

Konvergenz von Absorption und Fluoreszenz bei gekreuzt konjugierten Oligomeren aus Chalkon-Bausteinen

Herbert Meier*, Harald Aust, Dirk Ickenroth und Heinz Kolshorn

Mainz, Institut für Organische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität

Eingegangen am 11. Juni 1999

Keywords: Enones, Oligomers, Chalcone building blocks, Absorption, Fluorescence

Convergence of Absorption and Fluorescence in Cross-Conjugated Oligomers Consisting of Chalcone Building Blocks

Abstract. The absorption and fluorescence spectra of two series of chalcone oligomers (**1a–d**) and (**2a–d**) are reported. Due to small or vanishing orbital coefficients (HMO calculation) within the cross-conjugated systems, the bathochromic shifts caused by the extension of the chains are modest. The effective conjugation lengths amount to 6 and 14 chalcone building blocks in the absorptions of the series **1** and **2**.

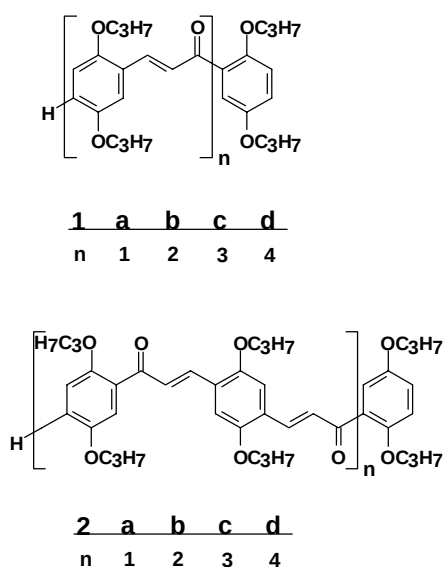
The convergence of the fluorescence bands is already reached in **1d** and **2d** with 4 and 8 enone units, respectively. Besides the uniform or alternate arrangement of the chalcone building blocks, the positions of the propoxy substituents show a considerable influence on the electronic transitions provided that push–pull effects are operating.

Bei konjugierten Oligomeren und Polymeren [1] stellt sich stets die Frage nach der effektiven Konjugationslänge n_{EKL} , d.h. die Frage: Wie lang muß ein strukturreines Oligomer oder ein strukturfehlerfreies Stück einer Polymerkette sein, um die Konvergenzgrenzen der Absorption und/oder der Fluoreszenz zu erreichen? Auch im ideal planaren Fall würde die Konvergenz bei Systemen mit nicht entarteten Grundzuständen erreicht, allerdings wird die effektive Konjugationslänge n_{EKL}

durch konformative Effekte (Torsionen entlang der Kette) stark reduziert. Vor einiger Zeit haben wir das Konvergenzverhalten an verschiedenen konjugierten Reihen mit Hilfe eines neu vorgeschlagenen Algorithmus [2, 3] studiert. Der Konjugationseffekt wird im wesentlichen durch die Resonanzintegrale entlang der Kette mit unterschiedlich langen Bindungen bestimmt. Dem Betrag nach kleine oder gar verschwindende Orbitalkoeffizienten schränken die Konjugation drastisch ein. Dieser Effekt sollte bei gekreuzt konjugierten Verbindungen besonders zum Tragen kommen. Wir haben in diesem Zusammenhang die Oligomere **1a–d** [4] und **2a–d** [5] untersucht, die aus Chalkon-Bausteinen bestehen.

Absorptions- und Fluoreszenzspektren

Die Tabellen 1 und 2 geben eine Zusammenfassung der gemessenen Absorptionen und Emissionen. Man erkennt, daß in beiden Reihen mit wachsendem n bathochrome Effekte auftreten. Der gleichzeitige hyperchrome Effekt bezieht sich nur auf die molaren Werte von ϵ_{max} ; bezogen auf die Zahl der Chalkon-Bausteine sind die ϵ_{max} -Werte (und auch die Flächen unter den Absorptionskurven) ziemlich konstant, wobei die Anfangsglieder stets die größte Abweichung zeigen (Tabellen 1 und 2). Bei gleicher Anzahl von Chalkon-Bausteinen führt die Reihe **2** (mit alternierender Anordnung der Bausteine) stets zu einer längerwelligen und intensiveren Absorption. Die Stokes-Verschiebung zwischen den Ab-



