

Oligomere aus gegensinnig angeordneten Chalkon-Bausteinen

Harald Aust, Dirk Ickenroth und Herbert Meier*

Mainz, Institut für Organische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität

Eingegangen am 12. April 1999

Oligomers of Alternately Arranged Chalcone Building Blocks

Keywords: C–C coupling, Enones, Oligomers, Chalcone building blocks, Condensation reactions

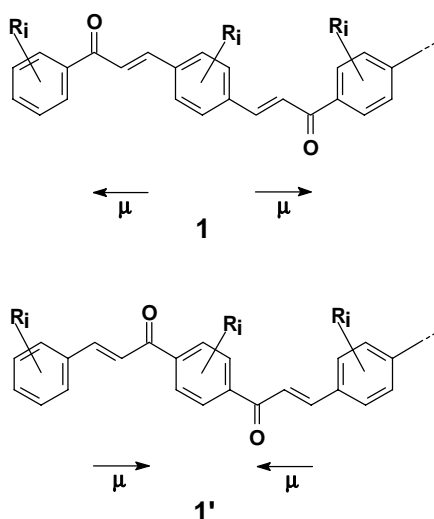
Abstract. The cross-conjugated oligomers **1a–d**, which contain up to eight alternately arranged chalcone building blocks, were prepared by stereoselective condensation reactions of formyl and acetyl components. The synthetic sequence started with 1,4-dibromo-2,5-dipropoxybenzene (**2**). Bouveault reactions with DMF and DMA yielded the aldehydes **3** and **6** and the ketones **7** and **10**. After the protection of the carbonyl group (**3** → **4** and **7** → **8**), a further Bouveault reaction led to monoprotected dialdehyd **5** and dike-

tone **9**, respectively. Repetitive condensation reactions starting with the acetophenone derivative **11** and **5** furnished the aldehyde **12**, the ketone **13** and the aldehyde **14**. In the final step the target compounds **1** were obtained again by condensation reactions: **6** + **11** → **1a**, **10** + **12** → **1b**, **6** + **13** → **1c**, **10** + **14** → **1d**. Thus a convergent and coupled synthesis was achieved in order to generate constitutionally and configurationally pure oligochalcones.

Konjugierte Oligomere stellen eine materialwissenschaftlich wichtige und hoch aktuelle Substanzklasse dar [1]. Vor kurzem haben wir Chalkone als neuen Baustein für die Herstellung von kettenförmigen Verbindungen verwendet [1]. Dabei waren die Enon-Einheiten stets *gleichsinnig* orientiert; im Rahmen dieser Arbeit soll nun die *paarweise gegensinnige* Anordnung untersucht werden. Die möglichen Zweiersegmente zeigen anhand der Punktsymmetrie, daß sich die Komponenten μ der Dipolmomente gegenseitig aufheben. Wir haben uns zunächst mit dem Kettentyp **1** befaßt. Mit länger werdenden Ketten sollten sich ohnehin die Unterschiede zwischen **1** und **1'** nivellieren.

