

WE SHALL NOT CEASE FROM EXPLORATION
AND THE END OF ALL OUR EXPLORING
WILL BE TO ARRIVE WHERE WE STARTED
AND KNOW THE PLACE FOR THE FIRST TIME.

(T. S. Elliot, engl. Dichter, 1888–1965)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

zu

Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Oliver Kindermann

aus Mannheim

ausgeführt am Organisch-Chemischen Institut

der Ruprecht-Karls-Universität

im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Irngartinger

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 2003

**Synthese, Eigenschaften und Topochemie
von 2,5-Dimethoxyphenyl-
und Chinon-substituierten
Octa-3,5-dienen**

Gutachter: Prof. Dr. Hermann Irngartinger
Prof. Dr. Rolf Gleiter

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretischer Teil	2
2.1 Grundlegende Aspekte der Topochemie	2
2.1.1 Konzept der Reaktionshöhhlung	2
2.1.2 Konzept der dynamischen Vorbildung	3
2.1.3 Nicht-topochemische Festkörperphotoreaktionen und Kristalldefekte	3
2.2 Intermolekulare Wechselwirkungen und „Crystal Engineering“	4
2.2.1 Wirkung von isotropen Packungskräften	5
2.2.2 Wirkung von konventionellen Wasserstoffbrückenbindungen	5
2.2.3 Wirkung von C–H···X-Wasserstoffbrückenbindungen	6
2.2.4 Kristallpackungsbeeinflussende Chlor- und Methylsubstituenten	7
2.2.5 Wirkung von molekularen elektrischen Quadrupolmomenten.....	8
2.3 Topochemische 1,4-Polyaddition von konjugierten Diinen	9
2.4 Topochemische [2+2]Photocycloaddition von Ethenderivaten.....	13
2.4.1 Voraussetzungen	13
2.4.2 Benzochinone	14
3. Aufgabenstellung	17
4. Ergebnisse und Diskussion	18
4.1 Synthesepplan zur Darstellung von substituierten Octa-3,5-diinen	18
4.2 Synthesen und Eigenschaften der substituierten Benzylhalogenide.....	19
4.3 Synthese und Eigenschaften der substituierten 4-Phenylbut-1-ine	21
4.3.1 Synthese der substituierten 4-Phenylbut-1-ine	21
4.3.2 Kernresonanzspektroskopische und massenspektrometrische Daten der substituierten 4-Phenylbut-1-ine	22
4.3.3 Kristallstruktur von 4-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-but-1-in (C2).....	27
4.4 Synthese und Eigenschaften der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine.....	31
4.4.1 Synthese der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine	31
4.4.2 Kernresonanzspektroskopische und massenspektrometrische Daten der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine	32
4.5 Synthese, Eigenschaften und Kristallstrukturanalysen der 2,5-Dimethoxyphenyl- substituierten Octa-3,5-diine.....	35
4.5.1 Synthese der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diine mittels Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung.....	35
4.5.2 Kernresonanz- und infrarotspektroskopische sowie massenspektrometrische Daten der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diine	36

4.5.3	Kristallstruktur von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (B13).....	41
4.5.4	Kristallstruktur von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (B23)	45
4.5.5	Kristallstruktur von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (B11)	49
4.5.6	Kristallstruktur von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (B14)	54
4.5.7	Kristallstruktur von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(2,6-dichlorphenyl)-octa-3,5-diin (B16).....	58
4.5.8	Kristallstruktur von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (B21)	64
4.5.9	Kristallstruktur von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(2-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (B22)	69
4.6	Topochemie der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diine.....	74
4.7	Synthese, Eigenschaften und Kristallstrukturanalysen der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine	78
4.7.1	Synthese der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine.....	78
4.7.2	Versuche zur Synthese von N,N'-Dicyan[1,4]chinondiimin-substituierten Octa-3,5-diinen.....	79
4.7.3	Kernresonanz- und infrarotspektroskopische sowie massenspektrometrische Daten der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine.....	80
4.7.4	Kristallstruktur von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (A13)	84
4.7.5	Kristallstruktur von 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (A23)	91
4.7.6	Kristallstruktur von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (A14)	96
4.7.7	Kristallstruktur von 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-phenyl-octa-3,5-diin (A21)	101
4.8	Topochemie der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine	108
5.	Zusammenfassung	112
6.	Ausblick	115
7.	Experimenteller Teil	116
7.1	Vorbemerkungen	116
7.2	Synthese der substituierten 2,5-Dimethoxybenzylhalogenide.....	117
7.2.1	2,5-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd (K).....	117
7.2.2	1-Hydroxymethyl-2,5-dimethoxy-4-methylbenzol (J)	117
7.2.3	1-Chlormethyl-2,5-dimethoxy-4-methylbenzol (H1).....	118

7.2.4	1-Brommethyl-4-chlor-2,5-dimethoxybenzol (H2)	119
7.3	Synthese der substituierten Benzylalkohole	119
7.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	119
7.3.2	1-Chlor-2-hydroxymethylbenzol (G2)	120
7.3.3	1-Hydroxymethyl-4-methylbenzol (G3)	120
7.3.4	1-Chlor-4-hydroxymethylbenzol (G4)	121
7.3.5	2,4-Dichlor-1-hydroxymethylbenzol (G5)	121
7.4	Synthese der substituierten Benzylbromide	121
7.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	121
7.4.2	1-Brommethyl-2-chlorbenzol (F2)	122
7.4.3	1-Brommethyl-4-methylbenzol (F3)	122
7.4.4	1-Brommethyl-4-chlorbenzol (F4)	122
7.4.5	1-Brommethyl-2,4-dichlorbenzol (F5)	123
7.5	Synthese der substituierten 4-Phenylbut-1-ine	123
7.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	123
7.5.2	4-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-but-1-in (C1)	124
7.5.3	4-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-but-1-in (C2)	125
7.5.4	4-Phenylbut-1-in (E1)	125
7.5.5	4-(2-Chlorphenyl)-but-1-in (E2)	126
7.5.6	4-(4-Methylphenyl)-but-1-in (E3)	126
7.5.7	4-(4-Chlorphenyl)-but-1-in (E4)	126
7.5.8	4-(2,4-Dichlorphenyl)-but-1-in (E5)	127
7.5.9	4-(2,6-Dichlorphenyl)-but-1-in (E6)	127
7.6	Synthese der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine	128
7.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	128
7.6.2	1-Brom-4-phenylbut-1-in (D1)	129
7.6.3	1-Brom-4-(2-chlorphenyl)-but-1-in (D2)	129
7.6.4	1-Brom-4-(4-methylphenyl)-but-1-in (D3)	130
7.6.5	1-Brom-4-(4-chlorphenyl)-but-1-in (D4)	130
7.6.6	1-Brom-4-(2,4-dichlorphenyl)-but-1-in (D5)	131
7.6.7	1-Brom-4-(2,6-dichlorphenyl)-but-1-in (D6)	131
7.7	Synthese der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene	131
7.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	131
7.7.2	1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (B11)	132
7.7.3	1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (B13) ..	133

7.7.4	1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (B14)	134
7.7.5	1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(2,4-dichlorphenyl)-octa-3,5-diin (B15).....	134
7.7.6	1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(2,6-dichlorphenyl)-octa-3,5-diin (B16).....	135
7.7.7	1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (B21).....	136
7.7.8	1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(2-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (B22)	137
7.7.9	1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (B23)	137
7.7.10	1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (B24)	138
7.7.11	1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(2,6-dichlorphenyl)-octa-3,5-diin (B26).....	139
7.8	Synthese der Chinon-substituierten Octa-3,5-diene	140
7.8.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	140
7.8.2	1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-phenylocta-3,5-diin (A11).....	140
7.8.3	1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (A13)	141
7.8.4	1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (A14)	142
7.8.5	1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-phenylocta-3,5-diin (A21)	142
7.8.6	1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (A23)	143
7.9	Synthese der substituierten Poly(but-1-en-3-inylen)e	144
7.9.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	144
7.9.2	all- <i>E</i> -Poly{ 1-[2-(2,5-dimethoxy-4-methylphenyl)-ethyl]-2-[2-(4-methylphenyl)-ethyl]-but-1-en-3-inylen } (poly-B13).....	144
7.9.3	all- <i>E</i> -Poly{ 1-[2-(2,5-dimethoxy-4-methylphenyl)-ethyl]-2-[2-(4-chlorphenyl)-ethyl]-but-1-en-3-inylen } (poly-B14).....	145
7.9.4	all- <i>E</i> -Poly{ 1-[2-(2,5-dimethoxy-4-methylphenyl)-ethyl]-2-[2-(2,6-dichlorphenyl)-ethyl]-but-1-en-3-inylen } (poly-B16).....	145
7.9.5	all- <i>E</i> -Poly{ 1-[2-(4-methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-ethyl]-2-[2-phenylethyl]-but-1-en-3-inylen } (poly-A11)	145
7.9.6	all- <i>E</i> -Poly{ 1-[2-(4-methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-ethyl]-2-[2-(4-methylphenyl)-ethyl]-but-1-en-3-inylen } (poly-A13)	145
7.9.7	all- <i>E</i> -Poly{ 1-[2-(4-methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-ethyl]-2-[2-(4-chlorphenyl)-ethyl]-but-1-en-3-inylen } (poly-A14)	146
7.9.8	all- <i>E</i> -Poly{ 1-[2-(4-chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-ethyl]-2-[2-phenylethyl]-but-1-en-3-inylen } (poly-A21)	146
7.9.9	all- <i>E</i> -Poly{ 1-[2-(4-chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-ethyl]-2-[2-(4-methylphenyl)-ethyl]-but-1-en-3-inylen } (poly-A23)	146

8. Anhang	147
8.1 Abkürzungen.....	147
8.2 Kristallographische Daten	148
8.2.1 Parameter der Messungen, Strukturlösung und Verfeinerung	148
8.2.2 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 4-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-but-1-in (C2)	150
8.2.3 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (B11)	153
8.2.4 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (B13)	157
8.2.5 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (B14)	161
8.2.6 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(2,6-dichlorphenyl)-octa-3,5-diin (B16)	165
8.2.7 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (B21)	172
8.2.8 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(2-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (B22)	176
8.2.9 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (B23)	180
8.2.10 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (A13)	184
8.2.11 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (A14)	188
8.2.12 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-phenylocta-3,5-diin (A21)	192
8.2.13 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (A23)	196
8.3 Übersicht der dargestellten Substanzen	200
9. Literatur	202

1. Einleitung

Die Beobachtung, daß einige kristalline Diacetylene bei längerer Lagerung unter bestimmten Bedingungen dramatisch ihre Farbe ändern ist schon lange bekannt^[1-3]. Allerdings wurde die Verbindungsklasse erst nach den Untersuchungen von G. Wegner^[4] zur Klärung des Phänomens im Jahre 1969 zu einem beliebten Objekt der chemischen und physikalischen Forschung. Nach den Prinzipien der Topochemie, welche von G. M. J. Schmidt und seinen Mitarbeitern^[5] entwickelt wurden kam Wegner zu dem Schluß, daß es sich bei der Farbreaktion um eine Polymerisation handelt, die zu hochgeordneten Polymeren führt.

Im Bereich der Materialwissenschaften rückte in den letzten Jahrzehnten das Forschungsgebiet der organischen elektrischen Leiter^[6, 7] in den Mittelpunkt des Interesses vieler Forscher und der Industrie. Die Entwicklung von organischen Leuchtdioden^[8] und Bildschirmen^[9] sowie die Forschungen auf dem Gebiet der „molekularen Drähte“^[10] zeigen die vielfältigen Möglichkeiten dieses Forschungszweigs. Ein Ansatz zur Bildung von organischen elektrischen Leitern ist die Verknüpfung von hochgeordneten Polymeren mit Donoren und Akzeptoren, welche unter bestimmten Stapelbedingungen eine elektrische Leitfähigkeit ermöglichen. Als Akzeptoren kommen dabei unter anderem chinoide Substituenten wie Tetracyanobenzochinodimethan^[11, 12] (TCNQ) oder N,N'-Dicyan[1,4]benzochinondiimin^[13] (DCNQI) in Frage. Im Zuge dieser Entwicklungen begannen wir mit der Forschung auf dem Gebiet der Chion-substituierten Octa-3,5-diine als Precursor zur Herstellung von leitenden Polymeren.

2. Theoretischer Teil

2.1 Grundlegende Aspekte der Topochemie

Mit dem Begriff Topochemie beschreibt man ein Fachgebiet der Chemie, daß sich mit der Erforschung von packungskontrollierten chemischen Reaktionen im Kristall befaßt. Bereits im 19. Jahrhundert wurde von verschiedenen Forschern erkannt, daß chemische Reaktionen im kristallinen Zustand durch Lichteinwirkung ablaufen. So entdeckte zum Beispiel der Apotheker H. Trommsdorff bereits 1834, daß sich Santoninkristalle unter Einwirkung von Sonnenlicht gelb färben und zerspringen^[14]. Weitere fundamentale Untersuchungen auf dem Gebiet der Topochemie stammen von C. Liebermann, der 1889 Arbeiten zur Photodimerisierung von Zimtsäuren im Festkörper veröffentlichte^[15] und somit den Weg bereitete für V. Kohlschüppers topochemisches Postulat^[16]. Das Postulat besagt, daß Festkörperreaktionen mit einem Minimum an Atom- oder Molekülbewegung ablaufen. Die Eigenschaften des Reaktionsproduktes werden dabei durch die Tatsache bestimmt, daß die Reaktion in oder auf der Oberfläche des Kristallverbandes stattfindet.

Die kristallographischen Arbeiten von G. M. J. Schmidt und seinen Mitarbeitern führten in den frühen sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts zur Formulierung von fundamentalen topochemischen Prinzipien, die den Grundstein zum Verständnis von packungskontrollierten chemischen Reaktionen, speziell von [2+2]Photocycloadditionen, legten^[5, 17-19]. Sie besagen, daß im Kristall die Umgebung der Eduktmoleküle eine größere Rolle spielt als die potentielle molekulare Doppelbindungsreaktivität. Außerdem stehen die Symmetriebeziehungen im Kristall der Eduktmoleküle im direkten Zusammenhang mit der Konfiguration und der Symmetrie des durch eine Festkörperphotoreaktion entstandenen Produktes. Entscheidend für eine Dimerisierung im Festkörper ist zudem die Unterschreitung eines Mindestabstandes und eine möglichst parallele Anordnung der potentiell reaktiven Doppelbindungen.

2.1.1 Konzept der Reaktionshöhle

M. D. Cohen führte das Konzept der Reaktionshöhle als Hilfsmittel ein, um den Verlauf von unterschiedlichsten Festkörperreaktionen anschaulich zu erklären. Es trug viel zum Verständnis der Geometrie von polyaromatischen Excimeren im Kristall bei^[20-25]. Das Konzept geht davon aus, daß die an der Reaktion beteiligten Moleküle eine bestimmte Raumerfüllung besitzen, welche als Reaktionshöhle bezeichnet wird und von anderen Molekülen umgeben

ist. Die Atombewegungen bei der Reaktion erzeugen Spannungen in den „Wänden“ der Reaktionshöhle und die daraus folgenden Störungen bewirken eine Abnahme der attraktiven Kräfte und eine Zunahme der repulsiven Kräfte. Allerdings werden diese Störungen durch die eng gepackte Umgebung begrenzt, woraus sich schließen läßt, daß nur Reaktionen energetisch bevorzugt sind, bei denen die Störungen in der Reaktionshöhle sehr klein sind.

2.1.2 Konzept der dynamischen Vorbildung

Die statischen Konzepte der Vorbildung lassen Änderungen im Kristallgitter außer Acht, welche durch elektronische Anregungen einzelner Moleküle im Kristall verursacht werden. D. P. Craig führte intensive theoretische Berechnungen durch und entwickelte daraus das Konzept der dynamischen Vorbildung^[26-28]. Das Konzept geht davon aus, daß lokalisierte elektronische Anregungen Instabilitäten im Kristallgitter erzeugen, welche die Beweglichkeit der Moleküle erhöhen. Die anschließende Relaxation des Kristallgitters kann zur Bildung von Produkten führen, welche aus dem entsprechenden Grundzustandsgitter nicht entstehen würden. Craig und seine Mitarbeiter verifizierten dieses Konzept an der Bildung von Excimeren und Exciplexen, welche nur im angeregten Zustand gebildet werden und nicht im Grundzustand^[27].

2.1.3 Nicht-topochemische Festkörperphotoreaktionen und Kristalldefekte

Bei einer großen Anzahl von Festkörperphotodimerisierungen bestimmt die Kristallstruktur des Monomers die Stereochemie des Dimers. Doch schon lange bevor die topochemischen Prinzipien vollständig erforscht waren und zur gezielten Synthese eingesetzt wurden, gab es Beispiele, bei welchen diese Prinzipien nicht eingehalten wurden. D. P. Craig und P. Sartifantoni berichteten bereits früh von der nicht-topochemisch kontrollierten Dimerisierung von 9-Cyanoanthracen, welche zur Bildung des nicht erwarteten zentrosymmetrischen Dimers statt des erwarteten spiegelsymmetrischen Dimers führt (Abb. 1)^[29]. Man fand heraus, daß die Dimerisierungen in diesen Fällen bevorzugt in Bereichen des Kristalls auftreten, die Defekte aufweisen.

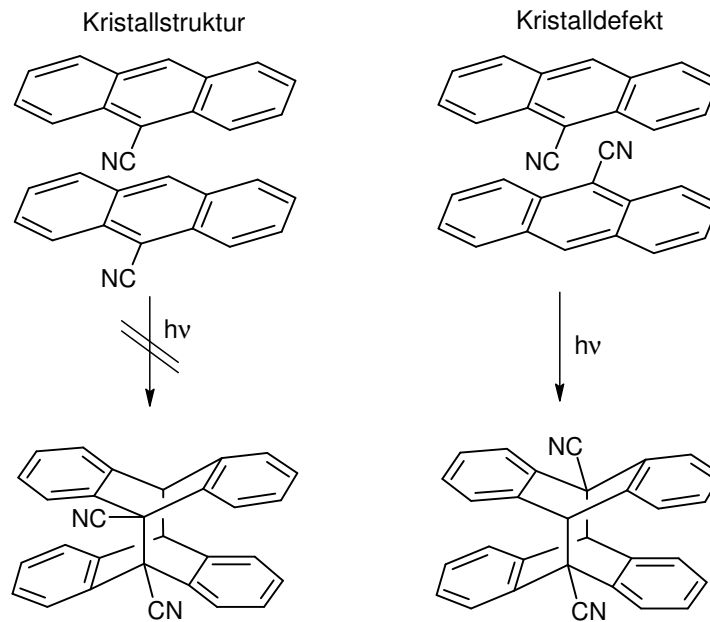


Abb. 1. Die nicht-topochemische Festkörperphotodimerisierung von 9-Cyanoanthracen.

2.2 Intermolekulare Wechselwirkungen und „Crystal Engineering“

Das zentrale Problem in der organischen Festkörperphotochemie besteht darin, die Anordnung der Moleküle im Kristallgefüge so zu steuern, daß man eine vorhergesagte Kristallstruktur erhält. G. M. J. Schmidt hat für diese Prozedur den Begriff „Crystal Engineering“ geprägt^[19]. Eine der Hauptschwierigkeiten dabei ist das mangelnde Verständnis der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen, die für die Ausbildung einer beobachteten Kristallpackung essentiell sind. Bereits subtile Änderungen der Molekülstruktur können zu gewaltigen Modifikationen in der Kristallstruktur führen. Aufgrund dieses mangelnden Verständnisses hat es sich als praktisch erwiesen, Reihenuntersuchungen an eng verwandten Verbindungen durchzuführen, um auf diesem Weg die Strukturprinzipien der Packungssteuerung zu ergründen. Daraus entwickelte sich die Strategie, funktionelle Gruppen in ein Molekül einzuführen, welche durch definierte intermolekulare Wechselwirkungen die Ausbildung einer photoaktiven Packungsanordnung steuern. Diese Wechselwirkungen lassen sich grob in zwei verschiedene Klassen einteilen. Die eine Gruppe umfaßt die mittelweitreichenden isotropen Packungskräfte, bei denen es sich hauptsächlich um C \cdots H-, C \cdots C- und H \cdots H-Wechselwirkungen handelt. Die Gruppe der weitreichenden Kräfte sind dagegen elektrostatischer Natur und anisotrop. Zu ihnen gehören neben ionischen Kräften auch Heteroatom-Wechselwirkungen zwischen N, O, S, Cl, Br und I, sowie solche zwischen diesen Elementen und C sowie H.

2.2.1 Wirkung von isotropen Packungskräften

Unter dem Begriff der isotropen Packungskräfte werden ungerichtete Kräfte mit Energien von 2–10 kJ mol⁻¹ zusammengefaßt. Dabei handelt es sich hauptsächlich um C··C-, C··H- und N··H-Wechselwirkungen sowie van-der-Waals-Wechselwirkungen der Typen N··N und O··O^[30]. Außerdem existieren Kristallstrukturen, in denen acide C–H-Gruppen, wie zum Beispiel Alkine, mit konjugierten π -Systemen wechselwirken. Ob diese Wechselwirkungen auf isotrope Packungskräfte zurückzuführen sind, oder ob es sich dabei um die in neuerer Zeit diskutierten C–H·· π -Wasserstoffbrücken handelt ist noch nicht abschließend geklärt^[31, 32].

2.2.2 Wirkung von konventionellen Wasserstoffbrückenbindungen

Die Wasserstoffbrückenbindung ist zweifellos die am meisten untersuchte intermolekulare Wechselwirkung, was auf die Häufigkeit ihres Auftretens in organischen Verbindungen und biologischen Molekülen zurückzuführen ist. Auch in metallorganischen Kristallverbänden wurden Wasserstoffbrückenbindungen gefunden^[33]. Neben den schwächeren C–H··X-Wasserstoffbrückenbindungen (Kapitel 2.2.3) mit Energien von 2–20 kJ mol⁻¹ spielen die sogenannten konventionellen Wasserstoffbrückenbindungen mit Energien von 20–40 kJ mol⁻¹ eine entscheidende Rolle bei der Packungsbeeinflussung im Kristall^[34].

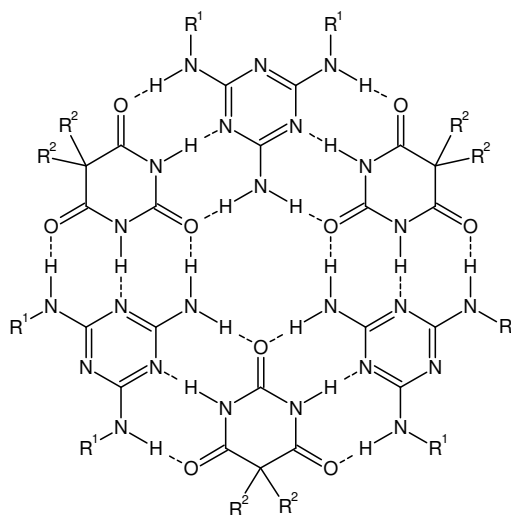


Abb. 2. N–H··O=C- und N–H··N=C-Brückenbindungen im Kokristallat von N,N'-Bis(4-*tert*-butylphenyl)melamin und Barbitol^[35] (R¹ = 4-*tert*-Butylphenyl, R² = Ethyl).

Die entscheidenden geometrischen Eigenschaften einer D–H··A–X-Wasserstoffbrückenbindung (D = Donor, A = Akzeptor) sind der H··A-Abstand, der D–H··A-Winkel, der H··A–

X-Winkel sowie die Planarität der D–H···A–X-Einheit. Läßt man die häufig vorkommenden, etwas längeren Dreizentren- und Vierzentren-Wasserstoffbrückenbindungen außer acht, so beträgt der typische H···A-Abstand einer N–H···O-Brücke zwischen 1.8 und 2.0 Å und der einer O–H···O-Brücke zwischen 1.6 und 1.8 Å. Die D–H···A- und H···A–X-Winkel nehmen Werte zwischen 150° und 160° beziehungsweise 120° und 130° an.

2.2.3 Wirkung von C–H···X-Wasserstoffbrückenbindungen

Neben den bereits diskutierten starken O–H···O- und N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen sowie schwachen ungerichteten Wechselwirkungen, wie beispielsweise van-der-Waals-Wechselwirkungen, besitzen auch die schwachen C–H···X-Wasserstoffbrückenbindungen (X = Cl, N, O) eine gewisse Bedeutung bei der Packungsbeeinflussung und der Selbstorganisation von Molekülkomplexen^[36-41].

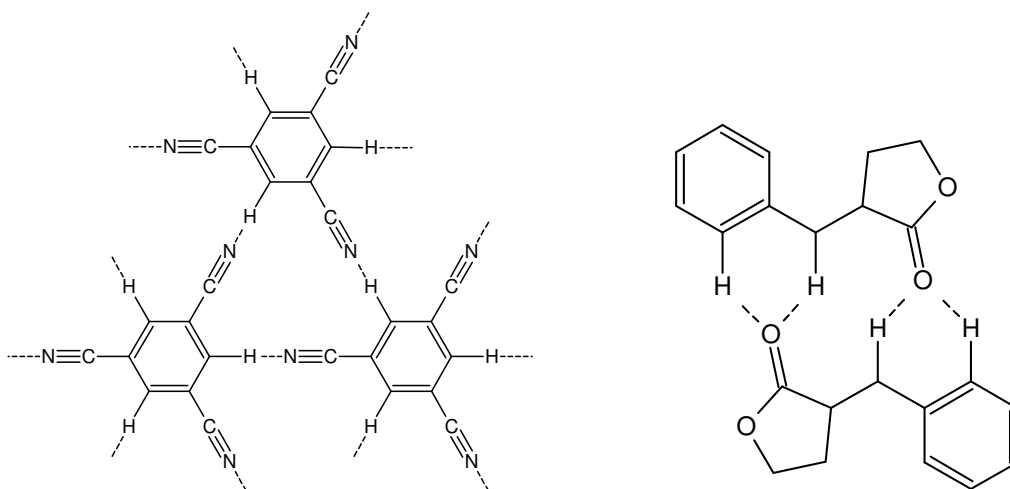


Abb. 3. C–H···X-Wasserstoffbrückenbindungen am Beispiel von 1,3,5-Tricyanobenzol^[42] (links) und α -Benzyliden- γ -butyrolacton^[43] (rechts).

Die beeinflussende Wirkung von C–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen hängt normalerweise von der CH-Acidität des Kohlenstoffatoms^[44, 45] sowie der Basizität des Sauerstoffatoms^[46] ab, die durch kooperative Effekte verstärkt werden. Außerdem korrelieren die C–H···O-Abstände in Kristallen mit den pK_a-Werten entsprechender CH-Gruppen in Lösung^[47]. Im Gegensatz zu van-der-Waals-Wechselwirkungen nehmen C–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Abstand viel schwächer ab und sind auch über längere Entfernungen bis zu 4.0 Å wirksam. Man geht daher davon aus, daß es sich bei den C–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen um elektrostatische Wechselwirkungen handelt^[36].

Auch C–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen besitzen bei Abwesenheit von stärkeren Wechselwirkungen einen signifikanten Einfluß auf die Packungsanordnung. Mit zunehmender Acidität des CH-Wasserstoffatoms und Nukleophilie des Chloratoms steigt die Tendenz zur Ausbildung von C–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen^[48]. Auch C–H···F-Wechselwirkungen wurden bereits beobachtet. Sie treten jedoch deutlich seltener auf und sind schwächer, als die entsprechenden C–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen^[49, 50].

2.2.4 Kristallpackungsbeeinflussende Chlor- und Methylsubstituenten

Bei der systematischen Untersuchung von planaren Dichlorarenen zeigte sich, daß die Einführung von Chlorsubstituenten in aromatische Moleküle oft die Ausbildung eines Kristallgitters mit einer kurzen kristallographischen 4 Å-Achse bewirkt und somit die Grundlagen schafft, die für eine Photoreaktion nötig sind^[19]. Durch die Einführung von Chlorsubstituenten konnte bei vielen photostabilen Verbindungen mit potentieller photochemischer Reaktivität eine topochemisch kontrollierte [2+2]Cycloaddition realisiert werden (Abb. 4). Bei diesen Strukturen wurden kurze Cl···Cl-Kontakte gefunden, die auf attraktive Wechselwirkungen zwischen den Chloratomen hinweisen. Die Ursache dieser attraktiven Wechselwirkungen sind noch nicht vollständig geklärt. Einerseits wird diskutiert, daß die kurzen Abstände der Cl···Cl-Kontakte das Ergebnis nichtsphärischer anisotroper Atomhüllen sind^[51, 52], andererseits wird angenommen, daß zwischen den Halogenatomen in Kristallen spezifische anziehende Kräfte wirken^[53, 54]. Auch Wechselwirkungen zwischen Halogenatomen und Sauerstoff- sowie Stickstoffatomen zeigen ähnliche packungsbeeinflussende Eigenschaften und wurden zum systematischen „Crystal Engineering“ verwendet^[55-58].

Eine weitere Entdeckung im Zuge der Studien zur Beeinflussung der Kristallpackung war, daß sich Atome oder Atomgruppen mit ähnlichem Volumen austauschen lassen, ohne daß sich dabei das Kristallgitter entscheidend verändert. Aus diesem Grund lassen sich zum Beispiel Chloratome ($V = 19.9 \text{ \AA}^3$) und Methylgruppen ($V = 23.5 \text{ \AA}^3$) meist problemlos austauschen („Chlor-Methyl-Austauschregel“), was durch eingehende Untersuchungen auch bestätigt wurde^[59-61].

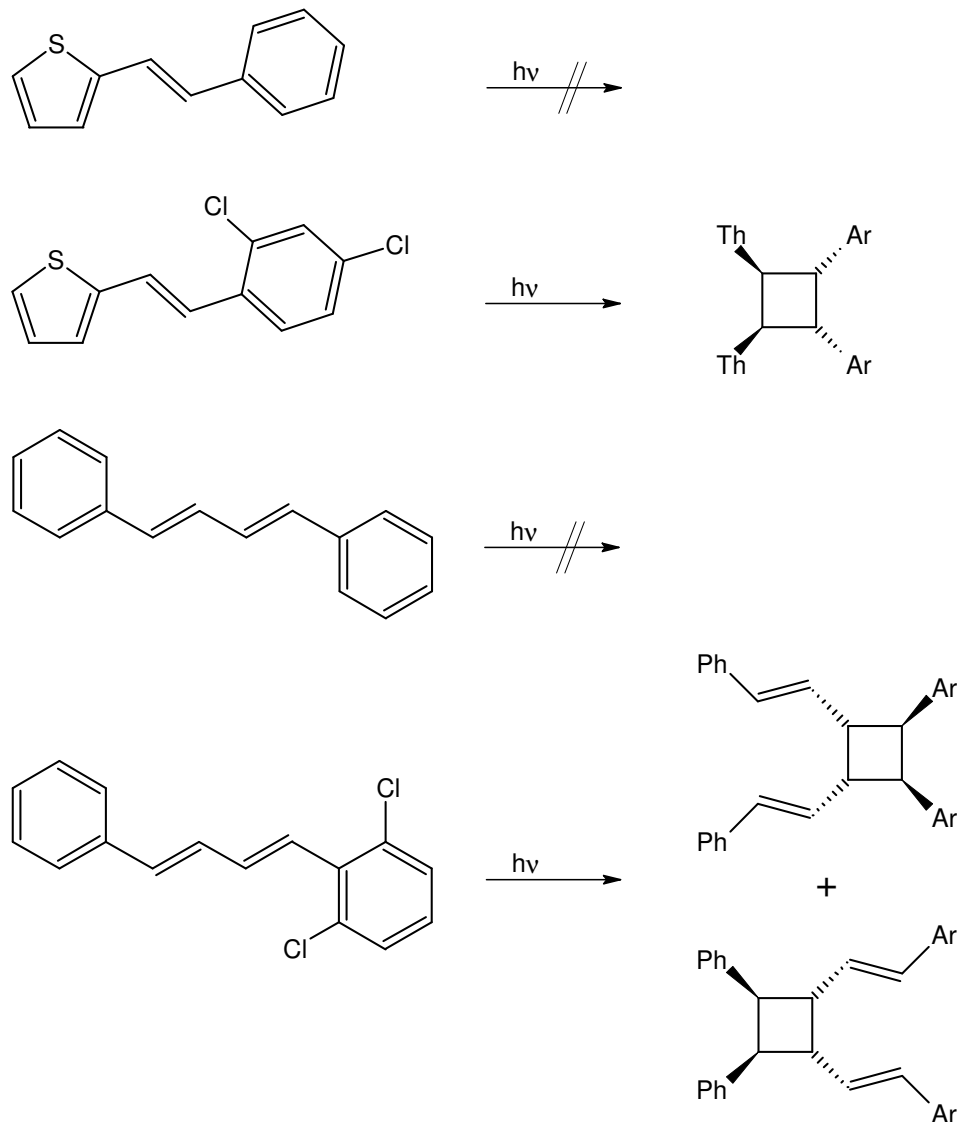


Abb. 4. Kristallpackungsbeeinflussung durch Einführung von Chlorsubstituenten^[62, 63].

2.2.5 Wirkung von molekularen elektrischen Quadrupolmomenten

Neben den bisher diskutierten Effekten spielen in neuerer Zeit auch molekulare elektrische Quadrupolmomente von perfluorierten Aromaten bei der Packungsbeeinflussung in Kristallen eine Rolle^[64]. Die Grundlage für diese Entwicklungen ist die Beobachtung, daß ein 1:1-Mischkristall von Benzol und Hexafluorbenzol einen deutlich höheren Schmelzpunkt besitzt, als die Schmelzpunkte der jeweiligen Reinsubstanzen^[65, 66]. Die Strukturanalyse der Tieftemperaturphase dieses Mischkristalls zeigt, daß Benzol und Hexafluorbenzol eine Stapelordnung mit alternierender Abfolge der Moleküle bilden (Face-to-Face-Anordnung), während im Vergleich dazu reines Benzol in einer Edge-to-Face-Struktur vorliegt^[64, 66] (Abb. 5). Diese Anordnung ergibt sich aus der elektrostatischen Anziehung der molekularen elektrischen Qua-

drupolmomente, die für Benzol und Hexafluorbenzol in der selben Größenordnung liegen, allerdings mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die elektrostatische Natur dieser Wechselwirkungen wurde sowohl experimentell^[67, 68] als auch mit Hilfe von theoretischen Studien^[69, 70] belegt.

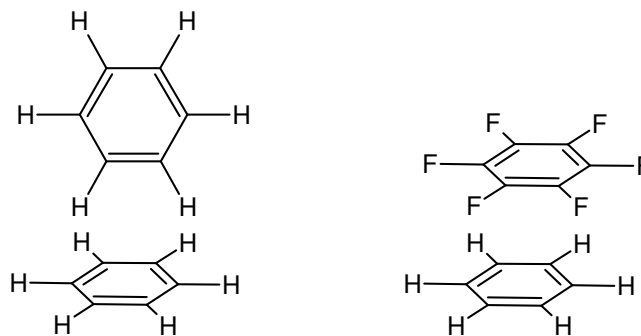


Abb. 5. Die Anordnung im Kristall von Benzol (Face-to-Edge) und Benzol/Hexafluorbenzol (Face-to-Face).

Als logische Konsequenz daraus sind unlängst die ersten Festkörper-kontrollierten Reaktionen verschiedener Stilben- und Zimtsäurederivate beschrieben, bei denen die Packungsanordnung mit Hilfe von Phenyl-Perfluorphenyl-Wechselwirkungen gesteuert werden^[71].

2.3 Topochemische 1,4-Polyaddition von konjugierten Diinen

Seit G. Wegner in den frühen siebziger Jahren des 20. Jahrhunderts über die Festkörperpolymerisation von Diinen berichtete^[4, 72, 73], wurden viele weitere dieser Poly(but-1-en-3-inylen)e hergestellt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Dabei wurden auch große Anstrengungen unternommen, die strukturellen Aspekte dieser topochemischen Polymerisation aufzuklären^[74].

Die Herstellung von symmetrischen konjugierten Diinen erfolgt normalerweise durch oxidative Kupplung der monosubstituierten Ethinderivate nach den Methoden von C. Glaser^[75], G. Eglington^[76] oder A. S. Hay^[77]. Die Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung^[78, 79] ermöglicht die Synthese unsymmetrischer Diinderivate, in dem monosubstituierte Ethine mit Bromethin-Derivaten umgesetzt werden.

Die topochemische 1,4-Polyaddition von konjugierten Diinen wird durch Bestrahlung mit UV-Licht beziehungsweise γ -Strahlung oder durch thermische Belastung des Monomerkristalls ausgelöst. Im Verlauf der Polymerisation beobachtet man eine drastische Farbverände-

rung des Kristalls, in Abhängigkeit von den Substituenten und der Kettenlänge des gebildeten Polymers. Aufgrund des topochemischen Charakters der Polymerisation erhält man unter sehr günstigen Umständen perfekte Polymereinkristalle mit Gitterkonstanten, die denen des Monomereinkristalls sehr ähnlich sind^[80-83]. In vielen Fällen bricht bei der 1,4-Polyaddition jedoch das Kristallgefüge zusammen und man erhält die Polymere in Form eines amorphen Pulvers. Das gebildete Polymerrückgrat weist eine ausgedehnte π -Konjugation auf. Die langgestreckte Polymerkette mit ihrer hohen Starrheit ist der Grund, warum die meisten Poly(but-1-en-3-inylen)e unlöslich sind und somit ihre Charakterisierung erschwert wird.

R. H. Baughman und seine Mitarbeiter untersuchten die Beziehung zwischen der Kristallstruktur des Monomers und der Polymerisierbarkeit anhand von kristallographischen Studien verschiedener Diene^[84, 85]. Die geometrischen Parameter, mit denen sich eine topochemische Reaktivität unter Bildung von all-*E*-Poly(but-1-en-3-inylen)en abschätzen lässt, sind in Abb. 6 dargestellt. Der Winkel γ wird durch die Stapelachse *S* und die Molekülachse der Dieneinheiten aufgespannt. Er sollte nahe bei 45° liegen, um günstige Voraussetzungen für die 1,4-Polyaddition zu schaffen. Der Abstand *D* der Kohlenstoffatome, die im Verlauf der Polymerisation die neuen Doppelbindungen bilden, darf höchstens 4.3 \AA betragen und der Abstand *d* der Molekülstapel sollte im Bereich von $4.7\text{--}5.2 \text{ \AA}$ liegen.

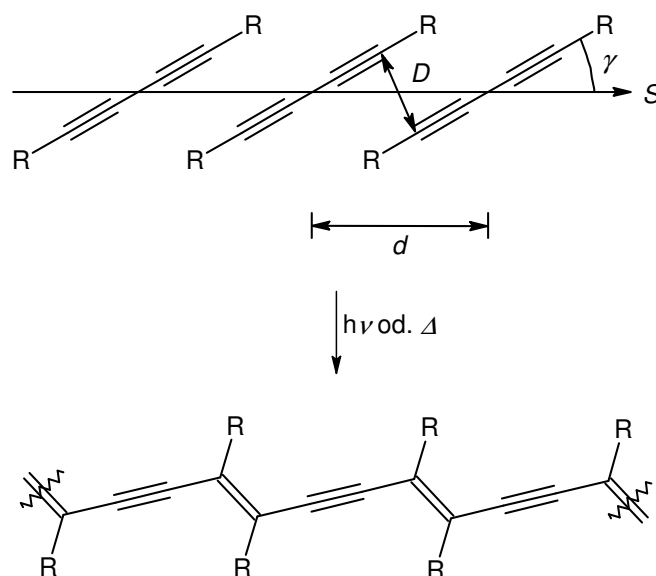


Abb. 6. 1,4-Polyaddition von konjugierten Diinen zu all-*E*-Poly(but-1-en-3-inylen)en.

Eine weitere Möglichkeit der topochemischen 1,4-Polyaddition von Diinen ist die Bildung von all-*Z*-Poly(but-1-en-3-inylen)en. Dazu müssen sich die Molekülachsen senkrecht zur Sta-

pelachse S anordnen (Abb. 7). Der Winkel γ sollte also ungefähr 90° betragen und der Abstand D beziehungsweise d im Bereich von 3.4 \AA liegen^[86]. Allerdings gibt es bis zum jetzigen Zeitpunkt keine gesicherten Beispiele für ein all-Z-Polymer. Im Falle von Hexa-2,4-diin-1,6-disäuredihydrat mit $d = 3.75 \text{ \AA}$ und $\gamma = 90^\circ$ wird vermutet, daß eine entsprechende Polymerisation stattfindet, da sich der bei der Kristallstrukturanalyse der vermessene Kristall im normalen Tageslicht violett verfärbt und bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlung dann schwarz wird^[2].

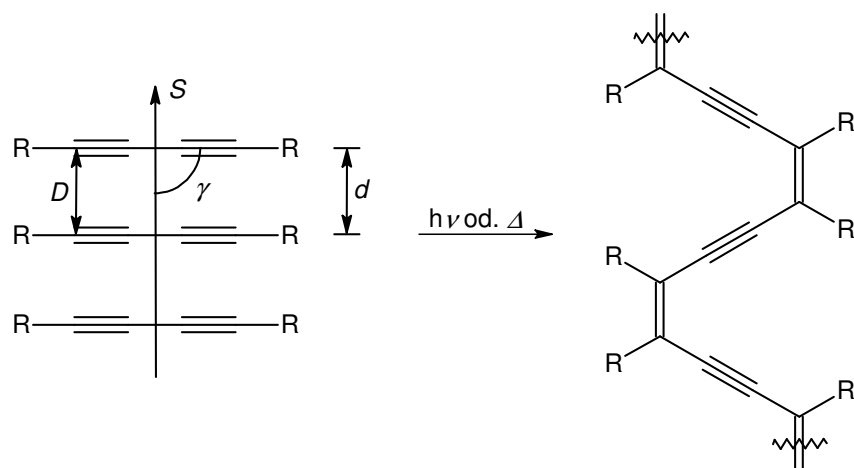


Abb. 7. 1,4-Polyaddition von konjugierten Diinen zu all-Z-Poly(but-1-en-3-inylen)en.

Im Prinzip kann man die Struktur der Polymerkette von Poly(but-1-en-3-inylen)en als Butenin- oder Butatrienstruktur darstellen (Abb. 8). Bei röntgenkristallographischen Untersuchungen wurde jedoch nur die Buteninstruktur gefunden^[87, 88]. Dies bestätigen auch Studien, die für oligomere Diine bis zum Hexamer eine Bevorzugung der Butatrienstruktur zeigen und für höhere Oligomere die Buteninstruktur begünstigt ist^[89-91].

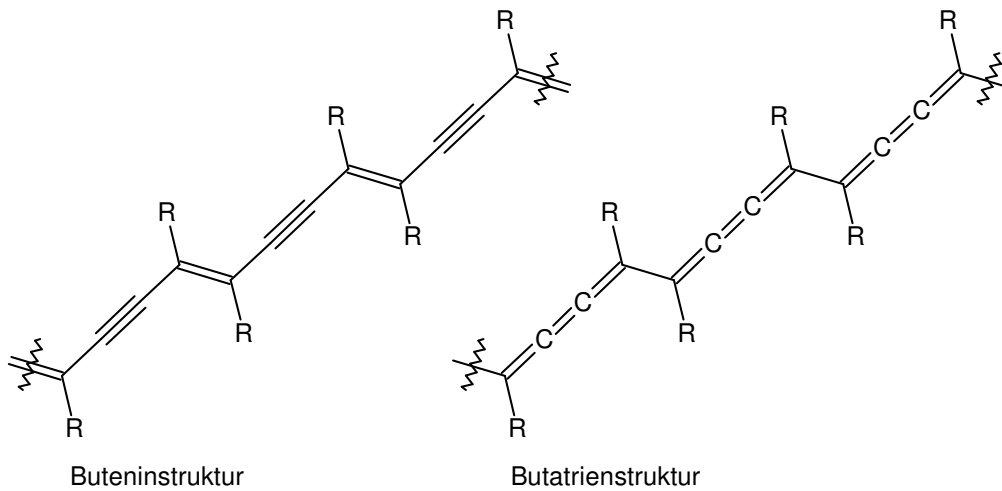


Abb. 8. Butenin- und Butatrienstruktur des Polymerrückgrates von Poly(but-1-en-3-ynyl)en.

Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Polymere ist ein wichtiges Kriterium zur Bestimmung der Kettenlänge die Farbe des Polymerkristalls. R. H. Baughman und R. R. Chance formulierten für die Poly(but-1-en-3-ynyl)en eine Korrelation zwischen π - π^* -Energieübergang und Konjugationslänge^[92], aus der sich die maximale Absorptionswellenlänge λ_{\max} eines Poly(but-1-en-3-ynyl)ens berechnen läßt. Bei der Grenzwertbetrachtung erhält man für den Wert $\lambda_{\max} \approx 620 \text{ nm}$ ^[93], so daß bei einem idealen Polymerisationsverlauf das entsprechende Polymer maximal im orangeroten Spektralbereich absorbiert und somit blau erscheint. Andererseits kann man so von der Farbe des Polymers Rückschlüsse auf die Konjugationslänge und somit auf die Mindestlänge der Polymerkette ziehen (Abb. 9).

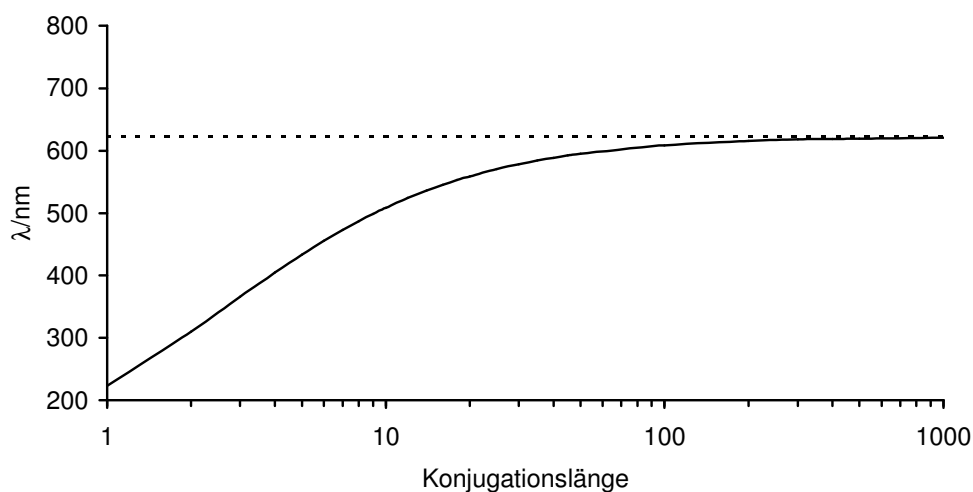


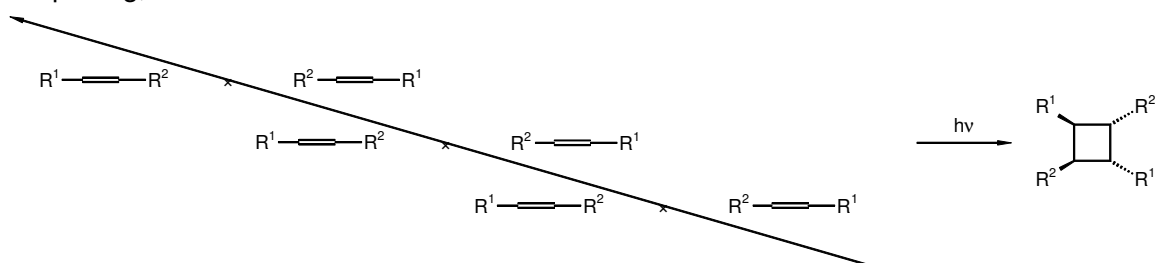
Abb. 9. Absorptionswellenlängen von Poly(but-1-en-3-ynyl)en in Abhängigkeit von ihrer Konjugationslänge^[93, 94].

2.4 Topochemische [2+2]Photocycloaddition von Ethenderivaten

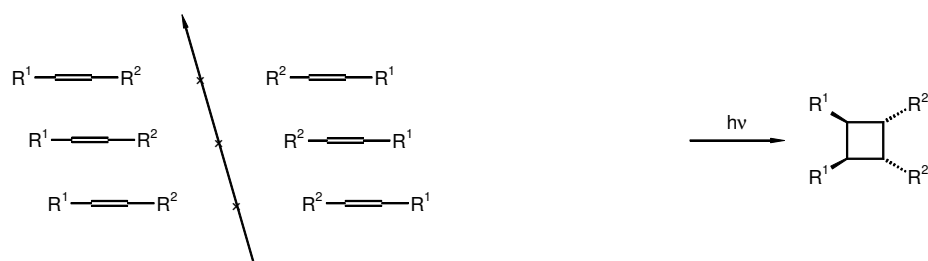
2.4.1 Voraussetzungen

Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt spielen bei [2+2]Photocycloadditionen von G. M. J. Schmidt aufgestellte empirische Regeln eine wichtige Rolle. So ist bei diesen Festkörperphotochemischen Reaktionen neben der Art der Stapelanordnung auch der Abstand der Doppelbindungen entscheidend. Eine Reaktion findet nur statt, wenn die Moleküle entweder in einer α - oder β -Stapelung vorliegen (Abb. 10) und die Doppelbindungen einen Abstand von 3.5–4.3 Å besitzen. Allerdings ist der maximale Doppelbindungsabstand nicht absolut festgelegt. Es wurden bereits Reaktionen beobachtet, bei denen der kritische Abstand bis zu 4.8 Å beträgt^[95].

α -Stapelung, $d = 3.5\text{--}4.2$



β -Stapelung, $d = 3.9\text{--}4.3$



γ -Stapelung, $d = 4.7\text{--}5.1$

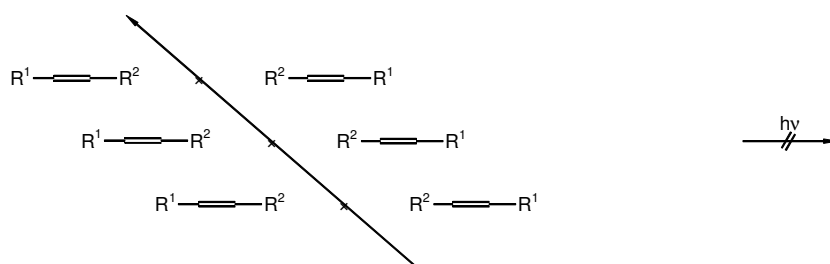


Abb. 10. α -, β - und γ -Stapelung von Olefinen im Kristall (x = Symmetriezentrum, d = Abstand benachbarter Doppelbindungen [Å]).

Ein wichtiges Kriterium bei topochemischen [2+2]Photocycloadditionen ist die relative Orientierung der Doppelbindungen zueinander. Um eine optimale Überlappung der beteiligten π -Orbitale zu erreichen, müssen die entsprechenden Doppelbindungen in zwei zueinander paral-

lelen Ebenen liegen, und die Doppelbindungen dürfen nicht gegeneinander verschoben sein. Doch auch dieses Kriterium ist nicht sehr streng definiert. Im Falle des 2,5-Dibenzylidencyclopentanons wurde eine topochemische [2+2]Photocycloaddition beobachtet, obwohl der Winkel zwischen den beiden an der Reaktion beteiligten Doppelbindungen 56° beträgt^[96]. Häufig beobachtet man bei diesen Festkörperphotoreaktionen, daß eine *E/Z*-Isomerisierung stattfindet und somit aus *Z*-Derivaten häufig die entsprechenden *E*-Produkte entstehen^[19].

2.4.2 Benzochinone

Bei der Bestrahlung von [1,4]Benzochinon und 2,3,5,6-Tetramethyl[1,4]benzochinon im Festkörper erhält man nur unlösliche Polymere. Beide Chinone kristallisieren so, daß keine geometrischen Voraussetzungen erfüllt sind, die eine konzentrierte [2+2]Cycloaddition ermöglichen würden. Daraus läßt sich folgern, daß die Polymerisation nach einem anderen Mechanismus erfolgen muß. Man vermutet, daß offenkettige Diradikale bei der Polymerisation beteiligt sind^[97-101]. Die 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethyl[1,4]benzochinone bilden dagegen in den meisten Fällen Reaktionsprodukte, die mit den topochemischen Prinzipien in Einklang stehen.

Das Kristallgitter von 2,5-Dimethyl[1,4]benzochinon enthält zwei unterschiedliche Molekülstapel. Hierbei existieren kurze Abstände sowohl zwischen C=C-Doppelbindungen benachbarter Moleküle als auch zwischen C=C- und C=O-Einheiten. Man kann aus diesem Grund drei verschiedene Bestrahlungsprodukte erwarten, zwei strukturisomere Oxetane und ein Käfigdimer, welche auch tatsächlich gefunden wurden (Abb. 11)^[100, 102, 103].

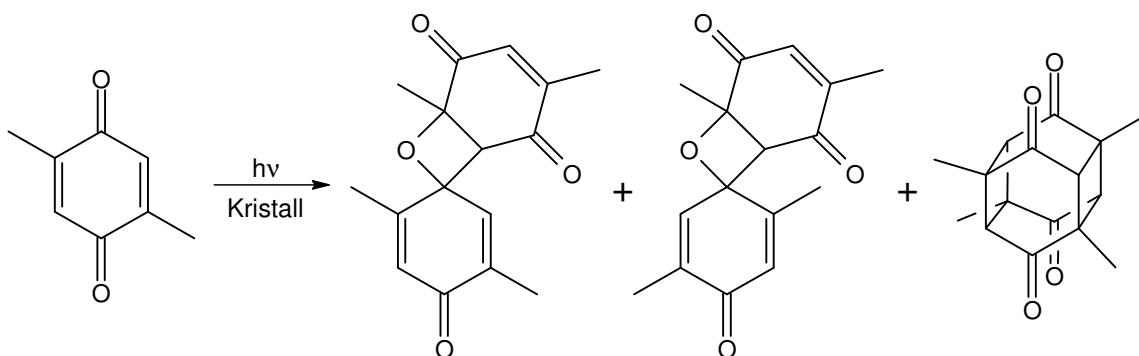


Abb. 11. Die Dimerisierung von 2,5-Dimethyl[1,4]benzochinon.

Auch im Fall des 2,6-Dimethyl[1,4]benzochinons entstehen bei der Bestrahlung im Kristall die erwarteten Reaktionsprodukte. Vermutlich aus stereochemischen Gründen wird dabei nur eines der beiden topochemisch möglichen Oxetane gebildet (Abb. 12)^[100, 103].

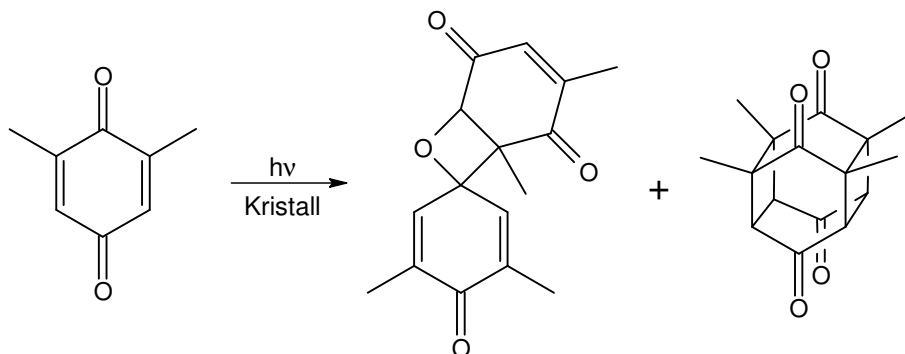


Abb. 12. Die Dimerisierung von 2,6-Dimethyl[1,4]benzochinon.

Bei der Bestrahlung von 2,3-Dimethyl[1,4]benzochinon erhält man nicht die erwarteten Reaktionsprodukte. Die Chinonmoleküle sind im Kristallverband so in zwei Stapeln angeordnet, daß sie in einer zentrosymmetrischen Beziehung zueinander stehen. Aus diesem Grund sollte bei der Photodimerisierung auch ein zentrosymmetrisches Käfigdimer gebildet werden. Es entsteht jedoch ein spiegelsymmetrisches Käfigdimer (Abb. 13). Auch das Cyclobutan-Dimer entspricht in seiner Konstitution nicht dem erwarteten Produkt und das Oxetandimer wird überhaupt nicht gebildet^[103]. Dieses nicht-topochemische Verhalten läßt sich wahrscheinlich durch Fehlorderungen im Kristall erklären^[100, 102].

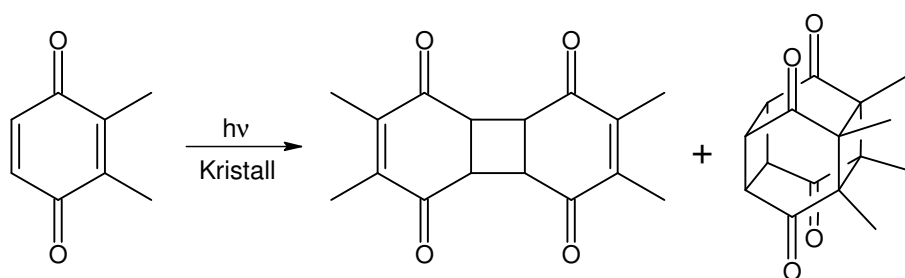


Abb. 13. Die Dimerisierung von 2,3-Dimethyl[1,4]benzochinon.

Bei den bisher beschriebenen Chinonen ist die Orientierung der Ringe zueinander durch die Kristallpackung vorgegeben. Im Falle des [2.2](2,5)-Benzochinophan wird die Orientierung der Chinonsysteme zueinander durch zwei Ethylenbrücken bestimmt. Dadurch erreicht man eine für eine [2+2]Photocycloaddition nahezu optimale Anordnung (Abb. 14)^[104].

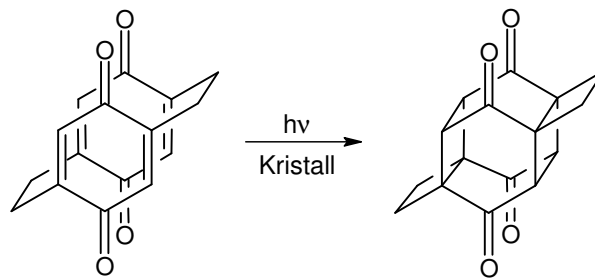


Abb. 14. Die doppelte intramolekulare [2+2]Cycloaddition von [2.2](2,5)-Benzochinophan.

3. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Dissertation sollte eine Synthesestrategie zur Darstellung der bis dahin unbekanntem Stoffklasse der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine (Abb. 15) entwickelt werden. Die Zielverbindungen sollten ebenso wie ihre 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Vorstufen auf ihre topochemischen Eigenschaften hin untersucht werden.

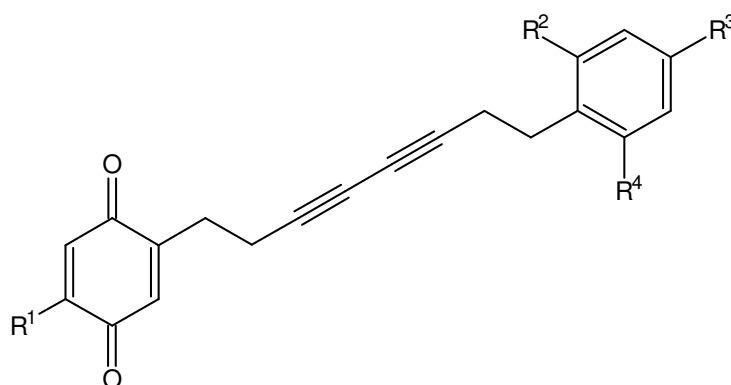


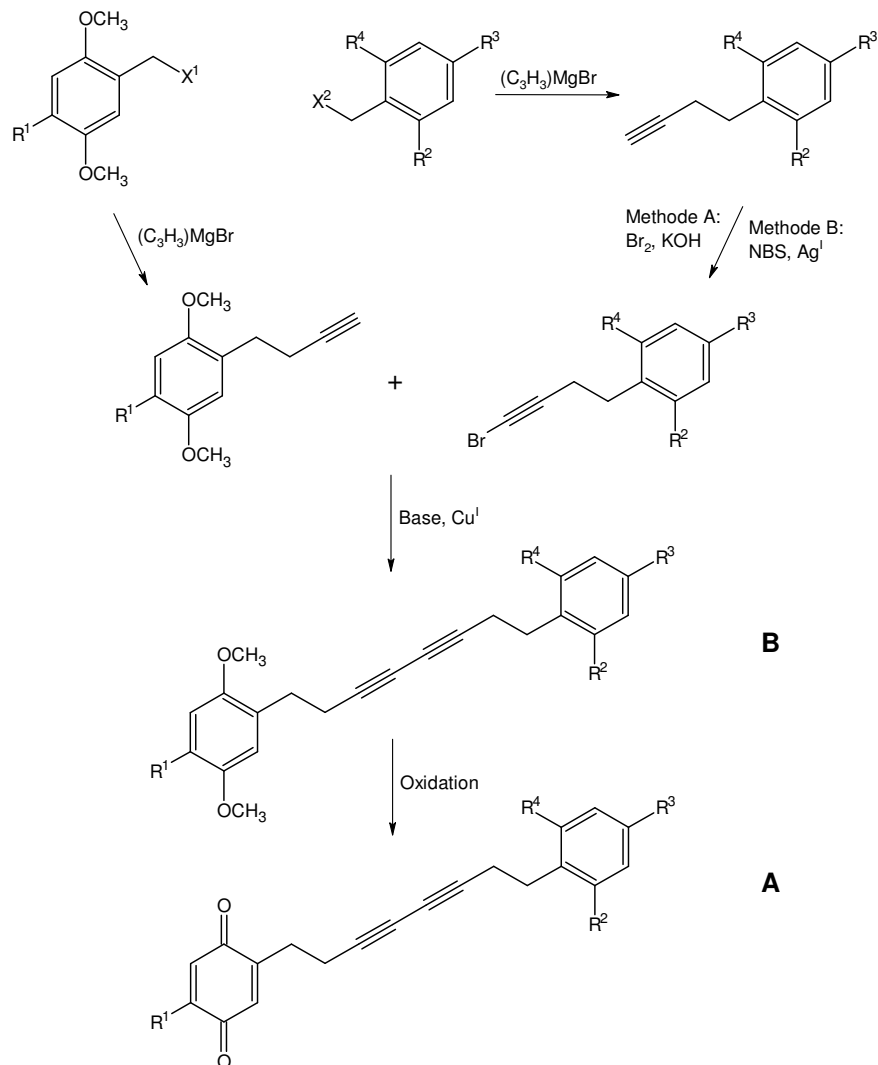
Abb. 15. Angestrebte Stoffklasse der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine.

Im Gegensatz zu bereits untersuchten symmetrischen Chinon-substituierten Octa-3,5-diinen erwartet man bei den angestrebten unsymmetrisch substituierten Derivaten vielfältigere Möglichkeiten der Packungsanordnung. Daneben spielt die Wahl der Substituenten R^1 bis R^4 eine entscheidende Rolle bei der Steuerung der Kristallpackung im Hinblick auf Kristallisierbarkeit und der Ausbildung einer geeigneten Stapelanordnung, die topochemische Reaktionen ermöglicht. Aus diesem Grund wurden nach den topochemischen Prinzipien des „Crystal Engineering“ Methyl- und Chlorreste in unterschiedlichen Substitutionsmustern eingeführt. Die Ethylenbrücken zwischen Diineinheit und Chinon- beziehungsweise Phenylsystem sollten dabei als Scharniere dienen, um intramolekulare Spannungen durch die Umordnung der Moleküle im Kristall bei topochemischen Reaktionen zu verringern.

Bei der Untersuchung der topochemischen Eigenschaften der hergestellten Chinon-substituierten Diinderivate erwartet man eine Konkurrenz zwischen der 1,4-Polyaddition der Diineinheiten und einer [2+2]Cycloaddition der Chinonreste. Die möglicherweise gebildeten Polymere sollten identifiziert und charakterisiert werden, was durch die bekannte Unlöslichkeit der Poly(but-1-en-3-inylen)e erschwert wird. Außerdem sollte die Eignung der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine als Precursor zur Herstellung von leitenden Polymeren untersucht werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Syntheseplan zur Darstellung von substituierten Octa-3,5-diinen



B	A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
B11	A11	CH ₃	H	H	H	Cl	Cl
B13	A13	CH ₃	H	CH ₃	H	Cl	Br
B14	A14	CH ₃	H	Cl	H	Cl	Br
B15	–	CH ₃	Cl	Cl	H	Cl	Br
B16	–	CH ₃	Cl	H	Cl	Cl	Cl
B21	A21	Cl	H	H	H	Br	Cl
B22	–	Cl	Cl	H	H	Br	Br
B23	A23	Cl	H	CH ₃	H	Br	Br
B24	–	Cl	H	Cl	H	Br	Br
B26	–	Cl	Cl	H	Cl	Br	Cl

Abb. 16. Syntheseplan zur Darstellung der 2,5-Dimethoxyphenyl- und Chinon-substituierten Octa-3,5-diine.

Durch Anwendung des obigen Synthesepfades (Abb. 16) konnten eine Reihe von neuartigen 2,5-Dimethoxyphenyl- und Chinon-substituierten Octa-3,5-dienen (**B** und **A**) hergestellt werden, wobei die Chinone durch eine Oxidation der entsprechenden 2,5-Dimethoxyphenyl-Verbindungen erhalten wurden. Die 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene wurden durch eine unsymmetrische Alkinkupplung nach Cadiot-Chodkiewicz aus substituierten 4-(2,5-Dimethoxyphenyl)-but-1-inen und den entsprechenden 1-Brom-4-phenylbut-1-inen hergestellt. In der Literatur sind bis dato nur symmetrische Chinon- und Phenyl-substituierte Octa-3,5-diene beschrieben. Es gelang somit zum ersten Mal unsymmetrisch substituierte Derivate dieser Substanzklassen zu synthetisieren und ihre Eigenschaften zu untersuchen.

Nachfolgend werden die Synthesen aller hergestellten Verbindungen sowie ihre spektroskopischen Eigenschaften beschrieben und die Topochemie der Octa-3,5-diene mit Hilfe von kristallographischen und massenspektrometrischen Daten diskutiert.

4.2 Synthesen und Eigenschaften der substituierten Benzylhalogenide

Die zur Herstellung der Kupplungsvorstufen benötigten 2,5-Dimethoxybenzylhalogenide wurden nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt. Das 1-Chlormethyl-2,5-dimethoxy-4-methylbenzol **H1** wurde ausgehend vom entsprechend substituierten Benzaldehyd **K** in zwei Stufen hergestellt (Abb. 17). Aldehyd **K**, der durch eine Vilsmeier-Formylierung aus 2-Methyl-1,4-dimethoxybenzol zugänglich ist, wurde mittels einer gekreuzten Cannizzaro-Reaktion in 87% Ausbeute zum entsprechenden Benzylalkohol **J** umgesetzt. Die Chlorierung des Alkohols erfolgte durch Thionylchlorid mit Pyridin als Base in 73% Ausbeute. Das kristalline Benzylchlorid **H1** ist nach sorgfältiger Aufarbeitung und Entfernung letzter Spuren von Pyridin und Thionylchlorid stabil und kann bei +4 °C sehr lang aufbewahrt werden.

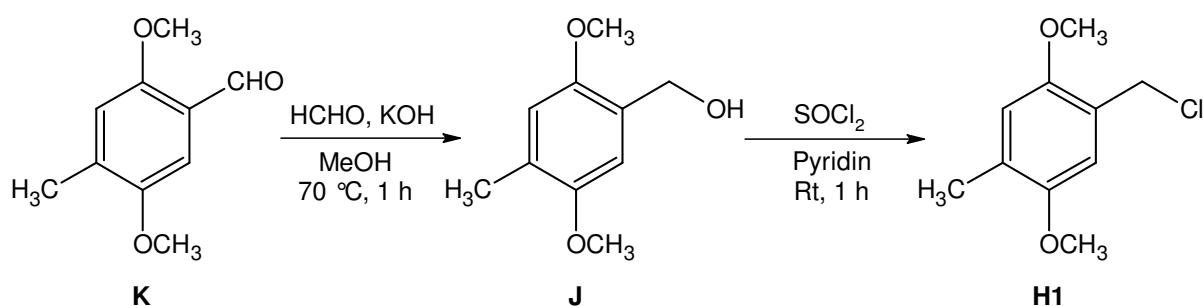


Abb. 17. Synthese von 1-Chlormethyl-2,5-dimethoxy-4-methylbenzol **H1**.

Im Falle des Chlorderivats des 2,5-Dimethoxybenzylhalogenids wurde das entsprechende Benzylbromid hergestellt, damit bei der anschließenden Grignard-Reaktion eine Differenzierung der Reaktivität der beiden Halogene erreicht wird, um so die Reaktion in die gewünschte Bahn zu lenken. Das 1-Brommethyl-4-chlor-2,5-dimethoxybenzol **H2** wurde durch eine Brommethylierung mit Methanal und Bromwasserstoff in Eisessig direkt aus 2-Chlor-1,4-dimethoxybenzol in einer Ausbeute von 70% hergestellt (Abb. 18). Bei **H2** handelt es sich um einen stark tränenreizenden Feststoff, der nach sorgfältiger Entfernung von überschüssigem Bromwasserstoff bei Raumtemperatur nahezu unbegrenzt haltbar ist.

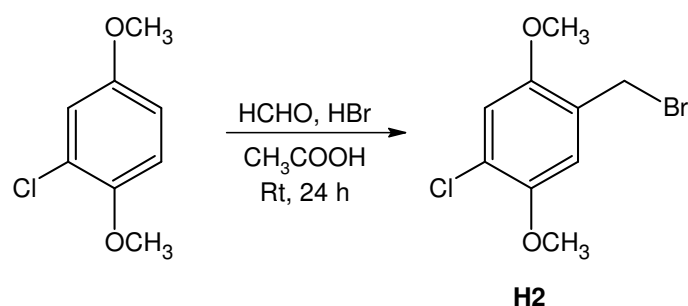


Abb. 18. Synthese von 1-Brommethyl-4-chlor-2,5-dimethoxybenzol **H2**.

Die zur Herstellung der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine benötigten substituierten Benzylbromide wurden ausgehend von den entsprechenden kommerziell erhältlichen Benzaldehyden hergestellt (Abb. 19). Die Benzaldehyde wurden mit Natriumborhydrid in Ethanol zu den entsprechenden kristallinen Benzylalkoholen in Ausbeuten von 70% bis 87% umgesetzt.

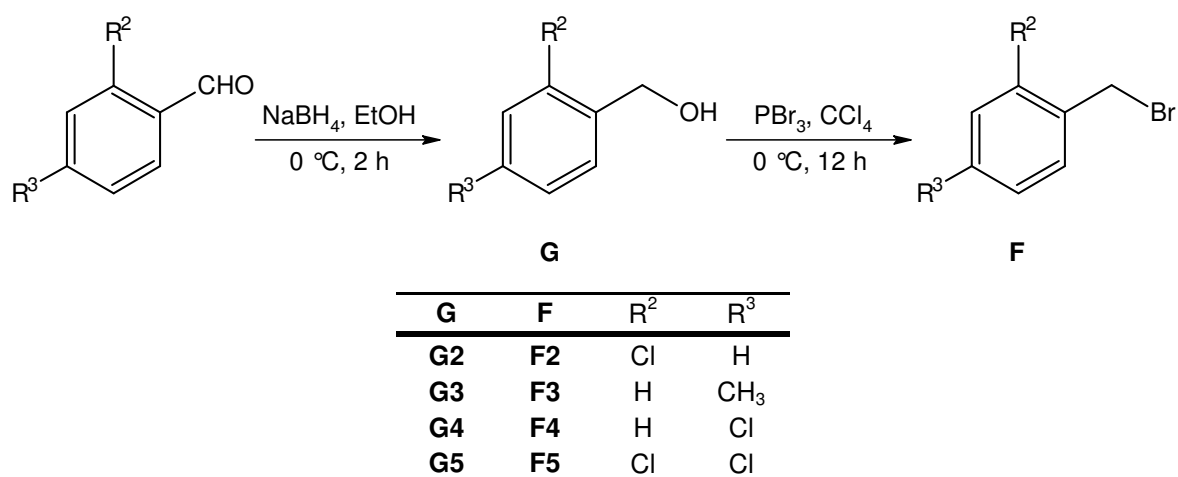


Abb. 19. Synthese der substituierten Benzylbromide.

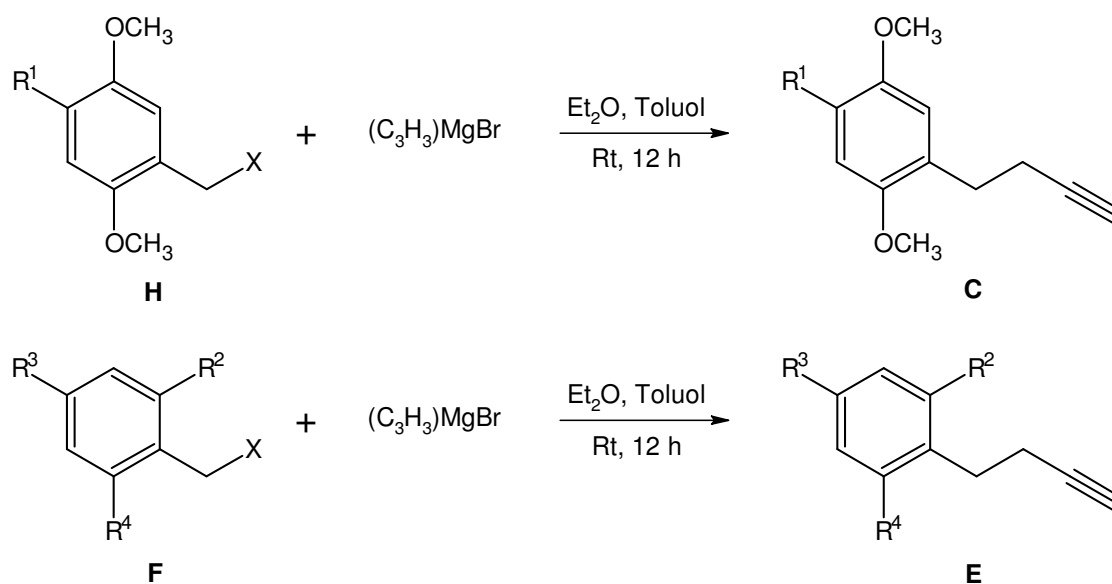
Die Reaktion der Benzylalkohole mit Phosphortribromid erfolgte in einer zu den üblichen Literaturmethoden^[105] abgewandelten Form. Dabei ließ man die Reaktionsmischung über Nacht stehen. Die organische Phase wurde am nächsten Tag von der abgesetzten Phosphorsäure abdekantiert. Anschließend wurde die organische Phase 20 Minuten mit Magnesiumsulfat gerührt. Dies führte neben der Trocknung des Lösungsmittels auch zur Bindung von überschüssigem Bromwasserstoff, so daß die Benzylbromide sehr rein und in hohen Ausbeuten von 78% bis 90% erhalten wurden. Bei den hergestellten Benzylbromiden handelt es sich um tränenreizende viskose Flüssigkeiten oder niedrigschmelzende Feststoffe, die nach sorgfältiger Entfernung von überschüssigem Bromwasserstoff bei -30 °C nahezu unbegrenzt haltbar sind.

