2,5-Dialkoxysubstituierte Oligo- und Poly(1,4-phenylenethenylen)e

H. Kretzschmann und H. Meier

Mainz, Institut für Organische Chemie der Universität

Eingegangen am 13. April 1993

2,5-Dialkoxy Substituted Oligo- and Poly(1,4-phenyleneethenylene)s

Abstract. O-Alkylation and regioselective Rieche formylation of 2-methylhydroquinone (1) yields the 2,5-dialkoxy-4methylbenzaldehydes **4a–j**. The corresponding azomethines **5a–j** enter in a strongly alkaline medium a selfcondensation reaction leading to the title compounds 6/7a-j. These conjugated oligomers and polymers possess highly regular structures with exclusively (*E*)-configurated double bonds. GPC, IR, ¹H-, ¹³C-NMR and MS-FD measurements were used for their characterization. Somewhat different results were obtained for the similarly prepared Schiff base **51** which contains chlorine substituents in the side chains. Cleavage of hydrogen chloride leads not only to unsaturated alkoxy groups; additionally, cyclization reactions ($51 \rightarrow 81$) are observed.

Zur Herstellung von Oligo- und Poly(2,5-dialkoxy-1,4phenylenethenylen)en nach der Polykondensationsmethode [1] benötigt man die entsprechend substituierten 4-Methylbenzaldehyde. Da die Rieche-Formylierung von 2-Methylhydrochinon (1) keine befriedigenden Ausbeuten liefert [2-4], haben wir 1 zunächst in die Hydrochinondiether 3a-j überführt und dann formyliert. Die Umsetzung mit Dichlormethylmethylether ergibt mit Ausbeuten zwischen 52 und 87 % die Aldehyde 4a-j. Als Katalysator können dabei Lewissäuren wie Zinn- oder Titantetrachlorid eingesetzt werden. Der elektrophile Angriff erfolgt mit hoher Regioselektivität in der 5-Position von 3a-j. Während die 6-Stellung überhaupt nicht reagiert, beobachtet man in ganz geringem Umfang noch eine Formylierung an der sterisch ungünstigen Position C-3.

Mit Anilin erhält man aus 4a-j die Schiffschen Basen 5a-j (Ausb. 84–100 %), die dann im alkalischen Medium (Kalium-tert-butylat/DMF) eine quantitative Selbstkondensation zu den all-trans-konfigurierten Oligound Poly(1,4-phenylenethenylen)en 6a-j eingehen. Die Phenylimino-Endgruppe kann in Gegenwart von 10% iger Salzsäure durch die Formyl-Endgruppe ersetzt werden (Schema 1).

Alkyliert man 2-Methylhydrochinon (1) mit 2-Chlorethanol, dann erhält man die Verbindung **3k**, die nach Chlorierung zu **3l** bei der Rieche-Formylierung den Aldehyd **4l** liefert. Das entsprechende Azomethin **5l** bildet bei der alkalischen Kondensationsreaktion ein kaum lösliches Polymer **8l**. Die Elementaranalyse beweist die Abspaltung der Chlorsubstituenten. Die ¹H-NMR-Signale sprechen zusammen mit den FD-Massenspektren der niedrigen Oligomeren für Vinylether-Seitenketten. Daneben findet man aber auch Signale, die auf O-CH₂-CH₂-Gruppen zurückgehen, was durch einen elektrophilen Angriff an olefinischen und/oder aromatischen Zentren erklärt werden kann. In Schema 2 sind für **81** drei mögliche Repetitionseinheiten A, B und C angegeben. Die elektrophilen Substitutionen können aber auch intermolekular stattfinden und so zu vernetzten Polymeren führen. Der hohe Anteil an völlig unlöslichen Bestandteilen scheint dafür zu sprechen (Schema 2).

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Vorstufen **4a–j**, l und **5a–j**, l sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Bei der Charakterisierung der Oligo- und Polymeren **6/7a-j** haben wir uns auf die in Aceton unlöslichen Anteile beschränkt (Tabelle 2).

Die Verlängerung der Alkoxyseitenketten bewirkt wie bei den entsprechenden monosubstituierten Verbindungen [5, 6] eine Verbesserung der Löslichkeit und damit eine Verlängerung der Hauptkette. Die mittleren Kettenlängen \overline{n} in Tabelle 5 wurden durch Endgruppenbestimmung in der ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Sie zeigen ein Maximum bei der Dipropyloxy-Verbindung **6c.** Noch längere oder verzweigte Reste in 5-Position schirmen die Methylgruppe zu stark ab und erschweren damit die Reaktion [6]. Im Gegensatz zu **6a, b**, wo der Kettenabbruch durch Fällung erfolgt, spielt bei **6d/d'** und den übrigen Systemen mit längeren Haupt- und Seitenketten auch die Reaktionszeit für \overline{n} eine Rolle. Die Aktivierung der endständigen CH₃-Gruppe durch die

ton in 6 bei $\delta = 8,90$ bzw. das Formylproton in 7 bei $\delta =$

Der NMR-spektroskopisch bestimmte Mittelwert \overline{n} besagt nichts über die Oligomerenverteilung, zumal letztere von einer Gaußverteilung stark abweichen könnte.

Wir haben daher den in THF löslichen Anteil von 6c mit

der Gelpermeationschromatographie untersucht (Ab-

bildung 1). Die THF-Lösung enthält im Vergleich zur

CDCl₃-Lösung etwas weniger höhermolekulare Anteile.

Die in Abb. 1a auftretenden Maxima der Elutionskurve



10.45.