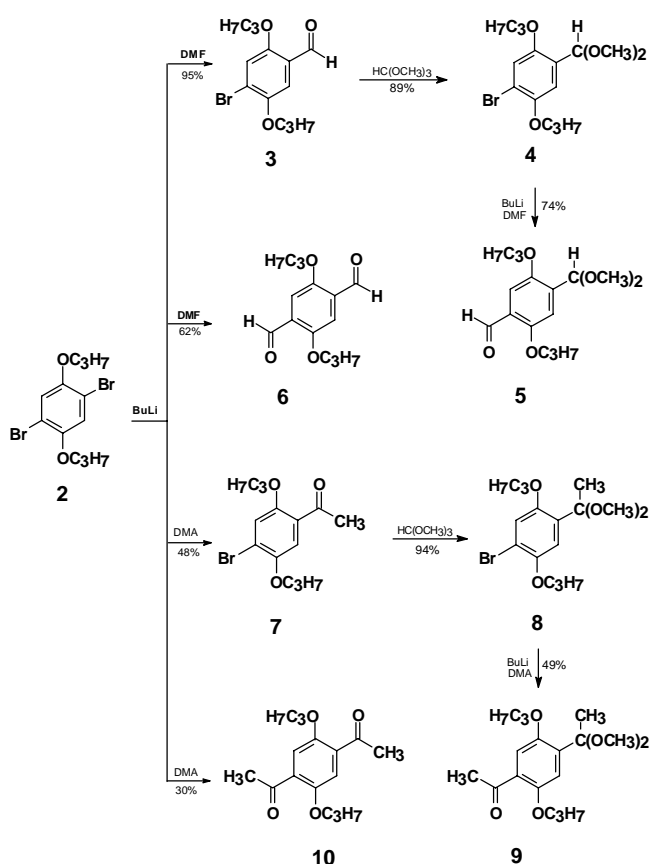
Der Chalkonbaustein findet in der organischen Synthese eine breite und vielfältige Anwendung, dennoch gibt es bis dato keine Chalkon-Oligomere **1**, die über das Anfangsglied der Reihe hinausgehen. Das unmittelbare materialwissenschaftliche Interesse an diesen Verbindungen bezieht sich auf die Verwendung als Photo- und Elektronenstrahlresists. Außerdem sollte die Reihe **1** eine wertvolle Basis für die Herstellung weiterer Oligomerenreihen darstellen, da die Enongruppe von **1** zahlreiche thermische und photochemische Reaktionen eingeht.

Die Synthese geht von 1,4-Dibrom-2,5-dipropoxybenzol (**2**) aus. Der einfache oder doppelte Austausch von Brom gegen Lithium ermöglicht die Einführung von ein oder zwei Formyl- (**2** → **3**, **6**) bzw. Acetylgruppen



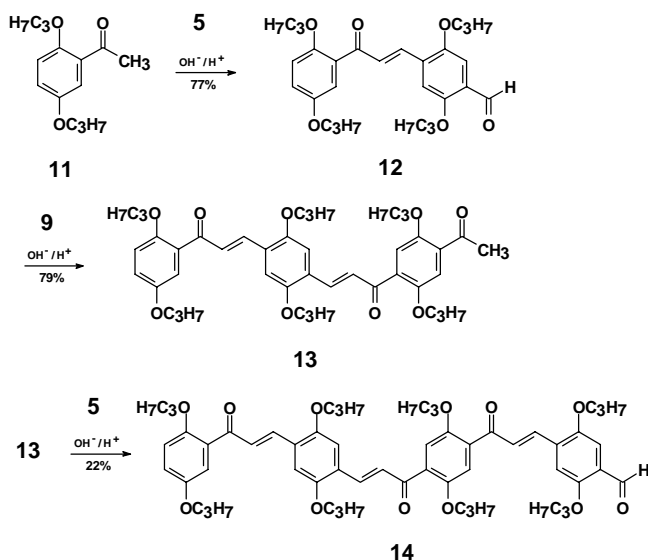
(**2** → **7**, **10**). DMF erweist sich bei dieser Bouveault-Reaktion als erheblich reaktiver als DMA (Schema 1). Die CO-Gruppen in den Monobrom-monocarbonylverbindungen werden anschließend durch Acetalisierung geschützt (**3** → **4**, **7** → **8**), bevor durch erneute Bouveault-Reaktion der einfach geschützte Dialdehyd **5** und das einfach geschützte Diketon **9** erhalten werden.

Auf der Basis des Acetophenons **11** [1] können durch Kondensation mit **5**, **9** und wieder **5** der Reihe nach die Carbonylverbindungen **12**, **13** und **14** hergestellt wer-



Scheme 1

den (Schema 2). Damit hat man alle Komponenten, um die Zielverbindungen **1** zu synthetisieren; **1a** und **1c** werden durch zweifache alkalische Kondensation aus dem Dialdehyd **6** und den Ketonen **11** bzw. **13** erhalten (Schema 3). Analog gewinnt man **1b** und **1d** aus dem



Scheme 2

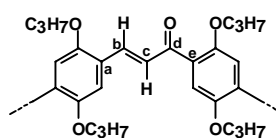
Diketon **10** und den Aldehyden **12** und **14** (Schema 4). Die solubilisierende Wirkung der Propoxyseitenketten unterdrückt die vorzeitige Fällung nach dem ersten Kondensationsschritt und ermöglicht so den Kettenaufbau, der bei **1d** schon acht Chalkon-Bausteine umfaßt. In der gestreckten Konformation (Schema 4) sollte die gekreuzt konjugierte Kette von **1d** ca. 7 nm lang sein.

