorzeichenwechsel besagt außerdem, daß im Kristall eine asymmetrisch verzerrte Konformation vom Typ **B** vorliegt.

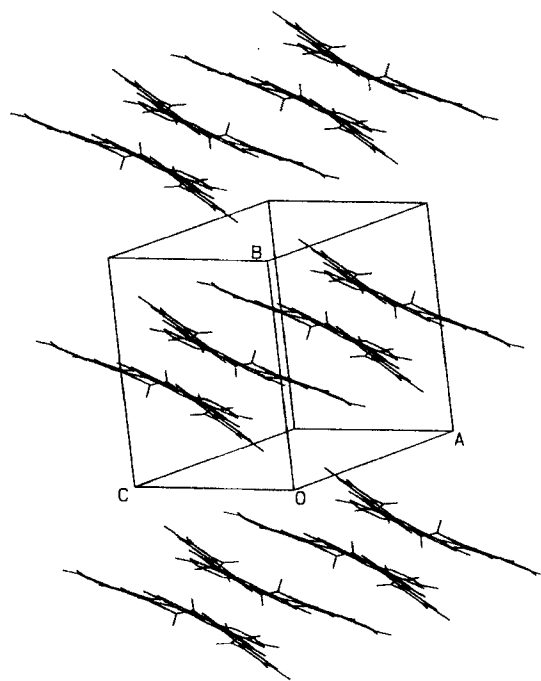
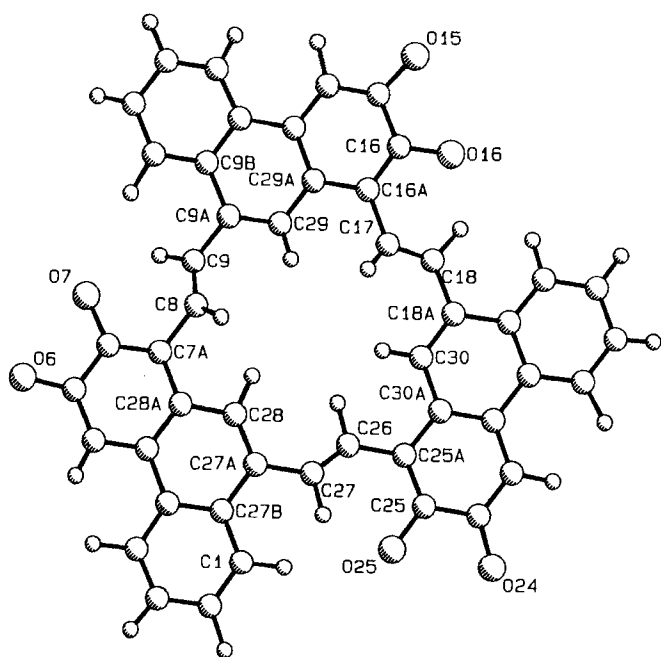
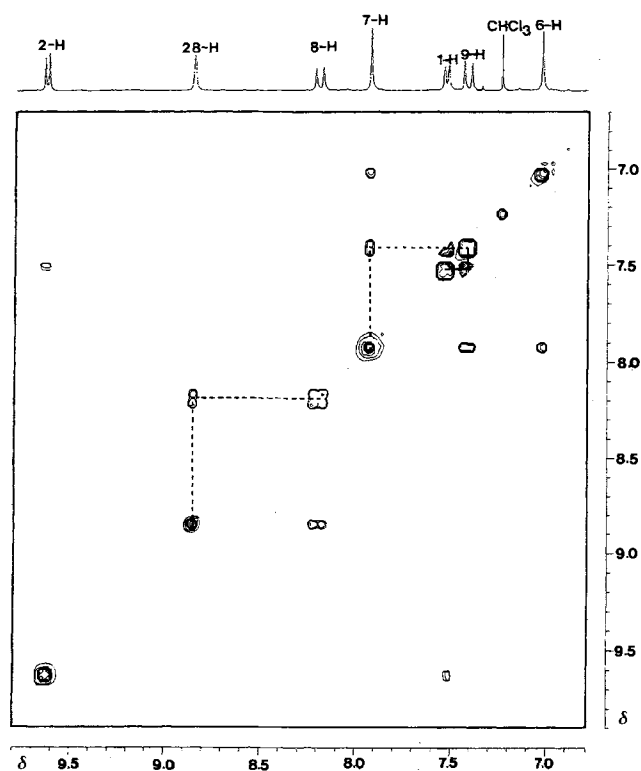
Bei den Abweichungen der Winkelsummen ( $|\Theta_3| + |\Theta_1|$ ) und ( $|\Theta_2| + |\Theta_4|$ ) von  $180^\circ$  sind die relativ großen Fehler bei der Bestimmung der H-Atome zu berücksichtigen (vgl. Experimentalteil). Die olefinischen Doppelbindungen liegen nicht in den Ebenen der Phenanthrensysteme. Aufgrund der Torsionswinkel  $\Theta_3$  und  $\Theta_4$  könnte am ehesten ein Vergleich zwischen **6a** und 1- bzw. 9-Styrylphenanthren gezogen werden<sup>[10]</sup>. **6a** besitzt in Dichlormethan ein langwelliges Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 330$  nm ( $\epsilon = 6 \cdot 10^4$ ). Der Ausläufer der Bande erstreckt sich in den sichtbaren Spektralbereich bis ca. 430 nm. Unabhängig von der Einstrahlung bei 290, 330 und 370 nm mißt man stets dieselbe Fluoreszenz mit einem Maximum bei 490 nm. Der Chromophor ähnelt in seiner Absorption (Lage und Intensität) tatsächlich den genannten Phenanthrenderivaten. Die Alkoxyreste bedingen eine bathochrome Verschiebung, aber die Absorption hat weder mit dem Phenanthren-Spektrum noch mit dem [18]Annulenspektrum etwas gemeinsam. Die Fluoreszenzbande ist gegenüber 1- bzw. 9-Styrylphenanthren um ca. 100 nm langwellig verschoben.

Tab. 1. Ausgewählte Torsionswinkel  $\Theta_i$  von **6a** (Röntgenstrukturdaten und Kraftfeldrechnung für Konformer **A**, Winkelangaben in Grad)

Torsionswinkel	Röntgenstruktur	Kraftfeldrechnung
$\Theta_1$	C <sub>28a</sub> -C <sub>7a</sub> -C <sub>8</sub> -H <sub>i</sub>	-41.9
	C <sub>29a</sub> -C <sub>16a</sub> -C <sub>17</sub> -H <sub>i</sub>	-41.4
	C <sub>30a</sub> -C <sub>25a</sub> -C <sub>26</sub> -H <sub>i</sub>	12.0
$\Theta_2$	C <sub>9b</sub> -C <sub>9a</sub> -C <sub>9</sub> -H <sub>a</sub>	31.9
	C <sub>27b</sub> -C <sub>27a</sub> -C <sub>27</sub> -H <sub>a</sub>	-6.9
	C <sub>18b</sub> -C <sub>18a</sub> -C <sub>18</sub> -H <sub>a</sub>	16.6
$\Theta_3$	C <sub>28a</sub> -C <sub>7a</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	144.8
	C <sub>29a</sub> -C <sub>16a</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>18</sub>	141.7
	C <sub>30a</sub> -C <sub>25a</sub> -C <sub>26</sub> -C <sub>27</sub>	-168.0
$\Theta_4$	C <sub>9b</sub> -C <sub>9a</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>8</sub>	-137.1
	C <sub>27b</sub> -C <sub>27a</sub> -C <sub>27</sub> -C <sub>26</sub>	173.1
	C <sub>18b</sub> -C <sub>18a</sub> -C <sub>18</sub> -C <sub>17</sub>	-155.4

Die nicht-ebene Molekülkonformation bewirkt auch, daß in der Protonenresonanz kein diatropes Verhalten festzustellen ist. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **6** und **16** belegen eine  $C_3$ -Symmetrie in Lösung, die entweder durch Konformere vom Typ **A** oder durch schnell invertierende Konformere vom Typ **B** zu erklären ist. Die olefinischen Protonen bilden ein AB-System mit  $^3J = 16.0 \pm 0.5$  Hz, wobei die Resonanz der inneren Protonen H<sub>i</sub> bei  $\delta = 8.00 \pm 0.25$  und die der äußeren Protonen H<sub>a</sub> bei  $\delta = 7.35 \pm 0.25$  liegt. Die Signalzuordnung ist mit Hilfe des Kern-Overhauser Effektes möglich. Abb. 2 zeigt exemplarisch ein 2D-ROESY-Experiment für **16f**. Man erkennt unmittelbar die räumliche Nachbarschaft des inneren olefinischen Protons 8-H zu dem inneren aromatischen Proton 28-H und ebenso die Nachbarschaft des äußeren olefinischen Protons 9-H zu 7-H und 1-H. (Letzteres ist chemisch äquivalent zu 10-H.) Die eindeutige Zuordnung der Singulets von 6-H und 7-H ergibt sich nicht nur aus der Theorie der chemischen Verschiebung, sondern auch aus dem Crosspeak von 6-H und dem OCH<sub>2</sub>-Signal, das in dem in Abb. 2 gezeigten Ausschnitt nicht mehr zu sehen ist.

Im Gegensatz zum unsubstituierten [18]Annulen<sup>[2]</sup> kann bei **6** und **16** die durch die Wechselwirkung der inneren H-Atome bei der Einebnung induzierte sterische Energie nicht durch einen Gewinn an Resonanzenergie wettgemacht werden. Die Delokalisierung der Elektronen im zentralen 18-Ring würde eine energetisch ungünstige mesomere Grenzstruktur bedingen, bei der die Phenanthrene eine 1,9- oder eine 2,10-chinoide Struktur hätten. Bei **6** und **16** handelt es sich um Moleküle, die aus „Phenanthren-Inseln“ und „1,2-Ethendiyl-Brücken“ aufgebaut sind. Es ist noch zu bemerken, daß die <sup>1</sup>H-NMR-Signale häufig stark konzentrationsabhängig sind. Reichert man z.B. die Konzentration von **6a** in CDCl<sub>3</sub> von 4 auf 150 mg/ml an, dann beobachtet man für die inneren Protonen eine ungewöhnlich große Hochfeldverschiebung von  $\Delta\delta = 0.4$ .

Abb. 1. Kristallstruktur von **6a** ohne die HexyloxykettenAbb. 2. Ausschnitt aus dem in  $\text{CDCl}_3$  bei 400 MHz und einer Mischzeit von 200 ms aufgenommenen 2D-ROESY-Spektrum von **16f**

### LC-Verhalten

Der große Durchmesser der runden bzw. dreieckförmigen Scheiben von **6** und **16** macht diese Verbindungen zu interessanten, neuartigen Mesogenen. Zur Untersuchung der LC-Eigenschaften haben wir Alkoxygruppen in unterschiedlicher Zahl, Stellung und Kettenlänge eingeführt.

Die Hexakis(hexyloxy)-Verbindung **6a** zeigt im Polarisationsmikroskop oberhalb von  $115^\circ\text{C}$  eine hoch bewegliche Schlierentextur, die für eine nematisch-discotische Phase  $N_D$  typisch ist. Bei  $187^\circ\text{C}$  erfolgt der Übergang in die isotrope Schmelze. Die Phasenumwandlungspunkte wurden in der Heizkurve des DSC bei einer Heizrate von  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  bestimmt. Auffällig in der differentialkalorimetrischen Analyse ist die negative Phasenumwandlungs-Enthalpie am Klärpunkt in der ersten Aufheizperiode ( $N_D \rightarrow i$ ,  $194^\circ\text{C}$ , Heizrate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Beim wiederholten Aufheizen beobachtet man eine Verschiebung des Peakmaximums zu  $187^\circ\text{C}$  und einen dem Betrag nach verkleinerten, aber immer noch negativen  $\Delta H$ -Wert!