4.3 Synthese und Eigenschaften der substituierten 4-Phenylbut-1-ine

4.3.1 Synthese der substituierten 4-Phenylbut-1-ine

Die mit Ausnahme von **C1**, **C2**, **E1** und **E3** literaturunbekannten substituierten 4-Phenylbut-1-ine wurden aus den entsprechenden Benzylhalogeniden in einer Grignard-Reaktion mit Prop-2-in-1-ylmagnesiumbromid hergestellt (Abb. 20). Das Prop-2-in-1-ylmagnesiumbromid wurde aus 3-Bromprop-1-in und Magnesium in Diethylether erhalten. Es liegt mit Propadienylmagnesiumbromid in einem tautomeren Gleichgewicht^[106-108]. Durch niedrige Temperaturen, die Verwendung von amalgamiertem Magnesium sowie den Verzicht auf Kupfer(I)-Katalyse^[109, 110] erhält man bei der Grignard-Kupplung das gewünschte Prop-2-in-1-ylmagnesiumbromid nahezu frei von Allenisomeren. Mittels GC/MS-Analyse konnten lediglich Spuren der entsprechenden Allene nachgewiesen werden.

Bei den durch fraktionierte Destillation erhaltenen 4-Phenylbut-1-inen handelt es sich um farblose viskose Flüssigkeiten, die im Falle von **C1** und **C2** langsam erstarren. Die 4-Phenylbut-1-ine wurden in Ausbeuten von 33% bis 72% erhalten und sind bei -30 °C nahezu unbegrenzt haltbar, zersetzen sich jedoch bei der Lagerung bei Raumtemperatur merklich.



H	C	F	E	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Ausbeute [%]
H1	C1	–	–	CH ₃	–	–	–	Cl	72
H2	C2	–	–	Cl	–	–	–	Br	38
–	–	^a	E1	–	H	H	H	Cl	55
–	–	F2	E2	–	Cl	H	H	Br	69
–	–	F3	E3	–	H	CH ₃	H	Br	72
–	–	F4	E4	–	H	Cl	H	Br	44
–	–	F5	E5	–	Cl	Cl	H	Br	42
–	–	^b	E6	–	Cl	H	Cl	Cl	33

^a Benzylchlorid

^b 2,6-Dichlorbenzylchlorid

Abb. 20. Synthese der substituierten 4-Phenylbut-1-ine.

4.3.2 Kernresonanzspektroskopische und massenspektrometrische Daten der substituierten 4-Phenylbut-1-ine

Die aliphatischen Protonen H² und H³ (Abb. 21) der substituierten 4-Phenylbut-1-ine erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum im Bereich von $\delta = 2.43\text{--}2.50$ sowie $\delta = 2.80\text{--}3.22$ (Tabelle 1) und lassen sich mit Hilfe ihres Kopplungsmusters zuordnen. Nur im Falle von **E6** erhält man für H¹ und H² nicht das erwartete Kopplungsmuster. Die Protonen H² liefern aufgrund der vicinalen Kopplung mit H³ und einer Kopplungskonstanten von 7.4–7.5 Hz sowie der ⁴J-Kopplung mit H¹ und einer Kopplungskonstanten von 2.6 Hz das erwartete Triplett-Dublett. Für H³ erhält man aufgrund der vicinalen Kopplung mit H² ein Triplett mit einer Kopplungskonstanten von 7.4–7.5 Hz. Der induktive Effekt der Chlorsubstituenten bewirkt eine Entschirmung der H³-Protonen, so daß man für sie Werte erhält, die bis zu 0.42 ppm höher liegen als die der entsprechenden unsubstituierten Derivate. Dabei wirkt sich naturgemäß eine Sub-

stitution in ortho-Stellung am stärksten aus, während man für **E4** annähernd die gleiche Verschiebung erhält, wie für das methylsubstituierte Derivat **E3**. Die ^1H -chemischen Verschiebungen für das Acetylenproton H^1 liegen bei allen Derivaten nahezu gleich bei $\delta = 1.96\text{--}1.98$. Aufgrund der Fernkopplung mit H^2 erhält man jeweils ein Triplett mit einer Kopplungskonstanten von 2.6 Hz. Die aromatischen Protonen haben ihre Signale im Bereich von $\delta = 7.11\text{--}7.35$ und zeigen in den allermeisten Fällen die erwarteten Kopplungsmuster. Aufgrund von Lösungsmittelleffekten bei der Verwendung von d^1 -Chloroform erhält man für die aromatischen Protonen von **E3** statt der zu erwartenden zwei Dubletts nur ein einziges Singulett.

Tabelle 1. ^1H -chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] der substituierten 4-Phenylbut-1-ine in CDCl_3 .

	E1	E2 $\text{R}^1 = \text{Cl}$	E3 $\text{R}^3 = \text{CH}_3$	E4 $\text{R}^3 = \text{Cl}$	E5 $\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{Cl}$	E6 $\text{R}^1, \text{R}^5 = \text{Cl}$
H^1	1.97 t $^4J = 2.6$	1.96 t $^4J = 2.6$	1.96 t $^4J = 2.6$	1.97 t $^4J = 2.6$	1.96 t $^4J = 2.6$	1.98 t $^4J = 2.6$
H^2	2.48 td $^3J = 7.5$ $^4J = 2.6$	2.50 td $^3J = 7.4$ $^4J = 2.6$	2.46 td $^3J = 7.4$ $^4J = 2.6$	2.46 td $^3J = 7.5$ $^4J = 2.6$	2.48 td $^3J = 7.4$ $^4J = 2.6$	2.43–2.49 m
H^3	2.85 t $^3J = 7.5$	2.96 t $^3J = 7.4$	2.80 t $^3J = 7.4$	2.81 t $^3J = 7.5$	2.91 t $^3J = 7.4$	3.17–3.22 m
R^1	7.19–7.35 m	–	7.11 s	7.16 $^3J = 8.3$	–	–
R^2	7.19–7.35 m	7.34 dd $^3J = 7.4$ $^4J = 2.2$	7.11 s	7.27 $^3J = 8.3$	7.35 d $^4J = 1.8$	7.27 d $^3J = 8.1$
R^3	7.19–7.35 m	7.12–7.22 m	2.32 s	–	–	7.08 dd $^3J = 8.5$
R^4	7.19–7.35 m	7.12–7.22 m	7.11 s	7.27 $^3J = 8.3$	7.17 dd $^3J = 8.5$ $^4J = 1.8$	7.27 d $^3J = 8.1$
R^5	7.19–7.35 m	7.26 dd $^3J = 7.4$ $^4J = 2.5$	7.11 s	7.16 $^3J = 8.3$	7.21 d $^3J = 8.1$	–

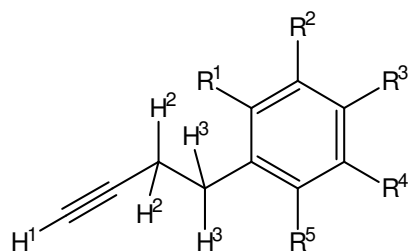


Abb. 21. Bezifferung der Protonen der substituierten 4-Phenylbut-1-ine.

Die ^{13}C -NMR-Signale der Acetylen-Kohlenstoffatome C^1 und C^2 der substituierten 4-Phenylbut-1-ine (Abb. 22) erscheinen bei $\delta = 68.8\text{--}69.4$ und $\delta = 82.9\text{--}83.9$ (Tabelle 2). Die Kohlenstoffatome C^3 und C^4 ergeben Signale bei $\delta = 17.2\text{--}20.7$ sowie $\delta = 30.4\text{--}34.9$, wobei die Signale der in ortho-Position substituierten Derivate **E2**, **E5** und **E6** im Vergleich zu denen der übrigen Derivate deutlich zu höherem Feld verschoben sind. Dies ist auf den induktiven und somit stärker abschirmenden Effekt der Chloratome zurückzuführen. Für die aromatischen Kohlenstoffatome erhält man Werte im Bereich von $\delta = 126.4\text{--}140.4$. Aufgrund der engen Signallage ist eine Differenzierung der einzelnen Signale schwierig.

Tabelle 2. ^{13}C -chemische Verschiebungen δ [ppm] der substituierten 4-Phenylbut-1-ine.

	C^1	C^2	C^3	C^4	$\text{C}^5\text{--}\text{C}^{10}$	C^{11}
E1	68.9	83.8	20.6	34.9	126.4–140.4	–
E2 $\text{R}^1 = \text{Cl}$	69.1	83.4	18.7	32.7	126.7–137.8	–
E3 $\text{R}^3 = \text{CH}_3$	68.8	83.9	20.7	34.4	128.6–137.4	20.7
E4 $\text{R}^3 = \text{Cl}$	69.3	83.3	20.5	34.1	128.5–138.8	–
E5 $\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{Cl}$	69.4	82.9	18.5	32.0	127.0–136.3	–
E6 $\text{R}^1, \text{R}^5 = \text{Cl}$	68.9	83.0	17.2	30.4	128.2–136.2	–

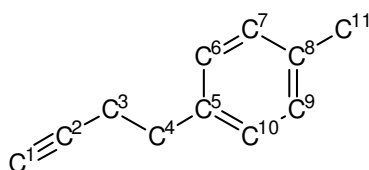


Abb. 22. Bezifferung der Kohlenstoffatome der substituierten 4-Phenylbut-1-ine.

Die Massenspektren der substituierten 4-Phenylbut-1-ine werden durch die Fragmente bestimmt, die durch die energetisch begünstigte Benzylspaltung der Bindung zwischen den Atomen C³ und C⁴ gebildet wird, wobei das entstandene Benzylfragment stets den Basispeak bildet. Die Stabilität dieses substituierten [C₇H₇]⁺-Fragments ist jedoch nicht auf die Bildung des entsprechenden Benzylions sondern auf die Tautomerie zum entsprechenden stabileren Tropyliumion zurückzuführen^[111].

Die ¹H-NMR-Spektren von **C1** und **C2** werden durch die Signale der beiden Methoxygruppen bei $\delta = 3.76$ und $\delta = 3.77\text{--}3.84$ bestimmt (Tabelle 3). Im Fall von **C2** wird durch den induktiven Effekt des Chlorsubstituenten das Signal der benachbarten Methoxygruppe tieffeldverschoben. Für das Acetylen-Wasserstoffatom H¹ (Abb. 23) erhält man aufgrund der ⁴J-Fernkopplung mit H² ein Triplett bei $\delta = 1.94\text{--}1.95$ mit einer Kopplungskonstanten von 2.6 Hz. Die Signale für H² bei $\delta = 2.43\text{--}2.44$ zeigen die erwartete Aufspaltung in ein Triplett-Dublett aufgrund der Kopplung mit H¹ und H³. Dabei erhält man für die vicinale Kopplung mit H³ eine Kopplungskonstante von 7.4–7.5 Hz und für die ⁴J-Fernkopplung mit H¹ eine Kopplungskonstante von 2.6 Hz. Die aromatischen Protonen H⁴ und H⁵ sind bei **C2** im Vergleich zu **C1** aufgrund des induktiven Effekts des Chlorsubstituenten um 0.13 bzw. 0.20 ppm tieffeldverschoben.

Tabelle 3. ¹H-chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] der substituierten 4-(2,5-Dimethoxyphenyl)-but-1-ine in CDCl₃.

	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	OCH ₃	R
C1	1.95 t	2.44 td	2.80 t	6.69 s	6.65 s	3.76 s	2.19 s
R = CH ₃	⁴ J = 2.6	³ J = 7.5 ⁴ J = 2.6	³ J = 7.5			3.77 s	
C2	1.94 t	2.43 td	2.79 t	6.81 s	6.85 s	3.76 s	–
R = Cl	⁴ J = 2.6	³ J = 7.4 ⁴ J = 2.6	³ J = 7.4			3.84 s	

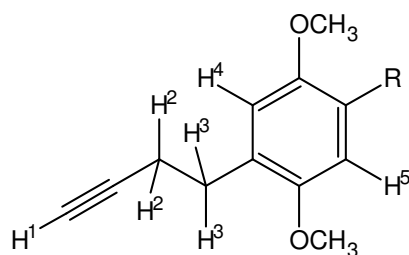


Abb. 23. Bezifferung der Protonen der substituierten 4-(2,5-Dimethoxyphenyl)-but-1-ine.

Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Acetylen-Kohlenstoffatome der 4-(2,5-Dimethoxyphenyl)-but-1-ine **C1** und **C2** liegen bei $\delta = 68.4\text{--}68.8$ und $\delta = 84.0\text{--}84.6$ (Tabelle 4). Für die Kohlenstoffatome C^3 und C^4 (Abb. 24) findet man Werte von $\delta = 18.8\text{--}19.2$ und $\delta = 29.7\text{--}29.9$. Die Methoxy-Kohlenstoffatome erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 56.0\text{--}56.9$. Durch die Abschirmung des Chlorsubstituenten erscheint im Fall von **C2** ein Signal der Methoxy-Kohlenstoffatome tieffeldverschoben. Aufgrund des Substitutionsmusters des aromatischen Systems lassen sich die aromatischen Kohlenstoffatome C^5 bis C^{10} leicht zuordnen, wobei die starke Tieffeldverschiebung von $\delta = 148.8\text{--}151.6$ der Kohlenstoffatome C^7 und C^{10} aufgrund der Abschirmung der benachbarten Methoxygruppen auffällt.

Tabelle 4. ^{13}C -chemische Verschiebungen δ [ppm] der substituierten 4-(2,5-Dimethoxyphenyl)-but-1-ine in CDCl_3 .

	C1 R = CH_3	C2 R = Cl
C^1	68.4	68.8
C^2	84.6	84.0
C^3	19.2	18.8
C^4	29.9	29.7
C^6, C^9	113.2, 113.8	112.9, 115.3
C^5, C^8	125.3, 126.6	120.6, 128.2
$\text{C}^7, \text{C}^{10}$	151.2, 151.5	148.8, 151.6
OCH_3	56.0, 56.1	56.0, 56.9
C^{11}	16.1	–

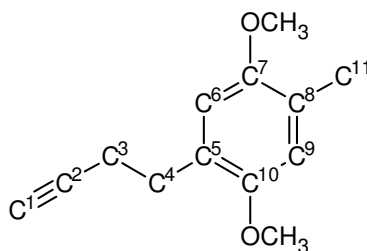


Abb. 24. Bezifferung der Kohlenstoffatome der substituierten 4-(2,5-Dimethoxyphenyl)-but-1-ine.

Die Massenspektren von **C1** und **C2** werden in Analogie zu den Spektren der entsprechenden 4-Phenylbut-1-ine durch Fragmente bestimmt, die bei der energetisch begünstigten Benzylspaltung entstehen. Dabei bildet in beiden Fällen das substituierte Benzylfragment den Basispeak.

4.3.3 Kristallstruktur von 4-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-but-1-in (**C2**)

Durch Kristallisation von 4-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-but-1-in (**C2**) (Abb. 25) aus *n*-Hexan bei 4 °C wurde ein für die Kristallstrukturanalyse geeigneter Einkristall erhalten, für den folgende Daten ermittelt wurden (Tabelle 59). But-1-in **C2** kristallisiert in farblosen unregelmäßigen Kristallen mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Zellparameter der monoklinen Elementarzelle betragen $a = 7.063(2) \text{ \AA}$, $b = 9.235(3) \text{ \AA}$, $c = 17.304(6) \text{ \AA}$ und $\beta = 95.590(7)^\circ$. Die Zelle weist ein Volumen von $V = 1123.3(6) \text{ \AA}^3$ mit $Z = 4$ auf, und man erhält eine berechnete Dichte von $D_{\text{calc}} = 1.33 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. Von den 3114 bis $\theta = 28^\circ$ gemessenen Reflexen wurden 883 als unabhängig und 750 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte mit 175 Variablen bis zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von $R = 0.032$ und $R_{w2} = 0.080$. Dabei wurden die Schweratome anisotrop verfeinert. Aufgrund des schlechten Verhältnisses von beobachteten Reflexen zu Variablen wurden nur die xyz-Positionen der Wasserstoffatome verfeinert.

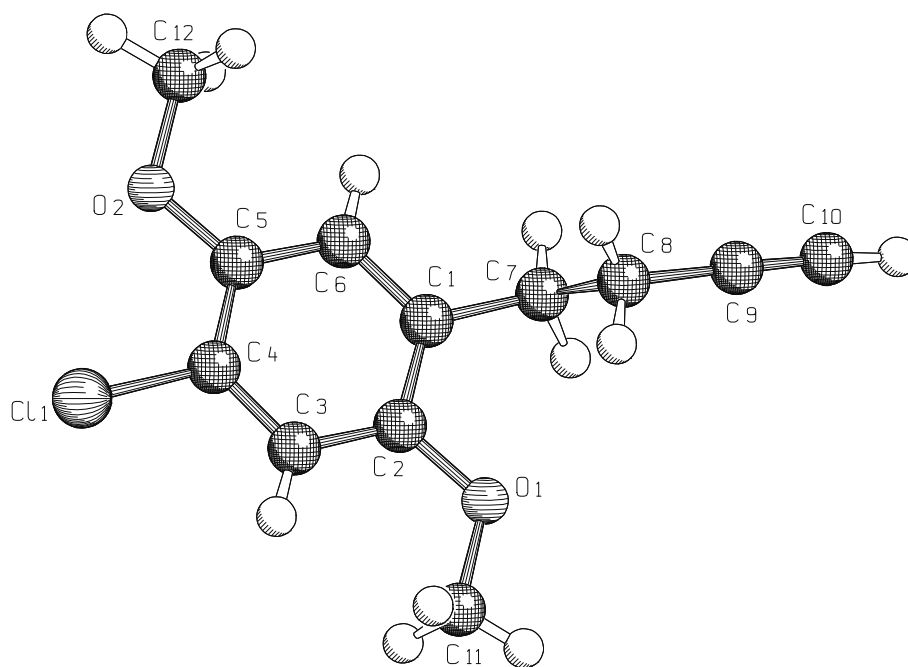


Abb. 25. Die Molekülstruktur von 4-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-but-1-in (**C2**) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Schweratome numeriert.

Die Bindungslängen im aromatischen System von **C2** sind nicht alle gleich lang (Tabelle 5). Die Bindungen C1-C6 und C1-C2 sind mit 1.392(5) Å beziehungsweise 1.395(5) Å gegenüber üblichen Literaturwerten^[112] und den übrigen aromatischen Bindungen um bis zu 0.019 Å verlängert. Diese Verlängerung kommt durch die sterische Abstoßung zwischen Phenylsystem und dem Ethylensubstituenten zustande. Die übrigen beobachteten Bindungslängen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit vergleichbaren Werten der Literatur überein.

Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **C2**.

Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]	
C11-C4	1.737(3)	C2-C3	1.376(5)
O1-C2	1.375(4)	C3-C4	1.383(5)
O1-C11	1.433(4)	C4-C5	1.381(5)
O2-C5	1.374(4)	C5-C6	1.385(5)
O2-C12	1.438(4)	C7-C8	1.537(5)
C1-C6	1.392(5)	C8-C9	1.452(6)
C1-C2	1.395(5)	C9-C10	1.172(5)
C1-C7	1.506(5)		

Die Innenwinkel des Aromaten C1 bis C6 bilden eine Summe von $720.0(4)^\circ$ und das aromatische System ist somit planar. Wie bei einem substituierten Phenylring üblich sind die einzelnen Innenwinkel unterschiedlich groß^[113]. So sind die Winkel C6-C1-C2 und C4-C5-C6 mit Werten von $118.2(3)^\circ$ beziehungsweise $117.4(3)^\circ$ deutlich kleiner als die übrigen Innenwinkel. Dabei spielen neben den induktiven Effekten der Substituenten auch die 1,4-Abstoßung zwischen den Methoxysubstituenten und dem Phenylring eine Rolle^[114, 115]. Aus diesem Grund sind die Winkel C2-O1-C11 und C5-O2-C12 mit Werten von $116.3\text{--}116.5(3)^\circ$ deutlich aufgeweitet. Auch die Bindungswinkel O1-C2-C3 und O2-C5-C6 sind aufgrund dieser Abstoßung mit Werten von $124.2(3)^\circ$ beziehungsweise $125.4(3)^\circ$ deutlich größer als normal. Dagegen spielt die Abstoßung zwischen dem Chlorsubstituenten und dem Sauerstoffatom O2 des Methoxysubstituenten kaum eine Rolle, wie der Bindungswinkel C4-C4-C11 $119.6(3)^\circ$ zeigt. Die Acetyleneinheit ist mit einem Bindungswinkel C10-C9-C8 von $177.4(4)^\circ$ ganz schwach gebogen. Die übrigen Bindungswinkel zeigen keine anormalen Werte.

Tabelle 6. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] und Torsionswinkel [$^\circ$] von **C2**.

Bindungswinkel [$^\circ$]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
C2-O1-C11	116.5(3)	C5-C4-C11	119.6(3)
C5-O2-C12	116.3(3)	C3-C4-C11	118.7(3)
C6-C1-C2	118.2(3)	O2-C5-C4	117.2(3)
C6-C1-C7	121.0(3)	O2-C5-C6	125.4(3)
C2-C1-C7	120.9(3)	C4-C5-C6	117.4(3)
O1-C2-C3	124.2(3)	C5-C6-C1	122.5(4)
O1-C2-C1	115.5(3)	C1-C7-C8	113.0(3)
C3-C2-C1	120.2(3)	C9-C8-C7	112.4(3)
C2-C3-C4	120.0(3)	C10-C9-C8	177.4(4)
C5-C4-C3	121.7(3)		
Torsionswinkel [$^\circ$]		Torsionswinkel [$^\circ$]	
C11-O1-C2-C3	1.2(5)	C2-C1-C7-C8	-74.2(4)
C12-O2-C5-C6	-10.6(4)	C1-C7-C8-C9	173.5(3)

Zur Verringerung der 1,4-Abstoßung mit dem Phenylsystem ist nur der Methoxysubstituent O2-C12 deutlich aus der Phenylring-Ebene herausgedreht, wie der Torsionswinkel C12-O2-C5-C6 $-10.6(4)^\circ$ zeigt. Im Gegensatz dazu ist der zweite Methoxysubstituent O1-C12 mit einem Torsionswinkel C11-O1-C2-C3 $1.2(5)^\circ$ nahezu coplanar zur angrenzenden Phenylring-Ebene angeordnet. Wie der Torsionswinkel C2-C1-C7-C8 verdeutlicht ist die Ethyleneinheit

clinal zum Phenylring angeordnet und die Ethyleneinheit selbst nimmt eine anticlinale Konformation mit einem Torsionswinkel C1-C7-C8-C9 von $173.5(3)^\circ$ ein.

Die Packungsanordnung von **C2** wird durch eine Struktur bestimmt, in der die Moleküle in Richtung der kristallographischen *c*-Achse innerhalb der *ab*-Flächen in Schichten übereinander liegen. Diese Schichten werden entlang der *b*-Achse durch C–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. So liegt der Abstand C10 \cdots O2 mit $d = 3.468(5)$ Å in einem für diese Art von elektrostatischer Wechselwirkung (siehe auch Kapitel 2.2.3) üblichen Bereich. Der Winkel C10–H10 \cdots O2 mit $167.6(4)^\circ$ zeigt, daß die Wasserstoffbrückenbindung annähernd linear angeordnet ist. Aufgrund der relativ hohen CH-Acidität des Acetylen-Wasserstoffatoms H10 wird die Brückenbindung im Vergleich zu anderen C–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen relativ stark sein.

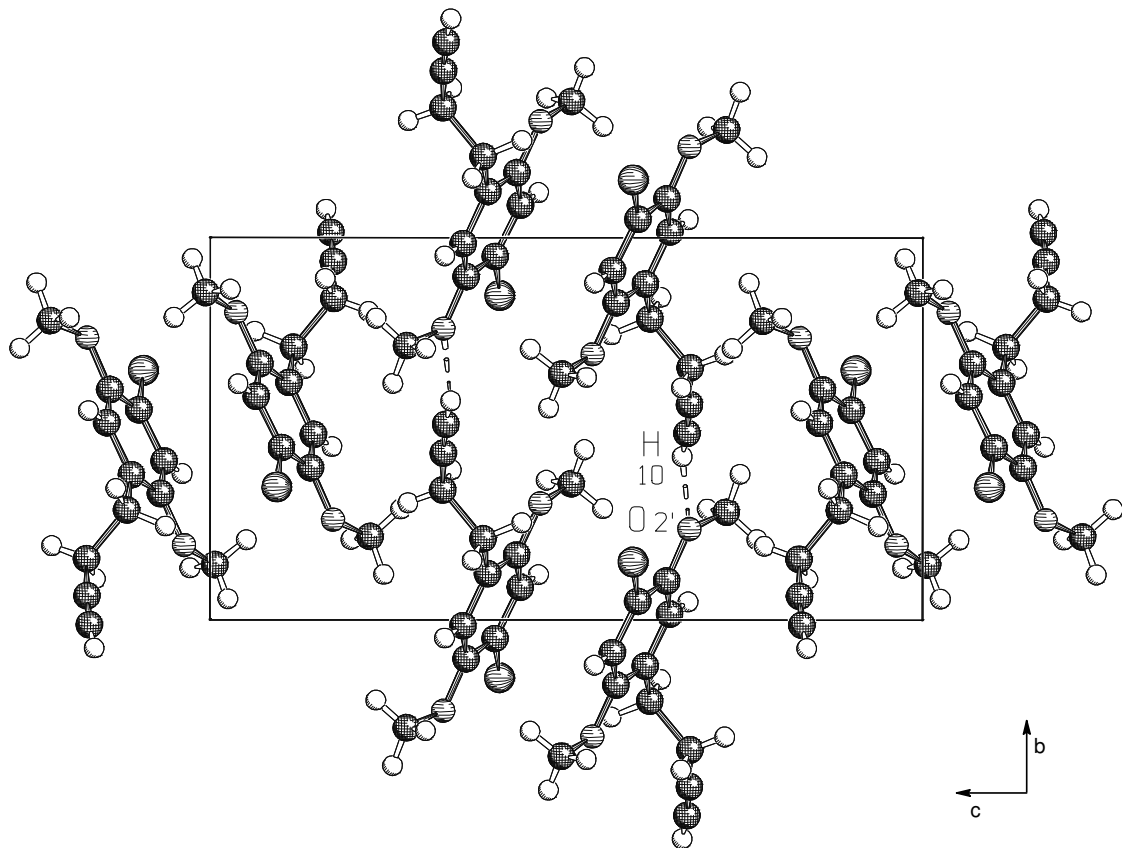


Abb. 26. Projektion der Elementarzelle von **C2** entlang der kristallographischen *a*-Achse mit eingezeichneter C10–H10 \cdots O2'-Wasserstoffbrückenbindung. Symmetrieoperation: $(1+x, -1+y, z)$.

4.4 Synthese und Eigenschaften der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine

4.4.1 Synthese der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine

Die Synthese der 1-Brom-4-phenylbut-1-ine erfolgt aus den analogen 4-Phenylbut-1-inen. Die aliphatischen Derivate der 1-Bromalkine sind sehr sauerstoffempfindlich und neigen zum Teil sogar zur Selbstentzündung. Stabiler sind dagegen ihre Phenylderivate sowie die höheren Homologen. Die in dieser Arbeit hergestellten, mit Ausnahme von **D1** literaturunbekannten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine sind kaum noch luftempfindliche, farblose zähviskose Flüssigkeiten und bei -30 °C und unter Luftausschluß nahezu unbegrenzt haltbar.

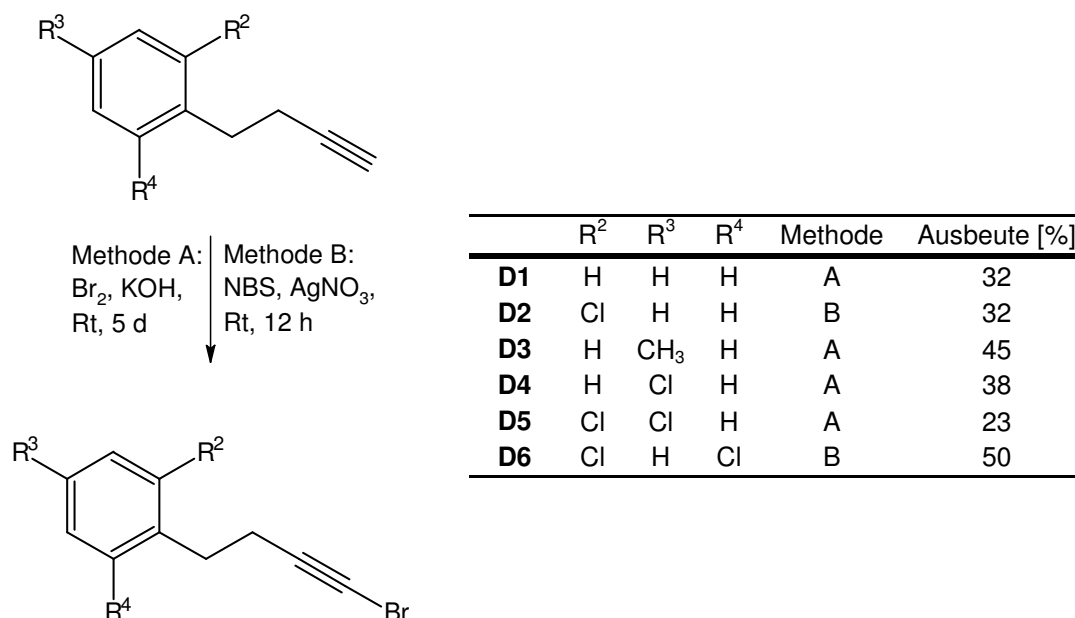


Abb. 27. Synthese der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine.

Zur Herstellung der 1-Brom-4-phenylbut-1-ine haben sich zwei Methoden als zweckmäßig erwiesen (Abb. 27.). Bei der klassischen Methode von Strauss^[116] (Methode A) verwendet man eine konzentrierte wäßrige Kaliumhypobromid-Lösung zur Einführung von Brom in Acetylene. Diese Methode hat den Nachteil, daß mitunter beträchtliche Reaktionszeiten benötigt werden, um einen befriedigenden Umsatz zu erreichen^[117]. Zur Herstellung der konzentrierten Kaliumhypobromid-Lösung wird Kaliumhydroxid in Wasser gelöst und anschließend elementares Brom zugegeben. Zu dieser Reaktionsmischung wird das entsprechend substituierte 4-Phenylbut-1-ine in wenig Tetrahydrofuran zugegeben und bei Raumtemperatur 5 Tage

unter Licht- und Luftausschluß heftig gerührt. Diese Methode liefert die 1-Brom-4-phenylbut-1-ine nach säulenchromatographischer Reinigung in Ausbeuten von 23–45%.

Im Fall von **D2** und **D6** führt diese Methode nicht zu den gewünschten Reaktionsprodukten. Bei diesen beiden Verbindungen hat sich die Methode von Hofmeister^[118, 119] (Methode B) bewährt. Dabei werden die entsprechend substituierten 4-Phenylbut-1-ine in Aceton gelöst, mit *N*-Bromsuccinimid sowie katalytischen Mengen Silbernitrat versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung werden die 1-Brom-4-phenylbut-1-ine **D2** und **D6** in Ausbeuten von 32% beziehungsweise 50% erhalten. Essentiell für ein Gelingen ist die Verwendung von frisch hergestelltem *N*-Bromsuccinimid, da sonst nur sehr geringe Umsätze beobachtet werden.

4.4.2 Kernresonanzspektroskopische und massenspektrometrische Daten der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine

In den ¹H-NMR-Spektren der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine befinden sich die beobachteten Signale der Methylenprotonen H¹ und H² (Abb. 28) im Bereich von $\delta = 2.47\text{--}2.51$ sowie $\delta = 2.79\text{--}3.18$ (Tabelle 7). Aufgrund ihrer elektronischen Umgebung und der daraus resultierenden unterschiedlich starken Abschirmung lassen sie sich eindeutig zuordnen. Sie zeigen dabei die erwartete Aufspaltung zu einem Triplett mit Kopplungskonstanten von 7.4–7.5 Hz. Im Falle der orthosubstituierten Derivate **D2**, **D5** und **D6** erhält man für die Protonen H² eine deutliche Hochfeldverschiebung, welche durch den induktiven Effekt der benachbarten Chloratome hervorgerufen wird. Diese Hochfeldverschiebung ist im Falle von **D6** aufgrund der Entschirmung durch die beiden Chloratome in direkter Nachbarschaft am stärksten ausgeprägt. Die aromatischen Protonen R¹ bis R⁵ zeigen bei **D3** nicht das erwartete Kopplungsmuster. Man erhält statt dessen für die aromatischen Protonen lediglich ein Singulett bei $\delta = 7.10$. Dies ist auf eine zufällige Isochronie aufgrund von Lösungsmittelleffekten bei der Verwendung von d¹-Chloroform zurückzuführen. Die kernresonanzspektroskopische Vermessung von **D3** in d⁶-Benzol liefert für die aromatischen Protonen die erwartete Aufspaltung in 2 Dubletts. Die Verschiebungen und Kopplungsmuster der Aromatensignale der übrigen 1-Brom-4-phenylbut-1-ine entsprechen den zu erwartenden Werten. Dabei lassen sich im Falle von **D2** auch die Kopplungskonstanten für die ortho-Kopplungen von 7.0–7.4 Hz sowie 2.2–2.5 Hz für die meta-Kopplungen differenzieren.

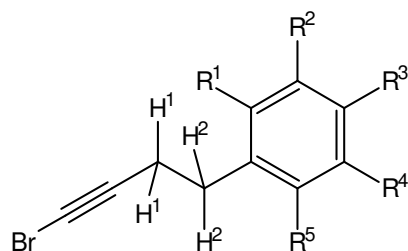


Abb. 28. Bezifferung der Protonen der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine.

Tabelle 7. ^1H -chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine in CDCl_3 .

	H^1	H^2	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
D1	2.50 t $^3J = 7.5$	2.83 t $^3J = 7.4$	7.19–7.38 m	7.19–7.38 m	7.19–7.38 m	7.19–7.38 m	7.19–7.38 m
D2 $\text{R}^1 = \text{Cl}$	2.51 t $^3J = 7.5$	2.95 t $^3J = 7.4$	–	7.33 dd $^3J = 7.0$ $^4J = 2.2$	7.12–7.22 m	7.12–7.22 m	7.24 dd $^3J = 7.4$ $^4J = 2.5$
D3 $\text{R}^3 = \text{CH}_3$	2.47 t $^3J = 7.5$	2.80 t $^3J = 7.5$	7.10 s	7.10 s	2.33 s	7.10 s	7.10 s
D4 $\text{R}^3 = \text{Cl}$	2.47 t $^3J = 7.4$	2.79 t $^3J = 7.4$	7.13 d $^3J = 8.5$	7.30 d $^3J = 10.6$	–	7.30 d $^3J = 10.6$	7.13 d $^3J = 8.5$
D5 $\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{Cl}$	2.49 t $^3J = 7.4$	2.90 t $^3J = 7.4$	–	7.36 s	–	7.17 s	7.18 s
D6 $\text{R}^1, \text{R}^5 = \text{Cl}$	2.47 t $^3J = 7.5$	3.18 t $^3J = 7.5$	–	7.26 d $^3J = 8.1$	7.07 dd $^3J = 8.5$	7.26 d $^3J = 8.1$	–

Die ^{13}C -NMR-Spektren der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine zeigen für das Kohlenstoffatom C^1 (Abb. 29) im Vergleich zu den entsprechenden 4-Phenylbut-1-inen aufgrund des induktiven Effekts des Bromatoms eine deutliche Hochfeldverschiebung um ungefähr 30.0 ppm auf Werte von $\delta = 38.5$ – 39.4 (Tabelle 8). Die abschirmende Wirkung des Bromatoms wirkt sich bis auf das Kohlenstoffatom C^2 aus, dessen Verschiebungen von $\delta = 78.8$ – 79.7 um bis zu 4.6 ppm niedriger liegen als die Werte der entsprechenden 4-Phenylbut-1-ine. Die Methylen-Kohlenstoffatome C^3 und C^4 zeigen dagegen mit den 4-Phenylbut-1-inen vergleichbare Werte von $\delta = 18.5$ – 22.0 und $\delta = 30.1$ – 34.7 . Bei den in ortho-Position substituierten Chlorderivaten **D2**, **D5** und **D6** erhält man aufgrund von induktiven Effekten der Chloratome für die Kohlenstoffatome C^4 Werte, die bis zu 4.6 ppm niedriger liegen als die der übrigen Derivate. Auch die Signale von C^3 sind bei den chlosubstituierten Derivaten deutlich zu höherem Feld

hin verschoben. Für die aromatischen Kohlenstoffatome C^5 bis C^{10} findet man Signale im Bereich von $\delta = 126.4\text{--}140.3$. Aufgrund ihrer ähnlichen elektronischen Umgebung sind sie schwierig zu differenzieren.

Tabelle 8. ^{13}C -chemische Verschiebungen δ [ppm] der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine.

	C^1	C^2	C^3	C^4	$C^5\text{--}C^{10}$	C^{11}
D1	38.7	79.6	21.9	34.7	126.4–140.3	–
D2	38.9	79.2	20.0	32.5	126.8–137.7	–
$R^1 = \text{Cl}$						
D3	38.5	79.7	22.0	34.3	128.3–137.3	21.0
$R^3 = \text{CH}_3$						
D4	39.1	79.2	21.8	34.0	128.6–138.6	–
$R^3 = \text{Cl}$						
D5	39.4	78.8	19.8	31.9	127.1–136.2	–
$R^1, R^3 = \text{Cl}$						
D6	38.9	78.9	18.5	30.1	128.2–136.0	–
$R^1, R^5 = \text{Cl}$						

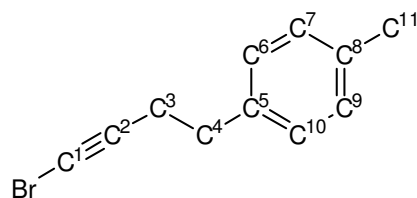


Abb. 29. Bezifferung der Kohlenstoffatome der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine.

Die Massenspektren der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine werden durch die Fragmente der energetisch bevorzugten Benzylspaltung bestimmt. Das entsprechend substituierte Benzylfragment bildet dabei stets den Basispeak. Außerdem wird das Bromatom des 1-Brombutins leicht abgespalten und so erhält man als weiteres charakteristische Fragment ein $[\text{M} - \text{Br}]^+$ -Ion.

4.5 Synthese, Eigenschaften und Kristallstrukturanalysen der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diine

4.5.1 Synthese der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diine mittels Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung

Die Synthese der literaturunbekannten 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diine erfolgt durch eine Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung^[78, 79] der entsprechenden 4-(2,5-Dimethoxyphenyl)-but-1-ine mit substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-inen (Abb. 30). Diese Kupplungsmethode bietet den Vorteil, daß die Substituenten R^2 bis R^4 recht einfach variiert werden können und somit eine große Anzahl von unterschiedlichen Produkten erhalten werden, welche auf ihre Festkörpereigenschaften untersucht werden können.

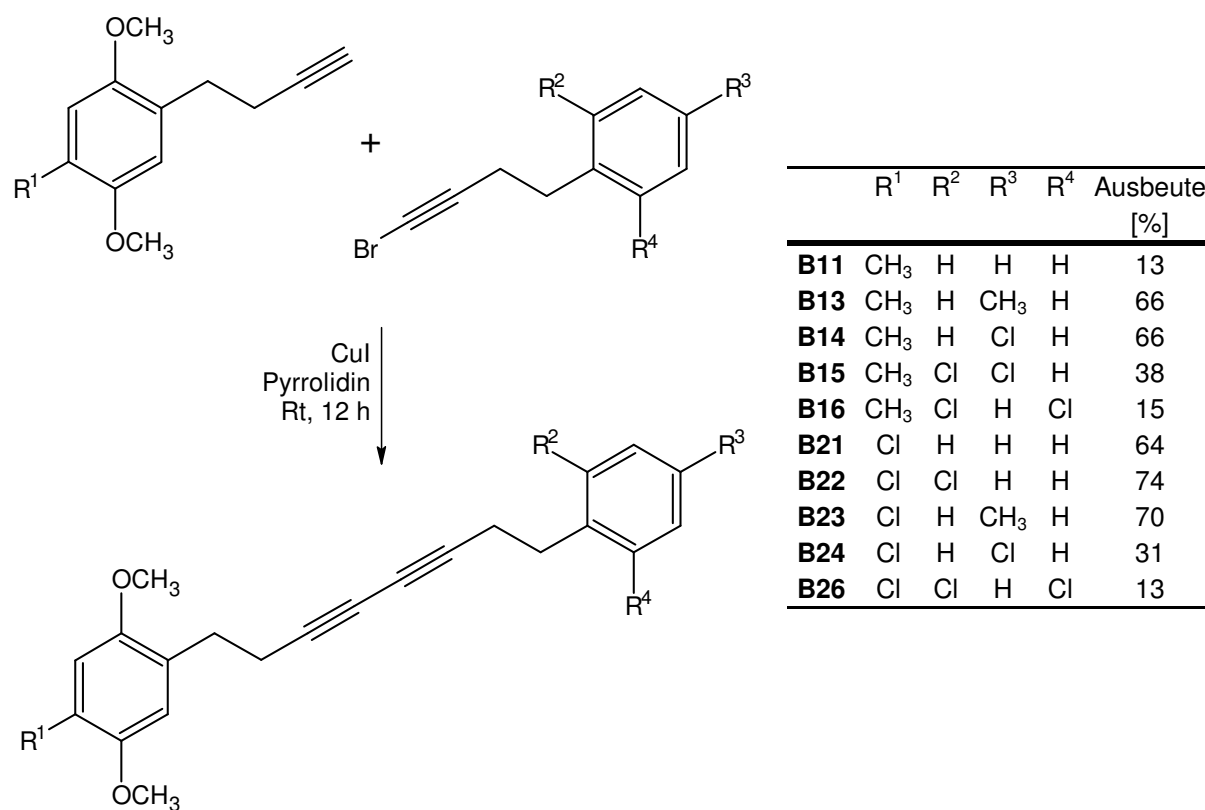


Abb. 30. Synthese der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diine mittels Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung.

Die Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung von 1-Bromalkinen mit terminalen Alkinen wird in der Gegenwart katalytischer Mengen von Kupfer(I)-Salzen sowie aliphatischen Aminen durchgeführt. Diese Reaktionsführung erweist sich jedoch als weniger erfolgreich bei der Verwen-

dung von 1-Iodalkinen oder weniger aciden terminalen Alkinen, wie zum Beispiel aliphatischen Derivaten. Zusätzlich zu den geringeren Ausbeuten erhält man noch als Nebenprodukte die symmetrischen konjugierten Diene, welche von den unsymmetrischen Kupplungsprodukten schwierig zu trennen sind. Neben der Variation der Reaktionsbedingungen, sowie der Verwendung verschiedener Basen und Lösungsmittel haben sich bei der Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung auch Palladium-katalysierte^[120-122] sowie Polymer-unterstützte Methoden bewährt^[123].

Bei den Versuchen zur Herstellung der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene hat sich herausgestellt, daß die Verwendung von Pyrrolidin als Base gute Ausbeuten des gewünschten unsymmetrischen Kupplungsproduktes liefert und eine einfache Reaktionsführung ermöglicht, da es gleichzeitig als Lösungsmittel dient. Als Katalysator wurden 10% Kupfer(I)-iodid verwendet, daß sich gut in Pyrrolidin löst und somit seine katalytische Wirkung voll entfalten kann. Allerdings wird in allen durchgeführten Synthesen auch das symmetrische Kupplungsprodukt des jeweiligen eingesetzten terminalen Alkins gebildet, welches in manchen Fällen sehr schwierig vom gewünschten unsymmetrischen Kupplungsprodukt zu trennen ist, so daß die Ausbeuten stark zwischen 13% und 74% schwankten. Eine erfolgreiche Trennung des Reaktionsgemisches gelang erst mit Hilfe der Mitteldrucksäulenchromatographie (MPLC).

4.5.2 Kernresonanz- und infrarotspektroskopische sowie massenspektrometrische Daten der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene

Die ¹H-NMR-Spektren der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene werden durch die Singulettensignale der Protonen der beiden Methoxygruppen bei $\delta = 3.74\text{--}3.75$ und $\delta = 3.76\text{--}3.85$ bestimmt (Tabelle 9). Im Falle von $R^1 = Cl$ wird das Signal der benachbarten Methoxygruppe aufgrund des induktiven Effekts des Chlorsubstituenten tieffeldverschoben. Die Methylenprotonen H^3 und H^6 (Abb. 31) zeigen aufgrund der vicinalen Kopplung mit H^4 beziehungsweise H^5 ein Triplett im Bereich von $\delta = 2.74\text{--}3.21$ mit einer Kopplungskonstanten von 7.4–7.5 Hz. Allerdings können bei einigen Derivaten aufgrund der ähnlichen elektronischen Umgebung und somit der nahezu identischen Verschiebungen die Signale der Methylenprotonen H^3 bis H^6 nicht in jedem Fall eindeutig zugeordnet werden. Bei den Derivaten **B15**, **B16**, **B22** und **B26**, welche an den Positionen R^2 beziehungsweise R^6 Chlorsubstituenten tragen, sind die Protonensignale von H^6 um bis zu 0.45 ppm tieffeldverschoben und können aus diesem Grund leicht von den anderen Methylenignalen unterschieden werden. Die Was-

serstoffatome H^4 und H^5 lassen sich aufgrund der ähnlichen elektronischen Umgebung in den allermeisten Fällen nicht differenzieren, da sich ihre Signale überlagern. Nur bei Octa-3,5-diin **B22** erhält man für diese Protonen bei $\delta = 2.48$ beziehungsweise $\delta = 2.55$ die erwarteten Triplets mit einer vicinalen Kopplungskonstanten von 7.4 Hz.

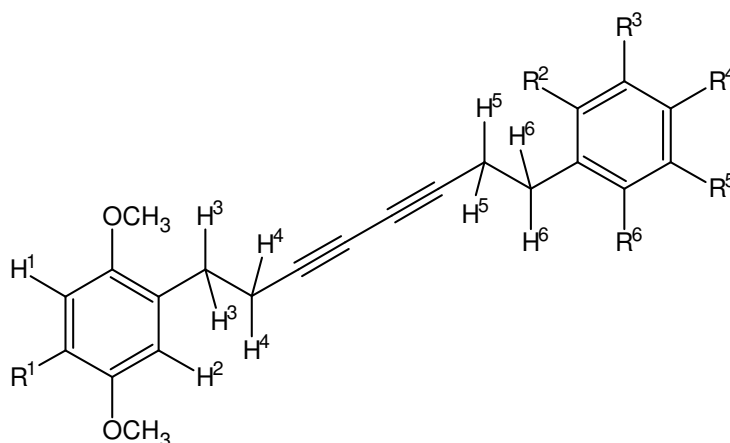


Abb. 31. Bezifferung der Protonen der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diine.

Die aromatischen Protonen H^1 und H^2 liegen in einem für elektronenreiche Aromaten typischen Bereich von $\delta = 6.64$ – 6.85 . Aufgrund des induktiven Effekts erhält man auch für diese Protonen bei den chloresubstituierten Derivaten eine Tieffeldverschiebung um bis zu 0.20 ppm, wobei sich der Effekt bei H^1 naturgemäß deutlich stärker auswirkt als bei H^2 . Die aromatischen Protonensignale von R^2 bis R^6 des Phenylsubstituenten liegen im Bereich von $\delta = 7.07$ – 7.33 und zeigen in den meisten Fällen das erwartete Substitutionsmuster. Im Falle der parasubstituierten Derivate **B13** und **B23** erhält man aufgrund von Lösungsmittelleffekten bei der Verwendung von d^1 -Chloroform und der damit verbundenen zufälligen Isochronie statt der erwarteten zwei Dubletts nur ein einziges Signal für alle aromatischen Protonen.

Tabelle 9. ¹H-chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene in CDCl₃.

	B11	B13	B14	B15	B16	B21	B22	B23	B24	B26
	R ¹ = CH ₃	R ¹ = CH ₃ R ⁴ = CH ₃	R ¹ = CH ₃ R ⁴ = Cl	R ¹ = CH ₃ R ² = Cl R ⁴ = Cl	R ¹ = CH ₃ R ² = Cl R ⁶ = Cl	R ¹ = Cl	R ¹ = Cl R ² = Cl	R ¹ = Cl R ⁴ = CH ₃	R ¹ = Cl R ⁴ = Cl	R ¹ = Cl R ² = Cl R ⁶ = Cl
OCH ₃	3.75 s	3.74 s	3.74 s	3.74 s	3.75 s	3.75 s	3.74 s	3.74 s	3.74 s	3.75 s
	3.77 s	3.77 s	3.76 s	3.76 s	3.78 s	3.84 s	3.83 s	3.83 s	3.83 s	3.85 s
R ¹	2.20 s	2.19 s	2.19 s	2.19 s	2.19 s	–	–	–	–	–
R ²	7.18–7.32	7.08 s	7.12 d	–	–	7.18–7.32	–	7.08 s	7.12 d	–
	m		³ J = 8.5 Hz			m			³ J = 8.1 Hz	
R ³	7.18–7.32	7.08 s	7.25 d	7.35 s	7.26 d	7.18–7.32	7.33 dd	7.08 s	7.25 d	7.26 d
	m		³ J = 8.5 Hz		³ J = 8.1 Hz	m	³ J = 7.0 Hz ⁴ J = 2.2 Hz		³ J = 8.1 Hz	³ J = 8.1 Hz
R ⁴	7.18–7.32	2.31 s	–	–	7.07 dd	7.18–7.32	7.12–7.21	2.31 s	–	7.08 dd
	m				³ J = 8.5 Hz	m	m			³ J = 8.5 Hz
R ⁵	7.18–7.32	7.08 s	7.25 d	7.18 s	7.26 d	7.18–7.32	7.12–7.21	7.08 s	7.25 d	7.26 d
	m		³ J = 8.5 Hz		³ J = 8.1 Hz	m	m		³ J = 8.1 Hz	³ J = 8.1 Hz
R ⁶	7.18–7.32	7.08 s	7.12 d	7.18 s	–	7.18–7.32	7.25 dd	7.08 s	7.12 d	–
	m		³ J = 8.5 Hz			m	³ J = 6.6 Hz ⁴ J = 2.2 Hz		³ J = 8.1 Hz	
H ¹	6.65 s	6.64 s	6.64 s	6.64 s	6.64 s	6.85 s	6.84 s	6.84 s	6.84 s	6.84 s
H ²	6.68 s	6.67 s	6.66 s	6.66 s	6.67 s	6.80 s	6.78 s	6.79 s	6.78 s	6.80 s
H ³	2.77–2.85	2.75–2.81	2.75–2.81	2.78 t	2.80 t	2.76–2.85	2.77 t	2.77 t	2.77 t	2.74–2.81
	m	m	m	³ J = 7.4 Hz	³ J = 7.4 Hz	m	³ J = 7.4 Hz	³ J = 7.5 Hz	³ J = 7.5 Hz	m
H ⁴	2.47–2.56	2.46–2.52	2.46–2.52	2.46–2.56	2.48–2.55	2.47–2.56	2.48 t	2.46–2.52	2.45–2.52	2.47–2.53
	m	m	m	m	m	m	³ J = 7.4 Hz	m	m	m
H ⁵	2.47–2.56	2.46–2.52	2.46–2.52	2.46–2.56	2.48–2.55	2.47–2.56	2.55 t	2.46–2.52	2.45–2.52	2.47–2.53
	m	m	m	m	m	m	³ J = 7.4 Hz	m	m	m
H ⁶	2.77–2.85	2.75–2.81	2.75–2.81	2.89 t	3.15–3.21	2.76–2.85	2.93 t	2.77 t	2.77 t	3.14–3.19
	m	m	m	³ J = 7.3 Hz	m	m	³ J = 7.4 Hz	³ J = 7.5 Hz	³ J = 7.5 Hz	m

Die ^{13}C -NMR-Signale der Methoxy-Kohlenstoffatome C^7 und C^9 (Abb. 32) erscheinen bei $\delta = 56.1\text{--}57.0$ beziehungsweise bei $\delta = 55.9\text{--}56.0$ (Tabelle 10), wobei die an der C^4 -Position chloresubstituierten Derivate eine Tieffeldverschiebung des C^7 -Kohlenstoffatoms um bis zu 1.0 ppm zeigen. Aufgrund des Substitutionsmusters lassen sich die aromatischen Kohlenstoffatome des Dimethoxyphenyl-Substituenten eindeutig zuordnen. So beobachtet man für die unsubstituierten C-Atome C^2 und C^5 Signale im Bereich von $\delta = 112.9\text{--}113.2$ und $\delta = 113.7\text{--}115.3$. Auch hier bewirkt die Chloresubstitution bei den entsprechenden Derivaten eine Tieffeldverschiebung von C^5 um 1.4–1.6 ppm. Die stark entschirmten Kohlenstoffatome C^3 und C^6 in Nachbarschaft der Methoxysubstituenten erscheinen bei $\delta = 148.8\text{--}151.6$. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome C^1 und C^4 liegen zusammen mit den Signalen der übrigen aromatischen C-Atomen C^{18} bis C^{23} bei $\delta = 120.5\text{--}140.2$.

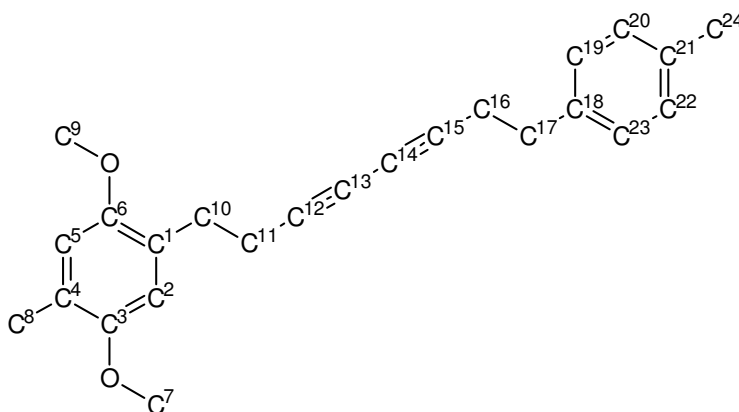


Abb. 32. Bezifferung der Kohlenstoffatome der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene.

Bei $\delta = 18.1\text{--}21.4$ und $\delta = 29.4\text{--}34.8$ findet man die Signale der Methylen-Kohlenstoffatome C^{11} und C^{16} beziehungsweise C^{10} und C^{17} . Die Signale der Kohlenstoffkerne C^{12} und C^{15} der Acetyleneinheiten sind im Vergleich zu den entsprechenden Signalen der Kohlenstoffzentren der substituierten Phenylbut-1-ine um 6.0–7.0 ppm hochfeldverschoben und ergeben chemische Verschiebungen von $\delta = 75.6\text{--}78.0$. Auch die Acetylen-Kohlenstoffatome C^{13} und C^{14} weisen mit einer Signallage von $\delta = 65.5\text{--}66.4$ eine deutliche Hochfeldverschiebung auf. Diese Verschiebungen lassen sich auf die magnetische Anisotropie der benachbarten Kohlenstoff-Dreifachbindungen zurückführen, die sich durch ihre Anisotropiekegel gegenseitig abschirmen.

Tabelle 10. ^{13}C -chemische Verschiebungen δ [ppm] der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene in CDCl_3 .

	B11	B13	B14	B15	B16	B21	B22	B23	B24	B26
$\text{R}^1 = \text{CH}_3$	$\text{R}^1 = \text{CH}_3$	$\text{R}^1 = \text{CH}_3$	$\text{R}^1 = \text{CH}_3$	$\text{R}^1 = \text{CH}_3$	$\text{R}^1 = \text{CH}_3$	$\text{R}^1 = \text{Cl}$	$\text{R}^1 = \text{Cl}$	$\text{R}^1 = \text{Cl}$	$\text{R}^1 = \text{Cl}$	$\text{R}^1 = \text{Cl}$
	$\text{R}^4 = \text{CH}_3$	$\text{R}^4 = \text{Cl}$	$\text{R}^4 = \text{Cl}$	$\text{R}^4 = \text{Cl}$	$\text{R}^2 = \text{Cl}$	$\text{R}^2 = \text{Cl}$	$\text{R}^2 = \text{Cl}$	$\text{R}^4 = \text{CH}_3$	$\text{R}^4 = \text{Cl}$	$\text{R}^2 = \text{Cl}$
		$\text{R}^6 = \text{Cl}$	$\text{R}^6 = \text{Cl}$	$\text{R}^6 = \text{Cl}$	$\text{R}^6 = \text{Cl}$					$\text{R}^6 = \text{Cl}$
C^7, C^9	56.0, 56.1	55.9, 56.1	55.9, 56.1	56.0, 56.1	56.0, 56.2	56.0, 56.9	56.0, 57.0	56.0, 56.9	56.0, 56.9	56.0, 56.9
C^8	16.2	16.2	16.2	16.2	16.1	–	–	–	–	–
C^2, C^5	113.2	113.2	113.2	113.2	113.3	112.9	113.0	112.9	113.0	112.9
	113.8	113.7	113.8	113.8	113.8	115.2	115.3	115.2	115.2	115.3
C^3, C^6	151.1	151.0	151.0	151.1	151.1	148.8	148.9	148.8	148.8	148.8
	151.4	151.4	151.4	151.4	151.5	151.5	151.6	151.5	151.5	151.5
$\text{C}^{11}, \text{C}^{16}$	20.1, 21.4	20.1, 21.0	20.1, 21.3	19.4, 20.1	18.1, 20.1	19.7, 21.4	19.5, 19.8	19.7, 21.0	19.7, 21.3	18.1, 19.7
$\text{C}^{10}, \text{C}^{17}$	29.6, 34.8	29.6, 34.3	29.6, 34.0	29.6, 32.0	29.6, 30.3	29.4, 34.7	29.4, 32.6	29.4, 34.3	29.4, 34.0	29.4, 30.2
$\text{C}^{13}, \text{C}^{14}$	65.7, 66.1	65.7, 66.0	65.6, 66.4	65.5, 66.6	65.7, 66.1	65.9, 66.1	66.1, 66.2	65.8, 66.1	65.9, 66.3	66.0, 66.1
$\text{C}^{12}, \text{C}^{15}$	76.5, 77.7	76.7, 77.7	76.0, 77.9	75.6, 78.0	75.8, 78.0	76.8, 77.2	76.4, 77.2	76.9, 77.2	76.2, 77.3	76.1, 77.3
C^{24}	–	21.6	–	–	–	–	–	21.5	–	–
C^1, C^4	125.4–	125.3–	125.4–	125.4–	125.4–	120.5–	126.8–	120.5–	120.6–	120.6–
$\text{C}^{18}-\text{C}^{23}$	140.2	137.2	138.6	136.1	136.0	140.2	137.6	137.1	138.5	135.9

In Analogie zu den substituierten 4-Phenylbut-1-inen zeigen auch die 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene in massenspektrometrischen Untersuchungen eine Benzylspaltung als Hauptfragmentierungsreaktion, wobei das substituierte 2,5-Dimethoxyphenyl-Fragment stets den Basispeak bildet. Bei den angefertigten hochaufgelösten Massenspektren stimmen die erhaltenen Massenzahlen der Molekülionen-Signale mit den exakten Massen der entsprechenden Derivate im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

Die IR-Spektren der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene werden im wesentlichen durch die Absorptionsbanden der C–H-Valenzschwingungen bei 2990–2940 cm^{-1} , der C=C-Valenzschwingungen bei 1640–1600 cm^{-1} , der C–H-Deformationsschwingungen bei 1510–1400 cm^{-1} sowie den dominanten C–O-Valenzschwingungen der Methoxysubstituenten im Bereich von 1220–1040 cm^{-1} bestimmt. Die C≡C-Valenzschwingungen im Bereich von 2200–2100 cm^{-1} sind dagegen sehr intensitätsschwach und in einigen Fällen überhaupt nicht sichtbar.

Die von den 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diinen in Dichlormethan aufgenommenen UV/Vis-Spektren weisen jeweils drei bis vier zum Teil verschulterte Absorptionsbanden mit unterschiedlicher Intensität auf. Die Maxima der Absorptionsbanden liegen im Wellenlängenbereich von 256 nm, 268–282 nm sowie 292–302 nm. Durch die unterschiedlichen Substitutionsmuster der aromatischen Systeme ergeben sich nur geringfügige Verschiebungen der Absorptionsmaxima.

4.5.3 Kristallstruktur von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (**B13**)

Die Strukturanalyse des aus *n*-Hexan erhaltenen Einkristalls von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (**B13**) (Abb. 33) ergab die Raumgruppe $P2_1/n$ (Tabelle 67). Die monokline Elementarzelle besitzt Gitterkonstanten von $a = 15.289(1)$ Å, $b = 8.4136(6)$ Å, $c = 16.109(1)$ Å und $\beta = 110.420(1)^\circ$. Daraus ergibt sich ein Zellvolumen von $V = 1942.0(2)$ Å³ mit $Z = 4$ und eine berechnete Dichte von $D_{\text{calc}} = 1.18 \times 10^3$ kg m⁻³. Von den 13979 bis $\theta = 28^\circ$ gemessenen Reflexen wurden 4828 als unabhängig und 3515 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit 351 Variablen bis zu einem konventionellen R -Wert von 0.043 und einem R_{w2} -Wert von 0.110. Die Atome O1, C1, C2 und C6 bis C10 weisen eine Lagefehlordnung (90:10%) auf. Die Schweratome in den

Hauptlagen wurden anisotrop und die Schweratome der Nebenlagen sowie die Wasserstoffatome isotrop verfeinert. In den Fehlordnungslagen wurden die Wasserstoffatome berechnet.

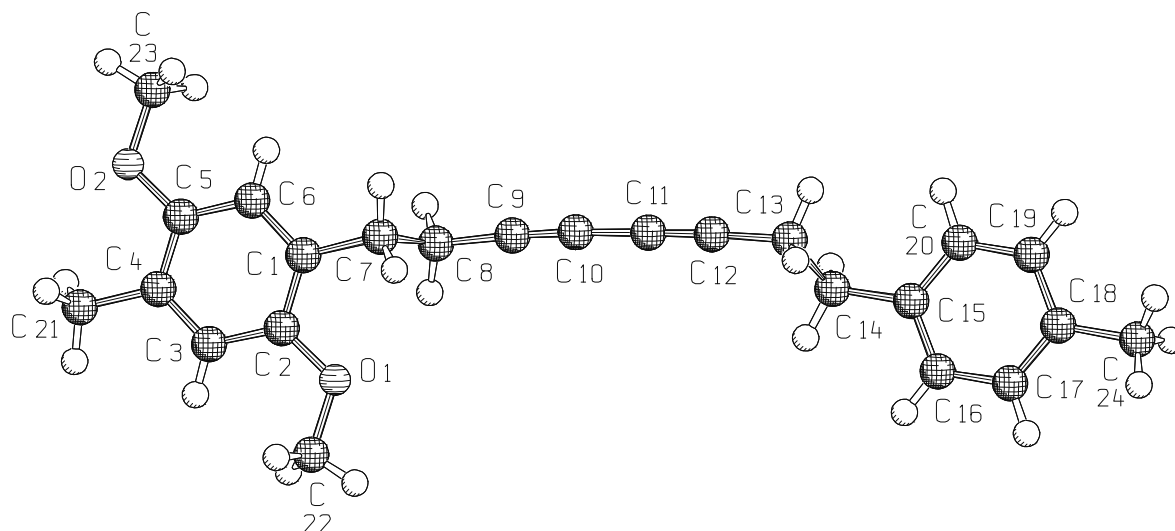


Abb. 33. Die Molekülstruktur von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-methylphenyl)octa-3,5-diin (**B13**) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Schweratome numeriert.

Einige ausgewählte Bindungslängen von Octa-3,5-diin **B13** sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Aufgrund der ausgedehnten Lagefehlordnung läßt sich die Bindungsgeometrie nur sehr begrenzt diskutieren. Die beobachteten Bindungslängen von **B13** stimmen im Rahmen der angegebenen Abweichungen mit vergleichbaren Literaturwerten^[112] überein und auf eine Diskussion kann daher verzichtet werden.

Tabelle 11. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von **B13**.

Bindungslänge [\AA]		Bindungslänge [\AA]	
O2-C5	1.379(1)	C14-C15	1.509(1)
O2-C23	1.427(2)	C15-C16	1.384(2)
C3-C4	1.384(2)	C15-C20	1.389(2)
C4-C5	1.381(2)	C16-C17	1.387(2)
C4-C21	1.508(2)	C17-C18	1.379(2)
C11-C12	1.196(1)	C18-C19	1.386(2)
C12-C13	1.463(1)	C18-C24	1.506(2)
C13-C14	1.536(2)	C19-C20	1.386(2)

Das aromatische System C15 bis C20 von Octa-3,5-diin **B13** ist mit einer Innenwinkelsumme von $720.0(1)^\circ$ planar (Tabelle 12). Die einzelnen Innenwinkel des Phenylrings weichen jedoch aufgrund des Substitutionsmusters vom Idealwert ab. So erhält man beispielsweise für die Bindungswinkel C16-C15-C20 und C17-C18-C19 eine Winkelreduktion auf jeweils $117.6(1)^\circ$. Dagegen liegen die übrigen Innenwinkel dieses aromatischen Systems im Bereich von $120.7\text{--}121.7(1)^\circ$. Diese beobachteten Abweichungen sind jedoch für substituierte Aromaten nicht untypisch und wurden bereits eingehend untersucht^[113]. Aufgrund der 1,4-Abstoßung zwischen C6 und C23 [$C6\cdots C23$ 2.820(2) Å] kommt es zu einer Aufweitung der Bindungswinkel C5-O2-C23 auf $117.1(1)^\circ$ und der Winkel O2-C5-C4 verringert sich dadurch auf $115.9(1)^\circ$ ^[114]. Auch zwischen den Atomen C3 und C22 kommt es zu dieser 1,4-Abstoßung [$C3\cdots C22$ 2.814(2) Å] und somit zur Verzerrung der Bindungswinkel. Aufgrund der Lagefehlordnung in diesem Bereich des Moleküls läßt sich dieser Abstoßungseffekt nicht quantitativ diskutieren.

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von **B13**.

	Bindungswinkel [$^\circ$]		Bindungswinkel [$^\circ$]
C5-O2-C23	117.1(1)	C16-C15-C14	120.7(1)
C5-C4-C3	118.7(1)	C20-C15-C14	121.7(1)
C5-C4-C21	120.5(1)	C15-C16-C17	121.1(1)
C3-C4-C21	120.8(1)	C18-C17-C16	121.4(1)
O2-C5-C4	115.9(1)	C17-C18-C19	117.6(1)
C11-C12-C13	177.6(1)	C17-C18-C24	120.7(1)
C12-C13-C14	111.6(1)	C19-C18-C24	121.7(1)
C15-C14-C13	112.7(1)	C20-C19-C18	121.3(1)
C16-C15-C20	117.6(1)	C19-C20-C15	121.0(1)

Im Kristallverband ordnen sich die Moleküle von Octa-3,5-diin **B13** entlang der kristallographischen *b*-Achse in Stapeln an (Abb. 34). Allerdings existieren in diesen Molekülstapeln keine topochemisch relevanten Kontakte. So beträgt der Abstand zwischen den Molekülen $d = 8.414(2)$ Å und der Winkel zwischen Stapelachse und Diinstäben $\gamma = 89.3(1)^\circ$.

In der Kristallstruktur von **B13** beobachtet man zudem nahe Kontakte zwischen benachbarten Molekülen, die einen intermolekularen C12 \cdots C12'-Abstand von $D = 3.730(2)$ Å zeigen (Abb. 35). Aus diesem Grund ist in topochemischen Experimenten die Bildung von Dimeren und

Folgeprodukten möglich. Die Topochemie von Octa-3,5-diin **B13** wird in Kapitel 4.6 eingehend diskutiert.

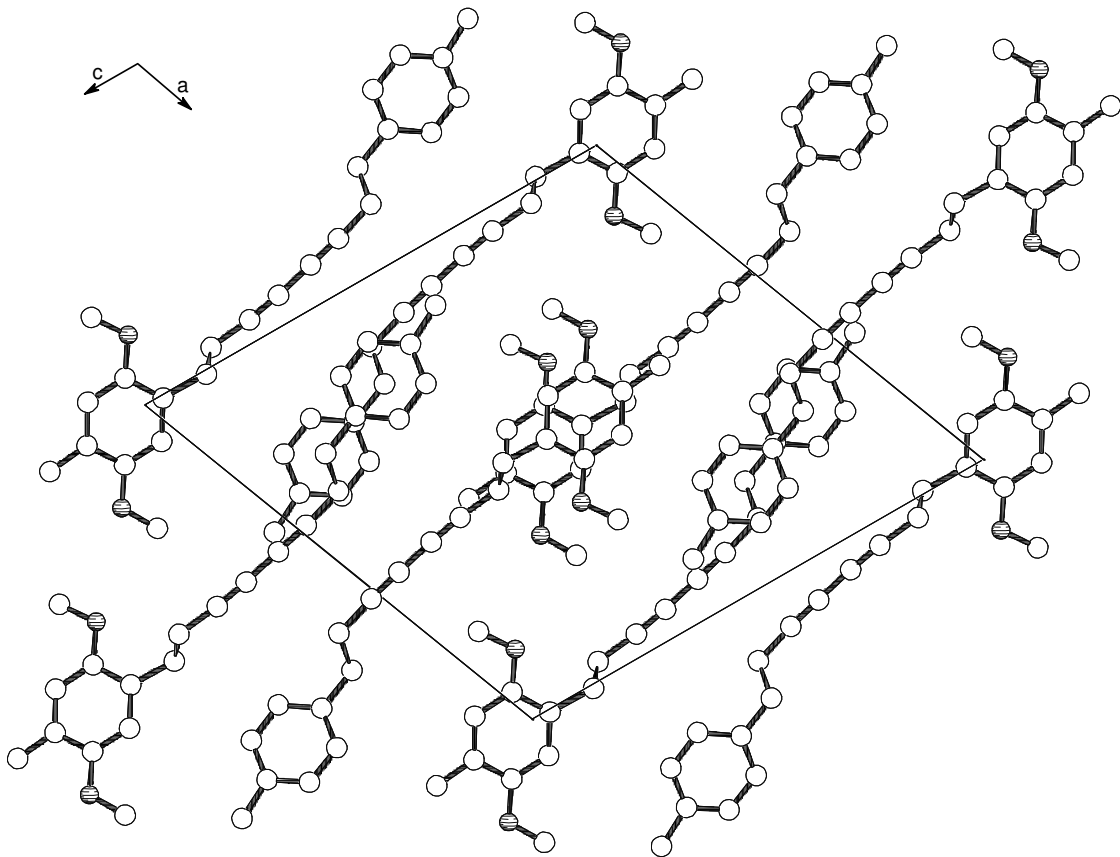


Abb. 34. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-diin **B13** entlang der kristallographischen *b*-Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

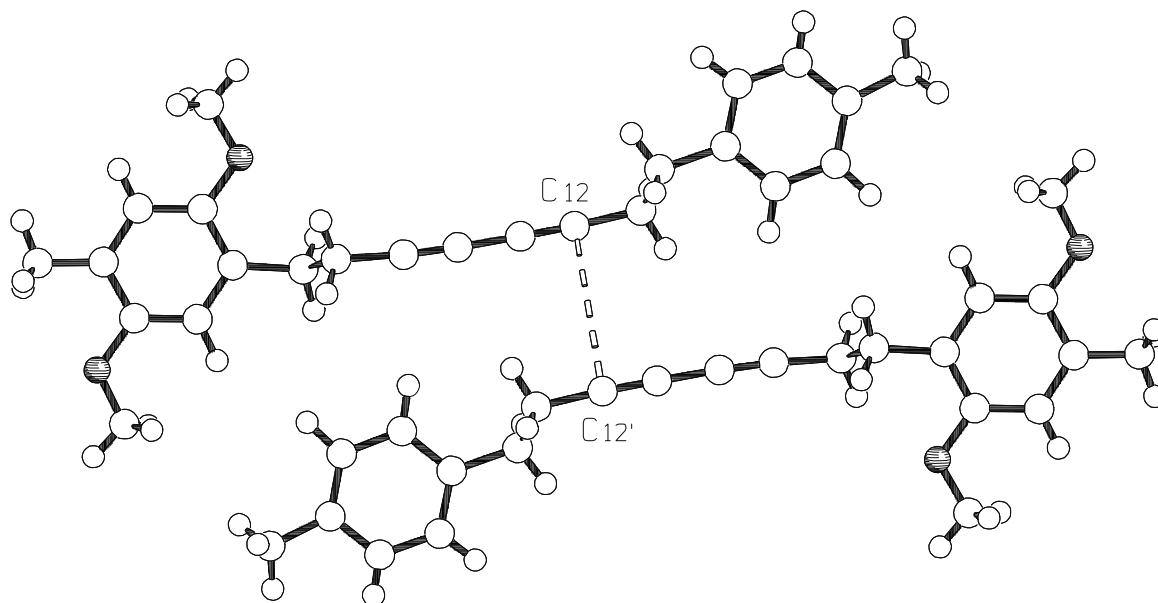


Abb. 35. Zwei im Kristall benachbarte Moleküle von **B13** mit einem kurzen Abstand von $D = 3.730(2) \text{ \AA}$ zwischen den Alkin-Kohlenstoffatomen C12 und C12'. Symmetrieoperation: $(1-x, 2-y, 2-z)$.