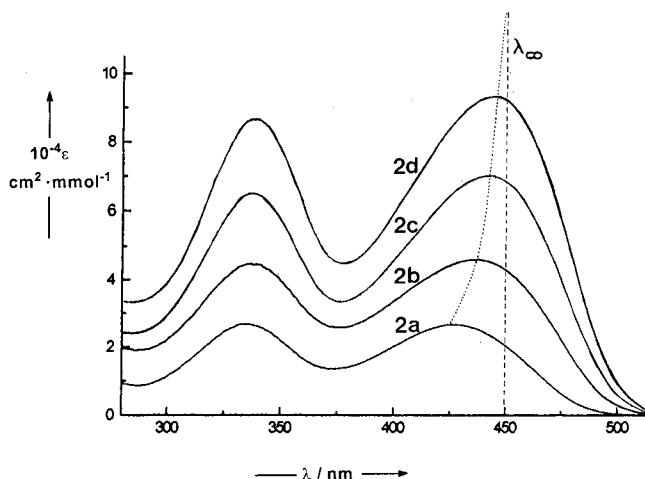
Schema 1

Tab. 1 Absorptions- und Fluoreszenzdaten der Oligomere **1a–d** in Chloroform

Verbindung 1	n	Langwellige Absorption $\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ($10^6 \text{ cm}^2 \times \text{mol}^{-1}$)	$\epsilon_{\max}/n$	Fluoreszenz $\lambda_{\max}$ (nm)	Stokes-Verschiebung $\Delta\nu$ [cm^{-1}]
a	1	370	8,64	8,64	500	7 027
b	2	401	19,73	9,87	512	5 407
c	3	414	28,82	9,61	516	4 775
d	4	419	38,98	9,75	518	4 561

Tab. 2 Absorptions- und Fluoreszenzdaten der Oligomere **2a–d** in Chloroform

Verbindung 2	2n	Langwellige Absorption $\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ($10^6 \text{ cm}^2 \times \text{mol}^{-1}$)	$\epsilon_{\max}/2n$	Fluoreszenz $\lambda_{\max}$ (nm)	Stokes-Verschiebung $\Delta\nu$ (cm^{-1})
a	2	426	26,60	13,30	515	4 057
b	4	436	46,20	11,55	527	3 961
c	6	441	70,20	11,70	528	3 737
d	8	445	93,30	11,66	529	3 568

**Abb. 1** UV/ Vis-Spektren der Oligomeren **2a–d** in CDCl_3

sorptions- und Emissionsmaxima nimmt in beiden Reihen mit wachsendem n ab; sie ist in der Reihe **2** jedoch stets kleiner als in der Reihe **1**.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 1 die UV/ Vis-Spektren von **2a–d** wiedergegeben. Während das Maximum der kurzwelligen Bande stets bei $337 \pm 1 \text{ nm}$ liegt, erkennt man beim langwelligen Elektronenübergang mit wachsendem n eine deutliche Rotverschiebung. Die Extrapolation auf die unendlich lange Kette liefert mit Hilfe des oben zitierten Algorithmus [2] die in Tabelle 3 angegebenen Werte.

Die Konjugationseffekte ΔE [2] sind in beiden Reihen klein; es ist jedoch auffällig, daß die Reihe **2** langsam konvergiert. Während bei **1** sechs Enoneinheiten ausreichen, braucht man bei **2** wesentlich mehr, näm-

lich $2 \times n_{\text{EKL}} = 14$ Enonbausteine, um die Konvergenzgrenze ($\lambda_{\infty} - \lambda_{\text{EKL}} \leq 1 \text{ nm}$) zu erreichen. Der auf e-Funktionen basierende Algorithmus zeigt auch, daß die Chromophore der Reihe **2** unmittelbar nichts mit den Chromophoren der Reihe **1** zu tun haben; selbst die Werte von **1a** ($n = 1$) lassen sich nicht in die verwendete Funktion [2]

$$E(n) = E_{\infty} + \Delta E \times e^{-a(n-1)}$$

für die Reihe **2** mit einem sinnvollen Korrelationsfaktor [2] einbauen. Die unterschiedliche Anordnung der Enonsegmente führt also, wie zu erwarten, zu unterschiedlichen Chromophoren.

Tab. 3 Konvergenz der Absorption in den Oligomerenreihen **1** und **2**

	Reihe 1	Reihe 2
λ_{∞} (nm)	423	450
$\Delta E = E_1 - E_{\infty}$ (eV)	0,41	0,13
n_{EKL}	6	7
Chalkon-Bausteine	6	14

Die Fluoreszenzdaten (Tabelle 1 und 2) lassen erkennen, daß die Konvergenz bei der Emission schneller erreicht wird als bei der Absorption; tatsächlich zeigen **1d** und **2d** schon die Grenzwerte λ'_{∞} der Emission von 518 bzw. 529 nm, da sie sich von dem rechnerischen Grenzwert um weniger als 1 nm unterscheiden. Die effektiven Konjugationslängen von Absorption und Emission differieren, wenn die Geometrien von Grundzustand S_0 und relaxiertem Anregungszustand S_1 sich deutlich unterscheiden [2, 6].

Wie oben bemerkt, spielen die Orbitalkoeffizienten und damit die Überlappungsdichten eine entscheidende Rolle für den Konjugationseffekt ΔE in Oligomerenreihen. Bereits HMO-Rechnungen veranschaulichen dies gut. Die Abbildungen 2, 3 und 4 zeigen die berechneten Grenzorbitale für die unsubstituierten Verbindungen **1e**, **2e** und **2e'** aus je zwei Enonbausteinen. (Bei **1e** wurde zusätzlich das energetisch eng benachbarte N-LUMO berücksichtigt). In allen drei Fällen erkennt man, daß kleine oder sogar verschwindende Koeffizienten die Orbitale auf enge Molekülbereiche beschränken – ein für gekreuzt konjugierte Verbindungen typisches Verhalten. Das HOMO ist bei **1e** weitgehend im zentralen Benzolring und den beiden angrenzenden Enonbausteinen lokalisiert; die Elektronenanregung in das LUMO oder N-LUMO führt in einen "Styrolbereich", da an den Carbonylkohlenstoff-Atomen jeweils Knotenflächen auftreten. Bei **2e** ist das HOMO weitgehend in der zentralen Divinylbenzoleinheit lokalisiert, und der Elektronenübergang führt in einen Molekülbereich, der im wesentlichen aus dem zentralen Benzolring und den beiden Enongruppen besteht. Das HOMO von **2e'** erinnert in seiner Lokalisierung an das HOMO von **1e**; die Elektronenanregung führt dagegen in einen "äußeren Styrolbereich". Eine Quantenmechanik mit Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkungen würde zwar Aussagen über die Anregungsenergien zulassen,

