

Full Paper

Erweiterte Konjugation in unsymmetrischen Stilbenylsquarainen

Herbert Meier, Ralf Petermann und Uta Dullweber

Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, Institut für Organische Chemie

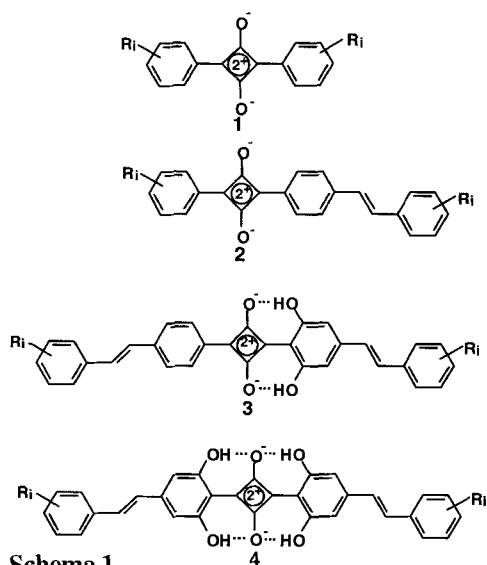
Eingegangen am 7. Juli bzw. 8. September 1998

Extended Conjugation in Stilbenylsquaraines

Abstract. Unsymmetrical 1-aryl-3-stilbenylsquaraines **2a–e** and 1,3-bis(stilbenyl)squaraines **3a–c** were prepared by CC coupling reactions of the corresponding substituted arenes with derivatives of squaric acid (Schemes 2 and 3). Dialkylamino and alkoxy groups enhance the solubility of these dyes

and enlarge the intramolecular charge transfer of these donor–acceptor–donor systems. The extended conjugation of the stilbene units – in comparison with arene building blocks – leads to significant bathochromic shifts in the Vis/NIR absorption spectra.

Die Squaraine **1** [1], 1,3-diarylstibuierte Derivate der Quadratsäure, besitzen als Farbstoffe oder Pigmente technische Bedeutung in der Elektrophotographie [2], der optischen Datenspeicherung [3], der nicht-linearen Optik [4–7], der Solarenergie-Konversion [8] und als Fluoreszenzmarker [9].



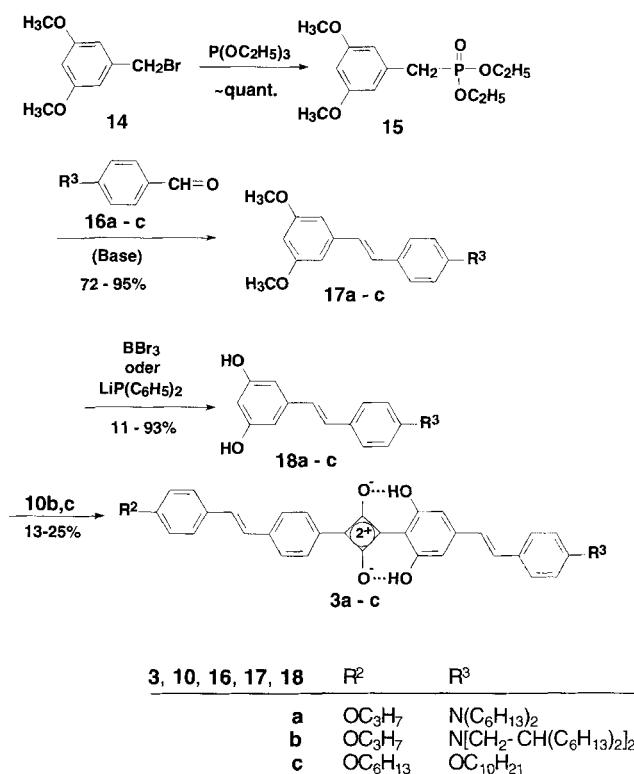
Schema 1

Der Ersatz der Arylreste durch Stilbenylreste [6, 7, 10, 11] erweitert die Konjugation in diesen Donor–Akzeptor–Donor-Systemen und kann so in den UV/Vis-Spektren zu einem starken bathochromen und hyperchromen Effekt führen. Die Absorption wird aus dem sichtbaren Spektralbereich in das NIR-Gebiet verschoben. Außer dem Strukturtyp **2** sind insbesondere Moleküle vom Typ **3** und **4** interessant, da die orthoständigen Hydroxygruppen die Elektronendichte in den Donorsegmenten vergrößern, und die zwei bzw. vier intramolekularen Wasserstoffbrücken die Stabilität der Verbindungen erhöhen. Als periphere Reste R_i ($i = 1–3$) an den in Schema 1 zusammengestellten Systemen **1–4** kommen vor allem *p*- und *m*-ständige Alkoxy- und Dialkylamino-Gruppen in Frage.

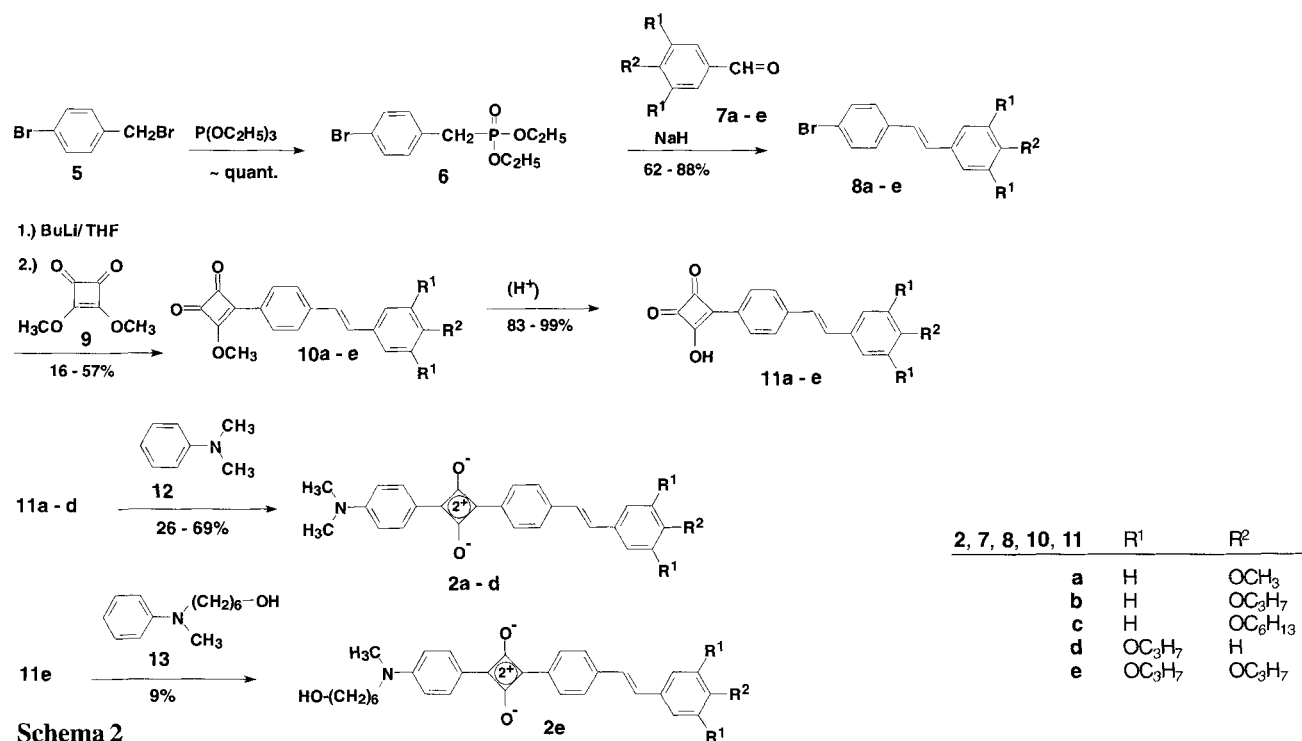
Vor kurzem haben wir ausführlich über die symmetrischen Verbindungen **4** berichtet [10]. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Verbindungen **2** und **3** beschrieben werden. Die Synthese der Reihe **2a–e** beginnt mit der Herstellung des Phosphonesters **6**, der in einer Arbuzov-Reaktion aus 4-Brom-(brommethyl)benzol (**5**) gebildet wird. Die Wittig–Horner-Reaktion von **6** mit den substituierten Benzaldehyden **7a–e** führt zu den Stilbenen **8a–e**, die nach der Reinisolierung ausschließlich in der (*E*)-Konfiguration vorliegen. Durch Brom–Lithium-

Austausch entstehen metallorganische Zwischenstufen, die spontan mit zugesetztem Quadratsäuredimethylester (**9**) reagieren. Die 3-Methoxy-4-stilbenylcyclobutendione (Semiquadratsäurederivate) **10a–e** werden zu **11a–e** hydrolysiert und mit *N,N*-Dimethylanilin (**12**) oder mit 6-(*N*-Methylanilino)hexanol (**13**) gekuppelt. Die Semiquadratsäuren **11a–e** greifen elektrophil die aromatischen Amine **12** und **13** in *p*-Stellung an; sie selbst reagieren dabei selektiv in der 4-Position. Das Amin **13** wurde eingesetzt, um eine OH-Gruppe als funktionelle Gruppe für die Anbindung des Farbstoffs bei Fluoreszenzmarkierungen zu haben. Die Ausbeuten an **2e** sind jedoch bei der Verwendung von **13** als bifunktionellem Nucleophil unbefriedigend; außerdem erwies sich **2e** als thermisch wenig stabil im Vergleich zu den übrigen Produkten **2a–d**.