Die niedrigen Ausbeuten für **1b,d** können bei der einfachen Zugänglichkeit der Vorstufen in Kauf genommen werden. Bei Verschärfung der Reaktionsbedingungen erhöht sich zwar die Rohausbeute, aber gleichzeitig wird die Abtrennung von Verunreinigungen schwieriger.

Oligomere des Typs **1** sind – abgesehen vom Grundkörper von **1a** und einigen (alkoxy)substituierten Derivaten [2–6] – unbekannt.

Die spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **1a–d** erfolgte mit FT-IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und FD-MS-Spektren. Die UV/Vis- und Fluoreszenzdaten, die für die Bestimmung der effektiven Konjugationslänge besondere Bedeutung haben, werden zusammen mit vergleichbaren gekreuzt konjugierten Systemen in einer eigenen Arbeit [7] besprochen.

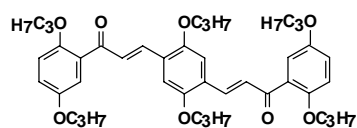
Die Enongruppen erzeugen charakteristische Schwingungsbanden in KBr bei 1635 cm⁻¹ und 1560–1570 cm⁻¹ und die für die (*E*)-Konfiguration typische Bande bei 980 cm⁻¹. Die Kernresonanzdaten für das Strukturelement sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die chemischen Verschiebungen sind weitgehend unabhängig von der Kettenlänge, wie man an der geringen Varianz der δ -Werte erkennt. Die umkristallisierten Verbindungen **1a–d** enthalten keine erkennbaren Anteile von (*Z*)-Konfigurationen. (Die Fehlergrenze liegt bei ca. 3%). Die gemessenen ³J(H,H)-Kopplungskonstanten betragen 16,1 ± 0,1 Hz.



Tab. 1 Ausgewählte ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **1a–d** (δ -Werte in CDCl₃ bezogen auf TMS als internem Standard)

Position	δ (¹³ C)	δ (¹ H)
a	127,4 ± 0,5	
b	137,7 ± 0,6	7,99 ± 0,02
c	127,9 ± 0,4	7,52 ± 0,01
d	192,5 ± 0,3	
e	endständiger Ring	130,1 ± 0,1
e	mittelständiger Ring	132,6 ± 0,1

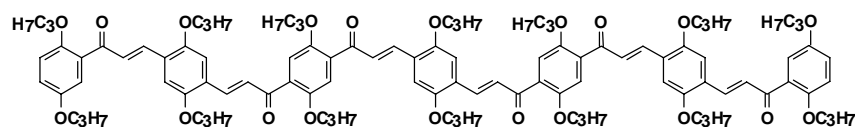
Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.



1a

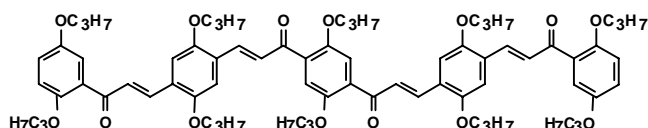


6



1c

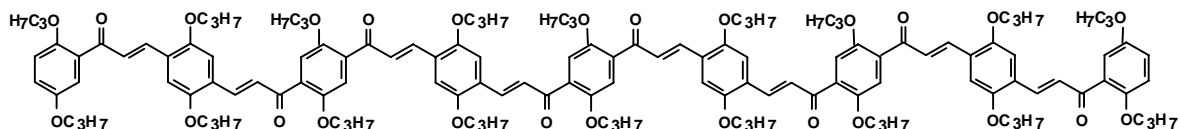
Schema 3



1b



10



1d

Schema 4

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Schmelzpunktapparat gemessen und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren als KBr-Preßlinge erfolgte an einem Beckman Acculab 4-Spektrometer. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an den Bruker-Geräten AM 400 und AC 200 gemessen. Zur Registrierung der Massenspektren diente ein Finnigan MAT 95-Spektrometer.

Die Herstellung der Aldehyde **3**, **5** und **6** und der Ketone **7** und **10** erfolgte mit Bouveault-Reaktionen nach den in der vorangehenden Arbeit [1] gegebenen Vorschriften.