würde aber an der hier wesentlichen Feststellung über die räumliche Einschränkung der Grenzorbitale durch

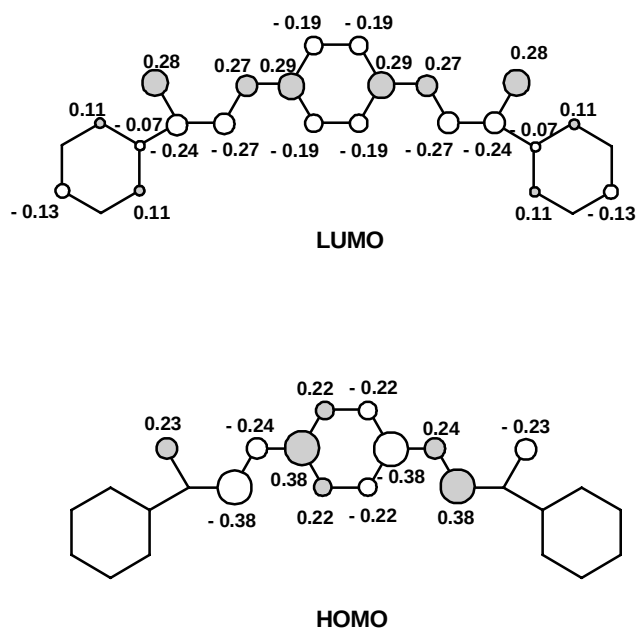


Abb. 3 Grenzorbitale (HMO-Rechnung) von 1-Phenyl-3-[4-(3-oxo-3-phenyl-propenyl)phenyl]prop-2-en-1-on (**2e**)

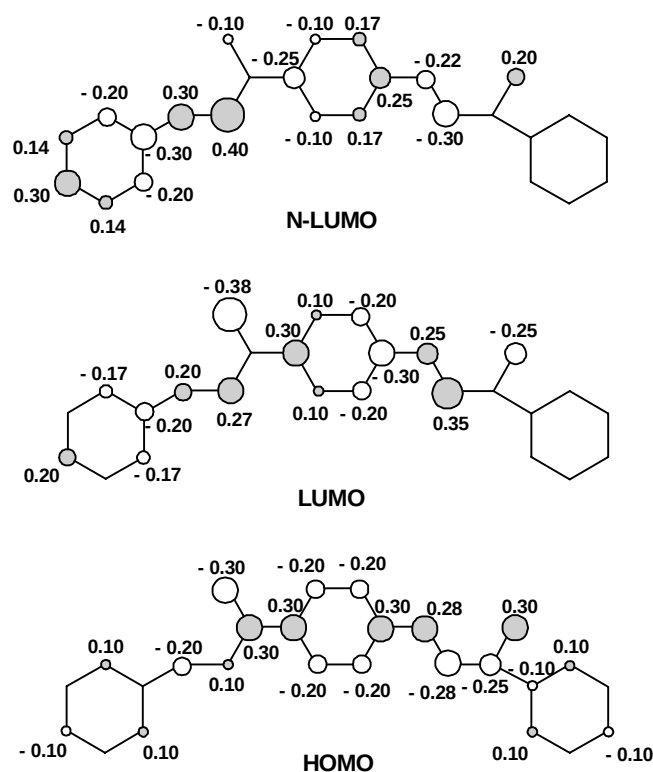


Abb. 2 Grenzorbitale (HMO-Rechnung) von 1-Phenyl-3-[4-(3-phenylpropenoyl)phenyl]prop-2-en-1-on (**1e**)

