

Synthese von 2-alkoxysubstituierten Oligo- und Poly(1,4-phenylenethylen)en und 2-Arylbenzo[b]furanen mit Hilfe der Siegrist-Reaktion

H. Meier, H. Kretzschmann und M. Lang

Mainz, Institut für Organische Chemie der Universität

Eingegangen am 13. April 1993

Synthesis of 2-Alkoxy Substituted Oligo- and Poly(1,4-phenyleneethylene)s and 2-Arylbenzo[b]furanes by Applying the Siegrist Reaction

Abstract. Alkylation of 2-hydroxy-4-methylbenzaldehyde (**1**) yields the 2-alkoxy-4-methylbenzaldehydes (**2a-l**) which can be easily transformed to the Schiff bases **3a-l**. The *intermolecular* self-condensation in a strongly alkaline medium leads to the oligo- and poly(1,4-phenyleneethylene)s (**4a-i**) with an outstanding regular constitution and overall (*E*)-configuration. The terminal N-arylamino group can be cleaved by hydrolysis

generating the compounds **5a-i**. An *intramolecular* condensation forming the benzo[b]furanes **6j,k** is observed for **3j,k** – due to the activated OCH₂ group in 2-position. Finally, both the 4-CH₃ as well as the 2-OCH₂ group take part in the reaction of **3l**. The twofold Schiff base **3m**, obtained from **1** via **2m**, yields the ladder polymer **7m**.

Poly(arylenethylen)en haben in den letzten Jahren wachsendes Interesse beansprucht, da sie für eine Reihe von materialwissenschaftlichen Untersuchungen und technischen Anwendungen geradezu prädestiniert erscheinen [1,2]. Die wichtigsten Materialeigenschaften dieser Klasse von konjugierten Polymeren betreffen die elektrische Leitfähigkeit bei oxidativer oder reduktiver Dotierung, die Photoleitfähigkeit, die Elektrolumineszenz und die nicht lineare Optik (Frequenzverdreifung).

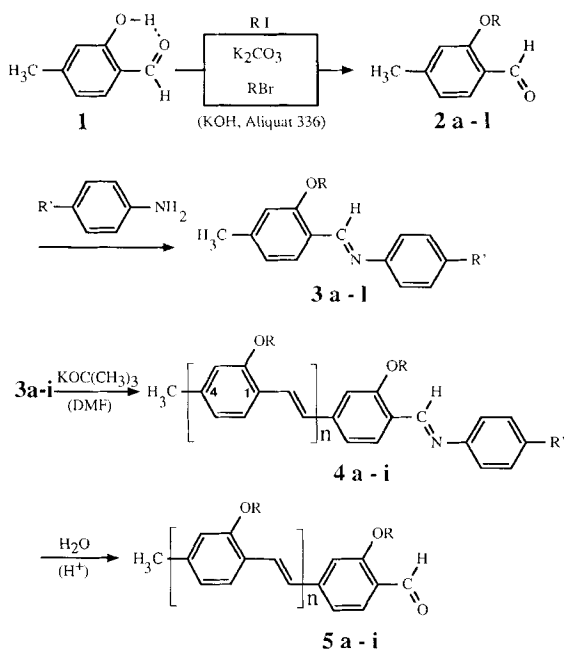
Zum synthetischen Aufbau von Poly(arylenethylen)en eignen sich Polykondensationen, Polymerisationen mit nachfolgenden Eliminierungen und katalytische Kupplungen unter CC-Verknüpfung [1,2]. Die am häufigsten verwendete Synthese verläuft über gut lösliche Präpolymere, die durch 1,6-Polymerisation von intermediär durch 1,6-Eliminierungen erzeugten p-Chinodimethanen hergestellt werden. Die Präpolymeren stellen Poly(arylenethylen)en dar, die für 1,2-Eliminierungen geeignete Abgangsgruppen, wie z.B. Sulfoniumgruppen enthalten. Dieses auf R.A. Wessling [3] zurückgehende Verfahren führt bei unvollständiger Eliminierung zu einer Unterbrechung der Konjugation. Auch bei den Polykondensationsmethoden und den katalytischen CC-Kupplungen ist die Gewinnung strukturtreuer Materialien problematisch [1,2,4-7]. Beim Aufbau der olefinischen Doppelbindungen nach der

Wittig- oder der McMurry-Reaktion kommt die mangelhafte Stereoselektivität hinzu; es konnten erhebliche Anteile an „falscher“ (*Z*)-Konfigurationen mit *Z/E*-Verhältnissen bis 0,4 gemessen werden [4].

Synthese der Oligo- und Poly(1,4-phenylenethylen)en

Vor kurzem haben wir über eine Variante der Siegrist-Reaktion [8] berichtet, die es gestattet, hoch konstitutions- und konfigurationsreine Poly(1,4-phenylenethylen)en und ihre heterocyclischen Analoga herzustellen [9]. Das Verfahren beruht auf einer Polykondensation mit Monomeren vom AB-Typ; d.h. die zur Eliminierung von Anilin vorgesehenen Gruppen CH₃ und C₆H₅N befinden sich im selben Molekül (Schema 1). Die elektronischen Effekte der Azomethinfunktion erhöhen die Acidität der Methylgruppe und begünstigen damit die im alkalischen Medium ablaufende Kondensation. Mit länger werdender Kette verringert sich diese Aktivierung, wobei das Erreichen der effektiven Konjugationslänge sicherlich einen kritischen Punkt darstellt. Die Ausbildung von CC-Doppelbindungen, d.h. die Anilin-Eliminierung ist eine entscheidende Voraussetzung für die intramolekulare Aktivierung. Die Reaktivität von nicht aktivierten Methylarenen, wie z.B. Toluol, ist erheblich geringer.

Die Stereoselektivität ist nach unseren Untersuchungen an einem niedermolekularen Modell größer als 1000:1 zugunsten der (*E*)-Konfiguration [2]. Eine weitere Voraussetzung für die fortschreitende Polykondensation ist allerdings, daß die Reaktion nicht durch Fällung abgebrochen wird. Bei N-Phenyl-4-methylbenzaldimin kommt die Kondensation bereits nach drei Schritten ($n = 3$) zum Stillstand; lediglich 5% des Produkts besitzen eine höhere Molmasse ($n = 4, 5, \dots$) [9,10]. Zur besseren Solubilisierung haben wir Alkoxyreste eingebaut. Schema 1 zeigt den Syntheseweg auf der Basis von 2-Hydroxy-4-methylbenzaldehyd (**1**). Nach der Veretherung zu **2a-l** mit Ausbeuten zwischen 34 und 84% erfolgt die Bildung der Schiffschen Basen **3a-l** (Ausbeuten: 59–100%). Die Polykondensation in Kalium-tert-butylat/Dimethylformamid führt von **3a-i** in quantitativen Ausbeuten zu den Oligo- und Polymeren **4a-i**, die im sauren Medium zu den Aldehyden **5a-i** hydrolysiert werden können.