4-Dimethoxymethyl-2,5-dipropoxybenzaldehyd (5)

Ausb. 74%, Öl. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ/ppm = 10,36 (s, 1H,

CHO), 7,21 (s, 1H, 6-H), 7,17 (s, 1H, 3-H), 5,54 (s, 1H, CH), 4,06–3,91 (zt, 4H, OCH_2), 3,33 (s, 6H, OCH_3), 1,82–1,68 (m, 4H, CH_2), 1,03–0,96 (zt, 6H, CH_3). – FD-MS: m/z (%) = 296 (100, M^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5$ Ber.: C 64,84 H 8,16
(296,4) Gef.: C 64,69 H 8,14.

2,5-Dipropoxyterephthaldialdehyd (6)

Ausb. 62%, gelbe Nadeln, *Fp.* 84 °C (aus Petrolether (50–70 °C)). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ/ppm = 10,50 (s, 2H, CHO), 7,41 (s, 2H, 3-H, 6-H), 4,03 (t, 4H, OCH_2), 1,84 (m, 4H, CH_2), 1,04 (t, 6H, CH_3). – FD-MS: m/z (%) = 250 (100, M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ Ber.: C 67,18 H 7,25
(250,3) Gef.: C 67,18 H 7,27.

4-Brom-2,5-dipropoxyacetophenon (7)

Ausb. 48%, farblose Kristalle, *Fp.* 77 °C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 7,33 (s, 1H, 6-H), 7,16 (s, 1H, 3-H), 4,01–3,93 (zt, 4H, OCH₂), 2,62 (s, 3H, COCH₃), 1,91–1,77 (m, 4H, CH₂), 1,12–1,01 (zt, 6H, CH₃). – FD-MS: *m/z* (%) = 316/314 (100, M⁺, Br-Isotopenmuster).

C₁₄H₁₉BrO₃ Ber.: C 53,35 H 6,08 Br 25,35
(315,2) Gef.: C 53,45 H 6,08 Br 25,42.

1-Brom-4-(1,1-dimethoxyethyl)-2,5-dipropoxybenzol (8)

Man erhitzt 5,98 g (19,0 mmol) **7** und 1,4 g Dowex-Harz in 100 ml Methanol/20 ml Ameisensäuremethylester 7 h auf 60 °C. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile behandelt man den Rückstand in 50 ml *n*-Hexan mit 2,0 g Na₂CO₃, filtriert und engt ein. Der Rückstand wird in 3 Portionen an einer Kieselgelsäule (50 × 2,5 cm) mit Toluol chromatographiert. Ausb. 6,45 g (94%), Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 7,24, s, 1H/7,19, s, 1H (3-H, 6-H), 3,93–3,87 (zt, 4H, OCH₂), 3,04 (s, 6H, OCH₃), 1,76–1,65 (m, 4H, CH₂), 1,54 (s, 3H, CH₃), 1,03–0,96 (zt, 6H, CH₃). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 362/360 (27, M⁺, Br-Isotopenmuster), 331 (67), 329 (68), 135 (100).

C₁₆H₂₅BrO₄ Ber.: C 53,19 H 6,97 Br 22,12
(361,3) Gef.: C 52,90 H 7,02 Br 21,98.

4-(1,1-Dimethoxyethyl)-2,5-dipropoxyacetophenon (9)

Herstellung nach Analogvorschrift [1]. Ausb. 49%, Öl. – ¹H-NMR (CD₃-SO-CD₃): δ/ppm = 7,31 (s, 1H, 6-H), 7,18 (s, 1H, 3-H), 4,01–3,86 (zt, 4H, OCH₂), 3,05 (s, 6H, OCH₃), 2,55 (s, 3H, COCH₃), 1,80–1,69 (m, 4H, CH₂), 1,56 (s, 3H, CH₃), 1,04–0,96 (zt, 6H, CH₃). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 324 (71, M⁺), 309 (23), 293 (100), 221 (48), 179 (28).

C₁₈H₂₈O₅ Ber.: C 66,54 H 8,70
(324,4) Gef.: C 66,31 H 8,77.