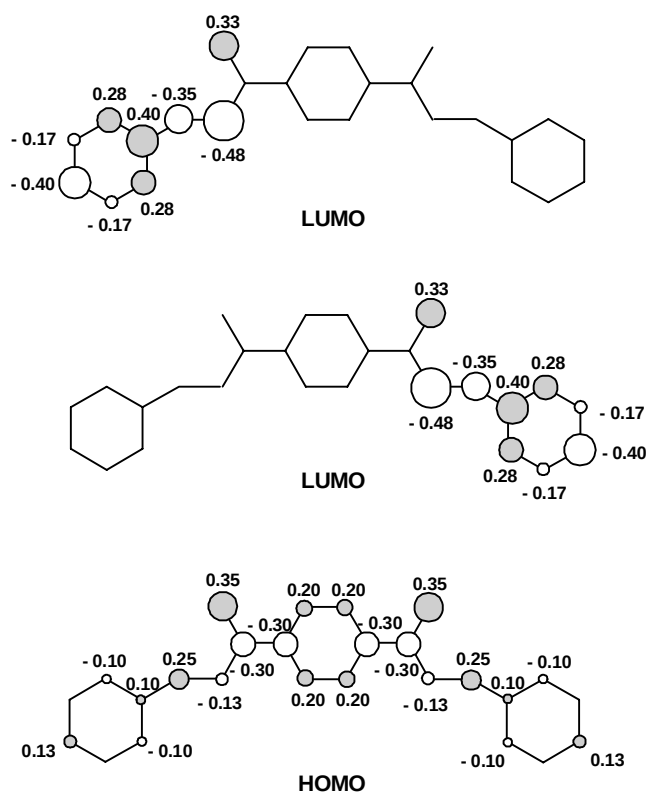


Abb. 4 Grenzorbitale (HMO-Rechnung) von 3-Phenyl-1-[4-(3-phenylpropenoyl)phenyl]prop-2-en-1-on (**2e'**)

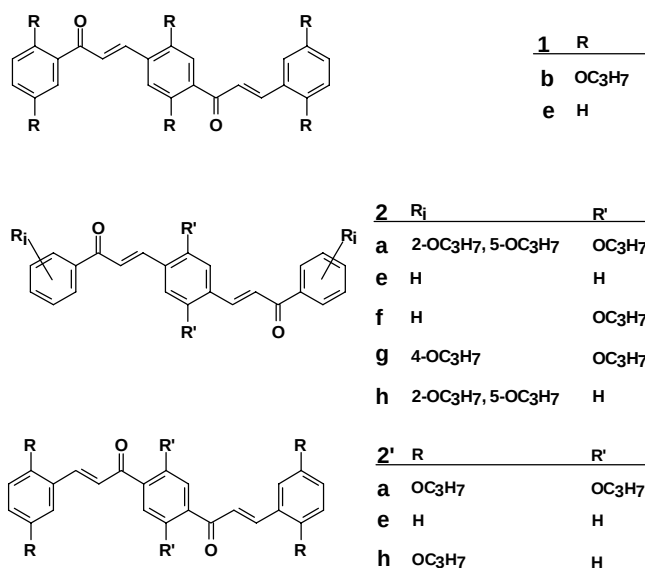
kleine oder sogar verschwindende Orbitalkoeffizienten nichts ändern. Die Verlängerung der gekreuzt konjugierten Kette von zwei auf drei oder mehr Enonbausteine sollte also stets nur eine sehr beschränkte Auswirkung haben. Dabei spielt es keine große Rolle, ob man bei einem höheren Oligomer oder Polymer vom Typ 2 aus der Kette die Strukturelemente **2e** oder **2e'** herausgreift.

Torsionen entlang der Kette können die Konjugation nur verschlechtern. Die Orbitalkoeffizienten aus der HMO-Rechnung zeigen, daß schon im ideal planaren Fall der Rechnung bei den Chalkon-Oligomeren nur mäßige bathochrome Effekte mit wachsendem *n* zu erwarten sind.

Unmittelbar vergleichbare Homopolymere in den Reihen **1** und **2** gibt es bis dato nicht. Die in der vorangehenden Arbeit [4] beschriebenen Chalkon-Polymeren mit gleichsinniger Anordnung der Enon-Bausteine besitzen eine zusätzliche Verlängerung der Konjugation durch Formyl- und Acetyl-Endgruppen, so daß ein exakter Vergleich nicht möglich ist; immerhin passen die gefundenen Absorptionsmaxima (421 bzw. 428 nm) grob zu dem extrapolierten Wert $\lambda_{\infty} = 423$ nm der Reihe **1**.

Substituenteneinflüsse

Die Propoxyseitenketten in den Reihen **1** und **2** dienen primär zur Solubilisierung der Verbindungen, sie können aber auch einen großen Einfluß auf die Absorptions- und Fluoreszenzspektren haben – wie man beim Vergleich der Daten von **1b** und **1e** erkennt (Tabelle 4). Wir haben den Substituenteneffekt zunächst in der Reihe **2** mit Verbindungen aus zwei Chalkonbausteinen genauer studiert. Die unsubstituierte Verbindung **2e** und das Derivat **2h** zeigen im UV-Bereich jeweils nur eine



Schema 2

Tab. 4 Vergleich der Absorptionen von Verbindungen aus zwei Chalkon-Bausteinen: **1b**, **e**, **2a**, **e–h** und **2a'**, **e'**, **h'** (Messung in CHCl₃)