4.5.4 Kristallstruktur von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (**B23**)

Aus einer gesättigten Lösung von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (**B23**) in *n*-Hexan kristallisierten farblose Plättchen. Die Kristallstrukturanalyse von **B23** (Abb. 36) ergab die triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 90). Die Gitterkonstanten betragen $a = 8.523(1) \text{ \AA}$, $b = 9.084(1) \text{ \AA}$, $c = 13.081(1) \text{ \AA}$ mit Gitterwinkeln von $\alpha = 81.998(2)^\circ$, $\beta = 88.303(2)^\circ$ und $\gamma = 72.852(2)^\circ$. Das Volumen der Elementarzelle liegt bei $V = 958.26(2) \text{ \AA}^3$ mit $Z = 2$ und einer berechneten Dichte von $D_{\text{calc}} = 1.27 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. Von den 7181 bis $\theta = 28^\circ$ gemessenen Reflexen wurden 4705 als unabhängig und 4130 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit 327 Variablen bis zu einem R -Wert von 0.035 und einem R_{w2} -Wert von 0.097. Dabei wurden die Schweratome anisotrop und die H-Atome isotrop verfeinert.

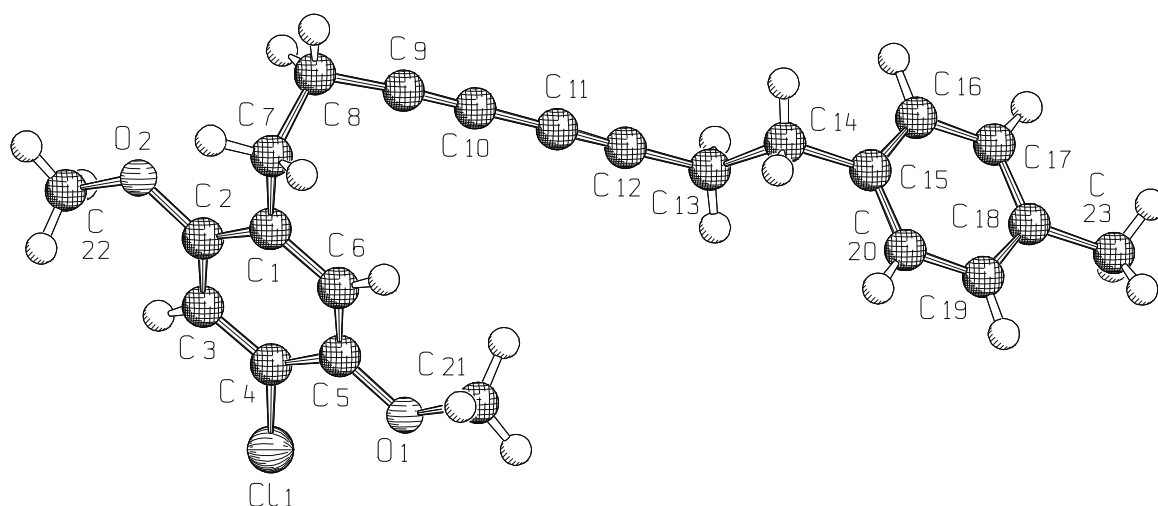


Abb. 36. Die Molekülstruktur von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (**B23**) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Schweratome numeriert.

Die Bindungen des 4-Chlor-2,5-dimethoxy-substituierten Phenylrings von **B23** sind aufgrund des komplexen Substitutionsmusters unterschiedlich lang (Tabelle 13). Allerdings treten keine unüblichen Abweichungen von den Werten vergleichbarer Verbindungen der Literatur^[124] auf. Auch die übrigen beobachteten Bindungslängen von **B23** stimmen im Rahmen der angegebenen Abweichungen mit vergleichbaren Literaturwerten^[112] überein.

Tabelle 13. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von **B23**.

Bindungslänge [\AA]		Bindungslänge [\AA]	
C11-C4	1.740(1)	C9-C10	1.196(2)
O1-C21	1.426(1)	C10-C11	1.381(2)
O1-C5	1.364(1)	C11-C12	1.194(2)
O2-C2	1.372(1)	C12-C13	1.463(2)
O2-C22	1.427(1)	C13-C14	1.519(2)
C1-C2	1.393(2)	C14-C15	1.506(2)
C1-C6	1.393(1)	C15-C16	1.391(2)
C1-C7	1.507(1)	C15-C20	1.388(2)
C2-C3	1.393(2)	C16-C17	1.386(2)
C3-C4	1.384(2)	C17-C18	1.386(2)
C4-C5	1.386(2)	C18-C19	1.391(2)
C5-C6	1.390(2)	C18-C23	1.502(2)
C7-C8	1.543(2)	C19-C20	1.386(2)
C8-C9	1.462(2)		

Die Innenwinkel des planaren Phenylsystems C1 bis C6 von **B23** bilden eine Summe von $720.0(1)^\circ$ (Tabelle 14). Die 1,4-Abstoßung zwischen C3 und C22 [$C3\cdots C22$ 2.789(2) Å] beziehungsweise C6 und C21 [$C6\cdots C21$ 2.808(2) Å] führt zu einer Aufweitung der Bindungswinkel C5-O1-C21 und C2-O2-C22 auf jeweils $117.0(1)^\circ$ sowie der Bindungswinkel O2-C2-C3 auf $123.4(1)^\circ$ und O1-C5-C6 auf $124.8(1)^\circ$ ^[114, 115]. Aufgrund der Abstoßung zwischen O2 und C3 [$O2\cdots C3$ 2.433(2) Å] ist auch der Bindungswinkel C2-C1-C7 mit $121.3(1)^\circ$ etwas aufgeweitet. Im Gegensatz dazu verursachen die 1,4-Wechselwirkungen zwischen O1 und C11 [$O1\cdots C11$ 2.872(2) Å] keine signifikante Geometrieverzerrung, wie der Bindungswinkel C5-C4-C11 mit $119.1(1)^\circ$ belegt. Dies kommt dadurch zustande, daß auch kurze Kontakte zwischen C11 und H3 [$C11\cdots H3$ 2.757(2) Å] bestehen und sich somit die Abstoßungseffekte gegenseitig aufheben. Das planare aromatische System C15 bis C20, mit einer Innenwinkelsumme von $720.0(1)^\circ$, zeigt die für einen parasubstituierten Aromaten typische Verzerrung der Bindungswinkel^[113]. Die Innenwinkel C20-C15-C16 und C17-C18-C19 sind mit Werten von $118.0(1)^\circ$ und $117.8(1)^\circ$ deutlich reduziert, während die übrigen Innenwinkel mit Werten von 120.9 – $121.2(1)^\circ$ etwas aufgeweitet sind. Die Diineinheit C9 bis C12 von **B23** ist mit Winkeln von $176.4(1)^\circ$ bis $179.3(2)^\circ$ nahezu linear.

Zur weiteren Verringerung der bereits erwähnten 1,4-Abstoßungen zwischen den Atomen C3 und C22 beziehungsweise C6 und C21 sind die Methoxygruppen von **B23** mit Torsionswinkeln von C22-O2-C2-C3 $4.3(1)^\circ$ und C21-O1-C5-C6 $-3.4(2)^\circ$ leicht aus der Phenylring-Ebene herausgedreht. Wie der Torsionswinkel C1-C7-C8-C9 mit $-57.4(1)^\circ$ zeigt, liegt die Ethylenbrücke C7-C8 in einer synclinalen Konformation vor. Im Gegensatz dazu ist die Ethylenbrücke C13-C14 aufgrund des Torsionswinkel C12-C13-C14-C15 mit $176.9(1)^\circ$ antiperiplanar angeordnet. Die beiden Phenylringe sind jeweils senkrecht zu den entsprechenden Ethylenbrücken ausgerichtet, wie die Torsionswinkel C6-C1-C7-C8 $90.9(1)^\circ$ und C13-C14-C15-C16 $89.1(1)^\circ$ verdeutlichen.

Tabelle 14. Ausgewählte Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **B23**.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C5-O1-C21	117.0(1)	C9-C8-C7	111.8(1)
C2-O2-C22	117.0(1)	C10-C9-C8	176.9(1)
C2-C1-C6	119.0(1)	C9-C10-C11	177.9(1)
C2-C1-C7	121.3(1)	C12-C11-C10	176.4(1)
C6-C1-C7	119.7(1)	C11-C12-C13	179.3(2)
O2-C2-C1	116.4(1)	C12-C13-C14	113.1(1)
O2-C2-C3	123.4(1)	C15-C14-C13	112.1(1)
C1-C2-C3	120.2(1)	C20-C15-C16	118.0(1)
C4-C3-C2	119.3(1)	C20-C15-C14	120.4(1)
C3-C4-C5	121.9(1)	C16-C15-C14	121.6(1)
C3-C4-C11	119.0(1)	C17-C16-C15	120.9(1)
C5-C4-C11	119.1(1)	C16-C17-C18	121.2(1)
O1-C5-C4	117.2(1)	C17-C18-C19	117.8(1)
O1-C5-C6	124.8(1)	C17-C18-C23	121.1(1)
C4-C5-C6	117.9(1)	C19-C18-C23	121.1(1)
C5-C6-C1	121.6(1)	C20-C19-C18	121.1(1)
C1-C7-C8	112.8(1)	C19-C20-C15	121.0(1)
Torsionswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C22-O2-C2-C3	4.3(1)	C1-C7-C8-C9	-57.4(1)
C21-O1-C5-C6	-3.4(2)	C12-C13-C14-C15	176.9(1)
C6-C1-C7-C8	90.9(1)	C13-C14-C15-C16	89.1(2)

In der Kristallpackung von **B23** ordnen sich die Moleküle in Richtung der kristallographischen *a*-Achse und in *b*-Richtung in Stapeln an (Abb. 37). Allerdings bestehen innerhalb der Stapel keine relevanten Kontakte für eine 1,4-Polyaddition (Tabelle 15). So beträgt der Abstand der Moleküle in *a*-Richtung $d = 8.522(2) \text{ \AA}$, der Abstand der Dreifachbindungen benachbarter Moleküle $D = 7.215(3) \text{ \AA}$ und der Winkel zwischen Diinstäben und Stapelachse $\gamma = 57.7(1)^\circ$. In Richtung der kristallographischen *b*-Achse beträgt der Abstand der Moleküle $d = 9.083(3) \text{ \AA}$, der Abstand der Dreifachbindungen $D = 6.043(3) \text{ \AA}$ und der Winkel zwischen Diineinheiten und der Stapelachse $\gamma = 28.4(1)^\circ$. Anhand dieser Parameter wurden die durchgeführten Bestrahlungsversuche bestätigt, in denen für Octa-3,5-diin **B23** keine Festkörperphotoreaktivität beobachtet wurde (Kapitel 4.6).

Tabelle 15. Stapelparameter von **B23**.

Stapelrichtung	D [Å]	d [Å]	γ [°]
a -Achse	7.215(3)	8.522(2)	57.7(1)
b -Achse	6.043(3)	9.083(3)	28.4(1)
Toleranzbereich ^a	3.4–4.3	4.7–5.2	45±10

^a Bildung von all-*E*-Poly(but-1-en3-inylen)en.

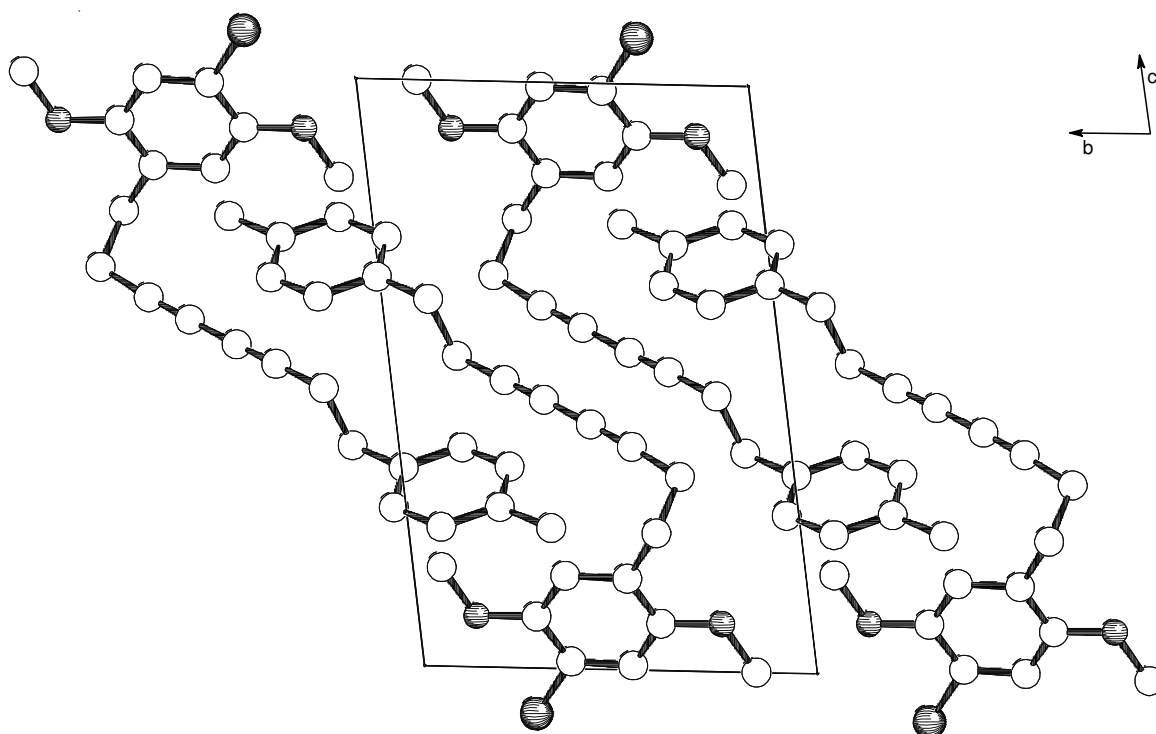


Abb. 37. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-dien **B23** entlang der kristallographischen a -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

4.5.5 Kristallstruktur von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-phenylocta-3,5-dien (**B11**)

Das 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-phenylocta-3,5-dien (**B11**) (Abb. 38) kristallisiert aus *n*-Hexan in Form von farblosen Plättchen mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 63). Die Gitterkonstanten der triklinen Elementarzelle betragen $a = 6.814(1)$ Å, $b = 8.619(1)$ Å, $c = 16.025(3)$ Å mit Gitterwinkeln von $\alpha = 77.517(3)^\circ$, $\beta = 87.920(3)^\circ$ und $\gamma = 88.732(3)^\circ$. Damit erhält man ein Zellvolumen von $V = 918.2(3)$ Å³ mit $Z = 2$ und eine berechnete Dichte $D_{\text{calc}} = 1.20 \times 10^3$ kg m⁻³. Von den 6699 bis $\theta = 28^\circ$ gemessenen Reflexen wurden 4492 als unabhän-

gig und 3562 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit 322 Variablen bis zu einem konventionellen R -Wert von 0.042 und einem R_{w2} -Wert von 0.118. Dabei wurden die Schweratome anisotrop und die H-Atome isotrop verfeinert.

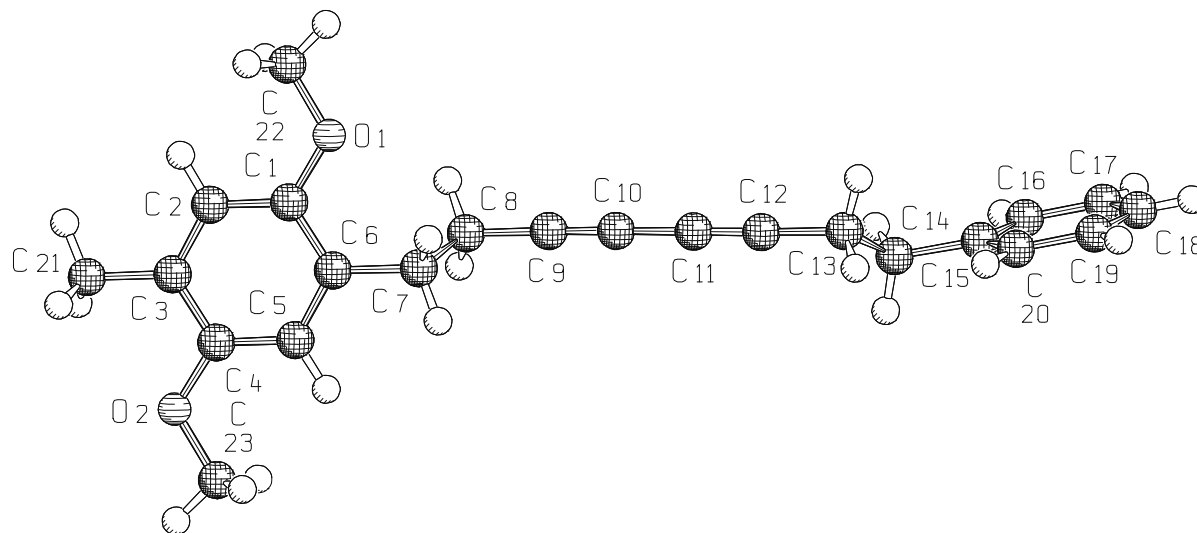


Abb. 38. Die Molekülstruktur von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (**B11**) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Schweratome numeriert.

Auch bei Octa-3,5-diin **B11** unterscheiden sich in Analogie zu **B23** die Bindungslängen im Dimethoxy-substituierten Aromaten aufgrund der Substituenten zum Teil erheblich voneinander (Tabelle 16). Die Bindungen sind zwischen 1.387(2) Å und 1.398(2) Å lang, zeigen aber im Vergleich zu ähnlichen Literaturverbindungen^[124] keine ungewöhnlichen Werte. Die übrigen beobachteten Bindungslängen stimmen im Rahmen der angegebenen Abweichungen mit vergleichbaren Literaturwerten^[112] überein.

Aufgrund der Innenwinkelsumme von 720.0(1)° kann man das Phenylsystem C1 bis C6 von Octa-3,5-diin **B11** als planar bezeichnen (Tabelle 17). Auch das unsubstituierte Phenylsystem C15 bis C20 ist mit einer Innenwinkelsumme von 720.0(1)° planar. Hier zeigen die Bindungswinkel eine für einen monosubstituierten Aromaten nicht untypische Verzerrung der Bindungswinkel^[113]. Der positive induktive Effekt des Ethylensubstituenten bewirkt dabei eine Reduktion des Bindungswinkels C16-C15-C20 auf 118.2(1)°. Auch der 2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl-Substituent zeigt die zu erwartende Abweichung der Bindungswinkel vom Normalwert. Hier sind die Bindungswinkel C2-C3-C4 und C5-C6-C1 auf 118.5(1)° und 118.4(1)° reduziert, während die übrigen Bindungswinkel des aromatischen Systems C1-C6 Werte von 120.3(1)° bis 121.2(1)° aufweisen. Wie auch im Falle von **B23** bewirkt die 1,4-

Abstoßung von C2 und C22 [C2...C22 2.800(2) Å] beziehungsweise C5 und C23 [C5...C23 2.819(2) Å] eine Aufweitung der Bindungswinkel C1-O1-C22 und C4-O2-C23 auf 117.0–117.1(1)°. Dementsprechend sind auch die Winkel O1-C1-C2 auf 123.9(1)° und O2-C4-C5 auf 124.6(1)° aufgeweitet. Die übrigen Bindungswinkel von **B11** weisen keine untypischen Werte auf.

Tabelle 16. Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **B11**.

	Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]
O1-C1	1.377(1)	C8-C9	1.464(2)
O1-C22	1.424(1)	C9-C10	1.200(2)
O2-C4	1.377(1)	C10-C11	1.380(2)
O2-C23	1.426(1)	C11-C12	1.198(2)
C1-C2	1.387(1)	C12-C13	1.467(2)
C1-C6	1.397(1)	C13-C14	1.510(2)
C2-C3	1.391(2)	C14-C15	1.509(2)
C3-C4	1.398(1)	C15-C16	1.388(2)
C3-C21	1.501(1)	C15-C20	1.396(2)
C4-C5	1.388(1)	C16-C17	1.384(2)
C5-C6	1.392(2)	C17-C18	1.380(2)
C6-C7	1.507(1)	C18-C19	1.383(2)
C7-C8	1.535(2)	C19-C20	1.388(2)

Die Methoxysubstituenten versuchen die 1,4-Abstoßung mit dem Phenylring zu verringern, indem sie sich aus der Phenylring-Ebene herausdrehen, wie die Torsionswinkel C22-O1-C1-C2 $-4.5(2)^\circ$ und C23-O2-C4-C5 $-1.5(2)^\circ$ verdeutlichen (Tabelle 17). Wie man aus den Torsionswinkeln C1-C6-C7-C8 $-72.9(1)^\circ$ und C13-C14-C15-C16 $36.6(2)^\circ$ ersehen kann, sind die beiden Phenylringe clinal zu den Ethylenbrücken angeordnet. Die Ethylenbrücke C7-C8 nimmt eine antiperiplanare Konformation ein, wie der Torsionswinkel C6-C7-C8-C9 mit $178.9(1)^\circ$ zeigt. Die Ethylenbrücke C13-C14 nimmt dagegen mit dem Torsionswinkel C12-C13-C14-C15 $169.0(1)^\circ$ eine leicht anticlinale Konformation ein.

Tabelle 17. Ausgewählte Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **B11**.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C1-O1-C22	117.0(1)	C6-C7-C8	113.2(1)
C4-O2-C23	117.1(1)	C9-C8-C7	111.1(1)
O1-C1-C2	123.9(1)	C10-C9-C8	177.6(1)
O1-C1-C6	115.8(1)	C9-C10-C11	178.6(1)
C2-C1-C6	120.4(1)	C12-C11-C10	179.4(1)
C1-C2-C3	121.2(1)	C11-C12-C13	178.4(1)
C2-C3-C4	118.5(1)	C12-C13-C14	113.1(1)
C2-C3-C21	121.4(1)	C15-C14-C13	114.0(1)
C4-C3-C21	120.1(1)	C16-C15-C20	118.2(1)
O2-C4-C5	124.6(1)	C16-C15-C14	119.4(1)
O2-C4-C3	115.1(1)	C20-C15-C14	122.4(1)
C5-C4-C3	120.3(1)	C17-C16-C15	120.7(1)
C4-C5-C6	121.2(1)	C18-C17-C16	120.8(1)
C5-C6-C1	118.4(1)	C17-C18-C19	119.4(1)
C5-C6-C7	121.0(1)	C18-C19-C20	119.9(1)
C1-C6-C7	120.6(1)	C19-C20-C15	121.0(1)
Torsionswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C22-O1-C1-C2	-4.5(2)	C6-C7-C8-C9	178.9(1)
C23-O2-C4-C5	-1.5(2)	C12-C13-C14-C15	169.0(1)
C1-C6-C7-C8	-72.9(1)	C13-C14-C15-C20	36.6(2)

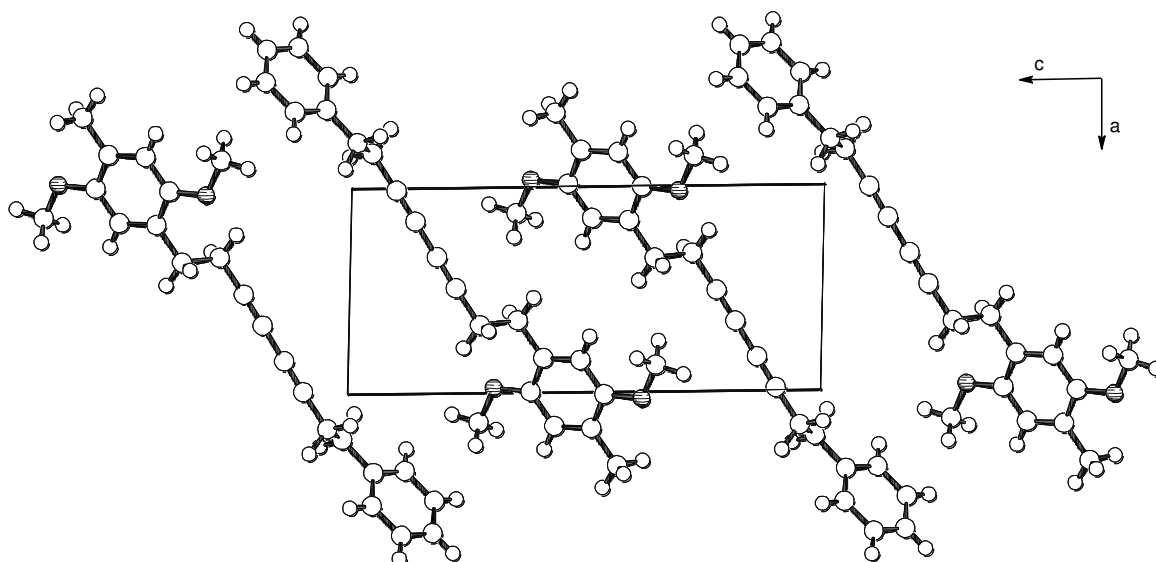
Abb. 39. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-dien **B11** entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Tabelle 18. Stapelparameter von **B11**.

Stapelrichtung	D [Å]	d [Å]	γ [°]
b -Achse	8.618(2)	8.618(2)	91.0(1)
ac -Flächendiagonale	6.619(2)	6.619(2)	87.0(1)
Toleranzbereich ^a	3.4–4.3	3.4–4.3	90±10

^a Bildung von all-*Z*-Poly(but-1-en3-inylen)en.

Die Moleküle von Octa-3,5-diin **B11** ordnen sich im Kristallverband entlang der kristallographischen b -Achse sowie in Richtung der ac -Flächendiagonalen in Stapeln an (Abb. 39 und Abb. 40). Allerdings besitzen die Stapelpackungen keine topochemisch relevanten Kontakte (Tabelle 18). Die Moleküle des Stapels in b -Richtung haben einen Abstand von $d = 8.618(2)$ Å. Der Winkel zwischen den Diinstäben und der Stapelachse beträgt $\gamma = 91.0(1)^\circ$. Im Stapel entlang der ac -Flächendiagonalen besitzen die Moleküle einen Abstand von $d = 6.619(2)$ Å und die Diinstäben spannen mit der Stapelachse einen Winkel von $\gamma = 87.0(1)^\circ$ auf. Aufgrund dieser Parameter sind keine Festkörperphotoreaktionen von **B11** zu erwarten, was durch Bestrahlungsversuche bestätigt wurde (Kapitel 4.6).

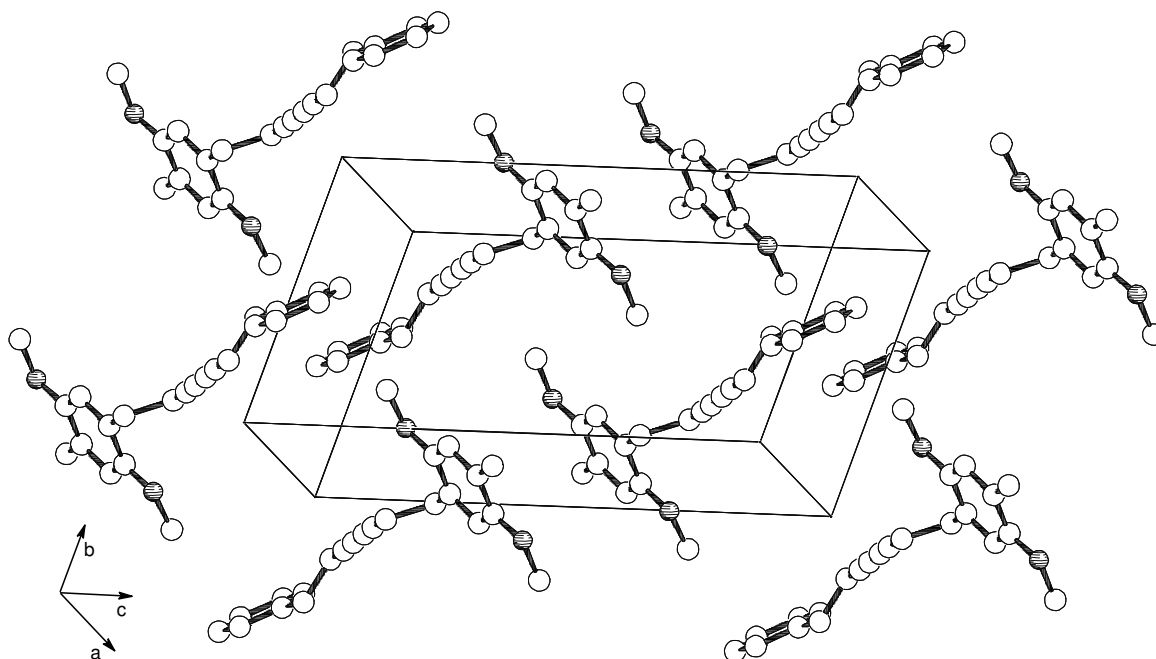


Abb. 40. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-diin **B11**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

4.5.6 Kristallstruktur von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (**B14**)

Die Strukturanalyse des aus *n*-Hexan erhaltenen Einkristalls von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (**B14**) (Abb. 41) ergab die Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 71). Die triklone Elementarzelle besitzt Gitterkonstanten von $a = 4.6466(1) \text{ \AA}$, $b = 9.1766(2) \text{ \AA}$, $c = 22.7800(5) \text{ \AA}$ sowie Gitterwinkel von $\alpha = 93.165(1)^\circ$, $\beta = 90.402(1)^\circ$ und $\gamma = 94.662(1)^\circ$. Daraus ergibt sich ein Zellvolumen von $V = 966.58(4) \text{ \AA}^3$ mit $Z = 2$ und eine berechnete Dichte von $D_{\text{calc}} = 1.26 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. Von den 6373 bis $\theta = 28^\circ$ gemessenen Reflexen wurden 4520 als unabhängig und 3658 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit 327 Variablen bis zu einem konventionellen R -Wert von 0.042 und einem R_{w2} -Wert von 0.110. Dabei wurden die Schweratome anisotrop und die H-Atome isotrop verfeinert.

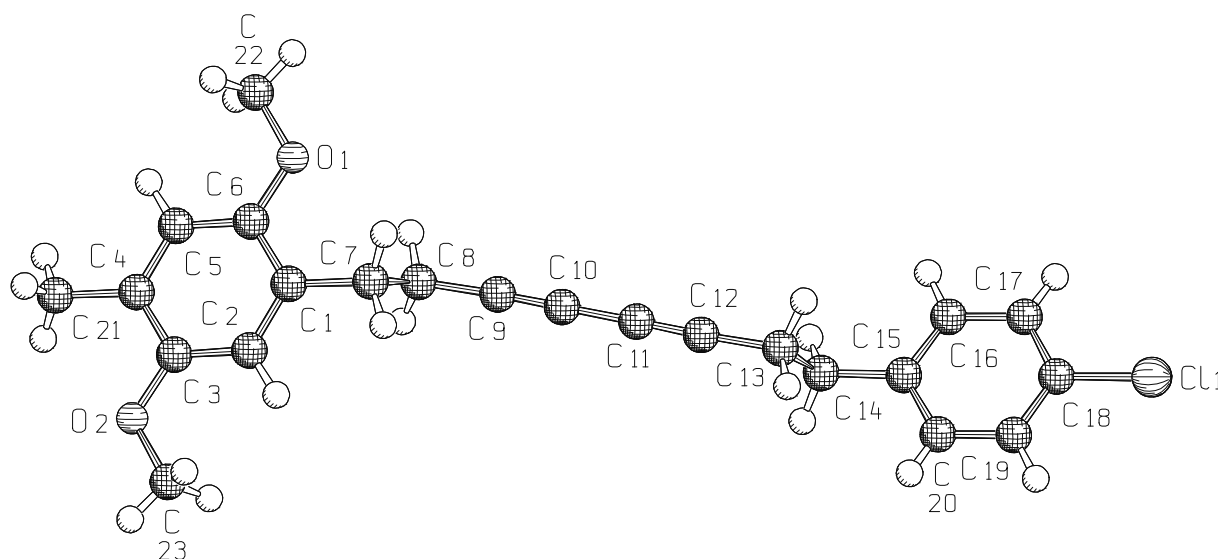


Abb. 41. Die Molekülstruktur von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (**B14**) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Schweratome numeriert.

Im Vergleich zu den bisher diskutierten Kristallstrukturen der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene zeigen die Bindungslängen des 2,5-Dimethoxy-4-methyl-substituierten Phenylrings C1 bis C6 von Octa-3,5-diin **B14** untereinander nur sehr geringe Unterschiede (Tabelle 19). Die Bindungslängen liegen mit $1.390\text{--}1.397(2) \text{ \AA}$ alle im Bereich von literaturüblichen Werten^[124]. Auch im parasubstituierten Phenylring C15 bis C20 zeigen die Längen der Ringbindungen kaum Abweichungen voneinander. Die Bindungslängen liegen

alle im Bereich von 1.381–1.391(2) Å. Auf eine Diskussion der übrigen beobachteten Bindungslängen kann verzichtet werden, da sie im Rahmen der angegebenen Abweichungen mit vergleichbaren Literaturwerten^[112] übereinstimmen.

Tabelle 19. Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **B14**.

	Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]
C11-C18	1.739(1)	C8-C9	1.464(2)
O1-C6	1.379(2)	C9-C10	1.200(2)
O1-C22	1.423(2)	C10-C11	1.381(2)
O2-C3	1.379(2)	C11-C12	1.200(2)
O2-C23	1.425(2)	C12-C13	1.464(2)
C1-C2	1.394(2)	C13-C14	1.529(2)
C1-C6	1.397(2)	C14-C15	1.506(2)
C1-C7	1.510(2)	C15-C16	1.391(2)
C2-C3	1.390(2)	C15-C20	1.393(2)
C3-C4	1.395(2)	C16-C17	1.384(2)
C4-C5	1.395(2)	C17-C18	1.383(2)
C4-C21	1.503(2)	C18-C19	1.381(2)
C5-C6	1.390(2)	C19-C20	1.386(2)
C7-C8	1.540(2)		

Die Innenwinkelsummen der beiden aromatischen Systeme C1 bis C6 und C15 bis C20 von Octa-3,5-diin **B14** zeigen mit Werten von jeweils 720.0(1)° (Tabelle 20), daß die Phenylringe planar sind. Aufgrund des Substitutionsmusters unterscheiden sich jedoch die einzelnen Innenwinkel zum Teil deutlich voneinander. So zeigen im 2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl-System die Innenwinkel C2-C1-C6 und C3-C4-C5 eine deutliche Winkelreduktion auf 118.1–118.2(1)°. Die übrigen Innenwinkel liefern zum Erreichen einer Innenwinkelsumme von 720° folglich Werte von über 120°. Auch bei **B14** bewirkt die bereits diskutierte 1,4-Abstoßung zwischen Methoxysubstituenten und Phenylring eine Aufweitung der Bindungswinkel C6-O1-C22 und C3-O2-C23 auf 117.0–117.2(1)° sowie O1-C6-C5 und O2-C3-C2 auf 123.9–123.9(1)°. Im Phenylring C15 bis C20 ist der Innenwinkel C16-C15-C20 aufgrund des positiven induktiven Effekts des Ethylensubstituenten auf 118.1(1)° reduziert, während der Winkel C19-C18-C17 am Chlorsubstituenten aufgrund des negativen induktiven Effekts auf 121.2(1)° aufgeweitet ist. Mesomere Effekte des Chlorsubstituenten spielen bei diesen Deformationsphänomenen erfahrungsgemäß eine untergeordnete Rolle^[113]. Die Hexa-2,4-diin-Einheit C8 bis C13 ist mit Bindungswinkeln von 177.7–179.5(2)° nahezu linear.

Tabelle 20. Ausgewählte Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **B14**.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C6-O1-C22	117.0(1)	C9-C8-C7	113.4(1)
C3-O2-C23	117.2(1)	C10-C9-C8	177.7(2)
C2-C1-C6	118.2(1)	C9-C10-C11	178.5(1)
C2-C1-C7	120.3(1)	C12-C11-C10	179.5(2)
C6-C1-C7	121.4(1)	C11-C12-C13	177.9(2)
C3-C2-C1	121.4(1)	C12-C13-C14	113.4(1)
O2-C3-C2	123.9(1)	C15-C14-C13	111.6(1)
O2-C3-C4	115.7(1)	C16-C15-C20	118.1(1)
C2-C3-C4	120.5(1)	C16-C15-C14	120.7(1)
C3-C4-C5	118.1(1)	C20-C15-C14	121.1(1)
C3-C4-C21	121.4(1)	C17-C16-C15	121.7(1)
C5-C4-C21	120.5(1)	C18-C17-C16	118.7(1)
C6-C5-C4	121.5(1)	C19-C18-C17	121.2(1)
O1-C6-C5	123.9(1)	C19-C18-C11	119.5(1)
O1-C6-C1	115.7(1)	C17-C18-C11	119.3(1)
C5-C6-C1	120.3(1)	C18-C19-C20	119.2(1)
C1-C7-C8	111.5(1)	C19-C20-C15	121.1(1)
Torsionswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C23-O2-C3-C2	3.4(2)	C1-C7-C8-C9	-168.5(1)
C22-O1-C6-C5	1.0 (2)	C12-C13-C14-C15	171.5(1)
C6-C1-C7-C8	-76.4(2)	C13-C14-C15-C20	79.3(2)

Um der 1,4-Abstoßung mit dem aromatischen System etwas auszuweichen ist der Methoxy-substituent C23-O2 von **B14** geringfügig aus der Phenylring-Ebene herausgedreht, wie der Torsionswinkel C23-O2-C3-C2 mit 3.4(2)° zeigt (Tabelle 20). Im Gegensatz dazu liegt der Methoxysubstituent C22-O1 fast genau in der Phenylring-Ebene, da der Torsionswinkel C22-O1-C6-C5 nur eine geringe Abweichung von 1.0(2)° aufweist. Die beiden Ethylenbrücken sind clinal zu den entsprechenden Phenylringen angeordnet, wie die Torsionswinkel C6-C1-C7-C8 -76.4(2)° und C13-C14-C15-C20 79.3(2)° verdeutlichen. Die Torsionswinkel C1-C7-C8-C9 und C12-C13-C14-C15 zeigen mit Werten von -168.5(1)° und 171.5(1)°, daß die beiden Ethylenbrücken jeweils eine anticlinale Konformation einnehmen.

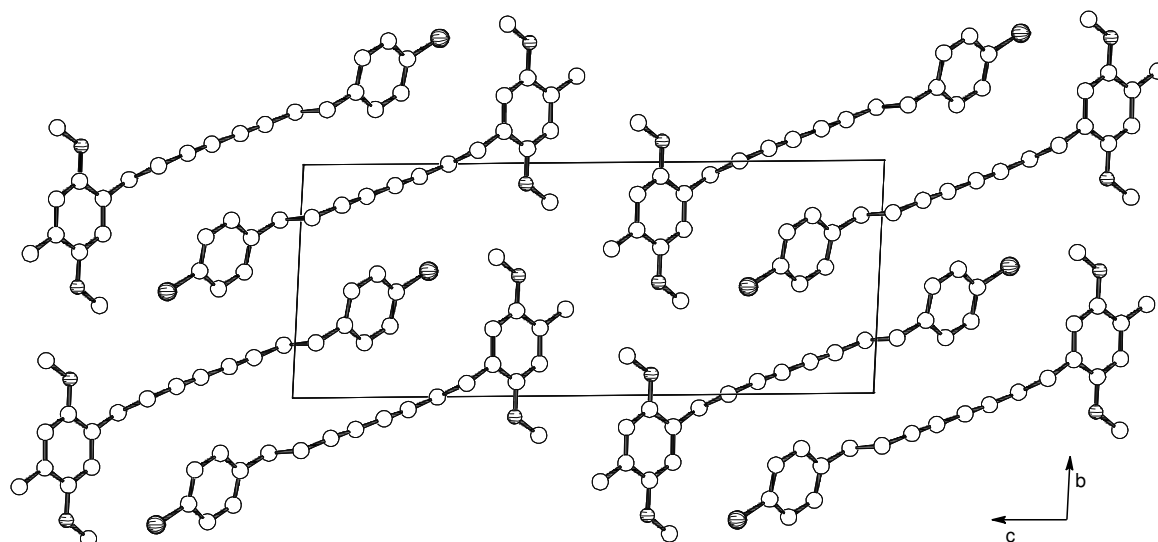


Abb. 42. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-diin **B14** entlang der kristallographischen a -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

Die Kristallpackung von Octa-3,5-diin **B14** weist eine alternierende Anordnung der Moleküle in Richtung der kristallographischen b -Achse auf (Abb. 42). In a -Richtung ordnen sich die Moleküle in Stapeln mit einem Abstand der Moleküleinheiten von $d = 4.647(2)$ Å an (Abb. 43). Die Alkin-Kohlenstoffatome C9 besitzen intermolekulare Kontakte mit einem Abstand von $D = 4.211(2)$ Å zu benachbarten C12-Kohlenstoffzentren. Der Winkel zwischen der Stapelachse und den Diinstäben beträgt dabei $\gamma = 59.4(2)^\circ$.

Tabelle 21. Stapelparameter von **B14**.

Stapelrichtung	D [Å]	d [Å]	γ [°]
a -Achse	4.211(2)	4.647(2)	59.4(2)
Toleranzbereich ^a	3.4–4.3	4.7–5.2	45±10

^a Bildung von all-*E*-Poly(but-1-en3-inylen)en.

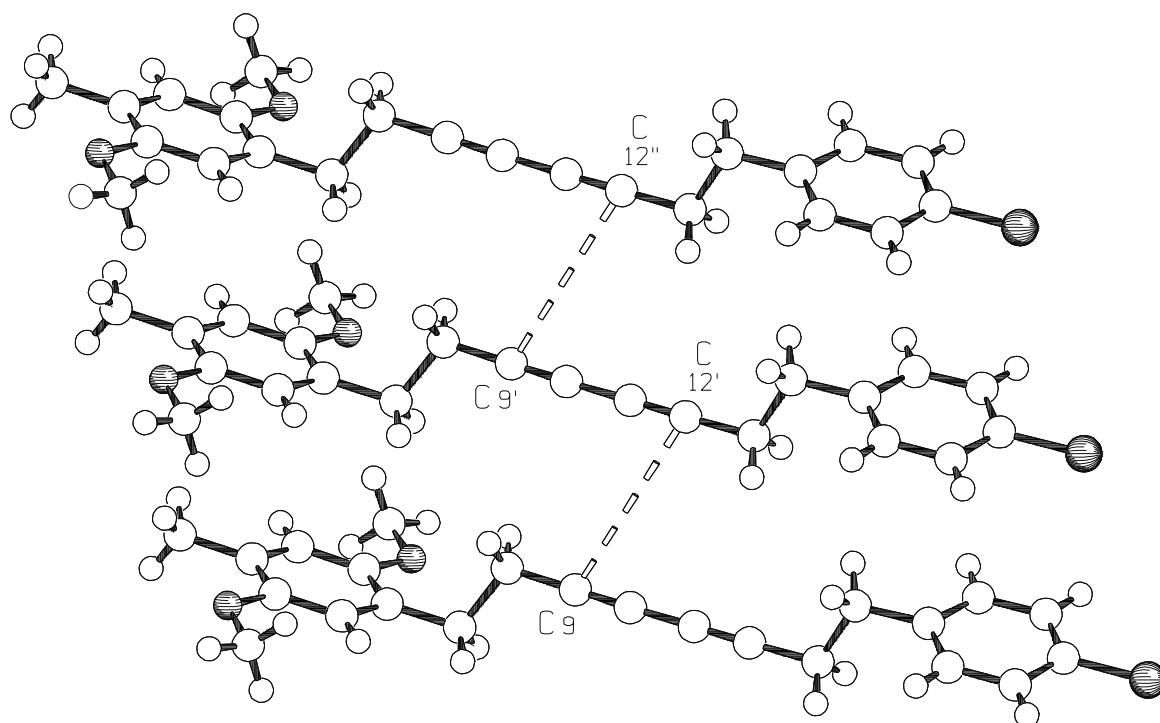


Abb. 43. Stapelstruktur von Octa-3,5-diin **B14** im Kristall entlang der *a*-Achse mit kurzen Abständen von $D = 4.211(2)$ Å der Alkin-Kohlenstoffatome C9, C12', C9' und C12'' benachbarter Moleküle. Symmetrieoperationen: $(1+x, y, z)$; $(2+x, y, z)$.

Obwohl die Anordnung der Diacetyleneinheiten für eine 1,4-Polyaddition aufgrund der Abweichung des Winkels γ um nahezu 15° vom optimalen Wert nicht ideal ist (Tabelle 21), zeigt Octa-3,5-diin **B14** eine ausgeprägte Lichtempfindlichkeit. Diese topochemische Aktivität wird in Kapitel 4.6 eingehend diskutiert.

4.5.7 Kristallstruktur von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(2,6-dichlorphenyl)-octa-3,5-diin (**B16**)

Durch Kristallisation von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(2,6-dichlorphenyl)-octa-3,5-diin (**B16**) (Abb. 44) aus *n*-Hexan/Diethylether (1:1) wurde ein für die Kristallstrukturanalyse geeigneter Einkristall erhalten, für den folgende Daten ermittelt wurden (Tabelle 75). Octa-3,5-diin **B16** kristallisiert in farblosen Büscheln mit der Raumgruppe $Pca2_1$. Die Zellparameter der orthorhombischen Elementarzelle betragen $a = 20.969(8)$ Å, $b = 9.151(3)$ Å und $c = 20.928(7)$ Å. Die Zelle weist ein Volumen von $V = 4016(2)$ Å³ mit $Z = 8$ auf, und man erhält eine berechnete Dichte von $D_{\text{calc}} = 1.33 \times 10^3$ kg m⁻³. Von den 24577 bis $\theta = 28^\circ$ gemessenen Reflexen wurden 8148 als unabhängig und 7689 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte mit 663 Variablen bis zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von

$R = 0.034$ und $R_{w2} = 0.081$. Dabei wurden die Schweratome anisotrop und die H-Atome isotrop verfeinert. Es befinden sich zwei Moleküle in der unabhängigen Einheit. Da sich die beiden Moleküle nur geringfügig voneinander unterscheiden, erfolgt die Diskussion der Bindungslängen und -winkel anhand von gemittelten Werten.

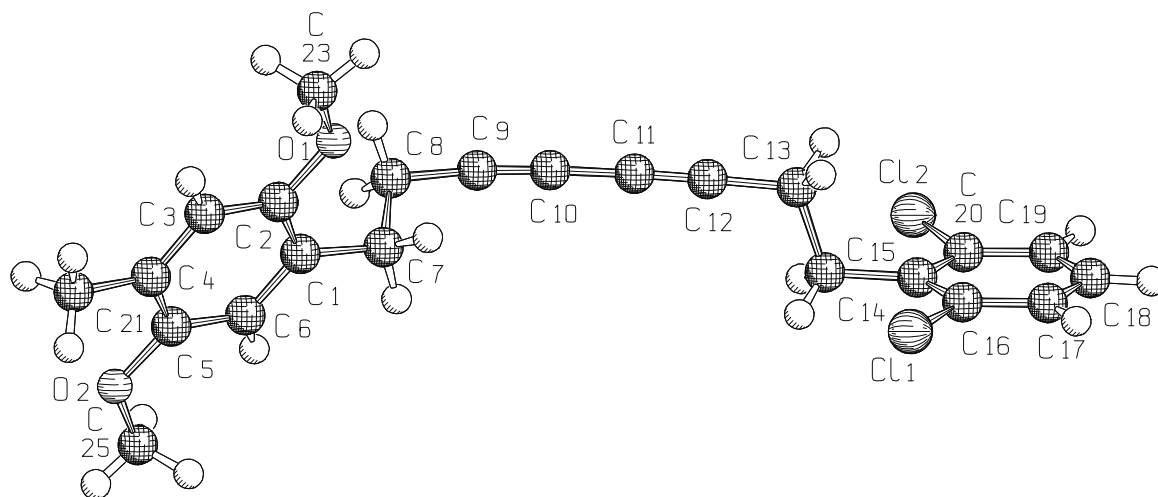


Abb. 44. Die Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(2,6-dichlorophenyl)-octa-3,5-dien (**B16**) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Schweratome nummeriert.

Die Bindungslängen des Phenylsubstituenten C1 bis C6 von **B16** zeigen ähnliche Werte wie bei den bereits zuvor diskutierten Octa-3,5-dienen (Tabelle 22). Die Werte liegen mit 1.388–1.398(3) Å im Rahmen entsprechender vergleichbarer Verbindungen der Literatur^[124]. Im Phenylring C15 bis C20 liegen die Bindungslängen mit Ausnahme von C15-C16 und C15-C20 alle im literaturüblichen Bereich^[112]. Während die Bindung C15-C16 mit 1.388(3) Å beziehungsweise 1.389(3) Å nur leicht verlängert ist, zeigt die Bindung C15-C20 mit 1.397(3) Å beziehungsweise 1.400(3) Å eine für aromatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung untypische Verlängerung. Diese Verlängerung der aromatischen Bindungen kommt durch die 1,4-Abstoßung zwischen dem Ethylen-Kohlenstoffatom C14 und den Chloratomen Cl1 und Cl2 zustande [C14···Cl 3.051–3.058(3) Å]. Auf eine Diskussion der übrigen Bindungslängen kann verzichtet werden, da sie innerhalb der Fehlergrenzen Werte im literaturüblichen Bereich aufweisen.

Tabelle 22. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] der beiden unabhängigen Moleküle von **B16**.

	1. unabh. Mol.	2. unabh. Mol.		1. unabh. Mol.	2. unabh. Mol.
C11-C16	1.748(2)	1.754(2)	C7-C8	1.539(3)	1.538(3)
C12-C20	1.739(2)	1.738(2)	C8-C9	1.466(3)	1.455(3)
O1-C2	1.376(2)	1.377(2)	C9-C10	1.199(3)	1.208(3)
O1-C23	1.416(2)	1.409(3)	C10-C11	1.382(3)	1.375(3)
O2-C5	1.374(2)	1.377(2)	C11-C12	1.190(3)	1.201(3)
O2-C25	1.420(3)	1.419(2)	C12-C13	1.459(3)	1.462(3)
C1-C6	1.392(3)	1.395(3)	C13-C14	1.539(3)	1.540(3)
C1-C2	1.392(3)	1.398(3)	C14-C15	1.503(3)	1.503(3)
C1-C7	1.506(3)	1.508(2)	C15-C16	1.388(3)	1.389(3)
C2-C3	1.392(3)	1.392(3)	C15-C20	1.397(3)	1.400(3)
C3-C4	1.395(3)	1.392(3)	C16-C17	1.383(3)	1.378(3)
C4-C5	1.390(3)	1.393(3)	C17-C18	1.381(3)	1.376(4)
C4-C21	1.504(3)	1.499(3)	C18-C19	1.382(3)	1.380(4)
C5-C6	1.391(3)	1.388(3)	C19-C20	1.384(3)	1.387(3)

Alle aromatischen Systeme beider unabhängiger Moleküle von Octa-3,5-diin **B16** sind mit Innenwinkelsummen von $719.9(2)^\circ$ beziehungsweise $720.0(2)^\circ$ planar (Tabelle 23). Der 2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl-Substituent zeigt dabei die bereits erwähnte für substituierte Aromaten nicht untypische Verzerrung der Innenwinkel. So sind die Innenwinkel C5-C4-C3 und C6-C1-C2 mit Werten von $118.3\text{--}118.6(2)^\circ$ beziehungsweise $118.5\text{--}118.6(2)^\circ$ deutlich verkleinert, während die übrigen Innenwinkel Werte von $120.3\text{--}121.5(2)^\circ$ aufweisen. Aufgrund der 1,4-Abstoßung mit dem Phenylring sind auch bei **B16** die Bindungswinkel C2-O1-C23 und C5-O2-C25 mit $117.3\text{--}117.9(2)^\circ$ deutlich aufgeweitet. Die Abstoßung wirkt sich auch auf die Winkel O1-C2-C3 und O2-C5-C6 aus, die mit Werten von $123.5\text{--}123.9(2)^\circ$ und $123.9\text{--}124.0(2)^\circ$ deutlich aufgeweitet sind. Die 2,6-Substitution des aromatischen Systems C15 bis C20 bewirkt eine erhebliche Verzerrung des Phenylrings. Der negative induktive Effekt der Chloratome bewirkt eine Aufweitung der Bindungswinkel an den entsprechenden Substitutionspositionen^[113]. Aus diesem Grund zeigen die Innenwinkel C17-C16-C15 und C19-C20-C15 Werte von $123.2\text{--}123.3(2)^\circ$ beziehungsweise $122.8\text{--}123.5(2)^\circ$. Der Innenwinkel C16-C15-C20 zwischen den beiden Substitutionspositionen der Chloratome zeigt eine starke Winkelreduktion auf $115.2\text{--}115.4(2)^\circ$. Die übrigen Innenwinkel des Phenylsystems C15 bis C20 liegen im Bereich von $118.4(2)^\circ$ bis $120.8(2)^\circ$. Aufgrund von repulsiven Wechselwirkungen zwischen dem Kohlenstoffatom C14 der Ethylenbrücke und den beiden Chloratomen kommt es zu einer Aufweitung der Bindungswinkel C16-C15-C14 und C20-C15-C14

auf 122.0–122.6(2)°. Die Hexa-2,4-diin-Einheit C8 bis C13 von **B16** ist mit Bindungswinkeln von 170.7–178.4(2)° im Vergleich zu den bisher diskutierten 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diinen relativ stark gebogen.

Tabelle 23. Ausgewählte Bindungswinkel [°] der beiden unabhängigen Moleküle von **B16**.

	1. unabh. Mol.	2. unabh. Mol.		1. unabh. Mol.	2. unabh. Mol.
C2-O1-C23	117.9(2)	117.3(2)	C10-C9-C8	170.7(2)	173.6(2)
C5-O2-C25	117.4(2)	117.3(2)	C9-C10-C11	176.5(2)	178.4(2)
C6-C1-C2	118.6(2)	118.5(2)	C12-C11-C10	175.8(2)	177.5(2)
C6-C1-C7	120.6(2)	121.4(2)	C11-C12-C13	178.1(2)	177.9(2)
C2-C1-C7	120.7(2)	120.1(2)	C12-C13-C14	112.4(2)	112.3(2)
O1-C2-C1	116.0(2)	115.8(2)	C15-C14-C13	110.3(2)	111.1(2)
O1-C2-C3	123.5(2)	123.9(2)	C16-C15-C20	115.2(2)	115.4(2)
C1-C2-C3	120.5(2)	120.3(2)	C16-C15-C14	122.5(2)	122.6(2)
C2-C3-C4	120.8(2)	121.2(2)	C20-C15-C14	122.2(2)	122.0(2)
C5-C4-C3	118.6(2)	118.3(2)	C17-C16-C15	123.2(2)	123.3(2)
C5-C4-C21	121.0(2)	120.2(2)	C17-C16-C11	117.6(2)	117.7(2)
C3-C4-C21	120.4(2)	121.5(2)	C15-C16-C11	119.1(2)	118.9(2)
O2-C5-C4	115.5(2)	115.3(2)	C18-C17-C16	119.0(2)	119.0(2)
O2-C5-C6	124.0(2)	123.9(2)	C17-C18-C19	120.6(2)	120.8(2)
C4-C5-C6	120.5(2)	120.8(2)	C18-C19-C20	118.4(2)	118.7(2)
C5-C6-C1	121.0(2)	120.8(2)	C19-C20-C15	123.5(2)	122.8(2)
C1-C7-C8	114.4(2)	112.4(2)	C19-C20-C12	117.4(2)	118.3(2)
C9-C8-C7	109.0(2)	111.1(2)	C15-C20-C12	119.1(2)	118.9(2)

Tabelle 24. Ausgewählte Torsionswinkel [°] der beiden unabhängigen Moleküle von **B16**.

	1. unabh. Mol.	2. unabh. Mol.
C23-O1-C2-C3	4.6(3)	5.4(3)
C25-O2-C5-C6	6.4(3)	0.3(3)
C6-C1-C7-C8	102.6(2)	-104.9(2)
C1-C7-C8-C9	172.0(2)	-175.6(2)
C12-C13-C14-C15	179.2(2)	-177.1(2)
C13-C14-C15-C16	88.0(2)	89.5(2)
C14-C15-C16-C11	1.7(3)	0.0(3)
C14-C15-C20-C12	-0.9(3)	1.2(3)

Um der 1,4-Abstoßung mit dem Phenylring mit C3 beziehungsweise C6 auszuweichen sind die beiden Methoxysubstituenten des einen unabhängigen Moleküls von **B16** aus der Phenylring-Ebene herausgedreht. Dies wird aus den Torsionswinkeln C23-O1-C2-C3 $4.6(3)^\circ$ und C25-O2-C5-C6 $6.4(3)^\circ$ ersichtlich (Tabelle 24). Im Unterschied dazu ist im zweiten unabhängigen Molekül nur der Methoxysubstituent O1-C23 aus der Phenylring-Ebene herausgedreht [C23-O1-C2-C3 $5.4(3)^\circ$]. Der Methoxysubstituent O2-C25 liegt dagegen in der Phenylring-Ebene [C25-O2-C5-C6 $0.3(3)^\circ$]. Die Ethylenbrücke C7-C8 ist aufgrund des Torsionswinkels C6-C1-C7-C8 von $102.6(2)^\circ$ beziehungsweise $-104.9(2)^\circ$ clinal zum 2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl-Substituenten angeordnet, während die Brücke C13-C14 mit einem Torsionswinkel C13-C14-C15-C16 von $88.0\text{--}89.5(2)^\circ$ fast genau senkrecht zum 2,6-Dichlorphenyl-Ring steht. Diese Anordnung unterscheidet sich von den bisher diskutierten Octa-3,5-diinen, denn bisher nahm die Brücke C13-C14 stets eine abweichende clinale Konformation ein. Die Ethylenbrücke C13-C14 selbst weist eine antiperiplanare Konformation auf [C12-C13-C14-C15 $179.2(2)^\circ$ beziehungsweise $-177.1(2)^\circ$], während die Brücke C7-C8 leicht anticlinal angeordnet ist [C1-C7-C8-C9 $172.0(2)^\circ$ beziehungsweise $-175.6(2)^\circ$]. Die Torsionswinkel C14-C15-C16-C11 $0.0\text{--}1.7(3)^\circ$ und C14-C15-C20-C12 $-0.9\text{--}1.2(3)^\circ$ verdeutlichen, daß die 1,4-Abstoßung zwischen C14 und den Chloratomen offensichtlich nicht so groß ist, daß sie eine Verkipfung des Phenylsubstituenten gegenüber der Ethylenbrücke bewirken kann.

Betrachtet man nur die Zellparameter von Octa-3,5-diin **B16**, so sind aufgrund der fehlenden kurzen kristallographischen Achse keine intermolekulare Kontakte vorhanden, die eine topochemische Reaktion von **B16** ermöglichen könnten. Allerdings befindet sich ein zweites Molekül in der unabhängigen Einheit, welches so angeordnet ist, daß sich ein Molekülstapel in Richtung der kristallographischen *b*-Achse ausbildet (Abb. 45 und Abb. 46). Es entsteht also durch das zweite Molekül in der unabhängigen Einheit ein Stapelmuster, welches sonst nur bei Kristallstrukturen mit einem einzigen Molekül in der unabhängigen Einheit gefunden wird. Allerdings liegen die Diineinheiten in Stapelrichtung nicht exakt in einer Ebene, sondern bilden eine Art Faltblattstruktur aus.

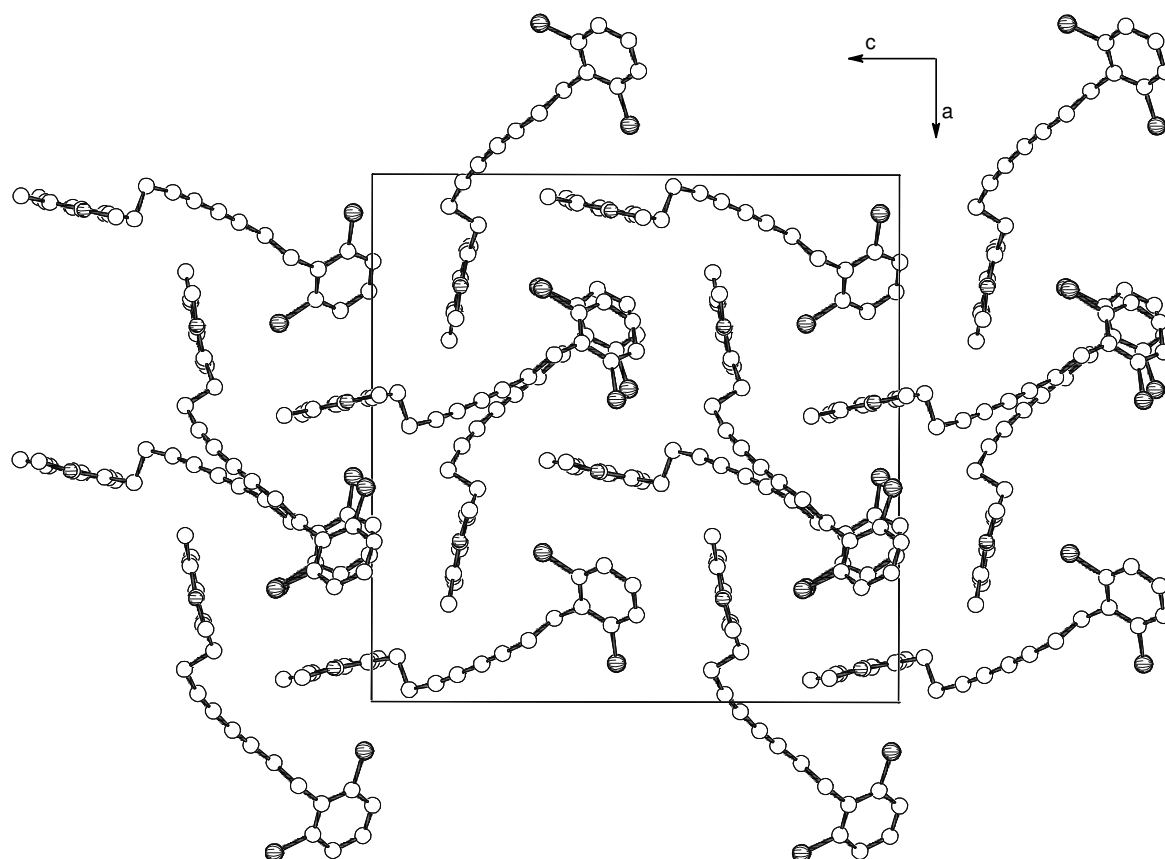


Abb. 45. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-dien **B16** entlang der kristallographischen b -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

Aufgrund dieser Packungsanordnung sind auch die Stapelparameter in b -Richtung verschieden. So erhält man einerseits für den Abstand D der potentiell reaktiven Dreifachbindungen C9...C12A einen Wert von $3.648(3) \text{ \AA}$, während der andere nahe Kontakt C9A...C12' zwischen benachbarten Dreifachbindungen einen Abstand von $D = 3.831(3) \text{ \AA}$ besitzt. Der Abstand der Moleküle im Stapel beträgt dabei $d = 4.891(3) \text{ \AA}$ beziehungsweise $d = 4.432(3) \text{ \AA}$ und der Winkel zwischen Diinstäben und Stapelachse $\gamma = 48.0(2)^\circ$ und $\gamma = 54.7(2)^\circ$. Insgesamt betrachtet sind die Parameter in Richtung der kristallographischen b -Achse für eine 1,4-Polyaddition geeignet (Tabelle 25), wengleich die Anordnung in einer faltblattartigen Struktur, die durch ein zweites unabhängiges Molekül erzeugt wird, sehr ungewöhnlich ist. Diese Stapelstruktur steht in Einklang mit den durchgeführten Bestrahlungsversuchen, die dem Octa-3,5-dien **B16** eine ausgeprägte Lichtempfindlichkeit bescheinigen, die in Kapitel 4.6 eingehend diskutiert wird.

Tabelle 25. Stapelparameter von **B16**.

Stapelrichtung	D [Å]	d [Å]	γ [°]
b -Achse (C9...C12A)	3.648(3)	4.891(3)	48.0(2)
b -Achse (C9A...C12')	3.831(3)	4.432(3)	54.7(2)
Toleranzbereich ^a	3.4–4.3	4.7–5.2	45±10

^a Bildung von all-*E*-Poly(but-1-en-3-inylen)en.

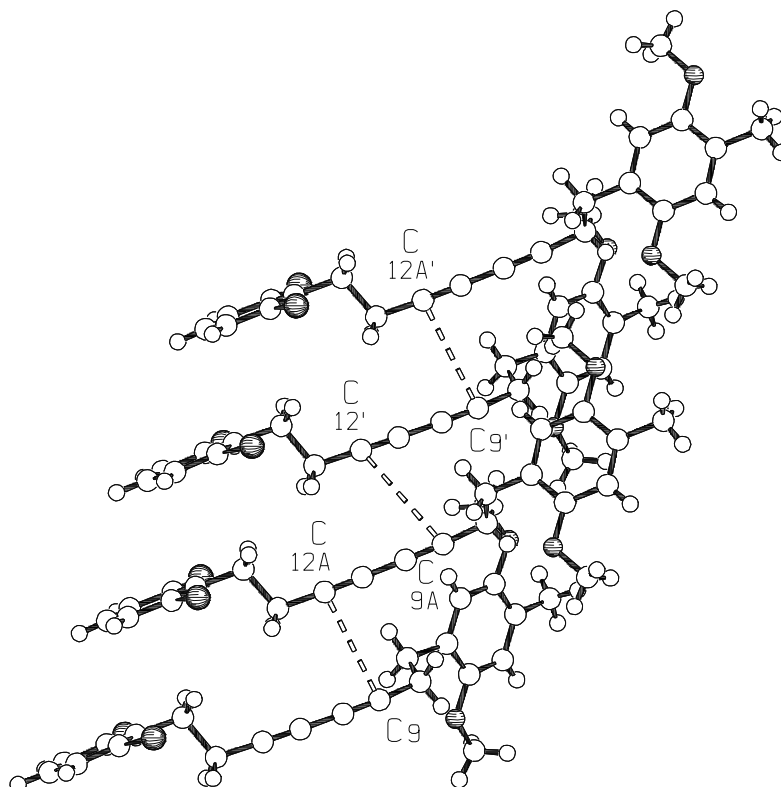


Abb. 46. Stapelstruktur von Octa-3,5-dien **B16** im Kristall entlang der b -Achse mit kurzen Abständen von $D = 3.648(3)$ Å der Atome C9, C12A, C9' und C12A' beziehungsweise $D = 3.831(3)$ Å der Atome C9A und C12' benachbarter Moleküle. Symmetrieoperationen: $(-1+x, y, z)$; $(-1+x, 1+y, z)$; $(-2+x, y, z)$.

4.5.8 Kristallstruktur von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-phenylocta-3,5-dien (**B21**)

Aus einer gesättigten Lösung von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-phenylocta-3,5-dien (**B21**) in *n*-Pentan/Diethylether (1:1) kristallisierten gelbe Nadeln. Die Kristallstrukturanalyse von **B21** (Abb. 47) ergab die triklinische Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 82). Die Gitterkonstanten betragen $a = 6.946(2)$ Å, $b = 8.755(3)$ Å, $c = 16.022(5)$ Å mit Gitterwinkeln von $\alpha =$

$77.820(7)^\circ$, $\beta = 86.170(7)^\circ$ und $\gamma = 86.946(7)^\circ$. Das Volumen der Elementarzelle liegt bei $V = 949.4(5) \text{ \AA}^3$ mit $Z = 2$ und einer berechneten Dichte von $D_{\text{calc}} = 1.23 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. Von den 6814 bis $\theta = 28^\circ$ gemessenen Reflexen wurden 4651 als unabhängig und 2147 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit 316 Variablen bis zu einem R -Wert von 0.065 und einem R_{w2} -Wert von 0.157. Die Atome C12, C13 und C14 weisen eine Lagefehlordnung (50:50%) auf. Die Schweratome mit Ausnahme von C14A wurden anisotrop und die Wasserstoffatome sowie C14A isotrop verfeinert. Lediglich die Wasserstoffatome in den Fehlordnungslagen wurden berechnet.

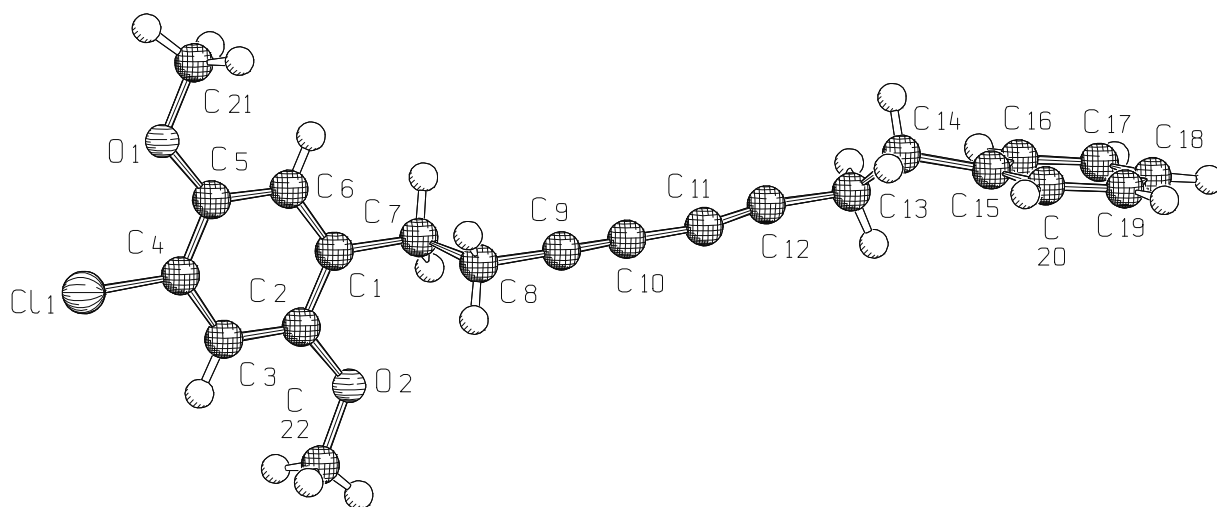


Abb. 47. Die Molekülstruktur von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (**B21**) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Schweratome numeriert.

In Octa-3,5-diin **B21** sind die Bindungslängen im Dimethoxy-substituierten Aromaten gegenüber analogen Literaturwerten^[124] nicht oder nur unwesentlich verlängert (Tabelle 26). Die Bindungslängen liegen im Bereich von 1.379–1.391(4) Å. Im Gegensatz dazu sind die Bindungslängen des aromatischen System C15 bis C20 mit Werten von 1.341–1.380(5) Å um bis zu 0.043 Å gegenüber den üblichen Literaturwerten^[112] und den entsprechenden Bindungslängen des unsubstituierten Phenylsystem von **B11** verkürzt. Besonders auffällig sind dabei die Bindungen C17-C18 und C18-C19 mit einer Länge von 1.350(5) Å beziehungsweise 1.341(5) Å. Kristallographische Untersuchungen an unterschiedlichen Modifikationen von 1,2-Diphenylethan haben allerdings gezeigt, daß eine hohe Schwankungsbreite der Bindungslängen bei einfach substituierten aromatischen Systemen nicht unüblich ist^[125]. Die übrigen beobachteten Bindungslängen von **B21** stimmen im Rahmen der angegebenen Abweichungen

mit vergleichbaren Literaturwerten überein, und auf eine Diskussion kann deshalb verzichtet werden.

Tabelle 26. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von **B21**.

	Bindungslänge [\AA]		Bindungslänge [\AA]
C11-C4	1.735(2)	C5-C6	1.380(3)
O1-C5	1.366(3)	C7-C8	1.514(4)
O1-C21	1.423(4)	C8-C9	1.477(4)
O2-C2	1.363(3)	C9-C10	1.181(3)
O2-C22	1.412(4)	C10-C11	1.378(4)
C1-C6	1.379(4)	C15-C20	1.355(5)
C1-C2	1.391(3)	C15-C16	1.365(5)
C1-C7	1.516(3)	C16-C17	1.380(5)
C2-C3	1.382(3)	C17-C18	1.350(5)
C3-C4	1.379(4)	C18-C19	1.341(5)
C4-C5	1.382(3)	C19-C20	1.365(4)

Die Innenwinkelsummen der aromatischen Systeme C1 bis C6 sowie C15 bis C20 von **B21** weisen Werte von $720.0(2)^\circ$ beziehungsweise $719.9(4)^\circ$ auf und sind somit planar (Tabelle 27). Der Phenylring C15 bis C20 zeigt dabei eine für substituierte Aromaten nicht untypische Verzerrung der Bindungswinkel^[113]. Aufgrund des positiven induktiven Effektes des Ethylensubstituenten ist der Bindungswinkel C20-C15-C16 $117.3(3)^\circ$ deutlich verkleinert. Auch der gegenüberliegende Winkel C19-C18-C17 ist mit $118.3(3)^\circ$ noch kleiner als die Winkel in unsubstituiertem Benzol. Die übrigen Winkel sind dagegen etwas aufgeweitet, so daß sich insgesamt eine fast ideale Innenwinkelsumme ergibt. Im 4-Chlor-2,5-dimethoxy-substituierten Aromaten sind die Bindungswinkel C5-O1-C21 $117.5(2)^\circ$, C2-O2-C22 $118.0(2)^\circ$, O2-C2-C3 $123.7(2)^\circ$ und O1-C5-C6 $125.6(2)^\circ$ aufgrund der 1,4-Abstoßung zwischen Methoxysubstituenten und Phenylring deutlich aufgeweitet. Während die übrigen Innenwinkel des aromatischen Systems C1 bis C6 durchaus im üblichen Bereich für einen substituierten Aromaten liegen, ist der Winkel C6-C5-C4 $117.6(2)^\circ$ im Vergleich zu den bisher diskutierten Dimethoxyverbindungen deutlich verkleinert. Aufgrund der Lagefehlordnung der Atome C12, C13 und C14 kann die Bindungsgeometrie an diesen Positionen nicht diskutiert werden.