D	C ₂ H ₅	g	C ₆ H ₁₃
c	C ₃ H ₇	h	C ₈ H ₁₇
d	C4H9	i	C ₁₆ H ₃₃
e	CH2-CH(CH3)2	j l	(CH2)2-OC2H5

Schema 1

Iminofunktion am anderen Kettenende nimmt mit der Entfernung beider Gruppen ab; für den mesomeren Effekt ist sicherlich das Überschreiten der effektiven Konjugationslänge $\overline{n} \approx 8$ entscheidend [5].

Tabelle 1 Ausgewählte ¹H- und ¹³C-NMR-Daten (Resonanzbereiche) der Aldehyde **4a–j**, **l** und der Azomethine **5a–j**, **l** (δ-Werte in CDCl₃)

Verbin- dung	CHO/CHN	C-1	C-2	CH-3	C-4	C-5	CH-6	4-CH ₃	OCH _{2/3}
4a–j, l	10,37–10,48 188,8–189,6	_ 122,7–123,6	- 155,4–156,5	6,76–6,80 107,5–109,1	_ 136,5–137,1	_ 151,1–151,9	7,18–7,22 114,6–116,4	2,24–2,29 17,1–17,3	3,59–4,29 55,7–79,1
5a–j, l	8,87–8,93 155,7–156,7	_ 122,5–123,6	- 153,3–155,8	6,76–6,80 107,6–109,4	- 132,3-132,9	- 151,5–152,0	7,56–7,63 114,4–116,5	2,27–2,31 16,7–17,0	3,65–4,31 55,8–79,3
	C _i	o-CH	m-CH	p-CH	(Phenylimin	ogruppe)			
	- 152,9–153,3	~7,2 121,0	7,37–7,40 129,0–129,1	~7,2 125,3–125,7					

 Tabelle 2 Oligo- und Poly(2,5-dialkoxy-1,4-phenylenethenylen)e

 6a-j

	Reaktions- temperatur [°C]	Reaktions- dauer [h]	Aus- beute [%]	Schmelz- bereich [°C]	mittlere Kettenlänge n
a	75	2	~ 100	300-330 (Z)	ca. 5 ^{a)}
b	75–85	2	$\sim \! 100$	> 340 (Z)	8–9
с	75	2	87	> 340 (Z)	29-30
đ	75	3	91	> 340 (Z)	9–10
d	′ 80	5	87	> 340 (Z)	15-16
е	75	2	92	300-340 (Z)	8–9
f	65-85	2	81	340 (Z)	8–9
g	40	0,25	95	165-225	6–7
g	′ 80–90	2	${\sim}100$	180-280	8–9
ĥ	85	2	97	190-235	12
i	65-100	1	$\sim \! 100$	115-130	8
j	80–90	1	84	265–320 (Z)	27

^{a)} Bei dem extrem schwer löslichen **6a** wurde \overline{n} aus der MS-FD-Messung bestimmt.

 $I/I_0 = f(V)$ können mit Hilfe der MS-FD-Messung bestimmten n-Werten zugeordnet werden (n = 4, 5, ..., 12). Für die kleinen Elutionsvolumina V haben wir eine Extrapolation der Kurve V = f(n) angefertigt, die zu dem Grenzwert V = 35 ml führt und außerdem die Veränderung der Steigung V' = f'(n) berücksichtigt. Von der letzten exakt ermittelbaren Steigung für n = 12 (punktierte Linie in Abb. 1b) nimmt |V'| monoton ab. Unter Berücksichtigung des Extrapolationsfehlers kommt man zu n-Werten bis ca. n = 50.

Wie problematisch eine GPC-Eichung mit Polymethylmethacrylat (PMMA) für die Untersuchung eines kettensteifen Polymers ist, zeigt Abbildung 2. Die Gerade a) gibt für **6c** die berechnete Zunahme der Molmasse M mit wachsendem n an. In Kurve b) sind für n = 4, 5, ..., 12 die M_W-Werte eingetragen, die mit Hilfe der





PMMA-Eichung erhalten wurden. Man erkennt, daß bei n = 12 der M_W-Wert um etwa 100 % zu hoch liegt. Bei noch längeren Ketten wird der Fehler immer größer. Man kann davon ausgehen, daß die PMMA-Eichung, aber auch die Polystyrol-Eichung im GPC von kettensteifen Polymeren zu viel zu hohen Molekularmassen führt [7].

Die Charakterisierung der Oligomeren in der FD-Massenspektroskopie läßt sich anhand der Molekülionen bzw. der M²⁺- und M³⁺-Ionen bis höchstens n = 14 durchführen. In den IR-Spektren in KBr erkennt man als wesentliches Strukturmerkmal die "out-of-plane"-Deformationsschwingungen der (*E*)-konfigurierten olefinischen Gruppen bei 965 \pm 5 cm⁻¹.



Abb. 1 a) GPC-Kurve: I/I_0 (willkürliche Skala) in Abhängigkeit der Elutionsvolumina V

b) Elutionsvolumina in Abhängigkeit von der Kettenlänge n (Extrapolation auf V = 35 ml für $I/I_0 = 0$).



Abb. 2 Molekularmassen von Oligo(2,5-dipropyloxy-1,4phenylenethenylen) (**6c**) in Abhängigkeit der Kettenlänge n a) berechnete Gerade

b) aus der GPC ermittelte Kurve (PMMA-Eichung)

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Schmelzpunktapparat gemessen und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren als KBr-Preßlinge oder in reiner Phase erfolgte mit einem Beckman Acculab 4-Spektrometer. Die ¹H- und ¹³C-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) und zur Aufnahme der FD-Massenspektren ein MAT 95 der Firma Finnigan. (Emitterheizrate 10 mA/min, Saugspannung 3–5 kV, Beschleunigungsspannung 5 kV). Die GPC-Messungen erfolgten an dem Gerät HILDA2 der Firma PSS (THF; drei 60 cm-Säulen: 5 $\mu/100$ Å, 5 $\mu/100$ Å, 5 $\mu/500$ Å; UV-Detektion bei $\lambda = 260$ nm).