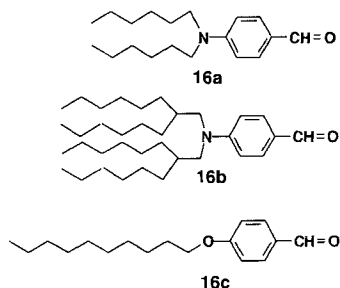
Auch bei der Herstellung der Squaraine **3a–c** werden zunächst die Stilbene **17a–c** aufgebaut. Es empfiehlt sich, die für die Wasserstoffbrücken benötigten OH-Gruppen zu schützen. Ester-, Allyl- und Silylschutzgruppen haben sich nicht oder nur mäßig bewährt. Die Synthesesequenz (Schema 3) startet daher mit 3,5-Dimethoxy-(brommethyl)benzol (**14**). Über den quantitativ erhaltenen Phosphonsäureester **15** werden in Wittig-Horner-Reaktionen mit den Aldehyden **16a–c** die (*E*)-Stilbene **17a–c** erhalten. Die Spaltung der Methyl-ether gelingt bei **17a,b** mit Bortribromid in sehr guten Ausbeuten. Bei **17c** muß diese Spaltung in Gegenwart von *n*-Decyloxygruppen durchgeführt werden. Lithiumdiphenylphosphid gewährleistet diese Selektivität – man



Schema 3



Schema 2



Schema 4

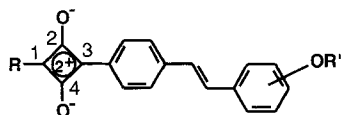
muß allerdings eine mäßige Ausbeute von 11% in Kauf nehmen. Die CC-Kupplungen der Dihydroxyverbindungen **18a–c** an die Semiquadratsäuren **10b,c** führt dann zu den Zielverbindungen **3a–c**.

Die Reste R^3 wurden so gewählt, daß lange Alkylketten die Löslichkeit der Squaraine **3a–c** heraufsetzen. Bei der Herstellung von **16a,b** (Schema 4) wird Anilin am N-Atom doppelt alkyliert und anschließend in 4-Stellung carbonyliert. Bei dem sterisch sehr anspruchsvollen System **16b** ist die zweifache Alkylierung relativ langwierig.

Squaraine bilden im festen Zustand grüne bis blaue, metallisch glänzende Kristalle. In den IR-Spektren treten die typischen Carbonylbanden, wie sie zum Beispiel bei den Semiquadratsäuren bei 1790 cm^{-1} beobachtet werden, nicht auf. Hier ist bei der Messung in KBr eine breite und intensive Bande zwischen 1590 und 1640 cm^{-1} zu sehen.

Während die bisher synthetisierten Bis(stilbenyl)squaraine [10, 11] nur eine sehr geringe Löslichkeit besitzen, sind die hier vorgestellten Substanzen (mit Ausnahme von **3c**) so gut löslich, daß $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhalten werden können. Es gelang sogar, von den Squarainen **2c** und **3b** $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zu messen. In den in CDCl_3 aufgenommenen Protonenresonanzspektren von **3a** und **3b** sind die Signale der OH-Protonen bei $\delta/\text{ppm} = 12.84 \pm 0.03$ zu erkennen, was die starken Wasserstoffbrückenbindungen zu dem am Vierring befindlichen Sauerstoffatomen belegt. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zeigen sich zwischen **2** und **3** große Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Vierringkohlenstoffatome C-1 und C-3 (Tab. 1). Die Reso-

Tab. 1 $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Verbindungen **2d** und **3b** (δ -Werte, gemessen in CDCl_3)



Verbindung	C-1	C-2,4	C-3
2d	198,4	183,0	184,9
3b	187,8	182,8	167,9

nanzen der sauerstofftragenden Atome C-2 und C-4 liegen entgegen der Erwartung nicht bei tiefstem Feld, sondern die Signale der Atome C-1 auf der Seite der Amin substituenten. Die exakte Zuordnung gelingt durch long-range ^{13}C , ^1H -Shiftkorrelationen.

Das Absorptionsverhalten ist für die Anwendung der Squaraine eine der wichtigsten Eigenschaften. Es konnte gezeigt werden, daß sich das Absorptionsmaximum durch Konjugationsverlängerung bei symmetrischen Squarainen bis in den NIR-Bereich verschieben läßt [10]. Die UV/Vis/NIR-Spektren der hier vorgestellten unsymmetrischen Systeme **2** zeigen Absorptionsmaxima, die zwischen $\lambda_{\text{max}} = 614 - 627\text{ nm}$ liegen. Deutlich zu erkennen ist die bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima der Verbindungen **3** mit verlängerter Konjugation (Tab. 2). Vergleicht man die Moleküle **3a** bzw. **3b** mit einem von Chen und Marder synthetisierten Monostilbenylsquarain [7], so unterscheiden diese sich, abgesehen von den Substituenten am Stickstoff und am Sauerstoff, nur durch das verlängerte konjugierte System. Die dadurch bewirkte bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums beträgt $\Delta\lambda = 50\text{ nm}$ bei **3a** und $\Delta\lambda = 60\text{ nm}$ bei **3b**.

Beim Vergleich von **2b** mit **3a** bzw. **3b** ergibt sich sogar eine Verschiebung von $\Delta\lambda = 155$ bzw. 165 nm , wobei allerdings der Einfluß der Hydroxygruppen nicht unberücksichtigt bleiben darf. Dieses Ergebnis liefert einen weiteren Beweis dafür, daß sich durch Konjugationsverlängerung das Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen verschiebt und somit der $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang nicht im zentralen Vierring lokalisiert ist, wie von Bigelow und Freund [12] postuliert wurde. Vergleicht man die bisher bekannten symmetrischen Bis(stilbenyl)squaraine [10] mit den Verbindungen **3a** und **3b**, so ist ebenfalls eine noch weitergehende Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren Wellenlängen hin festzustellen. Dies dürfte darauf zurückgehen, daß Dialkylaminosubstituenten stärker elektronenschiebend wirken als Alkoxy substituenten. Tab. 2 enthält eine Zusammenstellung der Absorptionsmaxima von **2a–e** und **3a–c** in Chloroform. Die Extinktionskoeffizienten liegen in allen Fällen zwischen $1,3$ und $2,0 \cdot 10^5\text{ l/mol}\cdot\text{cm}$. Die Spektren der Verbindungen **3a** und **3b** zeigen in Chloroform eine stark verbreiterte Absorptionsbande, wohingegen die entsprechenden Messungen in Cyclohexan [$\lambda_{\text{max}} = 732\text{ nm}$ (**3a**) und 738 nm (**3b**)] die für

Tab. 2 UV/Vis/NIR-Absorptionsmaxima der Squaraine **2a–e** und **3a–c**, gemessen in Chloroform

Verbindung	λ_{max} (nm)	Verbindung	λ_{max} (nm)
2a	624	2e	626
2b	626	3a	781
2c	627	3b	791
2d	614	3c	683

Squaraine typische schmale Bandenform zeigen. Der Grund für dieses Verhalten konnte noch nicht geklärt werden.

Charakteristisch für die Squaraine erweisen sich die Elektronenstoß-Ionisations-Massenspektren (EI). Es werden Ionen mit einer höheren Masse als die des Moleküls beobachtet. Law führte dies auf die Anlagerung von H und CHR-Molekülfragmenten an das Molekülion zurück [13]. Auf diese Weise treten im Massenspektrum Signale von Ionen wie $[M^+ + 2H]$ oder $[M^+ + CHR]$ auf.

Das FD-MS-Spektrum von Verbindung **3b** zeigt ein Signal, das bei der doppelten Molekülmasse auftritt. Dies ist auf ein Dimer zurückzuführen. Squaraine besitzen ein hohes Aggregationsvermögen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es gelungen ist, unsymmetrische Squaraine durch Synthese von Semiquadratsäuren und einer anschließenden Kondensationsreaktion herzustellen. Die verlängerte Konjugation bewirkt eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums, die teilweise bis in den NIR-Bereich reicht. Die neuen Squaraine besitzen eine mäßig gute Löslichkeit und weisen, mit Ausnahme von **2e**, auch in Lösung eine relativ hohe Stabilität auf.

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

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Schmelzpunktapparat gemessen und sind unkorrigiert. Zur UV/Vis/NIR-Spektroskopie diente das MCS 224/234 Diodenarray-Spektrometer der Firma Zeiss. Die Aufnahme der IR-Spektren als KBr-Preßlinge oder in reiner Phase erfolgte mit einem Beckman Acculab 4-Spektrometer. Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an den Bruker-Geräten AM 400 und AM 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. LD-ICR-FTMS Spektren wurden bei der Firma IBM mit einem Gerät FTMS-2001 der Firma Finnigan gemessen.

4-Brombenzylphosphonsäurediethylester (**6**) [10]

75,0 g (0,30 mol) 4-Brom-(brommethyl)benzol **5** und 49,8 g (0,30 mol) Triethylphosphit werden 2,5 h unter Rückfluß erhitzt. Das dabei entstehende Bromethan wird über eine Liebigapparatur abdestilliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Vakuumdestillation. Ausb. 74,63 g (81%) farblose Flüssigkeit, *Kp.* 120 °C/0,005 Torr. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 1,19$ (t, 6H, CH_3), 3,03 (d, 2H, CH_2), 3,96 (m, 4H, OCH_2), 7,37/7,11 (AA'BB', 4H, arom. H).

$C_{11}H_{16}BrO_3P$ Ber.: C 43,02 H 5,25 P 10,08 Br 26,02
(307,1) Gef.: C 42,87 H 5,22 P 10,33 Br 25,92.

Synthese der alkoxysubstituierten Aldehyde **7a–e** und **16c**

4-Methoxybenzaldehyd (**7a**) ist käuflich. Die Synthesen von 4-*n*-Propoxybenzaldehyd (**7b**) [14], 4-*n*-Hexyloxybenzaldehyd (**7c**) [15] und 4-*n*-Decyloxybenzaldehyd (**16c**) [16] erfolgen wie in der Literatur beschrieben. Die Arbeitsvorschrift für **16c** kann auf die Herstellung von 3,5-Di(*n*-propoxy)benzaldehyd (**7d**) und 3,4,5-Tri(*n*-propoxy)benzaldehyd (**7e**) übertragen werden. Die entsprechenden Hydroxybenzoesäureethylester werden im ersten Schritt in Propoxybenzoesäureethylester übergeführt. Anschließend erfolgt die Reduktion der Ester zu den entsprechenden Benzylalkoholen mittels $LiAlH_4$. Durch Oxidation mit DDQ werden dann die propoxysubstituierten Benzaldehyde erhalten.