Die bei  $128^\circ\text{C}$  aufgenommenen Röntgendiffraktogramme zeigen im Kleinwinkelbereich einen relativ scharfen Reflex bei  $2\Theta = 4.0\text{--}4.5^\circ$  und zwei breite Halos mit Maxima bei  $2\Theta = 8.5$  und  $20.0^\circ$ . Der erste Reflex a kann einem mittleren Scheibendurchmesser von  $19.7\text{--}22.1 \text{ \AA}$  zugeordnet werden. Aus den Halos b und c lassen sich mittlere Abstände von  $4.3$  bzw.  $10.5 \text{ \AA}$  berechnen. Unter Bezug auf die Kristallstrukturanalyse kann man diese Werte den in der LC-Phase vergrößerten Abständen der beiden Scheiben eines Paares und der Scheibenpaare untereinander zuordnen (Abb. 3). Bei Erhöhung der Temperatur auf  $185^\circ\text{C}$  ändert sich das Röntgendiffraktogramm nur wenig; lediglich die beiden Halos werden etwas breiter.

Dieses Modell der  $N_D$ -Phase ist eng an die Kristallstrukturanalyse angelehnt. Die Röntgenkleinwinkelstreuung wäre grundsätzlich auch mit einer kolumnaren nematischen Phase zu erklären, in der die einzelnen Scheiben einen mittleren Abstand von  $4.3 \text{ \AA}$  und die Kolumnen einen mittleren Abstand von  $10.4 \text{ \AA}$  haben. Die Assoziation der discotischen Mesogene ist auch in Beziehung zu setzen zu dem

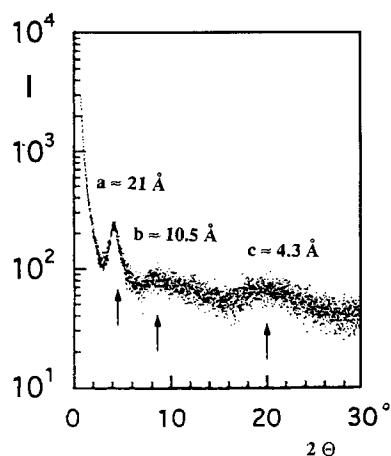


Abb. 3. Röntgen(klein)winkelstreuung der  $N_D$ -Phase von **6a** bei 128°C, gemessen mit der Kupfer- $K_\alpha$ -Linie ( $\lambda = 1.544 \text{ \AA}$ ): Intensität  $I = f(\Theta)$

Lösungsverhalten, das mit steigender Konzentration eine starke Hochfeldverschiebung der Protonensignale von **6a** bewirkt. Dieser Effekt kann durch dieselbe Assoziation erklärt werden.

Erweitert man die Zahl der Hexyloxyketten von sechs auf neun, dann geht die Flüssigkristallinität verloren, obwohl in **6b** die Raumauffüllung der Flügelketten optimal erscheint; **6b** hat einen scharfen Schmelzpunkt bei 328°C. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6b** zeigt nur einen minimalen Konzentrationseffekt auf die chemischen Verschiebungen. Es bleibt offen, ob die drei zusätzlichen Hexyloxyketten aus rein sterischen Gründen oder durch die Veränderung der Elektronendichten in den Phenanthren-Systemen ein ganz anderes Eigenschaftsspektrum hervorrufen.

In der Reihe der Verbindungen **16** bildet nur der erste Vertreter **16a** keinen Flüssigkristall, da die Zahl von drei Flügelketten nicht ausreicht. In den übrigen Fällen findet man hexagonale discotische Phasen, deren Beweglichkeit bei Temperaturerhöhung deutlich ansteigt. Bei der Nona-kis(hexyloxy)-Verbindung **16d** erkennt man für die LC-Phase schon mit bloßem Auge eine Farbänderung von gelb nach rot. Abb. 4 zeigt die Röntgenkleinwinkelstreuung von **16d**. Im Vergleich zu **6a** (Abb. 3) fallen die Peaks zwischen  $2\Theta = 6$  und  $7.5^\circ$  auf, die mit einer hexagonalen kolumnaren Phase im Einklang stehen. Am Klärpunkt bei 340°C beginnt sich die Substanz in Gegenwart von Sauerstoff zu zersetzen.

Besonderes Interesse verdient die Photochemie der LC-Systeme **6** und **16**, die stilbenoide Chromophore besitzen, aber nur  $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung aus sterischen Gründen nicht befähigt sind<sup>[11,12]</sup>.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wird der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

IR: Preßlinge in KBr oder reine Filme; Beckman Acculab 4. –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ : Bruker AM 400 oder AC 200;  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel und Standard ( $\delta = 7.24$  bzw.  $77.00$ ). – MS: Varian CH 7A (Elektronenstoß-MS, 70 eV), Finnigan MAT 95 (Feld-Desorp-

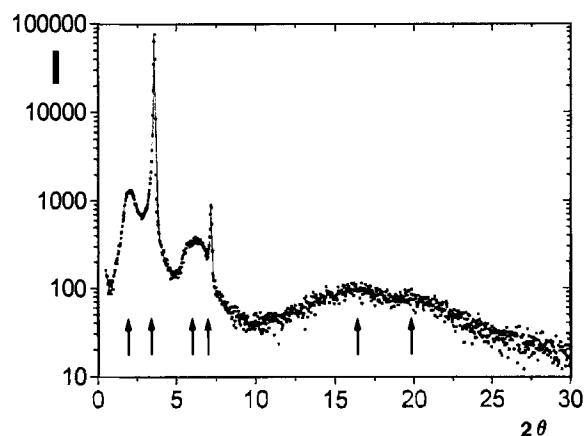


Abb. 4. Röntgen(klein)winkelstreuung der LC-Phase von **16d** bei 140°C, gemessen mit der Kupfer- $K_\alpha$ -Linie ( $\lambda = 1.544 \text{ \AA}$ ): Intensität  $I = f(\Theta)$

tion, 5 kV Saugspannung, Emitterheizrate 10 mA/min). – UV/Vis: Jeweils angegebenes Lösungsmittel; Zeiss MCS 320/340. – Fluoreszenzspektren: Jeweils angegebenes Lösungsmittel; Hitachi F-4000. – Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius Turbo-CAD 4-Diffraktometer mit Drehanode. – Differentialkalorimetrie: Perkin-Elmer DSC-7. – Polarisationsmikroskopie: Ortholux II Pol-BK der Firma Leitz, Heiztisch FP 52 der Firma Mettler.

(*E*)- und (*Z*)-1-[3,4-Bis(hexyloxy)-2-methylphenyl]-2-[4-(hexyloxy)phenyl]ethen [(*E*)- und (*Z*)-**2b**]: Die Herstellung erfolgt analog der Synthese von **2a**<sup>[1]</sup>. Ausgehend von 6.40 g (20.0 mmol) 3,4-Bis(hexyloxy)-2-methylbenzaldehyd (**1**), 13.33 g (25.0 mmol) [4-(Hexyloxy)benzyl]triphenylphosphoniumbromid und 0.58 g (25.2 mmol) Natrium in 170 ml Ethanol erhält man 8.81 g (90%) **2b** im *Z/E*-Verhältnis 40:60. – MS, *m/z* (%): 494 (100) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 410 (6) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 326 (5) [ $\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 242 (11) [ $\text{M}^{+\bullet} - 3 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 43 (57). –  $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_3$  (494.8): ber. C 80.11, H 10.19; gef. C 80.36, H 10.13.

Das reine (*E*)-Isomere kann durch Auskristallisieren aus Ethanol isoliert werden. Ausb. 5.31 g (54%), Schmp. 51°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.92$  (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.90 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.97 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.73 (d, 1H, arom. H), 6.81 (d,  $^3J = 16.1$  Hz, 1H, olef. H), 6.87 (AA', 2H, arom. H), 7.11 (d,  $^3J = 16.1$  Hz, 1H, olef. H), 7.25 (d, 1H, arom. H), 7.40 (BB', 2H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.2$  (2- $\text{CH}_3$ ), 14.0 (3  $\text{CH}_3$ ), 22.6–31.8 (12  $\text{CH}_2$ ), 68.1/68.6/72.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 111.0/120.7/124.6/128.2 (CH, einfach), 114.7/127.5 (CH, doppelt), 130.1/130.5/130.7/146.7/151.6/158.7 ( $\text{C}_q$ ).

Das reine (*Z*)-Isomere erhält man durch Chromatographie der Mutterlauge (10 × 15 cm Kieselgel, Petrolether (40–70°C)/Ether 9:1) als farbloses Öl. Ausb. 3.50 g (36%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.16 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.90 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.42 (d,  $^3J = 12.3$  Hz, 1H, olef. H), 6.47 (d,  $^3J = 12.3$  Hz, 1H, olef. H), 6.61 (d, 1H, arom. H), 6.65 (AA', 2H, arom. H), 6.82 (d, 1H, arom. H), 7.01 (BB', 2H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.9$  (2- $\text{CH}_3$ ), 13.9/14.0/14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5–31.9 (12  $\text{CH}_2$ ), 67.8/68.4/72.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 110.7/124.0/127.3/129.5 (CH, einfach), 114.0/130.0 (CH, doppelt), 129.7/130.5/130.7/146.8/151.1/158.0 ( $\text{C}_q$ ).

2,3,6-Tris(hexyloxy)-1-methylphenanthren (**3b**): Die Herstellung und Aufarbeitung wird analog der Synthese von 2,3-Bis(hexyloxy)-2-methylphenanthren (**3a**)<sup>[1]</sup> ausgehend von 5.64 g (11.4 mmol) (*E,Z*)-**2b** und 1.56 g (6.0 mmol) Iod mit einer Belichtungsdauer

von 34 h durchgeführt. Ausb. 3.77 g (67%) farbloses Öl. – IR (rein):  $\tilde{\nu} = 2900\text{ cm}^{-1}$ , 2840, 1500, 1450, 1230, 1170, 830. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.96$  (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.42 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.92 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.66 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.03/4.17/4.21 (3 t, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.21 (dd, 1H, 7-H), 7.59 (d, 1H, 9-H), 7.73 (d, 1H, 10-H), 7.78 (d, 1H, 8-H), 7.84 (s, 1H, 4-H), 7.92 (d, 1H, 5-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 11.9$  (1- $\text{CH}_3$ ), 14.0/14.1/14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7–31.8 (12  $\text{CH}_2$ ), 68.4/68.6/73.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 103.1 (C-4), 105.6 (C-5), 115.9 (C-7), 120.5/124.3/129.98 (C-8,9,10) 126.3/126.7/126.7/127.3/131.4/146.8/151.7/157.7 ( $\text{C}_q$ ). – MS,  $m/z$  (%): 492 (100) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 408 (12) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 324 (9) [ $\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 240 (34) [ $\text{M}^{+\bullet} - 3 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 211 (13), 55 (9), 43 (64). –  $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{O}_3$  (492.7): ber. C 80.44, H 9.82; gef. C 80.29, H 9.79.