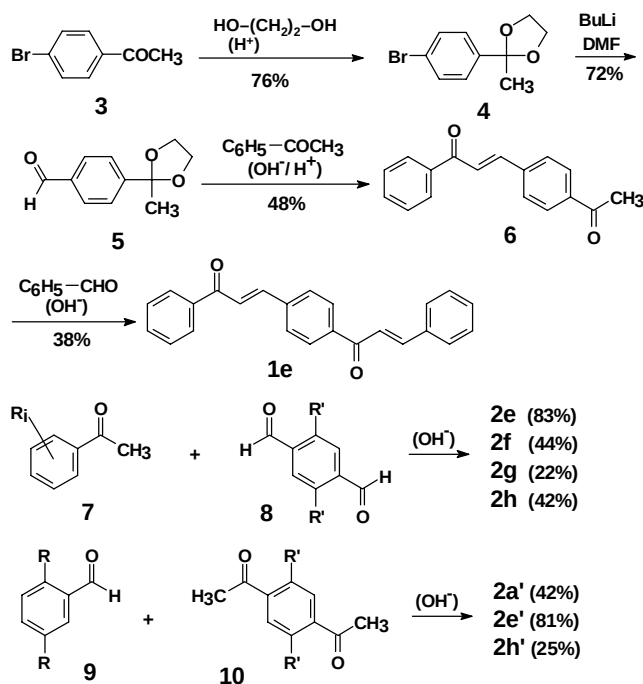
Verbindung	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (10 ⁷ cm ² × mol ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (10 ⁷ cm ² × mol ⁻¹)
1b	309	2,67	401	1,97
1e	328	2,56	–	–
2a	336	2,67	426	2,66
2e	352	3,74	–	–
2f	336	2,67	424	2,14
2g	337	3,48	421	2,51
2h	352	4,13	–	–
2a'	296	2,37	389	1,80
2e'	323	4,24	–	–
2h'	303	2,80	394	1,66

Bande mit dem Maximum bei 352 – 353 nm. Substituiert man dagegen den zentralen Ring wie in **2a,f,g**, dann mißt man zwei Banden mit je einem Maximum bei 336 bis 337 nm und bei 421– 426 nm. Während offensichtlich die Alkoxyreste an den äußeren Ringen einen vernachlässigbaren Einfluß haben, bewirken die Propoxygruppen am zentralen Ring in **2** einen zusätzlichen Donor–Akzeptor-Effekt. An den Grenzoritalen von **2e** (Abbildung 3) erkennt man, daß der zentrale Ring sich für die Wechselwirkung mit Substituenten viel mehr eignet als die äußeren Ringe; bei seiner Substitution kommt der +M-Effekt der Propoxygruppen zum Tragen.

In den Isomeren **2'** drehen sich die Verhältnisse gerade um (Tabelle 4). Die Verbindungen **2a'** und **2h'** mit Propoxy-Substitution an den äußeren Ringen zeigen je zwei Absorptionsmaxima (bei 297 – 302 nm und bei 389 – 394 nm); bei der unsubstituierten Stammverbindung **2e'** erhält man ein einziges Maximum bei 320 nm (Tabelle 4). Auch dieses Verhalten ist wieder mit dem Push–pull-Effekt und dem Orbitalbild (Abbildung 4) in Einklang zu bringen, da jetzt insbesondere im LUMO die mesomere Wechselwirkung der äußeren Benzolringe mit den Propoxy-Gruppen gewährleistet ist. Elektronenschiebende Gruppen am zentralen Ring schwächen den Elektronenzug der Carbonylgruppen auf die olefinischen Doppelbindungen; **2a'** zeigt demgemäß gegenüber **2h'** einen hypsochromen Effekt. Beim Vergleich der Reihen **1**, **2** und **2'** fällt auf, daß die Absorptionsbanden von **2'** gegenüber **2** bei äquivalenter Substitution um 33– 37 nm hypsochrom verschoben sind. Bei den unsubstituierten Stammverbindungen aus zwei Enon-Bausteinen liegen die $\lambda_{\max}$ -Werte von **1b** zwischen den Werten von **2a** und **2a'**.

Synthesen

Die Herstellung der Oligomere **1a–d** und **2a–d** wurde in den vorangehenden Arbeiten [4, 5] beschrieben. Die hier zum Vergleich herangezogenen Verbindungen wurden auf folgende Weise erzeugt (Schema 3).



Schema 3

Entscheidender Schritt ist stets die alkalische Kondensation von Formyl- und Acetylkomponente, die mit sehr hoher Stereoselektivität zu (*E*)-konfigurierten Doppelbindungen führt.

Für die finanzielle Unterstützung 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 erfolgte mit einem Beckman Acculab 4-Spektrometer. Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Zeiss MCS 320/340-Diodenarray-Spektrometer in CHCl_3 gemessen. Dasselbe Lösungsmittel diente für die Registrierung der Fluoreszenz-Spektren an einem Hitachi Perkin Elmer-Spektrometer MPF-2A. Die Messung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3 wurde an den Brukergeräten AM 400 und AC 200 durchgeführt. Die EI- und FD-Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 95-Spektrographen erhalten.

2-(4-Bromphenyl)-2-methyl-1,3-dioxalan (4)

4-Bromacetophenon (**3**) (199 g, 1,0 mol), Ethylenglykol (74,4 g, 1,2 mol) und *p*-Toluolsulfonsäure (0,17 g, 1,0 mol) werden in 150 ml Toluol am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr bildet. Man wäscht die Lösung mit 30 ml verdünnter KOH, trocknet über K_2CO_3 und destilliert den Rückstand bei 3×10^{-3} Torr (0,4 Pa)

und 76–77 °C. Nach kurzem Stehen kristallisiert die farblose Flüssigkeit (*Fp.* 42 °C); Ausb. 172,5 g (76%). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ/ppm = 1,60 (s, 3H, CH_3), 3,72/4,01 (m, 4H, OCH_2), 7,33 (m, 2H, arom. H), 7,44 (m, 2H, arom. H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ/ppm = 27,5 (CH_3), 64,5 (OCH_2), 108,5 (Cq), 121,9 (C-4), 127,2/131,4 (arom. CH), 142,6 (C-1). – MS (70 eV): m/z (%) = 227/229 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 183 (61), 155 (19).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ Ber.: C 49,41 H 8,98
(243,1) Gef.: C 49,36 H 8,92.