Herstellung der 1,4-Dialkoxy-2-methylbenzole (3a-l)

1,4-Dimethoxy-2-methylbenzol (3a)[8]

1,4-Diethoxy-2-methylbenzol (3b)

24,80 g (0,20 mol) 2-Methylhydrochinon (1), 28,06 g (0,50 mol) Ätzkali und 4,0 g (0,01 mol) Aliquat 336 werden 10 min auf 55 °C erwärmt. Nach Zugabe von 54,50 g (0,50 mol) Bromethan (2b) wird die Mischung unter Rühren 24 h zum Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule ($10 \times$ 10 cm) mit Dichlormethan filtriert. Man isoliert 26,50 g (74 %) farbloses Öl, das bei 8–9 °C erstarrt [9].

IR (rein): $\tilde{\nu} = 2970 \text{ cm}^{-1}$, 1495, 1470, 1390, 1280, 1210, 1050. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,40/1,41$ (2t, 6H, CH₃), 2,22 (s, 3H, 2-CH₃), 3,98 (m, 4H, OCH₂), 6,65 (d, 1H, 5-H), 6,72 (s, 1H, 3-H), 6,73 (d, 1H, 6-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14,9/15,0$ (CH₃), 16,4 (2-CH₃), 63,8/64,3 (OCH₂), 111,5/112,4/117,6 (C-3, C-5, C-6), 128,1 (C-

 $\begin{array}{l} \text{(C-3, C-3, C-6), 128, 1(C-2), 151, 3/152, 6 (C-1, C-4).} \\ \text{MS (70 eV): } m/z \ (\%) = 180 \ (57, M^+), 151 \ (22, M^+ - C_2H_5), 123 \end{array}$

1,4-Dipropyloxy-2-methylbenzol (3c)

Die Herstellung erfolgt wie bei **3b**; lediglich das Alkylierungsmittel 1-Brompropan (**2c**) wird in 70 ml Dichlormethan zugegeben. Ausb. 85 %, farbloses Öl.

IR (rein): $\tilde{\nu} = 2950 \text{ cm}^{-1}$, 1490, 1465, 1210, 1065.

 $\begin{array}{cccc} C_{13}H_{20}O_2 & & \text{Ber.} & C \ 74,96 & H \ 9,68 \\ (208,3) & & \text{Gef.} & C \ 74,78 & H \ 9,71 \end{array}$

Auf eine weitere spektroskopische Charakterisierung wurde verzichtet.

1,4-Dibutyloxy-2-methylbenzol (3d)

Die Herstellung erfolgt wie bei 3c; Ausb. 84 %, farbloses Öl. IR (rein): $\tilde{\nu} = 2965 \text{ cm}^{-1}$, 1490, 1460, 1205. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,02/1,04$ (2t, 6H, CH₃), 1,79 (m, 4H, CH₂), 2,22 (s, 3H, 2-CH₃), 3,85/3,86 (2t, 4H, OCH₂), 6,66 (d, 1H, 5-H), 6,72 (d, 1H, 6-H), 6,74 (s, 1H, 3-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 10,5/10,6$ (CH₃), 16,3 (2-CH₃), 22,7/22,8 (CH₂), 111,6/112,2/117,6 (C-3, C-5, C-6), 128,1 (C-2), 151,4/152,8 (C-1, C-4). MS (70 eV): m/z (%) = 208 (24, $M^{+\cdot}$), 124 (100, $M^{+\cdot}$ -2C₃H₆), $123 (27, M^{+} - C_3 H_6 - C_3 H_7).$ C₁₅H₂₄O₂ Ber. C 76.23 H 10.23 (236, 4)Gef. C 76,06 H 10,31

2-Methyl-1,4-bis(2-methylpropyloxy)benzol (3e)

Die Herstellung erfolgt wie bei 3c; Ausb. 35 %, farbloses Öl. IR (rein): $\tilde{\nu} = 2950 \text{ cm}^{-1}$, 1500, 1465, 1390, 1280, 1215, 1045. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,01$ (m, 12H, CH₃), 2,06 (m, 2H, CH), 2,22 (s, 3H, 2-CH₃), 3,66 (m, 4H, OCH₂), 6,65 (d, 1H, 5-H), 6,70 (d, 1H, 6-H), 6,74 (s, 1H, 3-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 16,3$ (2-CH₃), 19,3 (4-CH₃), 28,4/28,5 (CH), 75,1/75,2 (OCH₂), 111,6/112,1/117,7 (C-3, C-5, C-6), 128,1 (C-2), 151,5/153,0 (C-1, C-4). MS (70 eV): m/z (%) = 236 (12, M⁺⁻), 180 (7, M⁺⁻-C₄H₈), 124 $(100, M^{+} - C_8 H_{16}).$ $C_{15}H_{24}O_2$ C 76.23 Ber. H 10.23 (236, 4)Gef. C 76,40 H 10.29

2-Methyl-1,4-bis(2,2-dimethylpropyloxy)benzol (3f)