3,5-Di(*n*-propoxy)benzoesäureethylester

Ausb. 75%; farblose Flüssigkeit, *Kp.* 115 °C/0,04 Torr. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 1,01$ (t, 6H, Propoxy- CH_3), 1,36 (t, 3H, Ethyl- CH_3), 1,78 (m, 4H, CH_2), 3,91 (t, 4H, OCH_2 der Propoxygruppe), 4,23 (q, 2H, OCH_2), 6,62 (t, 1 H, arom. H), 7,14 (d, 2H, arom. H).

$C_{15}H_{22}O_4$ Ber.: C 68,42 H 7,27
(266,3) Gef.: C 68,39 H 7,33.

3,5-Di(*n*-propoxy)benzylalkohol

Ausb. 80%; farbloser Feststoff, *Fp.* 63 °C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 0,99$ (t, 6H, CH_3), 1,78 (m, 4H, CH_2), 3,87 (t, 4H, OCH_2), 4,58 (s, 2H, CH_2OH), 6,35 (t, 1H, arom. H), 7,47 (d, 2H, arom. H).

$C_{13}H_{20}O_3$ Ber.: C 69,61 H 8,98
(224,3) Gef.: C 69,52 H 9,01.

3,5-Di(*n*-propoxy)benzaldehyd (**7d**)

Ausb. 79%; farblose Flüssigkeit, *Kp.* 116 °C/0,03 Torr. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 1,02$ (t, 6H, CH_3), 1,80 (m, 4H, CH_2), 3,93 (t, 4H, OCH_2), 6,68 (t, 1H, arom. H), 6,96 (d, 2H, arom. H), 9,86 (s, 1H, CHO).

$C_{13}H_{18}O_3$ Ber.: C 70,24 H 8,16
(222,3) Gef.: C 70,23 H 8,14.

3,4,5-Tri(*n*-propoxy)benzoesäureethylester

Ausb. 81%; farblose Flüssigkeit, *Kp.* 133 °C/0,05 Torr. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 1,01/1,03$ (2 t, 9H, Propoxy- CH_3), 1,36 (t, 3H, CH_3), 1,82 (m, 6H, CH_2), 3,98/3,97 (2 t, 4H, OCH_2 der Propoxygruppen), 4,33 (q, 2H, OCH_2), 7,24 (s, 2H, arom. H).

$C_{18}H_{28}O_5$ Ber.: C 66,64 H 8,70
(324,4) Gef.: C 66,43 H 8,43.

3,4,5-Tri(*n*-propoxy)benzylalkohol

Ausb. 99%; farbloser Feststoff, *Fp.* 30 °C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 1,04/1,03$ (2 t, 9H, CH_3), 1,79 (m, 6H, CH_2), 3,93/3,92 (2 t, 6H, OCH_2), 4,58 (s, 2H, CH_2OH), 6,55 (s, 2H, arom. H).

$C_{16}H_{26}O_4$ Ber.: C 68,06 H 9,28
(282,3) Gef.: C 68,08 H 9,12.

3,4,5-Tri(*n*-propoxy)benzaldehyd (**7e**)

Ausb. 81%; schwach gelbe Flüssigkeit. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 1,03/1,01$ (2 t, 9H, CH_3), 1,79 (m, 6H, CH_2), 3,98/4,02 (2 t, 6H, OCH_2), 7,06 (s, 2H, arom. H), 9,86 (s, 1H, CHO).

$C_{16}H_{24}O_4$ Ber.: C 68,55 H 8,63
(280,3) Gef.: C 68,59 H 8,72.

Synthese der *N,N*-Dialkylaniline als Vorstufen der Aldehyde **16a,b** und des Anilinderivats **13**

N,N-Di(*n*-hexyl)anilin

Die Synthese erfolgt wie in Lit. [17] beschrieben. Ausb. 63%; Öl. –¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 0,93 (t, 6H, CH₃), 1,34–1,60 (m, 16H, CH₂), 3,27 (t, 4H, NCH₂), 6,64 (m, 3H, arom. H), 7,22 (m, 2H, arom. H).

7-Brommethyltridecan

Zu 85,8 g (0,40 mol) des nach Lit. [18] hergestellten 2-*n*-Hexyloctanols werden 39,1 g (0,40 mol) Ammoniumbromid, 11,1 ml konz. Schwefelsäure und 45 ml konz. HBr gegeben und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit K₂CO₃ neutralisiert, zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation (*K_p*: 76 °C/0,002 Torr). Ausb. 93,2 g (84%); farblose Flüssigkeit. –¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 0,87 (t, 6H, CH₃), 1,1–1,4 (m, 20H, CH₂), 1,56 (m, 1H, CH), 3,43 (d, 2H, CH₂Br). –¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,1 (CH₃), 22,7, 26,5, 29,5, 31,8, 32,6, (CH₂), 39,5, 39,7 (CH₂Br, CH).
C₁₄H₂₉Br Ber.: C 60,64 H 10,53 Br 28,82
(277,3) Gef.: C 60,45 H 10,55 Br 29,01.

N,N-Bis(2-*n*-hexyloctyl)anilin

31,06 g (112 mmol) 7-Brommethyltridecan, 5,21 g (56,0 mmol) Anilin und 10,0 g KOH werden 5 d bei 170 °C erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit Petrolether (40–70 °C) versetzt und filtriert. Die Reinigung erfolgt durch Filtration an Kieselgel (11 × 15 cm) mit einer Mischung von Petrolether (40–70 °C) und Toluol im Verhältnis 20:1. Ausb. 3,53 g (13%) [19] farblose Flüssigkeit. –IR (rein): ν/cm⁻¹ = 2950, 2910, 2840, 1590, 1440, 740. –¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 0,87 (t, 12H, CH₃), 1,1–1,4 (m, 40H, CH₂), 1,81 (m, 2H, CH), 3,17 (d, 4H, NCH₂), 6,63 (m, 3H, arom. H), 7,17 (t, 2H, arom. H). –¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,1 (CH₃), 22,7/26,5/29,9/31,7/31,9/35,4 (CH), 56,9 (NCH₂), 112,9 (C-2/C-6), 115,1 (C-4), 128,9 (C-3/C-5), 148,6 (C_q, Phenyl). –EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 485 (4, M⁺), 302 (100), 120 (30).

C₃₄H₆₃N Ber.: C 84,13 H 13,08 N 2,88
(485,4) Gef.: C 84,54 H 13,49 N 2,98.

6-(*N*-Methyl-*N*-phenylamino)-1-hexanol (**13**) [20]

21,7 ml (21,5 g, 0,20 mol) *N*-Methylanilin und 26,6 ml (27,2 g, 0,20 mol) 6-Chlorhexanol werden bei 90 °C 2 d lang gerührt, wobei der Reaktionsverlauf ¹H-NMR-spektroskopisch kontrolliert wird. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation. Ausb. 60%; farblose Flüssigkeit. *K_p*: 135 °C/0,005 Torr. –¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,32–1,53 (m, 8H, CH₂), 2,96 (s, 3H, NCH₃), 3,30 (t, 2H, NCH₂), 3,58 (t, 2H, CH₂OH), 6,97 (m, 3H, arom. H), 7,28 (m, 2H, arom. H).

C₁₃H₂₁NO Ber.: C 75,32 H 10,21 N 6,76
(207,3) Gef.: C 75,06 H 9,91 N 6,77.

3,5-Dimethoxybenzyl-phosphonsäurediethylester (**15**)

Die Herstellung erfolgt wie in Lit. [10] beschrieben. Das Produkt wurde jedoch durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausb. 93%; farblose Flüssigkeit. *K_p*: 120–125 °C/0,005 Torr. –¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,22 (t, 6H, CH₃), 3,05 (d, 2H, CH₂), 4,00 (m, 4H, OCH₂), 3,74 (s, 6H, OCH₃), 6,31 (t, 1H, arom. H), 6,41 (d, 2H, arom. H).

C₁₃H₂₁O₅P Ber.: C 54,16 H 7,34 P 10,75
(288,2) Gef.: C 53,87 H 7,31 P 10,63.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Dialkylaminobenzaldehyde **16a,b**

Eine Lösung von 25,0 mmol des entsprechend substituierten Anilins in 15 ml DMF (13,2 g, 180,0 mmol) wird auf 0 °C gekühlt. Die Zugabe von 3,83 g (25,0 mmol) POCl₃ erfolgt so, daß die Temperatur nicht über 20 °C steigt. Anschließend wird 1 h bei Raumtemperatur und 3 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abbruch der Reaktion mit Wasser wird die Lösung durch Zugabe von KOH neutralisiert und dreimal mit Diethylether extrahiert.

4-(*N,N*-Dihexylamino)benzaldehyd (**16a**)

Die Reinigung erfolgt durch Filtration an Kieselgel (8 × 12 cm) mit einer Mischung von Toluol und Essigsäureethylester im Verhältnis 20:1. Ausb. 78%; gelbe Flüssigkeit, IR (rein): ν/cm⁻¹ = 2960, 2910, 2840, 1690, 1590, 1320, 1170. –¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 0,94 (t, 6H, CH₃), 1,3–1,6 (m, 16H, CH₂), 3,30 (t, 4H, NCH₂), 6,60/7,66 (AA'BB', 4H, arom. H), 9,66 (s, 1H, CHO). –¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,0 (CH₃), 22,6/26,7/27,1/31,6 (CH₂), 51,1 (NCH₂), 110,7 (C-3, C-5), 124,5 (C-1), 132,2 (C-2, C-6), 152,6 (C-4), 189,9 (CHO). –EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 289 (1, M⁺), 212 (22), 83 (100).

C₁₉H₃₁NO Ber.: C 78,83 H 10,79 N 4,85
(289,5) Gef.: C 78,91 H 10,83 N 4,83.