4-(2-Methyldioxalan-2-yl)benzaldehyd (5)

Zu einer Lösung von 23,75 g (98 mmol) der Verbindung **4** in 300 ml wasserfreiem Diethylether gibt man bei –30 °C 196 ml (310 mmol, 1,6M in *n*-Hexan) BuLi hinzu und rührt 2 h bei –30 bis –20 °C. Man versetzt mit 18,6 ml (17,64 g, 241 mmol) wasserfreiem DMF und rührt 15 min bei –20 °C. Nach der Zugabe von 93 ml halbkonz. HCl läßt man die Reaktionsmischung auf 20 °C erwärmen und trennt die Phasen. Die wäßrige Phase wird mit demselben Volumen Diethylether ausgeschüttelt und mit der organischen Phase vereinigt. Nach dem Waschen mit Wasser, ges. NaHCO_3 -Lösung und wieder mit Wasser trocknet man über MgSO_4 , entfernt das Solvens und reinigt den Rückstand durch Filtration über Kiesels gel (5×13 cm) mit Toluol/Essigsäureethylester (40:1). Man isoliert 13,43 g (72%) einer farblosen Flüssigkeit, die bei ca. 10 °C erstarrt. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ/ppm = 1,63 (s, 3H, CH_3), 3,74/4,04 (m, 4H, OCH_2), 7,63 (m, 2H, arom. H), 7,84 (m, 2H, arom. H), 9,99 (s, 1H, CHO). – MS (70 eV): m/z (%) = 177 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 133 (64), 105 (23).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ Ber.: C 68,74 H 6,29
(192,2) Gef.: C 68,69 H 6,27.

(*E*)-3-(4-Acetylphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-on (6)

Zu einer Lösung von 8,66 g (46 mmol) **5** in 21,6 ml (54 mmol) 10%ige NaOH/30 ml Ethanol gibt man bei 5 °C 5,4 g (46 mmol) Acetophenon. Nach 3 h bei 5 – 10 °C fügt man unter Rühren 10 ml halbkonz. HCl hinzu. Es scheidet sich ein Niederschlag ab, der mit Wasser und danach mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man isoliert 5,44 g (48%) gelbliche Kristalle vom *Fp.* 88 °C. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ/ppm = 2,61 (s, 3H, CH_3), 7,59/7,80 (AB, 3J = 15,7 Hz, olefin. H), 7,48 – 8,01 (m, 9H, arom. H). – MS (70 eV): m/z (%) = 250 (100, M^+), 235 (40), 207 (71), 178 (20), 105 (27).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ Ber.: C 81,58 H 5,64
(250,3) Gef.: C 81,62 H 5,63.

(*E,E*)-1-Phenyl-3-[4-(3-phenylpropenoyl)phenyl]-prop-2-en-1-on (1e)

Zu 1,35 g (5,4 mmol) **6** in 100 ml Ethanol gibt man 2,6 ml (6,4 mmol) 10%ige NaOH und 0,57 g (5,4 mmol) frisch destillierten Benzaldehyd und erhitzt zum Sieden. Es scheidet sich ein Niederschlag ab, der mit Wasser und Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird; Ausb. 700 mg 38% Kristalle, die sich ab 210 °C zersetzen. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 1 650, 1 595, 1 330, 1 215, 1 010, 960. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ/ppm = 7,4 – 8,1 (m, 18H, arom. und olef. H). – MS (70 eV): m/z (%) = 338 (100, M^+), 207 (41), 131 (30), 105 (53).

$C_{24}H_{18}O_2$ Ber.: C 85,18 H 5,36
(338,4) Gef.: C 85,04 H 5,31.

Herstellung der (*E,E*)-1-Aryl-3-[4-(3-oxo-3-arylpropenyl)aryl]-prop-2-en-1-one (2e – 2h)

Die Synthesen aus dem (substituierten) Acetophenon (7) und dem (substituierten) Terephthaldialdehyd 8 erfolgten analog zur Literaturvorschrift [5].

(*E,E*)-3-[4-(3-Oxo-3-phenylpropenyl)phenyl]-1-phenyl-prop-2-en-1-on (2e)

Aus Acetophenon und Terephthaldialdehyd, Ausb. 83%, gelbe Kristalle, *Fp.* 197 °C; Lit. [7]: *Fp.* 200–201 °C [8]. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 7,48 - 7,64$ (m, 6H, arom. H), 7,57/7,79 (AB, $^3J = 15,7$ Hz, 4H, olefin. H), 7,67 (s, 4H, arom. H), 8,02 (m, 4H, arom. H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 123,2/128,5/128,7/128,9$ (aromat. CH), 132,9 (olefin. α -C), 136,9/138,1 (aromat. C_q), 143,5 (olefin. β -C), 190,2 (CO). – MS (70 eV): m/z (%) = 338 (100, M^+), 233 (85), 207 (26), 105 (64).