Die Herstellung erfolgt wie bei **3c**; Ausb. 23 %, farbloses Öl. IR (rein): $\tilde{\nu} = 2950 \text{ cm}^{-1}$, 1500, 1470, 1220, 1060, 1025. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,00$ (s, 9H, CH₃), 1,03 (s, 9H, CH₃), 2,22 (s, 3H, 2-CH₃), 3,51 (s, 2H, OCH₂), 3,52 (s, 2H, OCH₂), 6,63 (d, 1H, 5-H), 6,68 (d, 1H, 6-H), 6,74 (s, 1H, 3-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 16,3$ (2-CH₃), 26,6/26,7 (CH₃), 32,1/32,2 (C_q), 78,6/78,7 (OCH₂), 111,6/111,8/117,8 (C-3, C-5, C-6), 128,0 (C-2), 151,7/153,4 (C-1, C-4). C₁₇H₂₈O₂ Ber. C 77,22 H 10,67 (264,4) Gef. C 77,20 H 10,56

1,4-Dihexyloxy-2-methylbenzol (3g)

Die Herstellung erfolgt wie bei **3b**, lediglich das 1-Bromhexan wird in 80 ml Dimethoxyethan zugegeben. Ausb. ~ 100 %, farbloses Öl.

IR (rein): $\tilde{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$, 1485, 1455, 1270, 1205, 1040.

C₁₉H₃₂O₂ Ber. C 78,02 H 11,03

(292, 5) Gef. C 78,24 H 11,01

Auf eine weitere spektroskopische Charakterisierung wurde verzichtet.

2-Methyl-1,4-dioctyloxybenzol (3h)

Die Herstellung erfolgt wie bei **3b**, wobei die Reaktionstemperatur 65 °C beträgt; Ausb. 70 %, farblose Kristalle, Schmp. 31 °C.

IR (rein): $\tilde{\nu} = 2910 \text{ cm}^{-1}$, 1490, 1460, 1275, 1210, 1045.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0,89$ (t, 6H, CH₃), 1,20–1,55 (m, 20H, CH₂), 1,65–1,85 (m, 4H, CH₂), 2,20 (s, 3H, 2-CH₃), 3,88 (t, 4H, OCH₂), 6,64 (d, 1H, 5-H), 6,72 (d, 1H, 6-H), 6,73 (s, 1H, 3-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14,1/14,1$ (CH₃), 16,3 (2-CH₃), 22,7/22,7/26,1/26,2/29,3/29,3/29,4/29,4/29,5/29,6/31,8/31,8 (CH₂), 68,6/68,9 (OCH₂), 111,7/112,4/117,7 (C-3, C-5, C-6), 128,2 (C-2), 151,5/152,9 (C-1, C-4). MS (70 eV): m/z (%) = 348 (33, M⁺⁻), 236 (13, M⁺⁻-C₈H₁₆), 124 (100, M⁺⁻-2C₈H₁₆). C₂₃H₄₀O₂ Ber. C 79,25 H 11,57

1,4-Dihexadecyloxy-2-methylbenzol (3i)

Die Herstellung erfolgt wie bei **3b**, wobei die Reaktionstemperatur auf 80 °C eingestellt wird. Ausb. 69 %, wachsartiger Feststoff, Schmp. 47 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2940 \text{ cm}^{-1}$, 1500, 1470, 1225, 1055, 790, 720.

1,4-Bis(2-ethoxyethoxy)-2-methylbenzol (3j)

Die Herstellung erfolgt wie bei 3g. Ausb. 80 %, farbloses Öl. IR (rein): $\tilde{\nu} = 2860 \text{ cm}^{-1}$, 1495, 1215, 1120, 1065. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,22$ (t, 6H, CH₃), 2,19 (s, 3H, 2-CH₃), 3,58 (m, 4H, OCH₂), 3,74 (m, 4H, OCH₂), 4,03 (t, 4H, OCH₂), 6,65 (d, 1H, 5-H), 6,72 (d, 1H, 6-H), 6,74 (s, 1H, 3-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 15,1/15,2$ (CH₃), 16,3 (2-CH₃), 66,8/66,8/68,1/68,8/69,1/69,2 (CH₂), 111,9/113,0/117,9 (C-3, C-5, C-6), 128,5 (C-2), 151,5/152,9 (C-1, C-4). MS (70 eV): m/z (%) = 268 (37, M⁺⁻), 124 (37, M⁺⁻-2C₄H₈O), 73 (40), 45 (100, $C_2H_5O^+$). $C_{15}H_{24}O_4$ Ber. C 67,14 H 9.01 (268, 4)Gef. C 66,86 H 8,83

1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)-2-methylbenzol (3k)

Die Herstellung erfolgt wie bei **3c**; lediglich Dichlormethan wird durch Diethylether ersetzt. Ausb. 25 %, farblose Kristalle, Schmp. 78 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$, 2930, 1500, 1450, 1225, 1080, 1060, 920, 820.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,19 (s, 3H, 2-CH₃), 3,97 (m, 8H, CH₂), 6,64 (d, 1H, 5-H), 6,72 (m, 2H, 3-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 16,4$ (CH₃), 61,5/61,7/69,9/70,3(OCH₂), 112,0/113,0/117,9 (C-3, C-5, C-6), 128,4 (C-2), 151,3/152,8 (C-1, C-4). MS (70 eV): m/z (%) = 212 (2, M⁺⁻), 85 (64), 83 (100). C₁₁H₁₆O₄ Ber. C 62,25 H 7,60

(212,3) Gef. C 62,23 H 7,61

1,4-Bis(2-chlorethoxy)-2-methylbenzol (31)