1,4-Diacetyl-2,5-dipropoxybenzol (10)

Herstellung nach Analogvorschrift [1], Ausb. 30%, gelbliche Nadeln, *Fp.* 85 °C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 7,32 (s, 2H, 3-H, 6-H), 4,01 (t, 4H, OCH₂), 2,64 (s, 6H, COCH₃), 1,93–1,76 (m, 4H, CH₂), 1,05 (t, 6H, CH₃). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 278 (40, M⁺), 194 (100), 179 (49).

C₁₆H₂₂O₄ Ber.: C 69,04 H 7,97
(278,3) Gef.: C 68,96 H 8,05.

(E)-2,5-Dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)-3-oxopropenyl]benzaldehyd (12)

Bei Raumtemperatur rührt man 12,2 g (41,0 mmol) **5**, 9,75 g (41,0 mmol) 2,5-Dipropoxyacetophenon (**11**) [1] und 420 mg (10,5 mmol) NaOH in 300 ml Ethanol 8 d. Nach Zugabe von 20 ml 3M HCl versetzt man mit 500 ml Ether und 200 ml Wasser, trennt die Phasen, wäscht die organische Phase mit ges. NaHCO₃-Lösung und derselben Menge Wasser, trocknet über MgSO₄ und engt bis zur Trockene ein. Das Rohprodukt wird aus Petrolether (50–70 °C) umkristallisiert. Ausb. 14,79 g (77%), orangefarbene Kristalle, *Fp.* 80 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,45 (s, 1H, CHO), 7,96 (d, ³J = 16,1 Hz, 1H, β-H), 7,55 (d, ³J = 16,1 Hz, 1H, α-H), 7,31 (s, 1H, 6-H), 7,19, d, 1H/7,18, s, 1H/7,00, dd, 1H/6,88, d, 1H (aromat. H), 4,03–3,86 (m, 8H, OCH₂), 1,91–1,71 (m, 8H, CH₂), 1,09–0,92 (m, 12H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 192,4

(CO), 189,0 (CHO), 155,6/153,3/152,2/152,1 (C_qO), 136,6 (olefin. β-C), 131,6/129,8/126,4 (aromat. C_q), 130,0 (olefin. α-C), 120,1/115,3/114,5/112,3/110,6 (aromat. CH), 71,2/70,8/70,7/70,3 (OCH₂), 22,8/22,6/22,6/22,5 (CH₂), 10,6/10,5/10,5/10,4 (CH₃). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 468 (100, M⁺), 409 (92), 367 (25), 281 (24), 179 (48).

C₂₈H₃₆O₆ Ber.: C 71,77 H 7,74
(468,6) Gef.: C 71,75 H 7,47.

(E,E)-1-(4-Acetyl-2,5-dipropoxyphenyl)-3-{2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)-3-oxopropenyl]phenyl}-2-propen-1-on (13)

In 300 ml Ethanol werden 5,93 g (12,7 mmol) **12** und 4,12 g (12,7 mmol) **9** mit 100 mg (2,5 mmol) NaOH auf 50 °C erwärmt. Man rührt die tiefrote Lösung 3 d bei dieser Temperatur und behandelt dann das Reaktionsgut mit 2–3 ml 10% iger HCl, filtriert den Niederschlag und wäscht ihn mit kaltem Ethanol und kaltem Petrolether (50–70 °C), Ausb. 7,29 g (79%), orange Kristalle, *Fp.* 122 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 7,98, d, ³J = 16,1 Hz, 1H/7,97, d, ³J = 16,1 Hz, 1H (olefin. β-H), 7,50, d, ³J = 16,1 Hz, 1H/7,47, d, ³J = 16,1 Hz, 1H (olefin. α-H), 7,35, s, 1H/7,21, s, 1H/7,18, s, 1H/7,17, s, 1H/7,11, d, 1H/6,98, dd, 1H/6,88, d, 1H (aromat. H), 4,04–3,85 (m, 12H, OCH₂), 2,65 (s, 3H, COCH₃), 1,90–1,67 (m, 12H, CH₂), 1,08–0,91 (m, 18H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 199,2 (COCH₃), 192,6/192,4 (CO), 153,2/152,6/152,5/152,4/152,0/151,1 (C_qO), 138,3/137,2 (olefin. β-C), 133,5/130,6/130,0/127,7/126,9 (aromat. C_q), 128,2/127,5 (olefin. α-C), 119,9/115,2/114,4/114,4/114,3/111,6/111,5 (aromat. CH), 71,1/70,9/70,8/70,8/70,7/70,2 (OCH₂), 32,2 (COCH₃), 22,8/22,7 (CH₂, überlagert), 10,8/10,6/10,5 (CH₃, überlagert). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 728 (41, M⁺), 669 (100), 179 (27).