(*E,E*)-3-[2,5-Dipropoxy-4-(3-oxo-3-phenylpropenyl)phenyl]-1-phenyl-prop-2-en-1-on (2f)

Aus Acetophenon und 2,5-Dipropoxyterephthaldialdehyd [5], Ausb. 44%, orange-gelbe Kristalle, *Fp.* 217 °C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 1,09$ (t, 6H, CH_3), 1,90 (m, 4H, CH_2), 4,02 (t, 4H, OCH_2), 7,12 (s, 2H, arom. H), 7,47 – 7,58 (m, 6H, arom. H), 7,70/8,01 (AB, $^3J = 15,9$ Hz, 4H, olefin. H), 8,01 (m, 4H, arom. H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 10,7$ (CH_3), 22,7 (CH_2), 70,9 (OCH_2), 113,3/124,4/128,6/128,6 (aromat. CH), 126,9/138,5/152,7 (aromat. C_q), 132,6 (olefin. α -C), 139,9 (olefin. β -C), 191,2 (CO). – MS (70 eV): m/z (%) = 454 (30, M^+), 395 (92), 353 (29), 121 (27), 105 (100).

$C_{30}H_{30}O_4$ Ber.: C 79,27 H 6,65
(454,6) Gef.: C 78,91 H 6,63.

(*E,E*)-3-{2,5-Dipropoxy-4-[3-oxo-3-(4-propoxyphenyl)propenyl]phenyl}-1-(4-propoxy-phenyl)-prop-2-en-1-on (2g)

Aus 4-Propoxyacetophenon und 2,5-Dipropoxyterephthaldialdehyd [5], Ausb. 22%, *Fp.* 199 °C [nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan/Ethanol (3:1)]. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 1,04$ (t, 6H, CH_3), 1,10 (t, 6H, CH_3), 1,74 – 1,99 (m, 8H, CH_2), 3,99 – 4,02 (m, 8H, OCH_2), 6,96/8,00 (AA'BB', 8H, arom. H), 7,11 (s, 2H, arom. H), 7,72/8,00 (AB, $^3J = 16,09$ Hz, 4H, olefin. H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 10,4/10,7$ (CH_3), 22,5/22,8 (CH_2), 69,8/70,9 (OCH_2), 113,4/114,3/124,2 (aromat. CH), 126,9/131,2/152,6/163,0 (aromat. C_q), 130,8 (olefin. α -C), 139,0 (olefin. β -C), 189,3 (CO). – FD-MS: m/z (%) = 570 (100).

$C_{36}H_{42}O_6$ Ber.: C 75,76 H 7,42
(570,7) Gef.: C 75,81 H 7,39.

(*E,E*)-3-{4-[3-(2,5-Dipropoxyphenyl)-3-oxopropenyl]phenyl}-1-(2,5-dipropoxyphenyl)-prop-2-en-1-on (2h)

Aus 2,5-Dipropoxyacetophenon und Terephthaldialdehyd, Ausb. 42%, gelbe Kristalle, *Fp.* 109 °C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 0,93 - 1,04$ (m, 12H, CH_3), 1,68 – 1,86 (m, 8H, CH_2), 3,86 – 3,98 (m, 8H, OCH_2), 6,89 (d, 2H, arom. H), 7,01 (m, 2H, arom. H), 7,21 (d, 2H, arom. H), 7,54/7,64 (AB, $^3J = 15,7$ Hz, 4H, olefin. H), 7,58 (s, 4H, arom. H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 10,5/10,7$ (CH_3), 22,6/22,8

(CH_2), 70,2/71,1 (OCH_2), 114,4/115,2/120,4/128,8 (aromat. CH), 128,0 (olefin. α -C), 141,3 (olefin. β -C), 129,6/137,0/152,3/153,1 (aromat. C_q), 192,0 (CO). – FD-MS: m/z (%) = 570 (100, M^+).

$C_{36}H_{42}O_6$ Ber.: C 75,76 H 7,42
(570,7) Gef.: C 75,94 H 7,38.

Herstellung der (*E,E*)-3-Aryl-1-[4-(3-arylpropenoyl)aryl]-prop-2-en-1-one (2a', 2e', 2h')

Die Synthesen aus dem (substituierten) Benzaldehyd 9 und dem substituierten 1,4-Diacetylbenzol 10 erfolgten analog der Literaturvorschrift [5].