Zu 5,30 g (25,0 mmol) **3k** in 10 ml DMF tropft man bei 40–50 °C unter kräftigem Rühren 4,60 g (30,0 mmol) Phosphoroxychlorid. Nach 3 h bei 80 °C gießt man den Ansatz auf zerstoßenes Eis. In der Kälte fallen 5,90 g (95 %) farblose Kristalle von **3l** aus, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 45 °C schmelzen. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2920 \text{ cm}^{-1}$, 1500, 1285, 1220, 1180, 1040, 790.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,23 (s, 3H, 2-CH₃), 3,76/3,78 (2t, 4H, CH₂Cl), 4,14/4,15 (2t, 4H, OCH₂), 6,67 (d, 1H, 5-H), 6,73 (d, 1H, 6-H), 6,75 (s, 1H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16,3 (CH₃), 42,0/42,2 (CH₂Cl), 68,8/69,2 (OCH₂), 112,3/113,3/118,2 (C-3, C-5, C-6), 129,0 (C-2), 151,2/152,6 (C-1, C-4).

MS (70 eV): m/z (%) = 252/250/248 (25, M⁺, Cl₂-Muster), 187/185 (41, M⁺ -C₂H₄Cl, Cl-Muster), 123 (44), 73 (44), 65/63 (100, C₂H₄Cl⁺).

Herstellung der 2,5-Dialkoxy-4-methylbenzaldehyde (4a-j, l)

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 0,1 mol **3aj**,**1** in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan tropft man unter Eiskühlung 0,15 mol Titantetrachlorid oder Zinntetrachlorid. Nach 1 h Rühren bei 0°C gibt man langsam 0,15 mol Dichlormethylmethylether hinzu, rührt weitere 30 min bei 0°C und 1 h bei Raumtemperatur. Danach gießt man die Reaktionsmischung auf 400 g zerstoßenes Eis und mischt gründlich durch. Die organische Phase wird abgetrennt, die Wasserphase neutralisiert und zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, ges. Bicarbonatlösung und nochmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei 10 Torr kann der Rückstand durch Umkristallisieren, Destillieren oder Sublimieren gereinigt werden.

2,5-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd (4a)[10]

Ausb. 73 %, farblose Kristalle, Schmp. 79 °C (Reinigung durch Sublimation bei 130 °C/0,5 Torr).

2,5-Diethoxy-4-methylbenzaldehyd (4b)

Ausb. 58 %, farblose Kristalle, Schmp. 96 °C (Reinigung durch Sublimation bei 130 °C/0,5 Torr).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}$, 1660, 1595, 1480, 1400, 1380, 1250, 1200, 1050, 1035.

MS (70 eV): m/z (%) = 208 (98, M⁺⁻), 152 (99), 151 (100, M⁺⁻-C₂H₅-C₂H₄). $C_{12}H_{16}O_3$ Ber. C 69,21 H 7,74

(208,3) Gef. C 69,02 H 7,47

2,5-Dipropyloxy-4-methylbenzaldehyd (4c)

Ausb. 59 %, farblose Kristalle, Schmp. 48 °C (Reinigung durch Destillation, Sdp. 138 °C/1,5 Torr).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2970 \text{ cm}^{-1}$, 1670, 1610, 1495, 1475, 1415, 1390, 1260, 1215, 1030.

MS (70 eV): m/z (%) = 236 (21, M^{+.}), 152 (100, M^{+.}-2C₃H₆), 151 (27). C₁₄H₂₀O₃ Ber. C 71,16 H 8,53 (236,3) Gef. C 71,20 H 8,52

2,5-Dibutyloxy-4-methylbenzaldehyd (4d)

Ausb. 57 %, farblose Kristalle, Schmp. 50 °C (aus Ethanol). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2930 \text{ cm}^{-1}$, 1655, 1480, 1375, 1200, 1025. MS (70 eV): m/z (%) = 264 (17, M⁺⁺), 152 (100, M⁺⁺-2C₄H₈), 151 (23). C₁₆H₂₄O₃ Ber. C 72,69 H 9,15 (264,4) Gef. C 72,64 H 9,21

2,5-Bis(2-methylpropyloxy)-4-methylbenzaldehyd (4e)

Ausb. 76 %, farblose Kristalle, Schmp. 45 °C (Reinigung durch Destillation, Sdp. 152 °C/1,5 Torr). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2970 \text{ cm}^{-1}$, 1665, 1610, 1495, 1470, 1415, 1390, 1275, 1255, 1215, 1040. MS (70 eV): m/z (%) = 264 (12, M⁺⁻), 152 (100, M⁺⁻-2C₄H₈). C₁₆H₂₄O₃ Ber. C 72,69 H 9,15

 2,5-Bis(2,2-dimethylpropyloxy)-4-methylbenzaldehyd (4f)

Ausb. 55 %, farblose Kristalle, Schmp. 45 °C (aus Ethanol). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2950 \text{ cm}^{-1}$, 1665, 1475, 1410, 1395, 1200, 1050, 1025.