**2,3,6-Tris(hexyloxy)-1-methyl-9-phenanthrenecarboxaldehyd (4b)**: Die Synthese wird analog der Darstellung von 2,3-Bis(hexyloxy)-1-methyl-9-phenanthrenecarboxaldehyd (**4a**)<sup>[1]</sup> ausgehend von 2.23 g (6.6 mmol) **3b**, 2.61 g (10.0 mmol) Zinntetrachlorid und 1.15 g (10.0 mmol) (Dichlormethyl)methylether in 15 ml Dichlormethan durchgeführt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch [6  $\times$  20 cm Kieselgel, Petrolether (40–70°C)/Ether 9:1] und durch anschließende Umkristallisation aus Aceton gereinigt. Es verbleiben 0.90 g (29%) farblose Kristalle, die bei 58°C schmelzen. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2900\text{ cm}^{-1}$ , 2840, 1670, 1460, 1270, 1050, 750. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.56 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.90 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.61 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.99/4.11/4.16 (3 t, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.23 (dd, 1H, 7-H), 7.63 (s, 1H, 4-H), 7.76 (d, 1H, 5-H), 8.02 (s, 1H, 10-H), 9.24 (d, 1H, 8-H), 10.14 (s, 1H, CHO). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.7$  (1- $\text{CH}_3$ ), 14.0 (3  $\text{CH}_3$ ), 22.6–31.7 (12  $\text{CH}_2$ ), 68.1/68.4/73.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 102.6 (C-4), 105.9 (C-5), 116.4 (C-7), 127.4/135.4 (C-8,10), 122.2/124.6/128.0/129.2/130.1/131.9/146.9/154.5/157.9 ( $\text{C}_q$ ), 193.5 (CHO). – MS,  $m/z$  (%): 520 (100) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 436 (119) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 352 (8) [ $\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 268 (30) [ $\text{M}^{+\bullet} - 3 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 43 (73). –  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_4$  (520.8): ber. C 78.42, H 9.29; gef. C 78.42, H 9.08.

**N-[(E)-2,3,6-Tris(hexyloxy)-1-methyl-9-phenanthrenyl]-methyl-anilin (5b)**: 2.48 g (4.8 mmol) **4b** und 0.45 g (4.8 mmol) Anilin werden 6 h bei 60°C gerührt. In dieser Zeit wird mehrfach ein Wasserstrahlvakuum angelegt, um das gebildete Wasser zu entfernen. Nach Trocknen an der Ölpumpe verbleiben 2.84 g (100%) **5b** in Form eines schwach gelb gefärbten, zähen Öls. – IR (rein):  $\tilde{\nu} = 2930\text{ cm}^{-1}$ , 2860, 1610, 1580, 1450, 1085. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.90 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.68 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.02/4.17/4.20 (3 t, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.25 (t, 1H, *p*-H, Ph), 7.28–7.34 (m, 3H, 7'-H, *o*-H, Ph), 7.43 (m, 2H, *m*-H, Ph), 7.79 (s, 1H, 4'-H), 7.95 (d, 1H, 5'-H), 8.20 (s, 1H, 10'-H), 8.97 (s, 1H, CHN), 9.34 (d, 1H, 8'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.9$  (1'- $\text{CH}_3$ ), 14.0 (3  $\text{CH}_3$ ), 22.6–31.8 (12  $\text{CH}_2$ ), 68.3/68.5/73.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 102.8 (C-4'), 106.3 (C-5'), 116.0 (C-7'), 120.9 (*o*-C, Ph), 125.5/127.5/128.0 (C-8',10', *p*-C, Ph), 129.1 (*m*-C, Ph), 123.8/125.6/127.8/128.6/128.6/132.2/146.9/153.0/153.3/157.7 ( $\text{C}_q$ ), 161.9 (CHN). – MS,  $m/z$  (%): 595 (100) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 511 (7) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 426 (7), 342 (16), 57 (21), 43 (48). –  $\text{C}_{40}\text{H}_{53}\text{NO}_3$  (595.9): ber. C 80.63, H 8.97, N 2.35; gef. C 80.64, H 9.07, N 2.45.

**(8E,17E,26E)-3,6,7,12,15,16,21,24,25-Nonakis(hexyloxy)-triphenanthro[8,9,10-abc:8,9,10-ghi:8,9,10-mno]cyclooctadecen (6b)**: Die Synthese wird analog der Darstellung von **6a**<sup>[1]</sup> ausgehend von 2.84 g (4.8 mmol) **5b** und 5.35 g (47.7 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 160 ml Dimethylformamid bei 90–100°C durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt 24 h. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (3  $\times$  100 cm Kieselgel, Dichlormethan) liefert mehrere stark gelbgrün fluoreszierende Komponenten. Aus Aceton kristallisieren alle Produktanteile aus, die

zwischen vier und neun Hexyloxyreste tragen. Das Produktgemisch wird in 500 ml trockenem Aceton mit 3.00 g (21.1 mmol) Kaliumcarbonat und 2.00 g (12.2 mmol) 1-Bromhexan sowie einer Spatelspitze Kaliumiodid versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die anfangs hellgelbe Lösung färbt sich zunächst orange, am Ende der Reaktion schwach gelbgrün. Nach Filtrieren der heißen Lösung fallen beim Abkühlen feine, hellgelbe Kristalle aus. Die Kristallisation ist nach 24stdg. Stehenlassen bei 5°C vollständig. Nach Trocknen im Hochvakuum Ausb. 310 mg (13%) hellgelbe Kristalle, die ab 305°C zu sintern beginnen und bei 328°C schmelzen. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2920\text{ cm}^{-1}$ , 2860, 1610, 1435, 1225, 1080, 840. – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 256 nm (5.1), 334 (4.8). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84$  (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 0.95 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (m, 30H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.91 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 2.03 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 4.04 (t, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.21 (t, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.28 (t, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.27 (dd, 3H, 2,11,20-H), 7.57 (d,  $^3J = 16.0$  Hz, 3H, 8,17,26-H), 7.93 (s, 3H, 5,14,23-H), 7.98 (d, 3H, 4,13,22-H), 8.19 (d,  $^3J = 16.0$  Hz, 3H, 9,18,27-H), 8.32 (s, 3H, 28,29,30-H), 8.42 (d, 3H, 1,10,19-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.6–31.9 (12  $\text{CH}_2$ ), 68.4/68.8/73.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 104.3 (C-5), 106.2 (C-4), 115.6 (C-2), 117.8/123.6/125.5/126.2/126.8/127.0/129.2/131.5/133.1/136.1 (C-1,4a,4b,7a,8,9,9a,9b,28,28a) 147.1 (C-7), 152.0 (C-6), 157.8 (C-3). – MS (FD),  $m/z$  (%): 1507 (100) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ]. –  $\text{C}_{102}\text{H}_{138}\text{O}_9$  (1508.2): ber. C 81.23, H 9.22; gef. C 81.07, H 9.30.

Die Verbindungen **8** und **9** werden nach Literaturangaben hergestellt<sup>[13,14]</sup>.

**1-(3-Bromphenyl)ethylphosphonsäure-diethylester (10)**: 97.66 g (0.37 mol) 1-Brom-1-(3-bromphenyl)ethan (**9**) werden mit 67.10 g (0.40 mol) Triethylphosphit unter Rückfluß erhitzt, wobei der auf 65°C temperierte Rückflußkühler mit einem Destillationsaufsatz versehen ist. Bei 140°C beginnt unter Ethylbromid-Entwicklung eine lebhafte Reaktion, die nach wenigen min abgeklungen ist. Anschließend wird im Ölpumpenvakuum auf 180°C erhitzt. Als Destillationsrückstand verbleiben 111.82 g (94%) eines hochviskosen, farblosen Öls. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2980\text{ cm}^{-1}$ , 1590, 1570, 1480, 1250, 1060, 970, 840, 800, 700. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.50 (dd, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.10 (m, 1H, CH), 3.89 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.16 (m, 1H, arom. H), 7.25 (d, 1H, arom. H), 7.33 (d, 1H, arom. H), 7.43 (t, 1H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.3/16.2/16.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 38.1 (CH), 62.0/62.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 122.3 ( $\text{C}_q$ ), 127.3/129.8/130.1/131.6 (arom. CH), 140.4 ( $\text{C}_q$ ). – MS,  $m/z$  (%): 322/320 (14) [ $\text{M}^{+\bullet}$ , Br-Muster], 185/183 (42) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{PO}_3$ ], 138 (100), 104 (76). –  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BrO}_3\text{P}$  (321.1): ber. C 44.85, H 5.65; gef. C 45.02, H 5.84.

Von den alkoxy-substituierten Benzaldehyden **11a–f** sind **11a**<sup>[15]</sup>, **11b**<sup>[16]</sup>, **11c**<sup>[17]</sup> und **11f**<sup>[18]</sup> beschrieben.

**3,4,5-Tris(hexyloxy)benzaldehyd (11d)**: Die Herstellung erfolgt in 3 Stufen analog zu einer Literaturvorschrift<sup>[18]</sup>. Ausgehend von 20.0 g (100.9 mmol) Ethyl-3,4,5-trihydroxybenzoat erhält man 15.32 g (37%) **11d** als gelbes Öl. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2920\text{ cm}^{-1}$ , 2860, 1680, 1570, 1480, 1450, 1430, 1370, 1320, 1220, 1110, 930, 840, 740. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 4.02 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.02 (s, 2H, 2,6-H), 9.80 (s, 1H, CHO). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.0$  (3  $\text{CH}_3$ ), 22.5–31.7 (12  $\text{CH}_2$ ), 69.2 (3- $\text{OCH}_2$ ), 73.6 (4- $\text{OCH}_2$ ), 107.0 (C-2), 131.5 (C-1), 143.9 (C-4), 153.5 (C-3), 191.1 (CHO). – MS,  $m/z$  (%): 406 (22) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 322 (19) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 238 (12) [ $\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 154 (72) [ $\text{M}^{+\bullet} - 3 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 85 (14), 43 (100). –  $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_4$  (406.6): ber. C 73.85, H 10.41; gef. C 73.71, H 10.52.

**3,4,5-Tris(decyloxy)benzaldehyd (11e)**: Die Herstellung erfolgt in 3 Stufen analog zu einer Literaturvorschrift<sup>[18]</sup>. Ausgehend von 20.0 g (100.9 mmol) Ethyl-3,4,5-trihydroxybenzoat erhält man

31.32 g (54%) **11e** vom Schmp. 33°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2920 \text{ cm}^{-1}$ , 2840, 1690, 1580, 1490, 1460, 1440, 1370, 1320, 1220, 1110, 740. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$  (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.86 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 4.02 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.05 (s, 2H, 2,6-H), 9.80 (s, 1H, CHO). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.1$  (3  $\text{CH}_3$ ), 22.6–31.9 (24  $\text{CH}_2$ ), 69.2 (3- $\text{OCH}_2$ ), 73.6 (4- $\text{OCH}_2$ ), 107.8 (C-2), 131.4 (C-1), 143.8 (C-4), 153.5 (C-3), 191.2 (CHO). – MS,  $m/z$  (%): 575 (36) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 434 (38) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ], 294 (21) [ $\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ], 154 (100) [ $\text{M}^{+\bullet} - 3 \text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ], 85 (32), 43 (58). –  $\text{C}_{37}\text{H}_{66}\text{O}_4$  (574.9): ber. C 77.30, H 11.57; gef. C 77.21, H 11.40.

**Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Stilbene<sup>[7]</sup> 12a–f:** Zu einem intensiv gerührten Zweiphasen-System aus 20 ml Toluol, 20 ml 50proz. Natronlauge und 1.5 ml Aliquat 336 tropft man ein Gemisch aus 25.0 mmol **11a–f** und 28.0 mmol **10**. Man erhitzt dann 1 h unter Rückfluß, wäscht die organische Phase mit 50 ml Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird an Kieselgel (4 × 50 cm) mit Toluol chromatographiert. Die erste Fraktion wird aus Petrolether (40–70°C) umkristallisiert. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält sie außer (*E*)-**12a–f** noch kleine Anteile (*Z*)-**12a–f**, die beim zweiten Umkristallisieren verschwinden. Zur Weiterverarbeitung in der Photolyse eignet sich das *E/Z*-Gemisch.

(*E*)-2-(3-Bromphenyl)-1-[4-(hexyloxy)phenyl]propen (**12a**): Aus 5.15 g (25.0 mmol) 4-(Hexyloxy)benzaldehyd (**11a**) und 8.89 g (27.7 mmol) **10** erhält man 8.11 g (87%) **12a** vom Schmp. 41°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2940 \text{ cm}^{-1}$ , 2860, 1600, 1510, 1470, 1260, 1180, 1060, 1030, 870, 780, 690. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.25 (d, 3H, 3-H), 3.98 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.75 (br. s, 1H, 1-H), 6.90/7.28 (AA'BB', 4H, arom. H), 7.23 (m, 1H, arom. H), 7.40 (m, 2H, arom. H), 7.64 (m, 1H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 17.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6/25.7/29.2/31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 68.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 114.2/130.3 (CH, doppelt), 125.5/128.4/129.0/129.7/129.7 (CH, einfach), 122.5/130.0/134.3/146.4/158.0 ( $\text{C}_q$ ). – MS,  $m/z$  (%): 374/372 (40) [ $\text{M}^{+\bullet}$ , Br-Muster], 290/288 (40) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 194 (30), 180 (25), 165 (39), 43 (100). –  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{BrO}$  (373.3): ber. C 67.57, H 6.75; gef. C 67.59, H 6.57.

(*E*)-1-[3,4-Bis(dodecyloxy)phenyl]-2-(3-bromphenyl)propen (**12b**): Aus 11.87 g (25.0 mmol) 3,4-Bis(dodecyloxy)benzaldehyd (**11b**) und 8.89 g (27.7 mmol) **10** erhält man 10.0 g (62%) **12b** vom Schmp. 45°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ , 2830, 1670, 1500, 1455, 1270, 1250, 1230, 1170, 1130, 860, 770, 680. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.24 (d, 3H, 3-H), 3.98/4.01 (2 t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.73 (br. s, 1H, 1-H), 6.88 (m, 3H, arom. H), 7.21 (m, 1H, arom. H), 7.39 (m, 2H, arom. H), 7.62 (m, 1H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.1$  (2  $\text{CH}_3$ ), 17.5 (C-3), 22.7–31.9 (20  $\text{CH}_2$ ), 69.2/69.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 113.4/115.1/122.0/124.5/128.7/129.0/129.7/129.7 (CH), 122.5/130.7/134.5/146.4/148.2/148.7 ( $\text{C}_q$ ). – MS,  $m/z$  (%): 642/640 (100) [ $\text{M}^{+\bullet}$ , Br-Muster], 474/472 (9) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ], 306/304 (36) [ $\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ], 224 (17), 43 (100). –  $\text{C}_{39}\text{H}_{61}\text{BrO}_2$  (641.8): ber. C 72.99, H 9.58; gef. C 73.06, H 9.82.

(*E*)-2-(3-Bromphenyl)-1-[2,3,4-tris(hexyloxy)phenyl]propen (**12c**): Aus 7.00 g (17.2 mmol) 2,3,4-Tris(hexyloxy)benzaldehyd (**11c**) und 6.39 g (19.9 mmol) **10** erhält man 3.53 g (36%) **12c** als gelbes Öl. – IR (rein):  $\tilde{\nu} = 2920 \text{ cm}^{-1}$ , 2860, 1580, 1550, 1460, 1370, 1290, 1090, 780, 690. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.18 (d, 3H, 3-H), 3.98 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.65/6.96 (AB,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 2H, arom. H), 6.89 (br. s, 1H, 1-H), 7.20 (m, 1H, arom. H), 7.40 (m, 2H, arom. H), 7.65 (m, 1H, arom. H). – MS,  $m/z$  (%): 574/572 (41) [ $\text{M}^{+\bullet}$ , Br-Muster], 322/320 (10) [ $\text{M}^{+\bullet} - 3$

$\text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 57 (12), 43 (100). –  $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{BrO}_3$  (573.7): ber. C 69.09, H 8.61; gef. C 69.15, H 8.45.

(*E*)-2-(3-Bromphenyl)-1-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]propen (**12d**): Aus 12.00 g (29.5 mmol) **11d** und 9.95 g (31.0 mmol) **10** erhält man 11.25 g (66%) **12d** als hellgelbes Öl. – IR (rein):  $\tilde{\nu} = 2920 \text{ cm}^{-1}$ , 2850, 1565, 1490, 1450, 1410, 1320, 1230, 1100, 770, 690. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.25 (d, 3H, 3-H), 3.97 (t, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.53 (s, 2H, arom. H), 6.72 (br. s, 1H, 1-H), 7.20 (m, 1H, arom. H), 7.39 (m, 2H, arom. H), 7.62 (m, 1H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.1$  (3  $\text{CH}_3$ ), 17.6 (C-3), 22.7–31.8 (12  $\text{CH}_2$ ), 69.2 ( $\text{OCH}_2$ , doppelt), 73.5 ( $\text{OCH}_2$ , einfach), 108.0 (CH doppelt), 124.6/129.1/129.1/129.8/130.0 (CH), 122.6/132.9/135.3/137.5/146.3 ( $\text{C}_q$ ), 152.9 ( $\text{C}_q$ , doppelt). – MS,  $m/z$  (%): 574/572 (37) [ $\text{M}^{+\bullet}$ , Br-Muster], 490/488 (14) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 322/320 (9) [ $\text{M}^{+\bullet} - 3 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 241 (23), 57 (51), 43 (100). –  $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{BrO}_3$  (573.7): ber. C 69.09, H 8.61; gef. C 69.27, H 8.79.

(*E*)-2-(3-Bromphenyl)-1-[3,4,5-tris(decyloxy)phenyl]propen (**12e**): Aus 13.74 g (23.9 mmol) **11e** und 7.67 g (23.9 mmol) **10** erhält man 11.69 g (66%) **12e** als gelbes Öl. – IR (rein):  $\tilde{\nu} = 2880 \text{ cm}^{-1}$ , 2810, 1550, 1470, 1450, 1400, 1310, 1210, 1090, 760. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.25 (d, 3H, 3-H), 3.97 (t, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.53 (s, 2H, arom. H), 6.71 (br. s, 1H, 1-H), 7.20 (m, 1H, arom. H), 7.37 (m, 2H, arom. H), 7.62 (m, 1H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.9$  (3  $\text{CH}_3$ ), 17.5 (C-3), 22.5–31.7 (24  $\text{CH}_2$ ), 69.3 ( $\text{OCH}_2$ , doppelt), 73.5 ( $\text{OCH}_2$ , einfach), 108.2 (CH, doppelt), 124.7/129.1/129.1/130.0/130.1 (CH), 122.5/133.0/135.4/137.7/146.4 ( $\text{C}_q$ ), 153.0 ( $\text{C}_q$ , doppelt). – MS,  $m/z$  (%): 742/740 (59) [ $\text{M}^{+\bullet}$ , Br-Muster], 602/600 (14) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ], 240 (28), 57 (85), 43 (100). –  $\text{C}_{45}\text{H}_{73}\text{BrO}_3$  (742.0): ber. C 72.84, H 9.92; gef. C 72.62, H 9.83.

(*E*)-2-(3-Bromphenyl)-1-[3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl]propen (**12f**): Aus 8.04 g (12.2 mmol) 3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzaldehyd (**11f**) und 3.92 g (12.2 mmol) **10** erhält man 5.54 g (55%) **12f** vom Schmp. 32°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ , 2840, 1570, 1490, 1460, 1420, 1110, 780. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (m, 48H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.25 (d, 3H, 3-H), 3.97 (t, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.53 (s, 2H, arom. H), 6.72 (br. s, 1H, 1-H), 7.21 (m, 1H, arom. H), 7.39 (m, 2H, arom. H), 7.62 (m, 1H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.9$  (3  $\text{CH}_3$ ), 17.4 (C-3), 22.5–31.7 (30  $\text{CH}_2$ ), 69.1 ( $\text{OCH}_2$ , doppelt), 73.3 ( $\text{OCH}_2$ , einfach), 108.0 (CH, doppelt), 124.4/128.9/128.9/129.6/129.7 (CH), 122.4/132.7/135.1/137.4/146.1 ( $\text{C}_q$ ), 152.7 ( $\text{C}_q$ , doppelt). – MS,  $m/z$  (%): 825 (80) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 658/656 (15) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ], 322/320 (14) [ $\text{M}^{+\bullet} - 3 \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ], 240 (37), 57 (100), 43 (92). –  $\text{C}_{51}\text{H}_{85}\text{BrO}_3$  (826.1): ber. C 74.15, H 10.37; gef. C 74.02, H 10.29.

**Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Phenanthrene 13a–f:** Durch eine Lösung von 6.0 mmol **12a–f** und 6.5 mmol Iod in 2 l wasserfreiem Cyclohexan leitet man unter kräftigem Rühren trockenen  $\text{N}_2$ . Nach 30 min gibt man 34.9 g (600 mmol) Propenoxid<sup>[19]</sup> hinzu und belichtet mit einer Hanovia-450-Watt-Quecksilbermittel-drucklampe durch ein Corex-Kantenfilter, bis die Iodfarbe verschwunden ist (ca. 4 h). Die hellgelbe Reaktionslösung wird auf 300 ml eingengt und mit 50 ml 10proz. Natriumthiosulfatlösung und 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete organische Phase wird vom Lösungsmittel befreit und an Kieselgel [4 × 30 cm, Petrolether (40–70°C)/Toluol 2:1] chromatographiert. Die Hauptfraktion<sup>[20]</sup> wird aus Petrolether (40–70°C) umkristallisiert.

2-Brom-6-(hexyloxy)-10-methylphenanthren (**13a**): Aus 2.25 g (6.0 mmol) **12a** erhält man 1.12 g (50%) **13a** vom Schmp. 76°C. –

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2920 \text{ cm}^{-1}$ , 2860, 1610, 1590, 1500, 1470, 1250, 1190, 1040, 870, 780, 690. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.92$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.51 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.87 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.63 (s, 3H, 10- $\text{CH}_3$ ), 4.13 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.21 (dd, 1H, 7-H), 7.49 (s, 1H, 9-H), 7.67 (dd, 1H, 3-H), 7.68 (d, 1H, 8-H), 7.91 (d, 1H, 1-H), 8.12 (d, 1H, 5-H), 8.43 (d, 1H, 4-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 19.7 (10- $\text{CH}_3$ ), 22.6/25.8/29.3/31.6 (4  $\text{CH}_2$ ), 68.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 104.6 (C-5), 117.3 (C-7), 120.8/126.4/128.5/130.4/133.9 (C-1,3,4,8,9), 124.8/127.2/127.5/128.7/129.3 ( $\text{C}_q$ , 1  $\text{C}_q$  überlagert), 157.8 (C-6). – MS,  $m/z$  (%): 372/370 (26) [ $\text{M}^{+\bullet}$ , Br-Muster], 288/286 (51) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 178 (38), 43 (100). –  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{BrO}$  (371.3): ber. C 67.93, H 6.24; gef. C 68.05, H 6.40.