(*E,E*)-3-(2,5-Dipropoxyphenyl)-1-{2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)propenoyl]phenyl}-prop-2-en-1-on (2a')

Aus 2,5-Dipropoxybenzaldehyd und 1,4-Diacetyl-2,5-dipropoxybenzol, Ausb. 42%, gelbe Kristalle, *Fp.* 101 °C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 0,92 - 1,05$ (m, 18H, CH_3), 1,67 – 1,88 (m, 12H, CH_2), 3,84 – 4,02 (m, 12H, OCH_2), 6,82 (d, 2H, arom. H), 6,90 (dd, 2H, arom. H), 7,13 (d, 2H, arom. H), 7,24 (s, 2H, arom. H), 7,46 (d, $^3J = 16,0$ Hz, 2H, olefin. α -H), 8,01 (d, $^3J = 16,0$ Hz, 2H, olefin. β -H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 10,3/10,4/10,5$ (CH_3), 22,5 (CH_2 , überlagert), 70,0/70,6/70,8 (OCH_2), 113,0/113,7/114,5/118,4 (aromat. CH), 124,6/132,5/151,3/152,6/152,8 (aromat. C_q), 126,8 (olefin. α -C), 138,8 (olefin. β -C), 192,5 (CO). – FD-MS: m/z (%) = 686 (100, M^+).

$C_{42}H_{54}O_8$ Ber.: C 73,44 H 7,92
(686,9) Gef.: C 73,43 H 7,90.

(*E,E*)-3-Phenyl-1-[4-(3-phenylpropenoyl)phenyl]-prop-2-en-1-on (2e')

Aus Benzaldehyd und 1,4-Diacetylbenzol, Ausb. 81%, beige Kristalle, *Fp.* 214 °C; Lit. [9]: *Fp.* 205,5 – 207,5 °C, Lit. [10]: *Fp.* 211– 212 °C [11]. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 7,41 - 7,44$ (m, 6H, arom. H), 7,52 (d, $^3J = 16,0$ Hz, 2H, olefin. α -H), 7,63 – 7,67 (m, 4H, arom. H), 7,83 (d, $^3J = 16,0$ Hz, 2H, olefin. β -H), 8,11 (s, 4H, arom. H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 121,9$ (olefin. α -C), 128,6/128,7/129,1/130,9 (aromat. CH), 134,6/141,3 (aromat. C_q), 145,8 (olefin. β -C), 190,1 (CO). – MS (70 eV): m/z (%) = 338 (100, M^+), 207 (21), 178 (21), 131 (88).

(*E,E*)-3-(2,5-Dipropoxyphenyl)-1-{2,5-dipropoxy-4-[3-(2,5-dipropoxyphenyl)propenoyl]phenyl}-prop-2-en-1-on (2h')

aus 2,5-Dipropoxybenzaldehyd und 1,4-Diacetylbenzol, Ausb. 25%, gelbe Kristalle, *Fp.* 122 °C [aus Petrolether (50 – 80 °C)/ $CHCl_3$ (7:1)]. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 1,05$ (m, 12H, CH_3), 1,83 (m, 8H, CH_2), 3,93 (m, 8H, OCH_2), 6,85 (d, 2H, arom. H), 6,93 (dd, 2H, arom. H), 7,15 (d, 2H, arom. H), 7,65 (d, $^3J = 15,7$ Hz, 2H, olefin. α -H), 8,08 (d, $^3J = 15,7$ Hz, 2H, olefin. β -H), 8,09 (s, 4H, arom. H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta/ppm = 10,7/10,6$ (CH_3), 22,7/22,7 (CH_2), 70,3/70,7 (OCH_2), 113,5/115,1/118,4/128,6 (aromat. CH), 122,9 (olefin. α -C), 124,3/141,5/152,9/153,0 (aromat. C_q), 141,6 (olefin. β -C), 190,8 (CO). – FD-MS: m/z (%) = 570 (100, M^+).

$C_{36}H_{42}O_6$ Ber.: C 75,76 H 7,42
(570,7) Gef.: C 75,51 H 7,46.

Literatur

- [1] a) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1350; b) K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim 1998; c) W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Rånby, *Conjugated Polymers and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford 1993; d) H.-H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scharf, R. Stockmann, D. Weiß, *Z. Chem.* **1987**, *27*, 126
- [2] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 379
- [3] H. Meier, U. Stalmach, M. Fettes, P. Seus, M. Lehmann, C. Schnorpfeil, *J. Inf. Recording* **1998**, *24*, 47
- [4] H. Meier, H. Aust, *J. Prakt. Chem.*, **1999**, *341*, 466
- [5] H. Aust, D. Ickenroth, H. Meier, *J. Prakt. Chem.*, **1999**, *341*, 523
- [6] Vgl. auch J.-L. Brédas, J. Cornil, D. Beljonne, D. A. dos Santos, Z. Shuai, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 267
- [7] H. von Lendenfeld, *Monatsh. Chem.* **1906**, *27*, 969
- [8] Vgl. auch R. H. Wiley, C. H. Jarboe, F. N. Hayes, E. Hansbury, J. T. Nielsen, P. X. Callahan, M. C. Sellers, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 732
- [9] P. Pfeiffer, K. Kollbach, E. Haack, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 138
- [10] M. Hasegawa, K. Saigo, T. Mori, H. Uno, M. Nohara, H. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2788
- [11] Vgl. auch S. V. Tsukerman, V. M. Nikitchenko, V. P. Maslennikova, V. E. Bondarenko, V. F. Lavrushin, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1968**, 1093; *Chem. Abstr.* **1969**, *70*, 87653g

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. Herbert Meier
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Institut für Organische Chemie
Duesbergweg 10-14
D-55099 Mainz, Germany
Fax: Internat. code (0) 6131/39-5396
e-mail: hmeier@mail.uni-mainz.de