Tabelle 27. Ausgewählte Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **B21**.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C5-O1-C21	117.5(2)	O1-C5-C4	116.8(2)
C2-O2-C22	118.0(2)	C6-C5-C4	117.6(2)
C6-C1-C2	119.0(2)	C1-C6-C5	122.1(2)
C6-C1-C7	120.8(2)	C8-C7-C1	111.9(2)
C2-C1-C7	120.2(2)	C9-C8-C7	111.8(3)
O2-C2-C3	123.7(2)	C10-C9-C8	178.1(3)
O2-C2-C1	116.1(2)	C9-C10-C11	177.6(3)
C3-C2-C1	120.1(2)	C20-C15-C16	117.3(3)
C4-C3-C2	119.2(2)	C15-C16-C17	121.2(4)
C3-C4-C5	122.0(2)	C18-C17-C16	120.3(4)
C3-C4-C11	118.6(2)	C19-C18-C17	118.3(3)
C5-C4-C11	119.5(2)	C18-C19-C20	121.8(4)
O1-C5-C6	125.6(2)	C15-C20-C19	121.0(4)
Torsionswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C22-O2-C2-C3	-5.7(4)	C2-C1-C7-C8	-78.0(4)
C21-O1-C5-C6	-2.0(4)	C1-C7-C8-C9	179.5(3)

Die Torsionswinkel C22-O2-C2-C3 $-5.7(4)^\circ$ und C21-O1-C5-C6 $-2.0(4)^\circ$ verdeutlichen, daß die beiden Methoxysubstituenten etwas aus der Phenylring-Ebene herausgedreht sind, um der 1,4-Abstoßung mit dem Phenylsystem auszuweichen. Der 2,5-Dimethoxyphenyl-Ring ist clinal zur Ethylenbrücke C7-C8 angeordnet, wie aus dem Torsionswinkel C2-C1-C7-C8 mit einem Wert von $-78.0(4)^\circ$ ersichtlich ist. Die Ethylenbrücke C7-C8 selbst nimmt mit einem Torsionswinkel C1-C7-C8-C9 $179.5(3)^\circ$ eine antiperiplanare Konformation ein.

Tabelle 28. Stapelparameter von **B21**.

Stapelrichtung	D [Å]	d [Å]	γ [°]
a -Achse	4.271(4)	6.946(4)	36.1(3)
Toleranzbereich ^a	3.4–4.3	4.7–5.2	45±10
b -Achse	8.754(4)	8.754(4)	89.3(3)
Toleranzbereich ^b	3.4–4.3	3.4–4.3	90±10

^a Bildung von all-*E*-Poly(but-1-en3-inylen)en. ^b Bildung von all-*Z*-Poly(but-1-en3-inylen)en.

Das Octa-3,5-diin **B21** weist im Kristall eine Stapelstruktur entlang der kristallographischen a -Achse auf (Abb. 48 und Abb. 49). Die Stapelparameter sind allerdings für eine 1,4-Polyaddition nicht günstig. Zwar beträgt der Abstand der potentiell reaktiven Dreifachbin-

dungen $D = 4.271(4) \text{ \AA}$ und liegt somit innerhalb des Toleranzbereichs, aber der Molekülabstand $d = 6.946(4) \text{ \AA}$ sowie der Winkel der Diinstäbe zur Stapelachse $\gamma = 36.1(3)^\circ$ lassen eine topochemische Reaktion nicht erwarten (Tabelle 28). **B21** stapelt zusätzlich noch in Richtung der kristallographischen b -Achse (Abb. 48). Auch hier ist aufgrund des Abstands der Moleküle im Stapel $d = 8.754(4) \text{ \AA}$ keine Reaktion im Kristall zu erwarten. Der Winkel zwischen Stapelachse und den Diinstäben beträgt in b -Richtung $\gamma = 89.3(3)^\circ$. Aufgrund dieser Parameter ist eine Festkörperphotoreaktion ausgeschlossen, was durch Bestrahlungsversuche bestätigt wurde (Kapitel 4.6).

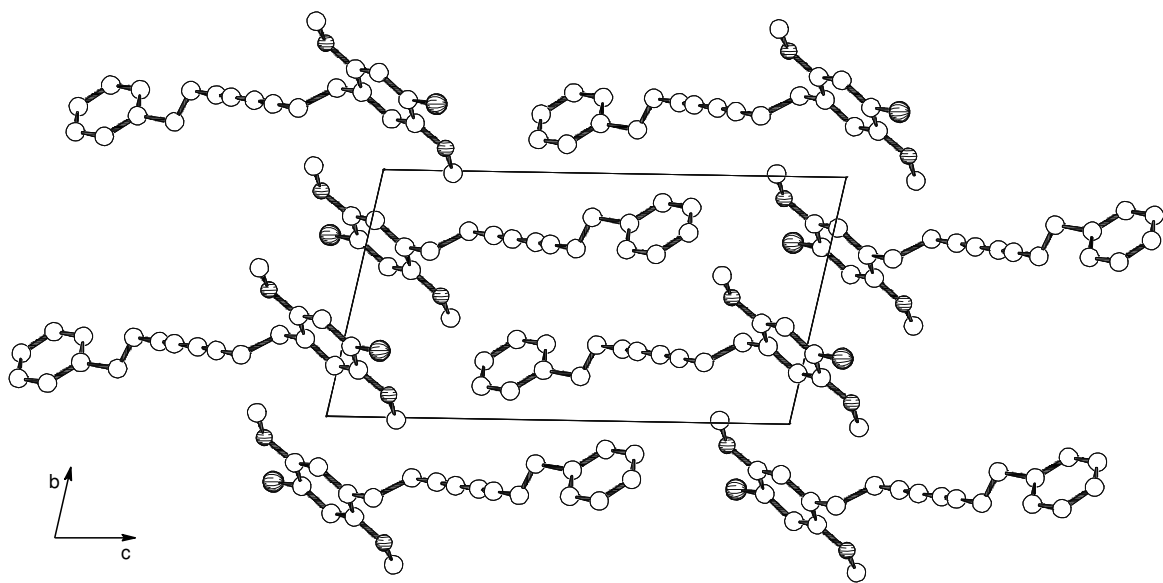


Abb. 48. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-dien **B21** entlang der kristallographischen a -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

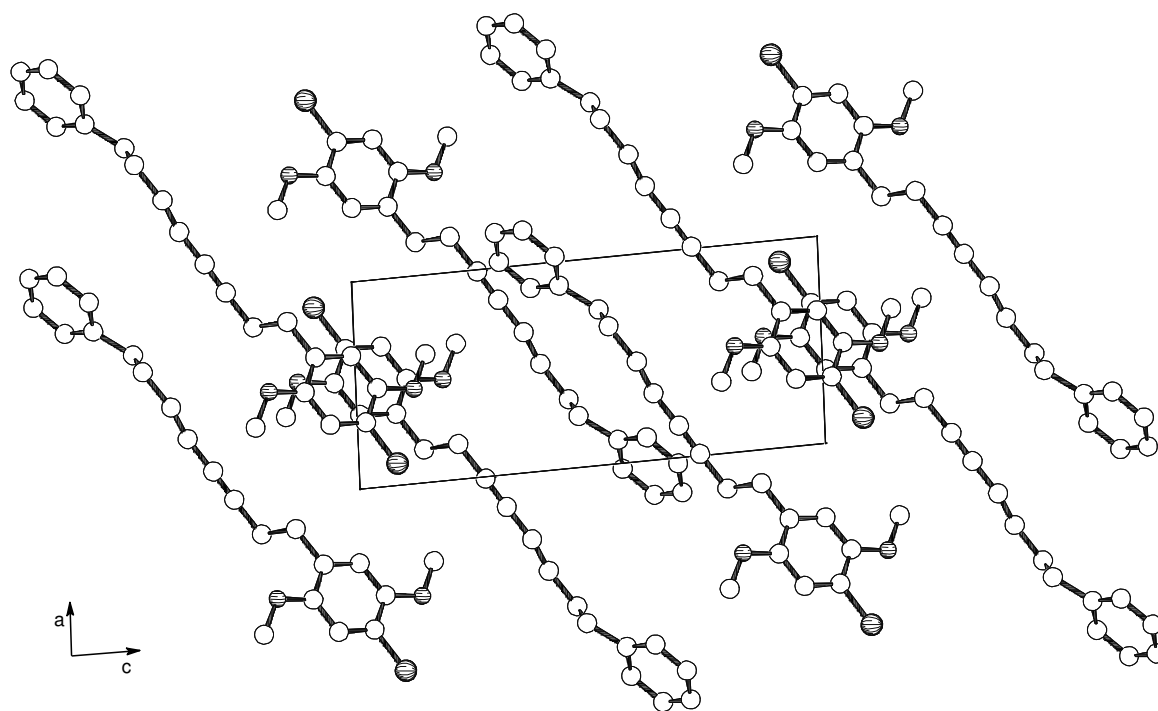


Abb. 49. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-dien **B21** entlang der kristallographischen b -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

4.5.9 Kristallstruktur von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(2-chlorphenyl)-octa-3,5-dien (**B22**)

Das 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(2-chlorphenyl)-octa-3,5-dien (**B22**) (Abb. 50) kristallisiert aus n -Hexan in Form von farblosen Säulen mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 86). Die Gitterkonstanten der triklinen Elementarzelle betragen $a = 7.491(2) \text{ \AA}$, $b = 8.677(3) \text{ \AA}$, $c = 15.314(5) \text{ \AA}$ mit Gitterwinkeln von $\alpha = 100.589(6)^\circ$, $\beta = 100.398(6)^\circ$ und $\gamma = 96.262(6)^\circ$. Damit erhält man ein Zellvolumen von $V = 951.9(5) \text{ \AA}^3$ mit $Z = 2$ und eine berechnete Dichte $D_{\text{calc}} = 1.35 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. Von den 7000 bis $\theta = 28^\circ$ gemessenen Reflexen wurden 4630 als unabhängig und 4361 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit 315 Variablen bis zu einem konventionellen R -Wert von 0.032 und einem R_{w2} -Wert von 0.088. Dabei wurden die Schweratome anisotrop und die H-Atome isotrop verfeinert.

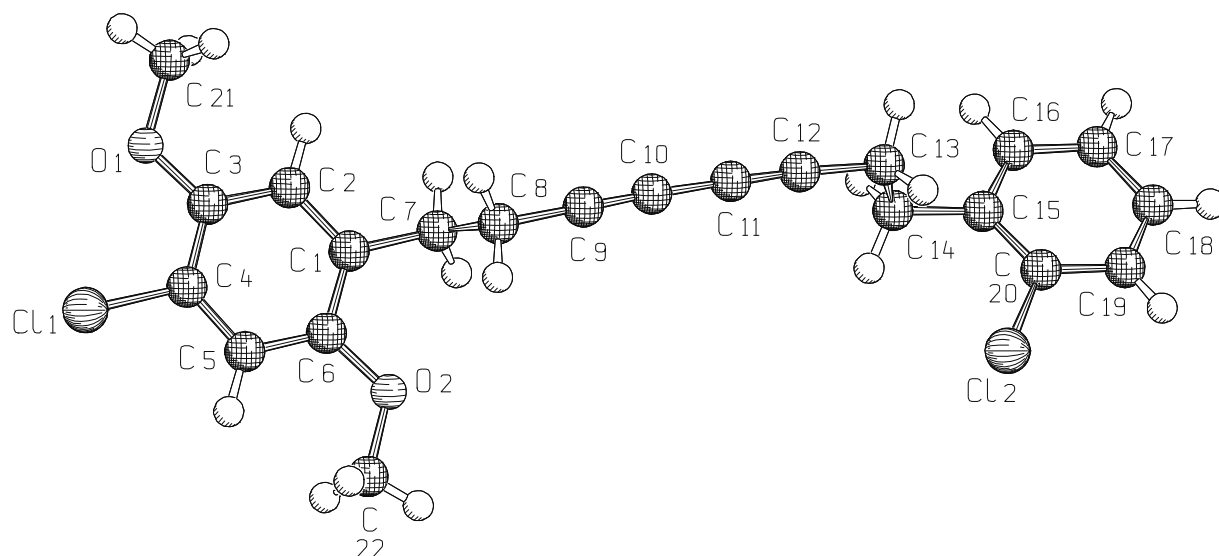


Abb. 50. Die Molekülstruktur von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(2-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (**B22**) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Schweratome nummeriert.

Die aromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen im 4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl-Substituenten von Octa-3,5-diin **B22** liegen alle im Längenbereich vergleichbarer Verbindungen der Literatur^[124] (Tabelle 29). Während die Bindungen C1-C2 und C4-C5 1.389(2) Å beziehungsweise 1.386(2) Å lang sind, weisen die übrigen Bindungslängen Werte von 1.393–1.398(2) Å auf. Im 2-Chlor-substituierten Phenylsystem C15 bis C20 sind die Bindungen C15-C20 mit 1.394(2) Å und C15-C16 mit 1.397(2) Å um bis zu 0.014 Å länger als die übrigen aromatischen Ringbindungen. Diese Bindungsverlängerung findet man ebenfalls bei Verbindungen mit vergleichbarem Substitutionsmuster in der Literatur^[126]. Auch die restlichen Bindungslängen stimmen im Rahmen der angegebenen Abweichungen mit vergleichbaren Literaturwerten^[112] überein.

Die beiden aromatischen Systeme von Octa-3,5-diin **B22** besitzen jeweils Innenwinkelsummen von 720.0(1)° und sind daher planar (Tabelle 30). Die beiden Chlorsubstituenten bewirken aufgrund ihres negativen induktiven Effektes an ihrer Substitutionsposition eine Aufweitung des entsprechenden Innenwinkels C5-C4-C3 und C19-C20-C15 auf 122.1(1)° beziehungsweise 122.6(1)°. Die übrigen Innenwinkel der beiden aromatischen Systeme zeigen durchweg Abweichungen vom Idealwert von 120° für unsubstituiertes Benzol. So zeigen die Innenwinkel des 4-Chlor-2,5-dimethoxy-substituierten Phenylrings C1 bis C6 Werte im Bereich von 117.8–122.1(1)°, während die Innenwinkel des aromatischen Systems C15 bis C20 Werte von 116.7(1)° bis 122.6(1)° aufweisen. Die 1,4-Abstoßung zwischen den beiden Me-

thoxysubstituenten und dem Phenylring C1 bis C6 führt zu einer Aufweitung der Bindungswinkel C3-O1-C21 und C6-O2-C22 auf $116.8(1)^\circ$ beziehungsweise $117.5(1)^\circ$. Auch die entsprechenden Bindungswinkel zwischen den Sauerstoffatomen und dem Phenylring O1-C3-C2 $124.6(1)^\circ$ sowie O2-C6-C5 $123.8(1)^\circ$ sind aufgrund dieser repulsiven Wechselwirkung aufgeweitet. Die Abstoßung zwischen dem Chloratom C12 und dem Methylenkohlenstoff C14 [C12...C14 3.083(2) Å] bewirkt eine Aufweitung des Winkels C20-C15-C14 auf $122.7(1)^\circ$. Die Hexa-2,4-diin-Einheit C8 bis C13 ist mit Bindungswinkeln von 176.3 – $179.0(1)^\circ$ nahezu linear. Die übrigen Bindungswinkel von **B22** weisen keine untypischen Werte auf.

Tabelle 29. Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **B22**.

	Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]
C11-C4	1.739(1)	C8-C9	1.461(2)
C12-C20	1.744(1)	C9-C10	1.199(2)
O1-C3	1.362(1)	C10-C11	1.377(2)
O1-C21	1.430(1)	C11-C12	1.201(2)
O2-C6	1.366(1)	C12-C13	1.461(2)
O2-C22	1.423(1)	C13-C14	1.539(2)
C1-C2	1.389(2)	C14-C15	1.503(1)
C1-C6	1.398(2)	C15-C20	1.394(2)
C1-C7	1.505(2)	C15-C16	1.397(2)
C2-C3	1.394(2)	C16-C17	1.385(2)
C3-C4	1.393(2)	C17-C18	1.383(2)
C4-C5	1.386(2)	C18-C19	1.388(2)
C5-C6	1.393(2)	C19-C20	1.384(2)
C7-C8	1.534(2)		

Aufgrund der 1,4-Abstoßung ist der Methoxysubstituent C21-O1 aus der Phenylring-Ebene herausgedreht, wie der Torsionswinkel C21-O1-C3-C2 $-5.8(2)^\circ$ zeigt (Tabelle 30). Im Gegensatz dazu liegt der zweite Methoxysubstituent C22-O2, wie der Torsionswinkel C22-O2-C6-C5 $0.3(2)^\circ$ verdeutlicht, ungefähr in der Phenylring-Ebene. Dies erklärt auch, weshalb der Bindungswinkel C3-O1-C21 mit $116.8(1)^\circ$ kleiner ist als C6-O2-C22 mit $117.5(1)^\circ$. Im 2-Chlorphenyl-Substituenten von Octa-3,5-diin **B22** bewirkt die repulsive Wechselwirkung zwischen dem Chloratom C12 und dem Kohlenstoffatom C14 der Ethylenbrücke, daß der Phenylring gegenüber der Ethyleneinheit leicht verkippt angeordnet ist. Dies wird an dem Torsionswinkel C14-C15-C20-C12 deutlich, der einen Wert von $5.2(1)^\circ$ aufweist. Die beiden Ethylenbrücken sind aufgrund der Torsionswinkel C6-C1-C7-C8 mit $-80.0(1)^\circ$ und C13-C14-

C15-C20 mit $81.7(1)^\circ$ clinal zu den entsprechenden Phenylringen angeordnet. Die Ethylenbrücke C7-C8 weist dabei eine antiperiplanare Konformation auf, wie aus dem Torsionswinkel C1-C7-C8-C9 $178.1(1)^\circ$ ersichtlich ist. Die Ethylenbrücke C13-C14 ist aufgrund des Torsionswinkels C12-C13-C14-C15 $-172.6(1)^\circ$ leicht anticlinal eingestellt.

Tabelle 30. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] und Torsionswinkel [$^\circ$] von **B22**.

Bindungswinkel [$^\circ$]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
C3-O1-C21	116.8(1)	C9-C8-C7	110.9(1)
C6-O2-C22	117.5(1)	C10-C9-C8	176.3(1)
C2-C1-C6	119.1(1)	C9-C10-C11	178.3(1)
C2-C1-C7	120.3(1)	C12-C11-C10	179.0(1)
C6-C1-C7	120.7(1)	C11-C12-C13	176.9(1)
C1-C2-C3	121.6(1)	C12-C13-C14	112.5(1)
O1-C3-C4	117.6(1)	C15-C14-C13	110.4(1)
O1-C3-C2	124.6(1)	C20-C15-C16	116.7(1)
C4-C3-C2	117.8(1)	C20-C15-C14	122.7(1)
C5-C4-C3	122.1(1)	C16-C15-C14	120.6(1)
C5-C4-C11	118.8(1)	C17-C16-C15	121.8(1)
C3-C4-C11	119.1(1)	C18-C17-C16	119.8(1)
C4-C5-C6	118.9(1)	C17-C18-C19	120.2(1)
O2-C6-C5	123.8(1)	C20-C19-C18	118.9(1)
O2-C6-C1	115.7(1)	C19-C20-C15	122.6(1)
C5-C6-C1	120.5(1)	C19-C20-C12	117.7(1)
C1-C7-C8	112.3(1)	C15-C20-C12	119.7(1)
Torsionswinkel [$^\circ$]		Torsionswinkel [$^\circ$]	
C21-O1-C3-C2	-5.8(2)	C12-C13-C14-C15	-172.6(1)
C22-O2-C6-C5	0.3(2)	C13-C14-C15-C20	81.7(1)
C6-C1-C7-C8	-80.0(1)	C14-C15-C20-C12	5.2(1)
C1-C7-C8-C9	178.1(1)		

Tabelle 31. Stapelparameter von **B22**.

Stapelrichtung	D [\AA]	d [\AA]	γ [$^\circ$]
a -Achse	4.705(2)	7.491(2)	31.8(1)
Toleranzbereich ^a	3.4–4.3	4.7–5.2	45 \pm 10
b -Achse	8.677(2)	8.677(2)	77.6(1)
Toleranzbereich ^b	3.4–4.3	3.4–4.3	90 \pm 10

^a Bildung von all-*E*-Poly(but-1-en3-inylen)en. ^b Bildung von all-*Z*-Poly(but-1-en3-inylen)en.

In Analogie zu **B21** kristallisiert Octa-3,5-diin **B22** in einer Stapelstruktur sowohl entlang der kristallographischen a -Achse, als auch in b -Richtung (Abb. 51 und Abb. 52). Auch hier liegen die Stapelparameter ausserhalb des topochemisch relevanten Toleranzbereichs (Tabelle 31). In Richtung der a -Achse beträgt der Abstand der potentiell reaktiven Dreifachbindungen $D = 4.705(2) \text{ \AA}$, der Abstand der Moleküle zueinander $d = 7.491(2) \text{ \AA}$ und der Winkel zwischen Stapelachse und Diinstäben $\gamma = 31.8(1)^\circ$. In Richtung der kristallographischen b -Achse beträgt der Abstand der Moleküle untereinander $d = 8.677(2) \text{ \AA}$ und der Winkel zwischen Stapelachse und Molekülachse $\gamma = 77.6(1)^\circ$. Diese kristallographische Untersuchung bestätigt die durchgeführten topochemischen Versuche in Kapitel 4.6, die im Falle von **B22** keine Festkörperphotoreaktivität ergaben.

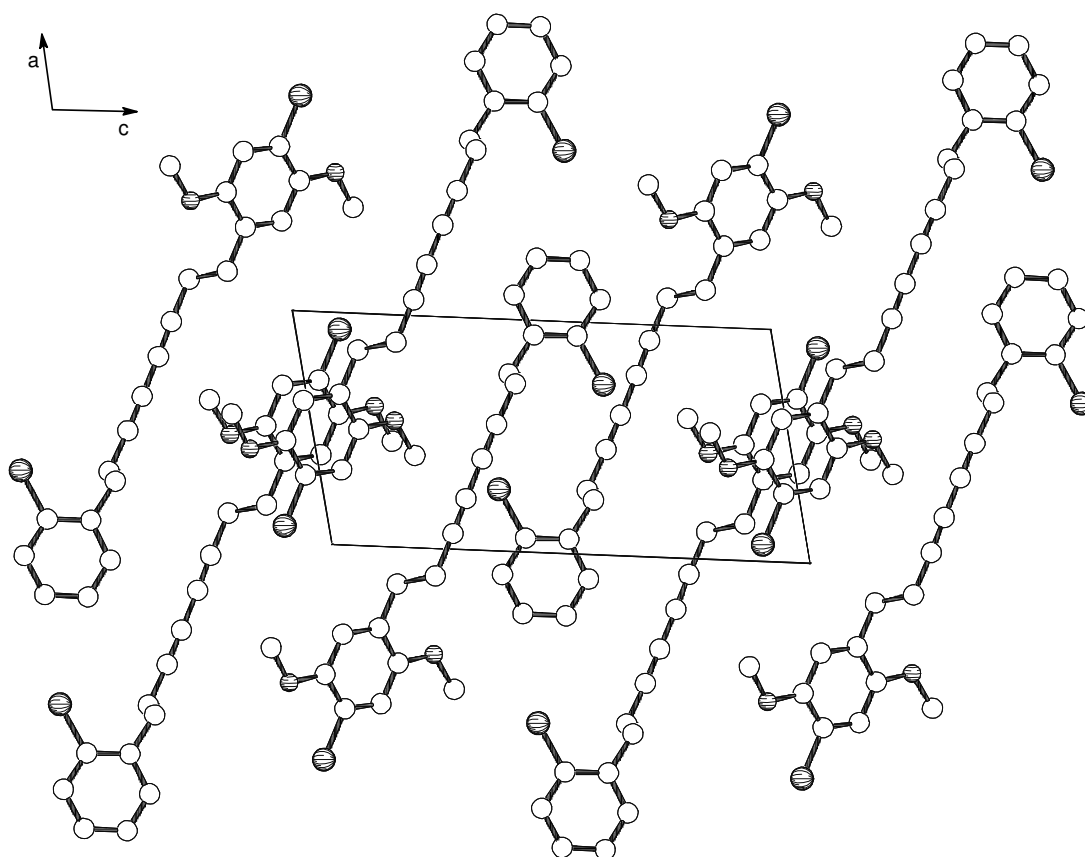


Abb. 51. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-diin **B22** entlang der kristallographischen b -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

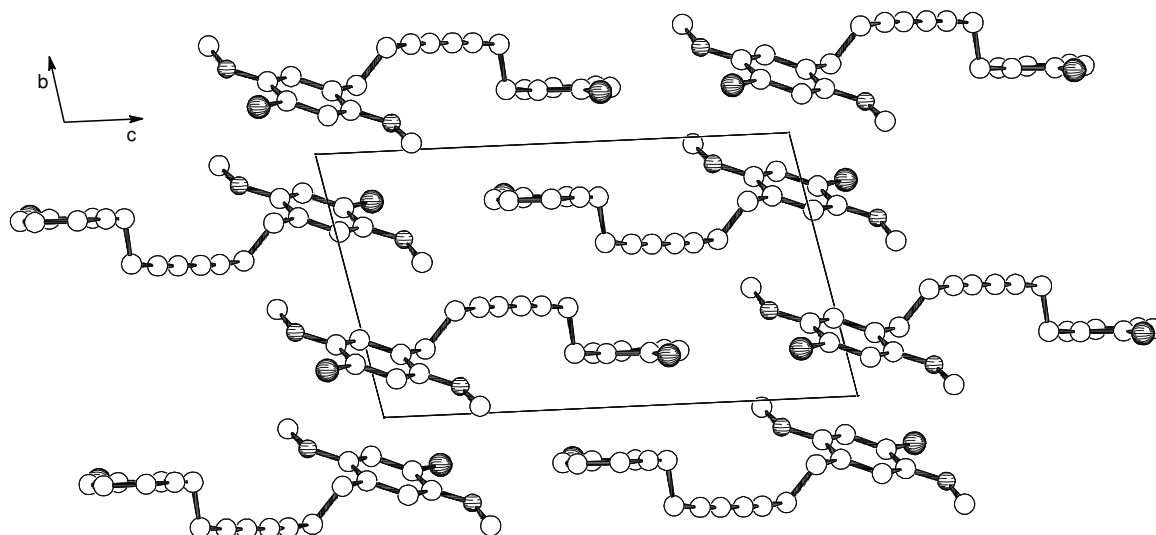


Abb. 52. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-diin **B22** entlang der kristallographischen a -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

4.6 Topochemie der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene

Aus den in Kapitel 4.5.3 bis Kapitel 4.5.9 diskutierten Kristallstrukturanalysen der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene lassen sich Rückschlüsse auf die topochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen ziehen. Aufgrund der erhaltenen Daten kann man nur im Fall von **B14** und **B16** eine topochemische 1,4-Polyaddition erwarten (Tabelle 32). Die gefundenen Werte für den Abstand der potentiell reaktiven Dreifachbindungen D und den Abstand benachbarter Dialkineinheiten d liegen sehr gut innerhalb des Toleranzbereichs. Nur die Winkel γ zwischen Dialkineinheiten und Stapelachse zeigen Werte, die zum Teil ausserhalb des Toleranzbereichs liegen. Die Toleranzbereiche sind jedoch nicht genau abgegrenzt. Es wurden bereits 1,4-Polyadditionen mit Winkelabweichungen von mehr als 15° beobachtet^[74]. Die Initiierung der topochemischen 1,4-Polyaddition kann im allgemeinen sowohl durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht als auch durch thermische Belastung der Substanzprobe erfolgen.

Tabelle 32. Zusammenfassung der Stapelparameter der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene **B14** und **B16**.

	D [Å]	d [Å]	γ [°]
B14	4.211(2)	4.647(2)	59.4(2)
B16 (C9...12A)	3.648(3)	4.891(3)	48.0(2)
B16 (C9A...C12)	3.831(3)	4.432(3)	54.7(2)
Toleranzbereich ^a	3.4–4.3	4.7–5.2	45±10

^a Bildung von all-*E*-Poly(but-1-en3-inylen)en.

Die Bestrahlung der feingepulverten Substanzproben der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene **B13** bis **B22** erfolgte unter Kühlung bei 20 °C und mit verschiedenen Wellenlängen ($\lambda_{\max} = 254, 300$ und 350 nm). Die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente sind in Tabelle 33 zusammengefasst. Nach einer Bestrahlungsdauer von 24 Stunden mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 254$ – 300 nm zeigen die Octa-3,5-diene **B11**, **B15**, **B21**, **B22** und **B23** keine Farbänderung und die massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen keine Produkte einer Festkörperphotoreaktion. Dies bestätigt die Ergebnisse der kristallographischen Untersuchungen von **B11**, **B21**, **B22** und **B23**. Hier wurden keine geeignete Packungsanordnungen im Kristall gefunden, die eine topochemische 1,4-Polyaddition ermöglichen.

Tabelle 33. Daten der Bestrahlungsexperimente ($\lambda_{\max} = 254$ – 300 nm) der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene **B11** bis **B26**.

	Eduktfarbe	Produktfarbe	n^a
B11	farblos	farblos	1
B13	farblos	rot	1–7
B14	farblos	violett	1–3
B15	farblos	farblos	1
B16	farblos	rot	1–4
B21	farblos	farblos	1
B22	farblos	farblos	1
B23	farblos	farblos	1
B24	farblos	gelb	1–2
B26	farblos	gelb	1–2

^a Nach Bestrahlung im Massenspektrum beobachtete Oligomere $[M]_n^+$.

Aufgrund der beobachteten Farbveränderung und den massenspektrometrischen Untersuchungen kann im Fall von **B24** und **B26** von einer Photoreaktivität unter Bildung von Dime-

ren oder Oligomeren ausgegangen werden. Allerdings läßt sich anhand der gewonnenen Daten keine eindeutige Aussage über die Kettenlänge und Konstitution der gebildeten Oligomere treffen. Die 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diine **B13**, **B14** und **B16** zeigen dagegen eine sehr starke Farbänderung nach rot beziehungsweise violett. Diese Farbreaktion bei der Bestrahlung ist charakteristisch für eine topochemische 1,4-Polyaddition unter Bildung von Poly(but-1-en-3-inylen)en (Abb. 53). Anhand der Korrelation zwischen Farbe des Polymers und der Konjugationslänge erhält man für diese Verbindungen eine Mindestkettenlänge für **B13** und **B16** von $n > 10$ beziehungsweise für **B14** von $n > 40$. Allerdings handelt es sich dabei nur um eine grobe Abschätzung, da bei der Berechnung der Konjugationslänge weder die ursprüngliche Absorption des Monomers noch die Effekte der Substituenten auf die Farbigkeit des Polymers berücksichtigt werden.

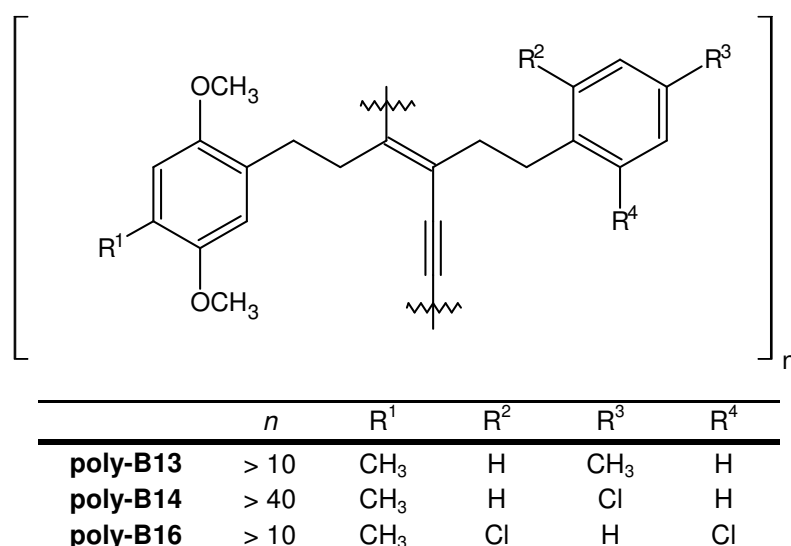


Abb. 53. Strukturformel der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Poly(but-1-en-3-inylen)e.

Die Bestrahlungsprodukte liefern im MS-Experiment aufgrund der bekannten Schwerlöslichkeit der Poly(but-1-en-3-inylen)e nur Signale bis maximal $n = 7$ (Abb. 54). Das Ergebnis des Bestrahlungsexperiments von **B13** widerspricht den Ergebnissen aus den kristallographischen Studien für diese Verbindung, die keine geeigneten Kontakte für eine topochemische 1,4-Polyaddition ergeben haben. Allerdings zeigte der bei der Kristallstrukturanalyse vermessene Einkristall bei der Bestrahlung mit $\lambda_{\text{max}} = 254\text{--}300$ nm nur eine sehr geringe Farbänderung. Diese Beobachtung kann unterschiedliche Gründe haben. Einerseits könnten die Unterschiede in der Festkörperphotoreaktivität der beiden untersuchten Substanzproben darauf zurückzuführen sein, daß Octa-3,5-diin **B13** polymorph ist. Andererseits wurden die Substanzproben vor der Bestrahlung fein gepulvert, so daß die beobachtete Diskrepanz auch auf eine Oberflä-

chenreaktion hindeuten kann. Allerdings ist eine abschließende Klärung des Phänomens anhand der vorliegenden experimentellen Daten nicht möglich. Bei der vierundzwanzigstündigen Bestrahlung der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene **B11** bis **B26** mit $\lambda_{\max} = 350$ nm zeigt lediglich **B14** eine leichte Blaufärbung. Die übrigen Derivate zeigen dagegen genau wie bei thermischer Belastung keine Farbveränderung. Eine Festkörperreaktion kann daher unter diesen Bedingungen (Bestrahlung mit $\lambda_{\max} = 350$ nm oder thermische Belastung) ausgeschlossen werden.

Nach Extraktion mit Essigsäureethylester erhält man die nun roten beziehungsweise orangefarbenen Polymere in Ausbeuten von 11–58%. Die Ausbeuten korrelieren mit dem Grad der Polymerisation. So ist die Ausbeute von **poly-B14** deutlich höher als die der beiden anderen Bestrahlungsprodukte. Der Farbumschlag nach rot beziehungsweise orange bei der Isolierung der Polymere ist für Poly(but-1-en-3-inylen)e nicht ungewöhnlich. Durch die Auflösung des Kristallverbands werden konformative Spannungen des chromophoren Polymerrückgrats abgebaut und so der Absorptionsbereich des Polymers verschoben^[92, 93, 127].

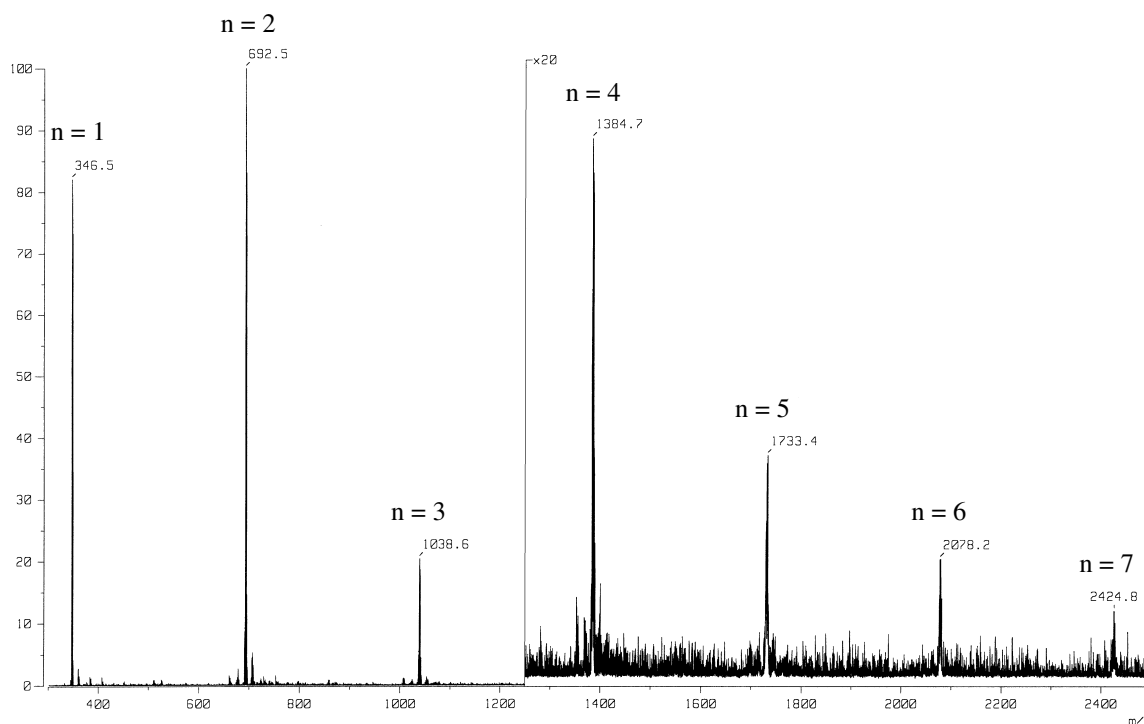


Abb. 54. FD-Massenspektrum der Oligomeren $[M]_n^+$ ($n = 1-7$) von Octa-3,5-dien **B13** nach der Bestrahlung mit $\lambda_{\max} = 254-300$ nm.

4.7 Synthese, Eigenschaften und Kristallstrukturanalysen der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine

4.7.1 Synthese der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine

Die Synthese der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine erfolgt durch Oxidation der entsprechenden 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diine mit Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) in Acetonitril bei 0 °C und einer Reaktionszeit von 30 Minuten (Abb. 55)^[110, 111].

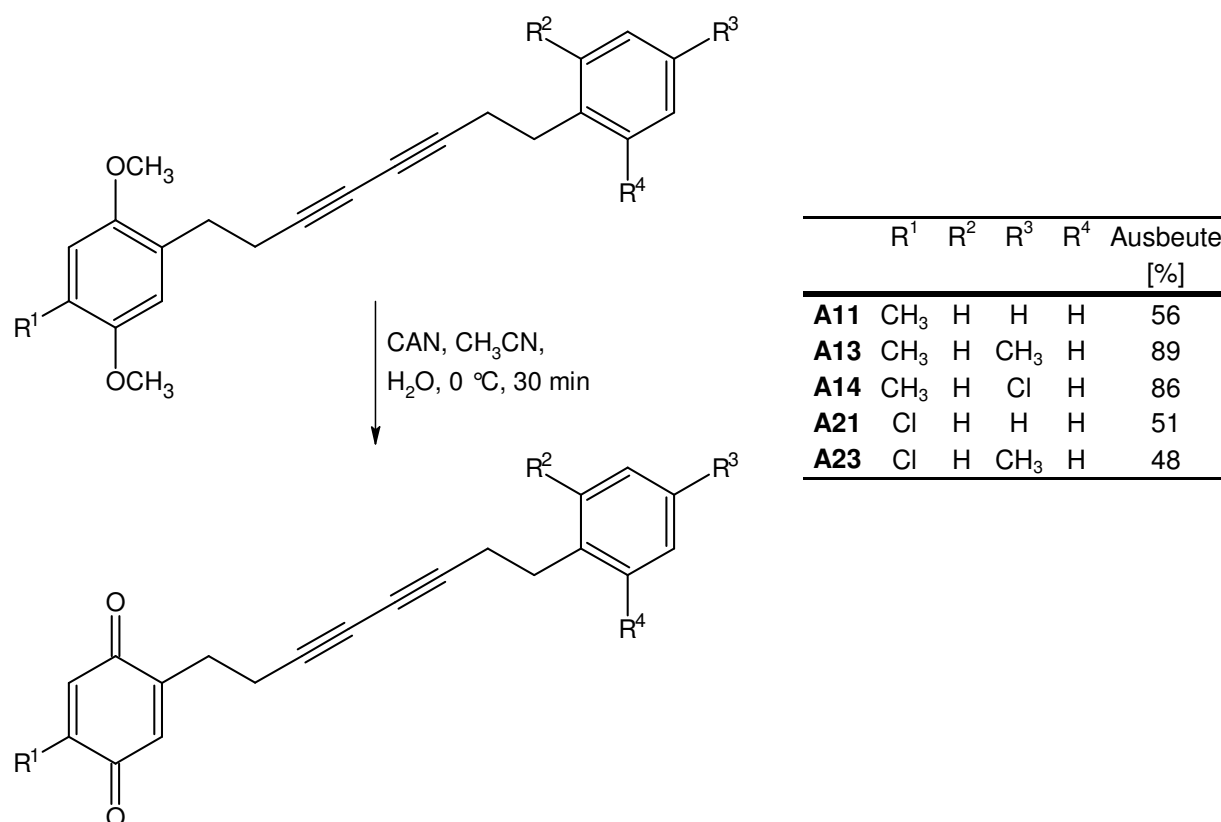


Abb. 55. Synthese der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine.

Nach Umkristallisation erhält man die hellgelben bis orangefarbenen Chinon-substituierten Octa-3,5-diine in Ausbeuten zwischen 48% und 89%. Alternative Oxidationsmethoden zur Herstellung von Chinonen^[128-133] führten überhaupt nicht oder nur in geringen Ausbeuten zur Bildung der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine. Die Oxidation mit CAN reagiert sehr empfindlich auf eine Variation der Reaktionsbedingungen. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Eduktkonzentration von ungefähr 30 mM in Acetonitril erzielt. Im Gegensatz zu früheren Forschungen mit Butenyl-substituierten Chinonen^[134] liefert die Reaktion in Dioxan bei

Raumtemperatur nicht die gewünschten Produkte. Zur weiteren Ausbeutensteigerung ist es wichtig eine möglichst konzentrierte Lösung von CAN in Wasser zu verwenden.

Die Oxidation mit CAN läuft nach einem EC-Mechanismus ab, wie in Abb. 56 am Beispiel von 1,4-Dimethoxybenzol dargestellt^[135, 136].

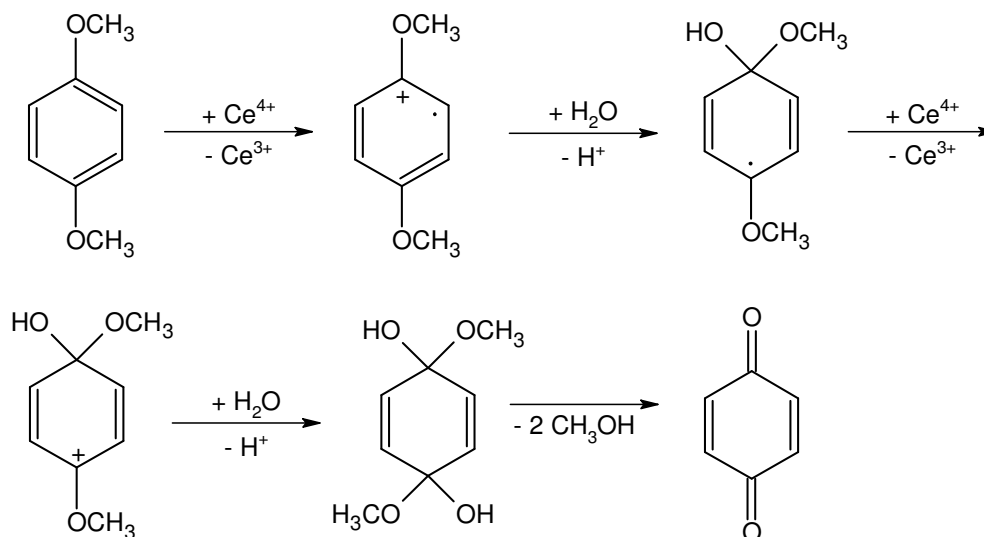


Abb. 56. Mechanismus der Oxidation von 1,4-Dimethoxybenzol mit CAN.

Für einen reibungslosen Ablauf der Oxidation ist auch das Vorhandensein eines Substituenten R^1 (zum Beispiel Chlor oder Methyl) essentiell, da sonst in hohem Maße durch Radikalkuppelung Biphenylene und Folgeprodukte entstehen^[129, 137, 138].

4.7.2 Versuche zur Synthese von N,N'-Dicyan[1,4]chinondiimin-substituierten Octa-3,5-diinen

Die Versuche zur Herstellung von N,N'-Dicyan[1,4]chinondiimin-substituierten Octa-3,5-diinen aus den entsprechenden Chinon-substituierten Derivaten mit Titan-tetrachlorid und N,N'-Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid (BTSC) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen^[139] zeigten, daß die Chinon-substituierten Octa-3,5-diine sehr empfindlich auf die verwendeten Reagenzien reagieren und aus diesem Grund in massenspektrometrischen Untersuchungen keine der gewünschten Reaktionsprodukte nachgewiesen werden konnten (Abb. 57).

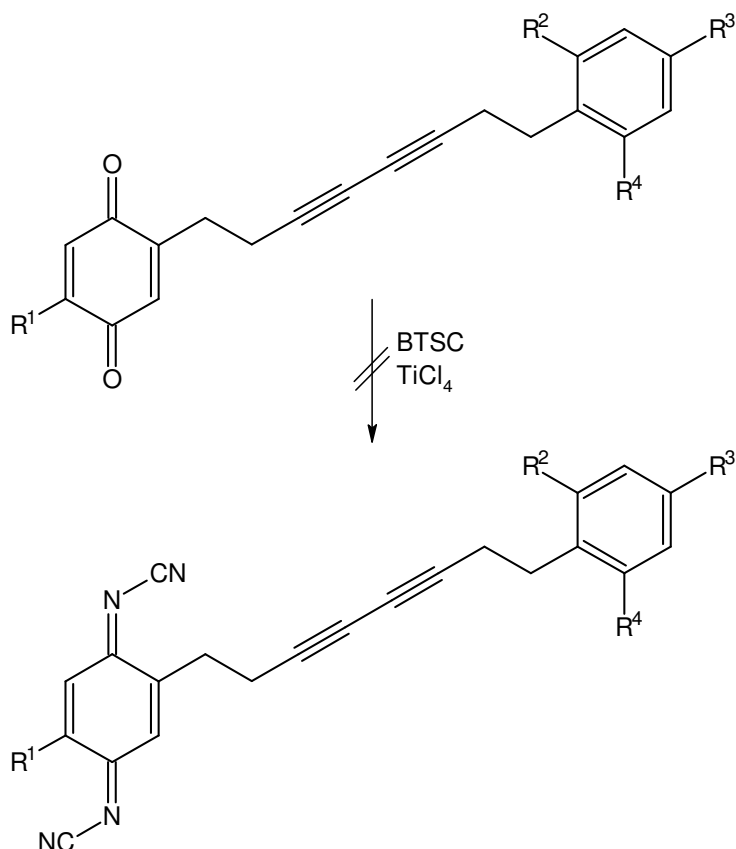


Abb. 57. Reaktionsschema zur Darstellung von N,N'-Dicyan[1,4]chinondiimin-substituierten Octa-3,5-diinen.

4.7.3 Kernresonanz- und infrarotspektroskopische sowie massenspektrometrische Daten der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine sind in Tabelle 34 zusammengestellt. Die olefinischen Protonen H¹ und H² (Abb. 58) des Chinon-systems zeigen Signale im Bereich von $\delta = 6.58\text{--}6.99$. Die chemischen Verschiebungen und die Multiplizität der Protonensignale hängen dabei von der Art des Substituenten R¹ ab. Für den schwächer abschirmenden Chlorsubstituenten erhält man für H¹ Singulettssignale bei $\delta = 6.98\text{--}6.99$ und für die Protonen H² Signale im Bereich von $\delta = 6.79\text{--}6.81$. Durch die Fernkopplung mit H³ spalten die Protonensignale von H² stets in ein Triplett mit ⁴J-Kopplungskonstanten von 1.1–1.5 Hz auf. Für R¹ = CH₃ liegen die Signale von H¹ bei $\delta = 6.58$ und spalten sich dabei aufgrund der Fernkopplung mit den Methylprotonen des Substituenten zu einem Quartett mit einer Kopplungskonstanten von 1.5 Hz auf. Die Protonensignale von H² zeigen mit Ausnahme von **A11** auch bei R¹ = CH₃ ein Triplett mit Kopplungskonstanten von 1.1 Hz, werden aber aufgrund der stärkeren Abschirmung des Methylsubstituen-

ten hochfeldverschoben und ergeben chemische Verschiebungen von $\delta = 6.63$. Die Signale der Methylenprotonen H^3 liegen mit Werten von $\delta = 2.58$ – 2.66 um etwa 0.2 – 0.3 ppm niedriger als die entsprechenden Werte der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene. Dies ist auf die etwas stärkere entschirmende Wirkung des Phenylrings aufgrund von Ringstromeffekten zurückzuführen. Die Protonensignale von H^4 und H^5 liegen aufgrund ihrer ähnlichen elektronischen Umgebung im selben Bereich von $\delta = 2.46$ – 2.54 und können daher nicht differenziert werden. Die Protonen H^6 bilden bei $\delta = 2.77$ – 2.81 aufgrund der vicinalen Kupplung mit H^5 stets Triplets mit Kopplungskonstanten von 7.4 – 7.5 Hz.

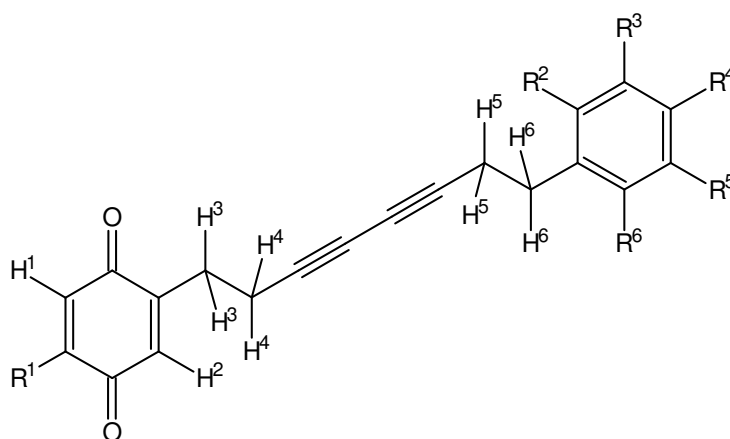


Abb. 58. Bezifferung der Protonen der Chinon-substituierten Octa-3,5-diene.

Die Signale der aromatischen Protonen R^2 bis R^6 liegen im Bereich von $\delta = 7.07$ – 7.31 . Die parasubstituierten Derivate **A13** und **A23** zeigen anstatt der erwarteten Aufspaltung in zwei Dubletts für die Protonen R^2 , R^3 , R^5 und R^6 nur ein einziges Signal bei $\delta = 7.07$ – 7.09 . Diese zufällige Isochronie kommt, wie bereits bei den 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-dienen erwähnt, durch Lösungsmittelleffekte bei der Verwendung von d^1 -Chloroform als Lösungsmittel zustande. Die Dubletts der aromatischen Protonen bei **A14** weisen Signallagen von $\delta = 7.11$ – 7.25 und Kopplungskonstanten von 8.5 Hz auf.

Tabelle 34. ^1H -chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten der Chinon-substituierten Octa-3,5-diene in CDCl_3 .

	A11 $\text{R}^1 = \text{CH}_3$	A13 $\text{R}^1, \text{R}^4 = \text{CH}_3$	A14 $\text{R}^1 = \text{CH}_3,$ $\text{R}^4 = \text{Cl}$	A21 $\text{R}^1 = \text{Cl}$	A23 $\text{R}^1 = \text{Cl},$ $\text{R}^4 = \text{CH}_3$
R^1	2.03 d $^4J = 1.5 \text{ Hz}$	2.04 s	2.04 s	–	–
R^2	7.17–7.31 m	7.08 s	7.11 d $^3J = 8.5 \text{ Hz}$	7.16–7.31 m	7.09 s
R^3	7.17–7.31 m	7.07 s	7.25 d $^3J = 8.5 \text{ Hz}$	7.16–7.31 m	7.08 s
R^4	7.17–7.31 m	2.31 s	–	7.16–7.31 m	2.31 s
R^5	7.17–7.31 m	7.07 s	7.25 d $^3J = 8.5 \text{ Hz}$	7.16–7.31 m	7.08 s
R^6	7.17–7.31 m	7.08 s	7.11 d $^3J = 8.5 \text{ Hz}$	7.16–7.31 m	7.09 s
H^1	6.58 q $^4J = 1.5 \text{ Hz}$	6.58 q $^4J = 1.5 \text{ Hz}$	6.58 q $^4J = 1.5 \text{ Hz}$	6.98 s	6.99 s
H^2	6.63 s	6.63 t $^4J = 1.1 \text{ Hz}$	6.63 t $^4J = 1.1 \text{ Hz}$	6.79 t $^4J = 1.1 \text{ Hz}$	6.81 t $^4J = 1.5 \text{ Hz}$
H^3	2.56–2.63 m	2.58–2.63 m	2.58–2.63 m	2.61–2.66 m	2.65 t $^3J = 7.8 \text{ Hz}$
H^4	2.48–2.54 m	2.46–2.53 m	2.50 t $^3J = 7.2 \text{ Hz}$	2.52 t $^3J = 7.4 \text{ Hz}$	2.48–2.55 m
H^5	2.48–2.54 m	2.46–2.53 m	2.50 t $^3J = 7.2 \text{ Hz}$	2.52 t $^3J = 7.4 \text{ Hz}$	2.48–2.55 m
H^6	2.81 t $^3J = 7.4 \text{ Hz}$	2.77 t $^3J = 7.5 \text{ Hz}$	2.77 t $^3J = 7.5 \text{ Hz}$	2.81 t $^3J = 7.4 \text{ Hz}$	2.78 t $^3J = 7.4 \text{ Hz}$

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Chinon-substituierten Octa-3,5-diene zeigen für die beiden Carbonyl-Kohlenstoffzentren C^3 und C^6 (Abb. 59) eine charakteristische Tieffeldverschiebung auf $\delta = 179.4\text{--}187.9$ (Tabelle 35). Dabei sind die chemischen Verschiebungen für C^3 bei den chloresubstituierten Derivaten im Vergleich zu den Methylsubstituierten um ungefähr 8.0 ppm zu höherem Feld verschoben. Die übrigen Kohlenstoffatome des Chinonsystems liegen zusammen mit den aromatischen Kohlenstoffatomen C^{16} bis C^{21} im Bereich von $\delta = 126.5\text{--}147.3$ und können aufgrund der relativ dichten Signallage nicht eindeutig zugeordnet werden.

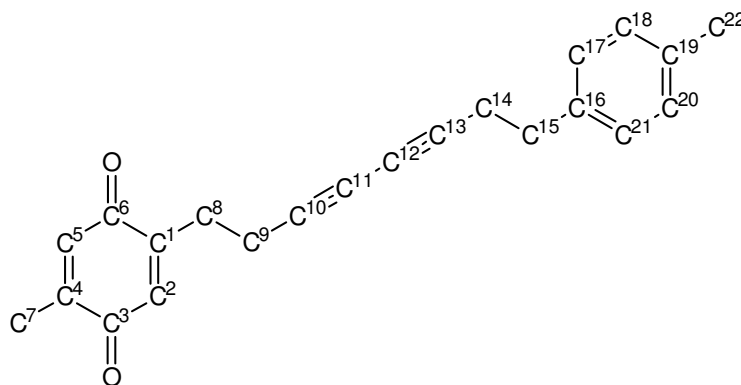


Abb. 59. Bezifferung der Kohlenstoffatome der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine.

Die chemischen Verschiebungen der Methylen-Kohlenstoffzentren C^8 und C^{15} beziehungsweise C^9 und C^{14} liegen bei $\delta = 27.9\text{--}34.6$ und $\delta = 18.0\text{--}21.6$. Für die Signale der Diin-Kohlenstoffatome C^{10} bis C^{13} beobachtet man Verschiebungen von $\delta = 74.5\text{--}78.8$ beziehungsweise $\delta = 65.4\text{--}67.5$. Sie liegen somit ebenso wie die Methylen-Kohlenstoffatome im selben Bereich wie die entsprechenden Signale der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diine.

Tabelle 35. ^{13}C -chemische Verschiebungen δ [ppm] der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine in CDCl_3 .

	A11 $R^1 = \text{CH}_3$	A13 $R^1, R^4 = \text{CH}_3$	A14 $R^1 = \text{CH}_3,$ $R^4 = \text{Cl}$	A21 $R^1 = \text{Cl}$	A23 $R^1 = \text{Cl},$ $R^4 = \text{CH}_3$
C^3, C^6	187.3, 187.9	187.3, 187.9	187.3, 187.9	179.4, 184.9	179.4, 184.8
C^{10}, C^{13}	75.2, 78.7	75.1, 77.7	75.4, 78.8	74.6, 77.8	74.5, 78.0
C^{11}, C^{12}	65.7, 67.0	65.6, 67.1	66.0, 66.9	65.5, 67.5	65.4, 67.5
C^8, C^{15}	28.0, 34.6	28.0, 34.2	27.9, 33.9	28.0, 34.6	28.0, 34.2
C^9, C^{14}	18.1, 21.4	18.0, 21.6	18.0, 21.3	18.0, 21.4	18.0, 21.5
C^7	15.5	15.5	15.5	–	–
C^{22}	–	20.7	–	–	21.0
$C^1, C^2, C^4, C^5,$ $C^{16}\text{--}C^{21}$	126.5–146.5	128.2–146.5	128.6–146.5	126.5–147.3	128.2–147.3

Die massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen im Gegensatz zu den 4-Phenylbut-1-inen und 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diinen eine anderes Fragmentierungsmuster. So spielt bei den Chinon-substituierten Octa-3,5-diinen zwar auch die Benzylspaltung als Hauptfragmentierungsreaktion eine entscheidende Rolle, allerdings findet hier stets die

Fragmentierung zwischen den Atomen C¹⁴ und C¹⁵ (Abb. 59) statt. So erhält man neben den Molekülpeaks immer [C₇H₇]⁺- beziehungsweise [C₇H₆Cl]⁺-Peaks und [C₈H₉]⁺-Fragmente als Basispeaks. Bei den angefertigten hochaufgelösten Massenspektren stimmen die erhaltenen Massenzahlen der Molekülonen-Signale mit den exakten Massen der entsprechenden Derivate im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

In den IR-Spektren der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine beobachtet man dominante Absorptionsbanden für die C=O- und C=C-Valenzschwingungen bei 1658–1651 cm⁻¹ und 1615–1598 cm⁻¹ (Tabelle 36). Auffällig ist, daß die C=C-Absorptionsbanden der chloresubstituierten Octa-3,5-diine **A21** und **A23** um ungefähr 16 cm⁻¹ niedriger liegen, als die der übrigen Derivate. Charakteristisch sind außerdem die Absorptionen der C–H-Deformationschwingungen bei 1490–1420 cm⁻¹. Die C≡C-Valenzschwingungen im Bereich von 2200–2100 cm⁻¹ sind dagegen sehr intensitätsschwach.

Tabelle 36. Charakteristische IR-Absorptionsbanden [cm⁻¹] der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine.

	A11	A13	A14	A21	A23
$\tilde{\nu}$ (C=O)	1651	1654	1653	1651	1658
$\tilde{\nu}$ (C=C)	1615	1615	1615	1599	1598

Die von den Chinon-substituierten Octa-3,5-diinen in Dichlormethan gemessenen UV/Vis-Spektren weisen jeweils drei zum Teil verschulterte Absorptionsbanden mit unterschiedlicher Intensität auf. Die Maxima der Absorptionsbanden liegen im Wellenlängenbereich von 254 nm, 262–266 nm sowie 284–298 nm. Durch die unterschiedlichen Substituenten ergeben sich somit nur geringfügige Verschiebungen der Absorptionsmaxima.

4.7.4 Kristallstruktur von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (**A13**)

Durch Kristallisation von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (**A13**) (Abb. 60) aus Ethanol wurde ein für die Kristallstrukturanalyse geeigneter Einkristall erhalten, für den folgende Daten ermittelt wurden (Tabelle 94). Octa-3,5-diin **A13** kristallisiert in orangefarbenen Plättchen mit der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Die Zellparameter der monoklinen Elementarzelle betragen *a* = 9.7460(2) Å, *b* = 5.5879(1) Å, *c* = 31.8031(8) Å und

$\beta = 95.684(1)^\circ$. Die Zelle weist ein Volumen von $V = 1723.42(6) \text{ \AA}^3$ mit $Z = 4$ auf, und man erhält eine berechnete Dichte von $D_{\text{calc}} = 1.22 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. Von den 7161 bis $\theta = 28^\circ$ gemessenen Reflexen wurden 4063 als unabhängig und 2526 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte mit 297 Variablen bis zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von $R = 0.054$ und $R_{w2} = 0.125$. Dabei wurden die Schweratome anisotrop und die H-Atome isotrop verfeinert.

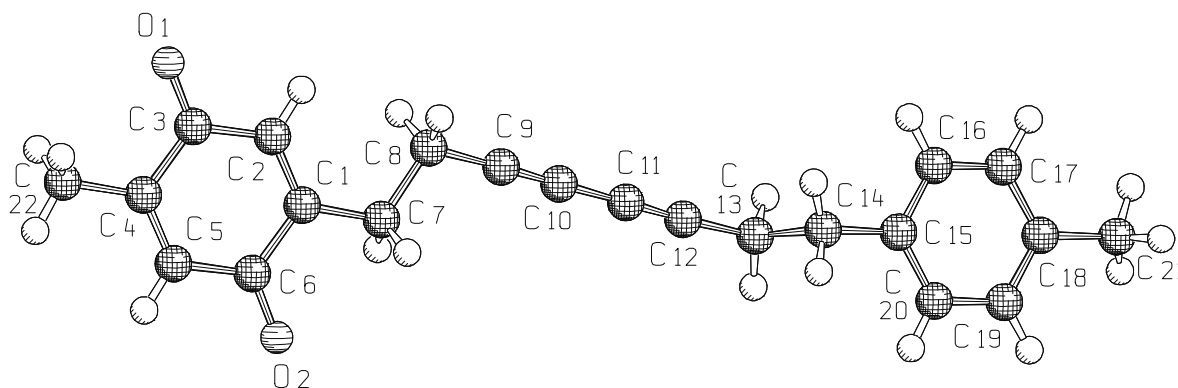


Abb. 60. Die Molekülstruktur von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)octa-3,5-dien (**A13**) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Schweratome numeriert.

Im Gegensatz zu unsubstituiertem [1,4]Benzochinon sind die beobachteten Bindungslängen der C–C-Einfachbindungen im Chinonsystem von **A13** unterschiedlich lang (Tabelle 37). So sind die Bindungen zwischen C2–C3 und C5–C6 mit $1.469(2) \text{ \AA}$ und $1.470(2) \text{ \AA}$ um $0.017\text{--}0.018 \text{ \AA}$ kürzer als die Bindungen zwischen C3–C4 und C1–C6 mit jeweils $1.487(2) \text{ \AA}$. Dies ist einerseits auf die intramolekulare 1,4-Abstoßung zwischen den Sauerstoffatomen des Chinonsystems und der Methylgruppe C22 und der Methyleninheit C7 [O1...C22 $2.802(2) \text{ \AA}$ und O2...C7 $2.784(2) \text{ \AA}$] zurückzuführen. Daneben spielen bei der Verkürzung der beiden Bindungen C2–C3 und C5–C6 auch elektronische Effekte eine nicht unerhebliche Rolle. Wie die mesomeren Grenzstrukturen in Abb. 61 belegen, kann diesen beiden Bindungen aufgrund der Konjugation mit den Carbonylfunktionen ein gewisser Doppelbindungscharakter zugeschrieben werden. Die übrigen beobachteten Bindungslängen stimmen im Rahmen der angegebenen Abweichungen mit vergleichbaren Literaturwerten überein^[112].

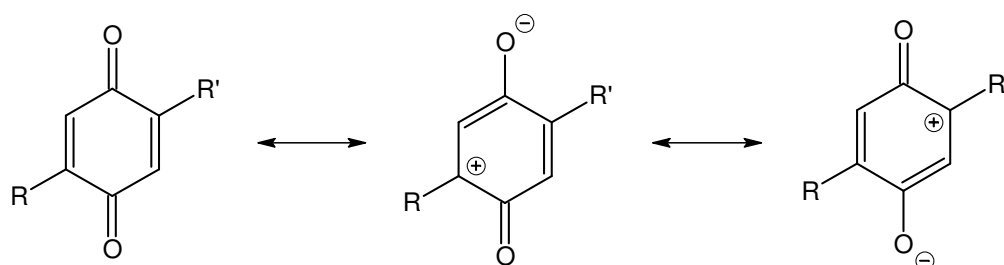


Abb. 61. Mesomere Grenzstrukturen von 2,5-disubstituierten Chinonen.

Tabelle 37. Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **A13**.

	Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]
O1-C3	1.224(2)	C10-C11	1.383(2)
O2-C6	1.229(2)	C11-C12	1.204(2)
C1-C2	1.342(2)	C12-C13	1.467(2)
C1-C6	1.487(2)	C13-C14	1.527(3)
C1-C7	1.496(2)	C14-C15	1.516(2)
C2-C3	1.469(2)	C15-C16	1.384(3)
C3-C4	1.487(2)	C15-C20	1.391(2)
C4-C5	1.338(2)	C16-C17	1.382(3)
C4-C22	1.493(2)	C17-C18	1.391(2)
C5-C6	1.470(2)	C18-C19	1.385(2)
C7-C8	1.529(2)	C18-C21	1.504(2)
C8-C9	1.458(2)	C19-C20	1.388(2)
C9-C10	1.201(2)		

Das annähernd planare Chinonsystem des Octa-3,5-diin **A13** besitzt eine Innenwinkelsumme von $716.9(2)^\circ$. Die einzelnen Innenwinkel zeigen deutliche Abweichungen vom Idealwert von 120.9° für unsubstituiertes [1,4]Benzochinon^[140]. Die Innenwinkel C1-C2-C3 und C4-C5-C6 sind mit Werten von $122.4(2)^\circ$ und $122.4(2)^\circ$ deutlich aufgeweitet (Tabelle 38). Im Gegensatz dazu sind die übrigen Innenwinkel des Chinonsystems zum Teil deutlich kleiner. So erhält man für die Winkel C2-C1-C6 und C3-C4-C5 nur Werte von $118.2(2)^\circ$ und $118.4(2)^\circ$. Die Bindungswinkel C2-C1-C7 [$125.5(2)^\circ$] und C5-C4-C22 [$124.2(2)^\circ$] sind aufgeweitet, während die Winkel C5-C4-C3 und C2-C1-C6 auf Werte von $118.4(2)^\circ$ beziehungsweise $118.2(2)^\circ$ reduziert sind. Die beobachteten Werte stehen im Einklang mit Bindungswinkeln, die bei kristallstrukturanalytischen Untersuchungen an 2,5-Dimethyl[1,4]benzochinon erhalten wurden^[141, 142]. Diese Winkeldeformationen des Chinonsystems lassen sich mit den induktiven Effekten der Substituenten erklären, welche die Elektronendichte an den Atomen C1

und C4 erhöhen und somit ihre Hybridisierung verändern^[143]. Die Hexa-2,4-diänylen-Einheit C8 bis C13 zeigt mit Bindungswinkeln zwischen $176.4(2)^\circ$ und $179.2(2)^\circ$ eine leichte Deformation. Die Winkel des substituierten Phenylrings weichen ebenfalls vom optimalen Wert ab. So zeigen die Bindungswinkel C16-C15-C20 und C17-C18-C19 an den substituierten C-Atomen im Phenylring eine signifikante Winkelreduktion auf Werte von $117.4(2)^\circ$ beziehungsweise $117.4(2)^\circ$. Die übrigen Innenwinkel des Phenylrings liefern dagegen Werte zwischen $121.1(2)^\circ$ und $121.4(2)^\circ$, so daß man eine Innenwinkelsumme von $720.0(2)^\circ$ erhält und der Phenylring somit planar ist. Diese Verzerrung der Bindungswinkel des Phenylrings ist jedoch nicht unüblich und man findet dieses Phänomen in vielen substituierten Phenylderivaten^[113].

Tabelle 38. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] und Torsionswinkel [$^\circ$] von **A13**.

	Bindungswinkel [$^\circ$]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
C2-C1-C6	118.2(2)	C10-C9-C8	177.2(2)	
C2-C1-C7	125.5(2)	C9-C10-C11	179.2(2)	
C6-C1-C7	116.3(1)	C12-C11-C10	178.7(2)	
C1-C2-C3	122.4(2)	C11-C12-C13	176.4(2)	
O1-C3-C2	120.4(2)	C12-C13-C14	111.7(1)	
O1-C3-C4	120.3(2)	C15-C14-C13	111.9(2)	
C2-C3-C4	119.3(1)	C16-C15-C20	117.4(2)	
C5-C4-C3	118.4(2)	C16-C15-C14	120.7(2)	
C5-C4-C22	124.2(2)	C20-C15-C14	121.9(2)	
C3-C4-C22	117.4(2)	C17-C16-C15	121.4(2)	
C4-C5-C6	122.4(2)	C16-C17-C18	121.3(2)	
O2-C6-C5	120.4(2)	C19-C18-C17	117.4(2)	
O2-C6-C1	120.3(1)	C19-C18-C21	121.4(2)	
C5-C6-C1	119.3(1)	C17-C18-C21	121.3(2)	
C1-C7-C8	115.2(1)	C18-C19-C20	121.3(2)	
C9-C8-C7	111.2(1)	C19-C20-C15	121.1(2)	
	Torsionswinkel [$^\circ$]		Torsionswinkel [$^\circ$]	
C2-C3-C4-C5	1.0(2)	C1-C7-C8-C9	-172.4(2)	
C4-C5-C6-C1	2.3(3)	C12-C13-C14-C15	-169.5(2)	

Die Torsionswinkel C2-C3-C4-C5 und C4-C5-C6-C1 mit Werten von $1.0(2)^\circ$ und $2.3(3)^\circ$ zeigen ebenso wie die Innenwinkelsumme, daß der Chinonring praktisch planar ist und nur sehr geringfügige Deformationen aufweist. Die Torsionswinkel C1-C7-C8-C9 und C12-C13-

C14-C15 mit $-172.4(2)^\circ$ und $-169.5(2)^\circ$ zeigen, daß die Ethyleneinheiten jeweils eine leicht anticlinale Konformation einnehmen.

Das Chinon-substituierte Octa-3,5-diin **A13** weist im Kristall eine Stapelstruktur sowohl entlang der kristallographischen a -Achse als auch in b -Richtung auf (Abb. 62 und Abb. 63). In a -Richtung sind die Moleküle alternierend angeordnet, daß heißt es liegen im Stapel immer abwechselnd Chinonsysteme und Phenylringe übereinander. Dabei sind die Abstände der Diacetylen-Einheiten unterschiedlich groß und die Stapelparameter insgesamt für eine 1,4-Polyaddition ungünstig. So liegt der Abstand der reaktiven Dreifachbindungen bei $D = 5.087(2) \text{ \AA}$ und $D = 4.426(2) \text{ \AA}$. Der Molekülabstand beträgt $d = 5.813(2) \text{ \AA}$ beziehungsweise $d = 3.975(2) \text{ \AA}$ und der Winkel zwischen Stapelachse und Diinstäben schwankt zwischen $\gamma = 59.0(2)^\circ$ und $\gamma = 69.7(2)^\circ$ (Tabelle 39).