**7-Brom-2,3-bis(dodecyloxy)-9-methylphenanthren (13b)**: Aus 3.02 g (4.7 mmol) **12b** erhält man 1.08 g (36%) **13b** vom Schmp. 104°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ , 2840, 1600, 1485, 1450, 1420, 1250, 1200, 1165, 880, 790. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.88 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.63 (s, 3H, 10- $\text{CH}_3$ ), 4.13/4.18 (2 t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.12 (s, 1H, 1-H), 7.45 (br. s, 1H, 10-H), 7.64 (dd, 1H, 6-H), 7.89 (s, 1H, 4-H), 8.11 (d, 1H, 8-H), 8.35 (d, 1H, 5-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.1$  (2  $\text{CH}_3$ ), 19.7 (9- $\text{CH}_3$ ), 22.7–31.9 (20  $\text{CH}_2$ ), 69.1/69.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 105.7/109.7 (C-1,4), 124.4/127.1/127.2/128.7 (C-5,6,8,10), 119.5/123.8/127.3/128.7/129.4/132.8 (C-4a,4b,7,8a,9,10a), 149.2/149.6 (C-6, 7). – MS,  $m/z$  (%): 640/638 (93) [ $\text{M}^{+\bullet}$ , Br-Muster], 472/470 (15) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ], 304/302 (61) [ $\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ], 224 (20), 43 (100). –  $\text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{BrO}_2$  (639.8): ber. C 73.21, H 9.30; gef. C 72.94, H 9.41.

**7-Brom-1,2,3-tris(hexyloxy)-9-methylphenanthren (13c)**: Aus 3.51 g (6.1 mmol) **12c** erhält man 1.55 g (44%) **13c** als rötliches Öl. – IR (rein):  $\tilde{\nu} = 2920 \text{ cm}^{-1}$ , 2850, 1600, 1470, 1450, 1270, 1220, 1090, 800. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.92$  (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.67 (d, 3H, 9- $\text{CH}_3$ ), 4.08 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.18 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.64 (dd, 1H, 6-H), 7.69 (s, 1H, 4-H), 7.87 (br. s, 1H, 10-H), 8.12 (d, 1H, 8-H), 8.37 (d, 1H, 5-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.0$  (3  $\text{CH}_3$ ), 20.0 (9- $\text{CH}_3$ ), 22.6–31.7 (12  $\text{CH}_2$ ), 68.7/73.8/74.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 99.8 (C-4), 121.5/124.7/127.2/128.6 (C-5,6,8,10), 120.2/122.0/125.9/128.4/128.8/133.5 (C-4a,4b,7,8a,9,10a), 141.1/148.0/152.6 (C-1,2,3). – MS,  $m/z$  (%): 572/570 (100) [ $\text{M}^{+\bullet}$ , Br-Muster], 404/402 (11) [ $\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 320/318 (12) [ $\text{M}^{+\bullet} - 3 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 57 (71), 43 (84). –  $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{BrO}_3$  (571.6): ber. C 69.34, H 8.29; gef. C 69.24, H 8.19.

**7-Brom-2,3,4-tris(hexyloxy)-9-methylphenanthren (13d)**: Aus 2.87 g (5.0 mmol) **12d** erhält man 1.63 g (57%) **13d** als rötliches Öl. – IR (rein):  $\tilde{\nu} = 2920 \text{ cm}^{-1}$ , 2860, 1600, 1480, 1450, 1420, 1250, 1170, 1090, 885, 690. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.86 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.62 (s, 3H, 9- $\text{CH}_3$ ), 4.03 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.96 (s, 1H, 1-H), 7.43 (s, 1H, 10-H), 7.64 (dd, 1H, 6-H), 8.09 (d, 1H, 8-H), 9.54 (d, 1H, 5-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.0$  (3  $\text{CH}_3$ ), 19.9 (9- $\text{CH}_3$ ), 22.7–31.8 (12  $\text{CH}_2$ ), 68.4/73.6/74.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 105.2 (C-1), 117.9/119.4 (C-4a,7), 126.5/127.8/128.9/129.0 (C-5,6,8,10), 128.9/129.8/130.8/133.4 (C-4b,8a,9,10a), 142.0/151.5/152.7 (C-2,3,4). – MS,  $m/z$  (%): 572/570 (36) [ $\text{M}^{+\bullet}$ , Br-Muster], 404/402 (9) [ $\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 320/318 (5) [ $\text{M}^{+\bullet} - 3 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 57 (10), 43 (100). –  $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{BrO}_3$  (571.6): ber. C 69.34, H 8.29; gef. C 69.17, H 8.41.

**7-Brom-2,3,4-tris(decyloxy)-9-methylphenanthren (13e)**: Aus 5.85 g (7.9 mmol) **12e** erhält man 2.71 g (46%) **13e** als fast farbloses Öl. – IR (rein):  $\tilde{\nu} = 2910 \text{ cm}^{-1}$ , 2840, 1590, 1450, 1420, 1350, 1250, 1090, 880. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.87 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.62 (s, 3H, 9- $\text{CH}_3$ ), 4.08 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.96 (s, 1H, 1-H), 7.43 (s, 1H, 10-H), 7.64 (dd, 1H, 6-H), 8.09 (d, 1H, 8-H), 9.54 (d, 1H, 5-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.1$  (3  $\text{CH}_3$ ), 19.9 (9- $\text{CH}_3$ ), 22.7–32.0

(24  $\text{CH}_2$ ), 68.7/73.4/74.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 105.5 (C-1), 118.1/119.6 (C-4a,7), 126.7/128.0/128.9/129.2 (C-5,6,8,10), 129.1/129.9/130.9/133.5 (C-4b,8a,9,10a), 142.4/151.7/152.9 (C-2,3,4). – MS,  $m/z$  (%): 740/738 (69) [ $\text{M}^{+\bullet}$ , Br-Muster], 459/457 (14) [ $\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ], 319/317 (23) [ $\text{M}^{+\bullet} - 3 \text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ], 57 (83), 43 (100). –  $\text{C}_{45}\text{H}_{71}\text{BrO}_3$  (740.0): ber. C 73.04, H 9.67; gef. C 73.21, H 9.78.

**7-Brom-2,3,4-tris(dodecyloxy)-9-methylphenanthren (13f)**: Aus 5.54 g (6.7 mmol) **12f** erhält man 2.59 g (47%) **13f** vom Schmp. 35°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ , 2840, 1590, 1450, 1420, 1350, 1250, 1080, 880. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (m, 48H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.86 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.62 (s, 3H, 9- $\text{CH}_3$ ), 4.06 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.96 (s, 1H, 1-H), 7.43 (s, 1H, 10-H), 7.64 (dd, 1H, 6-H), 8.09 (d, 1H, 8-H), 9.54 (d, 1H, 5-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.1$  (3  $\text{CH}_3$ ), 19.9 (9- $\text{CH}_3$ ), 22.7–32.0 (30  $\text{CH}_2$ ), 68.6/73.7/74.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 105.4 (C-1), 118.9/119.5 (C-4a,7), 126.6/127.9/128.9/129.1 (C-5,6,8,10), 129.0/129.9/130.9/133.4 (C-4b,8a,9,10a), 142.1/151.6/152.8 (C-2,3,4). – MS,  $m/z$  (%): 825 (27) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 488/486 (8) [ $\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ], 320/318 (15) [ $\text{M}^{+\bullet} - 3 \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ], 57 (100), 43 (98). –  $\text{C}_{51}\text{H}_{83}\text{BrO}_3$  (824.1): ber. C 74.33, H 10.15; gef. C 74.17, H 10.12.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Phenanthren-carboxaldehyde*<sup>[21]</sup> **14a–f**: Zu einer auf  $-15^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 10.0 mmol **13a–f** in 50 ml wasserfreiem Ether tropft man innerhalb von 30 min 19.1 mmol *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan). Anschließend rührt man 30 min im Eisbad und gibt dann schnell 3.2 ml Dimethylformamid hinzu. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. hydrolysiert man vorsichtig mit 20 ml 6 N HCl. Die organische Phase wird mit 30 ml Wasser, 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und nochmals 30 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird auf Kieselgel (4  $\times$  30 cm) mit Toluol chromatographiert, die Hauptfraktion aus Petrolether (40–70°C) umkristallisiert.

**6-(Hexyloxy)-10-methyl-2-phenanthren-carboxaldehyd (14a)**: Aus 3.20 g (8.6 mmol) **13a** erhält man 1.65 g (60%) **14a** vom Schmp. 85°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2940 \text{ cm}^{-1}$ , 2860, 1700, 1620, 1270, 1250, 1200, 1050, 840. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.92$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.56 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.89 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.77 (s, 3H, 10- $\text{CH}_3$ ), 4.17 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.28 (dd, 1H, 7-H), 7.59 (s, 1H, 9-H), 7.74 (d, 1H, 8-H), 8.02 (d, 1H, 5-H), 8.10 (dd, 1H, 3-H), 8.52 (d, 1H, 1-H), 8.72 (d, 1H, 4-H), 10.23 (s, 1H, CHO). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 19.7 (10- $\text{CH}_3$ ), 22.6/25.8/29.3/31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 68.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 105.5 (C-5), 118.7 (C-7), 124.1/127.7/129.2/129.4/134.2 (C-1,3,4,8,9), 127.9/130.1/130.3/132.2 ( $\text{C}_q$ , 2  $\text{C}_q$  überlagert), 157.9 (C-6), 192.4 (CHO). – MS,  $m/z$  (%): 320 (63) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 236 (100) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ], 207 (20), 178 (18), 43 (50). –  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (320.4): ber. C 82.47, H 7.55; gef. C 82.28, H 7.42.

**6,7-Bis(dodecyloxy)-10-methyl-2-phenanthren-carboxaldehyd (14b)**: Aus 1.98 g (3.1 mmol) **13b** erhält man 1.21 g (66%) **14b** vom Schmp. 97°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ , 2830, 1680, 1590, 1510, 1450, 1370, 1250, 1160, 860, 810. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.92 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.76 (s, 3H, 10- $\text{CH}_3$ ), 4.14/4.20 (2 t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.15 (s, 1H, 8-H), 7.53 (s, 1H, 9-H), 7.97 (s, 1H, 5-H), 8.06 (dd, 1H, 3-H), 8.49 (d, 1H, 1-H), 8.61 (d, 1H, 4-H), 10.19 (s, 1H, CHO). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.1$  (2  $\text{CH}_3$ ), 19.7 (10- $\text{CH}_3$ ), 22.7–31.9 (20  $\text{CH}_2$ ), 69.0/69.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 106.2/109.3 (C-5,8), 123.5/124.0/127.2/129.6 (C-1,3,4,9), 123.5/129.0/130.8/131.0/133.2/134.2 (C-2,4a,4b,8a,10,10a), 148.8/150.9 (C-6,7), 192.2 (CHO). – MS,  $m/z$  (%): 588 (100) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 420 (10) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ], 252 (30) [ $\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ], 57 (27), 43 (91). –  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_3$  (588.9): ber. C 81.58, H 10.27; gef. C 81.34, H 10.42.