 $\begin{array}{ll} MS \ (70 \ eV): \ m/z \ (\%) = 292 \ (9, \ M^{+ \cdot}), \ 152 \ (100, \ M^{+ \cdot} - 2C_5H_{10}). \\ C_{18}H_{28}O_3 \qquad Ber. \quad C \ 73,93 \qquad H \ 9,65 \\ (292,4) \qquad Gef. \quad C \ 73,71 \qquad H \ 9,43 \end{array}$

2,5-Dihexyloxy-4-methylbenzaldehyd (4g)

Ausb. 72 %, farblose Kristalle, Schmp. 38 °C (aus Ethanol). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$, 1655, 1480, 1400, 1375, 1195. MS (70 eV): m/z (%) = 320 (22, M⁺⁻), 152 (100, M⁺⁻-2C₆H₁₂). C₂₀H₃₂O₃ Ber. C 74,96 H 10,06 (320,5) Gef. C 74,93 H 10,14

2,5-Dioctyloxy-4-methylbenzaldehyd (4h)

Ausb. 87 %, farblose Kristalle, Schmp. 53 °C (aus Aceton). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2910 \text{ cm}^{-1}$, 1670, 1490, 1460, 1385, 1205, 1045. MS (70 eV): m/z (%) = 376 (45, M⁺⁻), 152 (100, M⁺⁻-2C₈H₁₆). C₂₄H₄₀O₃ Ber. C 76,55 H 10,71 (376,6) Gef. C 76,46 H 10,75

2,5-Dihexadecyloxy-4-methylbenzaldehyd (4i)

Ausb. 80 %, farblose Kristalle, Schmp. 70 °C (aus Chloroform). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2910 \text{ cm}^{-1}$, 1675, 1470, 1390, 1215, 1050. MS (70 eV): m/z (%) = 601 (100, M⁺⁻), 376 (17, M⁺⁻-C₁₆H₃₂), 225 (12, C₁₆H₃₃⁺), 152 (79, M⁺⁻-2C₁₆H₃₂). C₄₀H₇₂O₃ Ber. C 79,94 H 12,07 (601,0) Gef. C 79,66 H 11,92

2,5-Bis(2-ethoxyethoxy)-4-methylbenzaldehyd (4j)

Ausb. 95 %, farblose Kristalle, Schmp. 46 °C (aus Aceton). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2880 \text{ cm}^{-1}$, 1665, 1610, 1495, 1410, 1215, 1125, 1065. MS (70 eV): m/z (%) = 296 (95, M⁺⁻), 152 (9, M⁺⁻-2C₄H₈O), 73 (53), 45 (100, C₂H₅O⁺). C₁₆H₂₄O₅ Ber. C 64,84 H 8,16 (296, 4) Gef. C 64,68 H 8,02

2,5-Bis(2-chlorethoxy)-4-methylbenzaldehyd (41)

Ausb. 52 %, farblose Kristalle, Schmp. 92 °C (aus Isopropanol). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2950 \text{ cm}^{-1}$, 1690, 1625, 1515, 1430, 1410, 1290, 1240, 1095, 1060. MS (70 eV): m/z (%) = 280/278/276 (41, M⁺⁻, Cl₂-Muster), 243/241 (33, M⁺⁻-Cl, Cl-Muster), 213 (20), 152 (19, M⁺⁻-2C₂H₃Cl), 151 (75), 65/63 (100, C₂H₄Cl⁺, Cl-Muster). C₁₂H₁₄Cl₂O₃ Ber. C 52,01 H 5,09 (277,1) Gef. C 51,96 H 5,03

Herstellung der (E)-2,5-Dialkoxy-4-methyl-N-phenylbenzaldimine (5a-j,l)

Die Herstellung erfolgt wie in Lit. [5] (Methode A und B) beschrieben.

(E)-2,5-Dimethoxy-4-methyl-N-phenylbenzaldimin (5a)

Methode A, Ausb. 84 %, farblose Kristalle, Schmp. 96 °C (aus Ethanol).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2930 \text{ cm}^{-1}$, 1575, 1480, 1455, 1395, 1200, 1155, 1025, 755, 690.

MS (70 eV): n	n/z (%) =	= 255 (26, N	А ⁺⁻) 163 (1 ⁻	00, M ⁺⁻ -C ₆ H	5NH)
C ₁₆ H ₁₇ NO ₂	Ber.	C 75,27	H 6,71	N 5,49	
(255,3)	Gef.	C 75,51	H 6,74	N 5,53	

(E)-2,5-Diethoxy-4-methyl-N-phenylbenzaldimin (5b)

Methode A, Ausb. 89 %, farblose Kristalle, Schmp. 123 °C (aus Ethanol).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2965 \text{ cm}^{-1}$, 1595, 1570, 1380, 1260, 1200, 1045, 770.

 $\begin{array}{ll} \text{MS} \ (70 \ \text{eV}): \ \text{m/z} \ (\%) = 283 \ (17, \ \text{M}^{+\cdot}), \ 191 \ (100, \ \text{M}^{+\cdot}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}). \\ \text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2 \qquad \text{Ber.} \quad \text{C} \ 76,30 \quad \text{H} \ 7,47 \quad \text{N} \ 4,94 \\ (283,4) \qquad \text{Gef.} \quad \text{C} \ 76,23 \quad \text{H} \ 7,50 \quad \text{N} \ 4,99 \\ \end{array}$

(E)-4-Methyl-N-phenyl-2,5-dipropyloxybenzaldimin (5c)

Methode B, Ausb. ~ 100 %, farblose Kristalle, Schmp. 57 °C (aus Ethanol).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2940 \text{ cm}^{-1}$, 1570, 1480, 1395, 1260, 1190, 1040, 1020.

