

## Dehydrotriphenylene zum Aufbau gewinkelter molekularer Bandstrukturen

Herbert Meier und Bernd Rose

Mainz, Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität

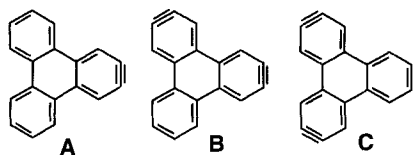
Eingegangen am 28. Mai 1998

### Dehydrotriphenylenes for the Generation of Bent Molecular Ribbons

**Abstract.** The synthetic sequences **1**→**11** and **17**→**23a** lead to highly reactive mono- and bisdienophiles whose cycload-

dition processes with *in situ* generated isobenzofuran **13** were studied: **11** + **13** → **15** and **23a** + 2×**13** → **24a**.

Repetitive Cycloadditionen führen zu molekularen Bandstrukturen, denen großes wissenschaftliches Interesse entgegengebracht wird [1]. Die Zahl der zur Verfügung stehenden reaktiven Komponenten für entsprechende Diels-Alder-Reaktionen ist jedoch relativ gering. Vor kurzem haben wir über die Herstellung und Verwendung von Pentaphen [2], Heptacen [3] und Dithiaheptacen-Systemen [2] berichtet. Im Rahmen dieser Arbeit soll auf die Bildung von niedermolekularen gewinkelten Strukturen eingegangen werden, die auf der Basis von Arinen des Triphenylens aufgebaut werden. In Frage kommen vor allem die Arine **A**–**C** von Schema 1.

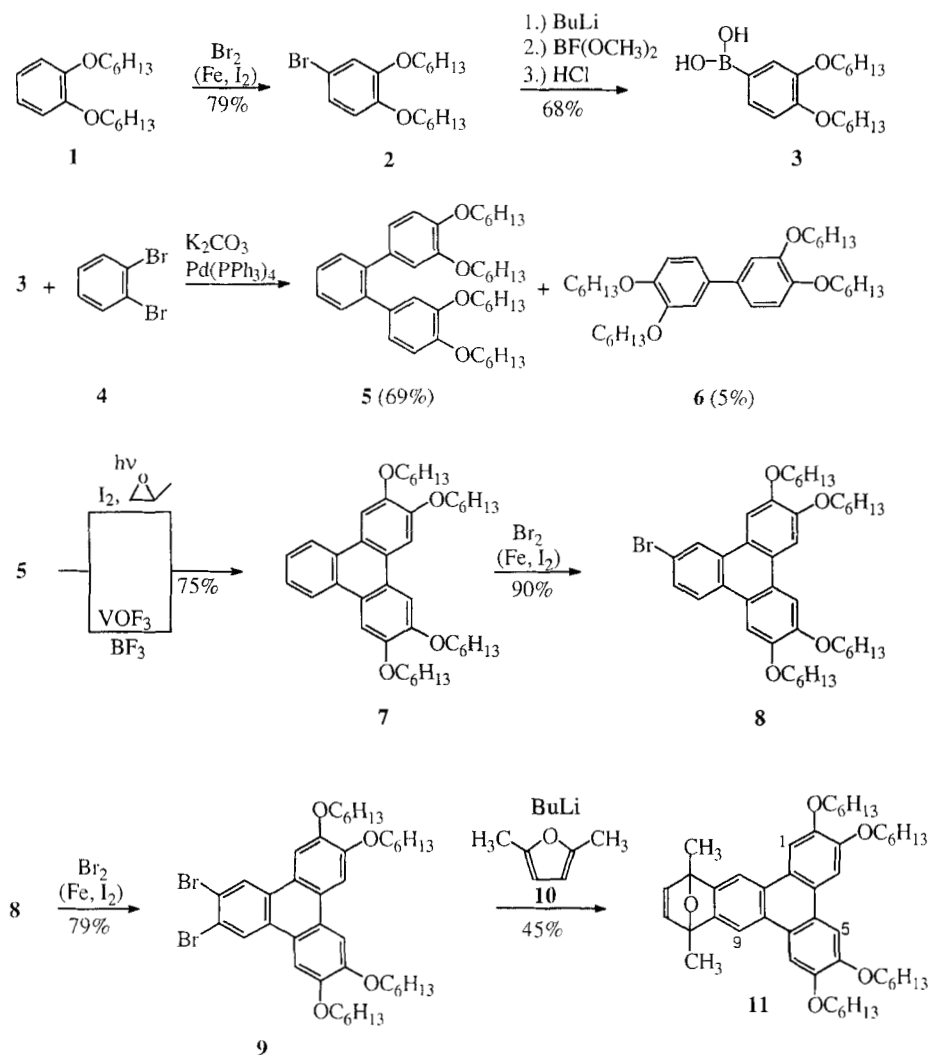


#### Schema 1

Als Ausgangsverbindung diente zunächst das 1,2-Bis(hexyloxy)benzol (**1**), das mit elementarem Brom in Gegenwart von Eisen und Iod in 1-Brom-3,4-bis(*n*-hexyloxy)benzol (**2**) übergeführt wird. Die Hexyloxyketten bewirken eine Erhöhung der Löslichkeit. Brom-Lithium-Austausch und Umsetzung mit Fluordimethoxyboran ergibt nach der sauren Hydrolyse die Bo-

ronsäure **3**. Die Verwendung von Borsäuretrimethylester für die Stufe **2** → **3** ist möglich, hat jedoch eine stark reduzierte Ausbeute zur Folge. Das FD-Massenspektrum zeigt, daß die 3,4-Bis(*n*-hexyloxy)phenylboronsäure (**3**) eine Kondensation zu ihrem Cyclotrimeren, einem Boroxin eingeht; für die anschließende Suzuki-Kupplung [4] spielt das jedoch keine Rolle. Aus 1,2-Dibrombenzol **4** entsteht mit **3** unter Pd-Katalyse das 3',3'',4',4''-Tetrakis(*n*-hexyloxy)-*o*-terphenyl (**5**). Als Nebenprodukt bildet sich in einer Homokupplung 3,3',4,4'-Tetrakis(hexyloxy)biphenyl (**6**). Das Terphenyl **5** wird in einer oxidativen Photocyclisierung in das Triphenylen **7** umgewandelt, wobei sich Iod als Oxidationsmittel und Methyloxiran als Iodwasserstoff-Fänger [5] bewährt haben. Alternativ kann dieser Reaktionsschritt mit Vanadiumoxytrifluorid vollzogen werden [6, 7]. Die Bromierung von **7** führt über die Stufe des Monobromids **8** zum Dibromid **9**. Es ist vorteilhaft, **8** zu isolieren, da sonst eine zu hohe Konzentration an gebildetem Bromwasserstoff die teilweise Abspaltung der Etherketten bewirkt. (Bevorzugt werden die Hexyloxyketten in 7- und 10-Stellung angegriffen, so daß es zur Bildung von 2,3-Dibrom-6,11-bis(*n*-hexyloxy)-7,10-dihydroxytriphenylen kommt [8]).