4-[*N,N*-Bis(2-*n*-hexyloctyl)amino]benzaldehyd (**16b**)

Die Reinigung erfolgt durch Filtration am Kieselgel (9 × 10 cm) mit einer Mischung von Petrolether (40–70 °C) und Essigsäureethylester im Verhältnis 10:1. Ausb. 90%; schwach gelbe Flüssigkeit. –IR (rein): ν/cm⁻¹ = 2950, 2920, 2840, 1675, 1590, 1510, 1460, 1230, 1165. –¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 0,85 (t, 12H, CH₃), 1,1–1,4 (m, 40H, CH₂), 1,56 (m, 2H, CH), 3,27 (t, 4H, NCH₂), 6,64/7,67 (AA'BB', 4H, arom. H), 9,68 (s, 1H, CHO). –¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,1 (CH₃), 22,7/26,4/29,8/31,5/31,8 (CH₂), 35,6 (CH), 56,7 (NCH₂), 111,6 (C-3, C-5), 124,5 (C-1), 131,9 (C-2, C-6), 152,9 (C-4), 190,0 (CHO). –EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 514 (5, M⁺), 330 (100).

C₃₅H₆₃NO Ber.: C 81,81 H 12,36 N 2,73
(513,8) Gef.: C 81,51 H 12,32 N 2,73.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Stilbene **8a–e** und **17a–c**

Die Horner-Reaktion zum Aufbau der olefinischen Doppelbindung wird entweder mit NaH in 1,2-Dimethoxyethan (DME) (Variante a) oder mit NaOCH₃ in *N,N*-Dimethylformamid (Variante b) durchgeführt.

a) 3,6 g (90 mmol) NaH (60%, in Paraffinöl) werden in 150 ml wasserfreiem DME suspendiert. Anschließend tropft man eine Lösung von 30 mmol des entsprechenden Phosphonsäureesters **6** bzw. **15** in 30 ml DME hinzu. Nach 10 min erfolgt die Zugabe einer Lösung von 30 mmol des entsprechenden Benzaldehyds **7a–e** bzw. **16a–c** in 30 ml DME. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Wasser fällt das Stilben aus. Man saugt die gelblichen Kristalle ab und wäscht mit Wasser.

b) 30 mmol des Phosphonats werden in 200 ml wasserfreiem DMF gelöst und mit 4,8 g (90,0 mmol) Natriummethylat versetzt. Man kühlt auf 0 °C und fügt 30 mmol des entsprechenden Benzaldehyds hinzu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 5 h auf 100 °C erhitzt. Durch Zugabe eines Methanol/Wasser-Gemisches (1:2) fällt das Stilben aus. Man saugt das Produkt unter Waschen mit Wasser ab.

(E)-1-(4-Bromphenyl)-2-(4-methoxyphenyl)ethen (8a)

Nach Filtration an Kieselgel (8 × 20 cm) werden farblose Kristallplättchen erhalten. Ausb. 88% (Variante a); *Fp.* 199 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2920, 1590, 1500, 1260, 1170, 970, 830. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 3,81 (s, 3H, CH₃), 6,87/7,00 (AB, ³J = 16,3 Hz, 2H, olef. H), 7,42/6,88 (AA'BB', 4H, arom. H), 7,44/7,32 (AA'BB', 4H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 55,3 (OCH₃), 114,2/127,7/127,8/131,7 (aromat. CH), 120,8/129,7/136,6/159,5 (aromat. C_q), 125,3/128,9 (olefin. CH). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 290/288 (100, M⁺), 165 (81).

C₁₅H₁₃OBr Ber.: C 62,30 H 4,53 Br 27,63
(289,18) Gef.: C 62,45 H 4,56 Br 27,45.

(E)-1-(4-Bromphenyl)-2-(4-n-propoxyphenyl)ethen (8b)

Die Reinigung erfolgt durch zweimaliges Umkristallisieren – zunächst aus Toluol, dann aus Toluol/Petrolether (80–100 °C) im Verhältnis 1:1. Ausb. 72% (Variante a); farblose Nadeln, *Fp.* 184 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2950, 2900, 2860, 1590, 1500, 1260, 1170, 970, 830. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,05 (t, 3H, CH₃), 1,82 (m, 2H, CH₂), 3,94 (t, 2H, OCH₂), 6,87/7,04 (AB, ³J = 16,3 Hz, 2H, olef. H), 7,42/6,89 (AA'BB', 4H, arom. H), 7,46/7,33 (AA'BB', 4H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,5 (CH₃), 22,5 (CH₂), 69,5 (OCH₂), 114,7/127,6/127,7/131,6 (aromat. CH), 120,4/129,4/136,6/159,1 (aromat. C_q), 125,0/129,0 (olef. CH). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 318/316 (100, M⁺), 276 (91), 194 (37).

C₁₇H₁₇OBr Ber.: C 64,36 H 5,40 Br 25,18
(317,22) Gef.: C 64,57 H 5,35 Br 25,18.

(E)-1-(4-Bromphenyl)-2-(4-n-hexyloxyphenyl)ethen (8c)

Die Reinigung erfolgt durch Filtration an Kieselgel (8 × 20 cm) mit Toluol. Ausb. 86% (Variante a); farblose Nadeln, *Fp.* 171 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2960, 2910, 2860, 1600, 1500, 1260, 1170, 970, 830. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 0,91 (t, 3H, CH₃), 1,30–1,49 (m, 6H, CH₂), 1,78 (m, 2H, CH₂), 3,95 (t, 2H, OCH₂), 6,87/7,02 (AB, ³J = 16,2 Hz, 2H, olef. H), 7,40/6,87 (AA'BB', 4H, arom. H), 7,44/7,32 (AA'BB', 4H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,0 (CH₃), 22,5/25,7/29,2/31,6 (CH₂), 68,1 (OCH₂), 114,8/127,7/127,7/131,7 (aromat. CH), 120,7/129,5/136,7/159,1 (aromat. C_q), 125,1/129,2 (olef. CH). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 360/358 (45, M⁺), 276 (53), 274 (52), 57 (100).

C₂₀H₂₃OBr Ber.: C 66,86 H 6,54 Br 22,24
(359,31) Gef.: C 67,00 H 6,49 Br 21,97.

(E)-1-(4-Bromphenyl)-2-(3,5-di-n-propoxyphenyl)ethen (8d)

Die Reinigung erfolgt zunächst durch Filtration an Kieselgel (8 × 20 cm) mit Toluol, dann durch Umkristallisieren aus Petrolether (80–100 °C). Ausb. 79% (Variante a); farblose Nadeln, *Fp.* 50 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2970, 2920, 2880, 1590, 1440, 1170, 960, 830. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,04 (t, 6H, CH₃), 1,81 (m, 4H, CH₂), 3,92 (t, 4H, OCH₂), 6,40 (s, 1H, arom. H),

6,63 (t, 2H, arom. H), 6,99 (s, 2H, olef. H), 7,46/7,34 (AA'BB', 4H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,5 (CH₃), 22,6 (CH₂), 69,6 (OCH₂), 101,1/105,2/128,0/129,5 (aromat. CH), 121,3/126,1/138,8/160,5 (aromat. C_q), 127,6/129,5 (olef. CH). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 376/374 (100, M⁺), 334 (15), 332 (16), 292 (23), 390 (24), 43 (91).

C₂₀H₂₃O₂Br Ber.: C 64,01 H 6,16
(375,30) Gef.: C 64,75 H 6,18.

(E)-1-(4-Bromphenyl)-2-(3,4,5-tri-n-propoxyphenyl)ethen (8e)

Die Reinigung erfolgt durch zweimaliges Umkristallisieren – zunächst aus Toluol, dann aus Toluol/Petrolether (80–100 °C) im Verhältnis 1:1. Ausb. 73% (Variante a); farblose Nadeln, *Fp.* 80 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2950, 2920, 2850, 1580, 1500, 1420, 1250 1120, 950, 820. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,03/1,05 (2 t, 9H, CH₃), 1,80 (m, 6H, CH₂), 3,98/3,94 (2 t, 6H, OCH₂), 6,67 (s, 2H, arom. H), 6,87/6,99 (AB, ³J = 16,4 Hz, 2H, olef. H), 7,45/7,33 (AA'BB', 4H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,6 (CH₃), 22,6/23,5 (CH₂), 75,0/70,7 (OCH₂), 105,3/127,8/129,6 (aromat. CH), 121,0/132,1/136,3/138,5/153,2 (aromat. C_q), 126,3/129,6 (olef. CH). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 434/432 (100, M⁺), 393 (53), 390 (53), 308 (31), 306 (31), 43 (71).

C₂₃H₂₉O₃Br Ber.: C 63,74 H 6,74 Br 18,48
(433,38) Gef.: C 63,88 H 6,70 Br 17,98.

(E)-1-[4-N,N-Di-n-hexylamino]phenyl]-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen (17a)

Da das Stilben **17a** nach Zugabe von Wasser nicht ausfällt, wird zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert, die Etherphase mit MgSO₄ getrocknet und am Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Petrolether (80–100 °C). Ausb. 72% (Variante a); schwach gelbe Kristalle, *Fp.* 54 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2960, 2910, 2850, 1600, 1570, 1510, 1460, 1360, 1190, 1150, 960, 820. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 0,86 (t, 6H, CH₃), 1,1–1,7 (m, 16H, CH₂), 3,26 (t, 4H, NCH₂), 3,81 (s, 6H, OCH₃), 6,32 (t, 1H, arom. H), 6,60 (d, 2H, arom. H), 6,79/7,00 (AB, ³J = 16,1 Hz, 2H, olefin. H), 7,35/6,60 (AA'BB', 4H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,1 (CH₃), 22,8/26,9/27,3/31,7 (CH₂), 51,1 (NCH₂), 55,4 (OCH₃), 99,0/104,2/111,6/127,9 (aromat. CH), 124,2/140,5/147,9/161,0 (aromat. C_q), 123,5/129,5 (olef. CH). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 432 (100, M⁺), 352 (84), 282 (31).