MS (70 eV): m/z (%) = 311 (13, M⁺⁻), 226 (36, M⁺⁻-C₃H₆-C₃H₇), 219 (91, M⁺⁻-C₆H₅NH), 177 (38), 77 (44), 43 (100, C₃H₇⁺). C₂₀H₂₅NO₂ Ber. C 77,14 H 8,09 N 4,50

(E)-2,5-Dibutyloxy-4-methyl-N-phenylbenzaldimin (5d)

Methode B, Ausb. 93 %, farblose Kristalle, Schmp. 50 °C (aus Ethanol).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2940 \text{ cm}^{-1}$, 1570, 1480, 1395, 1185, 1015, 680. MS (70 eV): m/z (%) = 339 (13, M^{+·}), 247 (100, M^{+·}-C₆H₅NH), 226 (61, M^{+·}-C₄H₈-C₄C₉). C₂₂H₂₉NO₂ Ber. C 77,84 H 8,61 N 4,13 (339,5) Gef. C 77,68 H 8,66 N 4,21

(*E*)-4-Methyl-2,5-bis(2-methylpropyloxy)-N-phenylbenzaldimin (**5e**)

Methode B, Ausb. ~100 %, gelbliches Öl.

IR (rein): $\tilde{\nu} = 2950 \text{ cm}^{-1}$, 1580, 1495, 1470, 1410, 1200, 1040, 695.

MS (70 eV): m/z (%) = 339 (14, M⁺⁻), 247 (100, M⁺⁻-C₆H₅NH), 226 (61), 149 (50). C₂₂H₂₉NO₂ Ber. C 77,84 H 8,61 N 4,13

(339,5)	Gef.	C 77,68	H 8,74	N 4,24

(*E*)-4-Methyl-2,5-bis(2,2-dimethylpropyloxy)-N-phenylbenzaldimin (**5f**)

Methode B, Ausb. ~100 %, gelbliches Öl. IR (rein): $\tilde{\nu} = 2950 \text{ cm}^{-1}$, 1585, 1495, 1410, 1395, 1200, 1055, 1020. MS (70 eV): m/z (%) = 367 (5, M⁺⁻), 275 (13, M⁺⁻-C₆H₅NH), 227 (47, M⁺⁻-2C₅H₁₀), 226 (31), 149 (33), 71 (72), 57 (100, $C_4H_9^+$). C₂₄H₃₃NO₂ Ber. C 78,43 H 9.05 N 3,81 (367, 5)Gef. C 78,21 H 9,07 N 3,99

(E)-2,5-Dihexyloxy-4-methyl-N-phenylbenzaldimin (5g)

Methode B, Ausb. ~100 %, gelbliches Öl. IR (rein): $\bar{\nu} = 2880 \text{ cm}^{-1}$, 1570, 1480, 1395, 1185. MS (70 eV): m/z (%) = 395 (12, M^{+·}), 303 (100, M^{+·}-C₆H₅NH), 93 (63), 43 (60). C₂₆H₃₇NO₂ Ber. C 78,94 H 9,43 N 3,54 (395,6) Gef. C 78,92 H 9,34 N 3,55

(E)-4-Methyl-2,5-dioctyloxy-N-phenylbenzaldimin (5h)

(E)-2,5-Dihexadecyloxy-4-methyl-N-phenylbenzaldimin (5i)

Methode B, Ausb. ~100 %, gelbliches Öl. IR (rein): $\tilde{\nu} = 2940 \text{ cm}^{-1}$, 1590, 1500, 1470, 1415, 1390, 1210, 1050. Auf die Aufnahme eines Massenspektrums wurde verzichtet. C₄₆H₇₇NO₂ Ber. C 81,72 H 11,48 N 2,07 (676, 1) Gef. C 81,61 H 11,75 N 2,11

(*E*)-2,5-*Bis*(2-ethoxyethoxy)-4-methyl-*N*-phenylbenzaldimin (**5**j)

(E)-2,5-Bis(2-chlorethoxy)-4-methyl-N-phenylbenzaldimin (51)

Methode A, lediglich an Stelle von Ethanol wird Isopropanol verwendet; Ausb. ~100 %, farblose Kristalle, Schmp. 65 °C. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$, 1510, 1425, 1225, 1055. MS (70 eV): m/z (%) = 255 (7, M⁺⁻), 163 (100, M⁺⁻-C₆H₅NH), 105 (53), 77 (74). C₁₆H₁₇NO₂ Ber. C 75,27 H 6,71 N 5,49 (255,3) Gef. C 74,97 H 6,76 N 5,76

Oligo- und Poly(2,5-dialkoxy-1,4-phenylenethenylen)e (6/7a-j)

Herstellung nach Literaturvorschrift [5]. Man isoliert tiefrote, fluoreszierende Feststoffe. Die Ausbeuten und die Schmelzintervalle sind in Tabelle 2 (Theoretischer Teil) zusammengestellt. Die wichtigsten IR-Banden enthält Tabelle 3 und die ¹H-NMR-Signale Tabelle 4. Lediglich bei **6/7a** reicht die Löslichkeit in CDCl₃ nicht aus, um ein brauchbares 400 MHz-Protonenspektrum zu erzielen.

Die Daten der Elementaranalysen sind in Tabelle 5 den berechneten Werten für die Repetitionseinheiten gegenübergestellt.

Polykondensation von (E)-2,5-Bis(2-chlorethoxy)-4-methyl-N-phenylbenzaldimin (51 \rightarrow 8)

2,00 g (5,7 mmol) **5** werden mit 3,00 g (26,7 mmol) Kaliumtert-butylat in 100 ml wasserfreiem DMF 1 h auf 55 °C erhitzt. Es entsteht 1,18 g in Aceton unlösliches Produkt, das sich oberhalb von 300 °C zu zersetzen beginnt.