C₄₄H₅₆O₉ Ber.: C 72,50 H 7,74
(728,9) Gef.: C 72,42 H 7,71.

(E,E,E)-4-{3-[2,5-Dipropoxy-4-{3-[2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)-3-oxopropenyl]phenyl]propenyl]phenyl}-3-oxopropenyl}-2,5-dipropoxybenzaldehyd (14)

In 450 ml Ethanol werden 2,50 g (3,42 mmol) **13** und 0,95 g (3,42 mmol) **5** mit 6 ml (0,84 mmol) 0,125M wässriger NaOH versetzt und 6 d bei 75 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **13**. Das Rohprodukt wird aus Dioxan/Ethanol 2:1 umkristallisiert. Ausb. 740 mg (22%), *Fp.* 210 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,46 (s, 1H, CHO), 7,99, d, ³J = 16,1 Hz, 1H/7,98, d, ³J = 16,1 Hz, 1H/7,97, d, ³J = 16,1 Hz (olefin. β-H), 7,58, d, ³J = 16,1 Hz, 1H/7,51, d, ³J = 16,1 Hz, 2H (olefin. α-H), 7,32, s, 1H/7,27, s, 1H/7,25, s, 1H/7,18, s, 1H/7,17, d, 1H/7,12, s, 1H/7,11, s, 1H/6,99, dd, 1H/6,89, d, 1H (aromat. CH), 4,02–3,88 (m, 16H, OCH₂), 1,87–1,73 (m, 16H, CH₂), 1,08–0,92 (m, 24H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 192,5/192,2/192,0 (CO), 188,9 (CHO), 155,5/153,2/152,5/152,4/152,3/151,9/151,7/151,6 (C_qO), 138,2/137,4/137,2 (olefin. β-C), 133,0/132,2/131,2/130,1/127,7/126,9/126,5 (aromat. C_q, überlagert), 129,6/128,2/127,5 (olefin. α-C), 119,8/115,2/114,8/114,6/112,4/111,8/111,6/110,6 (aromat. CH, überlagert), 71,3/71,1/71,0/70,8/70,7/70,3 (OCH₂, überlagert), 22,8/22,6/22,5 (CH₂, überlagert), 10,5/10,4 (CH₃, überlagert). – FD-MS: *m/z* (%) = 961 (100, M⁺).

C₅₈H₇₂O₁₂ Ber.: C 72,48 H 7,55
(961,2) Gef.: C 72,81 H 7,49.

(E,E)-1-(2,5-Dipropoxyphenyl)-3-{2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)-3-oxopropenyl]phenyl}-2-propen-1-on (**1a**)

Bei 60 °C rührt man 970 mg (4,1 mmol) **11**, 330 mg (1,3 mmol) **6** und 30 mg (0,75 mmol) NaOH in 50 ml Ethanol 2,5 d. Nach dem Abkühlen gibt man 20 ml 10%ige HCl und 50 ml Dichlormethan hinzu. Die abgetrennte organische Phase wird mit derselben Menge Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (40 × 3 cm) mit Petrolether (50–70 °C)/Dichlormethan (1:1) chromatographiert und danach aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 350 mg (38%), gelbe Kristalle, *Fp.* 120 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 8,00 (d, ³J = 16,0 Hz, 2H, olefin. β-H), 7,51 (d, ³J = 16,0 Hz, 2H, olefin. α-H), 7,19, d, 2H/7,13, s, 2H/7,00, dd, 2H/6,89, d, 2H (aromat. H), 3,97–3,87 (m, 12H, OCH₂), 1,88–1,69 (m, 12H, CH₂), 1,06–0,93 (m, 18H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 192,7 (CO), 153,1/152,3/151,0 (C_qO), 137,3 (olefin. β-C), 130,0/127,3 (aromat. C_q), 127,9 (olefin. α-C), 119,8/115,1/114,4/111,5 (aromat. CH), 71,1/70,8/70,2 (OCH₂), 22,8/22,6/22,6 (CH₂), 10,7/10,6/10,5 (CH₃). – FD-MS: *m/z* (%) = 686 (100, M⁺). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2950, 1635, 1560, 1490, 1410, 1325, 1265, 1215, 1160, 980.