C₂₈H₄₁NO₂ Ber.: C 79,38 H 9,75 N 3,30
(432,7) Gef.: C 79,38 H 9,75 N 3,32.

(E)-1-[4-[N,N-Bis(2-n-hexyloctyl)amino]phenyl]-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen (17b)

Nach Zugabe von Wasser wird zweimal mit je 100 ml Petrolether (40–70 °C) extrahiert, die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und der Petrolether im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Filtration an Kieselgel (8 × 20 cm) mit einer Mischung von Petrolether (40–70 °C) und Essigsäureethylester von 25:1. Ausb. 87% (Variante a); orangegelbe Kristalle, *Fp.* 54 °C. – IR (NaCl): ν/cm^{-1} = 2930, 2900, 2830, 1580, 1500, 1440, 1190, 1140, 950, 810. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 0,87 (t, 12H, CH₃), 1,1–1,4 (m, 40H, CH₂), 1,82 (m, 2H, CH), 3,21 (t, 4H, NCH₂), 3,81 (s, 6H, OCH₃), 6,32 (t, 1H, arom. H), 6,61 (d, 2H, arom. H), 6,79/7,00 (AB, ³J = 16,1 Hz, 2H, olef. H), 7,34/6,62 (AA'BB', 4H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,1 (CH₃), 22,7/26,5/29,3/31,6/31,9 (CH₂), 55,4 (OCH₃), 56,8 (NCH₂),

99,0/104,0/112,6/27,6 (aromat. CH), 124,1/140,5/148,1/160,9 (aromat. C_q), 123,6/129,5 (olef. CH). – FD-MS (4kV Saugspannung): m/z (%) = 648 (100, M⁺).

C₄₄H₇₃NO₂ Ber.: C 81,54 H 11,35 N 2,12
(648,1) Gef.: C 81,75 H 11,24 N 2,10.

(*E*)-1-(4-*n*-Decyloxyphenyl)-2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethen (17c)

Die Reinigung erfolgt durch Filtration an Kieselgel (8 × 20 cm) mit Toluol. Ausb. 72% (Variante b); farblose Kristallplättchen, *Fp.* 62 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2960, 2940, 2860, 1590, 1505, 1160, 955, 840. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 0,90 (t, 3H, CH₃), 1,25–1,50 (m, 14H, CH₂), 1,79 (m, 2H, CH₂), 3,82 (s, 6H, OCH₃), 3,96 (t, 2H, OCH₂), 6,38 (t, 1H, aromat. H), 6,66 (d, 2H, aromat. H), 6,89/7,05 (AB, ³*J* = 16,3 Hz, 2H, olef. H), 7,43/7,05 (AA'BB', 4H, aromat. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,1 (CH₃), 22,6/26,0/29,2/29,3/29,4/29,5/29,5/31,9 (CH₂), 55,3 (OCH₃), 68,0 (OCH₂), 99,5/104,2/114,6/127,7 (aromat. C), 129,6/139,7/158,9/160,9 (aromat. C_q), 126,3/128,8 (olef. C). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 396 (100, M⁺), 256 (67).

C₂₆H₃₆O₃ Ber.: C 78,75 H 9,15
(396,57) Gef.: C 78,77 H 9,25.

Synthese der Hydroxystilbene 18a–c

Allgemeine Vorschrift zur Etherspaltung mit BBr₃

5,0 mmol des Dimethoxystilbens 17a–c werden unter Argon in 150 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und bei –78 °C tropfenweise mit 15 ml (15,0 mmol) BBr₃ (1M Lösung in Hexan) versetzt. Die Lösung wird 4 h bei –78 °C und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit Wasser versetzt und mit K₂CO₃ neutralisiert. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

(*E*)-1-[4-(*N,N*-Di-*n*-hexylamino)phenyl]-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen (18a)

Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Petrolether (80–100 °C). Ausb. 93%; schwach gelbe Kristalle, *Fp.* 112 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3300, 2980, 2950, 2860, 1600, 1530, 1380, 1200, 1150, 960, 840. – ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ/ppm = 0,86 (t, 6H, CH₃), 1,1–1,7 (m, 16H, CH₂), 3,25 (t, 4H, NCH₂), 6,09 (t, 1H, aromat. H), 6,35 (d, 2H, aromat. H), 6,69/6,87 (AB, ³*J* = 16,1 Hz, 2H, olef. H), 7,33/6,58 (AA'BB', 4H, aromat. H), 9,19 (s, 2H, OH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,1 (CH₃), 22,7/26,9/27,3/31,7 (CH₂), 51,1 (NCH₂), 101,4/105,7/111,8/128,0 (aromat. CH), 124,2/141,1/147,9/156,8 (aromat. C_q), 123,0/129,8 (olef. CH). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 395 (86, M⁺), 325 (100), 254 (44).

C₂₆H₃₇NO₂ Ber.: C 78,98 H 9,43 N 3,54
(395,6) Gef.: C 79,18 H 9,65 N 3,46.

(*E*)-1-[4-[*N,N*-Bis(2-*n*-hexyloctyl)amino]phenyl]-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen (18b)

Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (6 × 30 cm) mit Petrolether (40–70 °C)/Essigsäureethylester 3:1. Ausb. 63%; orangegelbes Öl. – IR (NaCl): ν/cm^{-1} = 3350, 2950, 2900, 1590, 1500, 1450, 1150, 940, 820. – ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ/ppm = 0,86 (t, 12H, CH₃), 1,1–1,5 (m, 40H, CH₂), 1,90 (m, 2H, CH), 3,19 (t, 4H, NCH₂), 6,07 (t, 1H, aromat. H), 6,34 (d, 2H,

aromat. H), 6,71/6,87 (AB, ³*J* = 16,1 Hz, 2H, olef. H), 7,33/6,62 (AA'BB', 4H, aromat. H), 9,16 (s, 2H, OH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,1 (CH₃), 22,7/26,5/29,9/31,7/31,9 (CH₂), 35,6 (CH), 56,8 (NCH₂), 101,4/105,7/112,6/27,7 (aromat. CH), 124,1/141,2/148,2/156,8 (aromat. C_q), 123,0/129,8 (olef. CH). – FD-MS (70 eV): m/z (%) = 620 (67, M⁺), 436 (100), 254 (73).

C₄₄H₇₃NO₂ Ber.: C 81,36 H 11,22 N 2,27
(620,1) Gef.: C 81,36 H 11,22 N 2,27.

(*E*)-1-(4-*n*-Decyloxyphenyl)-2-(3,5-dihydroxyphenyl)ethen (18c)

In einer ausgeheizten und mit trockenem Stickstoff belüfteten Apparatur werden 5 ml (5,4 g, 29,0 mmol) Diphenylphosphan, gelöst in 20 ml frisch destilliertem THF, auf 0 °C gekühlt und mit 19,9 ml (31,9 mmol) *n*-Butyllithium (1,6M in Hexan) versetzt. Die rote Lösung läßt man in ca. 30 min auf Raumtemperatur erwärmen und fügt dann 1,15 g (2,9 mmol) 17c in 10 ml THF hinzu. Die Reaktionsmischung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man hydrolysiert durch Eingießen in Wasser, extrahiert mit Essigsäureethylester und wäscht mit gesättigter wässriger Kochsalzlösung. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung erfolgt durch MPLC an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester 9:1. Ausb. 11%; *Fp.* 147–153 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3400, 3250, 2960, 2850, 1600, 1510, 1170, 965, 835. – ¹H-NMR (CD₃OD): δ/ppm = 0,90 (t, 3H, CH₃), 1,25–1,50 (m, 14H, CH₂), 1,75 (m, 2H, CH₂), 3,94 (t, 2H, OCH₂), 6,18 (t, 1H, aromat. H), 6,47 (d, 2H, aromat. H), 6,82/6,98 (AB, ³*J* = 16,3 Hz, 2H, olef. H), 7,41/6,86 (AA'BB', 4H, aromat. H). – ¹³C-NMR (CD₃OD): δ/ppm = 14,5 (CH₃), 23,8/27,2/30,5/30,6/30,7/33,1 (CH₂), 69,1 (OCH₂), 102,8/105,9/115,7/128,7 (aromat. CH), 131,4/141,2/159,7/160,3 (aromat. C_q), 127,7/129,2 (olef. CH). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 368 (79, M⁺), 228 (100).

C₂₄H₃₂O₃ Ber.: C 78,22 H 8,75
(368,52) Gef.: C 78,33 H 8,76.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Semiquadratsäureester 10a–e (vgl. [21])

Zu einer Lösung von 5,0 mmol Bromstilben 8 in 200 ml wasserfreiem Diethylether (Variante a) beziehungsweise von 15,0 mmol Bromstilben 8 in 300 ml wasserfreiem THF (Variante b) werden unter Argon in einer zuvor ausgeheizten Apparatur bei Kühlung durch ein Eis/Kochsalz-Kältebad 3,0 ml (8,1 mmol) a) bzw. 12,0 ml (32 mmol) b) *n*-Butyllithium (2,7M in Hexan) zugetropft. Hierbei tritt eine Rotfärbung auf. Man rührt 30 min, wobei die Temperatur des Kältebades nicht über –10 °C steigen soll. Man führt die Lösung in einen auf –78 °C gekühlten Kolben über, in dem sich 0,97 g (6,81 mmol) a) bzw. 2,13 g (15,0 mmol) b) Dimethoxycyclobutendion 9 in 180 ml (a) bzw. 300 ml (b) wasserfreiem THF befinden. Die Lösung, die sofort eine tiefrote Farbe annimmt, wird innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Danach bricht man die Reaktion nach Zugabe von 15 ml 5proz. Ammoniumchlorid-Lösung ab, extrahiert zweimal mit je 250 ml Diethylether, wäscht mit gesättigter NaCl-Lösung und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Anschließend nimmt man den roten Rückstand mit 50 ml Dichlormethan auf. Die Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt, mit K₂CO₃ getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer eingengt.