Das Dibromid **9** ist die Vorstufe für das gewünschte Arin (Typ **A**), das entsprechende 2,3-Didehydrotriphenylen, das mit Butyllithium *in situ* erzeugt wird und mit 2,5-Dimethylfuran (**10**) das Derivat **11** des Benzo-[*b*]triphenylens gibt.



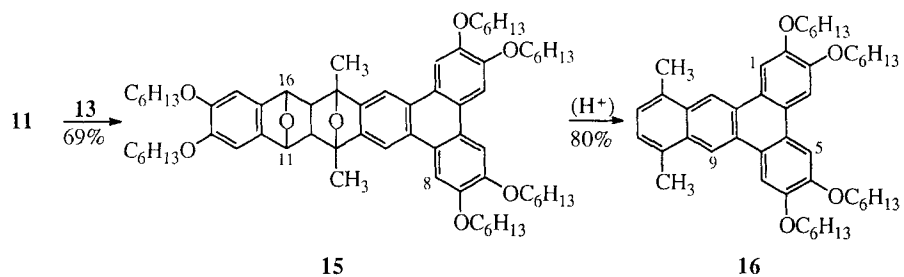
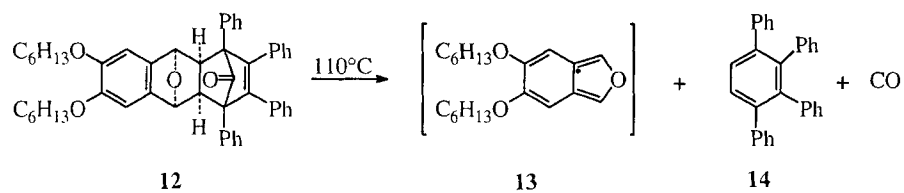
Schema 2

Die Verbindung **11** ist eine reaktive  $[2\pi]$ Komponente, die mit dem aus **12** [3] *in situ* erzeugten Isobenzofuran als  $[8\pi]$ Komponente zu dem Cycloaddukt **15** reagiert. Das Diepoxyderivat des Dibenzo[a,c]pentacens wird laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als *exo-exo(syn)/exo-endo(anti)*-Isomerengemisch (1:1) erhalten [9]. Die Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäure führt nicht zur Dehydratisierung; es tritt vielmehr eine Spaltung zu 2,3,6,7-Tetrakis(*n*-hexyloxy)-10,13-dimethylbenzo[*b*]triphenylen (**16**) auf. Das zweite Spaltstück, vermutlich ein Isobenzofuranderivat liefert unter diesen Bedingungen nicht näher untersuchte Oligomere (Schema 3).

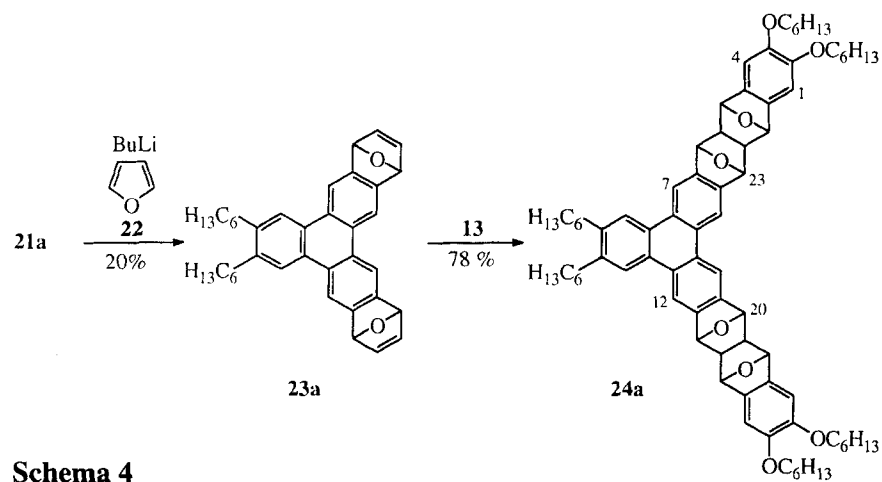
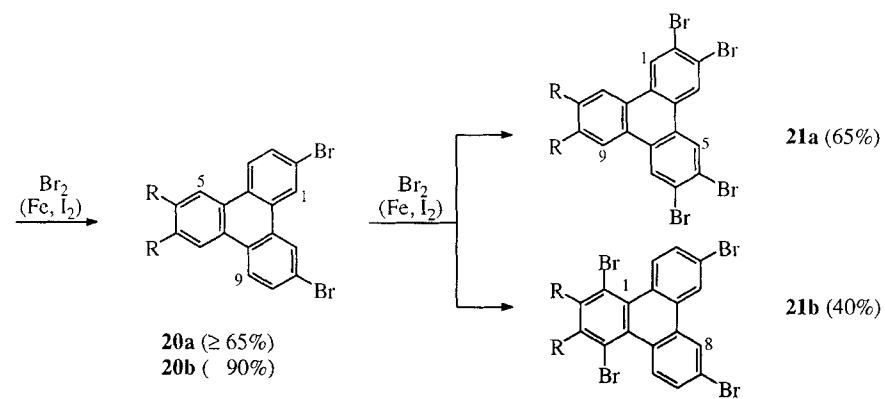
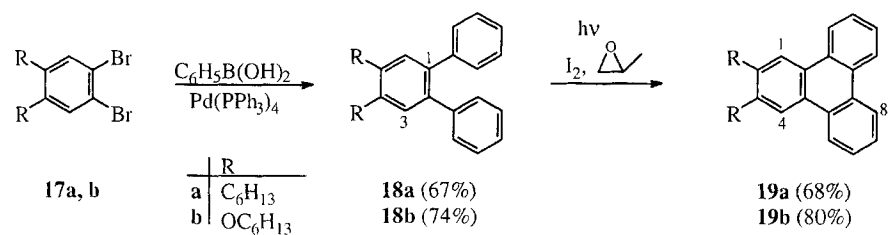
Die Ausbeuten der Synthesesequenz **1**→**15** ermutigten uns, die Bildung einer zweifachen  $[2\pi]$ Komponente auf einem verwandten Weg in Angriff zu nehmen. 1,2-Dibrombenzol **17a,b**, das in 4- und 5-Stellung Hexyl- oder Hexyloxyketten trägt, wurde mit Phenylboronsäure zweifach zu den beiden *o*-Terphenylen **18a,b** gekuppelt. Die oxidative Photocyclisierung liefert die Triphe-