Verbin-	C–H Valenzschw.	Streckso Doppel	chwingungen der b. und der Benzolringe	1400-Bande	Bereich der C–Q-Valenzschw.			"out-of-plane"-Deform der olefinischen Gruppen (E-Konfig.)	
dung	v	w	S	S	m	s	v	m	
a	2910	1565	1485	1390	1245	1190	1030	960	
b	2965	1580	1490	1410	1245	1190	1045	970	
c	2975	1580	1495	1415	1245	1190	1065	970	
d	2940	1575	1495	1410	1245	1190	1065	965	
e	2950	1580	1495	1415	1245	1195	1090	965	
f	2945	1580	1495	1415	1250	1190	1020	965	
g	2900	1570	1490	1405	1240	1190	1045	955	
ĥ	2915	1585	1500	1415	1250	1200	1065	965	
i	2920	1580	1505	1420	1255	1210	1075	970	
j	2870	1595	1505	1420	1255	1210	1070	970	

Tabelle 3 IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Oligo- und Poly(2,5-dialkoxy-1,4-phenylenethenylen)e **6a-j** in KBr.

v: verschieden, w: schwach, s: stark, m: mittel

Tabelle 4 ¹H-NMR-Daten von **6b–j** (δ -Werte in CDCl₃, bezogen auf CHCl₃ mit δ = 7,24)

Verbin-	aromat. H	olefin. H	OR-Seite	nketten					Endgrup	open
dung			OCH_2	CH_2/C	Η			CH_3	CHŇ	CH ₃
b	7,14	7,49	4,13	-				1,45	8,88	2,24
c	7,17	7,50	4,04	1,88				1,12	8,90	2,24
d	7,17	7,49	4,10	1,77	1,57			1,03	8,88	2,24
e	7,18	7,53	3,85	~2,2	(CH_2)	und CH)		1,10	8,93	2,24
f	7,24	7,57	3,70	-		· · · · · ·		1,12	8,94	2,25
g	7,17	7,49	4,04	1,85	1,52	1,32	(8H)	0,88	8,88	2,24
ĥ	7,17	7,49	4,04	1,85	1,52	1,32	(16H)	0,88	8,88	2,24
i	7,15	7,49	4,07	1,78	1,55	1,33	(48H)	0,88	8,89	2,25
j	7,20	7,47	4,21	3,84	3,63		. ,	1,22	8,90	a)

a) schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis

Tabelle 5 Elementaranalysen der Oligo- und Poly(2,5-dialkoxy-1,4-phenylenethenylen)e **6a–j**, bezogen auf die Repetitionseinheiten

Ve	rbindung	Repetitions-	Berec	hnet	Gefun	den
6	-2,5	einheiten	С	Н	С	Н
a	dimethoxy	$C_{10}H_{10}O_2$	74,06	6,21	73,50	6,81
b	diethoxy	$C_{12}H_{14}O_2$	75,76	7,42	75,08	7,57
c	dipropyloxy	$C_{14}H_{18}O_2$	77,03	8,31	77,04	8,16
d	dibutyloxy	$C_{16}H_{22}O_2$	78,01	9,00	77,81	8,93
e	bis(2-methyl- propyloxy)	$C_{16}H_{22}O_2$	78,01	9,00	77,39	9,17
f	bis(2,2-dime- thylpropyloxy)	$C_{18}H_{26}O_2$	78,79	9,55	79,79	9,61
g	dihexyloxy	$C_{20}H_{30}O_2$	79,42	10,00	78,49	9,93
ň	dioctyloxy	$C_{24}H_{38}O_2$	80,39	10,68	79,35	11,02
i	dihexadecyl- oxy	$C_{40}H_{70}O_2$	82,41	12,10	81,47	11,61

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1640 \text{ cm}^{-1}$, 1500, 1415, 1195, 1150, 970, 845. Im ¹H-NMR-Spektrum des Chloroformextrakts erkennt man neben den erwarteten Protonensignalen bei $\delta = 7,1-7,5$ Vinyletherprotonen bei $\delta = 6,55-6,80$ und O-CH₂-CH₂-Signale bei $\delta = 4,3-4,8$ bzw. 2,5-3,0. Die Chlorbestimmung zeigt einen minimalen Restgehalt von 0,68 % an; die chlorhaltige Repetitionseinheit würde 27,36 % Cl enthalten! Im FD-Massenspektrum treten m/z-Differenzwerte von 186 auf, was den Repetitionseinheiten von A-C entspricht. Die Substanz ist bei der Herstellung stark empfindlich gegenüber Luftsauerstoff.

Literatur

- [1] H. Kretzschmann, H. Meier, Tetrahedron Lett. 32 (1991) 5059
- [2] H. Gross, A. Rieche, G. Matthey, Chem. Ber. 96 (1963) 308
- [3] G. Casiraghi, G. Casnati, G. Puglia, G. Sartori, G. Terenghi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1980, 1862
- [4] T. M. Cresp, M. V. Sargent, J. A. Elix, D. P. H. Murphy, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1973, 340
- [5] H. Meier, H. Kretzschmann, M. Lang, J. prakt. Chem. 336 (1994) 121
- [6] H. Kretzschmann, H. Meier, J. prakt. Chem. 336 (1994) 259
- [7] Vgl. A. Greiner, W. Heitz, Makromol. Chem., Rapid Commun. 9 (1988) 581
- [8] Vgl. R. Nietzki, Liebigs Ann. Chem. 215 (1882) 125
- [9] Vgl. E. Nölting, P. Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23 (1890) 3246
- [10] A. A. R. Sayigh, H. Ulrich, M. Green, J. Chem. Soc. 1964, 3482

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. Herbert Meier

Universität Mainz, Institut für Organische Chemie

J.-J. Becher Weg 18-22

D-55099 Mainz