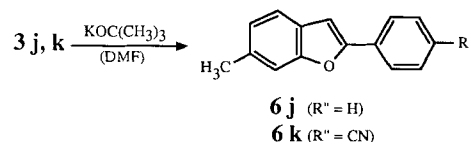
2 - 5	R	2 - 5	R
a	CH ₃	h	(CH ₂) ₂ -OC ₂ H ₅
b	C ₂ H ₅	i	(CH ₂ -CH ₂ -O) ₃ -H
c	C ₃ H ₇	2, 3	
d	C ₄ H ₉	j	CH ₂ -C ₆ H ₅
e	C ₆ H ₁₃	k	CH ₂ -(4-CN) ₂ C ₆ H ₄
f	C ₈ H ₁₇	l	CH ₂ -(4-CH ₃) ₂ C ₆ H ₄
g	C ₁₂ H ₂₅		

R' = Cl
bei **3k**, **4k**,
sonst: R' = H

Schema 1

Die Einführung der Alkoxyreste verfolgt noch einen weiteren Zweck, nämlich die Verkleinerung der HOMO-LUMO-Aufspaltung bzw. der entsprechenden Bandlücke im Festkörper. Dieser Effekt ist für die elektrische Leitfähigkeit bei Dotierung und für die von uns in Angriff genommene Herstellung von Photoleitern [11]

von großer Wichtigkeit. Da die Länge der Alkoxyseitenketten auf die Solubilisierung und damit auf die Länge der Hauptketten, aber auch auf den Ladungstransfer von Kette zu Kette starken Einfluß haben sollte, haben wir umfangreiche strukturelle Variationen vorgenommen. Dabei zeigt es sich, daß bei den Benzylverbindungen **3j,k** an Stelle der intermolekularen Polykondensation eine intramolekulare Kondensation zu den Benzo[b]furanen **6j,k** (Ausbeute 46 bzw. 88%) auftritt. Diese Reaktion wurde bei dem freien Aldehyd **2k** selbst auch beobachtet [12].



Schema 2

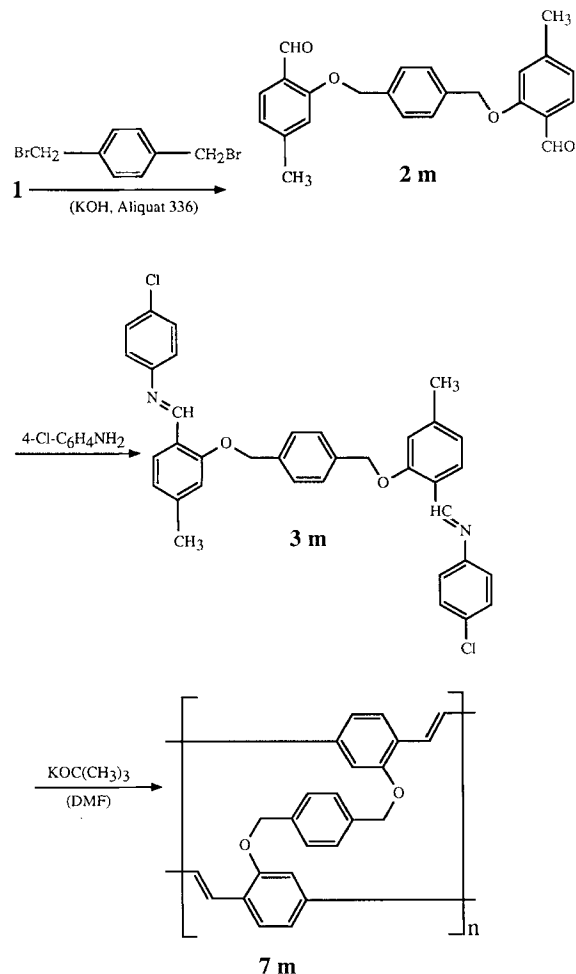
Verringert man die Aktivierung der benzylichen Wasserstoffe in der Alkoxykette, wie bei **3l**, dann kommt es zur Konkurrenz der OCH₂-Gruppen mit den beiden CH₃-Gruppen. Man isoliert ein orangefarbenes, vernetztes Produkt, bei dem alle drei Gruppen sich an der Kondensation beteiligt haben.

Die aus **1** und 1,4-Bis(brommethyl)benzol über den Dialdehyd **2m** hergestellte zweifache Schiffsche Base **3m** könnte in einer intramolekularen Reaktion sowohl zur (doppelten) Furanringbildung als auch zu einem Cyclophan führen. Man beobachtet jedoch die intermolekulare Reaktion, bei der ein leiterartiges Polymer **7m** aufgebaut wird. Das IR-Spektrum liefert keinen Hinweis auf eine Benzofuran-Struktur. Die zusätzliche Verknüpfung der beiden Polymerstränge durch eine Siegrist-Reaktion, die dann zu einem Abbruch der Kettenbildung in einer Richtung führt, ist nicht auszuschließen; die Absorption und Fluoreszenz des Produkts im Tageslichtbereich beweisen jedoch das Entstehen einer ausgedehnten Konjugation von stilbenoiden Bausteinen.

Die wichtigsten ¹H- und ¹³C-NMR-Daten zur spektroskopischen Charakterisierung der Verbindungen **2a-m** und **3a-m** sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Charakterisierung der Oligo- und Poly(1,4-phenylene-ethynylene) 4/5

Die Polykondensationsprodukte **4/5a-i** sind orangefarbene, fluoreszierende Festkörper. Ihr Schmelzverhalten ist komplex und häufig von Zersetzung begleitet. DSC-Messungen zeigen, daß die Aufnahme von latenter Phasenumwandlungswärme schon bei Temperaturen einsetzt, die erheblich unter den im Schmelzpunktsapparat zu beobachtenden Schmelzintervallen liegen. **5g** zeigt z.B. in der DSC-Heizkurve eine endotherme Phasenumwandlung zwischen 180 und 221 °C. Im Schmelzpunktsröhrchen beobachtet man Veränderungen bis ca.



280 °C, wobei im oberen Temperaturabschnitt eine Zersetzung erkennbar wird.