nylene **19a,b**, die bei der Bromierung zunächst die Dibromide **20a,b** bilden. Während **20a** zu dem gewünschten Tetrabromid **21a** weiterreagiert, entsteht aus **20b** ein Tetrabromid **21b**, das für die Debromierung (Arimbildung) nicht geeignet ist. Offensichtlich aktivieren die Alkoxyketten durch ihren elektronischen Effekt den Ring, an dem sie gebunden sind, so stark, daß die elektrophilen Substitutionen bei der Einführung des dritten und vierten Bromsubstituenten an diesem Ring stattfinden.

Mit überschüssigem Butyllithium wird in Gegenwart von Furan (**22**) aus **21a** das zweifache Diels-Alder-Addukt **23a** gebildet. Dabei ist eine Reaktions-Sequenz Arimbildung/Cycloaddition/Arimbildung/Cycloaddition energetisch bevorzugt vor einer doppelten Arimbildung mit anschließender doppelter Cycloaddition; Diarin **B** ist also nur ein formaler Baustein. Die Verbindung **23a** (*syn/anti*-Verhältnis 1:1) ist thermisch empfindlich; die säulenchromatographische Reinigung reduziert die Aus-



### Schema 3



### Schema 4

beute auf 20%. Die Reaktion von **23a** mit **12**, das *in situ* **13** bildet, führt in guten Ausbeuten zu dem zweifachen Cycloaddukt **24a**, das ein substituiertes Benzo[*l*]nonaphen darstellt. Die Stereochemie von **24a** entspricht der von **15**, wobei die beiden "Äste" in **24a** als voneinander unabhängig anzusehen sind (Schema 4).

Die Verbindung **23a** stellt ein hoch reaktives Bisdienophil dar, das für repetitive Cycloadditionen mit Bisdienen eingesetzt werden soll, um noch höhere Bandstrukturen zu synthetisieren. Versuche über das Arin C Dreisternbänder aufzubauen, sind ebenfalls im Gang. Es bleibt zu erwähnen, daß aus Dienophilen wie **11** und **23a** durch Umsetzung mit Tetraphenylcyclopentadienon auch relativ einfach Diene zugänglich sein sollten [1a, 10–12].

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

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Schmelzpunktapparat gemessen und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren als KBr-Preßlinge oder in reiner Phase erfolgte mit einem Beckman Acculab 4-Spektrometer. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden an den Bruker-Geräten AM 400 und AC 200 gemessen. Zur Registrierung der EI-Massenspektren diente ein Varian MAT CH7A (Direkteinlaß, 70 eV Ionisierungsenergie), zur Registrierung der FD-Massenspektren ein MAT 95 der Firma Finnigan.

#### 1-Brom-3,4-bis(*n*-hexyloxy)benzol (**2**)

In Anlehnung an die Literatur [13, 14] werden 278,4 g (1,0 mol) 1,2-Bis(*n*-hexyloxy)benzol (**1**), je eine Spatelspitze Eisenpulver und elementares Iod in 400 ml Dichlormethan auf –10 °C gekühlt und aus einem Feindosiertrichter mit einer Lösung von 159,8 g (1,0 mol) Brom in 150 ml Dichlormethan versetzt, so daß die Innentemperatur –5 °C nicht überschreitet. Am Ende der Bromwasserstoff-Entwicklung nach ca. 24 h gibt man bei 0 °C langsam 150 ml 10%ige NaHSO<sub>3</sub>-Lösung zu. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 500 ml Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingeeengt und über Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wird bei –30 °C aus Methanol umkristallisiert; es schmilzt bei ca. –10 °C zu einem farblosen, lichtempfindlichen Öl. Alternativ kann es durch Destillation bei 2,5×10<sup>–3</sup> Torr/Siedetemperatur 119 °C gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 282,3 g (79%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,89 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,34 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,95 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6,71 (m, 1H, 5-H), 6,87 (m, 1H, 2-H), 6,96 (m, 1H, 6-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 13,9; 13,9 (CH<sub>3</sub>), 22,5; 22,5; 25,6; 25,7; 29,1; 29,2; 31,5; 31,6 (CH<sub>2</sub>), 69,5; 69,7 (OCH<sub>2</sub>), 112,8 (C-1), 115,4; 117,2; 123,5 (C-2,5,6), 148,5; 150,2 (C-3,4). – FD-MS (4 kV Saugspannung): *m/z* (%) = 358/ 356 (100) M<sup>+</sup>, Br-Muster.

C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Br Ber.: C 60,50 H 8,18 Br 22,36  
(357,34) Gef.: C 60,29 H 8,22 Br 22,51.

#### 3,4-Bis(*hexyloxy*)phenylboronsäure (**3**)

Bortrifluorid-Diethyletherat (225 ml, 0,89 mol) werden unter Argon mit Trimethylborat (186,0 g, 1,79 mol) bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Destillation über eine kurze Kolonne liefert bei 46–48 °C Fluordimethoxyboran (182,9 g, 75%) [15]. Zu einer Lösung von 47,9 g (134 mmol) **2** in 200 ml wasserfreiem Ether läßt man bei –40 °C unter Argon eine Lösung von 168 mmol Butyllithium in Hexan zutropfen. Unter kräftigem Rühren entsteht eine Suspension, die man auf Raumtemperatur kommen läßt. Nach weiteren 2 h gibt man die Suspension unter Argon langsam zu der auf –70 °C gekühlten Lösung von 61,5 g (670 mmol) Fluordimethoxyboran in 170 ml wasserfreiem Ether. Die Innentemperatur sollte –60 °C nicht überschreiten. Nach vollständiger Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt über Nacht. Danach hydrolysiert man vorsichtig mit 200 ml 2M Salzsäure, trennt die organische Phase ab, wäscht sie mit gesättigter NaCl-Lösung, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel bei 1 Torr. Der Rückstand wird aus Petrolether (50–70°) umkristallisiert. Man isoliert 31,1 g (68%) eines farblosen Feststoffs mit *F.* 125 °C. Das FD-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak M<sup>+</sup> des Boroxin bei *m/z* = 913 (100%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,90 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,35 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,88 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4,07 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4,12 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6,86 (m, 1H, 5-H), 7,68 (m, 1H, 2-H), 7,80 (m, 1H, 6-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,0; 14,0 (CH<sub>3</sub>), 22,5; 22,6; 25,7; 25,8; 29,2; 29,4; 31,6; 31,7 (CH<sub>2</sub>), 68,9; 69,6 (OCH<sub>2</sub>), 112,8; 120,9; 130,0 (C-2,5,6), 120,5; 148,6; 153,4 (C-1,3,4).