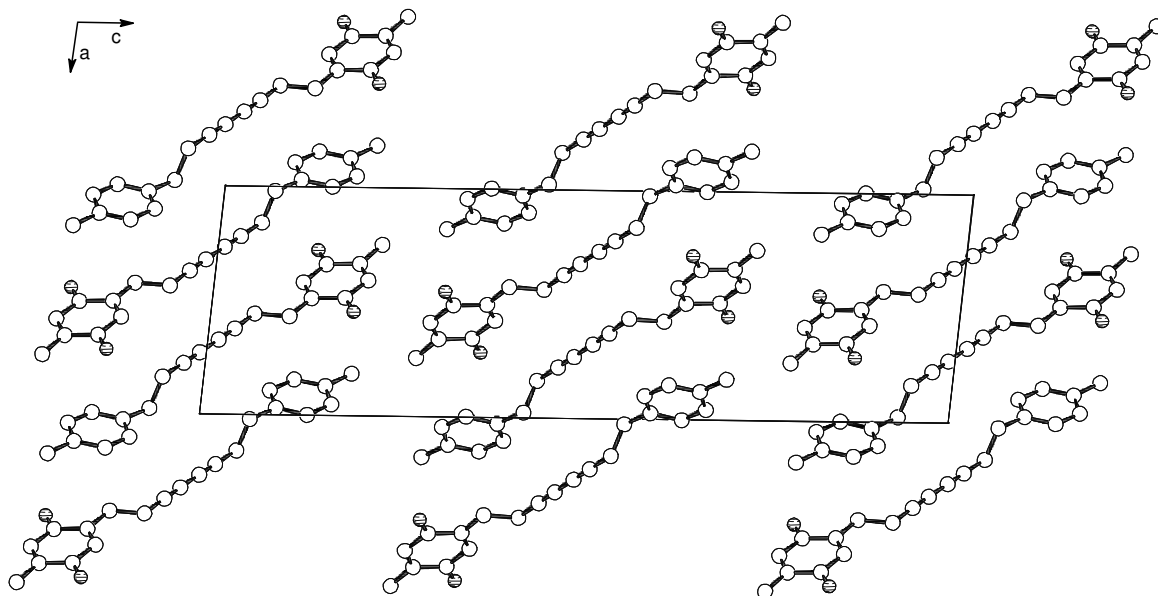


Abb. 62. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-diin **A13** entlang der kristallographischen b -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

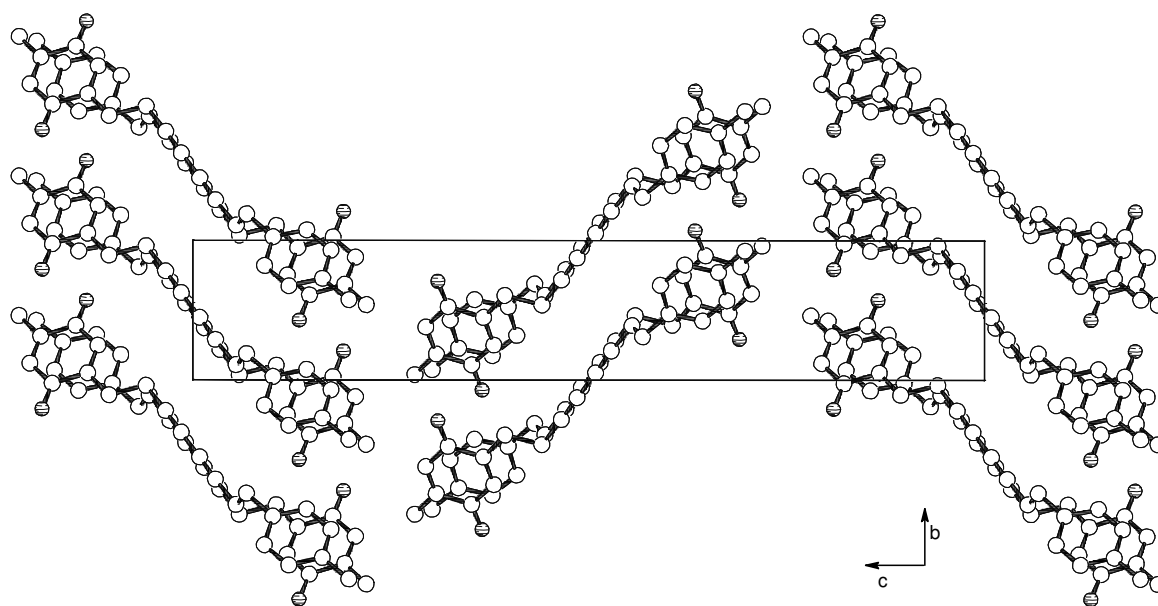


Abb. 63. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-dien **A13** entlang der kristallographischen a -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

Entlang der kristallographischen b -Achse ordnen sich die Moleküle von **A13** mit einem Abstand von $d = 5.588(2) \text{ \AA}$ an. Die reaktiven Dreifachbindungen sind dabei $D = 3.862(2) \text{ \AA}$ voneinander entfernt und die Bindungsachsen der Diacetyleneinheiten bilden mit der Stapelachse einen Winkel von $\gamma = 43.8(2)^\circ$ (Abb. 64). Diese Parameter liegen mit Ausnahme von d alle innerhalb des Toleranzbereichs für eine 1,4-Polyaddition. Doch auch d liegt nur leicht über dem Toleranzbereich, so daß eine topochemische Photoreaktion nicht ausgeschlossen ist. Innerhalb dieses Stapels kommen sich auch zwei Carbonylfunktionen benachbarter Chinoeinheiten so nahe, daß die Möglichkeit einer [2+2]Cycloaddition gegeben ist. Dabei kommen im Stapel jeweils die elektropositiveren Kohlenstoffzentren C3 und C6 über den elektronegativeren Sauerstoffzentren O1 und O2 zu liegen und der Abstand beträgt $C6' \cdots O1$ $3.238(2) \text{ \AA}$ und $C3 \cdots O2'$ $3.220(2) \text{ \AA}$. Die beiden Carbonyl-Doppelbindungen liegen in einer Ebene antiparallel zueinander und sind um 0.59 \AA gegeneinander verschoben. Es sind allerdings keine Fälle bekannt, in denen diese Packungsanordnung zu einer Festkörperphotoreaktion der beiden Carbonylfunktionen geführt hat. Vielmehr kann diesen Kontakten aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine packungsbeeinflussende Wirkung zugeschrieben werden. Ein für eine Photoreaktion relevanter Kontakt besteht zwischen der Carbonylfunktion $C3=O1$ und der Doppelbindung $C1'=C2'$ des benachbarten Chinonsystems. So beträgt der Abstand zwischen $C1'$ und C3 $4.012(2) \text{ \AA}$ sowie zwischen $C2'$ und O1 $4.077(2) \text{ \AA}$. Allerdings

sind die Doppelbindungen um 2.52 Å gegeneinander verschoben, so daß eine [2+2]Photocycloaddition sehr unwahrscheinlich ist.

Tabelle 39. Stapelparameter von **A13**.

Stapelrichtung	D [Å]	d [Å]	γ [°]
a -Achse	5.087(2)	5.813(2)	59.0(2)
	4.426(2)	3.975(2)	69.7(2)
b -Achse	3.862(2)	5.588(2)	43.8(2)
Toleranzbereich ^a	3.4–4.3	4.7–5.2	45±10

^a Bildung von all-*E*-Poly(but-1-en-3-inylen)en.

Das Octa-3,5-diin **A13** zeigt eine ausgeprägte Photoreaktivität, die in Kapitel 4.8 eingehend diskutiert wird. In Anbetracht der für eine 1,4-Polyaddition günstigen Parameter und der bei der Bestrahlung beobachteten intensiven Farbreaktion kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei der Photoreaktion um eine 1,4-Polyaddition unter Bildung Poly(but-1-en-3-inylen)en handelt.

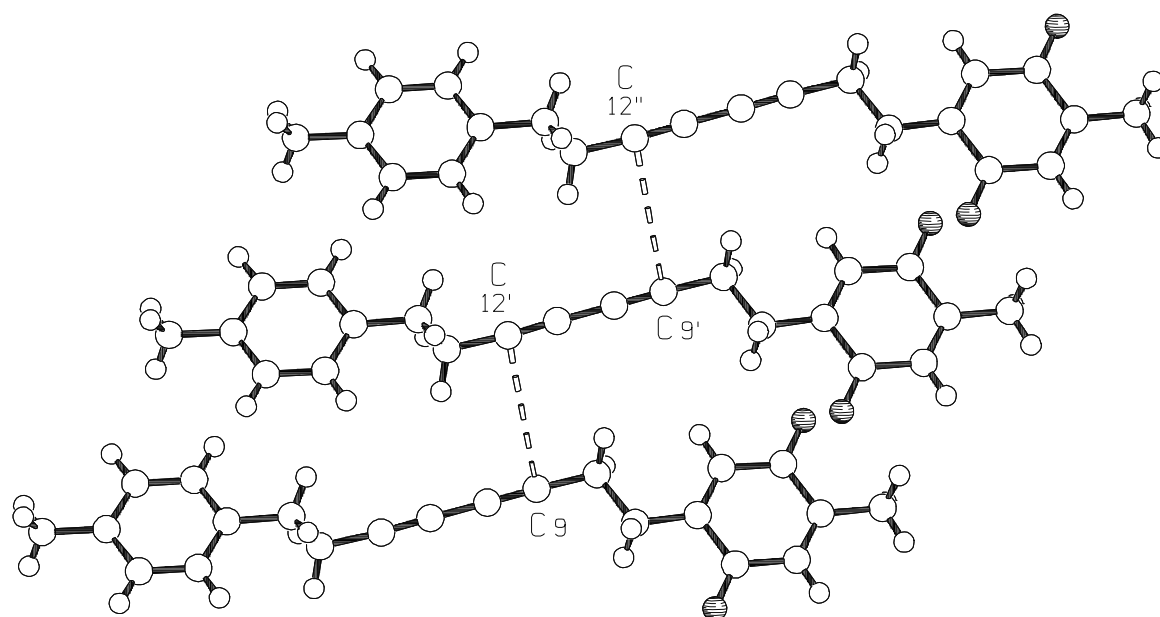


Abb. 64. Stapelstruktur von Octa-3,5-diin **A13** im Kristall entlang der b -Achse mit kurzen Abständen von $D = 3.862(2)$ Å der Alkin-Kohlenstoffatome C9, C12', C9' und C12'' benachbarter Moleküle. Symmetrioperationen: $(x, 1+y, z)$; $(x, 2+y, z)$.

4.7.5 Kristallstruktur von 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (A23)

Aus einer gesättigten Lösung von 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (**A23**) in *n*-Hexan kristallisierten rote Plättchen. Die Kristallstrukturanalyse von **A23** (Abb. 65) ergab die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Tabelle 106). Die Gitterkonstanten betragen $a = 9.7538(2) \text{ \AA}$, $b = 5.5799(1) \text{ \AA}$, $c = 31.6687(8) \text{ \AA}$ und $\beta = 94.9665(7)^\circ$. Das Volumen der Elementarzelle liegt bei $V = 1717.10(6) \text{ \AA}^3$ mit $Z = 4$ und einer berechneten Dichte von $D_{\text{calc}} = 1.30 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. Von den 6895 bis $\theta = 28^\circ$ gemessenen Reflexen wurden 4055 als unabhängig und 3188 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit 285 Variablen bis zu einem R -Wert von 0.053 und einem R_{w2} -Wert von 0.133. Dabei wurden die Schweratome anisotrop und die H-Atome isotrop verfeinert.

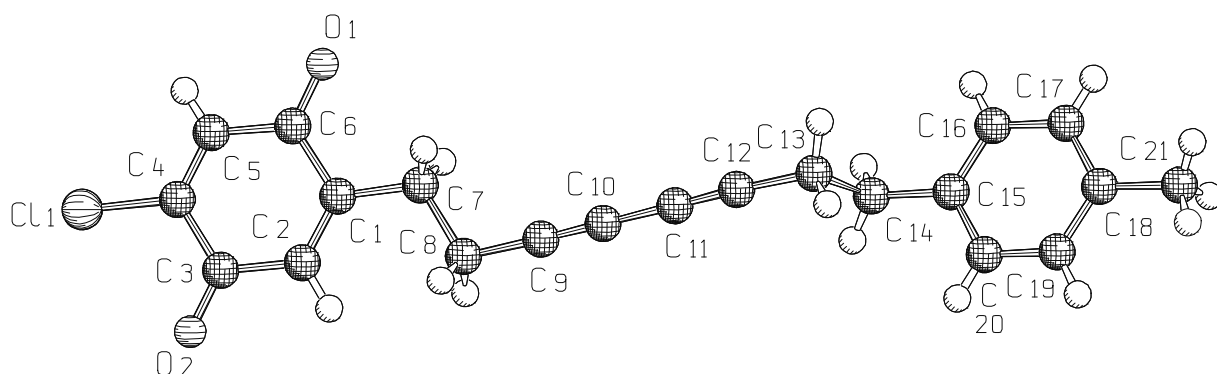


Abb. 65. Die Molekülstruktur von 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (**A23**) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Schweratome numeriert.

In Analogie zum Chinon-substituierten Octa-3,5-diin **A13** (Kapitel 4.7.4) sind die beobachteten Bindungslängen der C–C-Einfachbindungen im Chinonsystem von **A23** unterschiedlich lang (Tabelle 40). So sind die Bindungen zwischen C2–C3 und C5–C6 mit $1.473(3) \text{ \AA}$ und $1.476(3) \text{ \AA}$ um bis zu 0.021 \AA kürzer als die Bindungen zwischen C3–C4 und C1–C6 mit $1.491(3) \text{ \AA}$ und $1.494(2) \text{ \AA}$. Auch in diesem Fall sind intramolekulare 1,4-Abstoßungen sowie elektronische Effekte aufgrund der Konjugation zwischen Chinon-Doppelbindungen und Carbonylfunktionen für diese Unterschiede verantwortlich. Die übrigen beobachteten Bindungslängen stimmen im Rahmen der angegebenen Abweichungen mit vergleichbaren Literaturwerten überein^[112].

Tabelle 40. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von **A23**.

	Bindungslänge [\AA]		Bindungslänge [\AA]
C11-C4	1.719(2)	C10-C11	1.383(3)
O1-C6	1.220(2)	C11-C12	1.200(3)
O2-C3	1.218(2)	C12-C13	1.471(3)
C1-C2	1.339(3)	C13-C14	1.523(3)
C1-C6	1.494(2)	C14-C15	1.522(3)
C1-C7	1.498(2)	C15-C20	1.384(3)
C2-C3	1.473(3)	C15-C16	1.390(3)
C3-C4	1.491(3)	C16-C17	1.383(3)
C4-C5	1.329(3)	C17-C18	1.385(3)
C5-C6	1.476(3)	C18-C19	1.389(3)
C7-C8	1.529(3)	C18-C21	1.506(3)
C8-C9	1.464(2)	C19-C20	1.385(3)
C9-C10	1.195(3)		

Tabelle 41. Ausgewählte Bindungswinkel [$^{\circ}$] und Torsionswinkel [$^{\circ}$] von **A23**.

	Bindungswinkel [$^{\circ}$]		Bindungswinkel [$^{\circ}$]
C2-C1-C6	118.9(2)	C10-C9-C8	177.2(2)
C2-C1-C7	125.3(2)	C9-C10-C11	179.3(2)
C6-C1-C7	115.8(2)	C12-C11-C10	179.0(2)
C1-C2-C3	123.0(2)	C11-C12-C13	176.9(2)
O2-C3-C2	121.4(2)	C12-C13-C14	111.7(2)
O2-C3-C4	121.7(2)	C15-C14-C13	111.4(2)
C2-C3-C4	116.9(2)	C20-C15-C16	117.6(2)
C5-C4-C3	121.5(2)	C20-C15-C14	120.5(2)
C5-C4-C11	122.3(2)	C16-C15-C14	121.9(2)
C3-C4-C11	116.2(1)	C17-C16-C15	121.3(2)
C4-C5-C6	120.7(2)	C16-C17-C18	121.2(2)
O1-C6-C5	120.3(2)	C17-C18-C19	117.4(2)
O1-C6-C1	120.7(2)	C17-C18-C21	121.8(2)
C5-C6-C1	119.0(2)	C19-C18-C21	120.8(2)
C1-C7-C8	114.7(2)	C20-C19-C18	121.5(2)
C9-C8-C7	111.3(2)	C15-C20-C19	120.9(2)
	Torsionswinkel [$^{\circ}$]		Torsionswinkel [$^{\circ}$]
C1-C2-C3-C4	0.7(3)	C2-C1-C6-C5	-1.6(3)
C3-C4-C5-C6	-1.9(3)	C1-C7-C8-C9	-171.8(2)
C4-C5-C6-C1	2.6(3)	C12-C13-C14-C15	-170.0(2)

Das Chinonsystem von **A23** besitzt eine Innenwinkelsumme von $720.0(2)^\circ$. Die einzelnen Innenwinkel zeigen jedoch wie bei **A13** (Kapitel 4.7.4) deutliche Abweichungen vom Idealwert (Tabelle 41). So ist auch hier der Winkel C1-C2-C3 mit $123.0(2)^\circ$ deutlich aufgeweitet. Im Gegensatz zu **A13** besitzt der Winkel C4-C5-C6 von **A23** mit $120.7(2)^\circ$ praktisch normale Ausmaße. Neben den Winkeln C2-C1-C6 mit $118.9(2)^\circ$ und C5-C6-C1 mit $119.0(2)^\circ$ ist in diesem Fall vor allem der Winkel C2-C3-C4 mit $116.9(2)^\circ$ deutlich kleiner, auch im Vergleich zu **A13**. Aufgrund von elektronischen Substitutionseffekten kommt es auch hier zu einer Aufweitung der Bindungswinkel C5-C4-C11 und C2-C1-C7 auf $122.3(2)^\circ$ beziehungsweise $125.3(2)^\circ$ und zu einer Winkelreduktion bei C3-C4-C11 auf $116.2(1)^\circ$ und C6-C1-C7 auf $115.8(2)^\circ$. Die Hexa-2,4-diänylen-Einheit C8 bis C13 zeigt mit Bindungswinkeln zwischen $176.9(2)^\circ$ und $179.3(2)^\circ$ eine leichte Deformation. Die Winkel des Phenylrings zeigen aufgrund des identischen Substitutionsmusters die gleichen Anomalien der Bindungswinkel wie im Falle von **A13**. Auch hier ist der Phenylring mit einer Innenwinkelsumme von $720.3(2)^\circ$ nahezu planar.

Die Torsionswinkel C1-C2-C3-C4, C3-C4-C5-C6, C4-C5-C6-C1 und C2-C1-C6-C5 (Tabelle 41) zeigen, daß das Chinonsystem von **A23** praktisch planar vorliegt und bestätigen somit den berechneten Wert der Innenwinkelsumme von 720° . Die Torsionswinkel C1-C7-C8-C9 und C12-C13-C14-C15 mit $-171.8(2)^\circ$ und $-170.0(2)^\circ$ zeigen, daß die Ethyleneinheiten jeweils eine leicht anticlinale Konformation einnehmen.

Die Moleküle von **A23** ordnen sich im Kristallverband entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achse in Stapeln an. Dabei sind die Moleküle im Stapel entlang der *a*-Achse zur Minimierung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen energetisch günstig antiparallel zueinander ausgerichtet (Abb. 66), während im Stapel entlang der *b*-Achse die Moleküle deckungsgleich übereinander liegen (Abb. 67).

Wie die Stapelparameter von **A23** (Tabelle 42) verdeutlichen, existieren im Molekülstapel in Richtung der kristallographischen *a*-Achse keine topochemisch relevanten Kontakte. Die Abstände der Moleküle untereinander sind aufgrund der Packungsanordnung mit $d = 5.836(3) \text{ \AA}$ beziehungsweise $d = 3.967(3) \text{ \AA}$ unterschiedlich groß. Dies wirkt sich auch auf die Abstände der potentiell reaktiven Dreifachbindungen aus, die Abstände von $D = 5.097(3) \text{ \AA}$ und $D = 4.460(3) \text{ \AA}$ aufweisen. Die Winkel zwischen Diinstäben und Stapelachse liegen bei $\gamma = 59.2(2)^\circ$ beziehungsweise $\gamma = 70.1(2)^\circ$. Dagegen zeigt die Stapelanordnung entlang der kurzen *b*-Achse, daß sich mit $D = 3.855(3) \text{ \AA}$ und $\gamma = 43.9(2)^\circ$ zumindest zwei von drei relevan-

ten Parametern innerhalb des Toleranzbereichs für eine 1,4-Polyaddition befinden, während der Abstand $d = 5.579(3) \text{ \AA}$ etwas über der Toleranz liegt (Abb. 68).

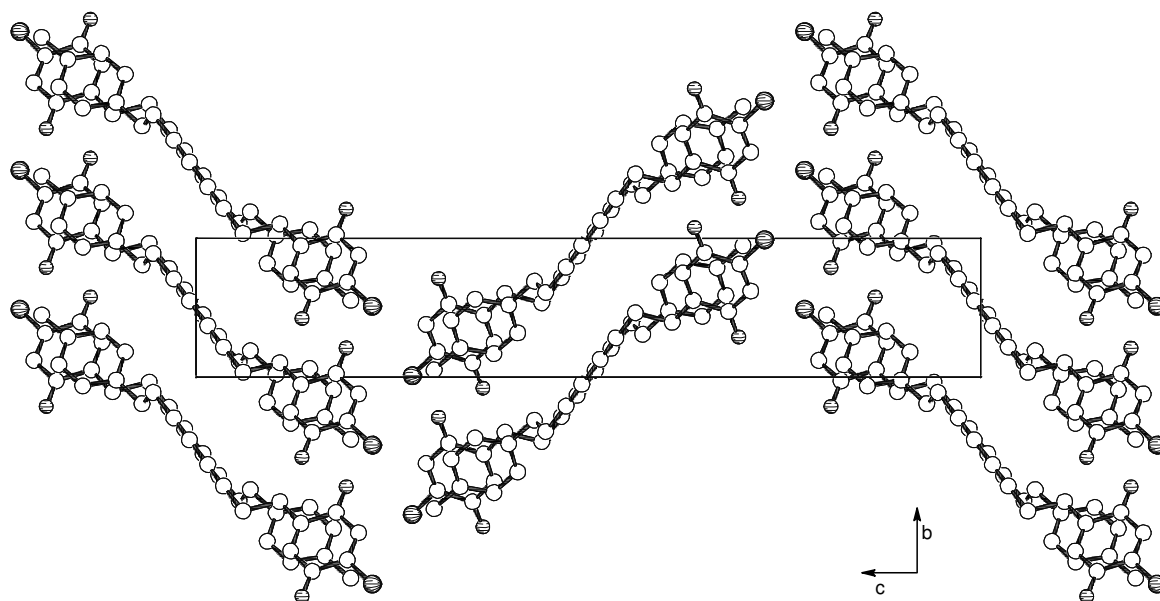


Abb. 66. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-diin **A23** entlang der kristallographischen a -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

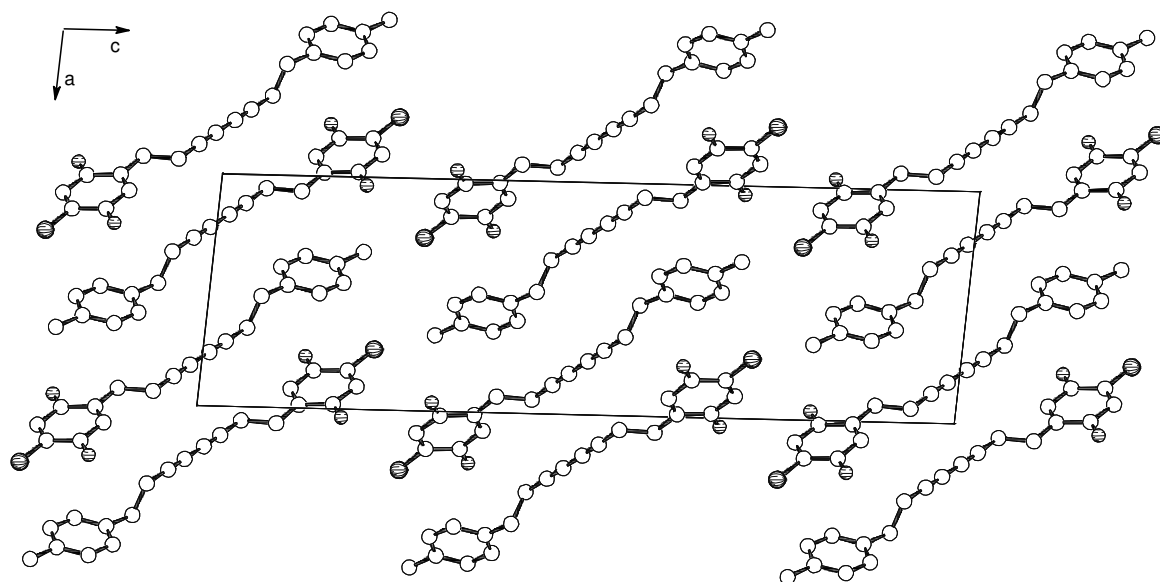


Abb. 67. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-diin **A23** entlang der kristallographischen b -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

Tabelle 42. Stapelparameter von **A23**.

Stapelrichtung	D [Å]	d [Å]	γ [°]
a -Achse	5.097(3)	5.836(3)	59.2(2)
	4.460(3)	3.967(3)	70.1(2)
b -Achse	3.855(3)	5.579(3)	43.9(2)
Toleranzbereich ^a	3.4–4.3	4.7–5.2	45±10

^a Bildung von all-*E*-Poly(but-1-en3-inylen)en.

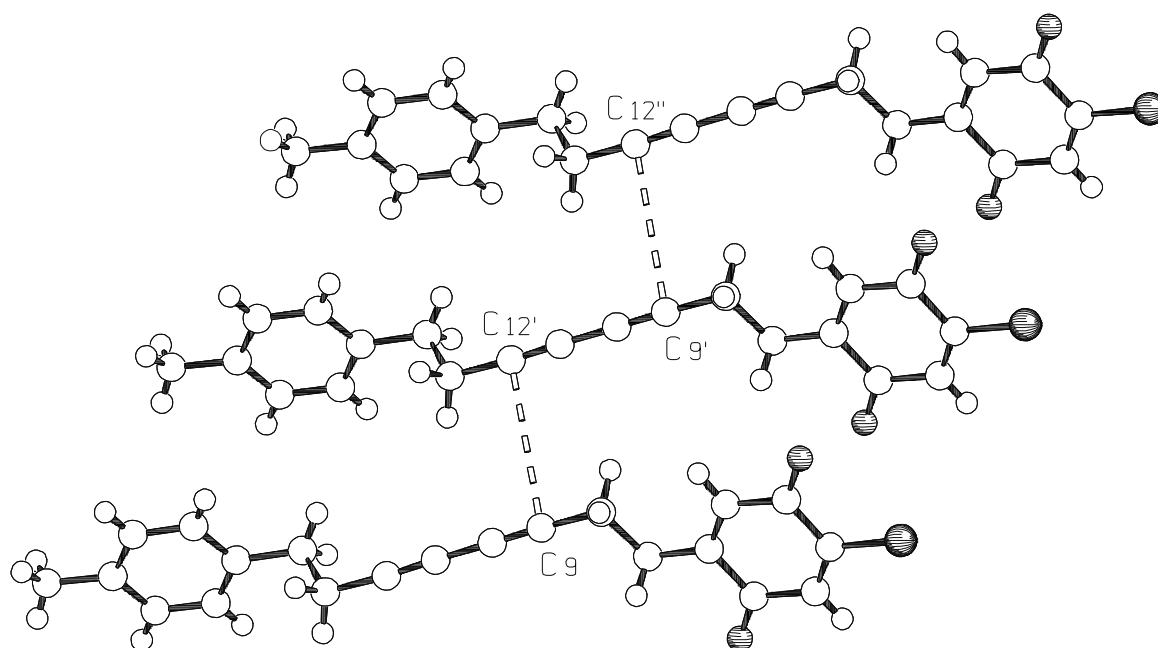


Abb. 68. Stapelstruktur von Octa-3,5-diin **A23** im Kristall entlang der b -Achse mit kurzen Abständen von $D = 3.855(3)$ Å der Alkin-Kohlenstoffatome $C9$, $C12'$, $C9'$ und $C12''$ benachbarter Moleküle. Symmetrioperationen: $(x, 1+y, z)$; $(x, 2+y, z)$.

Entlang des Stapels in b -Richtung haben auch die beiden Carbonylgruppen $C3=O2$ und $C6'=O1'$ benachbarter Moleküle einen kurzen Abstand, der eine [2+2]Photocycloaddition ermöglichen würde. Dabei liegen jeweils die elektropositiven Kohlenstoffatome über den elektronegativeren Sauerstoffatomen. Die Abstände $C3 \cdots O1'$ und $C6' \cdots O2$ betragen dabei $3.151(2)$ Å beziehungsweise $3.191(2)$ Å, wobei die Doppelbindungen allerdings um 0.53 Å gegeneinander verschoben sind. Wie bereits bei **A13** beschrieben ist kein Fall bekannt bei dem diese Anordnung der Carbonyleinheiten zu einer Festkörperphotoreaktion geführt hätte. Aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beeinflusst diese Anordnung der Carbonylfunktionen allerdings die Packungsanordnung der Moleküle. Auch zwischen der Carbonylfunktion $C3=O2$ und der Doppelbindung $C1'=C2'$ des benachbarten Chinonsystems bestehen

Kontakte, die im Toleranzbereich für eine [2+2]Cycloaddition liegen. So beträgt der Abstand der fast parallel in einer Ebene angeordneten Doppelbindungen C1'...C3 3.973(2) Å und C2'...O2 4.045(2) Å. Allerdings sind die Doppelbindungen um 2.51 Å gegeneinander verschoben, so daß eine Oxetanbildung ausgeschlossen werden kann.

Die Bestrahlung von Octa-3,5-diin **A23** offenbart eine ausgeprägte Photoreaktivität, die in Kapitel 4.8 eingehend diskutiert wird. Aufgrund der beobachteten starken Farbveränderung bei der Bestrahlung und der für eine 1,4-Polyaddition günstigen Parameter kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei der beobachteten Photoreaktion um eine topochemische 1,4-Polyaddition handelt, die zur Bildung von Poly(but-1-en-3-inylen)en führt.

4.7.6 Kristallstruktur von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (**A14**)

Die Strukturanalyse des aus *n*-Hexan erhaltenen Einkristalls von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (**A14**) (Abb. 69) ergab die Raumgruppe $P2_1/c$ (Tabelle 98). Die monokline Elementarzelle besitzt Gitterkonstanten von $a = 9.7388(3)$ Å, $b = 5.5758(2)$ Å, $c = 31.769(1)$ Å und $\beta = 95.723(1)^\circ$. Daraus ergibt sich ein Zellvolumen von $V = 1716.5(1)$ Å³ mit $Z = 4$ und eine berechnete Dichte von $D_{\text{calc}} = 1.30 \times 10^3$ kg m⁻³. Von den 6036 bis $\theta = 28^\circ$ gemessenen Reflexen wurden 3830 als unabhängig und 2433 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit 285 Variablen bis zu einem konventionellen R -Wert von 0.048 und einem R_{w2} -Wert von 0.097. Dabei wurden die Schweratome anisotrop und die H-Atome isotrop verfeinert.

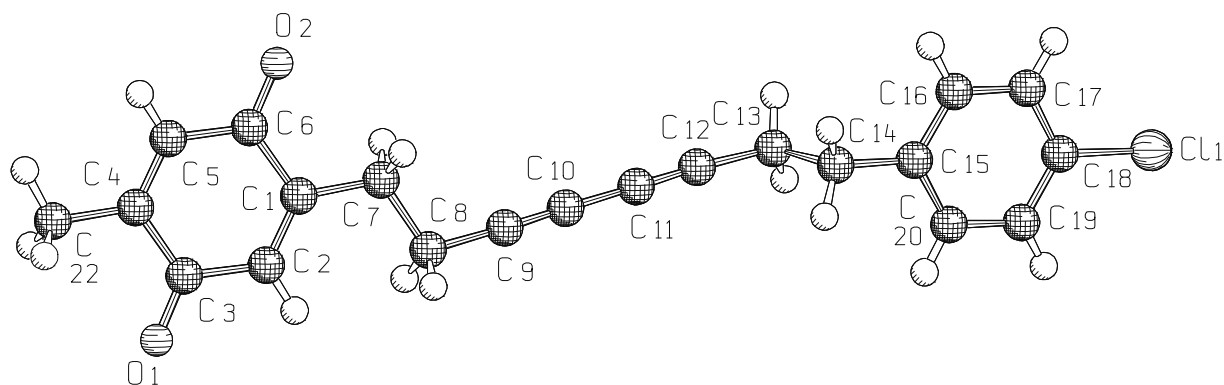


Abb. 69. Die Molekülstruktur von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (**A14**) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Schweratome numeriert.

Die beobachteten Bindungslängen im substituierten Chinonsystem von **A14** (Tabelle 43) stimmen mit den entsprechenden Werten von **A13** (Kapitel 4.7.4) überein. Im Phenylring sind die Bindungslängen C17-C18 und C18-C19 mit 1.380(3) Å beziehungsweise 1.377(3) Å aufgrund der Chlorsubstitution und der somit unterschiedlichen elektronischen Umgebung im Vergleich zu **A13** um 0.008–0.011 Å verkürzt. Die übrigen beobachteten Bindungslängen stimmen im Rahmen der angegebenen Abweichungen mit vergleichbaren Literaturwerten überein^[112].

Tabelle 43. Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **A14**.

	Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]
C11-C18	1.745(2)	C11-C10	1.381(3)
O1-C3	1.226(2)	C11-C12	1.203(3)
O2-C6	1.225(2)	C12-C13	1.470(3)
C1-C6	1.500(3)	C13-C14	1.527(3)
C2-C1	1.342(3)	C15-C14	1.509(3)
C2-C3	1.476(3)	C15-C16	1.391(3)
C4-C3	1.492(3)	C15-C20	1.388(3)
C5-C4	1.338(3)	C17-C16	1.389(3)
C5-C6	1.469(3)	C17-C18	1.380(3)
C7-C1	1.501(3)	C19-C18	1.377(3)
C7-C8	1.528(3)	C19-C20	1.385(3)
C8-C9	1.465(3)	C22-C4	1.492(3)
C9-C10	1.201(3)		

Das Chinonsystem von Octa-3,5-diin **A14** ist mit einer Innenwinkelsumme von 720.0(2)° planar. Allerdings weichen die einzelnen Innenwinkel in Analogie zu **A13** (Kapitel 4.7.4) deutlich vom Idealwert für unsubstituiertes [1,4]Benzochinon ab (Tabelle 44). Auch die Aufweitung der Bindungswinkel von C2-C1-C7 und C5-C4-C22 aufgrund von elektronischen Wechselwirkungen zwischen Chinonsystem und Substituenten steht im Einklang mit den Erkenntnissen zu den Bindungsverhältnissen von **A13**. Die Hexa-2,4-iinylen-Einheit C8 bis C13 zeigt eine leichte Deformation mit Bindungswinkeln zwischen 176.2(2)° und 179.1(2)°. Die Innenwinkelsumme des Phenylrings beträgt 720.1(2)°. Dabei weichen die einzelnen Winkel aufgrund des Substitutionsmuster zum Teil deutlich vom Idealwert von 120° ab. Allerdings unterscheiden sich die einzelnen Winkel zum Teil deutlich von denen bei **A13**. Der Winkel C17-C18-C19 ist mit 121.0(2)° im Vergleich zu **A13** um 3.5° aufgeweitet. Dies ist auf den negativen induktiven Effekt des Chlorsubstituenten zurückzuführen. Induktive Effekte spielen

bei diesen Winkelabweichungen erfahrungsgemäß eine größere Rolle als mesomere Effekte^[113]. Der Innenwinkel C16-C15-C20 zeigt mit 117.9(2)° eine ähnliche Abweichung wie bei **A13**. Die übrigen Innenwinkel des Phenylsystems von **A14** liegen in der Nähe von 120°.

Tabelle 44. Ausgewählte Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **A14**.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
O1-C3-C2	119.7(2)	C10-C9-C8	176.9(2)
O1-C3-C4	121.1(2)	C11-C12-C13	176.2(2)
O2-C6-C1	120.0(2)	C12-C11-C10	178.7(2)
O2-C6-C5	120.8(2)	C12-C13-C14	111.9(2)
C1-C2-C3	122.2(2)	C15-C14-C13	111.9(2)
C1-C7-C8	115.1(2)	C16-C15-C14	121.5(2)
C2-C1-C6	118.3(2)	C17-C16-C15	120.8(2)
C2-C1-C7	125.6(2)	C17-C18-C11	119.8(2)
C2-C3-C4	119.2(2)	C18-C17-C16	119.6(2)
C4-C5-C6	122.5(2)	C18-C19-C20	118.7(2)
C5-C4-C22	124.0(2)	C19-C18-C17	121.0(2)
C5-C4-C3	118.6(2)	C19-C18-C11	119.2(2)
C5-C6-C1	119.2(2)	C19-C20-C15	122.1(2)
C6-C1-C7	116.1(2)	C20-C15-C14	120.6(2)
C9-C10-C11	179.1(2)	C20-C15-C16	117.9(2)
C9-C8-C7	111.3(2)	C22-C4-C3	117.4(2)
Torsionswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C1-C7-C8-C9	172.5(2)	C16-C15-C14-C13	88.0(3)
C8-C7-C1-C2	4.3(3)	C12-C13-C14-C15	169.0(2)
C8-C7-C1-C6	-174.5(2)		

Wie der Torsionswinkel C8-C7-C1-C6 mit -174.5(2)° zeigt, liegt die Ethyleneinheit C7-C8 nahezu in der gleichen Ebene wie das Chinonsystem (Tabelle 44). Im Gegensatz dazu steht die Ethyleneinheit C13-C14 mit einem Torsionswinkel C16-C15-C14-C13 von 88.0(3)° nahezu senkrecht zum Phenylring. Auch hier nehmen die Ethyleneinheiten wie bei **A13** und **A23** bereits beobachtet eine leicht anticlinale Konformation ein. Dies wird in den Torsionswinkeln C1-C7-C8-C9 mit 172.5(2)° und C12-C13-C14-C15 mit 169.0(2)° deutlich.

In Analogie zu den bisher diskutierten Chinon-substituierten Octa-3,5-dienen ordnen sich die Moleküle von **A14** im Kristall sowohl entlang der kristallographischen *a*-Achse als auch in *b*-Richtung in Stapeln an (Abb. 70 und Abb. 71). In *a*-Richtung sind die Moleküle alternierend angeordnet, daß bedeutet es liegen immer abwechselnd Chinonsystem und Phenylsystem ü-

bereinander. Wie die Stapelparameter zeigen (Tabelle 45), sind die intermolekularen Kontakte in dieser Raumrichtung für eine 1,4-Polyaddition ungünstig. So schwankt der Abstand der potentiell reaktiven Dreifachbindungen D aufgrund der Packungsanordnung zwischen $5.066(3) \text{ \AA}$ und $4.428(3) \text{ \AA}$. Der Abstand der Moleküle im Molekülstapel liegt bei $d = 5.795(3) \text{ \AA}$ beziehungsweise $d = 3.985(3)$ und die Winkel zwischen Diinstäben und Stapelachse betragen $\gamma = 58.8(2)^\circ$ und $\gamma = 69.5(2)^\circ$.

Tabelle 45. Stapelparameter von **A14**.

Stapelrichtung	$D [\text{\AA}]$	$d [\text{\AA}]$	$\gamma [^\circ]$
a -Achse	$5.066(3)$	$5.795(3)$	$58.8(2)$
	$4.428(3)$	$3.985(3)$	$69.5(2)$
b -Achse	$3.865(3)$	$5.575(3)$	$44.4(2)$
Toleranzbereich ^a	3.4–4.3	4.7–5.2	45 ± 10

^a Bildung von all-*E*-Poly(but-1-en3-inylen)en.

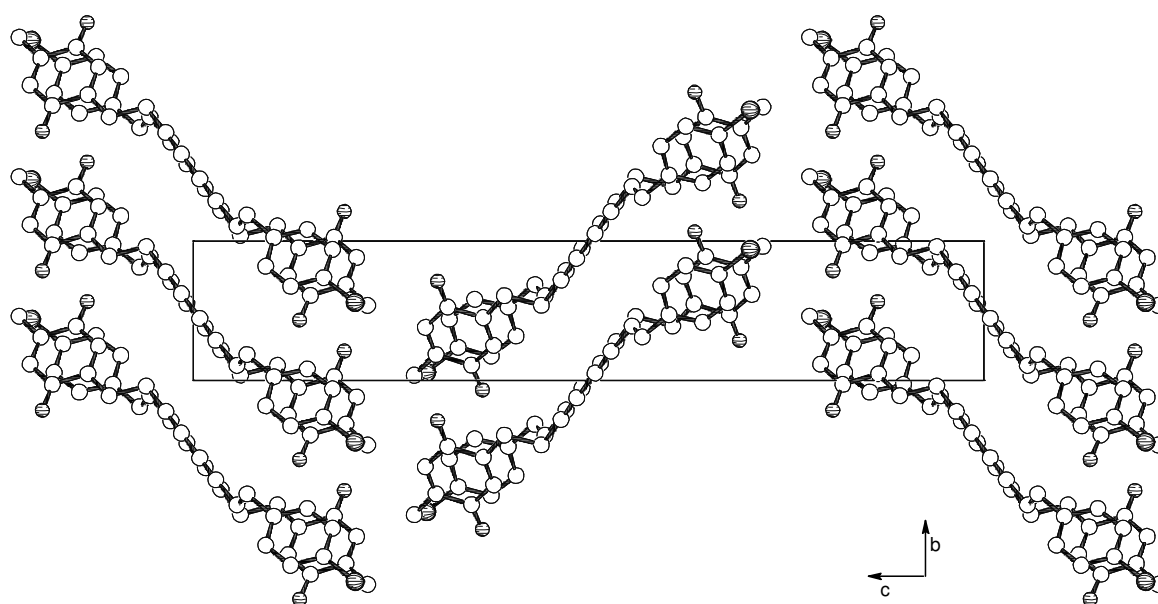


Abb. 70. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-diin **A14** entlang der kristallographischen a -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

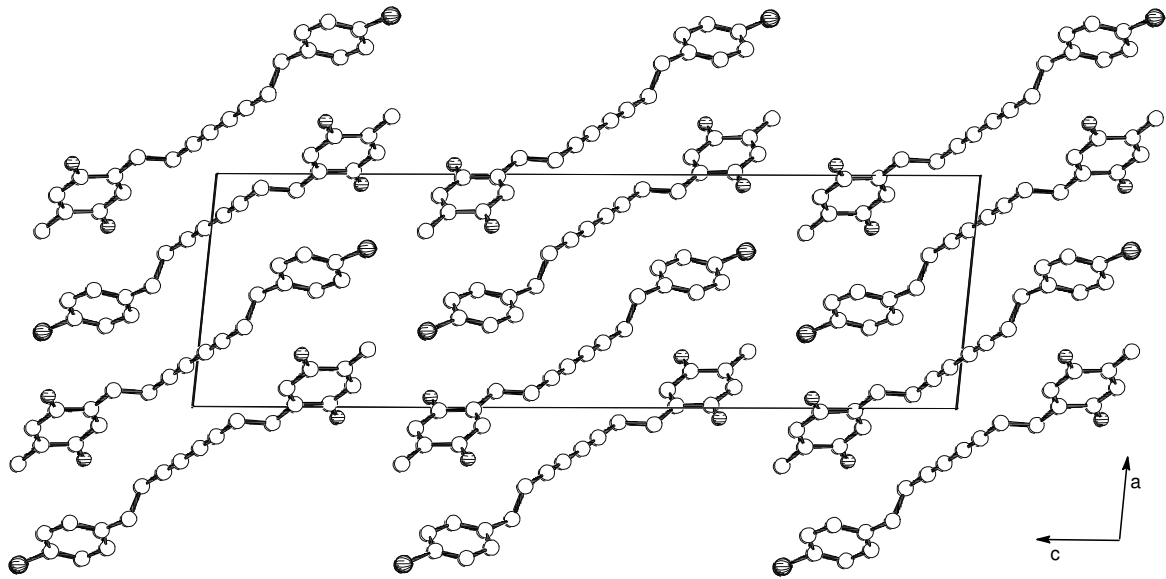


Abb. 71. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-dien **A14** entlang der kristallographischen b -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

Die Moleküle im Stapel entlang der kurzen kristallographischen b -Achse haben einen Abstand von $d = 5.575(3)$ Å und liegen somit knapp oberhalb des Toleranzbereichs für eine topochemische 1,4-Polyaddition. Der Abstand der potentiell reaktiven Dreifachbindungen beträgt $D = 3.865(3)$ Å und liegt somit genauso wie der Winkel zwischen Diinstäben und Stapelachse $\gamma = 44.4(2)^\circ$ sehr gut innerhalb des Toleranzbereichs (Abb. 72). Neben diesen intermolekularen Kontakten kommen sich noch die Carbonylfunktionen C3=O1 und C6'=O2' benachbarter Chinonsysteme so nahe, daß eine [2+2]Cycloaddition möglich wäre. Die Abstände C3...O2' 3.196(3) Å und O1...C6' 3.265(3) Å zeigen, daß die beiden Carbonylfunktionen annähernd parallel zueinander angeordnet sind. Außerdem sind die Doppelbindungen nur um 0.44 Å gegeneinander verschoben. Allerdings sind die Doppelbindungen nur um 0.44 Å gegeneinander verschoben. Allerdings kann, in Analogie zu den bisher diskutierten Chinon-substituierten Octa-3,5-diinen, auch hier dieser Packungsanordnung der Carbonyleinheiten lediglich eine packungssteuernde Funktion aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zugeschrieben werden. Auch zwischen der Carbonylfunktion C3=O1 und der Chinon-Doppelbindung C1'=C2' bestehen Kontakte, die eine [2+2]Photocycloaddition ermöglichen würden. So beträgt der Abstand C1'...C3 4.005(3) Å und der Abstand C2'=O1 4.092(3) Å. Allerdings sind die Doppelbindungen um 2.43 Å gegeneinander verschoben, so daß eine [2+2]Cycloaddition in diesem Fall unwahrscheinlich ist.

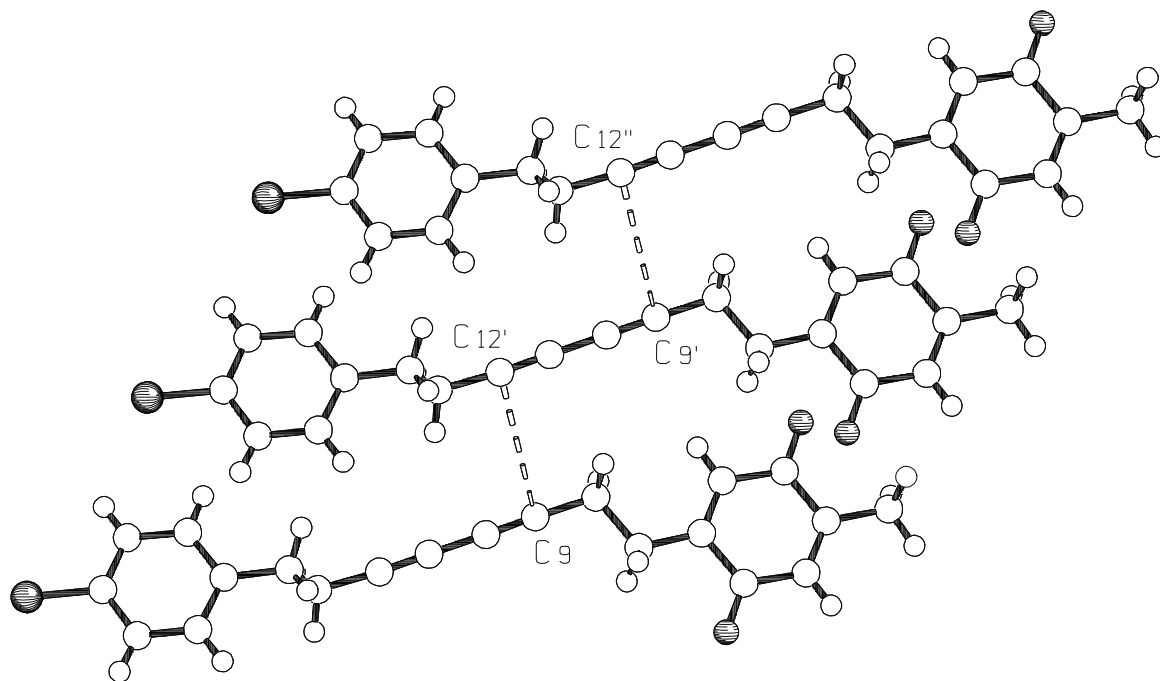


Abb. 72. Stapelstruktur von Octa-3,5-diin **A14** im Kristall entlang der *b*-Achse mit kurzen Abständen von $D = 3.865(3) \text{ \AA}$ der Alkin-Kohlenstoffatome C9, C12', C9' und C12'' benachbarter Moleküle. Symmetrieeoperationen: $(x, 1+y, z)$; $(x, 2+y, z)$.

Die beobachtete Festkörperphotoreaktivität von **A14** wird in Kapitel 4.8 eingehend diskutiert. Aufgrund aller vorliegenden kristallographischen Befunde und der beobachteten starken Farbveränderung bei der Bestrahlung kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei der beobachteten Photoreaktion um eine 1,4-Polyaddition unter Bildung von Poly(but-1-en-3-inylen)en handelt.

4.7.7 Kristallstruktur von 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-phenylocta-3,5-diin (**A21**)

Das 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-phenylocta-3,5-diin (**A21**) (Abb. 73) kristallisiert aus *n*-Hexan in Form von orangefarbenen Nadeln mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 102). Die Gitterkonstanten der triklinen Elementarzelle betragen $a = 5.442(1) \text{ \AA}$, $b = 9.777(2) \text{ \AA}$, $c = 15.885(3) \text{ \AA}$ mit Gitterwinkeln von $\alpha = 84.866(4)^\circ$, $\beta = 83.093(4)^\circ$ und $\gamma = 89.499(4)^\circ$. Damit erhält man ein Zellvolumen von $V = 835.7(3) \text{ \AA}^3$ mit $Z = 2$ und eine berechnete Dichte $D_{\text{calc}} = 1.28 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. Von den 6207 bis $\theta = 28^\circ$ gemessenen Reflexen wurden 4089 als unabhängig und 2895 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Strukturverfeinerung erfolg-

te mit 268 Variablen bis zu einem konventionellen R -Wert von 0.050 und einem R_{w2} -Wert von 0.134. Dabei wurden die Schweratome anisotrop und die H-Atome isotrop verfeinert.

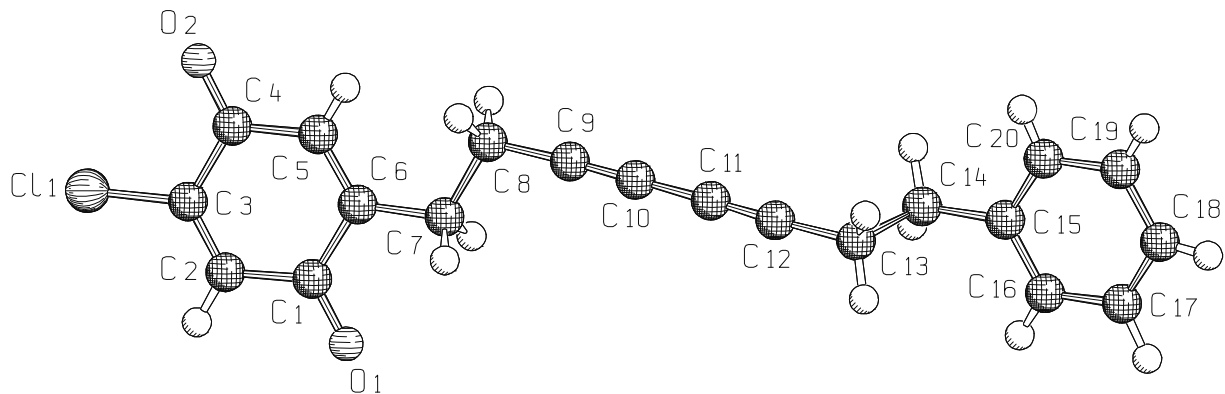


Abb. 73. Die Molekülstruktur von 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-phenylocta-3,5-diin (**A21**) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Schweratome nummeriert.

Die beobachteten Bindungslängen der C–C-Einfachbindungen des Chinonsystems von **A21** sind analog zu den bisher betrachteten Kristallstrukturen der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine unterschiedlich lang (Tabelle 46). Auch hier sind die Bindungslängen C1–C2 und C4–C5 mit 1.474(2) Å und 1.465(2) Å deutlich kürzer als die Bindungen zwischen C1–C6 und C3–C4 mit 1.493(2) Å beziehungsweise 1.492(2) Å. Die sterischen und elektronischen Effekte, die für die Unterschiede der einzelnen Bindungslängen verantwortlich sind, wurden bereits eingehend in Kapitel 4.7.4 erläutert. Ebenso spielt die intramolekulare Abstoßung zwischen den Sauerstoffatomen der Carbonylfunktionen und dem Chlorsubstituenten beziehungsweise der Ethyleneinheit C7–C8 eine entscheidende Rolle. Die übrigen beobachteten Bindungslängen stimmen im Rahmen der angegebenen Abweichungen mit vergleichbaren Literaturwerten überein^[112].

Tabelle 46. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von **A21**.

	Bindungslänge [\AA]		Bindungslänge [\AA]
C11-C3	1.713(2)	C9-C10	1.195(2)
O2-C4	1.211(2)	C10-C11	1.375(2)
O1-C1	1.214(2)	C11-C12	1.196(2)
C1-C2	1.474(2)	C12-C13	1.470(2)
C1-C6	1.493(2)	C13-C14	1.520(3)
C2-C3	1.321(2)	C14-C15	1.518(2)
C3-C4	1.492(2)	C15-C20	1.378(3)
C4-C5	1.465(2)	C15-C16	1.386(3)
C5-C6	1.331(2)	C16-C17	1.374(3)
C6-C7	1.490(2)	C17-C18	1.368(3)
C7-C8	1.524(2)	C18-C19	1.380(3)
C8-C9	1.459(2)	C19-C20	1.377(3)

Die Innenwinkelsumme des Chinonsystems beträgt $720.0(1)^\circ$ und somit ist das Chinonsystem von Octa-3,5-diin **A21** planar (Tabelle 47). Der Innenwinkel C6-C5-C4 ist mit $123.5(1)^\circ$ deutlich aufgeweitet. Dagegen erhält man für den Winkel C5-C4-C3 einen sehr kleinen Wert von $116.5(1)^\circ$. Die übrigen Innenwinkel liegen im Bereich von 118.6 – $121.6(1)^\circ$. Wie bei **A13** bereits diskutiert werden durch elektronische Effekte die Bindungswinkel C2-C3-C11 und C5-C6-C7 auf $122.4(1)^\circ$ und $125.9(1)^\circ$ aufgeweitet, während die Winkel C4-C3-C11 und C7-C6-C1 auf $116.0(1)^\circ$ beziehungsweise $115.3(1)^\circ$ verkleinert sind. Die Hexa-2,4-diinylen-Einheit C8 bis C13 zeigt mit Bindungswinkeln zwischen $177.2(2)^\circ$ und $179.5(2)^\circ$ nur eine leichte Deformation. Die Innenwinkelsumme des planaren Phenylrings beträgt $720.0(2)^\circ$. Erfahrungsgemäß sind die Bindungswinkel in einem substituierten Phenylring nicht alle gleich^[113]. So erhält man auch bei **A21** aufgrund des positiven induktiven Effekts der Ethyleneinheit C13-C14 eine Winkelreduktion für C20-C15-C16 auf $118.4(2)^\circ$. Die übrigen Winkel des Phenylrings liegen dagegen sehr nahe bei 120° .

Tabelle 47. Ausgewählte Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **A21**.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
O1-C1-C2	120.6(1)	C9-C8-C7	111.1(1)
O1-C1-C6	120.8(1)	C10-C9-C8	177.2(2)
C2-C1-C6	118.6(1)	C9-C10-C11	179.5(2)
C3-C2-C1	120.9(1)	C12-C11-C10	178.2(2)
C2-C3-C4	121.6(1)	C11-C12-C13	177.4(2)
C2-C3-C11	122.4(1)	C12-C13-C14	111.1(2)
C4-C3-C11	116.0(1)	C15-C14-C13	111.1(2)
O2-C4-C5	122.0(1)	C20-C15-C16	118.4(2)
O2-C4-C3	121.5(1)	C20-C15-C14	120.3(2)
C5-C4-C3	116.5(1)	C16-C15-C14	121.3(2)
C6-C5-C4	123.5(1)	C17-C16-C15	121.0(2)
C5-C6-C7	125.9(1)	C18-C17-C16	120.1(2)
C5-C6-C1	118.8(1)	C17-C18-C19	119.7(2)
C7-C6-C1	115.3(1)	C20-C19-C18	120.1(2)
C6-C7-C8	114.7(1)	C19-C20-C15	120.8(2)
Torsionswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C5-C6-C7-C8	4.5(2)	C12-C13-C14-C15	174.0(2)
C6-C7-C8-C9	173.5(1)	C13-C14-C15-C16	81.3(2)

Die Ethyleneinheit C7-C8 von **A21** liegt annähernd in einer Ebene mit dem Chinonsystem, wie der Torsionswinkel C5-C6-C7-C8 mit 4.5(2)° verdeutlicht (Tabelle 47). Im Gegensatz dazu ist die Ethyleneinheit C13-C14 mit einem Torsionswinkel C13-C14-C15-C16 81.3(2)° fast senkrecht zum Phenylring C15 bis C20 angeordnet. Die beiden Ethyleneinheiten nehmen dabei eine leicht anticlinale Konformation ein, wie aus den Torsionswinkeln C6-C7-C8-C9 173.53(13)° und C12-C13-C14-C15 174.0(2)° ersichtlich ist.

Octa-3,5-diin **A21** zeigt im Vergleich zu den bisher diskutierten Kristallstrukturen von Chinon-substituierten Octa-3,5-diinen die gleiche Anordnung der Molekülstapel im Kristall, lediglich mit vertauschten Achsbezeichnungen (Abb. 74 und Abb. 75). So liegen bei **A21** die Moleküle entlang der kristallographischen *b*-Achse alternierend übereinander. Dies bedeutet, daß immer abwechselnd Chinonsystem über Phenylring liegt. Aufgrund der spezifischen Packungsanordnung sind die Abstände zwischen den Molekülen im Stapel mit $d = 4.044(2)$ Å und $d = 5.774(2)$ Å unterschiedlich groß (Tabelle 48). Die Abstände der potentiell reaktiven Dreifachbindungen betragen dabei $D = 4.004(2)$ Å beziehungsweise $D = 5.809(2)$ Å und die

Winkel zwischen Diinstäben und Stapelachse $\gamma = 68.7(2)^\circ$ und $\gamma = 59.1(2)^\circ$. Aufgrund dieser Stapelparameter ist in Richtung der b -Achse keine 1,4-Polyaddition zu erwarten.

Tabelle 48. Stapelparameter von **A21**.

Stapelrichtung	D [Å]	d [Å]	γ [°]
a -Achse	3.848(2)	5.440(2)	45.5(2)
b -Achse	4.004(2)	4.044(2)	68.7(2)
	5.809(2)	5.774(2)	59.1(2)
Toleranzbereich ^a	3.4–4.3	4.7–5.2	45±10

^a Bildung von all-*E*-Poly(but-1-en3-inylen)en.

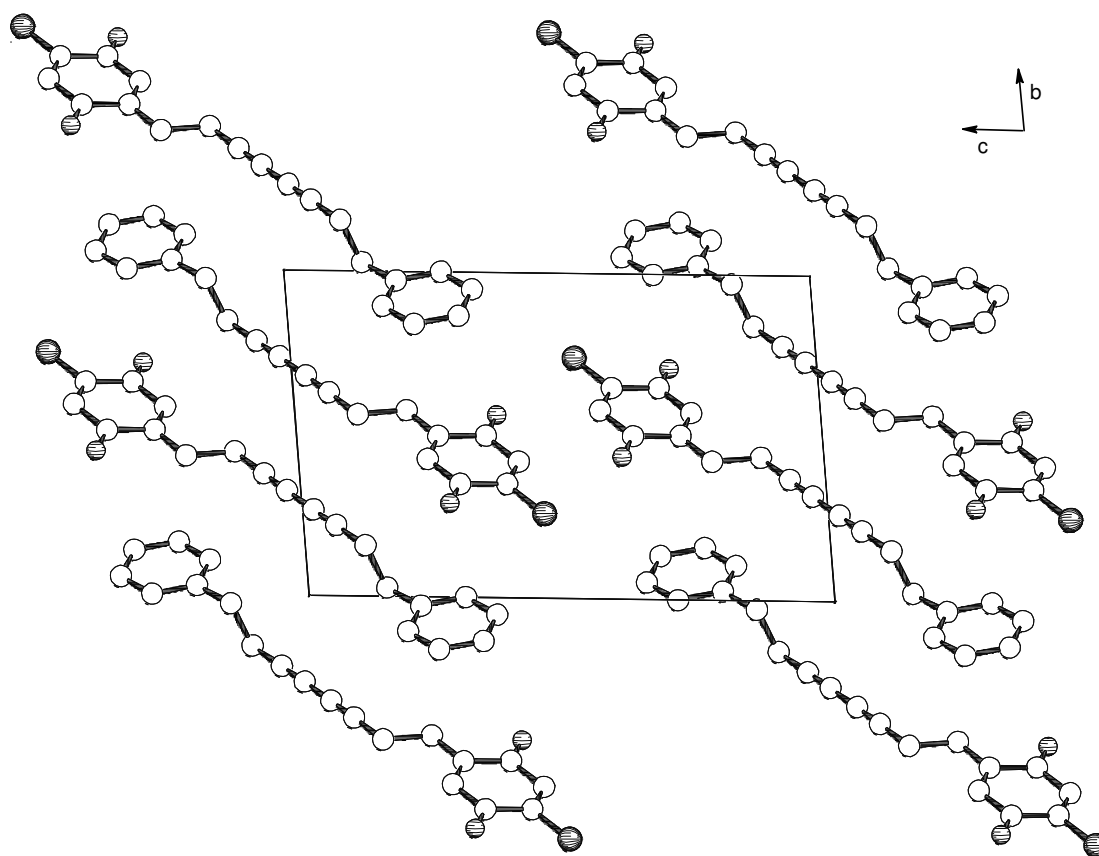


Abb. 74. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-dien **A21** entlang der kristallographischen a -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

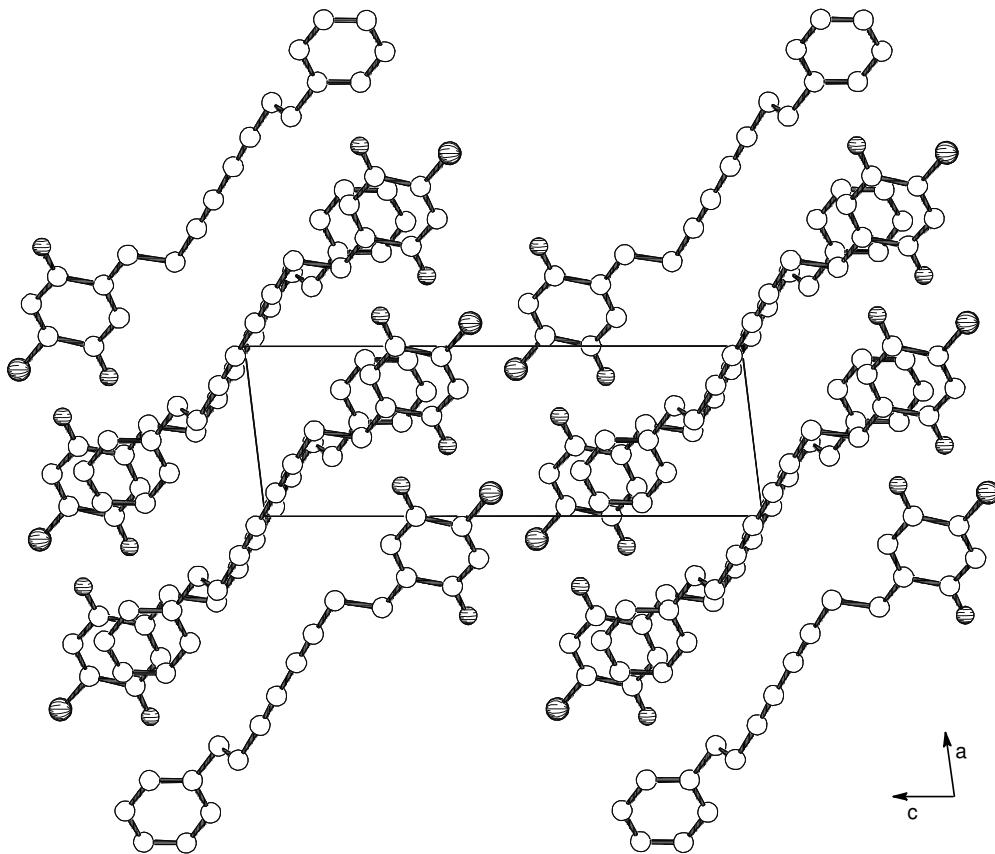


Abb. 75. Projektion der Elementarzelle von Octa-3,5-dien **A21** entlang der kristallographischen *b*-Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeichnet.

In Richtung der kristallographischen *a*-Achse sind die Kriterien für eine topochemische 1,4-Polyaddition von **A21** dagegen nahezu ideal. So liegt lediglich der Abstand der Moleküle im Stapel *d* mit einem Wert von $5.440(2) \text{ \AA}$ leicht über dem Toleranzbereich, während der Abstand der potentiell reaktiven Dreifachbindungen $D = 3.848(2) \text{ \AA}$ und der Winkel zwischen Diinstäben und Stapelachse $\gamma = 45.5(2)^\circ$ betragen (Abb. 76).

In Richtung der kristallographischen *a*-Achse finden sich aber noch weitere Kontakte, die eine Festkörperphotoreaktion ermöglichen würden. So liegen die beiden Carbonylfunktionen $C1'=O1'$ und $C4=O2$ benachbarter Chinonsysteme in einer Ebene antiparallel übereinander. Dabei beträgt der Abstand $C1' \cdots O2$ $3.110(2) \text{ \AA}$ und die Atome $C4$ und $O1'$ sind $3.172(2) \text{ \AA}$ voneinander entfernt. Da die Doppelbindungen nur um 0.34 \AA gegeneinander verschoben sind, wäre aufgrund dieser Anordnung mit einer [2+2]Photocycloaddition der beiden Carbonylfunktionen zu rechnen. Es ist bisher noch kein Fall bekannt, indem diese Packungsanordnung in Chinonen zu einer Festkörperphotoreaktion der Carbonylfunktionen geführt hätte. Aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen kann diesen Kontakten jedoch eine packungs-

steuernde Funktion zugeschrieben werden. Auch zwischen der Carbonylfunktion $C1'=O1'$ und der Doppelbindung $C2=C3$ einer benachbarten Chinoneinheit bestehen Kontakte im 4 Å-Bereich, die eine [2+2]Cycloaddition ermöglichen würden. So sind die Atome $C1'$ und $C3$ $3.952(2)$ Å voneinander entfernt, während der Abstand $C2\cdots O1'$ $4.008(2)$ Å beträgt. Allerdings sind die beiden Doppelbindungen um 2.35 Å gegeneinander verschoben, so daß eine [2+2]Photocycloaddition sehr unwahrscheinlich ist.

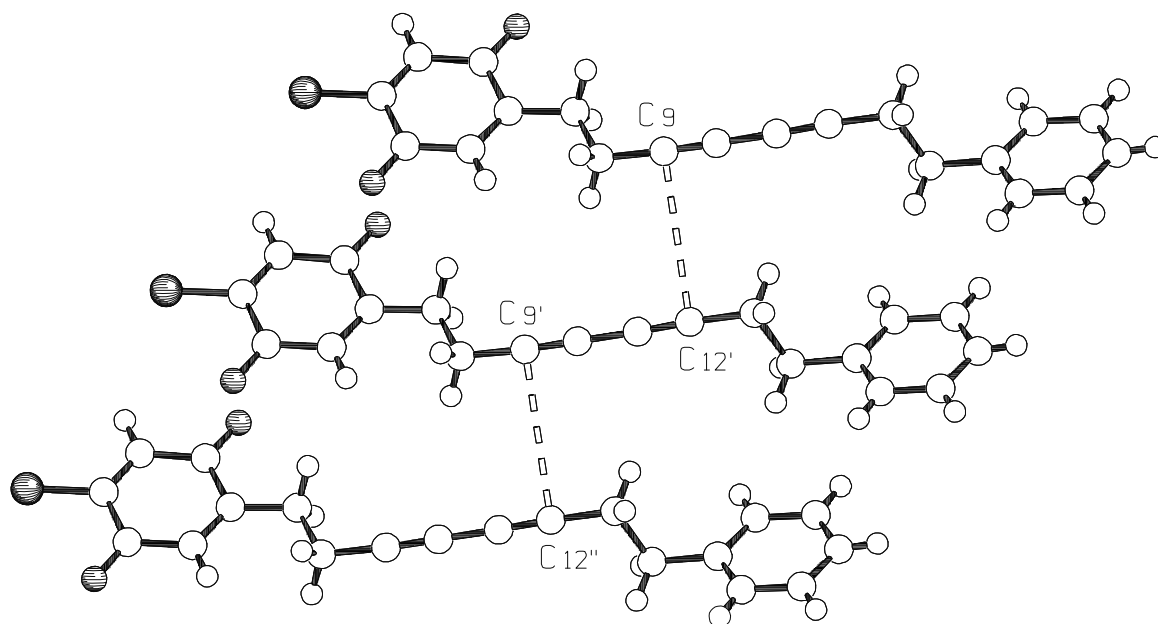


Abb. 76. Stapelstruktur von Octa-3,5-diin **A21** im Kristall entlang der a -Achse mit kurzen Abständen von $D = 3.848(2)$ Å der Alkin-Kohlenstoffatome $C9$, $C12'$, $C9'$ und $C12''$ benachbarter Moleküle. Symmetrieeoperationen: $(1+x, y, z)$; $(2+x, y, z)$.

Das Octa-3,5-diin **A21** zeigt eine ausgeprägte Lichtempfindlichkeit. Die Topochemie von **A21** wird daher in Kapitel 4.8 ausführlich diskutiert. Aufgrund der aus den kristallographischen Studien erhaltenen Stapelparameter und der beobachteten Farbreaktion bei der Bestrahlung kann man davon ausgehen, daß **A21** in einer 1,4-Polyaddition zum entsprechenden Poly(but-1-en-3-inylen) reagiert.

4.8 Topochemie der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine

Die aus den Kristallstrukturen der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine **A13**, **A14**, **A21** und **A23** erhaltenen Daten (Tabelle 49) zeigen, daß die Verbindungen **A13**, **A14** und **A23** trotz ihrer unterschiedlichen Substituenten alle in der gleichen Raumgruppe mit nahezu identischen Zellparametern kristallisieren und somit isomorph sind. Lediglich das Octa-3,5-diin **A21** liegt aufgrund seines abweichenden Substitutionsmusters in einer anderen Kristallstruktur vor, zeigt jedoch eine zu den übrigen Derivaten analoge Packungsanordnung mit vergleichbarer Stapelung der Moleküle. Diese auffällige Analogie in der Kristallpackung tritt allerdings nur bei den untersuchten Chinon-substituierten Octa-3,5-diinen auf. Die entsprechenden 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Derivate kristallisieren aufgrund ihrer sperrigen Methoxy-substituenten alle in unterschiedlichen Strukturen. Das Packungsmuster der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine ist ungewöhnlich. Innerhalb der Stapel mit den kürzesten Molekülabständen liegen immer Chinonsysteme übereinander. Aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften sollten jedoch die Chinonsysteme (Akzeptoren) und Phenylringe (Donoren) alternierend angeordnet sein. Die vorliegende Packungsanordnung wird durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den antiparallel angeordneten Carbonylfunktionen benachbarter Chinonsysteme begünstigt.

Tabelle 49. Zusammenfassung der Zellparameter der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine **A13**, **A14**, **A21** und **A23**.

	A13	A14	A21	A23
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	9.7460(2)	9.7388(3)	5.442(1)	9.7538(2)
b [Å]	5.5879(1)	5.5758(2)	9.777(2)	5.5799(1)
c [Å]	31.8031(8)	31.769(1)	15.885(3)	31.6687(8)
α [°]	90	90	84.866(4)	90
β [°]	95.684(1)	95.723(1)	83.093(4)	94.9665(7)
γ [°]	90	90	89.499(4)	90
V [Å ³]	1723.42(6)	1716.5(1)	835.7(3)	1717.10(6)
D_{calc} [$10^3 \times \text{kg m}^{-3}$]	1.22	1.30	1.28	1.30
Z	4	4	2	4

Die erhaltenen Kristallstrukturen der Octa-3,5-diine **A13**, **A14**, **A21** und **A23** lassen eine topochemische Reaktion unter Bildung von Polymeren erwarten. Die Stapelparameter der Chinderivate sind für eine 1,4-Polyaddition nahezu ideal (Tabelle 50). So liegen die Abstände

benachbarter Dialkineinheiten D und der Winkel γ zwischen Dialkineinheiten und Stapelachse sehr gut innerhalb des Toleranzbereichs. Lediglich die Abstände der potentiell reaktiven Dreifachbindungen d liegen leicht über dem Maximalwert des Toleranzbereichs. Allerdings wurden in der Literatur^[74] bereits 1,4-Polyadditionen beschrieben, bei denen der Abstand d ebenfalls über dem Toleranzbereich liegt, so daß eine topochemische Polymerisation trotzdem möglich ist.

Tabelle 50. Zusammenfassung der Stapelparameter der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine **A13**, **A14**, **A21** und **A23**.

	D [Å]	d [Å]	γ [°]
A13	3.862(2)	5.588(2)	43.78(19)
A14	3.865(3)	5.575(3)	44.36(20)
A21	3.848(2)	5.440(2)	45.45(19)
A23	3.855(3)	5.579(3)	43.94(20)
Toleranzbereich ^a	3.4–4.3	4.7–5.2	45±10

^a Bildung von all-*E*-Poly(but-1-en3-inylen)en.

Tabelle 51. Daten der Bestrahlungsexperimente ($\lambda_{\max} = 254\text{--}300$ nm) der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine **A11**, **A13**, **A14**, **A21** und **A23**.

	Eduktfarbe	Produktfarbe	n^a
A11	orange	rotbraun	1–3
A13	orange	rotbraun	1–3
A14	orange	dunkelviolet	1–3
A21	orange	dunkelviolet	1–3
A23	orange	dunkelviolet	1–3

^a Nach Bestrahlung im Massenspektrum beobachtete Oligomere $[M]_n^+$.

Die feingepulverten Substanzproben der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine **A13** bis **A21** wurden unter Kühlung bei 20 °C in Bestrahlungsexperimenten mit unterschiedlichen Wellenlängen ($\lambda_{\max} = 254, 300$ und 350 nm) bestrahlt. Nach vierundzwanzigerstündiger Bestrahlung mit $\lambda_{\max} = 254\text{--}300$ nm zeigten alle Chinone eine rotbraune bis dunkelvioletle Farbe (Tabelle 51). Bei der längerwelligen Bestrahlung mit $\lambda_{\max} = 350$ nm beziehungsweise thermischer Belastung zeigen die Chinone dagegen keine ausgeprägte Farbreaktion sondern lediglich eine leichte Intensivierung der orangenen Farbe der Monomere, so daß in diesen Fällen eine Poly-

merbildung ausgeschlossen werden kann und somit nur bei kurzweiliger Bestrahlung eine Festkörperreaktion initiiert wird.