6,7,8-Tris(hexyloxy)-10-methyl-2-phenanthrenicarboxaldehyd (**14c**): Aus 1.52 g (2.7 mmol) **13c** erhält man 890 mg (64%) **14c** vom Schmp. 35°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2900 cm<sup>-1</sup>, 2850, 1690, 1590, 1460, 1370, 1280, 1090, 810. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.94 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.88 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.78 (s, 3H, 10-CH<sub>3</sub>), 4.11 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 7.77 (s, 1H, 5-H), 7.94 (s, 1H, 9-H), 8.05 (dd, 1H, 3-H), 8.48 (d, 1H, 1-H), 8.62 (d, 1H, 4-H), 10.19 (s, 1H, CHO). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1 (3 CH<sub>3</sub>), 20.1 (10-CH<sub>3</sub>), 22.7–31.7 (12 CH<sub>2</sub>), 68.8/73.9/74.4 (OCH<sub>2</sub>), 100.7 (C-5), 121.7/123.8/124.0/129.6 (C-1,3,4,9), 123.6/125.8/130.3/131.7/133.7/134.0 (C-2,4a,4b,8a,10,10a), 142.2/148.1/152.8 (C-6,7,8), 192.7 (CHO). – MS, *m/z* (%): 520 (100) [M<sup>+</sup>], 352 (10) [M<sup>+</sup> – 2 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>], 268 (54) [M<sup>+</sup> – 3 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>], 57 (11), 43 (85). – C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> (520.8): ber. C 78.41, H 9.29; gef. C 78.31, H 9.29.

5,6,7-Tris(hexyloxy)-10-methyl-2-phenanthrenicarboxaldehyd (**14d**): Aus 5.00 g (8.7 mmol) **13d** erhält man 1.80 g (39%) **14d** als rötliches Öl. – IR (rein):  $\tilde{\nu}$  = 2900 cm<sup>-1</sup>, 2840, 1680, 1580, 1450, 1340, 1240, 1160, 1080, 960. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.94 (t, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.92 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.73 (s, 3H, 10-CH<sub>3</sub>), 4.11 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 6.99 (s, 1H, 8-H), 7.48 (s, 1H, 9-H), 8.06 (dd, 1H, 3-H), 8.46 (d, 1H, 1-H), 9.82 (d, 1H, 4-H), 10.19 (s, 1H, CHO). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1 (3 CH<sub>3</sub>), 19.9 (10-CH<sub>3</sub>), 22.7–31.8 (12 CH<sub>2</sub>), 68.6/73.9/74.2 (OCH<sub>2</sub>), 105.2 (C-8), 124.4/128.0/128.0/128.2 (C-1,3,4,9), 117.9/131.3/131.4/132.3/132.7/134.8 (C-2,4a,4b,8a,10,10a), 142.2/152.3/153.8 (C-5,6,7), 192.5 (CHO). – MS, *m/z* (%): 520 (3) [M<sup>+</sup>], 91 (100), 57 (45), 43 (40). – C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> (520.8): ber. C 78.41, H 9.29; gef. C 78.57, H 9.34.

5,6,7-Tris(decyloxy)-10-methyl-2-phenanthrenicarboxaldehyd (**14e**): Aus 2.48 g (3.4 mmol) **13e** erhält man 1.69 g (73%) **14e** vom Schmp. 55°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2900 cm<sup>-1</sup>, 2840, 1685, 1580, 1455, 1350, 1240, 1165, 1080, 890, 820. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.88 (t, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.90 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.73 (s, 3H, 10-CH<sub>3</sub>), 4.11 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 6.98 (s, 1H, 8-H), 7.47 (s, 1H, 9-H), 8.05 (dd, 1H, 3-H), 8.46 (d, 1H, 1-H), 9.80 (d, 1H, 4-H), 10.19 (s, 1H, CHO). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1 (3 CH<sub>3</sub>), 19.9 (10-CH<sub>3</sub>), 22.7–32.0 (24 CH<sub>2</sub>), 68.8/74.0/74.3 (OCH<sub>2</sub>), 105.7 (C-8), 124.6/127.9/128.0/128.1 (C-1,3,4,9), 118.0/131.2/131.7/132.3/132.8/133.6 (C-2,4a,4b,8a,10,10a), 142.4/152.9/153.8 (C-5,6,7), 192.5 (CHO). – MS, *m/z* (%): 689 (5) [M<sup>+</sup>], 267 (9) [M<sup>+</sup> – 3 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>], 57 (75), 43 (100). – C<sub>46</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub> (689.1): ber. C 80.18, H 10.53; gef. C 80.29, H 10.48.

5,6,7-Tris(dodecyloxy)-10-methyl-2-phenanthrenicarboxaldehyd (**14f**): Aus 2.50 g (3.0 mmol) **13f** erhält man 1.35 g (57%) **14f** vom Schmp. 59°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2900 cm<sup>-1</sup>, 2840, 1685, 1580, 1455, 1350, 1165, 1080, 900, 830. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.86 (t, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.88 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.74 (s, 3H, 10-CH<sub>3</sub>), 4.10 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 6.99 (s, 1H, 8-H), 7.49 (s, 1H, 9-H), 8.04 (dd, 1H, 3-H), 8.48 (d, 1H, 1-H), 9.80 (d, 1H, 4-H), 10.19 (s, 1H, CHO). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1 (3 CH<sub>3</sub>), 19.9 (10-CH<sub>3</sub>), 22.7–31.9 (30 CH<sub>2</sub>), 68.6/73.9/74.2 (OCH<sub>2</sub>), 105.3 (C-8), 124.5/127.9/128.0/128.1 (C-1,3,4,9), 117.9/131.3/131.3/132.3/132.8/134.9 (C-2,4a,4b,8a,10,10a), 142.2/152.3/153.8 (C-5,6,7), 192.5 (CHO). – MS, *m/z* (%): 773 (100) [M<sup>+</sup>], 436 (13) [M<sup>+</sup> – 2 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>], 267 (28) [M<sup>+</sup> – 3 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>], 57 (55), 43 (50). – C<sub>52</sub>H<sub>84</sub>O<sub>4</sub> (773.2): ber. C 80.78, H 10.95; gef. C 80.57, H 10.95.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Anile **15a–f**: 4.0 mmol **14a–f** und 5.0 mmol Anilin werden 6 h bei 75°C gerührt. In dieser Zeit wird mehrfach ein Wasserstrahlvakuum angelegt, um das Reaktionswasser zu entfernen. Nach Abdestillieren von überschüssigem Anilin bei 50°C im Ölpumpenvakuum verbleiben 4.0 mmol (100%) **15a–f**.

*N*-{[(*E*)-6-(Hexyloxy)-10-methyl-2-phenanthrenyl]methyl}anilin (**15a**): Aus 1.20 g (3.7 mmol) **14a** erhält man 1.48 g (100%) **15a**. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2860, 1610, 1490, 1220, 1180, 1020, 810, 680. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.92 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.75 (s, 3H, 10'-CH<sub>3</sub>), 4.17 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.23 (dd, 1H, 7'-H), 7.26 (m, 3H, *o,p*-H, Ph), 7.42 (m, 2H, *m*-H, Ph), 7.55 (s, 1H, 9'-H), 7.72 (d, 1H, 8'-H), 8.02 (d, 1H, 5'-H), 8.24 (dd, 1H, 3'-H), 8.41 (d, 1H, 1'-H), 8.67 (s, 1H, CHN), 8.68 (d, 1H, 4'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 19.9 (10'-CH<sub>3</sub>), 22.6/25.8/29.4/31.6 (CH<sub>2</sub>), 68.3 (OCH<sub>2</sub>), 105.1 (C-5'), 117.9 (C-7'), 121.0 (*o*-C, Ph), 123.8/124.4/126.0/127.2/127.2/129.3 (C-1',3',4',8',9', *p*-C, Ph), 129.2 (*m*-C, Ph), 127.3/130.0/130.6/132.1/132.4/134.6 (C-2',4a',4b',8a',10',10a'), 152.2/157.7 (C-6', *ipso*-C, Ph), 160.6 (CHN). – MS, *m/z* (%): 395 (100) [M<sup>+</sup>], 311 (67) [M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>], 236 (36), 208 (12). – C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>NO (395.6): ber. C 85.01, H 7.39, N 3.54; gef. C 84.89, H 7.41, N 3.71.

*N*-{[(*E*)-6,7-Bis(dodecyloxy)-10-methyl-2-phenanthrenyl]methyl}anilin (**15b**): Aus 1.18 g (2.0 mmol) **14b** erhält man 1.33 g (100%) **15b** vom Schmp. 97°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2900 cm<sup>-1</sup>, 2840, 1600, 1490, 1450, 1250, 1200, 1170, 900, 690. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.86 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.91 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.76 (s, 3H, 10'-CH<sub>3</sub>), 4.13/4.22 (2 t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.15 (s, 1H, 8'-H), 7.32 (m, 3H, *o,p*-H, Ph), 7.41 (m, 2H, *m*-H, Ph), 7.50 (s, 1H, 9'-H), 7.99 (s, 1H, 5'-H), 8.22 (dd, 1H, 3'-H), 8.39 (d, 1H, 1'-H), 8.58 (d, 1H, 4'-H), 8.66 (s, 1H, CHN). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.7 (2 CH<sub>3</sub>), 19.4 (10'-CH<sub>3</sub>), 22.3–31.5 (20 CH<sub>2</sub>), 68.7/69.2 (2 OCH<sub>2</sub>), 105.9/109.2 (C-5',8'), 120.6 (*o*-C, Ph), 122.9/124.1/125.4/126.3/126.9 (C-1',3',4',9', *p*-C, Ph), 123.5/127.9/130.4/130.7/131.8/132.8 (C-2',4a',4b',8a',10',10a'), 128.7 (*m*-C, Ph), 148.8/150.0/152.0 (C-6',7', *ipso*-C, Ph), 160.3 (CHN). – MS, *m/z* (%): 664 (100) [M<sup>+</sup>], 495 (8) [M<sup>+</sup> – C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>], 327 (44) [M<sup>+</sup> – 2 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>], 43 (48). – C<sub>46</sub>H<sub>65</sub>NO<sub>2</sub> (664.0): ber. C 83.21, H 9.87, N 2.11; gef. C 83.00, H 9.92, N 2.19.

*N*-{[(*E*)-6,7,8-Tris(hexyloxy)-10-methyl-2-phenanthrenyl]methyl}anilin (**15c**): Aus 850 mg (1.6 mmol) **14c** erhält man 970 mg (100%) **15c** vom Schmp. 48°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 2860, 1620, 1580, 1480, 1460, 1360, 1280, 1240, 1095, 820, 690. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.90 (t, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.57 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.91 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.78 (s, 3H, 10'-CH<sub>3</sub>), 4.10 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.26 (m, 3H, *o,p*-H, Ph), 7.42 (m, 2H, *m*-H, Ph), 7.80 (s, 1H, 5'-H), 7.92 (s, 1H, 9'-H), 8.23 (dd, 1H, 3'-H), 8.40 (d, 1H, 1'-H), 8.60 (d, 1H, 4'-H), 8.67 (s, 1H, CHN). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.0 (3 CH<sub>3</sub>), 20.2 (10'-CH<sub>3</sub>), 22.7–31.8 (12 CH<sub>2</sub>), 68.9/73.9/74.3 (OCH<sub>2</sub>), 100.6 (C-5), 120.9 (*o*-C, Ph), 121.2/123.7/124.3/125.9/127.3 (C-1',3',4',9', *p*-C, Ph), 129.2 (*m*-C, Ph), 123.0/126.1/130.2/131.9/132.0/133.7 (C-2',4a',4b',8a',10',10a'), 141.6/148.0/152.3/152.6 (C-6',7',8', *ipso*-C, Ph), 160.6 (CHN). – MS, *m/z* (%): 595 (27) [M<sup>+</sup>], 343 (8) [M<sup>+</sup> – 3 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>], 57 (12), 43 (100). – C<sub>40</sub>H<sub>53</sub>NO<sub>3</sub> (595.9): ber. C 80.62, H 8.97, N 2.35; gef. C 80.35, H 9.10, N 2.36.