[C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> Ber.: C 71,06 H 9,61  
912,72 Gef.: C 71,07 H 9,64.

#### 3',3'',4',4''-Tetrakis(*n*-hexyloxy)-*o*-terphenyl (**5**)

Ein Gemisch aus 23,7 g (26 mmol) trimerem **3**, 9,2 g (39 mmol) 1,2-Dibrombenzol (**4**) und 2,6 g (3 Molprozent) Pd[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> wird unter Argon in einem zweiphasigen System aus je 120 ml Toluol, THF und 2M wässriger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung unter Rückfluß erhitzt [4, 16]. Dabei ist durch kräftiges Rühren eine dauerhafte Durchmischung zu gewährleisten. Nach 16 h wird die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in wenig 2-Propanol gelöst und bei –18 °C zum Kristallisieren gebracht. Ausb. an **5**: 17,0 g (69%), farbloser Feststoff, *F.* 54 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,90 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1,18–1,49 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1,62–1,87 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4,00 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 6,90–7,60 (m, 10H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,0; 14,0 (CH<sub>3</sub>), 22,6; 22,6; 25,6; 25,7; 29,0; 29,3; 31,5; 31,6 (CH<sub>2</sub>), 69,0; 69,2 (OCH<sub>2</sub>), 113,2; 115,9; 121,9; 127,1; 130,3 (aromat. CH), 134,4; 140,3; 147,8; 148,3 (aromat. C<sub>q</sub>). – FD-MS (5kV): *m/z* (%) = 631 (100) [M+H]<sup>+</sup>. Durch chromatographische Reinigung (Kieselgel/Toluol) kann aus der Mutterlauge das Nebenprodukt **6** (111 mg, 5%) als farbloser Feststoff gewonnen werden, *F.* 73 °C.

C<sub>42</sub>H<sub>62</sub>O<sub>4</sub> Ber.: C 79,95 H 9,90  
(630,95) Gef.: C 79,91 H 9,92.

#### 3,3',4,4'-Tetrakis(*hexyloxy*)biphenyl (**6**)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,88 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1,23–1,50

(m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1,82 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4,00 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 6,90–7,05 (m, 6H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,0; 14,0 (CH<sub>3</sub>), 22,6; 26,6; 25,7; 25,7; 29,3; 29,3; 31,6; 31,6 (CH<sub>2</sub>), 69,3; 69,4 (OCH<sub>2</sub>), 113,0; 114,0; 119,2 (aromat. CH), 134,3; 148,4; 149,2 (aromat. C<sub>q</sub>). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 554 (100, M<sup>+</sup>), 301 (7), 218 (10), 43 (40).

C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub> Ber.: C 77,93 H 10,54  
(554,85) Gef.: C 77,86 H 10,50.

### 2,3,6,7-Tetrakis(*n*-hexyloxy)triphenylen (7)

a) *Oxidative Photocyclisierung* [5, 17]: 7,0 g (11,1 mmol) **5**, 3,05 g (12,0 mmol) Iod und 5 ml Methyloxiran werden in 1,6 l Benzol mit einer Quecksilber-Mitteldruck-Tauchlampe (Hanovia 450 Watt) belichtet und der Ablauf der Reaktion mit Hilfe der DC (SiO<sub>2</sub>/Toluol) kontrolliert. Nach Behandlung mit 100 ml 10%iger NaHSO<sub>3</sub>-Lösung wird die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel bei 1 Torr entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 5,2 g (75%), farbloser Feststoff *F*. 123 °C.

b) *Oxidative Cyclisierung mit Vanadium(V)oxytrifluorid* [6, 7]: 13,0 g (20,6 mmol) **5** und 6,1 g (43 mmol) BF<sub>3</sub>-Diethyletherat werden in 500 ml wasserfreiem Dichlormethan mit 8,43 g (68 mmol) VOF<sub>3</sub> versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich von orange über grün nach dunkelblau; zum Abbruch verwendet man 200 ml 10%ige wässrige Natriumcitratlösung. Die organische Phase wird mehrmals mit der äquivalenten Menge Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit Toluol über Kieselgel filtriert und anschließend aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 9,7 g (75%), *F*. 123 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,91 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1,38 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1,56 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,91 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4,22 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 7,56 (m, 2H, 10-H, 11-H), 7,82; 8,00 (2 s, 4H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 8,46 (m, 2H, 9-H, 12-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,0; 14,0 (CH<sub>3</sub>), 22,6; 22,6; 25,8; 25,8; 29,3; 29,4; 31,7; 31,7 (CH<sub>2</sub>), 69,4; 69,7 (OCH<sub>2</sub>), 106,9; 107,2; 122,8; 125,9 (aromat. CH), 123,7; 124,2; 128,9 (aromat. C<sub>q</sub>), 149,1; 149,5 (C-2,3,6,7). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 628 (100) M<sup>+</sup>, 291 (6), 42 (27).

C<sub>42</sub>H<sub>60</sub>O<sub>4</sub> Ber.: C 80,21 H 9,62  
(628,94) Gef.: C 80,22 H 9,65.