(E)-3-Methoxy-4-[4-[2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]phenyl]cyclobutendion (**10a**)

Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (8 × 32 cm) – zunächst mit Toluol, dann mit Petrolether (40 – 70 °C)/Essigsäureethylester 3:1 – werden gelbe Kristallplättchen erhalten. Ausb. 18% (Variante b); *Fp.* 223 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2980, 2860, 1780, 1745, 1570, 1510, 1370, 1255, 1035, 960, 840. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 3,82 (s, 3H, OCH₃), 4,58 (s, 3H, 3-OCH₃), 6,95/7,18 (AB, ³J = 16,3 Hz, 2H, olef. H), 7,46/6,89 (AA'BB', 4H, aromat. H), 7,98/7,56 (AA'BB', 4H, aromat. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 55,3 (OCH₃), 61,3 (3-OCH₃), 114,4/128,8/128,2/118,2 (aromat. CH), 126,1/129,5/142,3/160,1 (aromat. C_q), 125,4/131,4 (olef. CH), 173,4/192,0/192,8/194,4 (C-1, 2, 3, 4). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 320 (100, M⁺), 264 (93), 249 (69), 221 (61).

C₂₀H₁₆O₄ Ber.: C 74,99 H 5,03
(320,3) Gef.: C 74,79 H 5,04.

(E)-3-Methoxy-4-[4-[2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]phenyl]cyclobutendion (**10b**)

Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (8 × 32 cm) mit Toluol/Essigsäureethylester 19:1 und anschließendem Umkristallisieren aus Petrolether (80 – 110 °C) werden gelbe Kristalle erhalten. Ausb. 27% (Variante a); *Fp.* 216 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2950, 2850, 1780, 1745, 1580, 1500, 1375, 1250, 1050, 960, 835. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,03 (t, 3H, CH₃), 1,83 (m, 2H, CH₂), 3,93 (t, 2H, OCH₂), 4,57 (s, 3H, 3-OCH₃), 6,94/7,17 (AB, ³J = 16,2 Hz, 2H, olef. H), 7,44/6,89 (AA'BB', 4H, aromat. H), 7,96/7,55 (AA'BB', 4H, aromat. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,8 (CH₃), 22,6 (CH₂), 61,7 (3-OCH₃), 69,6 (OCH₂), 114,8/126,8/128,3/128,3 (aromat. CH), 126,1/129,3/142,4/159,7 (aromat. C_q), 125,1/131,6 (olef. CH), 173,4/192,0/192,8/194,2 (C-1, 2, 3, 4). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 348 (100, M⁺), 292 (78), 277 (40).

C₂₂H₂₀O₄ Ber.: C 75,83 H 6,07
(348,5) Gef.: C 75,85 H 6,03.

(E)-4-[4-[2-(4-*n*-Hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl]-3-methoxycyclobutendion (**10c**)

Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (8 × 32 cm) – zunächst mit Toluol, dann mit Petrolether (40 – 70 °C)/Essigsäureethylester 1:1 – werden hellgelbe Kristalle erhalten. Ausb. 57% (Variante b); *Fp.* 165 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2940, 2920, 2860, 1770, 1740, 1570, 1370, 1245, 1030, 950, 830. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 0,89 (t, 3H, CH₃), 1,23 – 1,46 (m, 6H, CH₂), 1,77 (m, 2H, CH₂), 3,95 (t, 2H, OCH₂), 4,55 (s, 3H, 3-OCH₃), 6,91/7,14 (AB, ³J = 16,3 Hz, 2H, olef. H), 7,43/6,87 (AA'BB', 4H, aromat. H), 7,95/7,53 (AA'BB', 4H, aromat. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 13,9 (CH₃), 22,5/25,7/29,2/31,6 (CH₂), 61,6 (3-OCH₃), 68,2 (OCH₂), 114,9/126,7/128,2/128,2 (aromat. CH), 126,1/129,2/142,3/159,7 (aromat. C_q), 125,1/131,5 (olef. CH), 173,3/191,9/192,7/194,2 (C-1, 2, 3, 4). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 390 (28, M⁺), 334 (14), 141 (100).

C₂₅H₂₆O₄ Ber.: C 76,90 H 6,71
(390,5) Gef.: C 76,77 H 6,73.

(E)-4-[4-[2-(3,5-Di(*n*-propoxy)phenyl)ethenyl]phenyl]-3-methoxycyclobutendion (**10d**)

Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (8 × 32 cm) mit Toluol/Essigsäureethylester 19:1 und anschließendem

Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (80 – 110 °C) 1:1 werden gelbe Kristalle erhalten. Ausb. 27% (Variante a); *Fp.* 168 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2940, 2900, 2840, 1770, 1730, 1580, 1490, 1350, 1160, 1050, 950, 820. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,03 (t, 6H, CH₃), 1,76 (m, 4H, CH₂), 3,91 (t, 4H, OCH₂), 4,55 (s, 3H, 3-OCH₃), 6,39 (t, 1H, aromat. H), 6,62 (d, 2H, aromat. H), 6,98/7,09 (AB, ³J = 16,4 Hz, 2H, olef. H), 7,94/7,53 (AA'BB', 4H, aromat. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,5 (CH₃), 22,5 (CH₂), 61,6 (3-OCH₃), 69,6 (OCH₂), 101,6/105,4/127,0/128,1 (aromat. CH), 126,4/138,3/141,6/160,5 (aromat. C_q), 127,6/131,7 (olef. CH), 173,0/191,9/192,7/194,2 (C-1, 2, 3, 4). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 406 (98, M⁺), 350 (100).

C₂₅H₂₆O₅ Ber.: C 73,86 H 6,44
(406,5) Gef.: C 74,08 H 6,30.

(E)-3-Methoxy-4-[4-[2-(3,4,5-tri(*n*-propoxy)phenyl)ethenyl]phenyl]cyclobutendion (**10e**)

Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (8 × 32 cm) mit Toluol/Essigsäureethylester 19:1 und anschließendem Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (80 – 110 °C) 1:6 werden gelbe Nadeln erhalten. Ausb. 16% (Variante a); *Fp.* 195 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2950, 2900, 2860, 1775, 1740, 1710, 1580, 1500, 1360, 1120, 1040, 960, 840. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,03/1,05 (2 t, 9H, CH₃), 1,78 (m, 6H, CH₂), 3,95/3,97 (2 t, 6H, OCH₂), 4,56 (s, 3H, 3-OCH₃), 6,70 (s, 2H, aromat. H), 6,92/7,10 (AB, ³J = 16,4 Hz, 2H, olef. H), 7,95/7,54 (AA'BB', 4H, aromat. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,5 (CH₃), 22,7/23,5 (CH₂), 61,6 (3-OCH₃), 70,7/75,1 (OCH₂), 105,5/126,8/128,1 (aromat. CH), 126,3/131,7/139,0/141,8/153,2 (aromat. C_q), 126,3/131,9 (olef. CH), 173,1/191,9/192,7/194,2 (C-1, 2, 3, 4). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 464 (100, M⁺), 422 (17), 366 (25).

C₂₈H₃₂O₆ Ber.: C 72,38 H 6,94
(464,6) Gef.: C 72,47 H 6,95.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Semiquadratsäuren 11a–e

0,60 mmol des entsprechenden Semiquadratsäureesters **10a–e** und 2,6 ml 2N HCl werden mit 8,0 ml Eisessig 30 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend erfolgt die Zugabe von wenigen Tropfen Wasser. Die beim langsamen Abkühlen ausfallenden Kristalle werden abgesaugt.

(E)-3-Hydroxy-4-[4-[2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]phenyl]cyclobutendion (**11a**)

Ausb. 91%; gelbe Kristalle, *Fp.* 236 °C (Zers.). – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3400, 2940, 1785, 1730, 1595, 1510, 1400, 1255, 960, 840. – ¹H-NMR (Aceton-d₆): δ/ppm = 3,82 (s, 3H, OCH₃), 4,31 (br. s, 1H, OH), 7,17/7,39 (AB, ³J = 16,4 Hz, 2H, olef. H), 7,59/6,96 (AA'BB', 4H, aromat. H), 8,06/7,75 (AA'BB', 4H, aromat. H). – ¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ/ppm = 55,5 (OCH₃), 115,0/127,5/128,2/128,9 (aromat. CH), 127,9/130,5/142,3/160,9 (aromat. C_q), 126,1/131,6 (olef. CH), 173,4/195,0/195,2 (C-1, 2, 3, 4). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 306 (71, M⁺), 250 (100).

C₁₉H₁₄O₄ Ber.: C 74,50 H 4,61
(306,3) Gef.: C 74,35 H 4,66.

(E)-3-Hydroxy-4-[4-[2-(4-*n*-propoxyphenyl)ethenyl]phenyl]cyclobutendion (**11b**)

Ausb. 87%; gelbe Kristalle, *Fp.* 235 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3400, 2950, 2920, 2850, 1780, 1730, 1590, 1500, 1400, 1250, 1070, 970, 840. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ/ppm = 0,96 (t, 3H, CH₃),

1,71 (m, 2H, CH₂), 3,93 (t, 2H, OCH₂), 6,17 (br. s, 1H, OH), 7,10/7,30 (AB, ³J = 16,4 Hz, 2H, olef. H), 7,54/6,89 (AA'BB', 4H, arom. H), 7,96/7,66 (AA'BB', 4H, arom. H). – ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ/ppm = 10,3 (CH₃), 22,0 (CH₂), 69,0 (OCH₂), 114,7/125,3/126,5/128,0 (aromat. CH), 129,1/129,4/138,9/158,7 (aromat. C_q), 125,6/129,3 (olef. CH), 173,1/196,2/205,7 (C-1, 2, 3, 4). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 334 (88, M⁺), 278 (36), 236 (31), 43 (100).

C₂₁H₁₈O₄ Ber.: C 75,43 H 5,34
(334,5) Gef.: C 75,16 H 5,46.