Die Verbindungen **4a-i** besitzen in Di- oder Trichlormethan gelöst, intensive Absorptionen im Tageslichtbereich. Bei **4a** liegt das Maximum bei $\lambda_{\max} = 428$ nm. Bei Erreichen der Grenzkonjugationslänge strebt $\lambda_{\max}$ gegen den Grenzwert 447 ± 2 nm. Dieser Wert wird bei

Tabelle 2 Charakteristische IR-Absorptionen der Oligo- und Poly(1,4-phenylenethenylen)e **4a-i** in KBr

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Intensität und Bandentyp
3050 ... 2840	v CH-Valenzschwingung
1565 $\pm$ 10	s breite Bande, welche die Streckschwingungen der Doppelbindungen und der Benzolringe einschließt
1495 $\pm$ 5	m Streckschwingungen der aromatischen Ringe
1415 $\pm$ 5	s
1285 $\pm$ 10	m breite Bande mit drei Spitzen
1255 $\pm$ 10	s CO-Valenzschwingungen der Arylalkylether
1225 $\pm$ 10	s
1105 $\pm$ 10	s
960 $\pm$ 10	s "out of plane"-Deformationsschwingungen der (<i>E</i>)-konfigurierten Doppelbindungen
815 $\pm$ 10	m "out of plane"-Deformationsschwingungen der Wasserstoffatome an den aromatischen Ringen

v: verschieden, s: stark, m: mittel

4b mit 444 nm knapp unterschritten und bei der Propoxyoxyverbindung **4c** genau erreicht. Die hydrolysierten Verbindungen **5** liefern dieselben UV/Vis-Spektren wie **4**.

Die in KBr aufgenommenen IR-Spektren von **4a-i** sind untereinander sehr ähnlich; sie zeigen scharfe, gut aufgelöste Schwingungsbanden. Die charakteristischen Wellenzahlen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

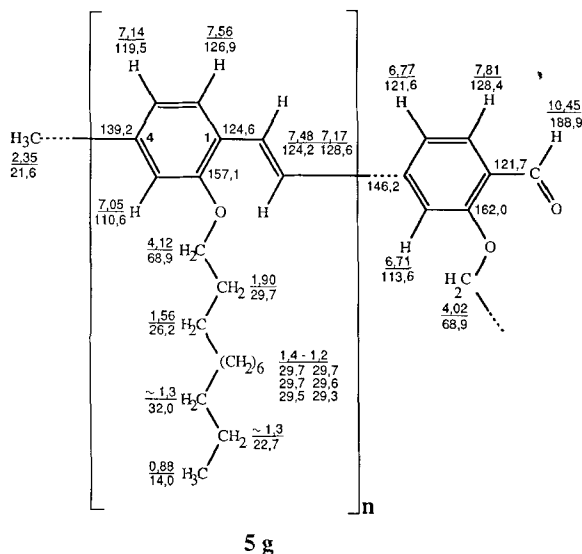
Die hydrolysierten Verbindungen **5a-i** liefern sehr ähnliche IR-Spektren wie **4a-i**. Die endständige Carbonylfunktion macht sich lediglich in einer schwachen bis mittelstarken Bande bei $\tilde{\nu} = 1675$ cm⁻¹ bemerkbar.

Für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie ist die Löslichkeit der Verbindungen mit kurzen Seitenketten so gering, daß allenfalls Spektren mit einem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis aufgenommen werden können. Einwandfreie 400 MHz-¹H-NMR- und 100 MHz-¹³C-NMR-Spektren erhält man bei 50 °C in CDCl₃

Tabelle 1 Ausgewählte ¹H- und ¹³C-NMR-Daten (Resonanzbereiche) der Aldehyde **2a-m** und der Azomethine **3a-m** (δ -Werte in CDCl₃)

Verbindung	CHO/CHN	C-1	C-2	CH-3	C-4	CH-5	CH-6	4-CH ₃	OCH _{2/3}
2a-m	10,36-10,48 188,0-189,6	— 122,2-123,1	— 160,3-161,9	6,72-6,86 112,3-113,6	— 146,9-147,4	6,75-6,87 121,0-122,5	7,63-7,75 127,5-128,5	2,31-2,39 21,8-22,3	3,88-5,21 55,5-70,4
3a-m	8,86-8,94 156,0-156,6	— 122,1-122,8	— 158,1-159,9	6,73-6,86 111,9-113,5	— 143,3-145,4	6,83-6,90 121,5-122,7	8,01-8,08 127,2-127,9	2,37-2,40 21,9-22,0	3,88-5,20 55,5-70,5
	C _i	o-CH	m-CH	p-CH	p-C(Cl)	(Arylaminogruppe)			
	— 151,2-153,1	7,09-7,25 120,9-122,3	7,29-7,40 128,9-129,3	7,18-7,22 125,2-125,4	— 131,0-131,1				

z.B. von **5g**, dessen Verschiebungswerte δ hier exemplarisch wiedergegeben werden sollen:



Bei der Messung in CDBr_3 oder $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei ca. 100°C kann man Protonenspektren auch von den übrigen Verbindungen **4/5** aufnehmen. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß bei unvollständiger Auflösung der Substanzen die Messung den niedermolekularen Produktanteil überrepräsentiert. Die Signalzuordnung für **4/5** kann mit Hilfe der Ausgangsverbindungen **2** bzw. **3** vorgenommen werden. In den Benzolkernen und den Seitenketten ergeben sich bei der Polykondensation nur kleine Veränderungen der chemischen Verschiebungen.

Die ^1H -NMR-Spektroskopie eignet sich hervorragend, um die Kettenlängen anhand der Endgruppen CH_3 und CHN bzw. CHO zu bestimmen. Bei **5g** erhält man auf diese Weise eine mittlere Kettenlänge von $n = 12-13$, was 13 bis 14 Kondensationsschritten des Monomerbausteins entspricht: Von $n = 4-5$ bei **4/5a** steigt der n -Wert an und erreicht mit $n = 8-9$ bei der Propyloxyverbindung **4/5c** die effektive Konjugationslänge von $n \approx 8$. Die verbesserte Solubilisierung bei noch längeren Seitenketten läßt n weiter anwachsen.