### 2-Brom-6,7,10,11-tetrakis(hexyloxy)triphenylen (8)

Je eine Spatelspitze Eisenpulver und Iod sowie 1,1 g (1,75 mmol) **7** werden in Dichlormethan bei –10 °C tropfenweise mit 0,30 g (1,87 mmol) Brom in 10 ml Dichlormethan versetzt. Man rührt weitere 12 h bei –10 °C und 12 h bei 0 °C, gibt dann 20 ml gesättigte NaHSO<sub>3</sub>-Lösung bei 5 °C zu, wäscht dreimal mit je 50 ml gesättigter NaCl-Lösung, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und entfernt das Solvens. Der Rückstand wird mit Toluol an einer Kieselgelsäule (60 × 2,5 cm) chromatographiert und das erhaltene Produkt aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 1,11 g (90%), *F*. 105 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,95 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1,40 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1,59 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,93 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4,22 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 7,60 (m, 1H, 3-H), 7,78; 7,82; 7,84; 7,90 (4 s, 4H, 5-H, 8-H, 9-H, 12-H), 8,30 (d, 1H, 4-H), 8,53 (d, 1H, 1-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,0 (CH<sub>3</sub>), 22,6; 25,8; 29,4; 31,7 (CH<sub>2</sub>), 69,5; 69,8 (OCH<sub>2</sub>), 106,9; 107,0; 107,2; 107,3; 120,1; 122,5; 123,1; 124,2; 124,3;

124,6; 125,5; 127,7; 128,7; 130,7 (14 zum Teil überlagerte arom. C), 149,2; 149,3; 149,9; 150,1 (C-6,7,10,11). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 706/708 (25) M<sup>+</sup>, Br-Muster, 630 (100). C<sub>42</sub>H<sub>59</sub>O<sub>4</sub>Br Ber.: C 71,27 H 8,40 Br 11,29  
(707,84) Gef.: C 70,94 H 8,21 Br 11,65.

### 2,3-Dibrom-6,7,10,11-tetrakis(*n*-hexyloxy)triphenylen (9)

Die Bromierung **8**→**9** entspricht der Vorschrift für die Bromierung **7**→**8**, lediglich die Temperatur wird im Lauf der Reaktion von –10 auf +5 °C gesteigert. Das Rohprodukt wird zuerst aus Hexan, dann aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 79%; die Verbindung bildet zwischen 91 und 135 °C eine Flüssigkristallphase [18]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,94 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1,40 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1,58 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,92 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4,20 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 7,64 ("s", 4H, 5-H, 8-H, 9-H, 12-H), 8,48 (s, 2H, 1-H, 4-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,0 (CH<sub>3</sub>), 22,7; 25,9; 29,4; 31,7 (CH<sub>2</sub>), 69,5; 69,6 (OCH<sub>2</sub>), 106,7; 106,8; 127,6 (C-1, 4, 5, 8, 9, 12), 121,6; 121,7; 124,5; 129,3 (C-2, 3, 4a, 4b, 8a, 8b, 12a, 12b), 149,3; 150,2 (C-6, 7, 10, 11). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 786 (48), M<sup>+</sup>, Br<sub>2</sub>-Muster, 708 (62), 43 (100).

C<sub>42</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> Ber.: C 64,12 H 7,43 Br 20,31  
(786,74) Gef.: C 64,25 H 7,46 Br 19,90.

### 10,13-Epoxy-2,3,6,7-tetrakis(hexyloxy)-10,13-dihydro-10,13-dimethylbenzo[*b*]triphenylen (11)

Zu 2,05 g (2,6 mmol) **9** und 2,50 g (26,0 mmol) frisch destilliertem 2,5-Dimethylfuran (**10**) werden bei –20 °C in 100 ml wasserfreiem Toluol 3,0 mmol Butyllithium in 250 ml Hexan aus einem Feindosiertrichter zugetropft. Unter kräftigem Rühren läßt man das Reaktionsgemisch auf 0 °C kommen. Nach ca. 4 h werden 50 ml Methanol vorsichtig zugegeben und danach 40 ml Wasser. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und bei 1 Torr vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird zweimal mit einem Gradienten von reinem Toluol bis reinem Essigester an Kieselgel (80 × 2,5 cm) chromatographiert. Man isoliert ein viskoses Öl, das im Kühlschrank bei 0 °C erstarrt. Ausb. 846 mg (45%). – IR (rein): ν/cm<sup>–1</sup> = 2920, 1505, 1425, 1275, 1260, 1180. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,92 (m, 12H, CH<sub>3</sub>, Alkoxyreste), 1,40 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1,57 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,93 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2,07 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4,24 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 6,80 (s, 2H, 11-H, 12-H), 7,82; 7,94; 8,13 (3s, 6H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H, 9-H, 14-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,0 (CH<sub>3</sub>, Alkoxyreste), 15,5 (CH<sub>3</sub>), 22,6; 25,8; 29,4; 31,7 (CH<sub>2</sub>), 69,6; 69,7 (OCH<sub>2</sub>), 88,6 (C-10, 13), 107,1; 107,6; 112,6 (aromat. CH), 124,2; 124,5; 126,1 (aromat. C<sub>q</sub>), 146,2 (C-11, 12), 149,1; 149,4; 149,6 (aromat. C<sub>q</sub>). – FD-MS (5kV): *m/z* (%) = 723 (60)/722 (100) M<sup>+</sup>.

C<sub>48</sub>H<sub>66</sub>O<sub>5</sub> Ber.: C 79,74 H 9,20  
(723,05) Gef.: C 79,49 H 9,01.

### *syn/anti*-10,17:11,16-Diepoxy-2,3,6,7,13,14-hexakis(*n*-hexyloxy)-10,10a,11,16,16a,17-hexahydro-10,17-dimethyldibenzo[4,5-*a*:4',5'-*c*]pentacen (15)

Eine Lösung von 94 mg (0,13 mmol) **11** und 96 mg (0,135 mmol) **12** [3] in 50 ml wasserfreiem Toluol wird unter Argon 24 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittel-

tels bei 1 Torr wird der ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule (30 × 1,5 cm) chromatographiert. Dabei verwendet man einen Lösungsmittelgradienten von reinem Toluol bis reinem Essigester. Nach der Abtrennung von 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol (**14**) als Vorfraktion erhält man 93 mg (69%) des farblosen Feststoffs **15**, der sich oberhalb von 150 °C zersetzt. Laut <sup>1</sup>H-NMR besteht er aus einem 1:1-Gemisch von *exo-exo*-Konfiguration (*syn*) und *exo-endo*-Konfiguration (*anti*). An einer längeren Chromatographiesäule (80 × 1 cm) läßt sich mit dem oben beschriebenen Lösungsmittelgradienten eine Trennung erreichen. Die *anti*-Konfiguration hat den größeren *R<sub>F</sub>*-Wert. *syn-15*: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,94 (m, 18H, CH<sub>3</sub>, Alkoxyreste), 1,25–1,45 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 1,57 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,72 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,94 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2,08 (s, 2H, 10a-H, 16a-H), 2,14 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3,85, m, 4H/4,24, m, 8H (OCH<sub>2</sub>), 5,49 (s, 2H, 11-H, 16-H), 6,79 (s, 2H, 12-H, 15-H), 7,81; 7,95; 8,13 (3 s, 6H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 13,7; 13,8 (CH<sub>3</sub>, Alkoxyreste), 14,5 (CH<sub>3</sub>), 22,3; 22,4; 25,4; 25,6; 25,8; 28,7; 29,1; 29,2; 31,3; 31,4; 31,4 (teilweise überlagerte CH<sub>2</sub>), 56,7 (C-10a, 16 a), 69,6; 69,7; 69,7 (OCH<sub>2</sub>), 79,2 (C-11, 16), 85,0 (C-10, 17), 107,0; 107,1; 107,4; 111,4 (aromat. CH), 123,9; 124,1; 127,6; 139,2; 146,0; 148,0; 148,1; 148,9; 149,4 (aromat. C<sub>q</sub>).