*N*-{[(*E*)-5,6,7-Tris(hexyloxy)-10-methyl-2-phenanthrenyl]methyl}anilin (**15d**): Aus 1.51 g (2.9 mmol) **14d** erhält man 1.73 g (100%) **15d** als gelbes Öl. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 2850, 1610, 1580, 1480, 1450, 1420, 1350, 1250, 1160, 1085, 1000, 760, 690. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.91 (t, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.54 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.90 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.74 (s, 3H, 10'-CH<sub>3</sub>), 4.11 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 6.99 (s, 1H, 8'-H), 7.27 (m, 3H, *o,p*-H, Ph), 7.41 (m, 2H, *m*-H, Ph), 7.47 (s, 1H, 9'-H), 8.20 (dd, 1H, 3'-H), 8.39 (d, 1H, 1'-H), 8.66 (s, 1H, CHN), 9.76 (d, 1H, 4'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (10'-CH<sub>3</sub>), 22.6–31.8 (12 CH<sub>2</sub>), 68.6/73.8/74.2 (OCH<sub>2</sub>), 105.3 (C-8'), 121.0 (*o*-C, Ph),

124.7/125.8/126.3/127.5/127.8 (C-1',3',4',9', *p*-C, Ph), 129.1 (*m*-C, Ph), 118.2/130.7/131.5/132.2/132.7/132.8 (C-2',4a',4b',8a',10',10a'), 142.0/152.0/152.5/153.2 (C-5',6',7', *ipso*-C, Ph), 160.8 (CHN). – MS, *m/z* (%): 595 (100) [M<sup>+</sup>], 511 (6) [M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>], 426 (24) [M<sup>+</sup> – 2 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>], 342 (15) [M<sup>+</sup> – 3 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>], 55 (28). – C<sub>40</sub>H<sub>53</sub>NO<sub>3</sub> (595.9): ber. C 80.62, H 8.97, N 2.35; gef. C 80.65, H 9.09, N 2.51.

*N*-{[(*E*)-5,6,7-Tris(decyloxy)-10-methyl-2-phenanthrenyl]-methyl}anilin (**15e**): Aus 1.60 g (2.3 mmol) **14e** erhält man 1.77 g (100%) **15e** vom Schmp. 27°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 2860, 1600, 1590, 1490, 1460, 1430, 1360, 1255, 1090, 890, 700. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.87 (t, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.90 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.74 (s, 3H, 10'-CH<sub>3</sub>), 4.10 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 6.99 (s, 1H, 8'-H), 7.25 (m, 3H, *o,p*-H, Ph), 7.41 (m, 2H, *m*-H, Ph), 7.47 (s, 1H, 9'-H), 8.20 (dd, 1H, 3'-H), 8.39 (d, 1H, 1'-H), 8.66 (s, 1H, CHN), 9.75 (d, 1H, 4'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (10'-CH<sub>3</sub>), 22.7–31.9 (24 CH<sub>2</sub>), 68.6/73.8/74.2 (OCH<sub>2</sub>), 105.3 (C-8'), 121.0 (*o*-C, Ph), 124.7/125.8/126.3/127.5/127.9 (C-1',3',4',9', *p*-C, Ph), 129.1 (*m*-C, Ph), 118.2/130.7/131.6/132.2/132.7/132.9 (C-2',4a',4b',8a',10',10a'), 142.1/152.0/152.5/153.2 (C-5',6',7', *ipso*-C, Ph), 160.8 (CHN). – MS (FD), *m/z* (%): 764 (100) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>52</sub>H<sub>77</sub>NO<sub>3</sub> (764.2): ber. C 81.73, H 10.16, N 1.83; gef. C 81.84, H 10.21, N 1.93.

*N*-{[(*E*)-5,6,7-Tris(dodecyloxy)-10-methyl-2-phenanthrenyl]-methyl}anilin (**15f**): Aus 1.30 g (1.7 mmol) **14f** erhält man 1.43 g (100%) **15f** vom Schmp. 40°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2900 cm<sup>-1</sup>, 2840, 1610, 1580, 1470, 1450, 1350, 1245, 1160, 1085, 690. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.87 (t, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.90 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.74 (s, 3H, 10'-CH<sub>3</sub>), 4.10 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 6.99 (s, 1H, 8'-H), 7.25 (m, 3H, *o,p*-H, Ph), 7.42 (m, 2H, *m*-H, Ph), 7.47 (s, 1H, 9'-H), 8.21 (dd, 1H, 3'-H), 8.39 (d, 1H, 1'-H), 8.67 (s, 1H, CHN), 9.76 (d, 1H, 4'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (10'-CH<sub>3</sub>), 22.7–32.0 (30 CH<sub>2</sub>), 68.6/73.8/74.0 (OCH<sub>2</sub>), 105.3 (C-8'), 121.0 (*o*-C, Ph), 124.7/125.8/126.3/127.5/127.9 (C-1',3',4',9', *p*-C, Ph), 129.2 (*m*-C, Ph), 118.2/130.8/131.6/132.2/132.7/132.9 (C-2',4a',4b',8a',10',10a'), 142.1/152.1/152.5/153.2 (C-5',6',7', *ipso*-C, Ph), 160.8 (CHN). – MS, *m/z* (%): 848 (100) [M<sup>+</sup>], 745 (12), 680 (6) [M<sup>+</sup> – C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>], 511 (20) [M<sup>+</sup> – 2 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>], 343 (20) [M<sup>+</sup> – 3 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>], 57 (100), 43 (82). – C<sub>58</sub>H<sub>89</sub>NO<sub>3</sub> (848.4): ber. C 82.11, H 10.57, N 1.65; gef. C 81.99, H 10.61, N 1.75.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der [18]Annulene 16a–f*: Eine Suspension von 16.0 mmol Kalium-*tert*-butylat in 100 ml wasserfreiem Dimethylformamid wird mehrmals an der Wasserstrahlpumpe evakuiert und mit trockenem Ar behandelt. Man erwärmt auf 75–85°C und läßt in 3 h unter heftigem Rühren eine Lösung von 4.0 mmol **15a–f** in 200 ml DMF zutropfen. Es tritt sofort eine intensive Rotfärbung auf, später wird die Lösung dunkel. Man läßt noch 3 h bei 85°C nachreagieren, kühlt ab und bricht durch Zugabe von 300 ml Wasser ab. Nach 12 h bei 5°C wird abgesaugt und der feste Rückstand zunächst mit 50 ml Wasser, anschließend mit 2 × 50 ml Methanol gewaschen. Die säulenchromatographische Reinigung (3 × 25 cm Kieselgel, Dichlormethan) liefert als erste Fraktion eine stark gelb fluoreszierende Komponente, die in 15 ml Petrolether (40–70°C) gelöst und mit 300 ml Aceton ausgefällt wird. Nach 24 stdg. Stehenlassen bei 5°C ist die Kristallisation vollständig.<sup>[22]</sup>

(*E*,17*E*,26*E*)-4,13,22-Tris(hexyloxy)triphenanthro[7,8,9-*abc*:7,8,9-*ghi*:7,8,9-*mno*]cyclooctadecen (**16a**): Für **16a** entfällt die säulenchromatographische Auftrennung aufgrund der zu geringen Löslichkeit. Das mit Methanol gewaschene Rohprodukt wird mit siedendem Aceton extrahiert, der unlösliche Rückstand aus Toluol

umkristallisiert. Aus 1.48 g (3.7 mmol) **15a** erhält man 150 mg (13%) **16a** vom Schmp. 310°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 2860, 1610, 1490, 1430, 1360, 1220, 950, 810. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.97 (t, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.89 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (t, 6H, OCH<sub>2</sub>), 7.04 (dd, 3H, 5,14,23-H), 7.18 (d, <sup>3</sup>*J* = 15.5 Hz, 3H, 9,18,27-H), 7.35 (dd, 3H, 1,10,19-H), 7.56 (d, 3H, 6,15,24-H), 7.70 (br. s, 3H, 3,12,21-H), 7.79 (s, 3H, 7,16,25-H), 7.85 (d, <sup>3</sup>*J* = 15.5 Hz, 3H, 8,17,26-H), 8.28 (d, 3H, 2,11,20-H), 8.48 (br. s, 3H, 28,29,30-H). – Ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wurde aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht erhalten. – MS (FD), *m/z* (%): 907 (100) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>66</sub>H<sub>66</sub>O<sub>3</sub> (907.3): ber. C 87.37, H 7.33; gef. C 87.54, H 7.29.

(*E*,17*E*,26*E*)-4,5,13,14,22,23-Hexakis(dodecyloxy)triphenanthro[7,8,9-*abc*:7,8,9-*ghi*:7,8,9-*mno*]cyclooctadecen (**16b**): Aus 1.26 g (1.9 mmol) **15b** erhält man 40 mg (4%) **16b** in Form eines gelben Feststoffes<sup>[23]</sup>. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2900 cm<sup>-1</sup>, 2850, 1600, 1490, 1460, 1380, 1250, 950, 800. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.88 (t, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 96H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.91 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 4.03/4.07 (2 t, 12H, OCH<sub>2</sub>), 6.98 (s, 3H, 6,15,24-H), 7.13 (d, <sup>3</sup>*J* = 16.0 Hz, 3H, 9,18,27-H), 7.29 (d, 3H, 1,10,19-H), 7.66/7.72 (2 s, 6H, 3,7,12,16,21,25-H), 7.74 (d, <sup>3</sup>*J* = 16.0 Hz, 3H, 8,17,26-H), 8.16 (d, 3H, 2,11,20-H), 8.38 (br. s, 3H, 28,29,30-H). – MS (FD), *m/z* (%): 1712 (70) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>120</sub>H<sub>174</sub>O<sub>6</sub> (1712.7): ber. C 84.15, H 10.24; gef. C 84.00, H 10.15.

(*E*,17*E*,26*E*)-4,5,6,13,14,15,22,23,24-Nonakis(hexyloxy)triphenanthro[7,8,9-*abc*:7,8,9-*ghi*:7,8,9-*mno*]cyclooctadecen (**16c**): Aus 950 mg (1.6 mmol) **15c** erhält man 120 mg (15%) **16c**, Klärpunkt 355°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 2850, 1590, 1480, 1460, 1350, 1265, 1095, 950, 800. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.96 (t, 27H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.65 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.90 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 4.12 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.22 (t, 6H, OCH<sub>2</sub>), 7.41 (d, <sup>3</sup>*J* = 15.8 Hz, 3H, 9,18,27-H), 7.52 (d, 3H, 1,10,19-H), 7.63 (s, 3H, 3,12,21-H), 8.15 (d, <sup>3</sup>*J* = 15.8 Hz, 3H, 8,17,26-H), 8.41 (s, 3H, 7,16,25-H), 8.42 (d, 3H, 2,11,20-H), 8.77 (br. s, 3H, 28,29,30-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.7–31.9 (12 CH<sub>2</sub>), 68.8/73.9/74.2 (OCH<sub>2</sub>), 100.1 (C-3), 117.3/118.9/123.4/126.2/127.0/129.2 (C-1,2,7,8,9,28), 122.0/127.1/129.4/129.5/130.7/136.0 (C-2a,2b,6a,7a,9a,28a), 141.0/148.6/153.1 (C-4,5,6). – MS (FD), *m/z* (%): 1508 (100) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>102</sub>H<sub>138</sub>O<sub>9</sub> (1508.2): ber. C 81.23, H 9.22; gef. C 81.35, H 9.41.