C₄₂H₅₄O₈ Ber.: C 73,44 H 7,92
(686,9) Gef.: C 73,43 H 7,98.

(E,E,E,E)-3-{2,5-Dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)-3-oxopropenyl]phenyl}-1-{2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)-3-oxopropenyl]phenyl)-propenoyl]phenyl}-2-propen-1-on (**1b**)

Bei Raumtemperatur rührt man eine Lösung von 168 mg (0,36 mmol) **12**, 50 mg (0,18 mmol) **10** und 7 mg (0,18 mmol) NaOH in 10 ml Ethanol 2,5 d. Aus der tief roten Lösung fällt ein Niederschlag aus, der aus Dioxan/Ethanol (3:1) umkristallisiert wird. Reinausb. 30 mg (14%), orange Kristalle, *Fp.* 185 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 8,01/d, ³J = 16,1 Hz, 2H/8,00, d, ³J = 16,1 Hz, 2H (olefin. β-H), 7,52, d, ³J = 16,1 Hz, 4H (olefin. α-H), 7,27, s, 2H/7,19, d, 2H/7,13, s, 2H/7,12, s, 2H/7,00, dd, 2H/6,90, d, 2H (aromat. H), 4,04–3,87 (m, 20H, OCH₂), 1,89–1,64 (m, 20H, CH₂), 1,07–0,93 (m, 30H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 192,5/192,2 (CO), 153,2/152,4/152,3/151,9/151,5 (C_qO), 138,1/137,1 (olefin. β-C), 132,6/130,1/127,6/126,9 (aromat. C_q), 128,2/127,6 (olefin. α-C), 119,7/115,2/114,7/114,5/111,8/111,6 (aromat. CH), 71,2/71,0/70,9/70,7/70,2 (OCH₂), 22,8/22,7/22,7/22,6 (CH₂), 10,6/10,4/10,3 (CH₃, überlagert). – FD-MS: *m/z* (%) = 1179 (100, M⁺). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2955, 1635, 1565, 1485, 1380, 1320, 1200, 980.

C₇₂H₉₀O₁₄ Ber.: C 73,32 H 7,69
(1179,5) Gef.: C 73,27 H 7,70.

(E,E,E,E,E,E)-1-{2,5-Dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)-3-oxopropenyl]phenyl)propenoyl]phenyl}-3-{2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)-3-oxopropenyl]phenyl)propenoyl]phenyl}-2-propen-1-on (**1c**)

Die Herstellung von **1c** aus **6** und **13** erfolgt analog zur Synthese von **1a** aus **6** und **11**; lediglich die Reaktionsdauer bei

75 °C beträgt 4 d, Ausbeute 180 mg (39%), orange Kristalle, *Fp.* 211 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 7,99, d, ³J = 16,1 Hz, 4 H/7,98, d, ³J = 16,1 Hz, 2H (olefin. β-H), 7,52, d, ³J = 16,1 Hz, 2H/7,51, ³J = 16,1 Hz, 4H (olefin. α-H), 7,27, s, 4H/7,19, d, 2H/7,13, s, 4H/7,12, s, 2H/7,00, dd, 2H/6,90, d, 2H (aromat. H), 4,03–3,86 (m, 28H, OCH₂), 1,91–1,68 (m, 28H, CH₂), 1,12–0,92 (m, 42H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 192,6/192,3/192,2 (CO), 153,2/152,5/152,5/152,4/152,0/151,6 (C_qO), 138,2/138,0/137,2 (olefin. β-C), 132,8/132,7/130,1/127,9/127,3/127,0 (aromat. C_q), 128,3/127,7/127,6 (olefin. α-C), 119,8/115,3/114,8/114,5/114,5/114,4/111,7/111,5 (aromat. CH), 71,1/70,9/70,9/70,8/70,2/70,2 (OCH₂, überlagert), 22,7/22,6/22,6/22,5 (CH₂, überlagert), 10,6/10,5/10,4 (CH₃, überlagert). – FD-MS: *m/z* (%) = 1672 (45, M⁺), 836 (100, M²⁺). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2955, 1630, 1570, 1490, 1395, 1380, 1320, 1205, 1150, 1060, 980.
C₁₀₂H₁₂₆O₂₀ Ber.: C 73,27 H 7,60
(1672,1) Gef.: C 72,81 H 7,57.