*anti-15*: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,96 (m, 18H, CH<sub>3</sub>, Alkoxyreste), 1,35–1,60 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1,84 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,99 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2,11 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2,93 (m, 2H, 10a-H, 16a-H), 4,04, m, 4H/4,27, m, 8H (OCH<sub>2</sub>), 5,26 (m, 2H, 11-H, 16-H), 6,83 (s, 2H, 12-H, 15-H), 7,84; 7,97; 8,17 (3 s, 6H, arom. H).

*syn/anti-15*: IR (KBr): ν/cm<sup>-1</sup> = 2920, 1770, 1295, 695. – FD-MS (5 kV): *m/z* (%) = 1041 (100), M<sup>+</sup>.

C<sub>68</sub>H<sub>96</sub>O<sub>8</sub> Ber.: C 78,42 H 9,29  
(1041,51) Gef.: C 78,37 H 9,20.

#### 2,3,6,7-Tetrakis(*n*-hexyloxy)-10,13-dimethylbenzo[*b*]triphenylen (**16**)

104 mg (0,10 mmol) *syn/anti-15* werden in 10 ml Toluol mit 38 mg (0,20 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat 10 min unter Argon zum Rückfluß erhitzt. Man wäscht mit 10 ml Wasser, trocknet die organische Phase über MgSO<sub>4</sub>, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand mit Toluol an einer Kieselgelsäule (30 × 2 cm). Ausb. 57 mg (80%), feine, schwach gelbe Kristalle, *F.* 125 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,93 (m, 12H, CH<sub>3</sub>, Alkoxyreste), 1,40 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1,58 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,95 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2,86 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4,23 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4,27 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7,23; 7,79; 8,17; 9,00 (4 s, 8H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,1 (CH<sub>3</sub>, Alkoxyreste), 19,6 (CH<sub>3</sub>), 22,7; 25,9; 29,4; 31,7 (CH<sub>2</sub>), 69,7 (OCH<sub>2</sub>), 107,6; 108,3; 118,0; 125,8 (aromat. CH), 124,1; 124,5; 127,2; 131,1; 132,2; 149,1; 149,8 (aromat. C<sub>q</sub>). – FD-MS (5 kV): *m/z* (%) = 707 (100) M<sup>+</sup>.

C<sub>48</sub>H<sub>66</sub>O<sub>4</sub> Ber.: C 81,54 H 9,41  
(707,05) Gef.: C 81,39 H 9,46.

#### 4,5-Dihexyl-*o*-terphenyl (**18a**)

Die Herstellung erfolgt aus 1,2-Dibrom-4,5-dihexylbenzol (**17a**) [14] nach der Vorschrift für **5**. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Ausb. 67%,

farbloses, viskoses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,93 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,32–1,55 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1,70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,71 (t, 4H, α-CH<sub>2</sub>), 7,21–7,45 (m, 12H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,1 (CH<sub>3</sub>), 22,7; 29,6; 31,4; 31,8; 32,5 (CH<sub>2</sub>), 126,2; 127,8; 129,5; 130,0 (aromat. CH), 131,4; 140,0; 141,7 (aromat. C<sub>q</sub>). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 398 (100) M<sup>+</sup>, 322 (48), 257 (61), 181 (79), 154 (68).

C<sub>30</sub>H<sub>38</sub> Ber.: C 90,39 H 9,61  
(398,64) Gef.: C 90,25 H 9,43.

#### 4,5-Bis(*n*-hexyloxy)-*o*-terphenyl (**18b**)

Die Herstellung erfolgt aus 1,2-Dibrom-4,5-bis(*n*-hexyloxy)benzol (**17b**) [14] nach der Vorschrift für **7**. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 74%, farbloser Feststoff, *F.* 61 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,93 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,37 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,87 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4,08 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6,97 (s, 2H, 3-H, 6-H), 7,19–7,23 (m, 10H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,0 (CH<sub>3</sub>), 22,6; 25,8; 29,4; 31,6 (CH<sub>2</sub>), 69,6 (OCH<sub>2</sub>), 116,5; 126,1; 127,8; 130,0 (aromat. CH), 133,3; 141,6; 148,5 (aromat. C<sub>q</sub>). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 430 (100) M<sup>+</sup>, 347 (13), 262 (88), 215 (22), 43 (24).

C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> Ber.: C 83,67 H 8,89  
(430,63) Gef.: C 83,57 H 8,85.

#### 2,3-Dihexyltriphenylen (**19a**)

Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift a) für **7**. Das Rohprodukt wird aus 2-Propanol umkristallisiert. Ausb. 68%, farbloser Feststoff, *F.* 79 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,98 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,42 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,88 (t, 4H, α-CH<sub>2</sub>), 7,64; 8,65 (AA'BB', 8H, arom. H), 8,42 (s, 2H, 1-H, 4-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,1 (CH<sub>3</sub>), 22,6; 29,5; 31,4; 31,8; 33,2 (CH<sub>2</sub>), 123,0; 123,2; 123,4; 126,6; 126,9 (aromat. CH), 127,8; 129,6; 129,9; 140,3 (aromat. C<sub>q</sub>). – MS (70 eV) *m/z* (%) = 396 (100) M<sup>+</sup>, 322 (34), 255 (85), 181 (75), 54 (18), 43 (22).

C<sub>30</sub>H<sub>36</sub> Ber.: C 90,85 H 9,15  
(396,62) Gef.: C 90,67 H 9,38.