Die GPC-Elugramme zeigen für $n \leq 10$ eine ausreichende Auflösung. Die Übereinstimmung mit den n -Werten aus der Protonenresonanz ist befriedigend, vor allem wenn man berücksichtigt, daß nur bei einer Glockenkurvenverteilung der n -Wert des Maximums der GPC-Kurve dem n -Wert der ^1H -NMR-spektroskopischen Endgruppenbestimmung entsprechen sollte. Bei kleineren Elutionsvolumina, d.h. größeren Molekülmassen ist die Eichung mit Polymerstandardsubstanzen wie Polystyrol oder Polymethylmethacrylat problematisch, weil diese Eichpolymere keine guten Modelle für die kettensteifen Verbindungen **4/5** darstellen.

Die Felddesorptionsmassenspektroskopie eignet sich ebenfalls gut zur Messung der Oligomerenmassen und

ihrer Verteilung. Abbildung 1 zeigt die Aufnahme von **4b**. Man erkennt nebeneinander die M^{2+} -Serie für $n=6$ bis 11 mit m/z -Werten 558, 631, 704, 777, 850 und 923 und die M^{+} -Serie für $n=6,7,8$ und 9 mit den m/z -Werten 1116, 1262, 1408 und 1554. Aus den Peakintensitäten läßt sich die Molgewichtsverteilung abschätzen. Obwohl die M^{2+} -Serie im Vergleich zur M^{+} -Serie die höheren Oligomeren besser wiedergibt, wird aus beiden Serien ein n -Wert von 7,6 ermittelt.

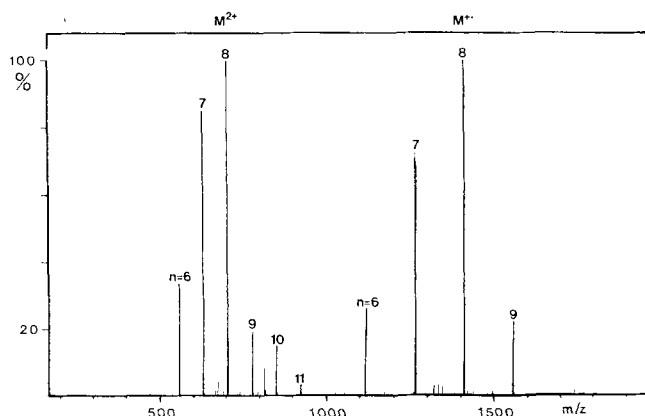


Abb. 1 FD-Massenspektrum von **4b** (Emitterheizrate 10 mA/min, Saugspannung 5 kV, Beschleunigungsspannung 5 kV).

Besonders interessant erscheint uns die Möglichkeit zu Materialien **4/5** zu kommen, die eine sehr enge Molgewichtsverteilung aufweisen. Das in THF lösliche **5e** besteht im wesentlichen aus dem Decamer ($n=9$), wenig Nonamer ($n=8$) und einer Spur Undecamer ($n=10$). Das GPC-Elugramm ist mit seiner Verteilung in der vorangehenden Kurzmitteilung [9] abgebildet. Die große Einheitlichkeit gewährleistet eng definierte und gut reproduzierbare Materialeigenschaften.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Schmelzpunktapparat gemessen und sind unkorrigiert. Die differentialkalorimetrischen Messungen erfolgten an dem Gerät DSC 7 von Perkin-Elmer.

Die UV/Vis-Spektren wurden in Dichlormethan mit einem Zeiss MCS 320/340-Spektrometer und die IR-Spektren als KBr-Preßlinge oder in reiner Phase mit einem Beckman Acculab 4-Spektrometer aufgenommen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an den Bruker-Geräten AM 400 und AC 200 gemessen. Zur Registrierung der EI-Massenspektren diente ein Varian MAT CH7A (Direkteinlaß, 70 eV Ionisierungsenergie). Die FD-Massenspektren wurden an einem MAT 95 der Firma Finnigan gemessen (Emitterheizrate 10 mA/min, Saugspannung 3-5 kV, Beschleunigungsspannung 5 kV). Zur GPC-Untersuchung diente das Gerät HILDA 2 der Firma PSS (THF, drei 60 cm-Säulen: 5μ , $100\text{ Å}/5\mu$, $100\text{ Å}/5\mu$, 500 Å , UV-Detektion bei 260 nm).

2-Alkoxy-4-methylbenzaldehyd (2a-m)

Die Ausgangsverbindung *2-Hydroxy-4-methylbenzaldehyd* (**1**) ist nach einer Literaturvorschrift [13,14] aus *m*-Kresol in einer Ausbeute von 80% zugänglich. Farblose Nadeln, Schmp. 61 °C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,35 (s, 3H, CH₃), 6,80 (s, 1H, 3-H), 6,85 (d, 1H, 5-H), 7,40 (d, 1H, 6-H), 9,80 (s, 1H, CHO), 11,00 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22,1 (CH₃), 117,7 (C-3), 118,8 (C-1), 121,1 (C-5), 133,5 (C-6), 148,8 (C-4), 161,8 (C-2), 195,7 (CO).

Allgemeine Vorschrift zur Alkylierung

Variante A: 13,62 g (0,1 mol) **1** werden in 200 ml wasserfreiem Aceton gelöst und mit 0,12 mol Bromalkan, 27,6 g (0,2 mol) Kaliumcarbonat und einer Spatelspitze Kaliumiodid versetzt. Nach 32-48 h Rückfluß Kochen wird heiß filtriert, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen und mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung bis zur Neutralität gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und von den flüchtigen Anteilen befreit. Der Rückstand aus Rohprodukt **2** wird im Vakuum bei ca. 0,1 Torr destilliert oder umkristallisiert.

Variante B: Anstelle von Bromalkan/Kaliumiodid setzt man direkt 0,12 mol Iodalkan ein und erhitzt 4-6 h unter Rückfluß in wasserfreiem Cyclohexanon. Bei der Destillation an einer Vigreux-Kolonnen wird zunächst das Cyclohexanon bei Normaldruck entfernt und danach **2** im Vakuum erhalten.

Variante C: 13,62 g (0,1 mol) **1** und 6,60 g (0,12 mol) Ätzkali werden mit 0,84 g (2 mmol) Aliquat 336 zehn min auf 85 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 35 °C werden 0,1 mol Bromalkan zugegeben und die Reaktionsmischung 5 h bei 35-85 °C gerührt. Das in Dichlormethan aufgenommene Rohprodukt **2** wird an einer Kieselgelsäule (15 × 5 cm) mit Dichlormethan als Laufmittel vom Phasentransferkatalysator abgetrennt und zur weiteren Reinigung destilliert oder umkristallisiert.

2-Methoxy-4-methylbenzaldehyd (2a)

Methode B, farblose Nadeln, Schmp. 41 °C (aus Hexan), Ausb. 6,46 g (43%) [15].