Bei der extraktiven Aufarbeitung der Bestrahlungsprodukte erhält man die nun roten Polymere in Ausbeuten von 17–69%. Dabei erhält man für **A13**, welches auch die größte Abweichung der Stapelparameter von den Idealwerten zeigt, die geringste Ausbeute. Die auftretende Farbreaktion ist typisch für eine 1,4-Polyaddition unter Bildung von Poly(but-1-en-3-inylen)en (Abb. 77). Aufgrund des bereits erwähnten Zusammenhangs zwischen der Farbe des Polymers und der Konjugationslänge des Polymerrückgrats (Kapitel 2.3) besitzen die entstandenen Polymere eine Mindestkettenlänge von $n > 40$, wobei dieser Wert nur eine grobe Abschätzung darstellt, da bei der Korrelation zwischen Farbe und Konjugationslänge die Eigenfarbe des Monomers unberücksichtigt bleibt. Auch bei den Chinon-substituierten Derivaten beobachtet man in Analogie zu den Beobachtungen bei den 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diinen bei der Isolierung der Poly(but-1-en-3-inylen)e einen Farbumschlag von violett nach rot. Wie bereits in Kapitel 4.6 erwähnt reagiert das chromophore Polymerrückgrat auf konformative Änderungen mit einer Verschiebung des Absorptionsbereichs.

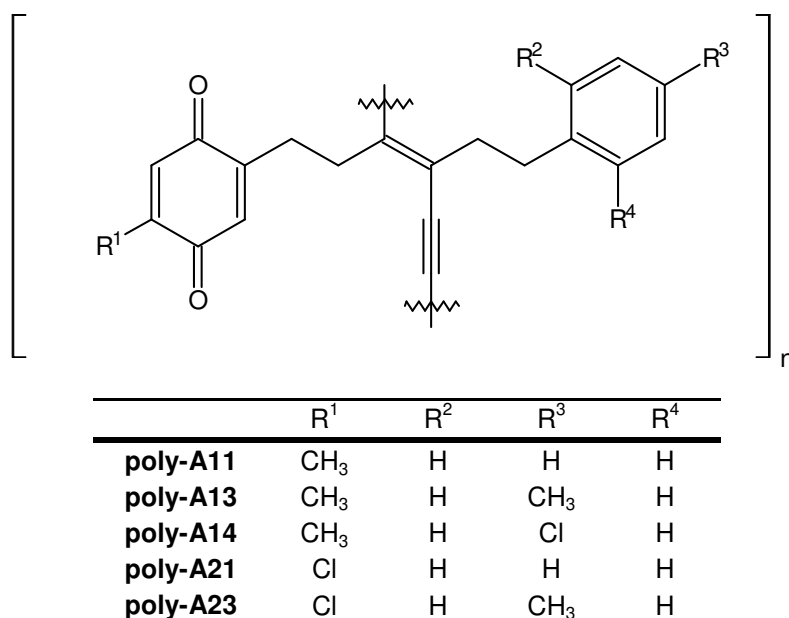


Abb. 77. Strukturformel der Chinon-substituierten Poly(but-1-en-3-inylen)e ($n > 40$).

Aufgrund der ausgeprägten Unlöslichkeit der gebildeten Polymere kann man bei den verschiedenen massenspektrometrischen Untersuchungen (FAB, FD, MALDI) lediglich Oligomere bis $n = 3$ nachweisen (Abb. 78). Der steile Intensitätsabfall der Oligomersignale ist da-

bei charakteristisch für eine 1,4-Polyaddition. Die ^{13}C -kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen der löslichen Oligomere bestätigen ebenfalls, daß es sich bei der beobachteten Festkörperphotoreaktion um eine 1,4-Polyaddition handeln muß. So erhält man für die neu gebildete Alkineinheit der Poly(but-1-en-3-inylen)e ein zu den entsprechenden Monomerpeaks leicht verschobenes Signal bei $\delta = 74.3\text{--}74.7$. Die beiden Alken-Kohlenstoffatome ergeben ein neues Signal im Bereich von $\delta = 135.5\text{--}136.2$. Aufgrund der zum entsprechenden Monomer unterschiedlichen elektronischen Umgebung erhält man auch für die Methylenkohlenstoffe in unmittelbarer Nachbarschaft der bei der 1,4-Polyaddition gebildeten Doppelbindung eine Verschiebung der Signale zu höherem Feld auf Werte von $\delta = 32.5\text{--}32.5$ und $\delta = 33.9\text{--}34.3$. Das Fehlen von ^{13}C -Signalen für cyclische Ether im Bereich von $\delta = 50\text{--}70$ bestätigt, daß eine Oxetanbildung bei der Festkörperphotoreaktion der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine nicht stattfindet.

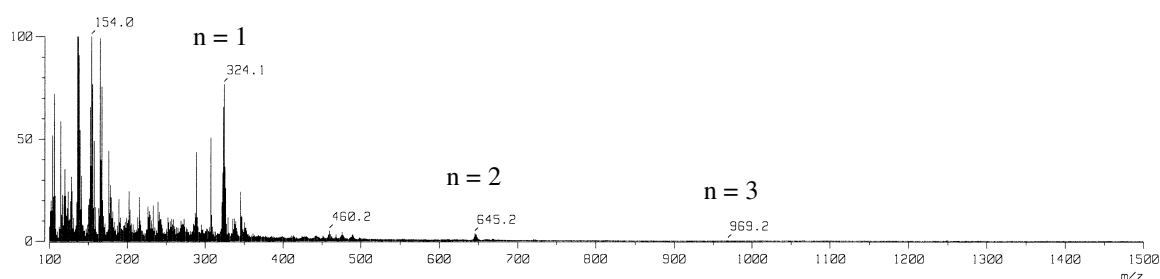


Abb. 78. FAB-Massenspektrum der Oligomeren $[\text{M}]_n^+$ ($n = 1\text{--}3$) am Beispiel von Octa-3,5-diin **A21** nach der Bestrahlung mit $\lambda = 254\text{--}300$ nm.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Synthese der neuartigen Chinon-substituierten Octa-3,5-diene **A11** bis **A23** (Abb. 79), die durch Oxidation der entsprechenden 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene erhalten wurden (Kapitel 4.1 und Kapitel 4.7.1).

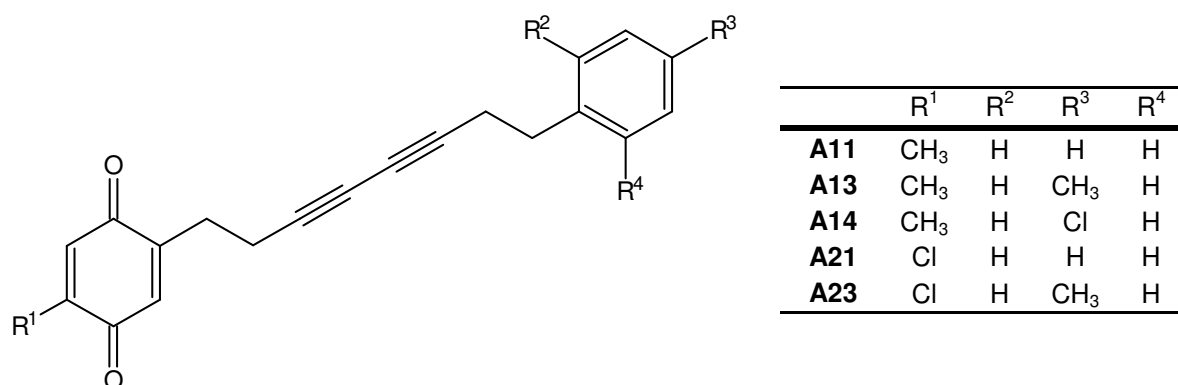


Abb. 79. Neuartige Chinon-substituierte Octa-3,5-diene **A11** bis **A23**.

Die ebenfalls untersuchten und bis dahin unbekanntenen 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diene **B11** bis **B26** (Abb. 80) wurden in einer Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung aus den entsprechenden 4-(2,5-Dimethoxyphenyl)-but-1-inen und 1-Brom-4-phenylbut-1-inen hergestellt (Kapitel 4.5.1).

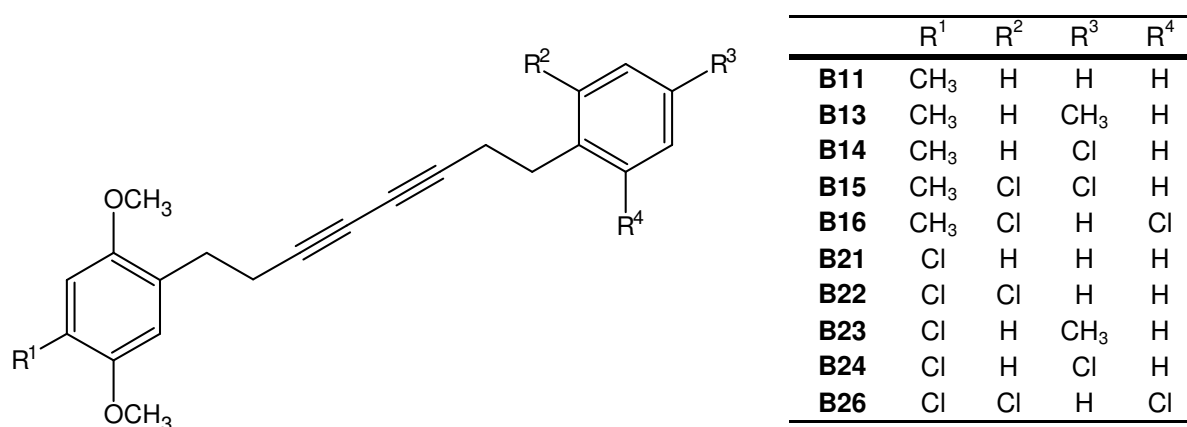


Abb. 80. Neuartige 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierte Octa-3,5-diene **B11** bis **B26**.

Die Synthese der zum Teil literaturunbekannten substituierten 4-(2,5-Dimethoxyphenyl)-but-1-ine und 1-Brom-4-phenylbut-1-ine erfolgte aus den entsprechenden Benzylhalogeniden (Kapitel 4.3.1 und Kapitel 4.4.1), die ihrerseits aus den jeweiligen kommerziell verfügbaren Benzaldehyden erhalten wurden (Kapitel 4.2).

Die Identifizierung der 2,5-Dimethoxyphenyl- und Chinon-substituierten Octa-3,5-diinen erfolgte anhand ihrer kernresonanz- und infrarotspektroskopischen sowie massenspektrometrischen Daten (Kapitel 4.5.2 und Kapitel 4.7.3). Von den Chinon-substituierten Octa-3,5-diinen **A13**, **A14**, **A21** und **A23** wurden Kristallstrukturanalysen angefertigt (Kapitel 4.7.4–4.7.7). Dabei ergab sich, daß die untersuchten Octa-3,5-diine alle eine nahezu gleiche, daß heißt isomorphe Packungsanordnung aufweisen, die eine topochemische 1,4-Polyaddition erwarten läßt. Die durchgeführten Bestrahlungsexperimente bestätigen die erwartete Festkörperreaktivität (Kapitel 4.8). Es konnte für alle synthetisierten Chinon-substituierten Octa-3,5-diine eine topochemische 1,4-Polyaddition unter Bildung von intensiv gefärbten Poly(but-1-en-3-inylen)en nachgewiesen werden (Abb. 81.).

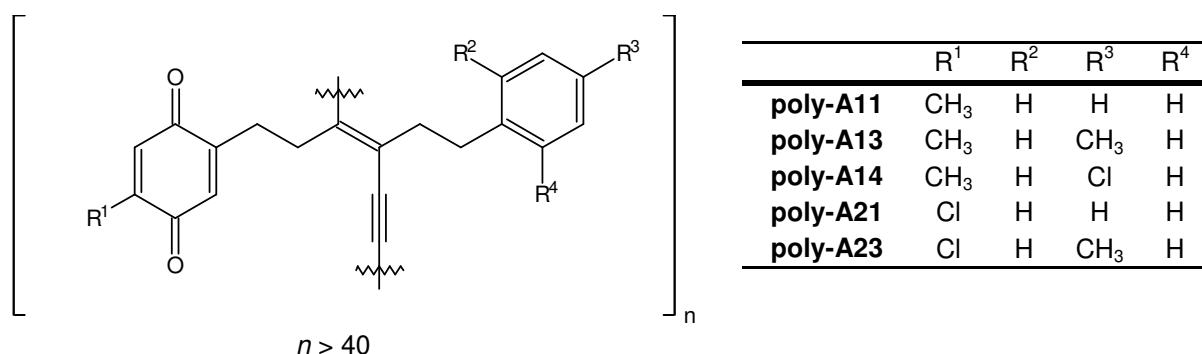


Abb. 81. Strukturformel der Chinon-substituierten Poly(but-1-en-3-inylene).

Die röntgenographische Untersuchung der Kristallstrukturen der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diine **B11**, **B13**, **B14**, **B16**, **B21**, **B22** und **B23** (Kapitel 4.5.3–4.5.9) ergab im Fall **B14** und **B16** geeignete Packungsanordnungen für eine 1,4-Polyaddition. Ein ungewöhnlicher Sonderfall stellt dabei die Kristallpackung von **B16** dar. Hier wird die geeignete Stapelanordnung für eine Festkörperreaktion durch zwei unterschiedliche Moleküle in der unabhängigen Einheit erreicht (Kapitel 4.5.7). Die durchgeführten Bestrahlungsversuche zeigen, daß neben der erwarteten topochemischen Reaktivität von **B14** und **B16** auch **B13** ein intensiv gefärbtes Bestrahlungsprodukt bildet, obwohl die Daten der Kristallstrukturanalyse dies nicht erwarten lassen. Aufgrund der durchgeführten Analysen und weiterer Bestrahlungsversuche kann davon ausgegangen werden, daß **B13** entweder polymorph ist und min-

destens eine Modifikation topochemische Aktivität zeigt oder daß es sich in diesem Fall um eine Oberflächenreaktion handelt. Die intensive Färbung und die durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen belegen, daß bei den Bestrahlungsversuchen 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierte Poly(but-1-en-3-inylen)e entstanden sind (Abb. 82).

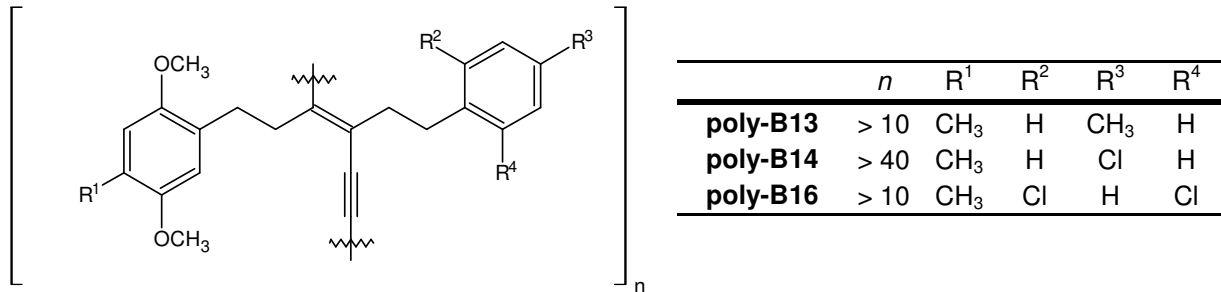


Abb. 82. Strukturformel der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Poly(but-1-en-3-inylen)e.

6. Ausblick

Mit der erstmaligen Synthese von unsymmetrischen Chinon- und Phenyl-substituierten Octa-3,5-diinen eröffnen sich breite Möglichkeiten zur Herstellung von Materialien mit neuartigen Eigenschaften (leitende Polymere, NLO-Effekte, Pol-Filter). Dabei ermöglicht der in dieser Arbeit vorgestellte Syntheseweg durch die Einführung verschiedenster Substituenten eine breite Variation der Zielmoleküle in Struktur und Eigenschaften.

Im Gegensatz zu den früher untersuchten symmetrischen Chinon-substituierten Octa-3,5-diinen sind die Kristallpackungen der unsymmetrisch substituierten Derivate alle für eine topochemische 1,4-Polyaddition günstig und zeigen in Bestrahlungsversuchen die durch die Struktur vorgegebene Reaktivität. Es besteht somit die Möglichkeit, daß bei einer weiteren Variation der Substituenten die für eine topochemische Reaktion geeigneten Packungsparameter erhalten bleiben. Die derivatisierten Chinon- und Phenyl-substituierten Octa-3,5-diine könnten dabei in Form von Donor/Akzeptor-Komplexen interessante elektronische Eigenschaften und einen Erhalt der topochemischen Reaktivität erwarten lassen.

Die ausgeprägte Photoreaktivität der hergestellten Chinon-substituierten Octa-3,5-diine verdeutlicht das Potential dieser Verbindungsklasse als Precursor zur Herstellung von Substanzen mit chinoiden Strukturen, die aufgrund ihrer spezifischen Kristallpackung zur Bildung von Polymeren geeignet sein könnten. Die Versuche zur Synthese von N,N'-Dicyan[1,4]chinondiimin-substituierten Octa-3,5-diinen (Kapitel 4.7.2) machen allerdings deutlich, daß die Herstellung und Handhabung dieser empfindlichen Substanzklasse eine praktische Herausforderung darstellt.

7. Experimenteller Teil

7.1 Vorbemerkungen

Folgende Geräte und Materialien wurden zur Charakterisierung und Trennung verwendet:

- Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Büchi Melting Point B-540 bestimmt und sind unkorrigiert.
- Die 300 MHz ^1H -NMR- und 75 MHz ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AC 300 oder Bruker DRX 300 gemessen. Als Standard wurden die jeweils angegebenen deuterierten Lösungsmittel verwendet.
- Die Infrarotspektren wurden mit einem IR-Spektrometer Bruker Vector 22 aufgenommen. Die Aufnahme der UV/VIS-Spektren erfolgte mit einem Hewlett-Packard 8452A (diode array).
- Die niedrig- und hochaufgelösten Massenspektren wurden mit den Spektrometern Finnigan TSQ-700, Vacuum Generators Micromass ZAB-2F und JEOL JMS-700 gemessen.
- Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg mit einem Heraeus CHN-O Rapid angefertigt.
- Die Bestrahlung der kristallinen Substanzproben erfolgte in einem wassergekühlten QuarzglasmanTEL bei 20°C. Als Strahlungsquelle diente ein Rayonet RPR-100 der Firma Southern New England Ultraviolet Company. Der Reaktor wurde mit UV-Lampen vom Typ RPR-2537Å ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$), RPR-3000Å ($\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$) und RPR-3500Å ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) bestückt.
- Für die Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC) wurde eine Pumpe vom Typ E-100 der Firma Besta verwendet. Die Trennsäule von Labomatic enthielt Kieselgel (Porengröße 60 Å) der Firma Merck mit einer Korngröße von 0.015–0.063 mm.
- Dünnschichtchromatographie wurde auf Polygram Sil G/UV₂₅₄ Fertigfolien mit 0.25mm Schichtdicke der Firma Macherey-Nagel durchgeführt.
- Als Trägermaterial für die Säulenchromatographie fand Kieselgel (Porengröße 60 Å) mit einer Korngröße von 0.040–0.063 mm Verwendung.

Als Schutzgas wurde vorgetrocknetes Argon verwendet. Die benutzten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und absolutiert.

7.2 Synthese der substituierten 2,5-Dimethoxybenzylhalogenide

7.2.1 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd (K)

In einem 1000 ml Dreihalskolben werden 76.1 g (0.50 mol) 1,4-Dimethoxy-2-methylbenzol und 101 g (0.75 mol) N-Methylformanilid vermischt und mit Eiswasser gekühlt. Nun werden 115 g (0.75 mol) Phosphorylchlorid so zugetropft, daß die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 20 °C steigt. Nach beendeter Zugabe rührt man 1 Stunde bei Raumtemperatur und erwärmt anschließend 2 Stunden auf 65 °C. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf 500 g Eis gegeben und mit 5 N Kaliumhydroxid-Lösung auf pH 4 eingestellt. Der angefallene Niederschlag wird abgesaugt und in Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 77.2 g (0.43 mol), 86% d. Th.

hellgelbe Kristalle, Smp.: 84–85 °C (Ethanol, Literatur^[144]: 85 °C)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.26 (s, 3 H, CH₃), 3.80 (s, 3 H, OCH₃), 3.86 (s, 3 H, OCH₃), 6.79 (s, 1 H, arom. H), 7.23 (s, 1 H, arom. H), 10.38 (s, 1 H, CHO)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 180 (100) [M⁺], 165 (53) [M⁺ – CH₃], 151 (9) [M⁺ – CHO], 137 (45) [M⁺ – C₂H₃O], 134 (39) [M⁺ – C₂H₆O], 91 (21) [C₇H₇⁺], 77 (44) [C₆H₅⁺]

(Die kernresonanzspektroskopischen und massenspektrometrischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[145] überein.)

7.2.2 1-Hydroxymethyl-2,5-dimethoxy-4-methylbenzol (J)

In einem 500 ml Dreihalskolben werden 54.0 g (0.30 mol) 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd in 130 ml Methanol gelöst, mit 33.0 ml (0.40 mol) Formalin (37%ige Lösung von Formaldehyd in Wasser) versetzt und auf 65 °C erwärmt. Anschließend wird eine Lösung von 50.5 g (0.9 mol) Kaliumhydroxid in 55.0 ml Wasser so zugetropft, daß die Temperatur der Reaktionsmischung 70 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe erwärmt man noch 40 Minuten auf 70 °C und erhitzt anschließend 20 Minuten zum Rückfluß. Nach dem Abkühlen werden 200 ml Wasser zugegeben und der Reaktionsansatz dreimal mit 150 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene feste Rückstand wird in Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 47.5 g (0.26 mol), 87% d. Th.

gelbe Kristalle, Smp.: 76–77 °C (Diethylether, Literatur^[146]: 77–78 °C)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.21 (s, 3 H, CH₃), 2.36 (s, 1 H, OH), 3.78 (s, 3 H, OCH₃), 3.79 (s, 3 H, OCH₃), 4.63 (s, 2 H, CH₂OH), 6.69 (s, 1 H, arom. H), 6.78 (s, 1 H, arom. H)

(Die kernresonanzspektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[147] überein.)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 182 (100) [M⁺], 165 (64) [M⁺ – OH], 153 (42) [M⁺ – CHO], 139 (20) [M⁺ – C₂H₃O], 91 (12) [C₇H₇⁺], 77 (10) [C₆H₅⁺]

7.2.3 1-Chlormethyl-2,5-dimethoxy-4-methylbenzol (H1)

In einem 500 ml Dreihalskolben werden 27.3 g (150 mmol) 1-Hydroxymethyl-2,5-dimethoxy-4-methylbenzol in 160 ml Diethylether gelöst, 2.40 g (30.0 mmol) Pyridin zugegeben und die Reaktionslösung mit Eiswasser auf 10 °C gekühlt. Nun werden 17.9 g (150 mmol) Thionylchlorid in 75.0 ml Diethylether so zugetropft, daß die Temperatur der Reaktionsmischung 10 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionsmischung auf 400 g Eis gegeben. Die abgetrennte organische Phase wird mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und auf 50.0 ml eingengt. Der bei 4 °C über Nacht gebildete Kristallkuchen wird abgesaugt und in Petrolether (40–60) umkristallisiert.

Ausbeute: 21.7 g (0.11 mol), 73% d. Th.

hellgelbe Kristalle, Smp.: 61–62 °C (Petrolether, Literatur^[147]: 62–63 °C)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.21 (s, 3 H, CH₃), 3.79 (s, 3 H, OCH₃), 3.82 (s, 3 H, OCH₃), 4.63 (s, 2 H, CH₂Cl), 6.71 (s, 1 H, arom. H), 6.81 (s, 1 H, arom. H)

(Die kernresonanzspektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[147] überein.)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 202 (16) [M⁺ + 2; C₁₀H₁₃³⁷ClO₂⁺], 200 (47) [M⁺; C₁₀H₁₃³⁵ClO₂⁺], 165 (100) [M⁺ – Cl], 135 (44) [M⁺ – Cl – CH₂O], 91 (18) [C₇H₇⁺]

7.2.4 1-Brommethyl-4-chlor-2,5-dimethoxybenzol (H2)

In einem 2000 ml Dreihalskolben werden 86.3 g (0.50 mol) 2-Chlor-1,4-dimethoxybenzol und 15.5 g (0.52 mol) Paraformaldehyd in 350 ml Eisessig suspendiert und mit Eiswasser gekühlt. Nun werden unter kräftigem Rühren 138 ml einer 33%igen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig so zugetropft, daß die Temperatur der Reaktionsmischung 15 °C nicht übersteigt. Man rührt noch 5 Stunden bei 15 °C und anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur. Nun wird die Reaktionsmischung mit 500 ml Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit Trichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene feste Rückstand wird in Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 93.1 g (0.35 mol), 70% d. Th.

farblose Kristalle, Smp.: 98–99 °C (Cyclohexan, Literatur^[148]: 99–100 °C)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.83 (s, 3 H, OCH₃), 3.85 (s, 3 H, OCH₃), 4.50 (s, 2H, CH₂Br), 6.90 (s, 1 H, arom. H), 6.91 (s, 1 H, arom. H)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 266 (11) [M⁺ + 2], 264 (9) [M⁺], 185 (100) [M⁺ – Br], 155 (26) [M⁺ – Br – CH₂O]

(Die kernresonanzspektroskopischen und massenspektrometrischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[148, 149] überein.)

7.3 Synthese der substituierten Benzylalkohole

7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 1000 ml Dreihalskolben werden 100 mmol Natriumborhydrid in 100 ml Ethanol suspendiert, mit Eis gekühlt und eine Lösung von 100 mmol des entsprechend substituierten Benzaldehyds in 250 ml Ethanol zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch zwei Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt und anschließend unter erneuter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert. Nach der Zugabe von 250 ml Wasser wird der Reaktionsansatz viermal mit 150 ml Diethylether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene feste Rückstand wird in Petrolether (40–60) umkristallisiert.

Tabelle 52. Reaktionsansätze und Ausbeuten bei der Synthese von substituierten Benzylalkoholen.

Produkt	Edukte	Ansatz	Ausbeute
G2	2-Chlorbenzaldehyd	29.2 g (200 mmol)	24.4 g (170 mmol)
	Natriumborhydrid	7.60 g (200 mmol)	85% d. Th.
G3	4-Methylbenzaldehyd	24.0 g (200 mmol)	21.3 g (174 mmol)
	Natriumborhydrid	7.60 g (200 mmol)	87% d. Th.
G4	4-Chlorbenzaldehyd	29.2 g (200 mmol)	19.6 g (140 mmol)
	Natriumborhydrid	7.60 g (200 mmol)	70% d. Th.
G5	2,4-Dichlorbenzaldehyd	17.4 g (100 mmol)	14.9 g (84.0 mmol)
	Natriumborhydrid	3.80 g (100 mmol)	84% d. Th.

7.3.2 1-Chlor-2-hydroxymethylbenzol (G2)

farblose Kristalle, Smp.: 70 °C (Petrolether, Literatur^[150]: 70 °C)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.95 (s, 1 H, OH), 4.77 (s, 2 H, CH₂OH), 7.19–7.30 (m, 2 H, arom. H), 7.35 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, arom. H), 7.47 (dd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, arom. H)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 144 (13) [M⁺ + 2; C₇H₇³⁷ClO], 142 (39) [M⁺; C₇H₇³⁵ClO], 125 (10) [M⁺ – OH], 107 (65) [M⁺ – Cl], 77 (100) [C₆H₅⁺]

(Die kernresonanzspektroskopischen und massenspektrometrischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[151, 152] überein.)

7.3.3 1-Hydroxymethyl-4-methylbenzol (G3)

farblose Kristalle, Smp.: 58–59 °C (Petrolether, Literatur^[153]: 59.5–60.0 °C)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.68 (s, 1 H, OH), 2.34 (s, 3 H, CH₃), 4.62 (s, 2H, CH₂OH), 7.16 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, arom. H), 7.25 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, arom. H)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 122 (100) [M⁺], 107 (88) [M⁺ – CH₃], 105 (12) [M⁺ – OH], 91 (40) [C₇H₇⁺], 77 (34) [C₆H₅⁺]

(Die kernresonanzspektroskopischen und massenspektrometrischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[154, 155] überein.)

7.3.4 1-Chlor-4-hydroxymethylbenzol (G4)

farblose Kristalle, Smp.: 72 °C (Petrolether, Literatur^[156]: 71–72 °C)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.81 (s, 1 H, OH), 4.65 (s, 2 H, CH₂OH), 7.29 (s, 2 H, arom. H), 7.30 (s, 2 H, arom. H)

(Die kernresonanzspektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[157] überein.)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 144 (24) [M⁺ + 2; C₇H₇³⁷ClO], 142 (75) [M⁺; C₇H₇³⁵ClO], 125 (17) [M⁺ – OH], 107 (100) [M⁺ – Cl], 77 (94) [C₆H₅⁺]

7.3.5 2,4-Dichlor-1-hydroxymethylbenzol (G5)

farblose Kristalle, Smp.: 57–58 °C (Petrolether, Literatur^[150]: 57–58 °C)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.96 (s, 1 H, OH), 4.73 (s, 2H, CH₂OH), 7.25 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H, arom. H), 7.36 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H, arom. H), 7.42 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H, arom. H)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 178 (40) [M⁺ + 2; C₇H₆³⁵Cl³⁷ClO], 176 (63) [M⁺; C₇H₆³⁵Cl₂O], 159 (16) [M⁺ – OH], 141 (86) [M⁺ – Cl], 77 (100) [C₆H₅⁺]

7.4 Synthese der substituierten Benzylbromide

7.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 250 ml Dreihalskolben werden 50.0 mmol des entsprechend substituierten Benzylalkohols in 75.0 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Eis gekühlt. Anschließend werden 17.0 mmol Phosphortribromid in 20.0 ml Tetrachlorkohlenstoff zugetropft und noch eine Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt. Man läßt die Reaktionsmischung 12 Stunden unter Feuchtigkeitsauschluß stehen und dekantiert anschließend die organische Phase ab. Die organische Phase wird 20 Minuten mit Magnesiumsulfat gerührt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene feste Rückstand wird in Petrolether (40–60) umkristallisiert oder im Vakuum fraktioniert destilliert.

Tabelle 53. Reaktionsansätze und Ausbeuten bei der Synthese von substituierten Benzylbromiden.

Produkt	Edukte	Ansatz	Ausbeute
F2	G2	14.3 g (100 mmol)	17.6 g (85.6 mmol)
	Phosphortribromid	9.20 g (34.0 mmol)	86% d. Th.
F3	G3	6.10 g (50.0 mmol)	8.00 g (43.0 mmol)
	Phosphortribromid	4.60 g (17.0 mmol)	86% d. Th.
F4	G4	19.6 g (138 mmol)	25.4 g (124 mmol)
	Phosphortribromid	12.5 g (46 mmol)	90% d. Th.
F5	G5	11.8 g (67.0 mmol)	12.5 g (23.0 mmol)
	Phosphortribromid	6.20 g (23.0 mmol)	78% d. Th.

7.4.2 1-Brommethyl-2-chlorbenzol (F2)

farblose viskose Flüssigkeit, Sdp.: 116 °C bei 15.0 mbar (Literatur^[158]: 107 °C bei 16.0 mbar)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.58 (s, 2 H, CH₂Br), 7.22–7.27 (m, 2 H, arom. H), 7.35–7.44 (m, 2 H, arom. H)

(Die kernresonanzspektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[159] überein.)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 206 (6) [M⁺ + 2], 204 (5) [M⁺], 125 (100) [M⁺ – Br]

7.4.3 1-Brommethyl-4-methylbenzol (F3)

farblose Kristalle, Smp.: 34 °C (Petrolether, Literatur^[160]: 34–35 °C)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.33 (s, 3 H, CH₃), 4.47 (s, 2 H, CH₂Br), 7.14 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H, arom. H), 7.28 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H, arom. H)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 186 (8) [M⁺ + 2], 184 (8) [M⁺], 105 [M⁺ – Br]

(Die kernresonanzspektroskopischen und massenspektrometrischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[161, 162] überein.)

7.4.4 1-Brommethyl-4-chlorbenzol (F4)

farblose Kristalle, Smp.: 49–50 °C (Petrolether, Literatur^[163]: 50 °C)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 4.43 (s, 2 H, CH_2Br), 7.30 (s, 4 H, arom. H)

(Die kernresonanzspektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[161] überein.)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 206 (7) [$\text{M}^+ + 2$], 204 (6) [M^+], 125 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$]

7.4.5 1-Brommethyl-2,4-dichlorbenzol (F5)

farblose Kristalle, Smp.: 31–32 °C (Petrolether), Sdp.: 80 °C bei 0.50 mbar (Literatur^[164]: 109–112 °C bei 3.90 mbar)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 4.53 (s, 2 H, CH_2Br), 7.23 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H, arom. H), 7.36 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, arom. H), 7.40 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H, arom. H)

(Die kernresonanzspektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[164] überein.)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 242 (2) [$\text{M}^+ + 4$], 240 (4) [$\text{M}^+ + 2$], 238 (3) [M^+], 159 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$]

7.5 Synthese der substituierten 4-Phenylbut-1-ine

7.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 500 ml Dreihalskolben werden unter Schutzgas 100 mmol Magnesiumspäne mit 1.00 mmol Quecksilber(II)-chlorid versetzt und 30 Minuten unter Rühren vermischt. Anschließend werden 50.0 ml Diethylether sowie einige Tropfen einer 80%igen Lösung von Propargylbromid in Toluol zugegeben. Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktionsmischung heftig zu sieden. Es werden nun 100 mmol einer 80%igen Lösung von Propargylbromid in Toluol so zugetropft, daß die Reaktionsmischung weitersiedet. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und danach werden 50.0 mmol des entsprechend substituierten Benzylhalogenids in 50.0 ml Diethylether zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 12 Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsansatz vorsichtig auf 250 g Eis gegossen und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit 50.0 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene flüssige Rückstand wird im Vakuum fraktioniert destilliert.

Tabelle 54. Reaktionsansätze und Ausbeuten bei der Synthese von substituierten 4-Phenylbut-1-inen.

Produkt	Edukt	Ansatz	Ausbeute
C1	H1	10.0 g (50.0 mmol)	7.38 g (36.1 mmol) 72% d. Th.
C2	H2	13.3 g (50.0 mmol)	4.20 g (19.0 mmol) 38% d. Th.
E1	^a	8.55 g (50.0 mmol)	3.58 g (27.5 mmol) 55% d. Th.
E2	F2	10.3 g (50.0 mmol)	5.71 g (34.7 mmol) 69% d. Th.
E3	F3	11.6 g (62.5 mmol)	6.48 g (44.9 mmol) 72% d. Th.
E4	F4	15.4 g (75.0 mmol)	5.45 g (33.1 mmol) 44% d. Th.
E5	F5	12.0 g (50.0 mmol)	4.10 g (21.0 mmol) 42% d. Th.
E6	^b	9.77 g (50.0 mmol)	3.29 g (16.5 mmol) 33% d. Th.

^a Benzylchlorid^b 2,6-Dichlorbenzylchlorid

7.5.2 4-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-but-1-in (C1)

farblose viskose Flüssigkeit, die langsam erstarrt, Sdp.: 80 °C bei 0.15 mbar (Literatur^[94]: 101–103 °C bei 0.30 mbar)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.95 (t, ⁴J = 2.6 Hz, 1 H, CH₂CH₂C≡CH), 2.19 (s, 3 H, CH₃), 2.44 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, 2 H, CH₂CH₂C≡CH), 2.80 (t, ³J = 7.5 Hz, 2 H, CH₂CH₂C≡CH), 3.76 (s, 3 H, OCH₃), 3.77 (s, 3 H, OCH₃), 6.65 (s, 1 H, arom. H), 6.69 (s, 1 H, arom. H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 16.1 (CH₃), 19.2 (CH₂CH₂C≡CH), 29.9 (CH₂CH₂C≡CH), 56.0, 56.1 (OCH₃), 68.4 (CH₂CH₂C≡CH), 84.6 (CH₂CH₂C≡CH), 113.2, 113.8 (*Ph*-H), 125.3, 126.6 (2 arom. C), 151.2, 151.5 (COCH₃)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 204 (51) [M⁺], 165 (100) [M⁺ – C₃H₃], 135 (42) [M⁺ – C₃H₃ – CH₂O], 105 (8) [C₈H₉⁺], 91 (11) [C₇H₇⁺]

(Die kernresonanzspektroskopischen und massenspektrometrischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[94] überein.)

7.5.3 4-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-but-1-in (C2)

farblose viskose Flüssigkeit, die langsam erstarrt, Sdp.: 102 °C bei 0.40 mbar (Literatur^[94]: 83 °C bei 0.17 mbar)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.94 (t, ⁴J = 2.6 Hz, 1 H, CH₂CH₂C≡CH), 2.43 (td, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, 2 H, CH₂CH₂C≡CH), 2.79 (t, ³J = 7.4 Hz, 2 H, CH₂CH₂C≡CH), 3.76 (s, 3 H, OCH₃), 3.84 (s, 3 H, OCH₃), 6.81 (s, 1 H, arom. H), 6.85 (s, 1 H, arom. H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 18.8 (CH₂CH₂C≡CH), 29.7 (CH₂CH₂C≡CH), 56.0, 56.9 (OCH₃), 68.8 (CH₂CH₂C≡CH), 84.0 (CH₂CH₂C≡CH), 112.9, 115.3 (*Ph*-H), 120.6, 128.2 (2 arom. C), 148.8, 151.6 (COCH₃)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 226 (12) [M⁺ + 2; C₁₂H₁₃³⁷ClO₂⁺], 224 (37) [M⁺; C₁₂H₁₃³⁵ClO₂⁺], 185 (100) [M⁺ - C₃H₃], 155 (28) [M⁺ - C₃H₃ - CH₂O]

(Die kernresonanzspektroskopischen und massenspektrometrischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[94] überein.)

7.5.4 4-Phenylbut-1-in (E1)

farblose viskose Flüssigkeit, Sdp.: 77 °C bei 15.0 mbar (Literatur^[165]: 73–74 °C bei 16.0 mbar)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.97 (t, ⁴J = 2.6 Hz, 1 H, CH₂CH₂C≡CH), 2.48 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, 2 H, CH₂CH₂C≡CH), 2.85 (t, ³J = 7.5 Hz, 2 H, CH₂CH₂C≡CH), 7.19–7.35 (m, 5 H, arom. H)

(Die ¹H-kernresonanzspektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[166] überein.)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 20.6 (CH₂CH₂C≡CH), 34.9 (CH₂CH₂C≡CH), 68.9 (CH₂CH₂C≡CH), 83.8 (CH₂CH₂C≡CH), 126.4, 128.6, 129.1, 140.4 (6 arom. C)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 130 (18) [M⁺], 129 (18) [M⁺ - H], 91 [C₇H₇⁺]

7.5.5 4-(2-Chlorphenyl)-but-1-in (E2)

farblose viskose Flüssigkeit, Sdp.: 106 °C bei 25.0 mbar

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.96 (t, 4J = 2.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.50 (td, 3J = 7.4 Hz, 4J = 2.6 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.96 (t, 3J = 7.4 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 7.12–7.22 (m, 2 H, arom. H), 7.26 (dd, 3J = 7.4 Hz, 4J = 2.5 Hz, 1 H, arom. H), 7.34 (dd, 3J = 7.4 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 18.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 32.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 69.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 83.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 126.7, 127.9, 129.5, 130.7, 131.2, 137.8 (6 arom. C)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 164 (18) [M^+], 129 (83) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 125 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9^{35}\text{Cl}$: 164.0393; gefunden: 164.0393

7.5.6 4-(4-Methylphenyl)-but-1-in (E3)

farblose viskose Flüssigkeit, Sdp.: 101 °C bei 15.0 mbar (Literatur^[167]: 92 °C bei 20.0 mbar)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.96 (t, 4J = 2.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.32 (s, 3 H, CH_3), 2.46 (td, 3J = 7.4 Hz, 4J = 2.6 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.80 (t, 3J = 7.4 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 7.11 (s, 4 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 20.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 21.0 (CH_3), 34.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 68.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 83.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 128.6, 129.1, 135.8, 137.4 (6 arom. C)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 144 (15) [M^+], 129 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 105 (100) [C_8H_9^+], 77 (13) [C_6H_5^+]

(Die ^1H -kernresonanzspektroskopischen und massenspektrometrischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[168] überein.)

7.5.7 4-(4-Chlorphenyl)-but-1-in (E4)

farblose viskose Flüssigkeit, Sdp.: 108 °C bei 20.0 mbar

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.97$ (t, $^4J = 2.6$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.46 (td, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.81 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 7.16 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, arom. H), 7.27 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.5$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 34.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 69.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 83.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 128.5, 129.8, 132.2, 138.8 (6 arom. C)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 164 (14) [M^+], 129 (33) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 125 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9^{35}\text{Cl}$: 164.0393; gefunden: 164.0410

7.5.8 4-(2,4-Dichlorphenyl)-but-1-in (E5)

farblose viskose Flüssigkeit, Sdp.: 68 °C bei 0.50 mbar

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.96$ (t, $^4J = 2.6$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.48 (td, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.91 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 7.17 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, arom. H), 7.21 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, arom. H), 7.35 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.5$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 32.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 69.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 82.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 127.0, 129.3, 131.5, 132.9, 134.6, 136.3 (6 arom. C)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 200 (9) [$\text{M}^+ + 2$; $\text{C}_{10}\text{H}_8^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+$], 198 (14) [M^+ ; $\text{C}_{10}\text{H}_8^{35}\text{Cl}_2^+$], 161 (75) [$\text{C}_7\text{H}_5^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+$], 159 (100) [$\text{C}_7\text{H}_5^{35}\text{Cl}_2^+$]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8^{35}\text{Cl}_2$: 198.0003; gefunden: 197.9960

7.5.9 4-(2,6-Dichlorphenyl)-but-1-in (E6)

farblose viskose Flüssigkeit, Sdp.: 129 °C bei 15.0 mbar

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.98$ (t, $^4J = 2.6$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.43–2.49 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.17–3.22 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 7.08 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, arom. H), 7.27 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.2$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 30.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 68.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 83.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 128.2, 130.2, 133.5, 136.2 (6 arom. C)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 198 (6) [M^+ ; $C_{10}H_8^{35}Cl_2^+$], 161 (66) [$C_7H_5^{37}Cl^{35}Cl^+$], 159 (100) [$C_7H_5^{35}Cl_2^+$]

HR MS: berechnet für $C_{10}H_8^{35}Cl_2$: 198.0003; gefunden: 198.0000

7.6 Synthese der substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ine

7.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Methode A: In einem 250 ml Dreihalskolben werden 75.0 mmol Kaliumhydroxid in 25.0 ml Wasser gelöst. Anschließend werden 50.0 mmol Brom unter Eiskühlung zugetropft. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und danach werden unter heftigem Rühren 10.0 mmol des entsprechend substituierten 4-Phenylbut-1-ins in 10.0 ml Tetrahydrofuran zügig zugetropft. Die so erhaltene Emulsion wird unter Licht- und Luftausschluß 5 Tage heftig gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Emulsion auf 100 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegossen und dreimal mit jeweils 50.0 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene flüssige Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (mobile Phase: Cyclohexan).

Methode B: In einem 250 ml Einhalskolben werden 10.0 mmol des entsprechend substituierten 4-Phenylbut-1-ins und 12.0 mmol *N*-Bromsuccinimid in 40.0 ml Aceton gelöst. Anschließend werden 1.00 mmol Silbernitrat zugegeben und die Reaktionsmischung 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsansatz wird mit 80.0 ml Petrolether (40–60) versetzt und mit Wasser gewaschen. Das Waschwasser wird dreimal mit 50.0 ml Diethylether/Petrolether (1:1) ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene flüssige Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (mobile Phase: Cyclohexan).

Tabelle 55. Reaktionsansätze und Ausbeuten bei der Synthese von substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-inen.

Produkt	Edukt	Methode	Ansatz	Ausbeute	R _f
D1	E1	A	6.51 g (50.0 mmol)	3.34 g (16.0 mmol) 32% d. Th.	0.40
D2	E2	B	5.71 g (34.7 mmol)	2.71 g (11.1 mmol) 32% d. Th.	0.42
D3	E3	A	1.44 g (10.0 mmol)	1.00 g (4.50 mmol) 45% d. Th.	0.31
D4	E4	A	5.45 g (33.0 mmol)	3.06 g (12.6 mmol) 38 % d. Th.	0.45
D5	E5	A	3.16 g (16.0 mmol)	1.04 g (3.70 mmol) 23% d. Th.	0.41
D6	E6	B	2.00 g (10.1 mmol)	1.38 g (5.00 mmol) 50% d. Th.	0.53

7.6.2 1-Brom-4-phenylbut-1-in (D1)

farblose zähviskose Flüssigkeit

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.50 (t, ³J = 7.5 Hz, 2 H, CH₂CH₂C≡C), 2.83 (t, ³J = 7.4 Hz, 2 H, CH₂CH₂C≡C), 7.19–7.38 (m, 5 H, arom. H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 21.9 (CH₂CH₂C≡C), 34.7 (CH₂CH₂C≡C), 38.7 (C≡CBr), 79.6 (C≡CBr), 126.4, 128.4, 128.5, 140.3 (6 arom. C)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 210 (11) [M⁺ + 2; C₁₀H₉⁸¹Br⁺], 208 (12) [M⁺; C₁₀H₉⁷⁹Br⁺], 129 (36) [M⁺ – Br], 91 (100) [C₇H₇⁺]

HR MS: berechnet für C₁₀H₉⁷⁹Br: 207.9888; gefunden: 207.9881

7.6.3 1-Brom-4-(2-chlorphenyl)-but-1-in (D2)

farblose zähviskose Flüssigkeit

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.51 (t, ³J = 7.5 Hz, 2 H, CH₂CH₂C≡C), 2.95 (t, ³J = 7.4 Hz, 2 H, CH₂CH₂C≡C), 7.12–7.22 (m, 2 H, arom. H), 7.24 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 1 H, arom. H), 7.33 (dd, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.0$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 32.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 38.9 ($\text{C}\equiv\text{CBr}$), 79.2 ($\text{C}\equiv\text{CBr}$), 126.8, 128.0, 129.5, 130.7, 133.9, 137.7 (6 arom. C)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 244 (7) [$\text{M}^+ + 2$; $\text{C}_{10}\text{H}_8^{81}\text{Br}^{35}\text{Cl}^+$], 242 (6) [M^+ ; $\text{C}_{10}\text{H}_8^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}^+$], 207 (7) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 163 (23) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 125 (100) [$\text{C}_7\text{H}_6^{35}\text{Cl}^+$]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$: 241.9498; gefunden: 241.9509

7.6.4 1-Brom-4-(4-methylphenyl)-but-1-in (D3)

farblose zähviskose Flüssigkeit

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.33$ (s, 3 H, CH_3), 2.47 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.80 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 7.10 (s, 4 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.0$ (CH_3), 22.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 34.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 38.5 ($\text{C}\equiv\text{CBr}$), 79.7 ($\text{C}\equiv\text{CBr}$), 128.3, 129.1, 135.9, 137.3 (6 arom. C)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 224 (16) [$\text{M}^+ + 2$; $\text{C}_{11}\text{H}_{11}^{81}\text{Br}^+$], 222 (17) [M^+ ; $\text{C}_{11}\text{H}_{11}^{79}\text{Br}^+$], 143 (41) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 105 (100) [C_8H_9^+], 77 (28) [C_6H_5^+]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}^{79}\text{Br}$: 222.0044; gefunden: 222.0033

7.6.5 1-Brom-4-(4-chlorphenyl)-but-1-in (D4)

farblose zähviskose Flüssigkeit

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.47$ (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.79 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 7.13 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, arom. H), 7.30 (d, $^3J = 10.6$ Hz, 2 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.8$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 34.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 39.1 ($\text{C}\equiv\text{CBr}$), 79.2 ($\text{C}\equiv\text{CBr}$), 128.6, 129.8, 132.3, 138.6 (6 arom. C)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 244 (5) [$\text{M}^+ + 2$; $\text{C}_{10}\text{H}_8^{81}\text{Br}^{35}\text{Cl}^+$], 242 (4) [M^+ ; $\text{C}_{10}\text{H}_8^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}^+$], 207 (5) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 163 (9) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 125 (100) [$\text{C}_7\text{H}_6^{35}\text{Cl}^+$]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$: 241.9498; gefunden: 241.9514

7.6.6 1-Brom-4-(2,4-dichlorphenyl)-but-1-in (D5)

farblose zähviskose Flüssigkeit

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.49$ (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.90 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 7.17 (s, 1 H, arom. H), 7.18 (s, 1 H, arom. H), 7.36 (m, 1 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.8$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 31.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 39.4 ($\text{C}\equiv\text{CBr}$), 78.8 ($\text{C}\equiv\text{CBr}$), 127.1, 129.3, 131.5, 133.0, 134.6, 136.2 (6 arom. C)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 278 (12) [$\text{M}^+ + 2$; $\text{C}_{10}\text{H}_7^{81}\text{Br}^{35}\text{Cl}_2^+$], 276 (7) [M^+ ; $\text{C}_{10}\text{H}_7^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}_2^+$], 241 (8) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 197 (19) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 161 (93) [$\text{C}_7\text{H}_7^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$], 159 (100) [$\text{C}_7\text{H}_5^{35}\text{Cl}_2^+$]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}_2$: 275.9108; gefunden: 275.9099

7.6.7 1-Brom-4-(2,6-dichlorphenyl)-but-1-in (D6)

farblose zähviskose Flüssigkeit

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.47$ (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 3.18 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 7.07 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, arom. H), 7.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.5$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 30.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 38.9 ($\text{C}\equiv\text{CBr}$), 78.9 ($\text{C}\equiv\text{CBr}$), 128.2, 128.3, 135.5, 136.0 (6 arom. C)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 278 (20) [$\text{M}^+ + 2$; $\text{C}_{10}\text{H}_7^{81}\text{Br}^{35}\text{Cl}_2^+$], 276 (12) [M^+ ; $\text{C}_{10}\text{H}_7^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}_2^+$], 241 (8) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 161 (71) [$\text{C}_7\text{H}_7^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$], 159 (100) [$\text{C}_7\text{H}_5^{35}\text{Cl}_2^+$]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}_2$: 275.9108; gefunden: 275.9138

7.7 Synthese der 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diine

7.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 100 ml Einhalskolben werden unter Schutzgas 5.00 mmol des entsprechend substituierten Dimethoxyphenylbut-1-ins in 10.0 ml Pyrrolidin gelöst und 0.50 mmol Kupfer(I)-iodid zugegeben. Nach kurzem Rühren wird unter Eiskühlung eine Lösung von 5.00 mmol des entsprechend substituierten 1-Brom-4-phenylbut-1-ins in 10.0 ml Pyrrolidin zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 Minuten unter Eiskühlung und 12 Stunden bei Raumtempera-

tur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung auf 200 ml Wasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50.0 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt [MPLC, mobile Phase: Cyclohexan/Essigsäureethylester (50:1)].

Tabelle 56. Reaktionsansätze und Ausbeuten bei der Synthese von 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diinen.

Produkt	Edukte	Ansatz	Ausbeute	R _f
B11	C1	979 mg (4.80 mmol)	209 mg (0.63 mmol)	0.19
	D1	1.02 g (4.80 mmol)	13% d. Th.	
B13	C1	1.02 g (5.00 mmol)	1.15 g (3.30 mmol)	0.18
	D3	1.12 g (5.00 mmol)	66% d. Th.	
B14	C1	1.02 g (5.00 mmol)	1.21 g (3.30 mmol)	0.13
	D4	1.22 g (5.00 mmol)	66% d. Th.	
B15	C1	2.51 g (9.00 mmol)	1.39 g (3.46 mmol)	0.21
	D5	1.84 g (9.00 mmol)	38% d. Th.	
B16	C1	510 mg (2.50 mmol)	154 mg (0.38 mmol)	0.12
	D6	695 mg (2.50 mmol)	15% d. Th.	
B21	C2	1.12 g (5.00 mmol)	1.13 g (3.20 mmol)	0.20
	D1	1.05 g (5.00 mmol)	64% d. Th.	
B22	C2	1.12 g (5.00 mmol)	1.43 g (3.69 mmol)	0.14
	D2	1.21 g (5.00 mmol)	74% d. Th.	
B23	C2	1.12 g (5.00 mmol)	1.28 g (3.50 mmol)	0.11
	D3	1.12 g (5.00 mmol)	70% d. Th.	
B24	C2	1.12 g (5.00 mmol)	606 mg (1.56 mmol)	0.18
	D4	1.22 g (5.00 mmol)	31% d. Th.	
B26	C2	562 mg (2.50 mmol)	137 mg (0.33 mmol)	0.26
	D6	695 mg (2.50 mmol)	13% d. Th.	

7.7.2 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (B11)

farblose Kristalle, Smp.: 52–53 °C (*n*-Hexan)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.20 (s, 3 H, CH₃), 2.47–2.56 (m, 4 H, CH₂CH₂C≡C), 2.77–2.85 (m, 4 H, CH₂CH₂C≡C), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 3.77 (s, 3 H, OCH₃), 6.65 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 6.68 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 7.18–7.32 (m, 5 H, 8-Ph-*H*)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.2$ [1-(4- CH_3)Ph], 20.1, 21.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 29.6, 34.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 56.0, 56.1 (OCH_3), 65.7, 66.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 76.5, 77.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 113.2, 113.8 (1-*Ph*-H), 125.4, 126.3, 126.4, 128.4, 128.5, 140.2 (8 arom. C), 151.1, 151.4 (COCH_3)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 332 (39) [M^+], 165 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2^+$], 135 (37) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 91 (24) [C_7H_7^+]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2$: 332.1776; gefunden: 332.1784

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3030$ cm^{-1} (w), 3004 (m), 2930 (m), 2851 (m), 2828 (m) (C–H-Valenzschw.), 1604 (w) (C=C-Valenzschw.), 1513 (s), 1467 (s), 1401 (s) (C–H-Deformationsschw.), 1314 (m), 1216 (s), 1046 (s) (C–O-Valenzschw.), 992 (m), 854 (m), 755 (m)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 292 nm (3.80)

EA: berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C 83.09, H 7.28; gefunden: C 83.17, H 7.29

7.7.3 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (B13)

farblose Kristalle, Smp.: 66–67 °C (*n*-Hexan)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.19$ (s, 3 H, CH_3), 2.31 (s, 3 H, CH_3), 2.46–2.52 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.75–2.81 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 3.77 (s, 3 H, OCH_3), 6.64 (s, 1 H, 1-*Ph*-H), 6.67 (s, 1 H, 1-*Ph*-H), 7.08 (s, 4 H, 8-*Ph*-H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.2$ [1-(4- CH_3)Ph], 20.1, 21.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 21.6 [8-(4- CH_3)Ph], 29.6, 34.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 55.9, 56.1 (OCH_3), 65.7, 66.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 76.7, 77.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 113.2, 113.7 (1-*Ph*-H), 125.3, 126.3, 128.2, 129.1, 135.9, 137.2 (8 arom. C), 151.0, 151.4 (COCH_3)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 346 (29) [M^+], 165 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2^+$], 135 (22) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 105 (21) [C_8H_9^+], 91 (6) [C_7H_7^+], 77 (6) [C_6H_5^+]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2$: 346.1932; gefunden: 346.1932

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3003 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2925 (m), 2853 (w), 2830 (w) (C–H-Valenzschw.), 1625 (w) (C=C-Valenzschw.), 1512 (s), 1465 (s), 1400 (s) (C–H-Deformationsschw.), 1313 (w), 1213 (s), 1047 (s) (C–O-Valenzschw.), 991 (w), 856 (m), 808 (m)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 256 nm (2.99), 268 (3.07), 276 (3.30), 292 (3.63)

EA: berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2$: C 83.20, H 7.56; gefunden: C 82.94, H 7.51

7.7.4 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (B14)

farblose Kristalle, Smp.: 55–56 °C (*n*-Hexan)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.19$ (s, 3 H, CH_3), 2.46–2.52 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.75–2.81 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 3.76 (s, 3 H, OCH_3), 6.64 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 6.66 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 7.12 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, 8-Ph-*H*), 7.25 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, 8-Ph-*H*)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.2$ [1-(4- CH_3)Ph], 20.1, 21.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 29.6, 34.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 55.9, 56.1 (OCH_3), 65.6, 66.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 76.0, 77.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 113.2, 113.8 (1-Ph-*H*), 125.4, 126.2, 128.6, 129.8, 132.3, 138.6 (8 arom. C), 151.0, 151.4 (COCH_3)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 368 (10) [$\text{M}^+ + 2$, $\text{C}_{23}\text{H}_{23}^{37}\text{ClO}_2^+$], 366 (30) [M^+ , $\text{C}_{23}\text{H}_{23}^{35}\text{ClO}_2^+$], 165 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2^+$], 135 (33) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 125 (9) [$\text{C}_7\text{H}_6^{35}\text{Cl}^+$], 105 (6) [C_8H_9^+], 91 (8) [C_7H_7^+]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}^{35}\text{ClO}_2$: 366.1387; gefunden: 366.1385

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3004 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2932 (m), 2854 (w), 2832 (w) (C–H-Valenzschw.), 1634 (w) (C=C-Valenzschw.), 1513 (s), 1492 (m), 1468 (s), 1402 (s) (C–H-Deformationsschw.), 1316 (m), 1213 (s), 1090 (m), 1046 (s) (C–O-Valenzschw.), 990 (m), 859 (m), 816 (m)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 270 nm (3.13), 278 (3.39), 292 (3.65)

EA: berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ClO}_2$: C 75.30, H 6.32, Cl 9.66; gefunden: C 75.07, H 6.23, Cl 9.64

7.7.5 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(2,4-dichlorphenyl)-octa-3,5-diin (B15)

farblose Kristalle, Smp.: 53 °C (*n*-Hexan)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.19 (s, 3 H, CH_3), 2.46–2.56 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.78 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 2.89 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 3.76 (s, 3 H, OCH_3), 6.64 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 6.66 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 7.18 (s, 2 H, 8-Ph-*H*), 7.35 (s, 1 H, 8-Ph-*H*)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 16.2 [1-(4- CH_3)Ph], 19.4, 20.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 29.6, 32.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 56.0, 56.1 (OCH_3), 65.5, 66.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 75.6, 78.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 113.2, 113.8 (1-*Ph-H*), 125.4, 126.2, 127.1, 129.3, 131.5, 133.0, 134.5, 136.1 (8 arom. C), 151.1, 151.4 (COCH_3)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 402 (5) [$\text{M}^+ + 2$, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClO}_2^+$], 400 (8) [M^+ , $\text{C}_{23}\text{H}_{22}^{35}\text{Cl}_2\text{O}_2^+$], 165 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2^+$], 135 (26) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 91 (10) [C_7H_7^+]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}^{35}\text{Cl}_2\text{O}_2$: 400.0997; gefunden: 400.0999

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2934$ cm^{-1} (w), 2830 (w) (C–H-Valenzschw.), 1635 (w) (C=C-Valenzschw.), 1511 (s), 1471 (m), 1400 (m) (C–H-Deformationsschw.), 1213 (s), 1102 (w), 1047 (s) (C–O-Valenzschw.), 861 (w), 818 (w)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 256 nm (2.97), 272 (3.19), 282 (3.48), 292 (3.61)

EA: berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_2$: C 68.83, H 5.53, Cl 17.67; gefunden: C 68.93, H 5.57, Cl 17.39

7.7.6 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(2,6-dichlorphenyl)-octa-3,5-diin (B16)

farblose Kristalle, Smp: 103–104 °C (*n*-Hexan)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.19 (s, 3 H, CH_3), 2.47–2.54 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.79 (t, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 3.14–3.20 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 3.78 (s, 3 H, OCH_3), 6.64 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 6.67 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 7.07 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, 8-Ph-*H*), 7.26 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, 8-Ph-*H*)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 16.1 [1-(4- CH_3)Ph], 18.1, 20.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 29.6, 30.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 56.0, 56.2 (OCH_3), 65.7, 66.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 75.8, 78.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 113.3, 113.8 (1-*Ph-H*), 125.4, 126.3, 128.2, 128.3, 135.5, 136.0 (8 arom. C), 151.1, 151.5 (COCH_3)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 402 (14) [$M^+ + 2$, $C_{23}H_{22}^{35}Cl^{37}ClO_2^+$], 400 (21) [M^+ , $C_{23}H_{22}^{35}Cl_2O_2^+$], 165 (100) [$C_{10}H_{13}O_2^+$], 135 (22) [$C_{10}H_{13}O_2^+ - CH_2O$], 91 (7) [$C_7H_7^+$]

HR MS: berechnet für $C_{23}H_{22}^{35}Cl_2O_2$: 400.0997; gefunden: 400.1005

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2950\text{ cm}^{-1}$ (m), 2829 (w) (C–H-Valenzschw.), 1628 (w) (C=C-Valenzschw.), 1562 (w), 1511 (s), 1465 (s), 1437 (m), 1400 (s) (C–H-Deformationsschw.), 1317 (w), 1213 (s), 1088 (s) (C–O-Valenzschw.), 994 (w), 863 (w)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 256 nm (2.99), 292 (3.68)

EA: berechnet für $C_{23}H_{22}Cl_2O_2$: C 68.83, H 5.53, Cl 17.67; gefunden: C 68.74, H 5.56, Cl 17.36

7.7.7 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (B21)

farblose Kristalle, Smp.: 89–90 °C (*n*-Hexan)

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.47$ – 2.56 (m, 4 H, $CH_2CH_2C\equiv C$), 2.76 – 2.85 (m, 4 H, $CH_2CH_2C\equiv C$), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 3.84 (s, 3 H, OCH_3), 6.80 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 6.85 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 7.18 – 7.32 (m, 5 H, 8-Ph-*H*)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 19.7$, 21.4 ($CH_2CH_2C\equiv C$), 29.4 , 34.7 ($CH_2CH_2C\equiv C$), 56.0 , 56.9 (OCH_3), 65.9 , 66.1 ($CH_2CH_2C\equiv C$), 76.8 , 77.2 ($CH_2CH_2C\equiv C$), 112.9 , 115.2 (1-Ph-*H*), 120.5 , 126.4 , 127.8 , 128.3 , 128.5 , 140.2 (8 arom. C), 148.8 , 151.5 ($COCH_3$)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 354 (13) [$M^+ + 2$, $C_{22}H_{21}^{37}ClO_2^+$], 352 (38) [M^+ , $C_{22}H_{21}^{35}ClO_2^+$], 185 (100) [$C_9H_{10}^{35}ClO_2^+$], 155 (17) [$C_9H_{10}^{35}ClO_2^+ - CH_2O$], 91 (14) [$C_7H_7^+$]

HR MS: berechnet für $C_{22}H_{21}^{35}ClO_2$: 352.1230; gefunden: 352.1234

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3007\text{ cm}^{-1}$ (w), 2957 (w), 2935 (m), 2850 (w) (C–H-Valenzschw.), 1628 (w) (C=C-Valenzschw.), 1505 (s), 1465 (m), 1452 (m), 1394 (m) (C–H-Deformationsschw.), 1313 (m), 1255 (w), 1216 (s), 1059 (m), 1040 (s) (C–O-Valenzschw.), 856 (m), 812 (m)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 256 nm (2.89), 296 (3.72)

EA: berechnet für $C_{22}H_{21}ClO_2$: C 74.89, H 6.00, Cl 10.05; gefunden: C 74.90, H 5.99, Cl 10.00

7.7.8 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(2-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (B22)

farblose Kristalle, Smp.: 78–79 °C (*n*-Hexan)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.48 (t, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.55 (t, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.77 (t, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.93 (t, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 3.83 (s, 3 H, OCH_3), 6.78 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 6.84 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 7.12–7.21 (m, 2 H, 8-Ph-*H*), 7.25 (dd, $^3J = 6.6$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H, 8-Ph-*H*), 7.33 (dd, $^3J = 7.0$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H, 8-Ph-*H*)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 19.5, 19.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 29.4, 32.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 56.0, 57.0 (OCH_3), 66.1, 66.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 76.4, 77.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 113.0, 115.3 (1-*Ph*-H), 126.8, 127.9, 128.0, 129.6, 130.6, 133.9, 137.6 (8 arom. C), 148.9, 151.6 (COCH_3)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 388 (26) [$\text{M}^+ + 2$, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClO}_2^+$], 386 (40) [M^+ , $\text{C}_{22}\text{H}_{20}^{35}\text{Cl}_2\text{O}_2^+$], 185 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{10}^{35}\text{ClO}_2^+$], 155 (18) [$\text{C}_9\text{H}_{10}^{35}\text{ClO}_2^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 125 (12) [$\text{C}_7\text{H}_6^{35}\text{Cl}^+$]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}^{35}\text{Cl}_2\text{O}_2$: 386.0841; gefunden: 386.0836

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960$ cm^{-1} (w), 2936 (w), 2904 (w) (C–H-Valenzschw.), 1503 (s), 1466 (s), 1393 (m) (C–H-Deformationsschw.), 1313 (w), 1255 (w), 1216 (s), 1043 (s) (C–O-Valenzschw.), 857 (m), 813 (m)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 296 nm (3.71)

EA: berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_2$: C 68.23, H 5.20, Cl 18.31; gefunden: C 68.55, H 5.42, Cl 18.46

7.7.9 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (B23)

farblose Kristalle, Smp.: 63–64 °C (*n*-Hexan)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.31 (s, 3 H, CH_3), 2.46–2.52 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.77 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 3.83 (s, 3 H, OCH_3), 6.79 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 6.84 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 7.08 (s, 4 H, 8-Ph-*H*)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.7, 21.0$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 21.5 [8-(4- CH_3)Ph], 29.4, 34.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 56.0, 56.9 (OCH_3), 65.8, 66.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 76.9, 77.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 112.9, 115.2 (1-*Ph*-H), 120.5, 127.9, 128.2, 129.1, 135.9, 137.1 (8 arom. C), 148.8, 151.5 (COCH_3)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 368 (16) [$\text{M}^+ + 2, \text{C}_{23}\text{H}_{23}^{37}\text{ClO}_2^+$], 366 [$\text{M}^+, \text{C}_{23}\text{H}_{23}^{35}\text{ClO}_2^+$], 185 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{10}^{35}\text{ClO}_2^+$], 155 (15) [$\text{C}_9\text{H}_{10}^{35}\text{ClO}_2^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 105 (38) [C_8H_9^+]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}^{35}\text{ClO}_2$: 366.1387; gefunden: 366.1418

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2942 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2856 (m) (C–H-Valenzschw.), 1632 (w) (C=C-Valenzschw.), 1495 (s), 1445 (m), 1392 (s) (C–H-Deformationsschw.), 1294 (m), 1213 (s), 1061 (s), 1035 (s) (C–O-Valenzschw.), 856 (m), 813 (m), 785 (m)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 274 nm (3.19), 296 (3.72), 302 (2.68)

EA: berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ClO}_2$: C 75.30, H 6.32, Cl 9.66; gefunden: C 75.36, H 6.29, Cl 9.66

7.7.10 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (B24)

farblose Kristalle, Smp.: 85–86 °C (*n*-Hexan)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.45\text{--}2.52$ (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.77 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 3.83 (s, 3 H, OCH_3), 6.78 (s, 1 H, 1-*Ph*-H), 6.84 (s, 1 H, 1-*Ph*-H), 7.12 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, 8-*Ph*-H), 7.25 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, 8-*Ph*-H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.7, 21.3$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 29.4, 34.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 56.0, 56.9 (OCH_3), 65.9, 66.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 76.2, 77.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 113.0, 115.2 (1-*Ph*-H), 120.6, 127.8, 128.6, 129.8, 132.3, 138.5 (8 arom. C), 148.8, 151.5 (COCH_3)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 388 (8) [$\text{M}^+ + 2, \text{C}_{22}\text{H}_{20}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClO}_2^+$], 386 (13) [$\text{M}^+, \text{C}_{22}\text{H}_{20}^{35}\text{Cl}_2\text{O}_2^+$], 185 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{10}^{35}\text{ClO}_2^+$], 155 (18) [$\text{C}_9\text{H}_{10}^{35}\text{ClO}_2^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 125 (22) [$\text{C}_7\text{H}_6^{35}\text{Cl}^+$], 91 (5) [C_7H_7^+], 77 (9) [C_6H_5^+]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}^{35}\text{Cl}_2\text{O}_2$: 386.0841; gefunden: 386.0837

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2934 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2845 (w) (C–H-Valenzschw.), 1633 (m) (C=C-Valenzschw.), 1495 (s), 1446 (m), 1391 (m) (C–H-Deformationsschw.), 1213 (s), 1091 (m), 1038 (m) (C–O-Valenzschw.), 859 (w), 813 (m)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 256 nm (3.04), 270 (4.17), 280 (3.48), 296 (3.83)

EA: berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_2$: C 68.23, H 5.20, Cl 18.31; gefunden: C 67.97, H 5.24, Cl 18.15

7.7.11 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(2,6-dichlorphenyl)-octa-3,5-diin (B26)

farblose Kristalle, Smp: 106–107 °C (*n*-Hexan)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.47\text{--}2.53$ (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.74–2.81 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 3.14–3.19 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 3.85 (s, 3 H, OCH_3), 6.80 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 6.84 (s, 1 H, 1-Ph-*H*), 7.08 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, 8-Ph-*H*), 7.26 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, 8-Ph-*H*)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.1, 19.7$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 29.4, 30.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 56.0, 56.9 (OCH_3), 66.0, 66.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 76.1, 77.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 112.9, 115.3 (1-*Ph*-H), 120.6, 127.8, 128.3, 135.5, 135.9 (8 arom. C), 148.8, 151.5 (COCH_3)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 422 (9) [$\text{M}^+ + 2$, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{ClO}_2^+$], 420 (10) [M^+ , $\text{C}_{22}\text{H}_{19}^{35}\text{Cl}_3\text{O}_2^+$], 185 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{10}^{35}\text{ClO}_2^+$], 155 (21) [$\text{C}_9\text{H}_{10}^{35}\text{ClO}_2^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 125 (7) [$\text{C}_7\text{H}_6^{35}\text{Cl}^+$], 91 (6) [C_7H_7^+], 77 (8) [C_6H_5^+]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}^{35}\text{Cl}_3\text{O}_2$: 420.0451; gefunden: 420.0479

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2955 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2842 (w) (C–H-Valenzschw.), 1628 (w) (C=C-Valenzschw.), 1562 (w), 1499 (s), 1463 (s), 1438 (m), 1392 (s) (C–H-Deformationsschw.), 1312 (w), 1213 (s), 1088 (s), 1060 (s) (C–O-Valenzschw.), 994 (w), 861 (w)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 256 nm (2.88), 296 (3.62)

EA: berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{O}_2$: C 62.65, H 4.54; gefunden: C 62.63, H 4.80

7.8 Synthese der Chinon-substituierten Octa-3,5-diine

7.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 250 ml Einhalskolben wird 1.00 mmol des entsprechenden 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Octa-3,5-diins in 30 ml Acetonitril vorgelegt und eine Lösung von 5.00 mmol Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) in 3 ml Wasser bei 0 °C zügig zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt und die Reaktionsmischung anschließend mit 200 ml Wasser versetzt. Nach dreimaligem Ausschütteln der wäßrigen Phase mit jeweils 50 ml Cyclohexan werden die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der erhaltene feste Rückstand wird in *n*-Hexan umkristallisiert.

Tabelle 57. Reaktionsansätze und Ausbeuten bei der Synthese von Chinon-substituierten Octa-3,5-diinen.

Produkt	Edukt	Ansatz Edukt	Ansatz CAN	Ausbeute
A11	B11	344 mg (1.04 mmol)	2.28 g (4.16 mmol)	176 mg (0.58 mmol) 56% d. Th.
A13	B13	620 mg (1.80 mmol)	3.95 g (7.20 mmol)	510 mg (1.60 mmol) 89% d. Th.
A14	B14	367 mg (1.00 mmol)	2.74 g (5.00 mmol)	288 mg (0.86 mmol) 86% d. Th.
A21	B21	352 mg (1.00 mmol)	2.19 g (4.00 mmol)	164 mg (0.51 mmol) 51% d. Th.
A23	B23	874 mg (2.38 mmol)	5,22 g (9.52 mmol)	388 mg (1.15 mmol) 48% d. Th.