(*E*)-4-[4-[2-(4-*n*-Hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl]-3-hydroxycyclobutendion (**11c**)

Ausb. 89%; *Fp.* 221 °C (Zers.). – IR (KBr): *v/cm*⁻¹ = 3400, 2960, 2930, 2860, 1785, 1725, 1590, 1505, 1400, 1250, 960, 840. – ¹H-NMR (Aceton-d₆): δ/ppm = 0,91 (t, 3H, CH₃), 1,33–1,48 (m, 6H, CH₂), 1,79 (m, 2H, CH₂), 4,04 (t, 2H, OCH₂), 7,19/7,41 (AB, ³J = 16,4 Hz, 2H, olef. H), 7,60/6,97 (AA'BB', 4H, arom. H), 8,06/7,78 (AA'BB', 4H, arom. H). – ¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ/ppm = 14,3 (CH₃), 23,3/26,4/30,0/32,2 (CH₂), 68,6 (OCH₂), 115,6/127,6/128,3/129,1 (aromat. CH), 127,6/131,8/142,5/160,5 (aromat. C_q), 126,1/130,4 (olef. CH), 172,6/195,0/195,3 (C-1, 2, 3, 4). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 376 (40, M⁺), 320 (100), 236 (86).

C₂₄H₂₄O₄ Ber.: C 76,57 H 6,43
(376,5) Gef.: C 76,42 H 6,46.

(*E*)-4-[4-[2-(3,5-Di(*n*-propoxy)phenyl)ethenyl]phenyl]-3-hydroxycyclobutendion (**11d**)

Ausb. 99%; orangegelbe Kristalle, *Fp.* 233 °C. – IR (KBr): *v/cm*⁻¹ = 3400, 2960, 2920, 2870, 1785, 1710, 1590, 1500, 1380, 1170, 950, 850. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ/ppm = 0,97 (t, 6H, CH₃), 1,76 (m, 4H, CH₂), 3,92 (t, 4H, OCH₂), 6,39 (t, 1H, arom. H), 6,77 (d, 2H, arom. H), 7,23/7,32 (AB, ³J = 16,3 Hz, 2H, olef. H), 7,98/7,70 (AA'BB', 4H, arom. H), 13,09 (s, 1H, OH). – ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ/ppm = 10,5 (CH₃), 22,1 (CH₂), 69,0 (OCH₂), 101,1/105,1/125,5/126,9 (aromat. CH), 129,2/138,76/138,81/160,1 (aromat. C_q), 126,9/129,9 (olef. CH), 172,7/196,0/204,3 (C-1, 2, 3, 4). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 392 (98, M⁺), 364 (23), 336 (100), 294 (26), 252 (24).

C₂₄H₂₄O₅ Ber.: C 73,48 H 6,16
(392,5) Gef.: C 73,28 H 5,99.

(*E*)-3-Hydroxy-4-[4-[2-(3,4,5-tri(*n*-propoxy)phenyl)ethenyl]phenyl]cyclobutendion (**11e**)

Ausb. 83%; orangefarbene Kristalle, *Fp.* 125 °C. – IR (KBr): *v/cm*⁻¹ = 3400, 2950, 2900, 2860, 1780, 1700, 1610, 1580, 1490, 1380, 1100, 960, 840. – ¹H-NMR (Aceton-d₆): δ/ppm = 1,06/1,04 (2t, 9H, CH₃), 1,77 (m, 6H, CH₂), 4,01/3,93 (2t, 6H, OCH₂), 6,96 (s, 2H, arom. H), 7,25/7,37 (AB, ³J = 16,1 Hz, 2H, olef. H), 8,04/7,76 (AA'BB', 4H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,5/10,5 (CH₃), 22,3/23,0 (CH₂), 69,9/71,1 (OCH₂), 105,1/125,5/126,7 (aromat. CH), 129,0/132,2/137,1/138,9/153,7 (aromat. C_q), 127,0/130,0 (olef. CH), 172,8/196,0/204,2 (C-1, 2, 3, 4). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 450 (35, M⁺), 87 (50), 43 (100).

C₂₇H₃₀O₆ Ber.: C 71,98 H 6,71
(450,5) Gef.: C 72,11 H 6,75.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Squaraine 2a–d

Man versetzt 0,8 mmol der entsprechenden Semiquadratsäure **11** mit 97 mg (0,8 mmol) *N,N*-Dimethylanilin **12**, 5 ml 2-Pro-

panol und 1 ml Tri-*n*-butylorthoformiat. Während des Erhitzens (1,5 h) der grünen Reaktionsmischung unter Rückfluß wird entstehendes Reaktionswasser durch Reaktion mit dem "Trockenmittel" Tri-*n*-butylorthoformiat abgefangen. Man saugt das grüne Kristallpulver von der roten Mutterlauge ab und wäscht es mit Diethylether und Aceton.

(*E*)-1-[4-(*N,N*-Dimethylamino)phenyl]-3-[4-[2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]phenyl]squarain (**2a**)

Ausb. 64%; *Fp.* 239–243 °C (Zers.). – IR (KBr): *v/cm*⁻¹ = 2920, 1590, 1570, 1490, 1370, 1190, 1170, 835, 775. – ¹H-NMR (C₂D₂Cl₄): δ/ppm = 3,24 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3,76 (s, 3H, OCH₃), 6,93/7,18 (AB, ³J = 16,3 Hz, 2H, olef. H), 7,43/6,84 (AA'BB', 4H, arom. H), 8,24/7,52 (AA'BB', 4H, arom. H), 8,39/6,77 (AA'BB', 4H, arom. H). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 423 (100, M⁺ + CH₂), 411 (13, M⁺ + 2H), 409 (100, M⁺).

C₂₇H₂₃NO₃ Ber.: C 79,20 H 5,66 N 3,42
(409,5) Gef.: C 78,40 H 5,72 N 3,39 (1% H₂O) [22]
Gef.: C 78,55 H 5,70 N 3,43.

(*E*)-1-[4-(*N,N*-Dimethylamino)phenyl]-3-[4-[2-(4-*n*-propoxyphenyl)ethenyl]phenyl]squarain (**2b**)

Ausb. 48%; *Fp.* 254 °C (Zers.). – IR (KBr): *v/cm*⁻¹ = 2950, 1600, 1560, 1490, 1360, 1190, 1170, 835, 775. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,03 (t, 3H, CH₃), 1,80 (m, 2H, CH₂), 3,31 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3,94 (s, 2H, OCH₂), 6,99/7,24 (AB, ³J = 16,3 Hz, 2H, olef. H), 7,47/6,89 (AA'BB', 4H, arom. H), 8,25/7,57 (AA'BB', 4H, arom. H), 8,52/6,83 (AA'BB', 4H, arom. H). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 451 (53, M⁺ + CH₂), 437 (10, M⁺), 120 (21), 44 (100).

C₂₉H₂₇NO₃ Ber.: C 79,66 H 6,22 N 3,20
(437,3) Gef.: C 79,21 H 6,25 N 3,19 (0,5% H₂O) [22]
Gef.: C 79,49 H 6,65 N 3,17.

(*E*)-1-[4-(*N,N*-Dimethylamino)phenyl]-3-[4-[2-(4-*n*-hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl]squarain (**2c**)

Ausb. 69%; *Fp.* 255 °C (Zers.). – IR (KBr): *v/cm*⁻¹ = 2950, 2920, 2860, 1600, 1570, 1490, 1390, 1370, 1200, 1170, 840, 775. – ¹H-NMR (C₂D₂Cl₄): δ/ppm = 0,91 (t, 3H, CH₃), 1,26–1,37 (m, 6H, CH₂), 1,74 (m, 2H, CH₂), 3,32 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3,99 (s, 2H, OCH₂), 7,04/7,28 (AB, ³J = 16,4 Hz, 2H, olef. H), 7,50/6,90 (AA'BB', 4H, arom. H), 8,30/7,61 (AA'BB', 4H, arom. H), 8,49/6,89 (AA'BB', 4H, arom. H). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 493 (100, M⁺ + CH₂), 481 (19, M⁺ + 2H), 479 (14, M⁺).

C₃₂H₃₃NO₃ Ber.: C 80,14 H 6,94 N 2,92
(479,6) Gef.: C 79,34 H 6,98 N 2,89 (1% H₂O) [22]
Gef.: C 79,25 H 6,98 N 2,92.

(*E*)-1-[4-(*N,N*-Dimethylamino)phenyl]-3-[4-[2-(3,5-di(*n*-propoxy)phenyl)ethenyl]phenyl]squarain (**2d**)

Ausb. 26%; *Fp.* 235 °C (Zers.). – IR (KBr): *v/cm*⁻¹ = 2950, 2900, 2820, 1600, 1490, 1370, 1190, 1170, 835, 780. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,03 (t, 6H, CH₃), 1,80 (m, 4H, CH₂), 3,30 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3,93 (s, 4H, OCH₂), 6,41 (t, 1H, arom. H), 6,67 (d, 2H, arom. H), 7,05/7,18 (AB, ³J = 16,1 Hz, 2H, olef. H), 8,36/7,59 (AA'BB', 4H, arom. H), 8,51/6,83 (AA'BB', 4H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,5 (CH₃), 22,6 (CH₂), 40,6 (N(CH₃)₂), 69,7 (OCH₂), 102,1/105,6/113,5/127,2/129,5/136,0 (aromat. CH), 120,3/130,6/138,7/142,3/157,8/160,6 (aromat. C_q), 128,5/132,1 (olef. CH), 183,0/184,9/198,4 (C-1, 2, 3, 4). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 509 (69, M⁺ + CH₂), 495 (10, M⁺), 120 (30), 134 (100).

$C_{32}H_{33}NO_4$ Ber.: C 77,55 H 6,71 N 2,82
(495,6) Ber.: C 76,78 H 6,76 N 2,80 (1% H_2O) [22]
Gef.: C 76,41 H 6,75 N 2,74.