2-Ethoxy-4-methylbenzaldehyd (2b)

Methode A, farbloses Öl, Sdp. 65 °C (0,05 Torr), Ausb. 6,73 g (41%).

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹, 1665, 1585, 1240, 1030, 800.

MS (70 eV): m/z (%) = 164 (46, M⁺), 135 (100, M⁺-C₂H₅).

C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Ber.	C 73,15	H 7,37
(164,2)	Gef.	C 72,84	H 7,02

4-Methyl-2-propyloxybenzaldehyd (2c)

Methode A, farbloses Öl, Sdp. 75 °C (0,15 Torr), Ausb. 9,80 g (55%).

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1660 cm⁻¹, 1590, 1250, 805.

MS (70 eV): m/z (%) = 178 (37, M⁺), 136 (49, M⁺-C₃H₆), 135 (100, M⁺-C₃H₇).

C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Ber.	C 74,13	H 7,92
(178,2)	Gef.	C 74,13	H 7,92

2-Butyloxy-4-methylbenzaldehyd (2d)

Methode A, farbloses Öl, Sdp. 95 °C (0,1 Torr), Ausb. 15,19 g (79%).

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1665 cm⁻¹, 1590, 1250, 800.

MS (70 eV): m/z (%) = 192 (34, M⁺), 136 (64, M⁺-C₄H₈), 135 (100, M⁺-C₄H₉).

C ₁₂ H ₁₆ O ₂	Ber.	C 74,97	H 8,39
(192,3)	Gef.	C 74,92	H 8,33

2-Hexyloxy-4-methylbenzaldehyd (2e)

Methode A, farbloses Öl, das im Kühlschrank erstarrt, Sdp. 118 °C (0,1 Torr), Ausb. 18,50 g (84%).

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1675 cm⁻¹, 1600, 1255, 810.

MS (70 eV): m/z (%) = 220 (31, M⁺), 136 (100, M⁺-C₆H₁₂).

C ₁₄ H ₂₀ O ₂	Ber.	C 76,36	H 9,09
(220,3)	Gef.	C 76,35	H 9,11

4-Methyl-2-octyloxybenzaldehyd (2f)

Methode A, farbloses Öl, das im Kühlschrank erstarrt, Sdp. 120 °C (0,1 Torr), Ausb. 16,14 g (65%).

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1665 cm⁻¹, 1590, 1245, 800.

MS (70 eV): m/z (%) = 248 (25, M⁺), 136 (100, M⁺-C₈H₁₆), 135 (58, M⁺-C₈H₁₇).

C ₁₆ H ₂₄ O ₂	Ber.	C 77,38	H 9,74
(248,4)	Gef.	C 77,42	H 9,96

2-Dodecyloxy-4-methylbenzaldehyd (2g)

Methode B, farblose Kristalle, Schmp. 38 °C, Sdp. 192 °C (0,8 Torr), Ausb. 25,27 g (83%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1670 cm⁻¹, 1600, 1255, 810.

MS (70 eV): m/z (%) = 304 (37, M⁺), 136 (100, M⁺-C₁₂H₂₄).

C ₂₀ H ₃₂ O ₂	Ber.	C 78,90	H 10,59
(304,5)	Gef.	C 78,86	H 10,49

2-(2-Ethoxyethoxy)-4-methylbenzaldehyd (2h)

Methode C, farblose Kristalle, Schmp. 28 °C, Ausb. 15,6 g (75%).

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1670 cm⁻¹, 1600, 1255, 1120, 810.

MS (70 eV): m/z (%) = 208 (4, M⁺), 136 (64, M⁺-C₄H₈O), 135 (82, M⁺-C₄H₉O), 45 (100, C₂H₅O⁺).

C ₁₂ H ₁₆ O ₃	Ber.	C 69,21	H 7,74
(208,3)	Gef.	C 69,39	H 7,52

4-Methyl-2-(1,4,7,10-tetraoxadecyl)benzaldehyd (2i)

Methode C, farbloses Öl, Ausb. 9,12 g (34%).

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1665 cm⁻¹, 1595, 1255, 1110, 810.

MS (70 eV): m/z (%) = 268 (<1%, M⁺), 45 (100, C₂H₅O⁺).

C ₁₄ H ₂₀ O ₅	Ber.	C 62,67	H 7,51
(268,3)	Gef.	C 62,49	H 7,32

2-Benzoyloxy-4-methylbenzaldehyd (2j)

Methode C, farblose Kristalle, Schmp. 81 °C (aus Ether), Ausb. 20,19 g (84%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1665 cm⁻¹, 1600, 1250, 1110, 1015, 810.

MS (70 eV): m/z (%) = 226 (7, M⁺), 91 (100, C₇H₇⁺).

C ₁₅ H ₁₄ O ₂	Ber.	C 79,62	H 6,24
(240,3)	Gef.	C 79,64	H 6,23

2-(4'-Cyanobenzyloxy)-4-methylbenzaldehyd (2k) [12]

Methode C, farblose Kristalle, Schmp. 133-134 °C (aus Hexan/Trichlormethan), Ausb. 18,1 g (72%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1670 cm^{-1} , 1600, 1255, 815.

MS (70 eV): m/z (%) = 251 (18, M^+), 116 (100, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}^+$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Ber.	C 76,48	H 5,21	N 5,57
(251,3)	Gef.	C 76,74	H 5,16	N 5,60

4-Methyl-2-(4'-methylbenzyloxy)benzaldehyd (2l)

Methode C, farblose Kristalle, Schmp. 61 °C (aus Ether/Hexan), Ausb. 12,98 g (54%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1675 cm^{-1} , 1605, 1260, 815.

MS (70 eV): m/z (%) = 240 (6, M^+), 105 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Ber.	C 79,97	H 6,71
(240,3)	Gef.	C 79,84	H 6,73

1,4-Bis(2-formyl-5-methylphenoxy)methylbenzol (2m)

6,80 g (50,0 mmol) **1** und 3,40 g (60 mmol) Ätzkali werden 30 min auf 60 °C erhitzt, bevor man bei 40 °C Badtemperatur eine Lösung von 6,60 g (25,0 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)benzol in 30 ml Dichlormethan und 0,40 g (1,0 mmol) Aliquat 336 hinzugibt. Nach 3 h Rühren bei 40 °C wird heiß filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Filtration über eine Kieselgelsäule (7 × 5 cm) mit Trichlormethan liefert das Rohprodukt, das zunächst aus Ether und danach aus Trichlormethan umkristallisiert wird. Man isoliert farblose Kristalle, die bei 162 °C schmelzen; Ausb. 3,49 g (37%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1665 cm^{-1} , 1600, 1265, 820, 805.