7.8.2 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-phenylocta-3,5-diin (A11)

orangefarbene Kristalle, Smp.: 67–68 °C (*n*-Hexan)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.03 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 3 H, CH₃), 2.48–2.54 (m, 4 H, CH₂C≡C), 2.56–2.63 (m, 2 H, C_{ch}-CH₂), 2.81 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H, C_{ar}-CH₂), 6.58 (q, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H, Chinon-H), 6.63 (s, 1 H, Chinon-H), 7.17–7.31 (m, 5 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.5$ (Chinon- CH_3), 18.1, 21.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 28.0, 34.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 65.7, 67.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 75.2, 78.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 126.5, 128.4, 128.6, 133.5, 133.6, 140.1, 145.9, 146.5 (6 arom. C, 4 olef. C), 187.3, 187.9 ($\text{C}=\text{O}$)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 302 (70) [M^+], 211 (22) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7^+$], 91 (100) [C_7H_7^+]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$: 302.1307; gefunden: 302.1319

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2926\text{ cm}^{-1}$ (w) (C–H-Valenzschw.), 1651 (s) (C=O-Valenzschw.), 1615 (m) (C=C-Valenzschw.), 1545 (w), 1496 (w), 1435 (w) (C–H-Deformationsschw.), 1352 (w), 1246 (w), 1138 (w), 1010 (w), 910 (m)

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 254\text{ nm}$ (4.27), 262 (4.21), 288 (3.18)

EA: berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C 83.42, H 6.00; gefunden: C 82.98, H 6.03

7.8.3 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (A13)

orangefarbene Kristalle, Smp.: 108–109 °C (*n*-Hexan)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.04$ (s, 3 H, CH_3), 2.30 (s, 3 H, CH_3), 2.46–2.53 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.58–2.63 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{ch}}\text{-CH}_2$), 2.77 (t, $^3J = 7.5\text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 6.58 (q, $^4J = 1.5\text{ Hz}$, 1 H, Chinon-H), 6.63 (t, $^4J = 1.1\text{ Hz}$, 1 H, Chinon-H), 7.07 (s, 2 H, arom. H), 7.08 (s, 2 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.5$ (Chinon- CH_3), 18.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 20.7 (Phenyl- CH_3), 21.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 28.0, 34.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 65.6, 67.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 75.1, 77.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 128.2, 129.2, 133.5, 133.6, 135.9, 137.1, 145.9, 146.5 (6 arom. C, 4 olef. C), 187.3, 187.9 ($\text{C}=\text{O}$)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 316 (23) [M^+], 105 (100) [C_8H_9^+], 77 (15) [C_6H_5^+]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$: 316.1463; gefunden: 316.1458

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2923\text{ cm}^{-1}$ (w) (C–H-Valenzschw.), 1654 (s) (C=O-Valenzschw.), 1615 (m) (C=C-Valenzschw.), 1514 (w), 1427 (w) (C–H-Deformationsschw.), 1351 (w), 1244 (w), 1136 (w), 1005 (w), 913 (w), 809 (w)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 254 nm (4.20), 260 (4.16), 290 (2.90)

EA: berechnet für C₂₂H₂₀O₂: C 83.51, H 6.37; gefunden: C 83.22, H 6.20

7.8.4 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (A14)

orangefarbene Kristalle, Smp.: 105 °C (*n*-Hexan)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.04 (s, 3 H, CH₃), 2.50 (t, ³J = 7.2 Hz, 4 H, CH₂C≡C), 2.58–2.63 (m, 2 H, C_{ch}-CH₂), 2.77 (t, ³J = 7.5 Hz, 2 H, C_{ar}-CH₂), 6.58 (q, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, Chinon-H), 6.63 (t, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H, Chinon-H), 7.11 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H, arom. H), 7.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H, arom. H)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 15.5 (Chinon-CH₃), 18.0, 21.3 (CH₂CH₂C≡C), 27.9, 33.9 (CH₂CH₂C≡C), 66.0, 66.9 (CH₂CH₂C≡C), 75.4, 78.8 (CH₂CH₂C≡C), 128.6, 129.8, 132.3, 133.5, 133.6, 138.5, 145.9, 146.5 (6 arom. C, 4 olef. C), 187.3, 187.9 (C=O)

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 336 (9) [M⁺, C₂₁H₁₇³⁵ClO₂⁺], 301 (5) [M⁺ – Cl], 211 (18) [M⁺ – C₇H₆Cl⁺], 125 (100) [C₇H₆Cl⁺]

HR MS: berechnet für C₂₁H₁₇³⁵ClO₂: 336.0917; gefunden: 336.0911

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2926 cm⁻¹ (w) (C–H-Valenzschw.), 1653 (s) (C=O-Valenzschw.), 1615 (m) (C=C-Valenzschw.), 1492 (w), 1428 (w) (C–H-Deformationsschw.), 1241 (w), 1136 (w), 1090 (w), 1015 (w), 914 (w), 810 (w)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 254 nm (4.28), 262 (4.22), 284 (3,29)

EA: berechnet für C₂₁H₁₇ClO₂: C 74.89, H 5.09, Cl 10.53; gefunden: C 74.70, H 5.11, Cl 10.47

7.8.5 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-phenylocta-3,5-diin (A21)

orangefarbene Kristalle, Smp.: 69–70 °C (*n*-Hexan)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.52 (t, ³J = 7.4 Hz, 4 H, CH₂C≡C), 2.61–2.66 (m, 2 H, C_{ch}-CH₂), 2.81 (t, ³J = 7.4 Hz, 2 H, C_{ar}-CH₂), 6.79 (t, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H, Chinon-H), 6.98 (s, 1 H, Chinon-H), 7.16–7.31 (m, 5 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.0, 21.4$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 28.0, 34.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 65.5, 67.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 74.6, 77.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 126.5, 128.4, 128.5, 133.2, 133.8, 140.1, 144.1, 147.3 (6 arom. C, 4 olef. C), 179.4, 184.9 ($\text{C}=\text{O}$)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 324 (20) [$\text{M}^+ + 2, \text{C}_{20}\text{H}_{15}^{37}\text{ClO}_2^+$], 322 (30) [$\text{M}^+, \text{C}_{20}\text{H}_{15}^{35}\text{ClO}_2^+$], 231 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7^+$], 91 (100) [C_7H_7^+]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}^{35}\text{ClO}_2$: 322.0761; gefunden: 322.0746

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3056 \text{ cm}^{-1}$ (m), 3028 (m), 2927 (w) (C–H-Valenzschw.), 1671 (s), 1651 (s) (C=O-Valenzschw.), 1633 (m), 1599 (s) (C=C-Valenzschw.), 1495 (w), 1453 (w), 1428 (w) (C–H-Deformationsschw.), 1324 (m), 1231 (m), 1099 (m), 1016 (m), 983 (m), 922 (m)

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 260 \text{ nm}$ (4.21), 266 (4.22), 308 (2.83)

EA: berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClO}_2$: C 74.42, H 4.69, Cl 10.98; gefunden: C 74.17, H 4.73, Cl 10.95

7.8.6 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (A23)

orangefarbene Kristalle, Smp.: 103 °C (*n*-Hexan)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.31$ (s, 3 H, CH_3), 2.48–2.55 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.65 (t, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_{\text{ch}}\text{-CH}_2$), 2.78 (t, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 6.81 (t, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, 1 H, Chinon-H), 6.99 (s, 1 H, Chinon-H), 7.08 (s, 2 H, arom. H), 7.09 (s, 2 H, arom. H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.0$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 21.0 (Phenyl- CH_3), 21.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 28.0, 34.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 65.4, 67.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 74.5, 78.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 128.2, 129.2, 133.2, 133.8, 136.0, 137.0, 144.1, 147.3 (6 arom. C, 4 olef. C), 179.4, 184.8 ($\text{C}=\text{O}$)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 338 (17) [$\text{M}^+ + 2, \text{C}_{21}\text{H}_{17}^{37}\text{ClO}_2^+$], 336 (45) [$\text{M}^+, \text{C}_{21}\text{H}_{17}^{35}\text{ClO}_2^+$], 105 (100) [C_8H_9^+]

HR MS: berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}^{35}\text{ClO}_2$: 336.0917; gefunden: 336.0925

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2921 \text{ cm}^{-1}$ (w) (C–H-Valenzschw.), 1658 (s) (C=O-Valenzschw.), 1633 (m), 1598 (m) (C=C-Valenzschw.), 1514 (m), 1446 (w), 1426 (w) (C–H-Deformationsschw.), 1317 (w), 1232 (m), 1112 (m), 1015 (m), 997 (m), 906 (m), 812 (m)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 260 nm (4.25), 266 (4.25), 298 (3.08)

EA: berechnet für C₂₁H₁₇ClO₂: C 74.89, H 5.09, Cl 10.53; gefunden: C 74.56, H 5.25, Cl 10.81

7.9 Synthese der substituierten Poly(but-1-en-3-inylen)e

7.9.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine fein pulverisierte Probe des entsprechenden Monomers wird 24 Stunden bei 20 °C mit UV-Licht ($\lambda_{\text{max}} = 254\text{--}300 \text{ nm}$) bestrahlt. Das Bestrahlungsprodukt wird anschließend durch zweistündige Extraktion mit Essigsäureethylester von nichtumgesetzten Monomer gereinigt. Der erhaltene Rückstand wird im Vakuum bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Tabelle 58. Reaktionsansätze und Ausbeuten bei der Synthese von substituierten Poly(but-1-en-3-inylen)en.

Produkt	Edukt	Ansatz	Ausbeute
poly-B13	B13	18.0 mg (52.0 μmol)	2.00 mg (11% d. Th.)
poly-B14	B14	36.0 mg (98.1 μmol)	21.0 mg (58% d. Th.)
poly-B16	B16	16.0 mg (39.9 μmol)	3.00 mg (19% d. Th.)
poly-A11	A11	9.00 mg (29.8 μmol)	2.00 mg (22% d. Th.)
poly-A13	A13	12.0 mg (37.9 μmol)	2.00 mg (17% d. Th.)
poly-A14	A14	22.0 mg (65.3 μmol)	9.00 mg (41% d. Th.)
poly-A21	A21	18.0 mg (55.8 μmol)	10.0 mg (56% d. Th.)
poly-A23	A23	16.0 mg (39.9 μmol)	11.0 mg (69% d. Th.)

7.9.2 all-*E*-Poly{1-[2-(2,5-dimethoxy-4-methylphenyl)-ethyl]-2-[2-(4-methylphenyl)-ethyl]-but-1-en-3-inylen} (poly-B13)

orangefarbener Feststoff, Smp.: > 300 °C

MS (FD); m/z (%): 2422 (0.5) [(C₂₄H₂₆O₂)₇⁺], 2076 (1) [(C₂₄H₂₆O₂)₆⁺], 1730 (2) [(C₂₄H₂₆O₂)₅⁺], 1384 (5) [(C₂₄H₂₆O₂)₄⁺], 1038 (19) [(C₂₄H₂₆O₂)₃⁺], 692 (100) [(C₂₄H₂₆O₂)₂⁺], 346 (81) [C₂₄H₂₆O₂⁺]

7.9.3 all-*E*-Poly{1-[2-(2,5-dimethoxy-4-methylphenyl)-ethyl]-2-[2-(4-chlorophenyl)-ethyl]-but-1-en-3-inylen} (poly-B14)

roter Feststoff, Smp.: > 300 °C

MS (FD); m/z (%): 1098 (0.8) [(C₂₃H₂₃³⁵ClO₂)₃⁺], 732 (18) [(C₂₃H₂₃³⁵ClO₂)₂⁺], 366 (100) [C₂₃H₂₃³⁵ClO₂⁺]

7.9.4 all-*E*-Poly{1-[2-(2,5-dimethoxy-4-methylphenyl)-ethyl]-2-[2-(2,6-dichlorophenyl)-ethyl]-but-1-en-3-inylen} (poly-B16)

orangefarbener Feststoff, Smp.: > 300 °C

MS (FAB); m/z (%): 1600 (0.5) [(C₂₃H₂₂³⁵Cl₂O₂)₄⁺], 1200 (1.2) [(C₂₃H₂₂³⁵Cl₂O₂)₃⁺], 800 (55) [(C₂₃H₂₂³⁵Cl₂O₂)₂⁺], 400 (100) [C₂₃H₂₂³⁵Cl₂O₂⁺]

7.9.5 all-*E*-Poly{1-[2-(4-methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-ethyl]-2-[2-phenylethyl]-but-1-en-3-inylen} (poly-A11)

roter Feststoff, Smp.: > 300 °C

MS (FAB); m/z (%): 906 (0.5) [(C₂₁H₁₈O₂)₃⁺], 604 (6) [(C₂₁H₁₈O₂)₂⁺], 302 (100) [C₂₁H₁₈O₂⁺]

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 32.3, 34.3 (CH₂C=C), 74.6 (C≡C), 136.2 (C=C)

7.9.6 all-*E*-Poly{1-[2-(4-methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-ethyl]-2-[2-(4-methylphenyl)-ethyl]-but-1-en-3-inylen} (poly-A13)

roter Feststoff, Smp.: > 300 °C

MS (FAB); m/z (%): 948 (1) [(C₂₂H₂₀O₂)₃⁺], 632 (13) [(C₂₂H₂₀O₂)₂⁺], 316 (100) [C₂₂H₂₀O₂⁺]

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 32.3, 33.9 (CH₂C=C), 74.7 (C≡C), 136.2 (C=C)

7.9.7 all-*E*-Poly{1-[2-(4-methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-ethyl]-2-[2-(4-chlorphenyl)-ethyl]-but-1-en-3-inylen} (poly-A14)

roter Feststoff, Smp.: > 300 °C

MS (FAB); *m/z* (%): 1008 (1) [(C₂₁H₁₇³⁵ClO₂)₃⁺], 672 (6) [(C₂₁H₁₇³⁵ClO₂)₂⁺], 336 (100) [C₂₁H₁₇³⁵ClO₂⁺]

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 32.3, 33.6 (CH₂C=C), 74.6 (C≡C), 136.2 (C=C)

7.9.8 all-*E*-Poly{1-[2-(4-chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-ethyl]-2-[2-phenylethyl]-but-1-en-3-inylen} (poly-A21)

roter Feststoff, Smp.: > 300 °C

MS (FAB); *m/z* (%): 966 (0.5) [(C₂₀H₁₅³⁵ClO₂)₃⁺], 644 (4) [(C₂₀H₁₅³⁵ClO₂)₂⁺], 322 (80) [C₂₀H₁₅³⁵ClO₂⁺]

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 32.5, 34.3 (CH₂C=C), 74.3 (C≡C), 135.5 (C=C)

7.9.9 all-*E*-Poly{1-[2-(4-chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-ethyl]-2-[2-(4-methylphenyl)-ethyl]-but-1-en-3-inylen} (poly-A23)

roter Feststoff, Smp.: > 300 °C

MS (FD); *m/z* (%): 1008 (1) [(C₂₁H₁₇³⁵ClO₂)₃⁺], 672 (28) [(C₂₁H₁₇³⁵ClO₂)₂⁺], 336 (100) [C₂₁H₁₇³⁵ClO₂⁺]

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 32.5, 33.9 (CH₂C=C), 74.3 (C≡C), 135.5 (C=C)

8. Anhang

8.1 Abkürzungen

BTSC	N,N'- Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid
CAN	Cer(IV)-ammoniumnitrat
EI	Elektronen Ionisation
FAB	Fast Atom Bombardment
FD	Field Desorption
GC	Gaschromatographie
HR	High Resolution
IR	Infrarot
m	medium
MPLC	Medium Pressure Liquid Chromatography
MS	Massenspektrometrie
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
R _f	Retentionsfaktor
R _t	Raumtemperatur
s	strong
Smp	Schmelzpunkt
UV	Ultraviolett
Vis	Visuell
w	weak

8.2 Kristallographische Daten

8.2.1 Parameter der Messungen, Strukturlösung und Verfeinerung

Die Röntgenreflexe der untersuchten Verbindungen **C2**, **B11**, **B13**, **B16**, **B21**, **B22**, **B23** und **A21** wurden auf einem Bruker Smart-Apex-Diffraktometer vermessen, während die Erfassung der Röntgenreflexe von **B14**, **A13**, **A14** und **A23** auf einem Nonius Kappa CCD erfolgte. Bei der verwendeten Röntgenstrahlung handelte es sich um Mo- K_{α} -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, die vor der Einstrahlung auf den Kristall durch einen Graphitmonochromator geleitet wurde. Die Messung wurde nach dem ω - ϕ -Abtastverfahren mit $\theta = 2\text{--}28^{\circ}$ durchgeführt. Die Unterscheidung zwischen zentrischen und azentrischen Raumgruppen mit gleichen systematischen Auslöschungen erfolgte mit Hilfe des statistischen $N(Z)$ -Tests^[169]. Die Strukturlösung der untersuchten Verbindungen erfolgte durch direkte Methoden mit dem Computerprogramm SHELXS-97^[170]. Für **C2**, **B16** und **B22** wurden die Intensitäten aufgrund des Auftretens von Absorptionseffekten semiempirisch^[171] mit Hilfe des Computerprogramms SADABS^[172] korrigiert. Die Verfeinerung im Full-Matrix-Least-Square-Verfahren nach F^2 mit dem Computerprogramm SHELXL-97^[170] erfolgte normalerweise mit anisotropen Auslenkungsparametern für die Schweratome und isotropen Parametern für die Wasserstoffatome. Abweichungen von dieser Vorgehensweise und weitere Details der Strukturbestimmungen sind den Kapiteln 8.2.4–8.2.8 zu entnehmen. Die grafischen Darstellungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Computerprogramm SCHAKAL 97^[173] erzeugt.

Bei der Lösung der Kristallstrukturen wurden die Gütefaktoren der Strukturen mit folgenden Formeln berechnet:

Zuverlässigkeitsfaktor der Mittelung R_{int}
für die Reflexintensitäten:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{i=1}^n |F_{o_i}^2 - \overline{F_{o_i}^2}|}{\sum_{i=1}^n F_{o_i}^2}$$

Konventioneller Zuverlässigkeitsfaktor
 R :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n ||F_{o_i}| - |F_{c_i}||}{\sum_{i=1}^n |F_{o_i}|}$$

Gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor R_w
bezogen auf lineare Strukturfaktoren:

$$R_w = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (|F_{o_i}| - |F_{c_i}|)^2}{\sum_{i=1}^n w_i F_{o_i}^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor R_{w2}
bezogen auf quadratische Strukturfaktoren:

$$R_{w2} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (F_{o_i}^2 - F_{c_i}^2)^2}{\sum_{i=1}^n w_i (F_{o_i}^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Gütefaktor S :

$$S = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (F_{o_i}^2 - F_{c_i}^2)^2}{m - n} \right]^{\frac{1}{2}}$$

m = Anzahl der verwendeten Reflexe

n = Anzahl der verfeinerten Parameter

Gewichtung w_i :

$$w_i = \left[\sigma^2(F_{o_i}^2) + \left(a \frac{F_{o_i}^2 + 2F_{c_i}^2}{3} \right)^2 + b \frac{F_{o_i}^2 + 2F_{c_i}^2}{3} \right]^{-1}$$

8.2.2 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 4-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-but-1-in (C2)

Tabelle 59. Die kristallographischen Daten von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (C2).

	C2
Summenformel	C ₁₂ H ₁₃ ClO ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	224.67
Lösungsmittel	<i>n</i> -Hexan
Kristallgröße [mm]	0.29 × 0.03 × 0.03
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	unregelmäßig
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	7.063(2)
<i>b</i> [Å]	9.235(3)
<i>c</i> [Å]	17.304(6)
β [°]	95.590(7)
<i>V</i> [Å ³]	1123.3(6)
<i>D</i> _{calc} [10 ³ × kg m ⁻³]	1.33
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	472
Meßtemperatur [K]	100
<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-6/6
<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-8/8
<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-15/14
(sin θ λ^{-1}) _{max} [Å ⁻¹]	0.66
μ [mm ⁻¹]	0.317
gemessene Reflexe	3114
unabhängige Reflexe	883
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	750
<i>R</i> _{int}	0.042
Anzahl der Variablen	175
($\Delta\sigma^1$) _{max}	<0.001
<i>R</i>	0.032
<i>R</i> _{w2}	0.081
<i>S</i>	1.05
($\Delta\rho$) _{max} [e Å ⁻³]	0.21
($\Delta\rho$) _{min} [e Å ⁻³]	-0.23

Bemerkungen zur Struktur: Nur xyz-Positionen der H-Atome verfeinert, thermische Parameter „riding“ wegen ungünstigem Verhältnis beobachteter Reflexe zu Variablen.

Tabelle 60. Die Koordinaten der Schweratome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **C2**.

	x	y	z	U(eq)
C11	1.39429(11)	1.15185(9)	0.40636(5)	0.0234(4)
O1	1.0208(3)	0.6952(2)	0.46338(13)	0.0232(7)
O2	1.0336(3)	1.2379(2)	0.32741(12)	0.0194(7)
C1	0.8627(5)	0.8791(4)	0.38941(19)	0.0157(10)
C2	1.0304(5)	0.8300(4)	0.43027(19)	0.0165(10)
C3	1.1915(5)	0.9147(4)	0.43536(19)	0.0175(10)
C4	1.1874(5)	1.0490(4)	0.39986(19)	0.0153(9)
C5	1.0241(5)	1.1021(4)	0.3592(2)	0.0158(9)
C6	0.8634(6)	1.0153(4)	0.3550(2)	0.0169(10)
C7	0.6857(5)	0.7873(4)	0.3829(2)	0.0198(10)
C8	0.6955(6)	0.6597(4)	0.3264(2)	0.0213(10)
C9	0.5336(6)	0.5631(4)	0.32719(19)	0.0203(10)
C10	0.4014(7)	0.4874(4)	0.3306(2)	0.0258(11)
C11	1.1907(6)	0.6437(5)	0.5068(2)	0.0270(11)
C12	0.8727(6)	1.2823(4)	0.2755(2)	0.0241(11)

Tabelle 61. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **C2**.

	x	y	z	U(iso)
H3	1.304(5)	0.882(3)	0.4608(18)	0.021
H6	0.758(5)	1.047(3)	0.3291(18)	0.020
H7A	0.665(4)	0.745(3)	0.4373(19)	0.024
H7B	0.580(5)	0.844(3)	0.3677(18)	0.024
H8A	0.716(5)	0.694(3)	0.2776(19)	0.026
H8B	0.816(5)	0.607(3)	0.3387(17)	0.026
H10	0.299(5)	0.426(4)	0.3373(19)	0.031
H11A	1.296(5)	0.635(4)	0.472(2)	0.041
H11B	1.226(5)	0.709(4)	0.551(2)	0.041
H11C	1.159(5)	0.555(4)	0.525(2)	0.041
H12A	0.769(5)	1.290(4)	0.302(2)	0.036
H12B	0.849(5)	1.210(4)	0.233(2)	0.036
H12C	0.909(5)	1.381(4)	0.2563(19)	0.036

Tabelle 62. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome [\AA^2] von **C2**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	0.0186(6)	0.0239(6)	0.0261(6)	0.0029(4)	-0.0057(4)	-0.0057(5)
O1	0.0216(16)	0.0182(16)	0.0274(15)	0.0087(13)	-0.0101(13)	-0.0020(12)
O2	0.0183(17)	0.0136(15)	0.0242(15)	0.0038(12)	-0.0075(12)	0.0013(12)
C1	0.019(3)	0.018(3)	0.010(2)	-0.0032(19)	0.0009(19)	0.000(2)
C2	0.022(3)	0.014(3)	0.013(2)	0.0031(19)	-0.003(2)	0.000(2)
C3	0.013(3)	0.019(3)	0.019(2)	-0.002(2)	-0.0032(19)	-0.001(2)
C4	0.014(3)	0.013(2)	0.018(2)	-0.0008(18)	-0.0007(19)	-0.006(2)
C5	0.018(3)	0.016(3)	0.013(2)	-0.001(2)	0.001(2)	0.000(2)
C6	0.013(3)	0.021(3)	0.016(2)	-0.003(2)	-0.0046(18)	0.002(2)
C7	0.015(3)	0.019(2)	0.024(3)	0.0010(19)	-0.001(2)	-0.002(2)
C8	0.024(3)	0.022(2)	0.017(2)	-0.001(2)	0.001(2)	-0.004(2)
C9	0.022(3)	0.015(2)	0.022(2)	0.0031(18)	-0.004(2)	-0.002(2)
C10	0.026(3)	0.017(2)	0.032(3)	0.003(2)	-0.006(2)	-0.001(2)
C11	0.026(3)	0.024(2)	0.028(3)	0.009(2)	-0.010(2)	0.000(2)
C12	0.022(3)	0.021(2)	0.030(3)	0.004(2)	0.001(2)	-0.002(2)

8.2.3 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (B11)

Tabelle 63. Die kristallographischen Daten von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (B11).

	B11
Summenformel	C ₂₃ H ₂₄ O ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	332.42
Lösungsmittel	<i>n</i> -Hexan
Kristallgröße [mm]	0.25 × 0.25 × 0.15
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Plättchen
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	6.814(1)
<i>b</i> [Å]	8.619(1)
<i>c</i> [Å]	16.025(3)
α [°]	77.517(3)
β [°]	87.920(3)
γ [°]	88.732(3)
<i>V</i> [Å ³]	918.2(3)
<i>D</i> _{calc} [10 ³ × kg m ⁻³]	1.20
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	356
Meßtemperatur [K]	100
<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-9/8
<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-11/11
<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-18/21
(sin θ λ^{-1}) _{max} [Å ⁻¹]	0.66
μ [mm ⁻¹]	0.075
gemessene Reflexe	6699
unabhängige Reflexe	4492
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3562
<i>R</i> _{int}	0.030
Anzahl der Variablen	322
($\Delta\sigma^1$) _{max}	0.001
<i>R</i>	0.043
<i>R</i> _{w2}	0.118
<i>S</i>	1.04
($\Delta\rho$) _{max} [e Å ⁻³]	0.33
($\Delta\rho$) _{min} [e Å ⁻³]	-0.24

Tabelle 64. Die Koordinaten der Schweratome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **B11**.

	x	y	z	U(eq)
O1	0.02388(11)	1.00908(9)	0.30854(5)	0.0248(2)
O2	-0.03662(11)	0.59135(9)	0.62267(5)	0.02305(19)
C1	0.00309(15)	0.90563(12)	0.38674(7)	0.0189(2)
C2	-0.16561(15)	0.89566(12)	0.43856(7)	0.0189(2)
C3	-0.17791(15)	0.78866(12)	0.51708(7)	0.0184(2)
C4	-0.01511(15)	0.69118(12)	0.54334(6)	0.0184(2)
C5	0.15321(15)	0.70036(12)	0.49118(7)	0.0194(2)
C6	0.16558(15)	0.80760(12)	0.41264(7)	0.0194(2)
C7	0.34961(15)	0.81833(14)	0.35672(7)	0.0225(2)
C8	0.32728(16)	0.74757(14)	0.27755(7)	0.0244(2)
C9	0.50838(16)	0.76378(13)	0.22459(7)	0.0234(2)
C10	0.66029(15)	0.77874(13)	0.18353(7)	0.0219(2)
C11	0.83477(16)	0.79212(13)	0.13624(7)	0.0235(2)
C12	0.98590(17)	0.80243(14)	0.09497(7)	0.0270(3)
C13	1.16780(19)	0.81582(16)	0.04222(9)	0.0326(3)
C14	1.2191(2)	0.66669(15)	0.01060(9)	0.0333(3)
C15	1.38243(16)	0.68713(13)	-0.05684(7)	0.0240(2)
C16	1.37412(17)	0.60777(14)	-0.12328(8)	0.0268(3)
C17	1.52043(18)	0.62607(15)	-0.18670(8)	0.0291(3)
C18	1.67793(17)	0.72318(14)	-0.18511(7)	0.0270(3)
C19	1.68969(19)	0.80218(16)	-0.11897(8)	0.0323(3)
C20	1.54306(18)	0.78415(15)	-0.05534(8)	0.0319(3)
C21	-0.36044(16)	0.77740(15)	0.57330(7)	0.0248(2)
C22	-0.14393(17)	1.10237(14)	0.27771(8)	0.0258(3)
C23	0.12476(17)	0.48819(14)	0.65177(8)	0.0254(3)

Tabelle 65. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **B11**.

	x	y	z	U(iso)
H2	-0.2784(17)	0.9673(14)	0.4181(7)	0.017(3)
H5	0.2675(18)	0.6279(15)	0.5102(8)	0.023(3)
H7A	0.3886(19)	0.9288(16)	0.3393(8)	0.027(3)
H7B	0.459(2)	0.7624(17)	0.3898(9)	0.034(4)
H8A	0.298(2)	0.6306(17)	0.2961(8)	0.032(3)
H8B	0.218(2)	0.7996(16)	0.2433(8)	0.032(3)
H13A	1.288(3)	0.846(2)	0.0796(12)	0.073(6)
H13B	1.152(3)	0.904(2)	-0.0063(11)	0.060(5)
H14A	1.251(2)	0.579(2)	0.0584(11)	0.059(5)
H14B	1.094(3)	0.632(3)	-0.0139(13)	0.082(6)
H16	1.266(2)	0.5360(16)	-0.1250(8)	0.032(4)
H17	1.513(2)	0.5673(18)	-0.2331(10)	0.042(4)
H18	1.777(2)	0.7344(16)	-0.2287(9)	0.032(4)
H19	1.802(2)	0.8703(19)	-0.1159(10)	0.046(4)
H20	1.554(2)	0.8457(19)	-0.0090(10)	0.050(4)
H21A	-0.404(2)	0.6660(19)	0.5876(9)	0.039(4)
H21B	-0.337(2)	0.8125(17)	0.6269(9)	0.036(4)
H21C	-0.4685(19)	0.8474(16)	0.5433(8)	0.029(3)
H22A	-0.179(2)	1.1738(17)	0.3152(9)	0.030(3)
H22B	-0.254(2)	1.0328(16)	0.2728(8)	0.031(4)
H22C	-0.101(2)	1.1627(18)	0.2209(10)	0.039(4)
H23A	0.079(2)	0.4272(17)	0.7104(9)	0.035(4)
H23B	0.242(2)	0.5512(15)	0.6559(8)	0.026(3)
H23C	0.157(2)	0.4144(17)	0.6115(9)	0.034(4)

Tabelle 66. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome [\AA^2] von **B11**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O1	0.0206(4)	0.0244(4)	0.0253(4)	0.0036(3)	0.0017(3)	-0.0001(3)
O2	0.0215(4)	0.0248(4)	0.0204(4)	0.0004(3)	-0.0009(3)	0.0002(3)
C1	0.0194(5)	0.0165(5)	0.0203(5)	-0.0027(4)	-0.0007(4)	-0.0032(4)
C2	0.0168(5)	0.0171(5)	0.0234(5)	-0.0058(4)	-0.0017(4)	0.0006(4)
C3	0.0172(5)	0.0193(5)	0.0201(5)	-0.0069(4)	-0.0003(4)	-0.0015(4)
C4	0.0198(5)	0.0172(5)	0.0183(5)	-0.0038(4)	-0.0015(4)	-0.0025(4)
C5	0.0164(5)	0.0199(5)	0.0226(5)	-0.0055(4)	-0.0030(4)	0.0008(4)
C6	0.0154(5)	0.0210(5)	0.0227(5)	-0.0068(4)	-0.0005(4)	-0.0017(4)
C7	0.0153(5)	0.0273(6)	0.0247(6)	-0.0051(4)	0.0010(4)	-0.0015(4)
C8	0.0175(5)	0.0299(6)	0.0257(6)	-0.0065(5)	0.0027(4)	-0.0014(4)
C9	0.0218(5)	0.0250(6)	0.0227(5)	-0.0035(4)	-0.0009(4)	0.0001(4)
C10	0.0208(5)	0.0239(5)	0.0202(5)	-0.0030(4)	-0.0014(4)	0.0011(4)
C11	0.0233(6)	0.0250(6)	0.0209(5)	-0.0025(4)	0.0006(4)	-0.0004(4)
C12	0.0268(6)	0.0272(6)	0.0262(6)	-0.0047(5)	0.0029(4)	-0.0016(5)
C13	0.0284(6)	0.0327(7)	0.0358(7)	-0.0073(6)	0.0124(5)	-0.0057(5)
C14	0.0305(7)	0.0276(6)	0.0396(7)	-0.0044(5)	0.0153(5)	-0.0046(5)
C15	0.0219(5)	0.0206(5)	0.0272(6)	-0.0009(4)	0.0040(4)	-0.0006(4)
C16	0.0245(6)	0.0232(6)	0.0320(6)	-0.0045(5)	0.0000(5)	-0.0043(4)
C17	0.0325(7)	0.0310(6)	0.0251(6)	-0.0084(5)	0.0004(5)	-0.0031(5)
C18	0.0263(6)	0.0295(6)	0.0238(6)	-0.0030(5)	0.0062(4)	-0.0025(5)
C19	0.0264(6)	0.0378(7)	0.0345(7)	-0.0125(5)	0.0080(5)	-0.0114(5)
C20	0.0298(6)	0.0371(7)	0.0320(7)	-0.0147(5)	0.0079(5)	-0.0095(5)
C21	0.0195(5)	0.0315(6)	0.0228(6)	-0.0052(5)	0.0028(4)	0.0009(5)
C22	0.0236(6)	0.0235(6)	0.0275(6)	0.0009(5)	-0.0034(4)	0.0006(5)
C23	0.0242(6)	0.0239(6)	0.0260(6)	0.0001(5)	-0.0057(4)	0.0001(5)

8.2.4 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (B13)

Tabelle 67. Die kristallographischen Daten von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (B13).

	B13
Summenformel	C ₂₄ H ₂₆ O ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	346.45
Lösungsmittel	<i>n</i> -Hexan
Kristallgröße [mm]	0.27 × 0.21 × 0.16
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	unregelmäßig
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	15.289(1)
<i>b</i> [Å]	8.4136(6)
<i>c</i> [Å]	16.109(1)
β [°]	110.420(1)
<i>V</i> [Å ³]	1942.0(2)
<i>D</i> _{calc} [10 ³ × kg m ⁻³]	1.18
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	744
Meßtemperatur [K]	100
<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-18/20
<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-11/9
<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-21/20
($\sin \theta \lambda^{-1}$) _{max} [Å ⁻¹]	0.66
μ [mm ⁻¹]	0.074
gemessene Reflexe	13979
unabhängige Reflexe	4828
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3515
<i>R</i> _{int}	0.036
Anzahl der Variablen	351
($\Delta \sigma^1$) _{max}	0.001
<i>R</i>	0.043
<i>R</i> _{w2}	0.110
<i>S</i>	0.98
($\Delta \rho$) _{max} [e Å ⁻³]	0.20
($\Delta \rho$) _{min} [e Å ⁻³]	-0.24

Bemerkungen zur Struktur: Fehlordnung in einer Molekülhälfte. O1, C1, C2 und C6 bis C10 auf je 2 Positionen verfeinert (90:10%). Die Hauptlagen wurden anisotrop verfeinert, die andere Lagen nur isotrop. Die Wasserstoffatome wurden an den Fehlordnungspositionen berechnet und an den übrigen Positionen isotrop verfeinert.

Tabelle 68. Die Koordinaten der Schweratome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **B13**.

	x	y	z	U(eq)
O2	0.33665(6)	0.78646(11)	0.30388(5)	0.0442(2)
C3	0.57330(9)	0.67480(14)	0.43248(7)	0.0336(3)
C4	0.49300(9)	0.70712(13)	0.36120(7)	0.0325(3)
C5	0.41385(8)	0.75320(14)	0.37755(7)	0.0332(3)
O1	0.65191(7)	0.65208(14)	0.59387(6)	0.0393(3)
C1	0.49368(9)	0.72100(14)	0.53593(7)	0.0266(3)
C2	0.57473(10)	0.68162(18)	0.52019(9)	0.0294(3)
C6	0.41440(9)	0.75781(17)	0.46366(8)	0.0288(3)
C7	0.49251(9)	0.72413(14)	0.62919(8)	0.0286(3)
C8	0.53754(9)	0.87583(14)	0.67816(8)	0.0283(3)
C9	0.54894(8)	0.87411(15)	0.77238(7)	0.0260(3)
C10	0.56271(9)	0.87276(19)	0.85050(8)	0.0247(3)
O1A	0.6624(6)	0.7241(11)	0.5771(6)	0.030(2)
C1A	0.5083(6)	0.8145(12)	0.5284(6)	0.0136(17)
C2A	0.5795(9)	0.7393(14)	0.5074(8)	0.017(3)
C6A	0.4233(7)	0.8404(13)	0.4629(6)	0.0141(19)
C7A	0.5226(6)	0.8679(10)	0.6190(6)	0.0149(17)
C8A	0.5088(7)	0.7351(12)	0.6822(7)	0.0191(19)
C9A	0.5311(6)	0.7766(12)	0.7727(6)	0.0168(18)
C10A	0.5545(9)	0.8111(14)	0.8463(8)	0.019(3)
C11	0.58380(7)	0.87066(13)	0.94070(7)	0.0284(2)
C12	0.60401(7)	0.86978(13)	1.01941(7)	0.0291(2)
C13	0.63292(8)	0.86942(15)	1.11610(7)	0.0298(3)
C14	0.72096(8)	0.97015(14)	1.15891(7)	0.0299(3)
C15	0.75766(7)	0.95925(13)	1.25871(7)	0.0263(2)
C16	0.84762(8)	0.90682(14)	1.30377(8)	0.0321(3)
C17	0.88219(9)	0.89726(15)	1.39549(8)	0.0373(3)
C18	0.82836(9)	0.93909(14)	1.44520(7)	0.0352(3)
C19	0.73789(9)	0.98984(16)	1.40016(8)	0.0405(3)
C20	0.70316(8)	1.00094(15)	1.30859(7)	0.0354(3)
C21	0.49178(15)	0.69271(18)	0.26751(9)	0.0514(4)
C22	0.73135(10)	0.5896(2)	0.57852(11)	0.0495(4)
C23	0.25876(10)	0.8583(2)	0.31860(10)	0.0580(5)
C24	0.86774(13)	0.9315(2)	1.54482(8)	0.0521(4)

Tabelle 69. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **B13**.

	x	y	z	U(iso)
H6	0.3589	0.7870	0.4737	0.035
H7A	0.5266	0.6304	0.6620	0.034
H7B	0.4272	0.7174	0.6273	0.034
H8A	0.5995	0.8898	0.6725	0.034
H8B	0.4985	0.9682	0.6495	0.034
H6A	0.3758	0.9057	0.4702	0.017
H7A1	0.4786	0.9559	0.6161	0.018
H7A2	0.5867	0.9109	0.6453	0.018
H8A1	0.4427	0.7007	0.6588	0.023
H8A2	0.5474	0.6424	0.6792	0.023
H3	0.6297(9)	0.6464(15)	0.4232(8)	0.040(3)
H13A	0.6463(9)	0.7580(17)	1.1399(8)	0.045(4)
H13B	0.5822(9)	0.9113(16)	1.1325(8)	0.045(4)
H14A	0.7066(9)	1.0806(16)	1.1400(8)	0.041(3)
H14B	0.7706(9)	0.9322(16)	1.1349(8)	0.040(3)
H16	0.8863(10)	0.8777(16)	1.2698(9)	0.049(4)
H17	0.9456(10)	0.8587(16)	1.4249(9)	0.048(4)
H19	0.6972(10)	1.0166(16)	1.4342(9)	0.053(4)
H20	0.6378(9)	1.0360(15)	1.2797(8)	0.041(3)
H21A	0.4691(9)	0.7888(18)	0.2349(9)	0.050(4)
H21B	0.5554(12)	0.6658(19)	0.2687(10)	0.066(5)
H21C	0.4505(11)	0.607(2)	0.2364(10)	0.063(5)
H22A	0.7781(11)	0.5756(19)	0.6364(10)	0.061(5)
H22B	0.7555(12)	0.658(2)	0.5422(12)	0.083(6)
H22C	0.7111(9)	0.4843(16)	0.5497(9)	0.042(4)
H23A	0.2135(11)	0.8791(18)	0.2585(11)	0.066(5)
H23B	0.2824(12)	0.966(2)	0.3560(11)	0.076(5)
H23C	0.2325(11)	0.7921(19)	0.3508(10)	0.064(5)
H24A	0.8180(11)	0.9149(19)	1.5657(10)	0.063(5)
H24B	0.9142(12)	0.843(2)	1.5625(11)	0.080(6)
H24C	0.8924(15)	1.036(3)	1.5724(12)	0.105(7)

Tabelle 70. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome [\AA^2] von **B13**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O2	0.0480(5)	0.0539(6)	0.0203(4)	0.0028(4)	-0.0010(4)	-0.0139(4)
C3	0.0475(7)	0.0270(6)	0.0328(6)	-0.0043(5)	0.0223(6)	0.0003(5)
C4	0.0566(8)	0.0206(5)	0.0225(5)	-0.0017(4)	0.0167(5)	-0.0060(5)
C5	0.0411(7)	0.0352(6)	0.0192(5)	-0.0007(4)	0.0052(5)	-0.0132(5)
O1	0.0386(6)	0.0474(7)	0.0271(5)	-0.0029(5)	0.0054(4)	0.0151(5)
C1	0.0381(7)	0.0220(6)	0.0190(5)	-0.0021(4)	0.0092(5)	-0.0048(5)
C2	0.0387(8)	0.0248(7)	0.0226(7)	-0.0010(6)	0.0080(5)	0.0023(6)
C6	0.0328(7)	0.0302(7)	0.0228(6)	-0.0019(5)	0.0088(5)	-0.0082(5)
C7	0.0363(7)	0.0278(6)	0.0220(6)	-0.0009(5)	0.0105(5)	-0.0036(5)
C8	0.0362(7)	0.0257(6)	0.0227(6)	-0.0013(5)	0.0101(5)	-0.0010(5)
C9	0.0255(6)	0.0267(7)	0.0246(6)	-0.0029(5)	0.0074(5)	0.0009(5)
C10	0.0232(6)	0.0272(8)	0.0223(7)	-0.0029(6)	0.0059(5)	0.0012(6)
C11	0.0234(5)	0.0376(6)	0.0229(5)	-0.0016(4)	0.0065(4)	0.0012(5)
C12	0.0272(6)	0.0354(6)	0.0241(5)	-0.0014(4)	0.0082(4)	-0.0004(5)
C13	0.0295(6)	0.0391(7)	0.0202(5)	-0.0009(5)	0.0077(4)	-0.0007(5)
C14	0.0340(6)	0.0345(6)	0.0205(5)	-0.0017(5)	0.0084(5)	-0.0015(5)
C15	0.0276(5)	0.0283(5)	0.0221(5)	-0.0019(4)	0.0075(4)	-0.0039(4)
C16	0.0319(6)	0.0322(6)	0.0316(6)	-0.0013(5)	0.0103(5)	0.0010(5)
C17	0.0340(7)	0.0339(6)	0.0342(6)	0.0036(5)	-0.0004(5)	0.0031(5)
C18	0.0431(7)	0.0326(6)	0.0228(5)	0.0014(5)	0.0027(5)	-0.0113(5)
C19	0.0373(7)	0.0603(9)	0.0254(6)	-0.0088(5)	0.0127(5)	-0.0079(6)
C20	0.0264(6)	0.0533(8)	0.0246(6)	-0.0048(5)	0.0067(5)	-0.0006(5)
C21	0.0976(13)	0.0375(8)	0.0249(6)	0.0048(6)	0.0285(7)	0.0101(8)
C22	0.0367(7)	0.0562(9)	0.0537(9)	-0.0129(8)	0.0133(7)	0.0061(7)
C23	0.0276(7)	0.1028(14)	0.0360(7)	0.0206(9)	0.0017(6)	-0.0135(8)
C24	0.0666(10)	0.0543(9)	0.0246(6)	0.0036(6)	0.0022(6)	-0.0189(8)

8.2.5 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (B14)

Tabelle 71. Die kristallographischen Daten von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (**B14**).

	B14
Summenformel	C ₂₃ H ₂₃ ClO ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	366.86
Lösungsmittel	<i>n</i> -Hexan
Kristallgröße [mm]	0.40 × 0.40 × 0.40
Kristallfarbe	leicht bläulich
Kristallform	Würfel
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	4.6466(1)
<i>b</i> [Å]	9.1766(2)
<i>c</i> [Å]	22.7800(5)
α [°]	93.165(1)
β [°]	90.402(1)
γ [°]	94.662(1)
<i>V</i> [Å ³]	966.58(4)
<i>D</i> _{calc} [10 ³ × kg m ⁻³]	1.26
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	388
Meßtemperatur [K]	200
<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-5/6
<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-12/12
<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-22/29
(sin θ λ ⁻¹) _{max} [Å ⁻¹]	0.66
μ [mm ⁻¹]	0.21
gemessene Reflexe	6373
unabhängige Reflexe	4520
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3658
<i>R</i> _{int}	0.026
Anzahl der Variablen	327
($\Delta\sigma$ ¹) _{max}	<0.001
<i>R</i>	0.042
<i>R</i> _{w2}	0.110
<i>S</i>	1.06
($\Delta\rho$) _{max} [e Å ⁻³]	0.26
($\Delta\rho$) _{min} [e Å ⁻³]	-0.31

Tabelle 72. Die Koordinaten der Schweratome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **B14**.

	x	y	z	U(eq)
Cl1	0.28282(9)	0.46178(5)	0.223814(17)	0.04806(14)
O1	-1.0208(2)	0.91107(10)	-0.38430(4)	0.0332(2)
O2	-0.9416(2)	1.51667(10)	-0.37922(5)	0.0342(2)
C1	-0.8234(3)	1.13713(14)	-0.34217(6)	0.0258(3)
C2	-0.8025(3)	1.28978(14)	-0.33993(6)	0.0277(3)
C3	-0.9586(3)	1.36606(14)	-0.37858(6)	0.0270(3)
C4	-1.1435(3)	1.29092(14)	-0.42053(6)	0.0264(3)
C5	-1.1658(3)	1.13817(15)	-0.42250(6)	0.0274(3)
C6	-1.0077(3)	1.06175(14)	-0.38427(6)	0.0261(3)
C7	-0.6557(3)	1.05687(15)	-0.29895(6)	0.0278(3)
C8	-0.8503(3)	0.99875(18)	-0.24956(6)	0.0349(3)
C9	-0.6889(3)	0.94632(16)	-0.20064(6)	0.0319(3)
C10	-0.5564(3)	0.90820(15)	-0.15956(6)	0.0304(3)
C11	-0.4108(3)	0.86352(15)	-0.11155(6)	0.0310(3)
C12	-0.2836(3)	0.82574(16)	-0.06970(6)	0.0335(3)
C13	-0.1325(3)	0.7741(2)	-0.01922(7)	0.0378(3)
C14	-0.3182(3)	0.76458(18)	0.03577(6)	0.0351(3)
C15	-0.1715(3)	0.69035(15)	0.08368(6)	0.0284(3)
C16	-0.2428(3)	0.54332(16)	0.09295(6)	0.0327(3)
C17	-0.1058(3)	0.47203(16)	0.13577(7)	0.0332(3)
C18	0.1080(3)	0.54979(16)	0.16987(6)	0.0306(3)
C19	0.1856(3)	0.69572(17)	0.16173(6)	0.0339(3)
C20	0.0441(3)	0.76555(16)	0.11896(6)	0.0318(3)
C21	-1.3140(3)	1.37104(17)	-0.46285(7)	0.0333(3)
C22	-1.2053(3)	0.83124(16)	-0.42700(7)	0.0334(3)
C23	-0.7399(3)	1.59676(16)	-0.33969(7)	0.0340(3)

Tabelle 73. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **B14**.

	x	y	z	U(iso)
H2	-0.669(3)	1.3432(18)	-0.3103(7)	0.036(4)
H5	-1.294(3)	1.0866(17)	-0.4525(7)	0.030(4)
H7A	-0.500(3)	1.1253(18)	-0.2815(7)	0.031(4)
H7B	-0.570(3)	0.9687(18)	-0.3187(7)	0.035(4)
H8A	-0.959(4)	1.076(2)	-0.2338(8)	0.052(5)
H8B	-0.992(4)	0.918(2)	-0.2676(8)	0.053(5)
H13A	-0.071(4)	0.674(2)	-0.0299(9)	0.059(6)
H13B	0.047(4)	0.840(2)	-0.0104(9)	0.057(5)
H14A	-0.362(4)	0.862(2)	0.0490(9)	0.057(5)
H14B	-0.504(4)	0.707(2)	0.0255(8)	0.047(5)
H16	-0.396(4)	0.483(2)	0.0696(8)	0.046(5)
H17	-0.164(4)	0.371(2)	0.1429(8)	0.042(4)
H19	0.333(4)	0.754(2)	0.1865(8)	0.047(5)
H20	0.100(4)	0.863(2)	0.1132(8)	0.042(5)
H21A	-1.474(5)	1.309(3)	-0.4763(10)	0.076(7)
H21B	-1.208(6)	1.392(3)	-0.4974(13)	0.095(8)
H21C	-1.386(5)	1.453(3)	-0.4449(11)	0.083(7)
H22A	-1.154(4)	0.8556(18)	-0.4673(8)	0.041(4)
H22C	-1.406(4)	0.8517(19)	-0.4221(8)	0.041(4)
H22B	-1.183(4)	0.729(2)	-0.4216(8)	0.044(5)
H23A	-0.545(4)	1.5726(18)	-0.3482(7)	0.036(4)
H23B	-0.785(3)	1.5796(18)	-0.2990(8)	0.035(4)
H23C	-0.754(4)	1.697(2)	-0.3471(8)	0.046(5)

Tabelle 74. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome [\AA^2] von **B14**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	0.0463(2)	0.0670(3)	0.0344(2)	0.01934(18)	-0.00325(15)	0.01576(19)
O1	0.0430(5)	0.0227(5)	0.0339(5)	0.0016(4)	-0.0118(4)	0.0031(4)
O2	0.0412(5)	0.0222(5)	0.0394(6)	0.0053(4)	-0.0130(4)	0.0016(4)
C1	0.0251(6)	0.0272(6)	0.0260(6)	0.0056(5)	-0.0015(5)	0.0050(5)
C2	0.0284(6)	0.0271(7)	0.0278(7)	0.0036(5)	-0.0048(5)	0.0015(5)
C3	0.0289(6)	0.0240(6)	0.0286(7)	0.0042(5)	-0.0015(5)	0.0036(5)
C4	0.0267(6)	0.0286(7)	0.0248(6)	0.0056(5)	-0.0019(5)	0.0045(5)
C5	0.0283(6)	0.0288(7)	0.0248(6)	0.0018(5)	-0.0042(5)	0.0017(5)
C6	0.0293(6)	0.0232(6)	0.0261(6)	0.0031(5)	-0.0004(5)	0.0034(5)
C7	0.0278(6)	0.0275(7)	0.0285(7)	0.0043(5)	-0.0053(5)	0.0047(5)
C8	0.0332(7)	0.0457(9)	0.0280(7)	0.0101(6)	-0.0017(5)	0.0110(6)
C9	0.0328(7)	0.0336(7)	0.0303(7)	0.0069(6)	-0.0004(5)	0.0046(5)
C10	0.0313(7)	0.0299(7)	0.0304(7)	0.0068(5)	-0.0007(5)	0.0007(5)
C11	0.0326(7)	0.0301(7)	0.0305(7)	0.0077(6)	-0.0016(5)	0.0009(5)
C12	0.0322(7)	0.0385(8)	0.0308(7)	0.0082(6)	-0.0010(5)	0.0053(6)
C13	0.0332(7)	0.0524(10)	0.0303(7)	0.0124(7)	-0.0018(6)	0.0122(7)
C14	0.0343(7)	0.0438(9)	0.0296(7)	0.0065(6)	-0.0013(6)	0.0138(6)
C15	0.0275(6)	0.0350(7)	0.0236(6)	0.0020(5)	0.0012(5)	0.0075(5)
C16	0.0301(7)	0.0342(7)	0.0331(7)	-0.0016(6)	-0.0050(5)	0.0005(5)
C17	0.0342(7)	0.0306(7)	0.0351(8)	0.0058(6)	0.0006(6)	0.0025(6)
C18	0.0291(6)	0.0402(8)	0.0238(6)	0.0052(5)	0.0006(5)	0.0084(5)
C19	0.0330(7)	0.0397(8)	0.0280(7)	-0.0019(6)	-0.0055(5)	-0.0008(6)
C20	0.0356(7)	0.0289(7)	0.0303(7)	0.0006(5)	0.0002(5)	0.0003(5)
C21	0.0382(8)	0.0306(7)	0.0315(8)	0.0056(6)	-0.0092(6)	0.0047(6)
C22	0.0428(8)	0.0261(7)	0.0305(7)	-0.0001(6)	-0.0048(6)	0.0001(6)
C23	0.0386(8)	0.0259(7)	0.0374(8)	0.0038(6)	-0.0068(6)	0.0001(6)

8.2.6 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(2,6-dichlorphenyl)-octa-3,5-diin (B16)

Tabelle 75. Die kristallographischen Daten von 1-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-8-(2,6-dichlorphenyl)-octa-3,5-diin (B16).

	B16
Summenformel	C ₂₃ H ₂₂ Cl ₂ O ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	401.31
Lösungsmittel	<i>n</i> -Hexan/Diethylether
Kristallgröße [mm]	0.28 × 0.17 × 0.08
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	unregelmäßig
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	20.969(8)
<i>b</i> [Å]	9.151(3)
<i>c</i> [Å]	20.928(7)
<i>V</i> [Å ³]	4016(2)
<i>D</i> _{calc} [10 ³ × kg m ⁻³]	1.33
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	1680
Meßtemperatur [K]	100
<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-20/26
<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-11/11
<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-25/26
(sin θ ⁻¹) _{max} [Å ⁻¹]	0.66
μ [mm ⁻¹]	0.34
gemessene Reflexe	24577
unabhängige Reflexe	8148
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	7689
<i>R</i> _{int}	0.027
Anzahl der Variablen	663
($\Delta\sigma$ ¹) _{max}	0.001
<i>R</i>	0.034
<i>R</i> _{w2}	0.081
<i>S</i>	1.04
($\Delta\rho$) _{max} [e Å ⁻³]	0.41
($\Delta\rho$) _{min} [e Å ⁻³]	-0.25

Tabelle 76. Die Koordinaten der Schweratome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] des ersten unabhängigen Moleküls von **B16**.

	x	y	z	U(eq)
Cl1	-0.09352(3)	1.12536(7)	0.51247(3)	0.03821(13)
Cl2	-0.28659(3)	1.17146(9)	0.68310(3)	0.05420(19)
O1	0.21319(6)	0.71119(14)	0.83309(7)	0.0237(3)
O2	0.19464(6)	0.10937(14)	0.83405(7)	0.0276(3)
C1	0.15120(9)	0.5000(2)	0.81892(8)	0.0196(3)
C2	0.21040(9)	0.56097(19)	0.83290(9)	0.0204(4)
C3	0.26280(9)	0.4718(2)	0.84514(8)	0.0196(4)
C4	0.25693(9)	0.3199(2)	0.84442(8)	0.0209(4)
C5	0.19720(9)	0.2594(2)	0.83303(9)	0.0215(4)
C6	0.14504(9)	0.3486(2)	0.82009(9)	0.0207(4)
C7	0.09609(9)	0.5952(2)	0.79895(9)	0.0217(4)
C8	0.06085(9)	0.6694(2)	0.85469(9)	0.0230(4)
C9	0.01471(9)	0.7742(2)	0.82885(9)	0.0220(4)
C10	-0.01811(9)	0.8585(2)	0.79981(9)	0.0215(4)
C11	-0.05425(9)	0.9527(2)	0.76298(9)	0.0229(4)
C12	-0.08262(9)	1.0325(2)	0.72821(9)	0.0233(4)
C13	-0.11593(10)	1.1290(2)	0.68388(10)	0.0250(4)
C14	-0.15975(11)	1.0448(2)	0.63782(10)	0.0271(4)
C15	-0.19357(9)	1.1490(2)	0.59383(9)	0.0241(4)
C16	-0.16752(9)	1.1947(2)	0.53622(10)	0.0272(4)
C17	-0.19640(10)	1.2964(2)	0.49681(10)	0.0306(4)
C18	-0.25406(10)	1.3560(3)	0.51506(11)	0.0321(5)
C19	-0.28243(10)	1.3154(3)	0.57194(11)	0.0320(5)
C20	-0.25162(10)	1.2140(2)	0.61008(9)	0.0296(4)
C21	0.31453(10)	0.2243(2)	0.85401(11)	0.0266(4)
C23	0.27354(10)	0.7777(2)	0.84178(11)	0.0296(4)
C25	0.13671(11)	0.0424(2)	0.81457(13)	0.0340(5)

Tabelle 77. Die Koordinaten der Schweratome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] des zweiten unabhängigen Moleküls von **B16**.

	x	y	z	U(eq)
C11A	0.92674(3)	0.56079(7)	0.53569(3)	0.04072(14)
C12A	0.71721(2)	0.69169(7)	0.67591(3)	0.04081(14)
O1A	0.93694(7)	0.17418(14)	1.07263(6)	0.0240(3)
O2A	0.93085(7)	-0.42664(14)	1.04746(6)	0.0244(3)
C1A	0.92485(8)	-0.03267(19)	1.00717(9)	0.0187(3)
C2A	0.93636(8)	0.0241(2)	1.06809(9)	0.0196(4)
C3A	0.94713(9)	-0.0693(2)	1.11942(9)	0.0208(4)
C4A	0.94575(9)	-0.2204(2)	1.11181(9)	0.0198(4)
C5A	0.93297(9)	-0.2765(2)	1.05128(9)	0.0198(4)
C6A	0.92370(9)	-0.1841(2)	0.99949(9)	0.0203(4)
C7A	0.91471(9)	0.0690(2)	0.95140(9)	0.0215(4)
C8A	0.97712(9)	0.1404(2)	0.92871(9)	0.0214(4)
C9A	0.96507(9)	0.2462(2)	0.87821(9)	0.0214(4)
C10A	0.94877(9)	0.3320(2)	0.83752(9)	0.0209(4)
C11A	0.92849(9)	0.4281(2)	0.79130(9)	0.0204(3)
C12A	0.90851(9)	0.5119(2)	0.75196(9)	0.0214(4)
C13A	0.88345(10)	0.6094(2)	0.70262(9)	0.0243(4)
C14A	0.84173(10)	0.5281(2)	0.65358(10)	0.0244(4)
C15A	0.81944(9)	0.6295(2)	0.60170(9)	0.0228(4)
C16A	0.85411(10)	0.6529(2)	0.54605(10)	0.0293(4)
C17A	0.83473(12)	0.7466(3)	0.49832(10)	0.0376(5)
C18A	0.77829(12)	0.8214(3)	0.50550(11)	0.0405(6)
C19A	0.74154(11)	0.8038(3)	0.55963(11)	0.0342(5)
C20A	0.76258(10)	0.7088(2)	0.60679(9)	0.0268(4)
C21A	0.95776(10)	-0.3216(2)	1.16683(10)	0.0250(4)
C23A	0.95470(11)	0.2351(2)	1.13182(10)	0.0277(4)
C25A	0.91876(11)	-0.4890(2)	0.98656(10)	0.0275(4)

Tabelle 78. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] des ersten unabhängigen Moleküls von **B16**.

	x	y	z	U(iso)
H3	0.3033(10)	0.511(2)	0.8521(9)	0.012(5)
H6	0.1063(11)	0.302(2)	0.8144(10)	0.018(5)
H7A	0.1112(13)	0.675(3)	0.7685(13)	0.036(6)
H7B	0.0656(10)	0.536(2)	0.7754(10)	0.020(5)
H8A	0.0425(12)	0.593(3)	0.8784(13)	0.036(7)
H8B	0.0882(12)	0.721(3)	0.8836(12)	0.033(6)
H13A	-0.0826(13)	1.193(3)	0.6583(13)	0.041(7)
H13B	-0.1434(10)	1.207(2)	0.7078(10)	0.023(5)
H14A	-0.1919(12)	0.988(3)	0.6663(12)	0.036(6)
H14B	-0.1333(11)	0.973(3)	0.6147(11)	0.027(6)
H17	-0.1742(14)	1.325(3)	0.4558(14)	0.044(7)
H18	-0.2749(16)	1.426(4)	0.4854(17)	0.070(10)
H19	-0.3224(12)	1.365(3)	0.5861(12)	0.032(6)
H21A	0.3117(14)	0.176(3)	0.8953(14)	0.048(8)
H21B	0.3532(11)	0.283(2)	0.8548(10)	0.024(6)
H21C	0.3199(13)	0.154(3)	0.8205(14)	0.047(7)
H23A	0.2667(12)	0.884(3)	0.8378(13)	0.038(7)
H23B	0.2920(11)	0.753(3)	0.8834(13)	0.032(6)
H23C	0.3072(13)	0.745(3)	0.8122(13)	0.041(7)
H25A	0.1438(10)	-0.058(2)	0.8138(10)	0.017(5)
H25B	0.1277(14)	0.074(3)	0.7694(16)	0.049(8)
H25C	0.1048(13)	0.063(3)	0.8442(13)	0.036(7)

Tabelle 79. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] des zweiten unabhängigen Moleküls von **B16**.

	x	y	z	U(iso)
H3A	0.9560(10)	-0.031(2)	1.1598(10)	0.016(5)
H6A	0.9165(9)	-0.227(2)	0.9595(10)	0.009(4)
H7C	0.8962(10)	0.011(2)	0.9128(10)	0.019(5)
H7D	0.8825(11)	0.145(2)	0.9634(11)	0.024(5)
H8C	1.0032(12)	0.074(3)	0.9159(12)	0.028(6)
H8D	0.9948(11)	0.184(2)	0.9613(12)	0.027(6)
H13C	0.8601(13)	0.684(3)	0.7189(12)	0.036(7)
H13D	0.9197(12)	0.658(3)	0.6801(13)	0.033(6)
H14C	0.8047(11)	0.489(3)	0.6778(12)	0.031(6)
H14D	0.8649(13)	0.453(3)	0.6351(12)	0.038(7)
H17A	0.8606(12)	0.760(3)	0.4622(13)	0.031(6)
H18A	0.7691(14)	0.887(4)	0.4738(16)	0.056(8)
H19A	0.7034(12)	0.854(3)	0.5668(12)	0.030(6)
H21D	0.9912(12)	-0.381(3)	1.1585(11)	0.028(6)
H21E	0.9234(12)	-0.374(3)	1.1755(12)	0.028(6)
H21F	0.9681(11)	-0.266(3)	1.2034(13)	0.032(6)
H23D	0.9546(12)	0.338(3)	1.1274(13)	0.039(7)
H23E	0.9966(12)	0.206(2)	1.1423(11)	0.028(6)
H23F	0.9246(10)	0.213(2)	1.1622(10)	0.012(5)
H25D	0.9191(10)	-0.585(3)	0.9939(11)	0.021(5)
H25E	0.8782(13)	-0.457(3)	0.9687(12)	0.033(6)
H25F	0.9539(12)	-0.464(3)	0.9535(12)	0.034(6)

Tabelle 80. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome [\AA^2] des ersten unabhängigen Moleküls von **B16**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	0.0313(3)	0.0531(3)	0.0303(2)	0.0041(2)	0.0061(2)	0.0133(2)
C12	0.0326(3)	0.0988(6)	0.0313(3)	0.0190(3)	0.0098(2)	0.0104(3)
O1	0.0216(6)	0.0207(6)	0.0287(7)	-0.0003(6)	-0.0004(6)	0.0004(5)
O2	0.0234(7)	0.0198(6)	0.0395(8)	0.0029(6)	0.0001(6)	0.0006(5)
C1	0.0218(9)	0.0232(9)	0.0138(8)	-0.0009(7)	0.0003(7)	0.0041(7)
C2	0.0234(9)	0.0225(9)	0.0153(8)	-0.0007(7)	0.0035(7)	0.0008(7)
C3	0.0175(9)	0.0241(9)	0.0171(8)	0.0000(7)	0.0010(7)	-0.0008(7)
C4	0.0212(9)	0.0271(9)	0.0144(8)	0.0030(7)	0.0028(7)	0.0050(8)
C5	0.0257(9)	0.0218(9)	0.0169(8)	0.0020(7)	0.0019(7)	0.0017(7)
C6	0.0186(9)	0.0243(9)	0.0191(9)	-0.0006(7)	0.0008(7)	-0.0018(7)
C7	0.0213(9)	0.0235(9)	0.0202(9)	-0.0008(7)	-0.0024(7)	0.0027(7)
C8	0.0222(9)	0.0249(9)	0.0219(9)	0.0013(8)	0.0011(7)	0.0041(8)
C9	0.0224(9)	0.0229(9)	0.0207(9)	-0.0037(7)	0.0024(7)	0.0000(7)
C10	0.0203(9)	0.0221(9)	0.0220(9)	-0.0037(7)	0.0002(7)	-0.0006(7)
C11	0.0220(9)	0.0235(10)	0.0233(9)	-0.0036(7)	0.0006(7)	0.0003(7)
C12	0.0227(9)	0.0220(9)	0.0252(9)	-0.0027(8)	0.0001(7)	-0.0003(8)
C13	0.0256(9)	0.0231(9)	0.0262(10)	-0.0011(8)	-0.0042(8)	0.0001(8)
C14	0.0304(10)	0.0241(10)	0.0269(10)	0.0010(8)	-0.0052(8)	-0.0023(8)
C15	0.0252(9)	0.0249(9)	0.0223(9)	-0.0007(7)	-0.0048(7)	-0.0046(8)
C16	0.0228(9)	0.0337(11)	0.0252(9)	-0.0019(8)	-0.0006(8)	0.0018(8)
C17	0.0293(10)	0.0405(12)	0.0220(10)	0.0031(8)	-0.0017(8)	-0.0005(9)
C18	0.0272(10)	0.0401(12)	0.0290(10)	0.0050(9)	-0.0072(9)	0.0035(8)
C19	0.0217(10)	0.0439(12)	0.0305(11)	-0.0020(9)	-0.0039(8)	0.0032(9)
C20	0.0233(10)	0.0436(11)	0.0219(9)	0.0019(8)	0.0010(8)	-0.0048(9)
C21	0.0207(10)	0.0271(10)	0.0318(11)	0.0062(9)	0.0001(8)	0.0029(8)
C23	0.0277(10)	0.0247(10)	0.0365(12)	0.0026(9)	-0.0013(9)	-0.0029(8)
C25	0.0274(11)	0.0213(11)	0.0532(15)	-0.0011(9)	0.0021(10)	-0.0007(8)

Tabelle 81. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome [\AA^2] des zweiten unabhängigen Moleküls von **B16**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11A	0.0313(3)	0.0539(3)	0.0370(3)	-0.0098(3)	0.0088(2)	-0.0010(2)
C12A	0.0281(2)	0.0618(4)	0.0325(3)	0.0037(3)	0.0067(2)	0.0067(2)
O1A	0.0342(7)	0.0172(6)	0.0206(6)	0.0007(5)	-0.0021(6)	0.0006(5)
O2A	0.0347(7)	0.0156(6)	0.0229(7)	0.0013(5)	-0.0003(6)	-0.0002(5)
C1A	0.0163(8)	0.0199(8)	0.0199(8)	0.0035(7)	-0.0016(7)	-0.0006(6)
C2A	0.0190(9)	0.0175(8)	0.0224(9)	0.0004(7)	0.0000(7)	0.0001(7)
C3A	0.0219(9)	0.0243(9)	0.0162(9)	-0.0004(7)	-0.0016(7)	0.0002(7)
C4A	0.0170(8)	0.0235(9)	0.0190(8)	0.0042(7)	-0.0001(7)	-0.0004(7)
C5A	0.0175(8)	0.0175(9)	0.0246(9)	-0.0001(7)	0.0008(7)	0.0002(7)
C6A	0.0198(9)	0.0221(9)	0.0190(9)	0.0017(7)	-0.0011(7)	-0.0035(7)
C7A	0.0256(10)	0.0183(8)	0.0205(9)	0.0017(7)	-0.0049(7)	-0.0005(7)
C8A	0.0243(10)	0.0210(9)	0.0189(9)	-0.0003(7)	-0.0015(7)	0.0024(8)
C9A	0.0240(9)	0.0207(9)	0.0196(9)	-0.0020(7)	0.0019(7)	-0.0020(7)
C10A	0.0226(9)	0.0215(9)	0.0187(8)	-0.0013(7)	0.0036(7)	-0.0035(7)
C11A	0.0202(8)	0.0216(8)	0.0194(8)	-0.0012(7)	0.0026(7)	-0.0018(7)
C12A	0.0217(9)	0.0208(9)	0.0218(9)	-0.0002(7)	0.0019(7)	-0.0026(7)
C13A	0.0320(10)	0.0196(9)	0.0213(9)	0.0014(7)	-0.0015(8)	-0.0005(8)
C14A	0.0252(9)	0.0226(9)	0.0253(9)	0.0007(8)	-0.0012(8)	-0.0011(8)
C15A	0.0235(9)	0.0236(9)	0.0212(9)	-0.0009(7)	-0.0026(7)	-0.0039(7)
C16A	0.0279(10)	0.0357(11)	0.0243(10)	-0.0031(8)	-0.0009(8)	-0.0075(8)
C17A	0.0436(13)	0.0499(14)	0.0193(10)	0.0031(9)	-0.0049(9)	-0.0141(11)
C18A	0.0524(15)	0.0411(13)	0.0279(11)	0.0127(10)	-0.0195(10)	-0.0121(11)
C19A	0.0311(11)	0.0350(12)	0.0364(12)	0.0004(9)	-0.0158(9)	0.0004(9)
C20A	0.0252(10)	0.0322(10)	0.0230(9)	-0.0009(8)	-0.0028(8)	-0.0043(8)
C21A	0.0261(10)	0.0250(10)	0.0239(10)	0.0060(8)	-0.0025(8)	0.0013(9)
C23A	0.0355(12)	0.0201(10)	0.0276(10)	-0.0026(8)	-0.0022(9)	-0.0041(8)
C25A	0.0360(12)	0.0189(10)	0.0276(10)	-0.0014(8)	0.0014(9)	-0.0033(8)

8.2.7 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (B21)

Tabelle 82. Die kristallographischen Daten von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-phenylocta-3,5-diin (B21).

	B21
Summenformel	C ₂₂ H ₂₁ ClO ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	352.84
Lösungsmittel	<i>n</i> -Pentan/Diethylether
Kristallgröße [mm]	0.23 × 0.23 × 0.11
Kristallfarbe	gelb
Kristallform	unregelmäßig
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	6.946(2)
<i>b</i> [Å]	8.755(3)
<i>c</i> [Å]	16.022(5)
α [°]	77.820(7)
β [°]	86.170(7)
γ [°]	86.947(7)
<i>V</i> [Å ³]	949.4(5)
<i>D</i> _{calc} [10 ³ × kg m ⁻³]	1.23
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	372
Meßtemperatur [K]	295
<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-9/9
<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-10/11
<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-13/21
(sin θ λ ⁻¹) _{max} [Å ⁻¹]	0.66
μ [mm ⁻¹]	0.213
gemessene Reflexe	6814
unabhängige Reflexe	4651
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2147
<i>R</i> _{int}	0.064
Anzahl der Variablen	316
($\Delta\sigma$ ¹) _{max}	0.12
<i>R</i>	0.065
<i>R</i> _{w2}	0.157
<i>S</i>	0.88
($\Delta\rho$) _{max} [e Å ⁻³]	0.33
($\Delta\rho$) _{min} [e Å ⁻³]	-0.21

Bemerkungen zur Struktur: Die Atome C12, C13 und C14 (1 sp- und 2 sp²-Atome) sind fehlgeordnet zu je 50%. C14A wurde dabei nur isotrop verfeinert. H-Atome in Fehlordnungslagen berechnet, alle anderen H-Atome verfeinert. Latente Fehlordnung auch noch im unsubstituierten Phenylring vorhanden.

Tabelle 83. Die Koordinaten der Schweratome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **B21**.

	x	y	z	U(eq)
C11	-0.89417(9)	0.27014(10)	1.08260(5)	0.0701(3)
O1	-0.5427(3)	0.0914(2)	1.12370(12)	0.0631(6)
O2	-0.4888(2)	0.5080(2)	0.81366(12)	0.0644(6)
C1	-0.3456(3)	0.3125(3)	0.91600(17)	0.0449(6)
C2	-0.5082(3)	0.4059(3)	0.89042(17)	0.0466(6)
C3	-0.6760(3)	0.3936(3)	0.94241(17)	0.0454(6)
C4	-0.6812(3)	0.2857(3)	1.01881(16)	0.0439(6)
C5	-0.5222(3)	0.1909(3)	1.04582(16)	0.0451(6)
C6	-0.3562(4)	0.2062(3)	0.99289(17)	0.0475(6)
C7	-0.1610(4)	0.3265(4)	0.8593(2)	0.0558(7)
C8	-0.1707(4)	0.2435(4)	0.7859(2)	0.0641(8)
C9	0.0087(4)	0.2583(4)	0.73031(19)	0.0618(8)
C10	0.1549(4)	0.2711(3)	0.68773(18)	0.0592(8)
C11	0.3224(5)	0.2820(4)	0.6360(2)	0.0739(9)
C12	0.482(3)	0.290(4)	0.6032(11)	0.071(4)
C13	0.666(2)	0.3042(18)	0.5458(10)	0.121(6)
C14	0.7512(10)	0.1768(10)	0.5262(5)	0.072(2)
C12A	0.442(3)	0.288(3)	0.5771(12)	0.083(6)
C13A	0.600(2)	0.2967(14)	0.5135(11)	0.147(9)
C14A	0.6909(17)	0.1882(16)	0.4979(7)	0.106(4)
C15	0.8849(5)	0.1987(4)	0.4434(2)	0.0742(10)
C16	1.0262(6)	0.3039(6)	0.4365(3)	0.1017(14)
C17	1.1667(6)	0.3203(5)	0.3705(3)	0.0932(13)
C18	1.1675(5)	0.2312(4)	0.3112(2)	0.0741(10)
C19	1.0267(5)	0.1297(4)	0.3173(2)	0.0780(10)
C20	0.8866(5)	0.1129(4)	0.3821(2)	0.0754(10)
C21	-0.3813(5)	-0.0086(5)	1.1519(3)	0.0697(9)
C22	-0.6542(5)	0.5967(5)	0.7821(3)	0.0713(10)

Tabelle 84. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **B21**.

	x	y	z	U(iso)
H13A	0.6369	0.3755	0.4926	0.146
H13B	0.7593	0.3536	0.5728	0.146
H14A	0.6515	0.1063	0.5211	0.086
H14B	0.8270	0.1256	0.5736	0.086
H13C	0.5495	0.3520	0.4600	0.176
H13D	0.6922	0.3646	0.5286	0.176
H14C	0.6054	0.1326	0.4703	0.127
H14D	0.7170	0.1205	0.5525	0.127
H3	-0.792(4)	0.463(3)	0.9248(15)	0.054(7)
H6	-0.241(4)	0.145(3)	1.0116(15)	0.049(7)
H7A	-0.136(4)	0.438(4)	0.8348(18)	0.062(8)
H7B	-0.053(4)	0.276(3)	0.8985(19)	0.074(9)
H8A	-0.198(4)	0.136(4)	0.809(2)	0.075(10)
H8B	-0.273(5)	0.289(4)	0.750(2)	0.101(12)
H16	1.024(5)	0.369(4)	0.481(2)	0.107(13)
H17	1.256(6)	0.393(5)	0.368(2)	0.110(14)
H18	1.271(5)	0.252(4)	0.265(2)	0.107(12)
H19	1.023(5)	0.059(4)	0.272(2)	0.102(12)
H20	0.788(4)	0.046(4)	0.3878(19)	0.074(10)
H21A	-0.420(4)	-0.060(4)	1.213(2)	0.093(11)
H21B	-0.278(5)	0.050(4)	1.1557(19)	0.076(10)
H21C	-0.346(6)	-0.079(5)	1.112(3)	0.123(16)
H22A	-0.615(4)	0.657(4)	0.732(2)	0.081(10)
H22B	-0.761(4)	0.524(4)	0.7732(18)	0.075(10)
H22C	-0.694(5)	0.667(4)	0.819(2)	0.084(11)

Tabelle 85. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome [\AA^2] von **B21**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	0.0470(4)	0.0956(6)	0.0627(5)	-0.0122(4)	0.0164(3)	0.0017(4)
O1	0.0601(11)	0.0676(13)	0.0535(12)	0.0032(10)	0.0013(9)	0.0008(10)
O2	0.0516(11)	0.0675(13)	0.0619(13)	0.0096(10)	0.0068(9)	0.0033(9)
C1	0.0340(12)	0.0510(15)	0.0518(15)	-0.0170(12)	0.0019(10)	-0.0024(11)
C2	0.0416(13)	0.0425(15)	0.0560(16)	-0.0124(12)	0.0040(11)	-0.0029(11)
C3	0.0349(12)	0.0457(15)	0.0568(17)	-0.0147(12)	-0.0008(11)	0.0007(11)
C4	0.0359(12)	0.0490(15)	0.0492(15)	-0.0173(12)	0.0056(10)	-0.0046(11)
C5	0.0449(14)	0.0439(15)	0.0484(15)	-0.0141(12)	-0.0015(11)	-0.0025(11)
C6	0.0394(13)	0.0480(16)	0.0571(17)	-0.0166(13)	-0.0034(12)	0.0047(12)
C7	0.0393(14)	0.069(2)	0.0600(19)	-0.0164(16)	0.0055(13)	-0.0041(14)
C8	0.0528(18)	0.071(2)	0.071(2)	-0.0237(18)	0.0147(15)	-0.0074(16)
C9	0.0561(16)	0.0677(19)	0.0610(18)	-0.0164(15)	0.0079(14)	0.0021(14)
C10	0.0518(16)	0.0624(19)	0.0588(18)	-0.0081(14)	0.0100(13)	0.0031(13)
C11	0.068(2)	0.076(2)	0.069(2)	-0.0059(17)	0.0225(16)	0.0034(16)
C12	0.058(7)	0.098(9)	0.053(9)	-0.013(9)	0.010(6)	-0.008(6)
C13	0.106(10)	0.145(12)	0.132(10)	-0.089(10)	0.080(8)	-0.050(9)
C14	0.048(4)	0.094(6)	0.052(4)	0.019(4)	0.018(3)	0.029(4)
C12A	0.081(12)	0.087(9)	0.062(11)	0.011(8)	0.022(7)	0.024(9)
C13A	0.118(11)	0.074(8)	0.189(15)	0.061(9)	0.090(10)	0.052(8)
C15	0.068(2)	0.068(2)	0.081(2)	-0.0111(18)	0.0235(17)	0.0010(17)
C16	0.105(3)	0.116(3)	0.098(3)	-0.062(3)	0.039(2)	-0.028(3)
C17	0.077(2)	0.103(3)	0.104(3)	-0.038(3)	0.031(2)	-0.027(2)
C18	0.072(2)	0.082(2)	0.063(2)	-0.0106(18)	0.0190(16)	0.0009(18)
C19	0.095(3)	0.072(2)	0.069(2)	-0.0253(19)	0.0150(19)	-0.002(2)
C20	0.073(2)	0.060(2)	0.090(3)	-0.0111(19)	0.0118(18)	-0.0067(17)
C21	0.069(2)	0.064(2)	0.070(2)	0.0038(19)	-0.0180(18)	-0.0039(18)
C22	0.071(2)	0.066(2)	0.066(2)	0.0065(19)	-0.0017(18)	0.0071(19)

8.2.8 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(2-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (B22)

Tabelle 86. Die kristallographischen Daten von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(2-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (**B22**).