#### 2,3-Bis(*n*-hexyloxy)triphenylen (**19b**)

Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift für **7**. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 80%, farbloser Feststoff, *F.* 121 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,95 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,41 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4,24 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7,61/8,55 (AA'BB', 8H, arom. H), 8,01 (s, 2H, 1-H, 4-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,1 (CH<sub>3</sub>), 22,7; 25,9; 29,3; 31,7 (CH<sub>2</sub>), 69,3 (OCH<sub>2</sub>), 106,8; 122,8; 123,4; 126,2; 127,0 (aromat. CH), 124,3; 129,1; 129,6; 149,6 (aromat. C<sub>q</sub>). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 428 (86) M<sup>+</sup>, 344 (19), 260 (100), 231 (18), 214 (10), 43 (18).

C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> Ber.: C 84,07 H 8,47  
(428,61) Gef.: C 84,09 H 8,36.

#### 2,11-Dibrom-6,7-bis(*n*-hexyloxy)triphenylen (**20b**)

Zu 10,0 g (23,3 mmol) **19b**, je einer Spatelspitze Eisenpulver und Iod in 250 ml Dichlormethan werden bei –5 °C aus einem Feindosiertrichter 15,02 g (94,0 mmol) Brom in 100 ml Dichlormethan zugetropft. Nach 24 h Rühren bei –5 bis +5 °C wird wie bei **9** aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird aus Me-

thanol umkristallisiert. Ausb. 12,3 g (90%), farbloser Feststoff. *F.* 137 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,92 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,38 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,56 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4,20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7,65 (m, 2H, 3-H, 10-H), 7,84 (s, 2H, 5-H, 8-H), 8,24 (m, 2H, 4-H, 9-H), 8,56 (d, 2H, 1-H, 12-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,0 (CH<sub>3</sub>), 22,6; 25,8; 29,3; 31,7 (CH<sub>2</sub>), 69,3 (OCH<sub>2</sub>), 106,4; 124,3; 125,9; 130,3 (aromat. CH), 120,3; 123,4; 128,4; 129,3; 150,0 (aromat. C<sub>q</sub>). – FD-MS (5 kV): *m/z* (%) = 586 (100) M<sup>+</sup>, Br<sub>2</sub>-Muster. C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Ber.: C 61,45 H 5,84 Br 27,25 (586,42) Gef.: C 61,25 H 5,97 Br 26,97.

#### 2,3,6,7-Tetrabrom-10,11-di-*n*-hexyltriphenylen (21a)

Zu 200 ml Dichlormethan gibt man 5,3 g (13,4 mmol) **19a**, je eine Spatelspitze Eisenpulver und Iod, kühlt auf 0 °C und tropft unter Rühren 10,71 g (67,0 mmol) Brom in 100 ml Dichlormethan hinzu. Nach 3 h bei Raumtemperatur erfolgt die Aufarbeitung wie bei **9**. Ausb. 6,2 g (65%), farbloser Feststoff, *F.* 147 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,94 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,40 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,78 (t, 4H, α-CH<sub>2</sub>), 7,85; 8,06; 8,33 (3 s, 6H, aromat. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,2 (CH<sub>3</sub>), 22,8; 29,7; 31,3; 31,8; 33,3 (CH<sub>2</sub>), 122,7; 127,1; 127,3 (aromat. CH), 124,1; 125,5; 129,6; 141,7 (teilweise überlagerte aromat. C<sub>q</sub>). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 712 (100), M<sup>+</sup>, – Br<sub>4</sub>-Muster, 633 (11), 571 (69), 491 (11), 411 (22), 54 (30), 43 (38). C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>Br<sub>4</sub> Ber.: C 50,59 H 4,53 Br 44,88 (712,21) Gef.: C 50,75 H 4,71 Br 44,65.

#### 1,4,7,10-Tetrabrom-2,3-bis(*n*-hexyloxy)triphenylen (21b)

Die Bromierung von **20b** kann wie bei **19b** → **20b** durchgeführt werden. Alternativ kann AlCl<sub>3</sub> als Lewis-Katalysator und THF als HBr-Fänger verwendet werden. Die bei **20b** beschriebene Aufarbeitung ergibt einen farblosen Feststoff, der aus Methanol/Ethanol (1:1) umkristallisiert wird. Ausb. 40%, *F.* 182 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,90 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,35 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,86 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4,09 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7,62 (m, 2H, 6-H, 11-H), 8,45 (m, 2H, 8-H, 9-H), 8,99 (m, 2H, 5-H, 12-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,0 (CH<sub>3</sub>), 22,6; 25,7; 30,2; 31,6 (CH<sub>2</sub>), 74,3 (OCH<sub>2</sub>), 126,0; 129,3; 129,4 (aromat. CH), 113,5; 122,3; 128,2; 129,2; 131,1; 150,6 (aromat. C<sub>q</sub>). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 744 (7), M<sup>+</sup>, Br<sub>4</sub>-Muster, 576 (22), 53 (14), 43 (100). C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> Ber.: C 48,42 H 4,33 Br 42,95 (744,21) Gef.: C 48,40 H 4,22 Br 42,44.

#### *syn/anti*-1,4:11,14-Diepoxy-7,8-di-*n*-hexyl-1,4,11,14-tetrahydrobenzo[*h*]pentaphen (23a)

Unter Argon tropft man bei –60 °C zu 2,0 g (2,8 mmol) **21a** in 100 ml frisch destilliertem Furan (93,9 g, 1,38 mol) eine Lösung von Butyllithium in 100 ml Hexan, die aus 30 ml 1,6M BuLi (48 mmol) in Hexan durch Verdünnen hergestellt wurde. Nach 24 h Rühren bei dieser Temperatur bricht man die Reaktion durch Zugabe von 20 ml Methanol ab. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingeeignet und an Kieselgel (70 × 2,5 cm) mit einem Lösungsmittelgradienten von reinem Toluol bis reinem Essigester chromatographiert. Das dunkelgelbe Produkt (296 mg, 20%) erstarrt wachsartig und kann ohne weitere