MS (70 eV): m/z (%) = 374 (<1%, M^+), 238 (30, $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$), 107 (58), 104 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$	Ber.	C 76,99	H 5,92
(374,4)	Gef.	C 76,61	H 5,92

(E)-2-Alkoxy-N-aryl-4-methylbenzaldehyde (3a-m)**Allgemeine Vorschrift**

Variante A: 4,65 g (0,05 mol) frisch destilliertes Anilin und 0,05 mol Aldehyd **2a-m** werden in 35 ml wasserfreiem Ethanol unter Luftausschluß über Nacht gerührt. Die flüchtigen Anteile werden bei 0,1 Torr und 30 °C entfernt und der feste Rückstand durch Umkristallisieren gereinigt. Flüssige Produkte lassen sich häufig am Vakuum (1 Torr) nicht ohne Zersetzung destillieren.

Variante B: 4,65 g (0,05 mol) Anilin und 0,05 mol Aldehyd **2a-m** werden 24 h bei 40 °C kräftig gerührt, wobei von Zeit zu Zeit das Reaktionswasser durch Anlegen eines Vakuums von 0,1 Torr entfernt wird. Die Vollständigkeit der Reaktion kann IR-spektroskopisch an Hand der Carbonylbande der Aldehyde verfolgt werden. Am Ende der Umsetzung werden die flüchtigen Anteile bei 0,1 Torr abgezogen. Ölige Produkte sollten direkt weiterverarbeitet werden, Feststoffe können aus dem jeweils angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert werden. Die Ausbeuten bei Methode B sind meist höher als bei Methode A.

(E)-2-Methoxy-4-methyl-N-phenylbenzaldehyd (3a)

Methode B, viskoses Öl, das sich oberhalb von 200 °C zersetzt, Ausb. 10,48 g (93%).

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1600 cm^{-1} , 1580, 1260, 1150.

MS (70 eV): m/z (%) = 225 (16, M^+), 133 (77, $\text{M}^+ - \text{NHC}_6\text{H}_5$), 105 (58), 93 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$	Ber.	C 79,97	H 6,71	N 6,22
(225,3)	Gef.	C 79,81	H 6,91	N 6,44

(E)-2-Ethoxy-4-methyl-N-phenylbenzaldehyd (3b)

Methode A, gelbliche Kristalle, Schmp. 91 °C (aus Pentan), Ausb. 10,65 g (89%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1590, 1565, 1250, 755.

MS (70 eV): m/z (%) = 239 (16, M^+), 147 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$	Ber.	C 80,30	H 7,16	N 5,85
(239,3)	Gef.	C 80,22	H 7,27	N 6,01

(E)-4-Methyl-N-phenyl-2-propyloxybenzaldehyd (3c)

Methode A, gelbliche Kristalle, Schmp. 85 °C (aus Ethanol), Ausb. 11,15 g (88%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1590 cm^{-1} , 1565, 1250, 755.

MS (70 eV): m/z (%) = 253 (9, M^+), 161 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}$	Ber.	C 80,60	H 7,56	N 5,53
(253,3)	Gef.	C 80,70	H 7,64	N 5,61

(E)-2-Butyloxy-4-methyl-N-phenylbenzaldehyd (3d)

Methode B, gelbliche Kristalle, Schmp. 35 °C (aus Pentan), Ausb. 7,89 g (59%).

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1595 cm^{-1} , 1570, 1250, 755.

MS (70 eV): m/z (%) = 267 (6, M^+), 175 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$), 161 (84), 105 (76), 93 (99, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}$	Ber.	C 80,86	H 7,92	N 5,24
(267,4)	Gef.	C 80,99	H 7,79	N 5,10

(E)-2-Hexyloxy-4-methyl-N-phenylbenzaldehyd (3e)

Methode B, gelbliche Kristalle, Schmp. 35 °C (aus Pentan), Ausb. 14,03 g (95%).

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1600 cm^{-1} , 1580, 1255, 1155, 755.

MS (70 eV): m/z (%) = 295 (4, M^+), 203 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$), 105 (79).

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}$	Ber.	C 81,31	H 8,53	N 4,74
(295,4)	Gef.	C 80,93	H 8,03	N 5,01

(E)-4-Methyl-2-octyloxy-N-phenylbenzaldehyd (3f)

Methode A, gelbe Kristalle, Schmp. 22 °C (aus Ethanol), Ausb. 13,59 g (84%).

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1600 cm^{-1} , 1580, 1255, 755.

MS (70 eV): m/z (%) = 323 (8, M^+), 231 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}$	Ber.	C 81,69	H 9,04	N 4,33
(323,5)	Gef.	C 81,60	H 9,22	N 4,29

(E)-2-Dodecyloxy-4-methyl-N-phenylbenzaldehyd (3g)

Methode B, viskoses Öl, Ausb. 18,90 g (~100%). Beim Versuch der Vakuumdestillation tritt oberhalb von 160 °C Zersetzung ein.

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1610 cm^{-1} , 1575, 1260, 695.

MS (70 eV): m/z (%) = 379 (5, M^+), 287 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$), 105 (59).

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{NO}$	Ber.	C 82,27	H 9,83	N 3,69
(379,6)	Gef.	C 81,54	H 9,04	N 4,08

(E)-2-(2-Ethoxyethoxy)-4-methyl-N-phenylbenzaldimin (**3h**)

Methode B, viskoses Öl, das sich bei ca. 170 °C zersetzt, Ausb. 14,10 g (~100%).

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1605 cm⁻¹, 1585, 1265, 1115.

MS (70 eV): m/z (%) = 283 (5, M⁺), 93 (100, C₆H₅NH₂⁺).

C ₁₈ H ₂₁ NO ₂	Ber.	C 76,30	H 7,47	N 4,94
(283,4)	Gef.	C 76,40	H 7,36	N 5,18

(E)-4-Methyl-N-phenyl-2-(1,4,7,10-tetraoxadecyl)benzaldimin (**3i**)

Methode B, viskoses Öl, das sich bei ca. 150 °C zersetzt, Ausb. 17,10 g (~100%).

IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1600 cm⁻¹, 1580, 1260, 1110.

MS (70 eV): m/z (%) = 343 (<1, M⁺), 211 (13), 77 (30), 45 (100, C₂H₅O⁺).