(*E*)-1-[4-[*N*-(6-Hydroxyhexyl)-*N*-methylamino]phenyl]-3-[4-[2-(3,4,5-tri(*n*-propoxy)phenyl)ethenyl]phenyl]squarain (**2e**)

85,5 mg (0,190 mmol) der Semiquadratsäure **11e** werden mit 39,1 mg (0,191 mmol) des Amins **13**, 2 ml 2-Propanol und 0,5 ml Tri-*n*-butylorthoformiat versetzt und bei 40 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Nach 3 h wird die Reaktion beendet und die grüne Reaktionslösung im Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Reinigung der Substanz erfolgte mittels Chromatographie an Kieselgel (4 × 30 cm) mit einer Mischung von Aceton und Dichlormethan im Verhältnis 1:1. Aufgrund der leichten Zersetzlichkeit der Substanz in Lösung kann weder durch Säulenchromatographie noch durch Umkristallisieren eine vollständig analysenreine Substanz erhalten werden. Diese Besonderheit führen wir auf die alkoholische OH-Gruppe zurück. Ausb. ca. 4%; *Fp.* 260 °C (Zers.). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 1,04/1,03$ (2 t, 9H, CH_3), 1,23–1,57 (m, 8H, CH_2), 1,76–1,84 (m, 6H, CH_2), 3,24 (t, 2H, NCH_3), 3,56 (t, 2H, NCH_2), 3,65 (t, 2H, CH_2OH), 3,96 (s, 6H, OCH_2), 6,72 (s, 2H, arom. H), 6,97/7,16 (AB, $^3J = 16,4$ Hz, 2H, olef. H), 8,35/7,56 (AA'BB', 4H, arom. H), 8,49/6,88 (AA'BB', 4H, arom. H).

Synthese der Squaraine 3a–c

(*E,E*)-1-[4-[(4-*N,N*-Dihexylaminophenyl)ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl]-3-[4-[2-(4-*n*-propoxy phenyl)ethenyl]phenyl]squarain (**3a**)

67 mg (0,20 mmol) der Semiquadratsäure **10b** werden mit 79 mg (0,2 mmol) des Dihydroxystilbens **18a**, 3 ml 2-Propanol und 0,7 ml Tri-*n*-butylorthoformiat versetzt und 25 min unter Rückfluß erhitzt. Der nach langsamem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und aus 1,4-Dioxan umkristallisiert. Ausb. 25%; grünes, metallisch glänzendes, Pulver, *Fp.* 210 °C (Zers.). – IR (KBr): $\nu/cm^{-1} = 2920, 2850, 1640, 1580, 1470, 1410, 1300, 1190, 1150, 804$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 0,89$ (m, 9H, CH_3), 1,1–1,8 (m, 18H, CH_2), 3,30 (t, 4H, NCH_2) 3,92 (t, 2H, OCH_2), 6,43 (s, 2H, arom. H), 7,26/6,89 (AB, $^3J = 15,9$ Hz, 2H, olef. H), 7,42/6,72 (AB, $^3J = 15,8$ Hz, 2H, olef. H), 7,44/6,60 (AA'BB', 4H, arom. H), 7,47/6,89 (AA'BB', 4H, arom. H), 8,16/7,58 (AA'BB', 4H, arom. H), 12,87 (s, 2H, OH). – FD-MS (4 kV Saugspannung): m/z (%) = 713 (100, M^+).

$C_{47}H_{55}NO_5$ Ber.: C 79,07 H 7,76 N 1,96
(713,9) Ber.: C 78,28 H 7,80 N 1,94 (1% H_2O) [22]
Gef.: C 78,36 H 7,90 N 1,85.

(*E,E*)-1-(4-[2-4-[*N,N*-Bis(2-*n*-hexyloctyl)amino]phenyl)ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl)-3-[4-[2-(4-*n*-propoxyphenyl)ethenyl]phenyl]squarain (**3b**)

50 mg (0,15 mmol) der Semiquadratsäure **10b** werden mit 94 mg (0,2 mmol) des Dihydroxystilbens **18b**, 2,5 ml 2-Propanol und 0,5 ml Tri-*n*-butylorthoformiat versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit Aceton gewaschen. Ausb. 10%; grüne, metallisch glänzende, pulverförmige Substanz, *Fp.* 200 °C (Zers.). – IR (KBr): $\nu/cm^{-1} = 2950, 2900, 2840, 1630, 1570, 1500, 1470, 1400, 1320, 1290, 1180, 1130, 830$. – 1H -NMR ($CDCl_3$):

$\delta/ppm = 0,87$ (m, 15H, CH_3), 1,1–1,8 (m, 42H, CH_2), 1,83 (m, 2H, CH), 3,27 (d, 4H, NCH_2) 3,84 (t, 2H, OCH_2), 6,36 (s, 2H, arom. H), 7,19/6,90 (AB, $^3J = 16,0$ Hz, 2H, olef. H), 7,36/6,66 (AB, $^3J = 15,7$ Hz, 2H, olef. H), 7,40/6,61 (AA'BB', 4H, arom. H), 7,42/6,82 (AA'BB', 4H, arom. H), 8,07/7,50 (AA'BB', 4H, arom. H), 12,82 (s, 2, OH). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 10,4/14,1$ (CH_3) 22,6/22,7/26,5/29,8/31,7/31,8 (CH_2), 36,0 (CH), 56,7 (NCH_2), 69,6 (OCH_2), 106,7/112,9/115,0/127,1/28,6/130,0/130,6 (arom. CH), 122,1/125,5/132,6/140,7 (olef. C), 114,8/123,1/128,6/129,3/143,7/150,7/158,9/160,0/165,6, (arom. C_q) 167,9/182,8/187,8 (C-1, 2, 3, 4). – FD-MS (4 kV Saugspannung): m/z (%) = 1876 (10, $M_2^+ + 4H$), 938 (100, $M^+ + 2H$).

$C_{63}H_{85}NO_5$ Ber.: C 80,80 H 9,13 N 1,50
(936,5) Ber.: C 80,00 H 9,17 N 1,48 (1% H_2O) [22]
Gef.: C 79,86 H 9,15 N 1,46.

(*E,E*)-1-[4-[2-(4-*n*-Decyloxyphenyl)ethenyl]-2,6-dihydroxyphenyl]-3-[4-[2-(4-*n*-hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl]squarain (**3c**)

Man versetzt 60 mg (0,16 mmol) der Semiquadratsäure **10c** mit 60 mg (0,16 mmol) des Dihydroxystilbens **18c**, 3 ml 2-Propanol und 1 ml Tri-*n*-butylorthoformiat und erhitzt 3 h unter Rückfluß. Der ausgefallene grüne Kristallpulver wird abgesaugt und mit Diethylether gewaschen. Ausb. 13%; *Fp.* 230–260 °C (Zers.). – IR (KBr): $\nu/cm^{-1} = 3400, 2920, 2850, 1635, 1590, 1560, 1505, 1410, 1250, 1170, 965, 830$. – MS(LD-ICR-FTMS): m/z (%) = 728 (20, [$M^+ + 2H$]), 446 (100).

$C_{48}H_{54}O_6$ Ber.: C 79,31 H 7,43
(727,0) Ber.: C 78,51 H 7,52 (1% H_2O) [22]
Gef.: C 78,37 H 7,58.

Literatur

- [1] Übersichtsartikel : a) K. Y. Law, Chem. Rev. **1993**, 93, 449; b) A. H. Schmitt, Synthesis **1980**, 981; c) A. H. Schmitt in R. West, Oxocabons, S.185, Academic Press, New York 1980
- [2] Siehe Lit. [1a] und darin zitierte Literatur
- [3] M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, Angew. Chem. **1989**, 101, 1475; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1989**, 28, 1445
- [4] J. H. Andrews, J. D. V. Khagdarov, K. D. Singer, D. L. Hull, K. C. Chuang, Nonlinear Opt. **1995**, 10, 227
- [5] G. J. Ashwell, G. Jefferies, D. G. Hamilton, D. E. Lynch, M. P. Roberts, G. S. Bahra, C. R. Brown, Nature **1995**, 375, 385
- [6] C.-T. Chen, S. R. Marder, L. T. Cheng, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1994**, 259
- [7] C.-T. Chen, S. R. Marder, L. T. Cheng, J. Am. Chem. Soc. **1994**, 116, 3117
- [8] R. O. Loutfy, C. K. Hsiao, P. M. Kazmaier, Photogr. Sci. Eng. **1983**, 27, 5
- [9] V. Ghazarossian, J. S. Pease, M. W. L. Ru, M. Laney, T. L. Tarnowski, Europ. Pat. Appl. EP 356173 A2, **1990**; Chem. Abstr. **1990**, 113, 61319j
- [10] H. Meier, U. Dullweber, J. Org. Chem. **1997**, 62, 4821
- [11] H. Meier, U. Dullweber, Tetrahedron Lett. **1996**, 37, 1191
- [12] R. W. Bigelow, H.-J. Freund, Chem. Phys. **1986**, 107, 159
- [13] K. Y. Law, F. C. Bailey, L. J. Bluett, Can. J. Chem. **1986**, 64, 1607
- [14] K. Murase, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1972**, 45, 1772
- [15] C. Weygand, R. Gabler, J. Prakt. Chem. **1940**, 155, 332
- [16] G. W. Gray, B. Jones, J. Chem. Soc. **1954**, 1467
- [17] K. H. Slotta, W. Franke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1933**, 66, 104

- [18] C. E. Garret, G. L. Fu, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3224
[19] Hauptprodukt mit 48% Ausbeute ist *N*-(2-Hexyloctyl)anilin, das als 2. Fraktion erhalten wird.
[20] Vgl. A. P. Kon, J. J. Roberts, *J. Chem. Soc.* **1950**, 978
[21] M. W. Reed, D. J. Pollart, S. T. Perri, L. D. Foland, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2477
[22] Ein geringer Restgehalt an Wasser läßt sich häufig nicht ohne Zersetzung der Squaraine entfernen; vgl. Lit. [10].

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. H. Meier
Institut für Organische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
J.-J. Becherweg 18 – 22
D-55099 Mainz
Fax: 0049/6131/39-5396
e-mail: hmeier@mail.uni-mainz.de