	B22
Summenformel	C ₂₂ H ₂₀ Cl ₂ O ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	387.28
Lösungsmittel	<i>n</i> -Hexan
Kristallgröße [mm]	0.25 × 0.25 × 0.22
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	unregelmäßige Säule
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	7.491(2)
<i>b</i> [Å]	8.677(3)
<i>c</i> [Å]	15.314(5)
α [°]	100.589(6)
β [°]	100.398(6)
γ [°]	96.262(6)
<i>V</i> [Å ³]	951.9(5)
<i>D</i> _{calc} [10 ³ × kg m ⁻³]	1.35
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	404
Meßtemperatur [K]	100
<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-9/9
<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-11/11
<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-20/16
(sin $\theta \lambda^{-1}$) _{max} [Å ⁻¹]	0.66
μ [mm ⁻¹]	0.354
gemessene Reflexe	7000
unabhängige Reflexe	4630
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4361
<i>R</i> _{int}	0.021
Anzahl der Variablen	315
($\Delta\sigma^1$) _{max}	0.001
<i>R</i>	0.032
<i>R</i> _{w2}	0.088
<i>S</i>	1.04
($\Delta\rho$) _{max} [e Å ⁻³]	0.42
($\Delta\rho$) _{min} [e Å ⁻³]	-0.24

Tabelle 87. Die Koordinaten der Schweratome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **B22**.

	x	y	z	U(eq)
Cl1	-0.92748(4)	0.18888(3)	-0.092717(18)	0.02380(9)
Cl2	0.73454(4)	0.18327(4)	0.628804(19)	0.02542(9)
O1	-0.60213(11)	0.33635(10)	-0.13856(5)	0.02135(17)
O2	-0.45617(12)	0.10504(10)	0.17572(5)	0.02236(17)
C1	-0.35125(15)	0.23544(12)	0.06972(7)	0.0173(2)
C2	-0.38428(15)	0.29635(12)	-0.00852(7)	0.0176(2)
C3	-0.56074(15)	0.28242(12)	-0.06028(7)	0.0169(2)
C4	-0.70499(15)	0.20646(13)	-0.03059(7)	0.0174(2)
C5	-0.67700(15)	0.14461(12)	0.04720(7)	0.0177(2)
C6	-0.49921(15)	0.16008(12)	0.09763(7)	0.0174(2)
C7	-0.15877(15)	0.25129(14)	0.12366(8)	0.0198(2)
C8	-0.11763(16)	0.38842(14)	0.20677(8)	0.0212(2)
C9	0.06789(16)	0.39715(13)	0.25919(8)	0.0200(2)
C10	0.22091(15)	0.39636(13)	0.29912(7)	0.0187(2)
C11	0.39454(15)	0.39409(12)	0.34702(7)	0.0178(2)
C12	0.54487(15)	0.39033(12)	0.38938(7)	0.0179(2)
C13	0.72333(15)	0.37952(13)	0.44331(8)	0.0188(2)
C14	0.76425(15)	0.20787(12)	0.43355(7)	0.0181(2)
C15	0.93672(14)	0.20036(11)	0.49924(7)	0.01560(19)
C16	1.10507(15)	0.20418(12)	0.47201(7)	0.0180(2)
C17	1.26749(15)	0.20645(13)	0.53237(8)	0.0203(2)
C18	1.26509(15)	0.20485(13)	0.62230(8)	0.0205(2)
C19	1.10023(16)	0.19881(13)	0.65180(7)	0.0197(2)
C20	0.93974(14)	0.19617(12)	0.59007(7)	0.0170(2)
C21	-0.45501(17)	0.42552(14)	-0.16402(8)	0.0217(2)
C22	-0.60266(18)	0.02687(14)	0.20640(8)	0.0237(2)

Tabelle 88. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **B22**.

	x	y	z	U(iso)
H2	-0.279(2)	0.3530(17)	-0.0278(10)	0.020(3)
H5	-0.784(2)	0.0894(18)	0.0678(10)	0.022(3)
H7A	-0.138(2)	0.1548(19)	0.1427(11)	0.027(4)
H7B	-0.070(2)	0.2715(19)	0.0858(11)	0.028(4)
H8A	-0.209(2)	0.3722(19)	0.2462(11)	0.031(4)
H8B	-0.132(2)	0.487(2)	0.1856(11)	0.030(4)
H13A	0.723(2)	0.4206(18)	0.5063(11)	0.025(4)
H13B	0.821(2)	0.4464(18)	0.4255(10)	0.024(4)
H14A	0.656(2)	0.1385(19)	0.4421(11)	0.027(4)
H14B	0.783(2)	0.1702(18)	0.3726(10)	0.021(3)
H16	1.108(2)	0.2056(18)	0.4091(10)	0.024(4)
H17	1.382(2)	0.2106(19)	0.5121(11)	0.029(4)
H18	1.375(2)	0.2055(19)	0.6647(11)	0.028(4)
H19	1.096(2)	0.1968(18)	0.7129(11)	0.025(4)
H21A	-0.399(2)	0.5162(19)	-0.1157(11)	0.025(4)
H21B	-0.362(2)	0.3629(18)	-0.1776(10)	0.023(4)
H21C	-0.508(2)	0.4616(19)	-0.2141(11)	0.029(4)
H22A	-0.662(2)	-0.0685(19)	0.1613(11)	0.027(4)
H22B	-0.692(2)	0.0972(19)	0.2183(11)	0.027(4)
H22C	-0.546(2)	0.000(2)	0.2598(13)	0.037(4)

Tabelle 89. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome [\AA^2] von **B22**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	0.01555(14)	0.03309(16)	0.02197(14)	0.00871(11)	-0.00035(10)	0.00212(10)
C12	0.01832(14)	0.03478(16)	0.02726(15)	0.00963(11)	0.01046(11)	0.00663(11)
O1	0.0209(4)	0.0268(4)	0.0172(4)	0.0097(3)	0.0018(3)	0.0018(3)
O2	0.0228(4)	0.0258(4)	0.0189(4)	0.0102(3)	0.0008(3)	0.0018(3)
C1	0.0169(5)	0.0178(5)	0.0159(5)	0.0012(4)	0.0012(4)	0.0042(4)
C2	0.0165(5)	0.0190(5)	0.0171(5)	0.0032(4)	0.0037(4)	0.0026(4)
C3	0.0198(5)	0.0173(5)	0.0134(4)	0.0031(4)	0.0027(4)	0.0034(4)
C4	0.0150(5)	0.0193(5)	0.0165(5)	0.0026(4)	0.0004(4)	0.0027(4)
C5	0.0182(5)	0.0169(5)	0.0175(5)	0.0034(4)	0.0036(4)	0.0015(4)
C6	0.0210(5)	0.0162(4)	0.0147(5)	0.0033(4)	0.0021(4)	0.0038(4)
C7	0.0164(5)	0.0240(5)	0.0185(5)	0.0036(4)	0.0012(4)	0.0055(4)
C8	0.0172(5)	0.0236(5)	0.0205(5)	0.0029(4)	-0.0015(4)	0.0054(4)
C9	0.0198(5)	0.0206(5)	0.0192(5)	0.0048(4)	0.0016(4)	0.0039(4)
C10	0.0198(5)	0.0190(5)	0.0177(5)	0.0058(4)	0.0028(4)	0.0034(4)
C11	0.0192(5)	0.0176(5)	0.0173(5)	0.0053(4)	0.0031(4)	0.0034(4)
C12	0.0191(5)	0.0169(5)	0.0182(5)	0.0046(4)	0.0030(4)	0.0042(4)
C13	0.0172(5)	0.0175(5)	0.0201(5)	0.0033(4)	-0.0008(4)	0.0044(4)
C14	0.0172(5)	0.0171(5)	0.0186(5)	0.0031(4)	-0.0004(4)	0.0046(4)
C15	0.0149(5)	0.0133(4)	0.0181(5)	0.0035(4)	0.0015(4)	0.0031(3)
C16	0.0182(5)	0.0182(5)	0.0191(5)	0.0060(4)	0.0049(4)	0.0042(4)
C17	0.0144(5)	0.0206(5)	0.0274(6)	0.0068(4)	0.0057(4)	0.0039(4)
C18	0.0150(5)	0.0203(5)	0.0242(5)	0.0040(4)	-0.0013(4)	0.0042(4)
C19	0.0202(5)	0.0219(5)	0.0171(5)	0.0045(4)	0.0019(4)	0.0052(4)
C20	0.0146(5)	0.0179(5)	0.0197(5)	0.0044(4)	0.0049(4)	0.0038(4)
C21	0.0260(6)	0.0216(5)	0.0192(5)	0.0072(4)	0.0063(4)	0.0029(4)
C22	0.0296(6)	0.0226(5)	0.0196(5)	0.0077(4)	0.0052(4)	0.0007(5)

8.2.9 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (B23)

Tabelle 90. Die kristallographischen Daten von 1-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (**B23**).

	B23
Summenformel	C ₂₃ H ₂₃ ClO ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	366.86
Lösungsmittel	<i>n</i> -Hexan
Kristallgröße [mm]	0.29 × 0.29 × 0.06
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Plättchen
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.523(1)
<i>b</i> [Å]	9.084(1)
<i>c</i> [Å]	13.081(1)
α [°]	81.998(2)
β [°]	88.303(2)
γ [°]	72.852(2)
<i>V</i> [Å ³]	958.26(2)
<i>D</i> _{calc} [10 ³ × kg m ⁻³]	1.27
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	388
Meßtemperatur [K]	100
<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-11/11
<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-7/12
<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-17/17
(sin θ λ^{-1}) _{max} [Å ⁻¹]	0.66
μ [mm ⁻¹]	0.21
gemessene Reflexe	7181
unabhängige Reflexe	4705
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4130
<i>R</i> _{int}	0.044
Anzahl der Variablen	327
($\Delta\sigma^1$) _{max}	<0.001
<i>R</i>	0.035
<i>R</i> _{w2}	0.097
<i>S</i>	1.07
($\Delta\rho$) _{max} [e Å ⁻³]	0.36
($\Delta\rho$) _{min} [e Å ⁻³]	-0.24

Tabelle 91. Die Koordinaten der Schweratome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **B23**.

	x	y	z	U(eq)
Cl1	0.17605(3)	0.27116(3)	1.077634(19)	0.02202(9)
O1	0.37791(10)	0.14627(9)	0.91196(6)	0.02374(18)
O2	0.30465(10)	0.77057(9)	0.91771(6)	0.02119(17)
C1	0.42103(12)	0.54212(12)	0.84364(8)	0.0170(2)
C2	0.32183(12)	0.61532(11)	0.91932(8)	0.0169(2)
C3	0.24674(13)	0.53136(12)	0.99175(8)	0.0177(2)
C4	0.27036(12)	0.37510(12)	0.98687(8)	0.0173(2)
C5	0.36598(13)	0.29950(12)	0.91143(8)	0.0180(2)
C6	0.44125(13)	0.38492(12)	0.84052(8)	0.0181(2)
C7	0.50445(13)	0.63013(12)	0.76478(8)	0.0189(2)
C8	0.39656(15)	0.70714(13)	0.66801(9)	0.0227(2)
C9	0.34651(14)	0.59337(14)	0.61821(8)	0.0240(2)
C10	0.30813(15)	0.49526(14)	0.58156(9)	0.0260(2)
C11	0.25844(16)	0.38340(15)	0.54118(9)	0.0294(3)
C12	0.20772(17)	0.28882(16)	0.50944(10)	0.0335(3)
C13	0.1441(2)	0.17451(19)	0.46974(11)	0.0377(3)
C14	0.23094(19)	0.11782(17)	0.37325(11)	0.0331(3)
C15	0.16967(15)	-0.00601(14)	0.33722(8)	0.0242(2)
C16	0.03739(15)	0.03134(14)	0.26887(9)	0.0268(2)
C17	-0.01926(15)	-0.08375(15)	0.23774(9)	0.0270(3)
C18	0.05382(14)	-0.23952(14)	0.27351(8)	0.0237(2)
C19	0.18524(14)	-0.27668(14)	0.34246(9)	0.0236(2)
C20	0.24257(14)	-0.16185(14)	0.37344(9)	0.0243(2)
C21	0.46756(16)	0.07178(14)	0.83022(10)	0.0275(3)
C22	0.21353(14)	0.84445(13)	0.99929(9)	0.0218(2)
C23	-0.00783(19)	-0.36406(19)	0.23963(12)	0.0353(3)

Tabelle 92. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **B23**.

	x	y	z	U(iso)
H3	0.1838(15)	0.5754(15)	1.0439(10)	0.017(3)
H6	0.5061(17)	0.3381(16)	0.7876(11)	0.022(3)
H7A	0.6047(16)	0.5589(15)	0.7449(10)	0.019(3)
H7B	0.5345(17)	0.7140(16)	0.7960(10)	0.024(3)
H8A	0.3000(17)	0.7869(16)	0.6853(10)	0.022(3)
H8B	0.4587(16)	0.7612(15)	0.6199(10)	0.020(3)
H13A	0.142(2)	0.090(2)	0.5191(15)	0.061(6)
H13B	0.020(3)	0.222(3)	0.4558(17)	0.080(7)
H14A	0.350(3)	0.074(2)	0.3892(15)	0.064(6)
H14B	0.223(2)	0.201(2)	0.3207(15)	0.061(6)
H16	-0.0187(19)	0.1430(19)	0.2400(12)	0.040(4)
H17	-0.1085(19)	-0.0579(18)	0.1888(12)	0.038(4)
H19	0.2374(18)	-0.3837(18)	0.3718(11)	0.032(4)
H20	0.336(2)	-0.1956(18)	0.4187(12)	0.036(4)
H21A	0.4202(17)	0.1307(17)	0.7601(11)	0.029(4)
H21B	0.5877(19)	0.0712(17)	0.8326(11)	0.032(4)
H21C	0.4607(19)	-0.033(2)	0.8436(12)	0.039(4)
H22A	0.0989(19)	0.8479(17)	0.9964(11)	0.032(4)
H22B	0.2613(16)	0.7864(15)	1.0668(10)	0.022(3)
H22C	0.2234(17)	0.9461(17)	0.9895(11)	0.028(4)
H23A	0.069(3)	-0.454(3)	0.2408(17)	0.073(7)
H23B	-0.041(3)	-0.335(3)	0.1699(18)	0.074(6)
H23C	-0.107(3)	-0.369(2)	0.2660(16)	0.062(6)

Tabelle 93. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome [\AA^2] von **B23**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	0.02517(15)	0.01949(14)	0.02253(14)	-0.00014(9)	0.00228(10)	-0.00972(10)
O1	0.0312(4)	0.0128(4)	0.0290(4)	-0.0049(3)	0.0054(3)	-0.0088(3)
O2	0.0283(4)	0.0123(3)	0.0234(4)	-0.0044(3)	0.0035(3)	-0.0060(3)
C1	0.0170(5)	0.0159(5)	0.0187(5)	-0.0019(4)	-0.0024(4)	-0.0057(4)
C2	0.0187(5)	0.0126(5)	0.0199(5)	-0.0028(4)	-0.0033(4)	-0.0045(4)
C3	0.0184(5)	0.0156(5)	0.0183(5)	-0.0030(4)	-0.0007(4)	-0.0034(4)
C4	0.0174(5)	0.0168(5)	0.0181(5)	0.0009(4)	-0.0024(4)	-0.0069(4)
C5	0.0195(5)	0.0120(5)	0.0228(5)	-0.0026(4)	-0.0031(4)	-0.0047(4)
C6	0.0184(5)	0.0156(5)	0.0205(5)	-0.0045(4)	-0.0003(4)	-0.0045(4)
C7	0.0200(5)	0.0164(5)	0.0227(5)	-0.0050(4)	0.0026(4)	-0.0080(4)
C8	0.0284(6)	0.0201(5)	0.0215(5)	-0.0014(4)	0.0019(4)	-0.0108(5)
C9	0.0286(6)	0.0267(6)	0.0189(5)	-0.0007(4)	0.0014(4)	-0.0126(5)
C10	0.0321(6)	0.0293(6)	0.0196(5)	-0.0024(4)	0.0020(4)	-0.0143(5)
C11	0.0382(7)	0.0340(7)	0.0216(5)	-0.0060(5)	0.0050(5)	-0.0187(5)
C12	0.0423(7)	0.0408(8)	0.0264(6)	-0.0117(5)	0.0097(5)	-0.0236(6)
C13	0.0497(9)	0.0458(8)	0.0331(7)	-0.0188(6)	0.0155(6)	-0.0331(7)
C14	0.0429(8)	0.0345(7)	0.0327(7)	-0.0135(5)	0.0144(6)	-0.0254(6)
C15	0.0286(6)	0.0281(6)	0.0209(5)	-0.0082(4)	0.0099(4)	-0.0147(5)
C16	0.0286(6)	0.0246(6)	0.0250(6)	0.0004(4)	0.0067(4)	-0.0067(5)
C17	0.0228(5)	0.0363(7)	0.0215(5)	-0.0013(5)	-0.0003(4)	-0.0091(5)
C18	0.0250(5)	0.0302(6)	0.0202(5)	-0.0096(4)	0.0065(4)	-0.0124(5)
C19	0.0269(6)	0.0229(6)	0.0209(5)	-0.0049(4)	0.0033(4)	-0.0065(5)
C20	0.0237(5)	0.0313(6)	0.0202(5)	-0.0065(4)	0.0003(4)	-0.0100(5)
C21	0.0324(6)	0.0163(5)	0.0367(7)	-0.0106(5)	0.0081(5)	-0.0093(5)
C22	0.0256(6)	0.0154(5)	0.0244(5)	-0.0060(4)	0.0015(4)	-0.0047(4)
C23	0.0366(7)	0.0445(8)	0.0360(7)	-0.0222(6)	0.0092(6)	-0.0224(6)

8.2.10 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (A13)

Tabelle 94. Die kristallographischen Daten von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (A13).

	A13
Summenformel	C ₂₃ H ₂₃ O ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	316,38
Lösungsmittel	Ethanol
Kristallgröße [mm]	0.28 × 0.27 × 0.10
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Plättchen
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.7460(2)
<i>b</i> [Å]	5.5879(1)
<i>c</i> [Å]	31.8031(8)
β [°]	95.684(1)
<i>V</i> [Å ³]	1723.42(6)
<i>D</i> _{calc} [10 ³ × kg m ⁻³]	1.22
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	672
Meßtemperatur [K]	200
<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-12/12
<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-7/5
<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-41/41
(sin θ λ^{-1}) _{max} [Å ⁻¹]	0.66
μ [mm ⁻¹]	0.08
gemessene Reflexe	7161
unabhängige Reflexe	4063
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2526
<i>R</i> _{int}	0.045
Anzahl der Variablen	297
($\Delta\sigma^1$) _{max}	<0.001
<i>R</i>	0.054
<i>R</i> _{w2}	0.125
<i>S</i>	1.05
($\Delta\rho$) _{max} [e Å ⁻³]	0.24
($\Delta\rho$) _{min} [e Å ⁻³]	-0.22

Tabelle 95. Die Koordinaten der Schweratome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **A13**.

	x	y	z	U(eq)
O1	0.28024(14)	1.5705(2)	0.13435(4)	0.0448(4)
O2	0.54702(14)	0.7920(2)	0.19036(4)	0.0408(3)
C1	0.49080(17)	1.0506(3)	0.13259(5)	0.0265(4)
C2	0.42162(18)	1.2490(3)	0.11952(5)	0.0283(4)
C3	0.34161(18)	1.3901(3)	0.14748(5)	0.0312(4)
C4	0.33778(18)	1.3135(3)	0.19212(5)	0.0306(4)
C5	0.40965(19)	1.1193(3)	0.20548(6)	0.0323(4)
C6	0.48714(18)	0.9749(3)	0.17728(5)	0.0297(4)
C7	0.5705(2)	0.8936(3)	0.10567(6)	0.0296(4)
C8	0.5606(2)	0.9612(3)	0.05888(5)	0.0313(4)
C9	0.62587(18)	0.7811(3)	0.03430(5)	0.0315(4)
C10	0.67547(19)	0.6259(3)	0.01451(5)	0.0313(4)
C11	0.73158(19)	0.4483(3)	-0.00877(5)	0.0334(4)
C12	0.77863(19)	0.2904(3)	-0.02871(5)	0.0345(4)
C13	0.8388(2)	0.1093(3)	-0.05481(6)	0.0354(4)
C14	0.9780(2)	0.1895(4)	-0.06805(7)	0.0417(5)
C15	1.02818(19)	0.0257(3)	-0.10130(6)	0.0342(4)
C16	0.9990(2)	0.0760(3)	-0.14385(6)	0.0404(5)
C17	1.0456(2)	-0.0696(3)	-0.17456(6)	0.0399(5)
C18	1.12486(18)	-0.2717(3)	-0.16393(5)	0.0318(4)
C19	1.15209(19)	-0.3248(3)	-0.12139(6)	0.0350(4)
C20	1.1037(2)	-0.1804(3)	-0.09058(6)	0.0354(4)
C21	1.1801(3)	-0.4248(4)	-0.19734(8)	0.0479(6)
C22	0.2537(2)	1.4604(3)	0.21922(7)	0.0384(5)

Tabelle 96. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **A13**.

	x	y	z	U(iso)
H2	0.4194(17)	1.307(3)	0.0909(5)	0.030(4)
H5	0.4135(18)	1.064(3)	0.2345(6)	0.032(5)
H7A	0.670(2)	0.899(3)	0.1186(6)	0.047(5)
H7B	0.537(2)	0.734(3)	0.1083(6)	0.045(5)
H8A	0.6041(18)	1.119(3)	0.0542(5)	0.031(4)
H8B	0.460(2)	0.974(3)	0.0477(6)	0.048(5)
H13A	0.776(2)	0.076(3)	-0.0827(6)	0.045(5)
H13B	0.846(2)	-0.049(3)	-0.0401(6)	0.050(6)
H14A	0.964(2)	0.356(4)	-0.0767(6)	0.059(6)
H14B	1.046(2)	0.199(4)	-0.0416(7)	0.065(7)
H16	0.949(2)	0.223(3)	-0.1512(6)	0.056(6)
H17	1.026(2)	-0.035(3)	-0.2051(7)	0.050(5)
H19	1.207(2)	-0.466(3)	-0.1136(6)	0.047(5)
H20	1.124(2)	-0.222(3)	-0.0615(6)	0.048(5)
H21A	1.134(3)	-0.397(5)	-0.2264(10)	0.109(10)
H21B	1.274(4)	-0.388(5)	-0.2036(11)	0.140(13)
H21C	1.169(3)	-0.580(5)	-0.1931(9)	0.113(11)
H22A	0.288(2)	1.627(4)	0.2212(6)	0.062(6)
H22B	0.262(2)	1.400(3)	0.2486(7)	0.046(5)
H22C	0.155(3)	1.454(3)	0.2062(7)	0.061(6)

Tabelle 97. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome [\AA^2] von **A13**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O1	0.0513(9)	0.0435(7)	0.0398(8)	0.0042(5)	0.0056(7)	0.0192(6)
O2	0.0520(9)	0.0373(6)	0.0334(7)	0.0051(5)	0.0052(6)	0.0133(6)
C1	0.0252(9)	0.0263(8)	0.0281(9)	-0.0020(6)	0.0034(7)	-0.0027(7)
C2	0.0321(10)	0.0285(8)	0.0242(9)	0.0009(7)	0.0023(8)	0.0004(7)
C3	0.0323(10)	0.0286(8)	0.0324(10)	-0.0015(7)	0.0026(8)	0.0042(7)
C4	0.0322(10)	0.0316(8)	0.0285(9)	-0.0036(7)	0.0058(8)	-0.0024(7)
C5	0.0383(11)	0.0326(9)	0.0263(9)	0.0005(7)	0.0047(8)	0.0003(7)
C6	0.0340(10)	0.0265(8)	0.0283(9)	0.0006(7)	0.0019(8)	-0.0008(7)
C7	0.0346(11)	0.0240(8)	0.0308(10)	-0.0008(7)	0.0068(8)	0.0008(7)
C8	0.0313(11)	0.0332(9)	0.0296(10)	-0.0035(7)	0.0044(8)	0.0029(8)
C9	0.0292(10)	0.0367(9)	0.0285(9)	0.0000(7)	0.0024(8)	-0.0001(7)
C10	0.0311(10)	0.0388(9)	0.0242(9)	-0.0002(7)	0.0030(8)	0.0005(7)
C11	0.0352(11)	0.0392(9)	0.0264(9)	-0.0009(7)	0.0059(8)	0.0024(8)
C12	0.0347(11)	0.0390(9)	0.0303(10)	0.0010(7)	0.0063(8)	-0.0012(8)
C13	0.0379(11)	0.0339(9)	0.0351(11)	-0.0025(8)	0.0077(9)	-0.0017(8)
C14	0.0334(12)	0.0452(11)	0.0475(13)	-0.0130(9)	0.0092(10)	-0.0058(9)
C15	0.0278(10)	0.0362(9)	0.0397(11)	-0.0044(8)	0.0092(8)	-0.0001(7)
C16	0.0427(12)	0.0366(10)	0.0425(12)	0.0004(8)	0.0065(9)	0.0138(8)
C17	0.0463(12)	0.0413(10)	0.0326(11)	0.0031(8)	0.0063(9)	0.0093(8)
C18	0.0321(10)	0.0284(8)	0.0362(10)	-0.0007(7)	0.0103(8)	0.0006(7)
C19	0.0325(11)	0.0287(8)	0.0443(11)	0.0043(8)	0.0066(9)	0.0052(8)
C20	0.0345(11)	0.0404(9)	0.0312(10)	0.0031(8)	0.0033(8)	-0.0014(8)
C21	0.0603(16)	0.0378(11)	0.0484(14)	-0.0071(9)	0.0192(12)	0.0082(10)
C22	0.0429(13)	0.0386(10)	0.0356(11)	-0.0030(8)	0.0124(10)	0.0054(9)

8.2.11 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (A14)

Tabelle 98. Die kristallographischen Daten von 1-(4-Methyl-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-chlorphenyl)-octa-3,5-diin (A14).

	A14
Summenformel	C ₂₁ H ₁₇ ClO ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	336.80
Lösungsmittel	<i>n</i> -Hexan
Kristallgröße [mm]	0.40 × 0.25 × 0.05
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Plättchen
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.7388(3)
<i>b</i> [Å]	5.5758(2)
<i>c</i> [Å]	31.769(1)
β [°]	95.723(1)
<i>V</i> [Å ³]	1716.5(1)
<i>D</i> _{calc} [10 ³ × kg m ⁻³]	1.30
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	704
Meßtemperatur [K]	200
<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-12/12
<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-7/7
<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-41/41
(sin $\theta \lambda^{-1}$) _{max} [Å ⁻¹]	0.66
μ [mm ⁻¹]	0.23
gemessene Reflexe	6036
unabhängige Reflexe	3830
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2433
<i>R</i> _{int}	0.040
Anzahl der Variablen	285
($\Delta\sigma^1$) _{max}	<0.001
<i>R</i>	0.048
<i>R</i> _{w2}	0.097
<i>S</i>	1.0
($\Delta\rho$) _{max} [e Å ⁻³]	0.31
($\Delta\rho$) _{min} [e Å ⁻³]	-0.33

Tabelle 99. Die Koordinaten der Schweratome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **A14**.

	x	y	z	U(eq)
Cl1	0.32458(7)	0.44024(10)	0.20473(2)	0.0530(2)
O1	1.22477(16)	-1.5668(3)	-0.13426(5)	0.0423(4)
O2	0.95676(15)	-0.7877(2)	-0.19099(4)	0.0394(4)
C1	1.01106(19)	-1.0493(3)	-0.13320(6)	0.0250(4)
C2	1.0801(2)	-1.2481(3)	-0.12002(7)	0.0283(5)
C3	1.1612(2)	-1.3892(3)	-0.14811(7)	0.0299(5)
C4	1.1640(2)	-1.3127(3)	-0.19303(6)	0.0288(5)
C5	1.0922(2)	-1.1179(3)	-0.20646(7)	0.0299(5)
C6	1.0152(2)	-0.9724(3)	-0.17829(6)	0.0282(5)
C7	0.9307(2)	-0.8911(3)	-0.10636(6)	0.0279(5)
C8	0.9392(2)	-0.9599(4)	-0.05963(6)	0.0292(5)
C9	0.8732(2)	-0.7791(4)	-0.03493(6)	0.0300(5)
C10	0.8238(2)	-0.6233(3)	-0.01513(6)	0.0298(5)
C11	0.7673(2)	-0.4463(4)	0.00822(6)	0.0311(5)
C12	0.7203(2)	-0.2889(4)	0.02838(6)	0.0323(5)
C13	0.6608(2)	-0.1086(4)	0.05505(7)	0.0312(5)
C14	0.5207(2)	-0.1870(4)	0.06787(8)	0.0382(5)
C15	0.4721(2)	-0.0270(3)	0.10172(7)	0.0306(5)
C16	0.3965(2)	0.1804(4)	0.09157(7)	0.0328(5)
C17	0.3509(2)	0.3239(4)	0.12311(7)	0.0336(5)
C18	0.3822(2)	0.2614(3)	0.16499(7)	0.0328(5)
C19	0.4584(2)	0.0590(4)	0.17606(7)	0.0355(5)
C20	0.5026(2)	-0.0826(4)	0.14421(7)	0.0364(5)
C22	1.2462(3)	-1.4616(4)	-0.22040(8)	0.0353(5)

Tabelle 100. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **A14**.

	x	y	z	U(iso)
H2	1.0806(18)	-1.306(3)	-0.0918(6)	0.019(5)
H5	1.090(2)	-1.064(4)	-0.2347(7)	0.036(6)
H7A	0.9667(19)	-0.722(4)	-0.1085(6)	0.030(5)
H7B	0.835(2)	-0.890(4)	-0.1197(7)	0.039(6)
H8A	1.038(2)	-0.969(4)	-0.0462(7)	0.041(6)
H8B	0.895(2)	-1.119(4)	-0.0555(6)	0.032(5)
H13A	0.722(2)	-0.082(4)	0.0815(8)	0.043(6)
H13B	0.655(2)	0.046(4)	0.0408(6)	0.031(5)
H14A	0.455(2)	-0.193(4)	0.0428(8)	0.050(7)
H14B	0.530(2)	-0.360(4)	0.0771(8)	0.056(7)
H16	0.3749(19)	0.221(3)	0.0620(7)	0.027(5)
H17	0.300(2)	0.467(4)	0.1160(7)	0.039(6)
H19	0.479(2)	0.018(4)	0.2042(8)	0.045(7)
H20	0.553(2)	-0.220(4)	0.1527(7)	0.046(7)
H22A	1.341(3)	-1.461(4)	-0.2081(8)	0.053(7)
H22B	1.238(2)	-1.398(4)	-0.2511(8)	0.046(6)
H22C	1.215(2)	-1.635(4)	-0.2219(7)	0.052(7)

Tabelle 101. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome [\AA^2] von **A14**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	0.0716(4)	0.0378(3)	0.0556(4)	-0.0051(3)	0.0359(3)	0.0096(3)
O1	0.0506(10)	0.0404(8)	0.0363(9)	0.0058(7)	0.0072(7)	0.0193(8)
O2	0.0514(10)	0.0351(8)	0.0323(9)	0.0053(6)	0.0066(7)	0.0142(7)
C1	0.0282(10)	0.0243(9)	0.0230(11)	-0.0009(8)	0.0043(8)	-0.0044(9)
C2	0.0351(12)	0.0274(10)	0.0228(11)	0.0013(8)	0.0048(9)	0.0000(9)
C3	0.0297(11)	0.0279(10)	0.0320(12)	-0.0022(9)	0.0028(9)	0.0026(9)
C4	0.0311(11)	0.0274(10)	0.0285(11)	-0.0032(8)	0.0056(9)	-0.0028(9)
C5	0.0377(12)	0.0292(10)	0.0234(12)	-0.0006(8)	0.0057(9)	-0.0009(9)
C6	0.0296(11)	0.0274(10)	0.0277(12)	0.0015(8)	0.0025(9)	0.0000(9)
C7	0.0327(12)	0.0240(10)	0.0275(12)	-0.0009(8)	0.0062(9)	0.0014(9)
C8	0.0301(12)	0.0307(10)	0.0276(12)	-0.0034(8)	0.0066(9)	0.0019(10)
C9	0.0305(11)	0.0358(11)	0.0240(11)	-0.0017(9)	0.0042(9)	-0.0019(10)
C10	0.0308(11)	0.0352(11)	0.0237(11)	0.0005(8)	0.0046(9)	-0.0021(10)
C11	0.0354(11)	0.0344(10)	0.0242(12)	0.0014(9)	0.0064(9)	-0.0005(10)
C12	0.0328(12)	0.0378(11)	0.0267(12)	0.0003(9)	0.0051(9)	-0.0024(10)
C13	0.0362(12)	0.0300(11)	0.0284(13)	-0.0018(9)	0.0090(10)	0.0001(10)
C14	0.0333(12)	0.0449(14)	0.0374(14)	-0.0118(11)	0.0081(11)	-0.0063(11)
C15	0.0255(10)	0.0333(11)	0.0338(13)	-0.0030(9)	0.0073(9)	-0.0026(9)
C16	0.0306(11)	0.0383(11)	0.0298(13)	0.0054(10)	0.0047(9)	-0.0026(10)
C17	0.0297(11)	0.0264(10)	0.0454(14)	0.0051(9)	0.0067(10)	0.0041(10)
C18	0.0366(12)	0.0246(9)	0.0401(13)	-0.0023(9)	0.0181(10)	0.0016(9)
C19	0.0462(13)	0.0354(11)	0.0261(13)	0.0042(10)	0.0086(10)	0.0088(11)
C20	0.0405(13)	0.0304(11)	0.0394(14)	0.0015(10)	0.0090(10)	0.0107(11)
C22	0.0408(14)	0.0338(11)	0.0325(14)	-0.0042(10)	0.0107(11)	0.0046(11)

8.2.12 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-phenylocta-3,5-diin (A21)

Tabelle 102. Die kristallographischen Daten von 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-phenylocta-3,5-diin (A21).

	A21
Summenformel	C ₂₀ H ₁₅ ClO ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	322.77
Lösungsmittel	<i>n</i> -Hexan
Kristallgröße [mm]	0.24 × 0.15 × 0.10
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Nadel mit Hohlräumen
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	5.442(1)
<i>b</i> [Å]	9.777(2)
<i>c</i> [Å]	15.885(3)
α [°]	84.866(4)
β [°]	83.093(4)
γ [°]	89.499(4)
<i>V</i> [Å ³]	835.7(3)
<i>D</i> _{calc} [10 ³ × kg m ⁻³]	1.28
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	336
Meßtemperatur [K]	200
<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-7/7
<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-10/13
<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-17/21
(sin θ λ^{-1}) _{max} [Å ⁻¹]	0.66
μ [mm ⁻¹]	0.24
gemessene Reflexe	6207
unabhängige Reflexe	4089
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2895
<i>R</i> _{int}	0.046
Anzahl der Variablen	268
($\Delta\sigma^1$) _{max}	<0.001
<i>R</i>	0.050
<i>R</i> _{w2}	0.134
<i>S</i>	0.97
($\Delta\rho$) _{max} [e Å ⁻³]	0.51
($\Delta\rho$) _{min} [e Å ⁻³]	-0.20

Tabelle 103. Die Koordinaten der Schweratome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **A21**.

	x	y	z	U(eq)
Cl1	-0.13705(9)	0.74337(5)	0.45932(3)	0.05869(19)
O1	0.5849(2)	0.43880(14)	0.38348(7)	0.0488(3)
O2	-0.1803(2)	0.71417(14)	0.28035(8)	0.0516(3)
C1	0.4115(3)	0.50370(17)	0.35921(9)	0.0351(3)
C2	0.2491(3)	0.58254(19)	0.41825(10)	0.0419(4)
C3	0.0585(3)	0.65216(17)	0.39251(10)	0.0389(4)
C4	-0.0007(3)	0.65428(16)	0.30311(10)	0.0355(3)
C5	0.1667(3)	0.57792(16)	0.24512(9)	0.0334(3)
C6	0.3599(2)	0.50643(15)	0.26886(9)	0.0307(3)
C7	0.5371(3)	0.42772(17)	0.21273(9)	0.0337(3)
C8	0.4957(3)	0.44190(18)	0.11916(10)	0.0368(4)
C9	0.6928(3)	0.37482(16)	0.06744(9)	0.0375(4)
C10	0.8614(3)	0.32329(17)	0.02641(9)	0.0386(4)
C11	1.0560(3)	0.26503(18)	-0.02111(10)	0.0432(4)
C12	1.2295(3)	0.21705(18)	-0.06188(11)	0.0467(4)
C13	1.4348(3)	0.1554(2)	-0.11440(13)	0.0485(4)
C14	1.3511(4)	0.0262(2)	-0.14959(14)	0.0507(4)
C15	1.5548(3)	-0.02906(18)	-0.21125(11)	0.0447(4)
C16	1.7449(3)	-0.10872(19)	-0.18253(13)	0.0488(4)
C17	1.9224(3)	-0.1635(2)	-0.23880(15)	0.0566(5)
C18	1.9172(4)	-0.1369(2)	-0.32459(16)	0.0651(6)
C19	1.7335(5)	-0.0544(3)	-0.35433(15)	0.0700(6)
C20	1.5545(4)	-0.0007(2)	-0.29782(13)	0.0619(6)

Tabelle 104. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **A21**.

	x	y	z	U(iso)
H2	0.288(3)	0.580(2)	0.4766(13)	0.054(5)
H5	0.132(3)	0.5828(18)	0.1901(11)	0.042(4)
H7A	0.517(3)	0.330(2)	0.2355(11)	0.051(5)
H7B	0.705(3)	0.464(2)	0.2186(12)	0.052(5)
H8A	0.337(3)	0.4040(19)	0.1120(11)	0.045(5)
H8B	0.487(3)	0.537(2)	0.0978(12)	0.055(5)
H13A	1.587(4)	0.137(2)	-0.0835(14)	0.073(7)
H13B	1.500(3)	0.2220(19)	-0.1680(12)	0.053(5)
H14A	1.284(4)	-0.039(2)	-0.1001(14)	0.067(6)
H14B	1.201(4)	0.047(2)	-0.1773(14)	0.068(6)
H16	1.749(4)	-0.128(2)	-0.1234(14)	0.061(6)
H17	2.053(4)	-0.223(2)	-0.2139(14)	0.075(7)
H18	2.040(4)	-0.172(3)	-0.3562(15)	0.083(7)
H19	1.722(4)	-0.033(3)	-0.4100(16)	0.081(7)
H20	1.429(4)	0.049(3)	-0.3186(15)	0.084(8)

Tabelle 105. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome [\AA^2] von **A21**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	0.0622(3)	0.0689(3)	0.0452(3)	-0.0215(2)	0.0030(2)	0.0242(2)
O1	0.0456(6)	0.0684(9)	0.0337(6)	-0.0063(5)	-0.0102(5)	0.0192(6)
O2	0.0496(7)	0.0589(8)	0.0469(7)	-0.0058(6)	-0.0086(5)	0.0245(6)
C1	0.0319(7)	0.0452(9)	0.0284(7)	-0.0037(6)	-0.0040(6)	0.0052(6)
C2	0.0432(9)	0.0558(10)	0.0274(8)	-0.0094(7)	-0.0037(7)	0.0085(8)
C3	0.0396(8)	0.0441(9)	0.0326(8)	-0.0103(6)	0.0023(6)	0.0066(7)
C4	0.0340(7)	0.0379(8)	0.0341(8)	-0.0030(6)	-0.0026(6)	0.0069(6)
C5	0.0335(7)	0.0407(9)	0.0263(7)	-0.0043(6)	-0.0035(6)	0.0038(6)
C6	0.0286(7)	0.0356(8)	0.0276(7)	-0.0056(6)	-0.0006(6)	0.0009(6)
C7	0.0286(7)	0.0422(9)	0.0308(8)	-0.0093(6)	-0.0019(6)	0.0064(6)
C8	0.0406(9)	0.0402(9)	0.0292(8)	-0.0065(6)	-0.0006(6)	0.0074(7)
C9	0.0441(8)	0.0399(9)	0.0282(7)	-0.0052(6)	-0.0018(6)	0.0040(7)
C10	0.0460(9)	0.0416(9)	0.0281(8)	-0.0062(6)	-0.0021(6)	0.0040(7)
C11	0.0489(9)	0.0486(10)	0.0319(8)	-0.0089(7)	-0.0009(7)	0.0085(8)
C12	0.0527(10)	0.0475(10)	0.0403(9)	-0.0112(7)	-0.0020(8)	0.0043(8)
C13	0.0466(10)	0.0491(11)	0.0504(10)	-0.0152(8)	-0.0002(8)	-0.0005(8)
C14	0.0497(10)	0.0426(10)	0.0591(12)	-0.0142(8)	0.0033(9)	0.0008(8)
C15	0.0500(9)	0.0384(9)	0.0460(9)	-0.0130(7)	-0.0017(8)	0.0088(7)
C16	0.0552(10)	0.0421(10)	0.0511(11)	-0.0106(8)	-0.0102(9)	0.0072(8)
C17	0.0396(9)	0.0530(12)	0.0816(15)	-0.0236(10)	-0.0131(9)	0.0114(8)
C18	0.0481(11)	0.0725(15)	0.0754(16)	-0.0344(12)	0.0093(10)	0.0096(10)
C19	0.0822(15)	0.0828(16)	0.0455(12)	-0.0200(11)	0.0004(11)	0.0189(13)
C20	0.0691(13)	0.0660(14)	0.0514(11)	-0.0114(9)	-0.0082(10)	0.0283(11)

8.2.13 Daten aus der Kristallstrukturanalyse von 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (A23)

Tabelle 106. Die kristallographischen Daten von 1-(4-Chlor-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienyl)-8-(4-methylphenyl)-octa-3,5-diin (A23).

	A23
Summenformel	C ₂₁ H ₁₇ ClO ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	336.80
Lösungsmittel	Cyclohexan
Kristallgröße [mm]	0.35 × 0.30 × 0.09
Kristallfarbe	rot
Kristallform	Plättchen
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.7538(2)
<i>b</i> [Å]	5.5799(1)
<i>c</i> [Å]	31.6687(8)
β [°]	94.9665(7)
<i>V</i> [Å ³]	1717.10(6)
<i>D</i> _{calc} [10 ³ × kg m ⁻³]	1.30
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	704
Meßtemperatur [K]	200
<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-12/12
<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-5/7
<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-41/41
($\sin \theta \lambda^{-1}$) _{max} [Å ⁻¹]	0.66
μ [mm ⁻¹]	0.23
gemessene Reflexe	6895
unabhängige Reflexe	4055
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3188
<i>R</i> _{int}	0.024
Anzahl der Variablen	285
($\Delta \sigma^1$) _{max}	<0.001
<i>R</i>	0.053
<i>R</i> _{w2}	0.133
<i>S</i>	1.06
($\Delta \rho$) _{max} [e Å ⁻³]	0.37
($\Delta \rho$) _{min} [e Å ⁻³]	-0.25

Tabelle 107. Die Koordinaten der Schweratome und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **A23**.

	x	y	z	U(eq)
Cl1	0.74243(6)	0.48916(10)	0.224871(17)	0.05209(19)
O1	1.03706(16)	-0.2107(3)	0.19136(4)	0.0443(4)
O2	0.77896(16)	0.5777(3)	0.13523(5)	0.0494(4)
C1	0.98711(18)	0.0529(3)	0.13371(5)	0.0291(4)
C2	0.91972(19)	0.2519(3)	0.12049(6)	0.0327(4)
C3	0.8390(2)	0.3974(3)	0.14821(6)	0.0358(4)
C4	0.8360(2)	0.3155(3)	0.19293(6)	0.0364(4)
C5	0.9035(2)	0.1207(4)	0.20715(6)	0.0375(4)
C6	0.9808(2)	-0.0261(3)	0.17856(6)	0.0333(4)
C7	1.0688(2)	-0.1040(3)	0.10681(6)	0.0324(4)
C8	1.0595(2)	-0.0361(4)	0.05986(6)	0.0330(4)
C9	1.12523(19)	-0.2169(4)	0.03488(6)	0.0342(4)
C10	1.17475(19)	-0.3712(3)	0.01492(6)	0.0346(4)
C11	1.2307(2)	-0.5498(4)	-0.00853(6)	0.0372(4)
C12	1.2782(2)	-0.7073(4)	-0.02854(6)	0.0393(4)
C13	1.3391(2)	-0.8906(4)	-0.05456(7)	0.0392(4)
C14	1.4766(2)	-0.8093(4)	-0.06896(8)	0.0460(5)
C15	1.5269(2)	-0.9790(4)	-0.10192(6)	0.0385(4)
C16	1.6044(2)	-1.1815(4)	-0.09051(7)	0.0397(4)
C17	1.6523(2)	-1.3310(4)	-0.12082(7)	0.0396(5)
C18	1.6215(2)	-1.2883(3)	-0.16369(6)	0.0369(4)
C19	1.5407(2)	-1.0897(4)	-0.17497(7)	0.0464(5)
C20	1.4944(2)	-0.9376(4)	-0.14471(7)	0.0467(5)
C21	1.6749(3)	-1.4471(5)	-0.19704(9)	0.0554(6)

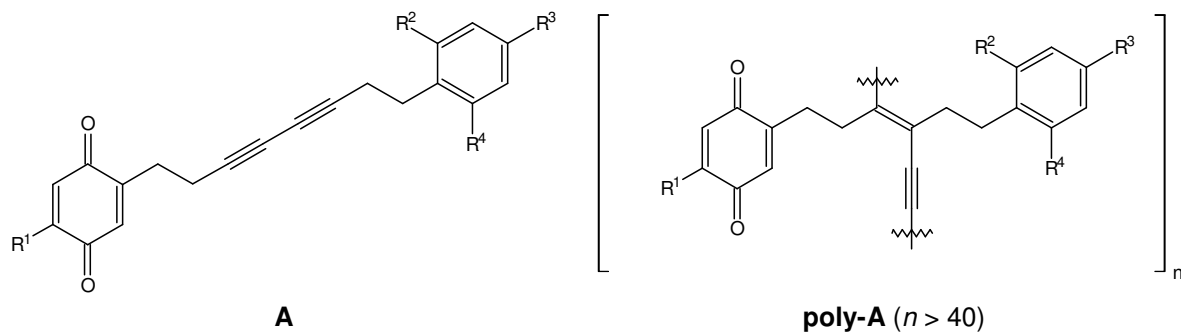
Tabelle 108. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von **A23**.

	x	y	z	U(iso)
H2	0.922(2)	0.308(4)	0.0921(7)	0.040(6)
H5	0.903(2)	0.076(4)	0.2342(7)	0.037(5)
H7B	1.034(2)	-0.259(4)	0.1100(7)	0.044(6)
H7A	1.166(2)	-0.104(4)	0.1187(7)	0.038(5)
H8B	0.965(2)	-0.028(3)	0.0484(6)	0.027(5)
H8A	1.105(2)	0.122(5)	0.0553(7)	0.055(7)
H13A	1.275(2)	-0.925(4)	-0.0822(8)	0.056(7)
H13B	1.347(2)	-1.042(4)	-0.0403(7)	0.047(6)
H14A	1.463(3)	-0.648(6)	-0.0750(9)	0.069(8)
H14B	1.539(2)	-0.787(4)	-0.0452(8)	0.053(7)
H16	1.628(2)	-1.210(5)	-0.0632(8)	0.056(7)
H17	1.702(2)	-1.469(4)	-0.1132(8)	0.051(7)
H19	1.516(3)	-1.061(5)	-0.2036(9)	0.065(8)
H20	1.437(3)	-0.813(5)	-0.1537(9)	0.078(9)
H21B	1.685(4)	-1.591(7)	-0.1889(11)	0.104(12)
H21C	1.752(4)	-1.400(7)	-0.2034(13)	0.117(15)
H21A	1.613(3)	-1.447(6)	-0.2237(12)	0.093(11)

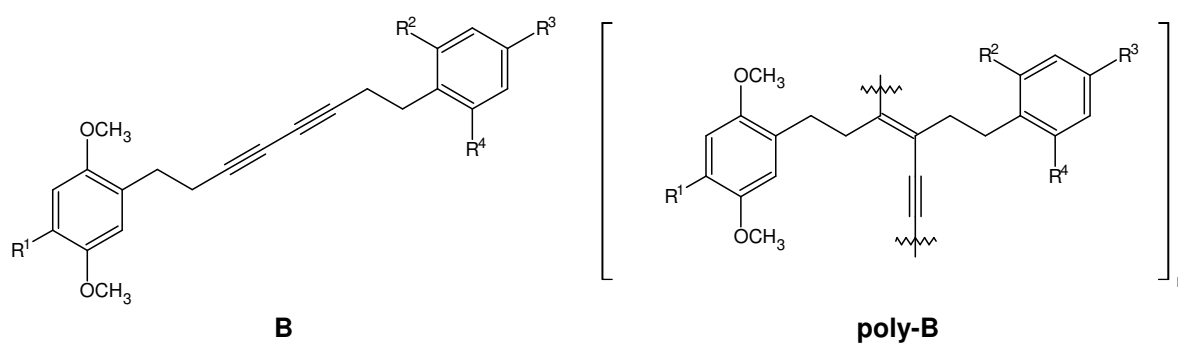
Tabelle 109. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome [\AA^2] von **A23**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C122	0.0641(4)	0.0534(3)	0.0416(3)	-0.0070(2)	0.0206(2)	0.0180(3)
O23	0.0605(9)	0.0409(8)	0.0324(7)	0.0058(6)	0.0095(6)	0.0156(7)
O24	0.0601(9)	0.0465(8)	0.0422(8)	0.0021(7)	0.0079(7)	0.0236(7)
C1	0.0338(9)	0.0295(9)	0.0244(8)	-0.0026(7)	0.0053(7)	-0.0007(7)
C2	0.0402(10)	0.0321(9)	0.0260(9)	-0.0011(7)	0.0051(7)	0.0022(8)
C3	0.0398(10)	0.0351(9)	0.0327(10)	-0.0021(8)	0.0044(8)	0.0058(8)
C4	0.0419(10)	0.0385(10)	0.0298(9)	-0.0073(8)	0.0094(8)	0.0049(8)
C5	0.0500(12)	0.0379(10)	0.0259(9)	-0.0002(8)	0.0107(8)	0.0043(9)
C6	0.0406(10)	0.0329(9)	0.0267(9)	-0.0008(7)	0.0055(7)	0.0020(8)
C7	0.0419(11)	0.0282(9)	0.0283(9)	-0.0004(7)	0.0108(8)	0.0034(8)
C8	0.0353(10)	0.0376(10)	0.0267(9)	-0.0044(7)	0.0060(7)	0.0032(8)
C9	0.0353(10)	0.0427(10)	0.0253(8)	-0.0021(8)	0.0053(7)	0.0011(8)
C10	0.0362(10)	0.0431(10)	0.0247(9)	-0.0012(8)	0.0050(7)	0.0020(8)
C11	0.0417(10)	0.0450(11)	0.0255(9)	-0.0019(8)	0.0075(8)	0.0041(9)
C12	0.0401(11)	0.0469(11)	0.0319(10)	-0.0015(9)	0.0088(8)	0.0012(9)
C13	0.0436(11)	0.0386(11)	0.0371(11)	-0.0044(9)	0.0130(9)	-0.0002(9)
C14	0.0399(12)	0.0507(13)	0.0485(13)	-0.0148(10)	0.0113(10)	-0.0060(10)
C15	0.0342(10)	0.0425(11)	0.0402(10)	-0.0056(8)	0.0124(8)	0.0004(8)
C16	0.0390(10)	0.0480(11)	0.0326(10)	0.0020(9)	0.0054(8)	0.0034(9)
C17	0.0393(11)	0.0361(10)	0.0447(11)	0.0068(9)	0.0111(8)	0.0088(9)
C18	0.0411(10)	0.0332(9)	0.0382(10)	-0.0006(8)	0.0146(8)	0.0044(8)
C19	0.0596(13)	0.0497(12)	0.0309(10)	0.0031(9)	0.0098(9)	0.0171(10)
C20	0.0514(12)	0.0471(12)	0.0427(12)	0.0034(9)	0.0108(9)	0.0213(10)
C21	0.0739(18)	0.0455(14)	0.0508(15)	-0.0025(11)	0.0285(13)	0.0168(13)

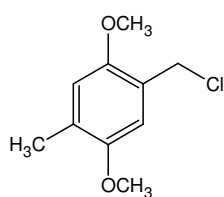
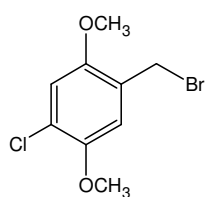
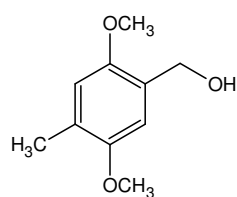
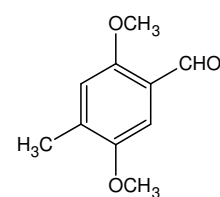
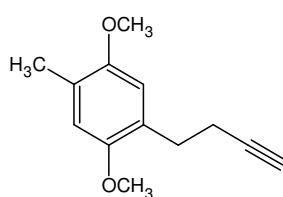
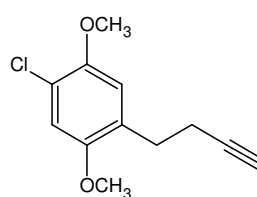
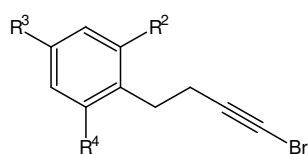
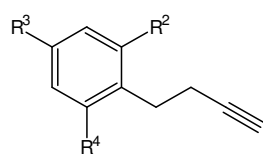
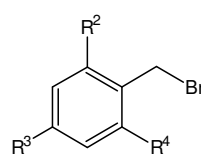
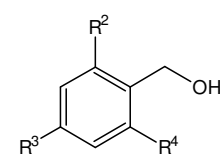
8.3 Übersicht der dargestellten Substanzen



A	poly-A	R^1	R^2	R^3	R^4
A11	poly-A11	CH ₃	H	H	H
A13	poly-A13	CH ₃	H	CH ₃	H
A14	poly-A14	CH ₃	H	Cl	H
A21	poly-A21	Cl	H	H	H
A23	poly-A23	Cl	H	CH ₃	H



B	poly-B	n	R^1	R^2	R^3	R^4
B11	–	–	CH ₃	H	H	H
B13	poly-B13	> 10	CH ₃	H	CH ₃	H
B14	poly-B14	> 40	CH ₃	H	Cl	H
B15	–	–	CH ₃	Cl	Cl	H
B16	poly-B16	> 10	CH ₃	Cl	H	Cl
B21	–	–	Cl	H	H	H
B22	–	–	Cl	Cl	H	H
B23	–	–	Cl	H	CH ₃	H
B24	–	–	Cl	H	Cl	H
B26	–	–	Cl	Cl	H	Cl

**H1*****H2*****J*****K*****C1*****C2*****D****E****F****G**

D	E	F	G	R^2	R^3	R^4
D1*	E1*	–	–	H	H	H
D2	E2	F2*	G2*	Cl	H	H
D3	E3*	F3*	G3*	H	CH ₃	H
D4	E4	F4*	G4*	H	Cl	H
D5	E5	F5*	G5*	Cl	Cl	H
D6	E6	–	–	Cl	H	Cl

* literaturbekannt

9. Literatur

- [1] A. Castille, *Liebigs Ann. Chem.* **1939**, 543, 104–110.
- [2] J. D. Dunitz, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1145–1156.
- [3] A. Seher, *Liebigs Ann. Chem.* **1954**, 589, 222–238.
- [4] G. Wegner, *Z. Naturforsch.* **1969**, 24b, 824–832.
- [5] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1996–2000.
- [6] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578–580.
- [7] M. Hanack, G. Pawlowski, *Naturwissenschaften* **1982**, 69, 266–275.
- [8] M. Deußen, H. Bässler, *Chemie in unserer Zeit* **1997**, 31, 76–86.
- [9] A. Kraft, A. C. Grimsdale, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416–443.
- [10] R. E. Martin, T. Mäder, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 834–838.
- [11] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walutka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948–949.
- [12] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, 12, 1125.
- [13] S. Hünig, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1469–1479.
- [14] H. Trommsdorff, *Ann. Chem. Pharm.* **1834**, 11, 190–208.
- [15] C. Liebermann, O. Bergami, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, 22, 782–786.
- [16] V. Kohlschütter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1919**, 105, 1–25.
- [17] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2000–2013.
- [18] G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2014–2021.
- [19] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647–678.
- [20] M. D. Cohen, E. Klein, Z. Ludmer, V. Yakhot, *Chem. Phys.* **1974**, 5, 15.
- [21] M. D. Cohen, V. Yakhot, *Chem. Phys.* **1974**, 5, 27.
- [22] M. D. Cohen, V. Yakhot, *Chem. Phys.* **1974**, 5, 478.
- [23] A. Warshel, Z. Shakked, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5679–5684.
- [24] M. D. Cohen, R. Haberlorn, E. Huller, Z. Ludmer, M. E. Michel-Beyerle, D. Rabino-
vich, R. Sharon, A. Warshel, V. Yakhot, *Chem. Phys.* **1978**, 27, 211.
- [25] M. D. Cohen, *Angew. Chem.* **1975**, 12, 439–447.
- [26] M. A. Collins, D. P. Craig, *Chem. Phys.* **1981**, 54, 305–321.
- [27] D. P. Craig, C. P. Mallet, *Chem. Phys.* **1982**, 65, 129–142.
- [28] D. P. Craig, R. N. Lindsay, C. P. Mallet, *Chem. Phys.* **1984**, 89, 187–197.

- [29] D. P. Craig, P. Sarti-Fantoni, *Chem. Commun.* **1966**, 742–743.
- [30] A. I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, **1973**.
- [31] D. Mootz, A. Deeg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5887–5888.
- [32] M. A. Viswamitra, R. Radhakrishnan, J. Bandekar, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 222–228.
- [33] D. Braga, F. Grepioni, P. Sabatino, *Organometallics* **1994**, *13*, 3532–3543.
- [34] R. E. Meléndez, A. D. Hamilton in *Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: E. Weber), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1998**, *198*, 98–129.
- [35] J. P. Mathias, E. E. Simanek, J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4316–4325.
- [36] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290–296.
- [37] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1125–1135.
- [38] T. Suzuki, H. Fujii, T. Miyashi, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6744–6748.
- [39] T. Steiner, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10146–10154.
- [40] T. Steiner, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4540–4547.
- [41] T. Steiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 101–102.
- [42] D. S. Reddy, B. S. Goud, K. Panneerselvam, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 663–664.
- [43] S. K. Kearsley, G. R. Desiraju, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1985**, *397*, 157–181.
- [44] G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 179–180.
- [45] G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 454–455.
- [46] T. Steiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2341–2342.
- [47] V. R. Pedireddi, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 988–990.
- [48] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5063–5070.
- [49] L. Shimoni, H. L. Carrell, J. P. Glusker, M. M. Coombs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8162–8168.
- [50] K. Vishnumurthy, T. N. G. Row, K. Venkatesan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 615–619.
- [51] S. C. Nyburg, W. Wong-Ng, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1979**, *367*, 29–45.
- [52] S. L. Price, A. J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A. E. Thornley, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4910–4918.
- [53] G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8725–8726.

- [54] V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2353–2360.
- [55] V. R. Pedireddi, J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 311–320.
- [56] D. S. Reddy, K. Panneerselvam, T. Pilati, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 661–662.
- [57] K. Xu, D. M. Ho, R. A. Pascal jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 105–110.
- [58] F. H. Allen, B. S. Goud, V. J. Hoy, J. A. K. Howard, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2729–2730.
- [59] A. I. Kitaigorodskii, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 585–590.
- [60] W. Jones, H. Nakanishi, C. R. Theocharis, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 610–611.
- [61] C. R. Theocharis, G. R. Desiraju, W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3606–3609.
- [62] B. S. Green, L. Heller, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 196–201.
- [63] M. D. Cohen, A. Elgavi, B. S. Green, Z. Ludmer, G. M. J. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6776–6779.
- [64] J. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593–598.
- [65] C. R. Patrick, G. S. Posser, *Nature* **1960**, *187*, 1021.
- [66] J. H. Williams, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1666–1669.
- [67] F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annuziata, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5330–5331.
- [68] F. Cozzi, F. Ponzini, R. Annunziata, M. Cinquini, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1092–1094.
- [69] C. A. Hunter, X. J. Lu, G. M. Kapteijn, G. v. Koten, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 2009–2015.
- [70] V. E. Williams, R. P. Lemieux, G. R. J. Thatcher, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1927–1933.
- [71] G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, J. W. Ziller, E. B. Lobkovsky, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3641–3649.
- [72] G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1971**, *145*, 85–94.
- [73] G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1972**, *154*, 35–48.
- [74] V. Enkelmann in *Advances in Polymer Science* (Hrsg.: H.-J. Cantow), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1984**, *63*, 92–136.
- [75] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422–424.
- [76] G. Eglington, W. McCrae, *Adv. Org. Chem.* **1963**, *4*, 225–328.

- [77] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1275–1276.
- [78] W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *C. R. Acad. Sci.* **1955**, *241*, 1055–1057.
- [79] W. Chodkiewicz, *Ann. Chim. Paris* **1957**, *2*, 819–869.
- [80] V. Enkelmann, R. J. Leyrer, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 1787–1795.
- [81] D. Kobelt, H. Paulus, *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 232–234.
- [82] P. A. Agpar, K. C. Yee, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 957–959.
- [83] V. Enkelmann, J. B. Lando, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 2352–2353.
- [84] R. H. Baughman, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1974**, *12*, 1511–1535.
- [85] R. H. Baughman, R. R. Chance, *Ann. Acad. Sci. N. Y.* **1978**, *313*, 705–725.
- [86] G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, D. A. Dougherty, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 290–293.
- [87] G. Wegner, V. Enkelmann, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 432.
- [88] A. Kobayashi, H. Kobayashi, Y. Tokura, T. Kanetake, T. Koda, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 4962–4966.
- [89] C. Bubeck, H. Sixl, H. C. Wolf, *Chem. Phys.* **1978**, *32*, 231.
- [90] W. Neumann, H. Sixl, *Chem. Phys.* **1981**, *58*, 303.
- [91] H. Gross, H. Sixl, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *91*, 262.
- [92] R. H. Baughman, R. R. Chance, *J. Appl. Phys.* **1976**, *47*, 4295–4300.
- [93] G. N. Patel, R. R. Chance, J. D. Witt, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4387–4392.
- [94] H. Irngartinger, M. Skipinski, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6781–6794.
- [95] H. Nakanishi, M. Hasegawa, *Acta Crystallogr. C* **1985**, *41*, 70.
- [96] C. R. Theocharis, W. Jones, J. M. Thomas, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 71.
- [97] J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1960**, *13*, 86–95.
- [98] D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt, E. Ubell, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 127–131.
- [99] D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt, E. Ubell, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 131–139.
- [100] D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 144–149.
- [101] J. P. Chesick, J. D. Dunitz, U. v. Gizycki, H. Musso, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 150–156.
- [102] D. Rabinovich, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 140–144.
- [103] H. Hopf, H. Musso, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 143–149.
- [104] H. Irngartinger, R.-D. Acker, W. Rebařka, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 705–706.
- [105] J. Houben, T. Weyl, *Methoden der organischen Chemie, Band 5/4*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1960**, 387–400.

- [106] F. Sondheimer, R. Wolovsky, D. A. Ben-Efraim, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1686–1691.
- [107] J. H. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1639–1642.
- [108] C. Prévost, M. Gaudemar, L. Miginac, F. Bardone-Gaudemar, M. Andrac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 679–688.
- [109] D. J. Pasto, S.-H. Chou, A. Waterhouse, R. H. Shults, G. F. Hennion, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1385–1388.
- [110] D. J. Pasto, S.-K. Chou, E. Fritzen, R. H. Shults, A. Waterhouse, G. F. Hennion, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1389–1394.
- [111] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**, 232–233.
- [112] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [113] A. Domenicano, P. Mazzeo, A. Vaciago, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *13*, 1029–1032.
- [114] H. Irngartinger, H.-U. Jäger, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 3262–3265.
- [115] H. Irngartinger in *Electron Distribution and the Chemical Bond: Electron Density in the Bonds of Cumulenes and Small Ring Compounds* (Hrsg.: P. Coppens, M. B. Hall), Plenum Press, New York, **1982**, 361–379.
- [116] F. Strauss, L. Kollek, W. Heyn, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 1868.
- [117] L. Brandsma, H. D. Verkruisje, *Synthesis* **1990**, 984–985.
- [118] H. Hofmeister, K. Annen, H. Laurent, R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 720–721.
- [119] C. D. J. Boden, G. Pattenden, T. Ye, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 2417–2419.
- [120] J. Wityak, J. B. Chan, *Synth. Comm.* **1991**, *21*, 977–979.
- [121] T. R. Hoye, P. R. Hanson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5043–5046.
- [122] C. Amatore, E. Blart, J. P. Genêt, A. Jutand, S. Lemaire-Audoire, M. Savignac, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6829–6839.
- [123] J. M. Montierth, D. R. DeMario, M. J. Kurth, N. E. Schore, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11741–11748.
- [124] D. Sun, S. V. Lindeman, R. Rathore, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1585–1594.
- [125] J. Harada, K. Ogawa, *Struct. Chem.* **2001**, *12*, 243.
- [126] Y. Dong, T. K. Venkatachalam, R. K. Narla, V. N. Trien, E. A. Sudbeck, F. M. Uckun, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 87.

- [127] G. N. Patel, E. N. Duesler, D. Y. Curtin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 461–466.
- [128] P. Schildneck, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 2373–2379.
- [129] T. Posternak, W. Alealay, R. Luzzati, A. Tardent, *Helv. Chim. Acta* **1948**, *31*, 525–535.
- [130] G. Schill, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *693*, 79–87.
- [131] D. T. Witiak, J. T. Loper, S. Ananthan, A. M. Almerico, V. L. Verhoef, J. A. Filppi, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 1636–1642.
- [132] M. J. Manning, P. W. Reynolds, J. S. Swenton, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5008–5009.
- [133] S. Dhanalekshmi, K. K. Balasubramanian, C. S. Venkatachalam, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7591–7592.
- [134] O. Kindermann, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **1998**.
- [135] P. Jacob III, P. S. Callery, A. T. Shulgin, N. Castagnoli, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3627–3629.
- [136] C. D. Snyder, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 227–231.
- [137] P. Jacob, P. S. Callery, A. T. Shulgin, N. Castagnoli, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3627–3629.
- [138] O. C. Musgrave, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 499–531.
- [139] A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 142–164.
- [140] F. v. Bolhuis, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 1015–1016.
- [141] D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2030–2040.
- [142] A. O. Patil, S. R. Wilson, D. Y. Curtin, I. C. Paul, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 1107–1110.
- [143] F. L. Hirshfeld, D. Rabinovich, *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 989–1000.
- [144] A. A. R. Sayigh, H. Ulrich, M. Green, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3482–3484.
- [145] H. Kretschmann, H. Meier, *J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg.* **1994**, *336*, 247–254.
- [146] H. A. Staab, C. P. Herz, H. E. Henke, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3351–3357.
- [147] T. M. Nicoletti, C. L. Raston, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 133–138.
- [148] J. L. Bloomer, J. A. Gazzillo, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1201–1204.
- [149] M. Skipinski, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **1999**, 135.
- [150] B. W. Erickson, R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3757–3763.

- [151] C. A. Henrick, D. D. Ridley, E. Ritchie, W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 329–339.
- [152] S. Y. Liu, M. Shocken, J. P. N. Rosazza, *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 313–319.
- [153] C. G. Swain, W. P. Langsdorf, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2813–2818.
- [154] Y. Ogata, K. Tomizawa, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 785–788.
- [155] T. C. Chang, M. V. Johnston, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 884–891.
- [156] I. Wendler, H. Greenfield, S. Metlin, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4079–4082.
- [157] H. C. Brown, S. Narasimhan, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4702–4708.
- [158] J. Bernstein, J. S. Roth, W. T. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2310–2313.
- [159] A. Chaintreau, G. Adrian, D. Couturier, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 669–672.
- [160] W. P. Keaveney, D. J. Hennessy, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1057–1058.
- [161] J. J. Campbell, S. A. Glover, G. P. Hammond, C. A. Rowbottom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, *12*, 2067–2080.
- [162] C. Koepfel, C. C. V. d. Sande, N. M. M. Nibbering, T. Nishishita, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2883–2888.
- [163] P. Caubere, J. Moreau, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2637–2645.
- [164] M. J. Strauss, L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3473–3478.
- [165] J. Meijer, P. Vermeer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1974**, *93*, 183.
- [166] H. Uno, K. Sakamoto, F. Semba, H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 210–217.
- [167] A. J. Hubert, A. J. Anciaux, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1968**, *77*, 513–520.
- [168] J. Lukac, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 355–370.
- [169] E. R. Howells, D. C. Phillips, D. Rogers, *Acta Crystallogr.* **1950**, *3*, 210–214.
- [170] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [171] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. A* **1968**, *24*, 351–359.
- [172] *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2001**.
- [173] E. Keller, *SCHAKAL 97 - A computerprogram for the graphic representation of molecular and crystallographic models*, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg i. Br., Deutschland, **1997**.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Irgartinger für die freie Wahl des Themas meiner Dissertation sowie die wertvolle Unterstützung und Diskussionsbereitschaft danken.

Mein herzlicher Dank gilt außerdem allen übrigen Mitgliedern des Arbeitskreises, Frau U. Wiesinger und Frau S. El-Derby sowie den Herren Dr. T. Oeser und Dr. A. Weber, für das freundliche Arbeitsklima.

Ein spezieller Dank geht dabei an Frau U. Wiesinger für die geduldige Präparation meiner meist kleinen und verwachsenen Einkristalle und an Herrn Dr. T. Oeser für die nicht immer komplikationslose Verfeinerung der Röntgenstrukturdaten sowie seine unermüdliche Beantwortung der damit verbundenen fachlichen Fragen.

A. Kiel möchte ich für seine Mitarbeit im Rahmen eines Forschungspraktikums danken.

Den Mitarbeitern des Organisch-Chemischen Institutes danke ich für die gute und reibungslose Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank gilt dabei der massenspektrometrischen Abteilung mit Frau A. Seith und Herrn N. Nieth für die ausdauernde Vermessung meiner unzähligen Substanzproben, Frau M. Fischer für die Aufnahme der Kernresonanzspektren, Frau P. Schlickenrieder für die Anfertigung von IR- beziehungsweise UV/VIS-Spektren und die Durchführung von GC/MS-Analysen sowie der mikroanalytischen Abteilung mit M. Bast, U. Gärtner, F. Liebscher und C. Vetter für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Meinen Großeltern danke ich dafür, daß sie mir mein Studium ermöglicht und in jeglicher Hinsicht ihre volle Unterstützung und Hilfe gewährt haben.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorgelegte Dissertation selbst verfaßt und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen bedient habe. Ich habe an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt.

Mannheim, im Mai 2003