C ₂₀ H ₂₅ NO ₄	Ber.	C 69,95	H 7,34	N 4,08
(343,4)	Gef.	C 69,80	H 7,12	N 4,44

(E)-2-Benzoyloxy-4-methyl-N-phenylbenzaldimin (**3j**)

Methode B, farblose Kristalle, Schmp. 83 °C (aus Ethanol), Ausb. 14,32 g (95%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1610 cm⁻¹, 1585, 1285, 700.

MS (70 eV): m/z (%) = 301 (5, M⁺), 209 (57, M⁺-C₆H₅NH), 208 (41), 91 (100, C₇H₇⁺).

C ₂₁ H ₁₉ NO	Ber.	C 83,69	H 6,36	N 4,65
(301,4)	Gef.	C 83,71	H 6,34	N 4,65

(E)-N-(4-Chlorphenyl)-2-(4-cyanobenzoyloxy)-4-methylbenzaldimin (**3k**)

Methode A; an Stelle von Anilin wird 4-Chloranilin eingesetzt, wobei man 5 h auf 75 °C erhitzt; farblose Kristalle, Schmp. 124 °C (aus Ethanol), Ausb. 17,14 g (95%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1590 cm⁻¹, 1250, 810.

MS (70 eV): m/z (%) = 362/360 (3, M⁺, Cl-Muster), 234 (100, M⁺-NHC₆H₄Cl), 116 (63, CH₂C₆H₄CN⁺).

C ₂₂ H ₁₇ N ₂ ClO	Ber.	C 73,24	H 4,75	N 7,76	Cl 9,83
(360,8)	Gef.	C 73,34	H 4,89	N 7,85	Cl 9,86

(E)-4-Methyl-N-phenyl-2-(4-methylbenzoyloxy)-benzaldimin (**3l**)

Methode A, gelbliche Kristalle, Schmp. 60 °C (aus Ethanol), Ausb. 14,04 g (89%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1605 cm⁻¹, 1580, 1255, 815.

MS (70 eV): m/z (%) = 315 (4, M⁺), 223 (41, M-C₆H₅NH), 222 (27), 105 (100).

C ₂₂ H ₂₁ NO	Ber.	C 83,78	H 6,71	N 4,44
(315,4)	Gef.	C 83,83	H 6,78	N 4,37

N,N'-Bis(4-chlorphenyl)-1,4-bis(2-imino-5-methylphenoxy-methyl)benzol (**3m**)

3,00 g (8,0 mmol) **2m** und 2,05 g (16,0 mmol) 4-Chloranilin werden in 170 ml wasserfreiem Ethanol 3 h zum Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich 4,50 g (95%) farblose Kristalle aus, die aus Ethanol umkristallisiert werden können. Schmp. 211 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1615 cm⁻¹, 1275, 845.

MS (70 eV): m/z (%) = 596/594/592 (<1%, M⁺), 349 (28), 348 (25), 347 (71), 244 (31), 228 (25), 222 (27), 221 (100), 216 (43), 111 (31).

C ₃₆ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O ₂ Ber.	C 72,85	H 5,09	N 4,72
(593,6) Gef.	C 72,70	H 5,24	N 4,82

Polykondensation der Aldimine (**3a-i**)

Allgemeine Vorschrift

Eine Lösung von 6,73 g (60,0 mmol) Kalium-tert-butylat in 200 ml frisch über Calciumhydrid destilliertem DMF wird unter Durchleiten von trockenem Stickstoff auf 80 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren tropft man innerhalb von 20 min 30 mmol **3a-i** in 50 ml wasserfreiem DMF zu. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wird bei 75-80 °C gerührt, auf 5 °C abgekühlt und so langsam mit 350 ml Wasser versetzt, daß die Temperatur 5 °C nicht überschreitet. Die Farbe schlägt dabei nach Orangefarben um, und ein Niederschlag beginnt sich auszuscheiden. Nach 12 h bei 5 °C saugt man das Produkt ab. Bei der Behandlung mit Methanol und anschließend mit Aceton werden Verunreinigungen und geringfügige niedermolekulare Anteile von **4** (n=1,2) herausgelöst. Das zurückbleibende orange gefärbte Pulver stellt die Oligo- und Poly(1,4-phenylenethenylen) **4a-i** dar. Neben der Aldimino-Endgruppe erkennt man in der ¹H-NMR-Spektroskopie oft einen kleinen Anteil an Formyl-Endgruppen, der auf eine Hydrolyse bei der Aufarbeitung zurückgeht. Zur völlig einheitlichen Hydrolyse kann man anschließend an die Zugabe von 150 ml Wasser noch langsam unter Rühren 150 ml 10%ige Salzsäure hinzugeben. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit 500 ml Wasser gewaschen und zweimal mit je 250 ml Methanol und 200 ml Aceton digeriert. (Gegebenenfalls kann noch mit absolutem THF extrahiert werden). Nach dem Trocknen im Hochvakuum bleiben die orange gefärbten Oligo- bzw. Poly(1,4-phenylenethenylen) **5a-i** zurück. Die Umsätze von **3a-i** liegen stets bei 100%. Die in Tabelle 3 angegebenen Ausbeuten betreffen die in Methanol und Aceton unlöslichen Anteile. (Die Prozentwerte beziehen sich dabei auf die Repetitionseinheiten).

Tabelle 3 Elementaranalysen von **4a-i** (%-Anteile)

4	Repetitions- einheit Formel	Ber.		Gef.	
		C	H	C	H
a	C ₉ H ₈ O	81,79	6,10	77,82	6,21
b	C ₁₀ H ₁₀ O	82,16	6,90	81,85	6,90
c	C ₁₁ H ₁₂ O	82,46	7,55	82,20	7,49
d	C ₁₂ H ₁₄ O	82,72	8,10	82,36	8,07
e	C ₁₄ H ₁₈ O	83,12	8,97	81,87	8,37
f	C ₁₆ H ₂₂ O	83,43	9,63	83,15	9,53
g	C ₂₀ H ₃₀ O	83,86	10,55	83,49	10,51
h	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	75,76	7,42	75,77	7,97
i	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	67,18	7,25	66,92	7,68

Die Elementaranalysen beweisen die hohe Reinheit der Substanzen, die offensichtlich nicht zu Lösungsmitelein-schlüssen neigen. Für die Ethoxyverbindung **4b** erhielten wir beispielsweise:

Ber. für n = 7 d.h. C ₈₆ H ₈₇ NO ₈	C 81,81	H 6,95	N 1,11
n = 8 d.h. C ₉₆ H ₉₇ NO ₉	C 81,84	H 6,94	N 0,99
Gef.	C 81,85	H 6,90	N 0,98

Die Zusammenstellung der Analysenwerte in Tabelle 4 zeigt, daß sich die Endgruppen, abgesehen von der kurzen Hauptkette bei **4a**, nicht bemerkbar machen.