(E,E,E,E,E,E,E)-3-{2,5-Dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)-3-oxopropenyl]phenyl)propenoyl]phenyl)-3-oxopropenyl]phenyl}-1-{2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)-3-oxopropenyl]phenyl)propenoyl]phenyl)-3-oxopropenyl]phenyl}-2-propen-1-on (**1d**)

Die Herstellung von **1d** aus **10** und **14** erfolgt analog zur Synthese von **1b** aus **10** und **12**; nach 3 stg. kochen unter Rückfluß filtriert man den entstandenen Niederschlag ab und reinigt ihn durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (30 × 2,5 cm) mit Petrolether (50–70 °C)/Dichlormethan (1:20). Reinausb. 11%, orange-rote Kristalle, *Fp.* 232 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 7,99, d, ³J = 16,1 Hz, 6 H/7,98, d, ³J = 16,1 Hz, 2H (olefin. β-H), 7,53, d, ³J = 16,1 Hz, 4H/7,52, d, ³J = 16,1 Hz, 2H/7,51, d, ³J = 16,1 Hz, 2H (olefin. α-H), 7,26, s, 6H/7,18, d, 2H/7,12, s, 6H/7,11, s, 2H/6,99, dd, 2H/6,88, d, 2H (aromat. H), 4,02–3,88 (m, 36H, OCH₂), 1,84–1,75 (m, 36H, CH₂), 1,05–0,94 (m, 54H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 192,9/192,6 (CO, überlagert), 153,1/152,5/152,4/152,0/151,6 (C_qO, überlagert), 138,3/138,2/138,1/137,2 (olefin. β-C), 132,7/132,6/132,5/130,0/127,6/127,2/126,9 (aromat. C_q, überlagert), 128,1/127,9/127,8/127,6 (olefin. α-C), 120,0/115,1/114,7/114,4/111,6/111,5 (aromat. CH, überlagert), 71,1/70,9/70,8/70,2 (OCH₂, überlagert), 22,8/22,7/22,6/22,6 (CH₂, überlagert), 10,7/10,6/10,5 (CH₃, überlagert). – FD-MS: *m/z* (%) = 2163 (M⁺, 100). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2960, 1635, 1565, 1490, 1395, 1380, 1325, 1210, 1150, 1060, 980.

C₁₃₂H₁₆₂O₂₆ Ber.: C 73,27 H 7,54
(2164,7) Gef.: C 72,81 H 7,58.

Literatur

- [1] H. Meier, H. Aust, J. Prakt. Chem. **1999**, 341, 466 und die dort zitierte umfangreiche Literatur (Ms. 9-35 JPC/in Heft 5/99 als Full Paper)
- [2] D. B. Reddy, T. Seshamma, S. Reddy, M. V. R. Reddy, J. Indian Chem. Soc. **1991**, 68, 281

- [3] S. V. Tsukerman, V. P. Maslennikova, V. M. Nikitchenko, V. F. Lavrushin, Ukr. Khim. Zh. **1972**, 38, 597; Chem. Abstr. **1973**, 78, 15147 n
- [4] S. V. Tsukerman, Chem. Heterocycl. Comp. (Engl. Transl.) **1971**, 7, 1026
- [5] T. Mekhotilo, J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) **1973**, 9, 1752
- [6] H. v. Lendenfeld, Monatsh. Chem. **1906**, 27, 969
- [7] H. Meier, H. Aust, D. Ickenroth, H. Kolshorn, Veröffentlichung in Vorbereitung

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. Herbert Meier
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Institut für Organische Chemie
Duesbergweg 10–14
D-55099 Mainz
Fax: Internat. code (0) 6131 395 396
e-Mail: hmeier@mail.uni-mainz.de