(*E*,17*E*,26*E*)-3,4,5,12,13,14,21,22,23-Nonakis(hexyloxy)triphenanthro[7,8,9-*abc*:7,8,9-*ghi*:7,8,9-*mno*]cyclooctadecen (**16d**): Aus 1.70 g (2.9 mmol) **15d** erhält man 250 mg (17%) **16d**, Klärpunkt 340°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 2840, 1590, 1470, 1420, 1350, 1245, 1160, 1080, 940, 870, 770, 670. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.95 (t, 27H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.93 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 4.13 (m, 18H, OCH<sub>2</sub>), 7.02 (s, 3H, 6,15,24-H), 7.40 (d, <sup>3</sup>*J* = 15.9 Hz, 3H, 9,18,27-H), 7.51 (d, 3H, 1,10,19-H), 7.92 (s, 3H, 7,16,25-H), 8.16 (d, <sup>3</sup>*J* = 15.9 Hz, 3H, 8,17,26-H), 8.82 (br. s, 3H, 28,29,30-H), 9.61 (d, 3H, 2,11,20-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)<sup>[24]</sup>:  $\delta$  = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.7–31.9 (36 CH<sub>2</sub>), 68.5/73.6/74.2 (OCH<sub>2</sub>), 106.1 (C-6), 118.6 (C-28), 118.9 (C-2b), 123.6 (C-7), 125.7 (C-8), 126.9 (C-1), 127.5 (C-2), 129.8/130.0/130.4/131.7/134.9 (C-2a,6a,7a,27a,28a), 130.3 (C-9), 142.5/151.6/152.5 (C-3,4,5). – MS (FD), *m/z* (%): 1508 (100) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>102</sub>H<sub>138</sub>O<sub>9</sub> (1508.2): ber. C 81.23, H 9.22; gef. C 81.42, H 9.34.

(*E*,17*E*,26*E*)-3,4,5,12,13,14,21,22,23-Nonakis(decyloxy)triphenanthro[7,8,9-*abc*:7,8,9-*ghi*:7,8,9-*mno*]cyclooctadecen (**16e**): Aus 1.60 g (2.1 mmol) **15e** erhält man 530 mg (38%) **16e**, Klärpunkt 290°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2900 cm<sup>-1</sup>, 2840, 1590, 1475, 1450, 1350, 1250, 1080, 940, 860. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.89 (t, 27H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 108H, CH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.94 (m, 18H,

CH<sub>2</sub>), 4.13 (m, 18 H, OCH<sub>2</sub>), 7.03 (s, 3 H, 6,15,24-H), 7.42 (d, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz, 3 H, 9,18,27-H), 7.53 (d, 3 H, 1,10,19-H), 7.93 (s, 3 H, 7,16,25-H), 8.16 (d, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz, 3 H, 8,17,26-H), 8.85 (br. s, 3 H, 28,29,30-H), 9.62 (d, 3 H, 2,11,20-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.7–32.0 (24 CH<sub>2</sub>), 68.6/73.7/74.2 (OCH<sub>2</sub>), 106.2 (C-6), 118.7 (C-28), 119.1 (C-2b), 123.7 (C-7), 126.0 (C-8), 127.0 (C-1), 127.7 (C-2), 129.8/130.1/130.4/131.9/135.0 (C-2a,6a,7a,27a,28a), 130.3 (C-9), 142.5/151.6/152.6 (C-3,4,5). – MS (FD), m/z (%): 2013 (100) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>138</sub>H<sub>210</sub>O<sub>9</sub> (2013.2): ber. C 82.33, H 10.51; gef. C 82.31, H 10.57.

(8E,17E,26E)-3,4,5,12,13,14,21,22,23-Nonakis(dodecyloxy)-triphenanthro[7,8,9-abc:7,8,9-ghi:7,8,9-mno]cyclooctadecen (**16f**): Aus 1.35 g (1.6 mmol) **15f** erhält man 150 mg (13%) **16f**, Klärpunkt 230°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2900 cm<sup>-1</sup>, 2840, 1590, 1475, 1455, 1350, 1250, 1080, 950, 870. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.87 (t, 27 H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 144 H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>), 1.91 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>), 4.14 (m, 18 H, OCH<sub>2</sub>), 7.00 (s, 3 H, 6,15,24-H), 7.38 (d, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz, 3 H, 9,18,27-H), 7.50 (d, 3 H, 1,10,19-H), 7.89 (s, 3 H, 7,16,25-H), 8.15 (d, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz, 3 H, 8,17,26-H), 8.81 (br. s, 3 H, 28,29,30-H), 9.60 (d, 3 H, 2,11,20-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.7–31.9 (30 CH<sub>2</sub>), 68.6/73.6/74.1 (OCH<sub>2</sub>), 106.1 (C-6), 118.6 (C-28), 119.0 (C-2b), 123.6 (C-7), 125.8 (C-8), 126.9 (C-1), 127.6 (C-2), 129.8/130.0/130.4/131.7/134.9 (C-2a,6a,7a,27a,28a), 130.3 (C-9), 142.5/151.6/152.6 (C-3,4,5). – MS (FD), m/z (%): 2265 (100) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>156</sub>H<sub>246</sub>O<sub>9</sub> (2265.7): ber. C 82.70, H 10.94; gef. C 82.72, H 10.87.

Kristallstrukturanalyse von **6a**<sup>[25]</sup>: C<sub>84</sub>H<sub>102</sub>O<sub>6</sub> (1207.7), Kristallgröße 0.1 × 0.1 × 0.8 mm, Raumgruppe P1 (Nr. 2), Z = 2, a = 13.776(1), b = 14.804(2), c = 19.120(2) Å, α = 76.534(9), β = 84.306(9), γ = 72.727(9)°, V = 3617.2(7) Å<sup>3</sup>, d<sub>ron</sub> = 1.10 g cm<sup>-3</sup>, Meßtemperatur 298 K, Enraf-Nonius Turbo-CAD4, Strahlung Cu-K<sub>α</sub>, Graphitmonochromator, 2θ-Bereich 3–140°, 14235 gemessene Reflexe, davon 13624 unabhängige, R<sub>int</sub> = 0.017, und 6607 beobachtete (I F /σ(F) > 4.0), Scantyp ω/2θ, Scanbreite 0.8 + 0.14 · tan(θ) und 25% rechts und links zur Untergrundbestimmung. – Datenkorrekturen: Lorentz- und Polarisationskorrektur; während der Datensammlung auftretende Intensitätsschwankungen von ca. 5% anhand der Kontrollreflexe mit einer Direktanpassung ausgeglichen, Lösungsprogramm SHELXS (Direkte Methoden), Verfeinerungsprogramm SHELXL76 (Vollmatrixverfahren in drei Blöcken je 219 zu verfeinernde Parameter, ungewichtete Verfeinerung, Wasserstoffatome geometrisch eingeführt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, Hexylketten stark fehlgeordnet und nicht lokalisierbar), Diskrepanzfaktor R = 0.166, maximale Änderung der Parameter 0.400 e.s.d (in Hexylketten), maximale Peakhöhe in der diff. Fourier-Synthese 0.513, –0.455 eÅ<sup>-3</sup>.

Röntgen(klein)winkelstreuung: Die Experimente wurden mit einem Gerät SAXS D500 (Fa. Siemens) durchgeführt. Als Target diente ein Messingträger, auf den jeweils ca. 100 mg Substanz aufgetragen wurden. **6a** wurde isotrop aufgeschmolzen und anschließend 30 min bei 128°C getempert. **16d** wurde auf den Träger aufgestrichen und zunächst 2 h bei 300°C unter Argon getempert. Vor der Messung wurde die Probe 30 min bei 140°C (ohne Schutzgas) getempert. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegen beide Proben nach der Messung unverändert vor.

- [1] H. Meier, H. Kretzschmann, H. Kolshorn, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6847–6852.
- [2] F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. J. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 274–284.
- [3] F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 383–385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *17*, 372–374; H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3487–3503; H. A. Staab, F. Diederich, C. Krieger, D. Schweitzer, *ibid.* **1983**, *116*, 3504–3512.
- [4] G. Ege, H. Vogler, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 569–573; D. Cremer, H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *763*, 87–108; H. A. Staab, H. Bräunling, K. Schneider, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 879–886; H. A. Staab, U. E. Meissner, B. Meissner, *ibid.* **1976**, *109*, 3875–3885; U. E. Meissner, A. Gensler, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3–6.
- [5] A. E. Siegrist, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 662–680, und dort zitierte Literatur; **1967**, *50*, 906–957.
- [6] H. Gross, A. Rieche, G. Matthey, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 308–313; A. Rieche, H. Gross, E. Höft, *ibid.* **1960**, *93*, 88–94.
- [7] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 61–63.
- [8] U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, Am. Chem. Soc., Washington D.C., **1982**.
- [9] Die Kraftfeldrechnung für den Grundkörper von **6** (ohne Alkoxy-Seitenketten) ergibt eine nahezu gleich große Torsion von 36 ± 3° für die inneren und die äußeren olefinischen Wasserstoffatome. Der Einfluß der Flügelketten bewirkt also eine stärkere Abweichung von der Planarität.
- [10] G. Bartocci, F. Masetti, U. Mazzucato, A. Spalletti, I. Baraldi, F. Momicchioli, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4733–4743.
- [11] H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425–1446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399–1420.
- [12] H. Meier, H. Kretzschmann, M. Lang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, in press.
- [13] M. Hirano, H. Kuroda, T. Morimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2433–2434.
- [14] J. P. Richard, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1383–1396.
- [15] C. Weygand, R. Gabler, *J. Prakt. Chem.* [2] **1990**, *155*, 332–341.
- [16] H. Meier, E. Praß, G. Zerban, F. Kosteyn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 889–896.
- [17] K. Praefke, B. Kohne, B. Guendogan, D. Singer, D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *198*, 393–405.
- [18] F. Kosteyn, G. Zerban, H. Meier, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 893–897.
- [19] Vgl. L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3769–3775.
- [20] Bei der oxidativen Photocyclisierung von **12a–f** entstehen noch geringe Anteile von Phenanthrenen, die zu **13a–f** isomer sind, da der *m*-Bromphenylrest zwei verschiedene zur CC-Verknüpfung geeignete *o*-Positionen besitzt. Im Fall von **12b** könnten sogar vier isomere Phenanthrenederivate entstehen. Auf die Reinigung und Charakterisierung dieser Nebenprodukte wurde verzichtet.
- [21] Vgl. J. G. Smith, P. W. Dibble, R. E. Sandborn, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3762–3768.
- [22] Die Ausbeuten der Cyclocondensation schwanken stark; in der Naphthalinreihe sind sie höher als in der Phenanthrenreihe<sup>[1]</sup>. Offensichtlich spielen konformative und durch die Alkoxy-Substitution bedingte elektronische Effekte dabei eine wichtige Rolle.
- [23] Ein Schmelzpunkt konnte in der DSC nicht erhalten werden.
- [24] Zuordnung der Signale durch 2D-C,H-Shiftkorrelation.
- [25] Weitere Details der Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfer, unter Angabe der Nummer CSD-58343, der Autorennamen und der Literaturstelle erfragt werden.

[109/94]