Reinigung verwendet werden. (Die Verbindung ist thermisch empfindlich und lichtempfindlich und zersetzt sich beim Versuch der Umkristallisation; auf eine Elementaranalyse wurde daher verzichtet). – IR(KBr): *v*/cm<sup>-1</sup> = 2915, 1460, 1295, 905, 725. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,94 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,40 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1,73 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,81 (m, 4H, α-CH<sub>2</sub>), 5,90; 5,93 (m, 4H, 1-H, 4-H, 11-H, 14-H), 7,03; 7,06 (m, 4H, 2-H, 3-H, 12-H, 13-H), 8,26; 8,27; 8,32; 8,38; 8,44; 8,47 (6 s, 6H, aromat. H). Die Integration ergibt ein *syn/anti*-Verhältnis von ungefähr 1:1. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14,0 (CH<sub>3</sub>), 22,6; 29,5; 31,3; 31,7; 33,0 (CH<sub>2</sub>), 82,3; 82,3 (C-1, 4, 11, 14), 114,6; 114,6; 122,9 (6 überlagerte aromat. CH), 126,9; 127,2; 127,3; 127,9; 139,5; 139,6; 145,6; 145,7; 145,8 (12 überlagerte aromat. C<sub>q</sub>) 142,2/142,2 (C-2, 3, 12, 13). – FD-MS (5 kV): *m/z* (%) = 529 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

#### 5,24:6,23:13,20,14:19-Tetraepoxy-9,10-di-*n*-hexyl-2,3,16,17-tetrakis(*n*-hexyloxy)-5,5a,6,13,13a,14,19,19a,20,23,23a,24-dodecahydrobenzo[*l*]nonaphen (24a)

Unter Argon erhitzt man 100 mg (0,19 mmol) **23a** und 304 mg (0,42 mmol) **13** in 50 ml Toluol zum Rückfluß und verfolgt den Reaktionsablauf mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (Kieselgel/Essigester). Zur Aufarbeitung dient die Chromatographie an einer Kieselgelsäule (50 × 1,5 cm) mit einem Lösungsmittelgradienten von reinem Toluol zu reinem Essigester. Man isoliert 172 mg (78%) farbloses Öl, das sich bei Lichteinwirkung dunkel färbt. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,91 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1,35 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1,48 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1,79 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 2,84 (m, 8H, 5a-H, 13a-H, 19a-H, 23a-H und 9-CH<sub>2</sub>, 10-CH<sub>2</sub>), 4,01 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4,89; 4,90; 4,91; 4,93; 5,33 ("s", 8H, 5-H, 6-H, 13-H, 14-H, 19-H, 20-H, 23-H, 24-H), 6,95; 6,96; 7,31; 7,32; 7,34; 8,26; 8,28; 8,30; 8,35; 8,38 (s, überlagert, 10H, 1-H, 4-H, 7-H, 8-H, 11-H, 12-H, 15-H, 18-H, 21-H, 22-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 13,8; 13,9 (CH<sub>3</sub>), 22,5; 25,4; 25,5; 25,6; 29,3; 29,4; 31,3; 31,4; 31,5; 31,7; 33,0 (teilweise überlagerte CH<sub>2</sub>), 50,2; 50,2; 50,2; 50,5 (C-5a, 13a, 19a, 23a), 69,3; 69,9 (OCH<sub>2</sub>), 77,4; 77,6; 80,2; 80,4 (C-5, 6, 13, 14, 19, 20, 23, 24), 107,9; 113,1; 113,2; 123,1; 126,8; 128,2; 128,3; 128,3; 128,7; 128,8; 129,5 (teilweise überlagerte aromat. CH), 127,8; 128,3; 128,4; 128,5; 135,8; 136,2; 139,9; 140,0; 140,0; 145,4; 145,6; 145,7; 147,6; 148,7; 148,8 (teilweise überlagerte aromat. C<sub>q</sub>). – FD-MS (5 kV): *m/z* (%) = 1165 (100) M<sup>+</sup>. C<sub>78</sub>H<sub>100</sub>O<sub>8</sub> Ber.: C 80,37 H 8,65 (1165,65) Gef.: C 79,99 H 8,85.

## References

- [1] Siehe z.B.: a) A. Mayer, H. Meier, J. prakt. Chem. **1997**, 339, 679 und dort zitierte Literatur; b) M. Löffler, A.-D. Schlüter, K. Geblar, W. Saenger, J.-M. Toussaint, J.-L. Brédas, Angew. Chem. **1994**, 106, 2281; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1994**, 33, 2209; c) M. Pollmann, K. Müllen, J. Am. Chem. Soc. **1994**, 116, 2318; d) P. R. Ashton, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, Synthesis **1993**, 221; e) A.-D. Schlüter, Adv. Mater. **1991**, 3, 282; f) S. Wegener, K. Müllen, Macromolecules **1993**, 26, 3037; g) U. Fahrenstich, K.-H. Koch, M. Pollmann, U. Scherf, M. Wagner, S. Wegener, K. Müllen, Macromol. Chem. Macromol. Symp. **1992**, 54/55, 465; h) P. R. Ashton, G. R. Brown, N. S. Isaacs, D. Giuffrida, F. H.

- Kohnke, J. P. Mathias, A. M. Z. Slawin, D. R. Smith, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6330;  
i) P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, C. M. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 966;  
j) W. C. Christopfel, L. L. Miller, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3681;  
k) J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1341
- [2] H. Meier, B. Rose, D. Schollmeyer, *Liebigs Ann.* **1997**, 1173  
[3] H. Meier, B. Rose, *Liebigs Ann.* **1997**, 663  
[4] A. Suzuki, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 213  
[5] L. Lin, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Pointdexter, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3769  
[6] A. Liepa, R. E. Summons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 826  
[7] Vgl. auch B. Mohr, V. Enkelmann, G. Wegner, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 635  
[8] B. Rose, Dissertation, Universität Mainz 1996  
[9] Vgl. die Untersuchungen zur Stereochemie in Lit. [3]  
[10] L. F. Fieser, M. J. Haddadin, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 1599  
[11] J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1762  
[12] R. Packe, V. Enkelmann, A.-D. Schlüter, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 2829  
[13] E. Klingsberg, *Synthesis* **1972**, 29  
[14] Vgl. auch T. Sauer, G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *162*, 97  
[15] G. Rauchschalbe, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1094  
[16] Vgl. M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1054, 1060  
[17] H. Meier in Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", Bd. IV/5a, S. 511, G. Thieme, Stuttgart 1975  
[18] Über die LC-Eigenschaften und die Photoleitfähigkeit wird an anderer Stelle berichtet.  
[19] Die Stufe der Dibromverbindung **20a** läßt sich durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachweisen; eine Isolierung erübrigt sich.

Korrespondenzanschrift:  
Prof. Dr. H. Meier  
Institut für Organische Chemie  
der Johannes Gutenberg-Universität  
J.-J.-Becherweg 18-22  
D-55099 Mainz