Tabelle 4 Oligo- und Poly(2-alkoxy-1,4-phenylenethenyl)en **4/5a-i**

4/5	2-...	Reaktionsdauer bei 75-80°C [h]	%-Ausbeute (in Methanol und Aceton unlöslicher Teil)	Zersetzungstemperatur [°C]
a	methoxy	1,25	95	>340
b	ethoxy	2,3	59	340
c	propyloxy	2,3	64	340
d	butyloxy	2,3	51	280
e	hexyloxy	1,25	96	>280
f	octyloxy	2,3	65	285
g	dodecyloxy	2,4	94	>280
h	2-ethoxyethoxy	1,3	79	280
i	1,4,7,10-tetraoxadecyl	1,3	79	260

Herstellung der Benzo[b]furane (**6**)

6-Methyl-2-phenylbenzo[b]furan (**6j**)

Zu 3,38 g (30,0 mmol) Kalium-tert-butyilat in 150 ml wasserfreiem DMF tropft man unter Stickstoff bei 75°C 4,52 g (15,0 mmol) **3j** in 50 ml DMF. Nach 1 h bei 85°C kühlt man auf 5°C ab und gibt 200 ml Wasser und 20 ml 10%-ige Salzsäure zu. Es fällt ein blaßgelber Niederschlag aus, der mit Methanol extrahiert und aus Aceton umkristallisiert wird. Ausb. 1,43 g (46%) Nadeln, Schmp. 137°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1490 cm⁻¹, 1450, 1295, 1130, 1025, 920, 830, 770, 695.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 21,7 (CH₃), 101,2 (C-3), 111,4 (C-7), 120,3 (C-4), 124,3 (C-5), 124,7 (o-C, Phenyl), 126,7 (C-3a), 128,2 (p-C, Phenyl), 128,7 (m-C, Phenyl), 130,7 (i-C, Phenyl), 134,5 (C-6), 155,4 (C-2), 155,4 (C-7a).

MS (70 eV): m/z (%) = 208 (100, M⁺), 207 (38, M⁺-H), 178 (12).

C ₁₅ H ₁₂ O	Ber.	C 86,51	H 5,81
(208,3)	Gef.	C 86,63	H 5,74

4-(6-Methylbenzofuran-2-yl)benzonitril (**6k**)

Zu einer Lösung von 3,60 g (10,0 mmol) **3k** in 150 ml wasserfreiem DMF gibt man unter Stickstoff 1,08 g (20,0 mmol) Natriummethylat, rührt 24 h bei Raumtemperatur und gießt dann das Reaktionsgemisch auf 400 ml zerstoßenes Eis. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Man isoliert 2,04 g (88%) farblose Kristalle, Schmp. 174°C [12].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2190 cm⁻¹, 1580, 900, 830, 810.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,49 (s, 3H, CH₃), 7,07 (d, 1H, 5-H), 7,07 (s, 1H, 3-H), 7,31 (s, 1H, 7-H), 7,46 (d, 1H, 4-H), 7,66/7,86 (AA'BB', 4H, Aryl).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21,7 (CH₃), 104,3 (C-3), 111,4/111,6 (C-7/Cq, Phenyl), 118,6 (CN), 121,0 (C-4), 125,0 (C-5), 125,0/132,6 (CH, Phenyl), 126,3 (C-3a), 134,8 (C-6), 136,1 (Cq, Phenyl), 153,1 (C-2), 155,9 (C-7a).

MS (70 eV): m/z = 233 (100, M⁺).

Umsetzung von **3l** und **3m** mit Kalium-tert-butyilat/DMF

Die Siegrist-Bedingungen (wie für die Umsetzungen **3a-i** → **4/5a-i**) führen bei **3l** zu einem unlöslichen, unschmelzbaren, orangefarbenen Polymer (Ausbeute: 95%), das an beiden Methylgruppen und der OCH₂-Gruppe Kondensationsreaktionen eingegangen ist. Die genaue Struktur ist unbekannt.

Bei **3m** entsteht auf diese Weise ein Produkt **7m**, das nach drei Extraktionen mit Methanol, Aceton und Chloroform die Zusammensetzung (C₂₄H₁₈O₂)_n aufweist. Die Ausbeute des unlöslichen, orangefarbenen Pulvers, das sich oberhalb von 340°C zersetzt, beträgt 90%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1600 cm⁻¹, 1495, 1420, 1265, 815.

(C ₂₄ H ₁₈ O ₂) _n	Ber.	C 85,18	H 5,36
(338,4) _n	Gef.	C 84,89	H 5,37

Literatur

- [1] H.-H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiß, Z. Chem. **27** (1987) 126 und dort zit. Lit.
- [2] H. Meier, Angew. Chem. **104** (1992) 1425; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **31** (1992) 1399 und dort zit. Lit.
- [3] R. A. Wessling, J. Polym. Sci. Polym. Symp. **72** (1985) 55 und dort zitierte Patente
- [4] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, Makromol. Chemie, Rapid. Commun. **11** (1990) 375
- [5] U. Scherf, Synth. Met. **47** (1992) 361
- [6] M. Brenda, A. Greiner, W. Heitz, Makromol. Chem. **191** (1990) 1083
- [7] A. Greiner, W. Heitz, Polym. Prepr. **32** (1991) 333
- [8] A. E. Siegrist, Helv. Chim. Acta **50** (1967) 906
- [9] H. Kretzschmann, H. Meier, Tetrahedron Lett. **32** (1991) 5059
- [10] Vgl. aber G. Koßmehl, A. Yaridjanian, Makromol. Chem. **182** (1981) 3419
- [11] H. Meier, H. Kretzschmann, M. Lang, W. Fraß, C. Abrecht, K. März, J. Prakt. Chem. ...
- [12] Vgl. W. Sahm, E. Schinzel, P. Jürgens, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 523
- [13] G. Casiraghi, G. Gasnati, G. Puglia, G. Sartori, G. Terenghi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1980**, 1862
- [14] Vgl. H. Gross, A. Rieche, G. Matthey, Chem. Ber. **96** (1963) 308
- [15] Vgl. S. S. Misra, S. C. Kushwaha, J. Indian Chem. Soc. **52** (1975) 564; Chem. Absr. **83** (1975) 205880

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. Herbert Meier,

Universität Mainz, Institut für Organische Chemie

J.-J. Becherweg 18-22

D-55099 Mainz